

Degradace modifikovaných typů PLA

Bc. Gabriela Nesvadbová

Diplomová práce
2020

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

Akademický rok: 2019/2020

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení:	Bc. Gabriela Nesvadbová
Osobní číslo:	T18348
Studijní program:	N2808 Chemie a technologie materiálů
Studijní obor:	Inženýrství polymerů
Forma studia:	Kombinovaná
Téma práce:	Degradace modifikovaných typů PLA

Zásady pro vypracování

Kyselina polyléčná (PLA) představuje alifatický polyester, průmyslově vyráběný od roku 2003. Jedná se současně o nejintenzivněji studovaný biopolymer. Z důvodu horších parametrů mechanických vlastností probíhají studie věnované modifikaci těchto materiálů, což sebou nese i případnou změnu degradačního chování takto modifikovaných materiálů. Z výše zmíněných důvodů se diplomová práce zabývá problematikou degradace modifikovaných typů PLA. V rámci diplomové práce bude zpracována rešerše dotýkající se studované problematiky. Následně budou připraveny materiály na bázi PLA, provedeny testy degradačního chování modifikovaných typů PLA a zhodnoceny získané výsledky.

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

Seznam doporučené literatury:

1. Lee Tin Sin. *Polylactic Acid – PLA Biopolymer Technology and Applications*, William Andrew, 2012, p.352, eBook ISBN: 9781437744606, Hardcover ISBN: 9781437744590.
2. Lee Tin Sin, Bee Soo Tuen . *Polylactic Acid: A Practical Guide for the Processing, Manufacturing, and Applications of PLA*, 2nd Edition, William Andrew, 2019, p. 422, Hardcover ISBN: 9780128144725.
3. Mohamed Naceur Belgacem, Alessandro Gandini. *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, Elsevier, OXFORD, UK, 2008, p. 543, ISBN-13: 978-0080453163, ISBN-10: 0080453163.
4. Sanjay K Sharma, Ackmez Mudhoo. *Handbook of Applied Biopolymer Technology – Synthesis, Degradation and Applications*, Royal Society of Chemistry (RSC), 2011, p. 473, ISBN: 978-1-8497-3151

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Alena Kalendová, Ph.D.**
Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce: **2. ledna 2020**
Termín odevzdání diplomové práce: **15. května 2020**

L.S.

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

doc. Ing. Tomáš Sedláček, Ph.D.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 17. února 2020

PROHLÁŠENÍ AUTORA DIPLOMOVÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

- diplomová práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- na moji diplomovou 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;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užít své dílo – diplomovou 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);
- pokud bylo k vypracování diplomové práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem diplomové 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.

Prohlašuji,

- že jsem diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....
podpis studenta

ABSTRAKT

Kyselina polyléčná (dále jen PLA), průmyslově vyráběná od roku 2003, je v současnosti nejnákladněji studovaným, biologicky rozložitelným polymerem. V současnosti probíhá mnoho studií tohoto materiálu v návaznosti na jeho mechanické vlastnosti. Tyto studie se konkrétně zabývají modifikacemi tohoto materiálu, které s sebou přináší i změny jeho degračního chování.

Z těchto důvodů se diplomová práce věnuje problematice degradací modifikovaných typů PLA. V rámci diplomové práce bude zpracována rešerše týkající se studované problematiky. V praktické části práce budou připraveny směsi na bázi PLA, provedeny testy degračního chování modifikovaných typů PLA a zhodnoceny získané výsledky.

Klíčová slova: kyselina polyléčná, biodegradace, UV degradace, modifikace materiálu, plniva

ABSTRACT

Polylactic acid (PLA), industrially produced since 2003, is currently the most intensively studied biodegradable polymer. Many studies of this material are currently underway based on its mechanical properties. These studies specifically deal with modifications of this material, which could lead to change its degradation behavior.

For these reasons, the master thesis deals with the issue of degradation of modified types of PLA. The theoretical part concerns to the studied problems. In the practical part of the work, mixtures based on PLA were prepared, tests of degradation behavior of modified types of PLA were performed and the obtained results were evaluated.

Keywords: Polylactic Acid, PLA, biodegradation, UV degradation, material modification

Tímto bych ráda poděkovala vedoucí mé diplomové práce, paní Ing. Aleně Kalendové, Ph.D., za obrovskou pomoc při zpracovávání praktické části práce, za velikou ochotu a cenné rady.

Dále bych ráda poděkovala celé své rodině za podporu a trpělivost s mou osobou po celou dobu mého studia.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské/diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD.....	9
I. TEORETICKÁ ČÁST	10
1 KYSELINA POLYMLÉČNÁ.....	11
1.1 HISTORIE	12
1.2 VÝROBA PLA	12
1.2.1 Přímá polykondenzace v tavenině	12
1.2.2 Polykondenzace v pevné fázi.....	14
1.2.3 Polymerace otevřením kruhu	15
1.3 VLASTNOSTI PLA	17
1.3.1 Krystalizace	17
1.3.2 Fyzikální a chemické vlastnosti	17
1.3.3 Mechanické vlastnosti.....	18
1.3.4 Biodegradabilita.....	19
1.4 APLIKACE PLA.....	20
1.4.1 Aplikace PLA v obalovém průmyslu.....	21
1.4.2 Aplikace PLA v medicíně.....	22
1.4.3 Aplikace PLA při výrobě vláken	23
1.5 MODIFIKACE PLA	24
2 DEGRADACE.....	27
2.1 TEPELNÁ DEGRADACE.....	28
2.1.1 Mechanismus tepelné degradace	29
2.2 SVĚTELNÁ DEGRADACE – FOTODEGRADACE	29
2.3 BIODEGRADACE	33
2.3.1 Mikrobiální degradace	34
2.3.2 Enzymatická degradace	35
II. PRAKTICKÁ ČÁST	37
3 PŘÍPRAVA VZORKŮ	38
3.1 POUŽITÉ MATERIÁLY A JEJICH VLASTNOSTI	38
3.1.1 Navážka a koncentrace směsí	39
4 POUŽITÉ METODY DEGRADACE.....	42
4.1 UV DEGRADACE	42
4.1.1 Přístrojové vybavení a příprava vzorků k UV degradaci.....	42
4.2 BIODEGRADACE – „POHŘBÍVACÍ TESTY“	43
4.2.1 Složení vrstev reaktoru	44
4.2.2 Příprava vzorků k biodegradaci	45
5 METODY CHARAKTERIZACE MATERIÁLŮ	46
5.1 DSC – DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE.....	46
5.2 KOLORIMETRIE - MĚŘENÍ ZÁKALU	46
5.3 FTIR – INFRAČERVENÁ SPEKTROMETRIE S FOURIEROVOU TRANSFORMACÍ	47
5.4 SEM – SKENOVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE	49
VÝSLEDKY A DISKUZE	50
5.5 DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE (DSC).....	50

5.5.1 DSC pro vzorky podrobené UV degradaci	50
5.5.2 DSC pro vzorky podrobené biodegradaci	69
5.6 KOLORIMETRIE – MĚŘENÍ ZÁKALU	81
5.7 INFRAČERVENÁ SPEKTROMETRIE S FOURIEROVOU TRANSFORMACÍ (FTIR)	83
5.8 SKENOVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE (SEM)	106
ZÁVĚR	120
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	122
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	129
SEZNAM OBRÁZKŮ	131
SEZNAM TABULEK	134
SEZNAM GRAFŮ	135

ÚVOD

Společenský a ekonomický rozvoj vedl ke značnému vědeckému a technickému úsilí v objevování, vývoji a využití polymerů. Obrovská spotřeba konvenčních polymerních materiálů, jako jsou například polyolefiny, vedla k závažnému znečištění životního prostředí celé planety, jež nyní nelze snadno vyřešit. Udržitelný rozvoj a ekologické hospodářství proto nyní vyžadují zcela nové materiály, které mohou těmto problémům zabránit. [16]

Polykyselina mléčná neboli PLA je doposud nejvýznamnějším, a nejznámějším biologicky rozložitelným, alifatickým polyesterem v lidské historii. Díky svým výhodám je PLA předním biomateriálem pro řadu aplikací v medicíně i v průmyslu, který nahrazuje konvenční polymery na bázi petrochemie. [17]

Již v 70. letech 20. století byly výrobky PLA schváleny americkým úřadem pro potraviny a léčiva (FDA) pro přímý kontakt s biologickými tekutinami. Mezi nejatraktivnější výhody PLA patří obnovitelnost, biokompatibilita, zpracovatelnost a úspora energie.

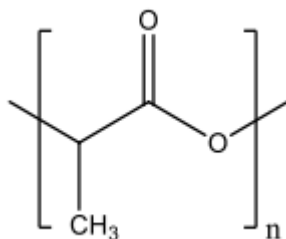
Další výhoda tkví v jejím zpracování. PLA lze zpracovávat odléváním, vytlačováním, vyfukováním do formy a zvláknováním vláken, díky její větší tepelné zpracovatelnosti ve srovnání s jinými biomateriály, jako jsou polyethylenglykol, polyhydroxyalkanoáty, a polykaprolakton. Tyto tepelné vlastnosti přispívají k aplikaci PLA v průmyslových oblastech, jako je textil a balení potravin. [16]

Předložená diplomová práce se zaměřila na studium degradačního chování PLA, a to především jeho modifikovaných typů. V praktické části práce byly nejdříve připraveny směsi na bázi PLA, provedeny testy degradačního chování a následně zhodnoceny získané výsledky.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 KYSELINA POLYMLÉČNÁ

Polykyselina mléčná, kyselina polymléčná, či polylaktid (dále jen PLA), je biologicky odbouratelným, bioaktivním termoplastickým alifatickým polyesterem, odvozeným z obnovitelných zdrojů. Tyto zdroje reprezentují například kukuřičný škrob, cukrová třtina či kořeny manioku.



Obrázek 1. Strukturní vzorec PLA.

PLA je se svými výbornými mechanickými a fyzikálními vlastnostmi srovnatelná s běžnými komerčními polymery, a nahrazuje je tak v celé řadě aplikací. Mezi tyto aplikace patří například obaly v potravinářství, či nitě ve zdravotnictví. Konkrétněji se aplikacím PLA věnuje samostatná kapitola 1.4. [1]



Obrázek 2. Granulované čisté PLA. [33]

1.1 Historie

Kyselina mléčná byla objevena v roce 1780 švédským chemikem Carlem Wilhelmem Scheele, který ji izoloval z kyselého mléka jako hnědý sirup. Počátkem 80. let 19. století byla kyselina mléčná komerčně vyráběna ve Spojených státech, což znamenalo první krok ke studiu polymerů kyseliny mléčné. [2]

V roce 1845 byla PLA nejprve syntetizována kondenzací kyseliny mléčné a později za použití reverzibilní polymerace cyklických esterů zahříváním kyseliny mléčné ve vakuu. Brzy nato se PLA začala komerčně používat jako vláknitý materiál pro resorbovatelné šití. PLA produkovaná těmito způsoby byla drahá a měla nízkou molekulovou hmotnost. Průlomový výzkum Cargill Inc. na začátku 90. let 20. století představil produkci s vysokomolekulární PLA za použití komerčně životaschopné polymerizační reakce s otevíráním laktidového kruhu. Přímá kondenzační cesta byla rovnovážná reakce, která ztěžovala odstraňování stop vody ve vysokých stupních konverze tak, aby reakce vedla k vyšší molekulové hmotnosti. Kromě toho způsob polymerace používaný společností Cargill Inc. zahrnoval syntetizaci jak laktidu, tak PLA v tavenině, čímž se zabránilo použití nákladných a nežádoucích rozpouštědel.

V roce 2000 byla oznámena první velkoobjemová výroba PLA. [2, 3]

1.2 Výroba PLA

PLA je syntetizována pomocí dvou hlavních monomerů – kyseliny mléčné a cyklického diesteru.

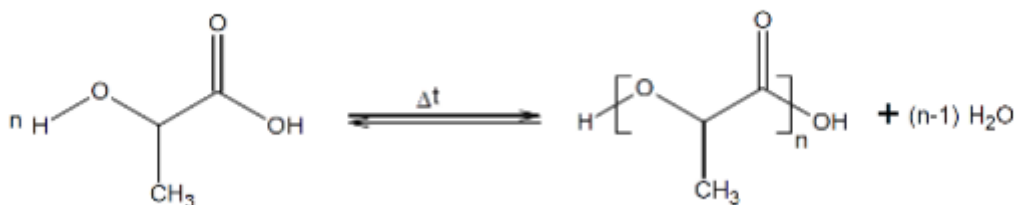
K samotné přeměně kyseliny mléčné na polymer s vysokou molekulovou hmotností jsou využívány dva výše zmíněné způsoby, a to přímá polykondenzace v tavenině následovaná polykondenzací v pevné fázi za vzniku PLA. Druhým způsobem je nepřímá cesta přes laktid (polymerizace otevíráním laktidového kruhu). [4, 5] Obě tyto metody budou podrobněji popsány dále v textu.

1.2.1 Přímá polykondenzace v tavenině

Přímá polykondenzace v tavenině je nejjednodušším a nejméně nákladným způsobem pro získání PLA, nicméně výsledný produkt nedosahuje dostatečně vysoké molekulové hmotnosti. [6] Další nevýhodou je, že v průběhu polymerace nelze regulovat streoregularitu.

S tímto faktem jsou spojeny vlastnosti výsledného produktu, který je poté sklovitý a křehký, což vede k jeho nepoužitelnosti ve většině aplikací. Tato metoda je tedy hlavně využívána v případech, kdy je vyžadován polymer s nízkou molekulovou hmotností. [7, 8, 10]

Pro zvýšení délky řetězců, tj. molekulové hmotnosti, je třeba použít vazebných či esterifikačních činidel. Úlohou prodlužovacích činidel je reagovat buď s hydroxylovou skupinou (OH) nebo s karboxylovými koncovými skupinami PLA, čímž se získají telechelické polymery. Výhoda tohoto procesu tkví v kontrolovatelnosti povahy koncových skupin. Nevýhodou je, že finální polymer může obsahovat nezreagovaná činidla prodlužující řetězec, oligomery a zbytkové kovové nečistoty z katalyzátoru. Některá prodlužovací činidla mohou být navíc spojena s nedostatečnou biologickou rozložitelností. [6] Příklady vazebných činidel prodlužujících řetězec jsou anhydridy, epoxidy a isokyanáty. Nevýhodou použití isokyanátů je jejich (eko) toxicita. Výhodou esterifikačních látek je vysoká čistota finálního produktu, který na konci procesu neobsahuje žádné zbytkové katalyzátory či oligomery. Nevýhodou jsou vyšší náklady v důsledku počtu zúčastněných kroků a dodatečného čištění zbytkových vedlejších produktů. [6]



Obrázek 3. Přímá polykondenzace v tavenině. [9]

Přímou polykondenzaci v tavenině lze zjednodušeně popsat třemi následujícími kroky:

- 1) Odstranění volné vody – kromě kyseliny mléčné je v surovině obsažena také tzv. volná voda. Aby došlo k přeměně kyseliny mléčné na PLA musí být nejprve tato volná voda odstraněna. Toho lze dosáhnout pomocí běžných odparek. [5, 7]
- 2) Tvorba nízkomolekulární PLA – ve druhém kroku je kyselina mléčná přeměněna na nízkomolekulární PLA nebo oligokyselinu mléčnou. I v tomto kroku lze volnou vodu bezpečně odstranit, neboť viskozita reakčního systému je stále dostatečně nízká. Krokem určujícím rychlost v tomto stadiu je obvykle chemická reakce, která je významně ovlivněna použitým katalyzátorem. [5, 7]

- 3) Polykondenzace v tavenině – v posledním kroku přímé polykondenzace již nelze ze systému volnou vodu bezpečně odstranit, protože právě zde začíná vznikat polymer. Krokem určujícím rychlost v této fázi je hromadný přenos vody ven ze systému. [5, 7]

Volná voda bývá odstraňována kvůli tomu, aby polykondenzace mohla vůbec začít. Jak již bylo řečeno výše, volnou vodu lze ze systému bezpečně odebrat i při tvorbě nízkomolekulární PLA, a to díky jeho malé viskozitě. Pro lepší efektivitu odstranění volné vody, je polykondenzace prováděna ve vakuu a inertní atmosféře. [5]

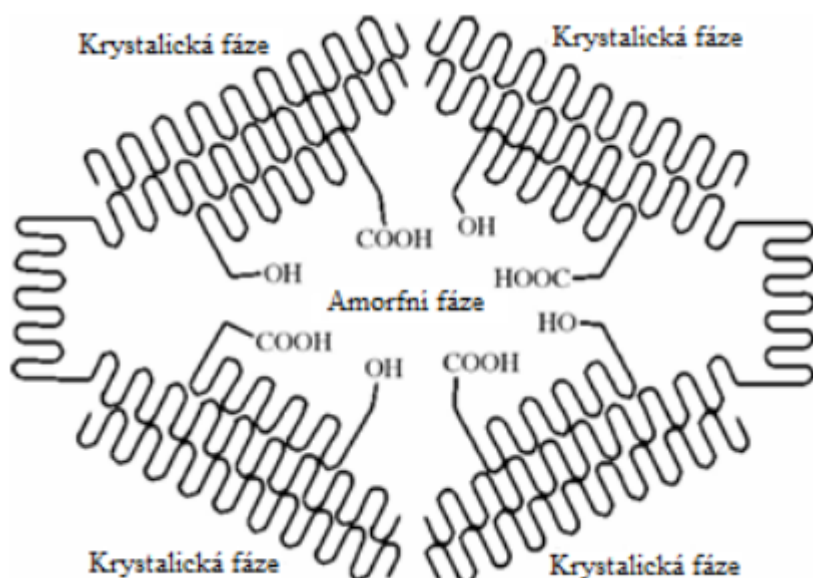
1.2.2 Polykondenzace v pevné fázi

Metoda polykondenzace v pevné fázi neboli „solid state polycondensation“ (SSP), je proces, skládající se ze čtyř následujících kroků:

- 1) Odstranění vody jako vedlejšího produktu,
- 2) tvorba nízkomolekulární PLA,
- 3) polykondenzace v tavenině,
- 4) ztuhnutí a následná tvorba částic.

Jak si lze všimnout, první tři kroky znázorňují přímou polykondenzaci v tavenině. Čtvrtý krok popisuje chlazení taveniny PLA pod teplotu tání (T_m) a nad teplotou skelného přechodu (T_g). V tomto bodě tedy dochází k tvorbě částic a ztuhnutí taveniny. Pevné částice se potom díky krystalizaci rozdělí na amorfni a krystalickou fázi.

Polykondenzace potom probíhá v amorfních částech polymeru, neboť právě zde jsou přítomny veškeré reaktivní koncové skupiny a katalyzátory, jak lze vidět na Obrázku 4. [10]



Obrázek 4. Schéma polykondenzace v pevné fázi [10]

1.2.3 Polymerace otevřením kruhu

Polymerace otevřením kruhu neboli ring-opening polymerization (dále jen ROP) je jediným způsobem výroby čisté PLA s vysokou molekulovou hmotností. U této metody jako jediné, je navíc možné přesně řídit stereochemické složení polymeru. [6, 10]

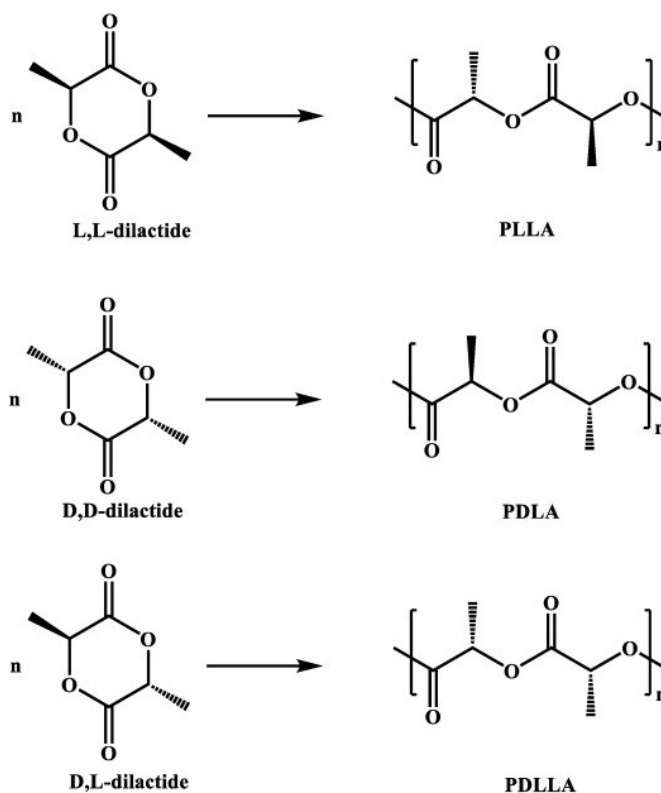
ROP laktidu byla poprvé provedena Carothersem v roce 1932. Vysokých molekulových hmotností však bylo dosaženo až po vyvinutí zdokonalené techniky čištění laktidů, v roce 1954 společností DuPont. [13]

Mechanismus zapojený do ROP může být iontový (aniontový nebo kationtový) nebo koordinačně-inzerční (viz Obrázek 6.), a to v závislosti na katalytickém systému. Role racemizace a rozsah transesterifikace v homo nebo kopolymeraci, jsou také rozhodující pro enantiomerní čistotu a řetězovou architekturu výsledných makromolekul. [6, 11]

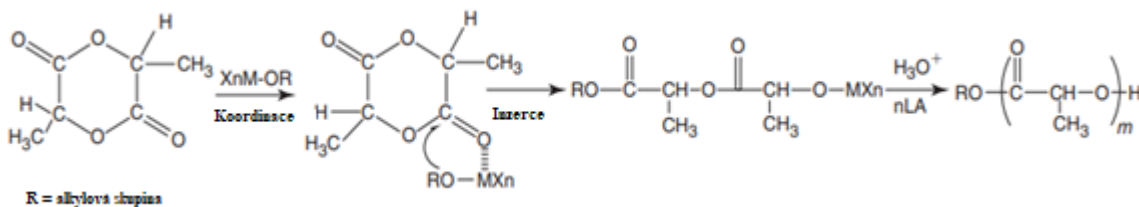
ROP je tedy proces, skládající se z následujících kroků:

- 1) Kondenzace volné kyseliny mléčné – získání nízkomolekulárního PLA prepolymeru.
- 2) Depolymerace prepolymeru – zvýšením teploty polykondenzace a snížením tlaku dostaneme směs stereoizomerů laktidu. Pro zvýšení rychlosti a selektivity intramolekulární cyklizační reakce jsou využívány organokovové katalyzátory, jako např. oktoát cínu.
- 3) Vakuová destilace – čištění směsi laktidu.

- 4) Katalyzovaná polymerace s otevřením kruhu v tavenině – výroba polymeru PLA s vysokou molekulovou hmotností. Veškerý zbývající monomer se odstraní ve vakuu a recykluje se na začátek procesu. Jak již bylo řečeno výše, řízením procesní chemie ROP je možné vyrobit danou stereoformu laktidového meziprojektu; a tím ovlivnit také vlastnosti výsledné PLA. L, L-laktid s vysokou čistotou je obvykle žádaným meziprojektom pro výrobu PLA. [11, 12, 14]



Obrázek 5. Stereoformy laktidového meziprojektu. [57]



Obrázek 6. Koordinačně-inzerční mechanismus ROP. [6]

1.3 Vlastnosti PLA

PLA s vysokou molekulovou hmotností je termoplastický, tuhý, lesklý, bezbarvý materiál, s vlastnostmi podobnými polystyrenu. Jak již bylo řečeno výše, PLA je také komerční, biologicky rozložitelný, biokompatibilní, kompostovatelný a netoxický polymer. [15, 16]

Nicméně PLA má i nedostatky, jako je nízká pevnost taveniny, pomalá krystalizace, špatná zpracovatelnost, nízká houževnatost a vysoká křehkost, což značně omezuje její použití.

Pro překonání těchto nedostatků a omezení je PLA míchána s jinými levnými polymery, které také mohou přispět ke zlepšení konečných vlastností produktů. [16]

1.3.1 Krystalizace

Schopnost krystalizace a rychlost krystalizace jsou jedny z nejdůležitějších vlastností polymerů.

Krystalinita polymeru udává množství jeho krystalické fáze s ohledem na amorfní fázi. Na krystalinitu a tedy vlastnosti PLA má obecně přímý vliv stereoregularita a tepelná historie.

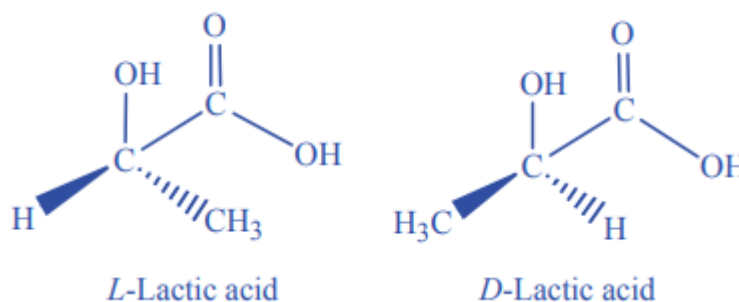
Krystalizace ovlivňuje mnoho polymerních vlastností, včetně tvrdosti, modulu, pevnosti v tahu, tuhosti a teploty tání. Takže při výběru polymeru pro požadovanou aplikaci hraje jeho krystalizace nejdůležitější roli.

PLA krystaly mohou růst ve 3 strukturních pozicích nazývaných α , β a γ formy. Vyznačují se různými konformacemi šroubovice a prostorové symetrie, které se vyvíjejí při různých tepelných či mechanických úpravách. Forma α roste při krystalizaci z taveniny nebo za studena. Forma β se vyvíjí při mechanickém namáhání stabilnější formy α . O formě γ se v poslední době uvádí, že vzniká na hexamethylbenzenovém substrátu.

PLA s obsahem PLLA vyšším než 90 % má sklon být krystalický, zatímco nižší podíl způsobuje, že materiál je amorfní, a tedy opticky čistý. Teplota tání (T_m) a teplota skelného přechodu (T_g) PLA klesají se snižujícím se množstvím PLLA. [17]

1.3.2 Fyzikální a chemické vlastnosti

Na Obrázku č. 2 lze vidět dva izomery kyseliny mléčné – kyselina-L-mléčná a kyselina-D-mléčná.



Obrázek 7. Stereoizomery kyseliny mléčné. [16]

Oba tyto izomery, či jejich směs, jsou potřeba k syntéze PLA. Dva izomery LA mohou produkovat čtyři odlišné materiály: polykyselina D-mléčná (PDLA), jako krystalický materiál s pravidelnou strukturou řetězce; polykyselina L-mléčná (PLLA), která je semikrystalická a podobně s pravidelnou řetězovou strukturou; polykyselina D, L-mléčná (PDLLA), která je amorfni a meso-PLA, získaný polymerací meso-laktidu. [16]

Fyzikální vlastnosti, jako je hustota, tepelná kapacita a mechanické a reologické vlastnosti PLA, závisí na T_g . Pro amorfni PLA je T_g jedním z nejdůležitějších parametrů, protože k významným změnám v mobilitě polymerního řetězce dochází nad T_g . Pro semikrystalickou PLA jsou T_g i T_m důležité fyzikální parametry pro predikci chování PLA. T_m a stupeň krystalinity závisí na molární hmotnosti (M_w), tepelné historii a čistotě polymeru. Hustota PLA byla uvedena jako 1,36 g/cm³ pro L-laktid; 1,33 g/cm³ pro meso-laktid; 1,36 g/cm³ a 1,25 g/cm³ pro krystalickou a amorfni PLA [17].

1.3.2.1 Rozpustnost PLA

Obecně jsou produkty PLA rozpustné v dioxanu, acetonitrilu, chloroformu, methylenchloridu, 1,1,2-trichlorethanu a kyselině dichloroctové. V ethylbenzenu, toluenu, acetonu a tetrahydrofuranu je za studena PLA rozpustná jen částečně.

Polymery na bázi kyseliny mléčné nejsou rozpustné ve vodě, alkoholech, jako je methanol, ethanol a propylenglykol a nesubstituovaných uhlovodících (např. hexan a heptan). Krystalický PLLA není rozpustný v acetonu, ethylacetátu nebo tetrahydrofuranu. [16, 17]

1.3.3 Mechanické vlastnosti

Mechanické vlastnosti polymerů na bázi kyseliny mléčné se mohou do značné míry měnit od měkkých a elastických plastů po tuhé a vysoce pevné materiály. Semikrystalická PLA je výhodnější než amorfni polymer, pokud jsou požadovány vyšší mechanické vlastnosti.

Semikrystalická PLA má přibližný tahový modul 3 GPa, pevnost v tahu 50-70 MPa, modul pružnosti v ohybu 5 GPa, pevnost v ohybu 100 MPa a prodloužení při přetržení asi 4 %.

Na rozdíl od tepelných vlastností jsou mechanické vlastnosti a chování krystalizace PLA velmi závislé na molekulové hmotnosti a stereochemickém složení. Schopnost řídit stereochemickou strukturu umožňuje přesnou kontrolu rychlosti a stupně krystalizace, mechanických vlastností a zpracovatelských teplot materiálu. [17]

Mechanické vlastnosti PLA jsou srovnatelné s mechanickými vlastnostmi termoplastů, jak lze vidět v následující srovnávací tabulce. Tabulka popisuje srovnání mechanických vlastností PLA vůči polystyrenu a polyethylentereftalátu.

Tabulka 1. Mechanické vlastnosti PLA v porovnání s PS a PET [10]

Vlastnost	Polymer		
	PLA	PS	PET
Pevnost v tahu [MPa]	68	45	57
Tažnost [%]	4	3	300
Pevnost v ohybu [MPa]	98	76	88
Modul pružnosti v ohybu [MPa]	3700	3000	2700
Rázová houževnatost Izod [$\text{J}\cdot\text{m}^{-3}$]	29	21	59
Teplota měknutí dle Vicata [$^{\circ}\text{C}$]	58	98	79
Hustota [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1,26	1,05	1,4

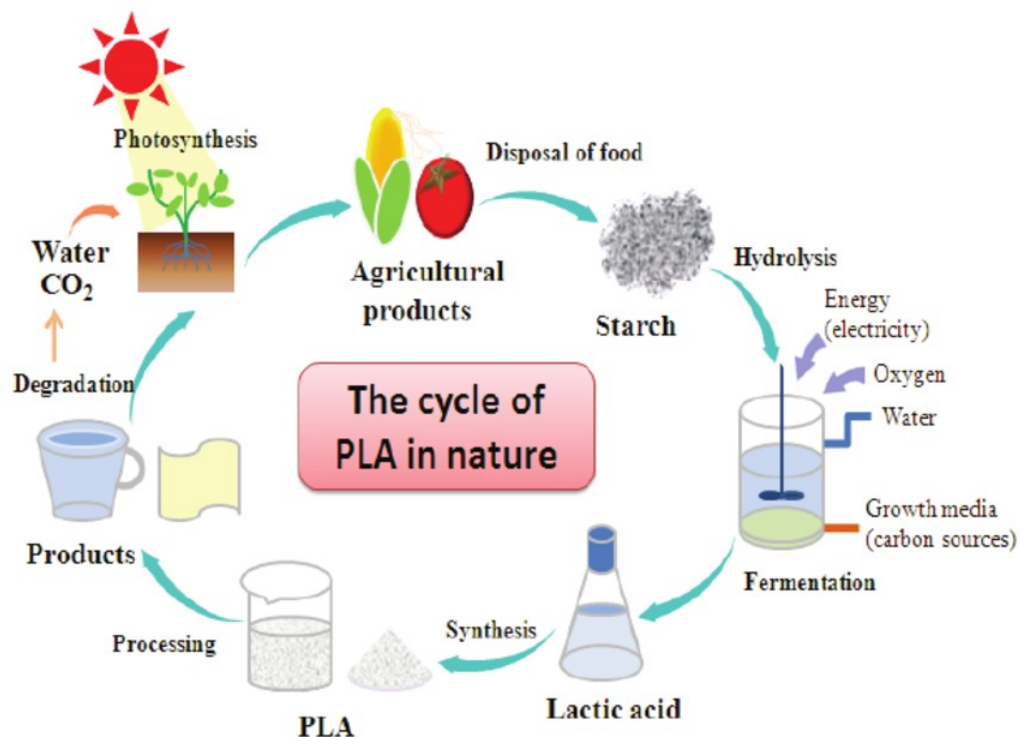
Z Tabulky 1. lze vyčíst, že PLA má oproti PS a PET vyšší pevnost a tuhost, na druhou stranu velmi nízká tažnost, rázová houževnatost a teplota měknutí potvrzují již dříve zmíněné nedostatky, které omezují její použití v různých aplikacích (např. v automobilovém průmyslu). [10]

1.3.4 Biodegradabilita

Biodegradabilita je jednou z nejvýznamnějších vlastností PLA, ačkoliv tomu tak vždy nebylo – prvotně totiž biodegradabilita PLA bránila některým aplikacím. Důvodem mohla být například nízká rychlost degradace hydrolyzou. Tento proces trvá i několik let, což může bránit biomedicínským a potravinářským aplikacím. Dalším důvodem vedoucím k omezení průmyslového využití PLA jsou omezené vlastnosti v podobě bariéry vůči plynu, které brání jejímu úplnému přístupu do průmyslových odvětví, jako jsou obaly. [16, 19]

Proces biodegradace PLA může probíhat například za podmínek vysoké teploty a vysoké vlhkosti, jako je tomu u aktivního kompostu, kdy se PLA rychle rozkládá a rozpadá se během několika týdnů až měsíců. Primárním mechanismem degradace je hydrolyza, kterou následuje bakteriální útok na fragmentované zbytky. K degradaci PLA potom dochází dvoufázovým postupem. Během počátečních fází polyesterové řetězce s vysokou molekulovou hmotností hydrolyzují na oligomery s nižší molekulovou hmotností. Rychlost hydrolyzy je urychlována kyselinami nebo zásadami a závisí na obsahu vlhkosti a teplotě.

Přehledně je celý cyklus PLA v přírodě znázorněn na následujícím obrázku. [16, 19]



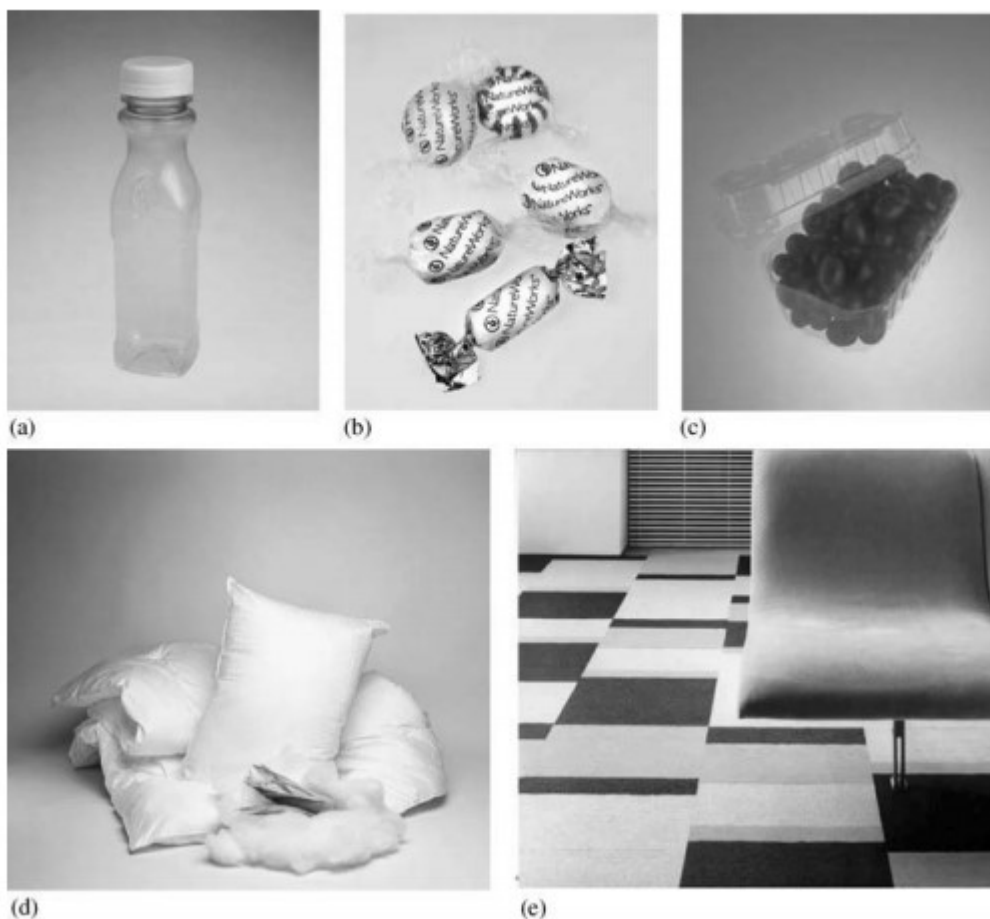
Obrázek 8. Cyklus PLA v přírodě. [16]

1.4 Aplikace PLA

Protože je PLA polymer šetrný k životnímu prostředí, a lze jej navrhnout tak, aby kontrolovatelně biodegradoval, je tedy ideální pro mnoho aplikací. S výhodou je využíván v prostředí, kde není dlouhodobé využití produktu praktické, jako je například zemědělství. [24]

V dnešní době nachází své největší uplatnění v obalovém průmyslu. Další, neméně důležité uplatnění, nachází také v medicínských aplikacích. PLA lze ale také aplikovat například při výrobě vláken, či ve 3D tisku. V neposlední řadě je důležité zmínit počínající aplikace PLA do tavných lepidel. [20]

Hlavním oborem výzkumu zahrnujícího PLA je její použití jako nosiče léčiv v medicíně, a pesticidů a hnojiv v zemědělství. [23]



Obrázek 9. Výrobky vyrobené z PLA. (a) Vyfukované láhve, (b) filmy, (c) vytlačované nádoby na potraviny tvarované za tepla, (d) výrobky z vláknitých materiálů, (e) Koberce a potahy. [23]

1.4.1 Aplikace PLA v obalovém průmyslu

Jak již bylo řečeno výše, PLA nachází největší uplatnění právě v obalovém průmyslu. Protože má vlastnosti podobné běžnému obalovému materiálu – polyethyltereftalátu (dále jen PET), je v zájmu společností i spotřebitelů nahradit PET za PLA. Spotřebitelé nyní více než kdykoli předtím požadují, aby společnosti zaměřily své úsilí na udržitelnější a „ekologičtější“ výroby. Jedním ze způsobů, jak toho může společnost dosáhnout, je nahrazení tradičních termoplastů na bázi ropy obnovitelnými, biologicky rozložitelnými termoplasty. Používání biologicky rozložitelných plastů, zejména v odvětví rychlého občerstvení, se stává čím dál tím naléhavější. [20]

PLA připravena vstřikováním nebo spřádáním je využívána pro výrobu kelímků a tašek. Ve formě filmu se při zahřívání smršťuje, což umožňuje její použití ve smršťovacích tunelech. PLA je také užitečná pro výrobu kompostových sáčků, potravinových obalů a jednorázového nádobí. [21]

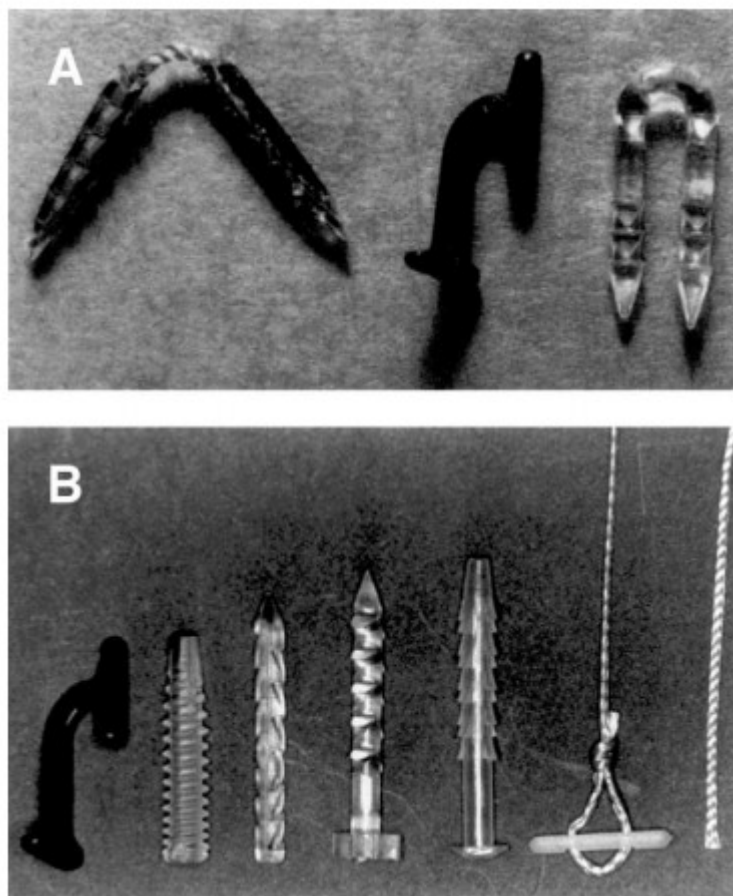
1.4.2 Aplikace PLA v medicíně

Medicína je také jednou z nejvýznamnějších oblastí použití PLA.

PLA se zde používá zejména jako resorbovatelné lékařské implantáty, a materiál pro tkáňové inženýrství ve tvaru tyčinek, talířů, šroubů, vláken, listů, tyčinek, houbiček, korálků a kostí. Kromě toho je PLA používána ve formě filmů a fólií pro léčbu ran. [20]

Například homopolymery L-laktidu (PLLA) vykazují vysokou pevnost v tahu a nízké prodloužení, a proto mají vysoký modul, který je činí vhodnějšími k aplikacím pro zatížení, jako jsou ortopedické fixace a stehy. Poly-D,L-laktid (PDLLA) je amorfním polymerem, který vykazuje náhodnou distribuci obou izomerních forem kyseliny mléčné, a proto není schopen se uspořádat do organizované krystalické struktury. Tento materiál má nižší pevnost v tahu, vyšší protažení a mnohem rychlejší čas degradace, což jej činí atraktivnějším jako systém dodávání léčiva. Poly-L-laktid, PLLA je asi z 37% krystalický, s T_m 175-178 °C a T_g 60-65 °C. Doba degradace PLLA je mnohem pomalejší než u PDLLA, což vyžaduje úplnou absorpci (více než 2 roky). Z tohoto důvodu byly připraveny kopolymery L-laktidu a DL-laktidu, aby narušily krystalinitu L-laktidu a urychlily tak proces jeho degradace. [31, 32]

Příkladem kopolymeru, vyvinutého pro urychlení procesu degradace L-laktidu, je Poly(laktid-co-glykolid). Tento polymer je díky své biodegradabilitě využíván hlavně k přenosu léčiv. Své další využití Poly(laktid-co-glykolid) nachází ve tkáňovém inženýrství a jako resorbovatelný šicí materiál. [31, 32]



Obrázek 10. Resorbovatelné implantáty z PLA pro opravu menisku. [33]

Z výše uvedeného tedy vyplývá, že v závislosti na použitém typu PLA se implantáty uvnitř těla rozkládají od 6 měsíců až po 2 roky. Tato postupná degradace je žádoucí pro podpůrnou strukturu, protože při uzdravování této oblasti se postupně přenáší zatížení na tělo, např. na kost. [22, 23]

1.4.3 Aplikace PLA při výrobě vláken

PLA je materiál, který lze snadno zvláknit z taveniny. Výsledné vlastnosti jsou potom obdobné nylonu nebo PET. PLA tyto materiály tedy nahrazuje například při výrobě oděvů, netkaných textilií, koberců a mnoha dalších. [10]

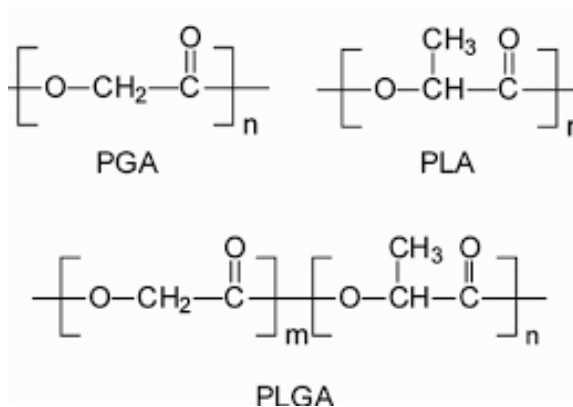
PLA je také často používána jako vstupní materiál 3D tiskáren pro výrobu tavného nekonečného vlákna. U metody, známé jako „lost PLA casting“, mohou být látky zalité PLA zapouzdřeny do sádry, kde slouží jako formovací materiál. Ten je poté spálen v peci, takže výsledná dutina může být následně vyplněna roztaveným kovem. [21]

1.5 Modifikace PLA

V současné době je většina polymerních obalových materiálů založena na neobnovitelných fosilních zdrojích. Proto význam biologicky rozložitelných polymerů stále roste. Významná pozornost byla v poslední době věnována PLA, protože je kompostovatelná a obnovitelná díky fermentaci kukuřice a cukrové řepy. [24, 25]

Ačkoliv je PLA nejrozsáhlejším, biologicky rozložitelným a obnovitelným termoplastickým polymerem, který může nahradit tyto konvenční polymery, má oproti nim určité nedostatky. Mezi tyto nedostatky patří, jak již bylo zmíněno výše, například jednotná struktura, křehkost, špatná pevnost taveniny, nízká teplotní deformace (dále jen HDT), užší zpracovatelské okno a nízká tepelná stabilita. Tyto nedostatky potom zapříčiňují omezení v některých jejích aplikacích. Ku příkladu nižší pevnost taveniny PLA ve srovnání s konvenčními polymery omezuje její použití v široké škále aplikací určených pro výtlačné vyfukování. [25, 26] Z tohoto důvodu byla PLA podrobována úpravám, včetně kopolymerace a míchání s aditivami, za účelem zlepšení příslušných vlastností PLA. [8, 24]

Pro zlepšení mechanických vlastností a zpracovatelnosti PLA a zachování její biologické rozložitelnosti se používá smíchání PLA s jiným, biologicky rozložitelným, polymerem. Biologicky rozložitelné polyestery obecně dobře fungují ve směsích s PLA, škrobem a přírodními vlákny. [25] Vhodným modifikátorem PLA může být například polyethylenglykol (PEG), jakožto komerčně nejvýznamnější polyether. PEG je vysoce biokompatibilní, netoxický a neimunogenní polymer s vynikající hydrofilností. [27] Tento materiál lze s výhodou použít ke zlepšení vlastností PLA, jako je například její krystalinita, T_m a rozpustnost. Produkt kopolymerace – kopolymer kyseliny poly-mléčné a glykolové (PLGA), tedy vykazuje lepší vlastnosti (nižší krystalinitu a T_m) než PLA a kyselina polyglykolová (PGA). PLGA složená z 50:50 (LA:GA) je zcela amorfní. Rychlost degradace PLGA je rychlejší než u PLA a lze ji zvýšit zvýšením obsahu GA. Rozpustnost a houževnatost kopolymeru je však také omezena kompozicí. [28]



Obrázek 11. Schematické vzorce PGA, PLA a PLGA. [30]

PLA, PGA a PGLA jsou považovány za vynikající biomateriály, nicméně jejich mechanické vlastnosti vždy nedosahují požadovaných hodnot. Tento jejich nedostatek lze vyřešit jejich mísením. Avšak aby bylo možné tyto látky smísit, je zapotřebí jim dodat povrchově aktivní látky (například kopolymer ethylenoxidu). [30]

Tabulka 2. Souhrn vlastností PLA a jejích kopolymerů. [32]

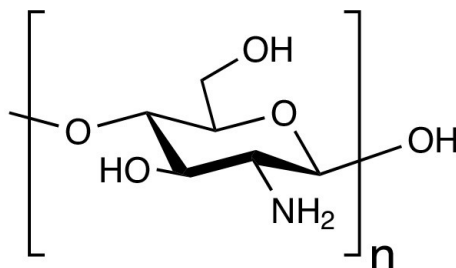
POLYMER	T_m [°C]	T_g [°C]	Modul [GPa] ^a	Čas degradace [měs] ^b
PLA	180 –220	60 –65	3,7	6 –24
PGA	225 –230	35 –40	7,0	6 –12
PLLA	173 –178	60 –65	2,7	>24
PDLLA	Amorfní	55 –60	1,9	12 –16

a ... tahový nebo ohybový modul.

b ... Čas celkové degradace. Její rychlost závisí na geometrii polymeru.

Dalším vhodným modifikátorem je chitosan. Chitosan je slibným, přírodním kationtovým polymerem, s dobrou biologickou kompatibilitou, netoxicitou a biologickou rozložitelností. Vyrábí se alkalickou N-deacetylací chitinu, nejhojnějšího přírodního polymeru po celulóze. Ukázalo se, že chitosan je stejně jako PLA užitečný jako nosič léčiva, membrána, aditivum pro úpravu vody, lék na hojení ran a v mnoha dalších důležitých aplikacích. Aby se zlepšily vlastnosti chitosanu, byl hydrogel syntetizován naroubováním kyseliny D, L-mléčné na aminoskupiny chitosanu. Protože ($-\text{NH}_2$) skupiny chitosanu byly náhodně substituovány

podél řetězce, pravidelnost mezi chitosanovými řetězci byla zničena a krystalinita chitosanu se tedy po roubování postupně snižovala. [28]



Obrázek 12. Schématický vzorec chitosanu, připraveného deacetylací chitinu. [31]

Závěrem můžeme shrnout, že PLA a její kopolymery jsou používány již mnoho let. Bylo prokázáno, že jsou biokompatibilní a bezpečné. V případě, že jsou tyto kopolymery měněny chemickými prostředky, je doporučována opatrnost, neboť kopolymery mohou změnit své původní vlastnosti, rozsah nebo rychlost degradace. Navíc některá aditiva nemusí být zcela ekologická. Tyto změny by pak mohly vést k ohrožení lidského organismu či životního prostředí. [23, 29]

2 DEGRADACE

Význam slova degradace spočívá ve změně vlastností materiálu, zatímco je používán. Postupem času se tak materiál stává pro onu aplikaci nevhodným. [35] V dnešní době je kladen veliký důraz na snižování hmotnosti materiálů a zařízení, zvyšování jejich funkčnosti či účinnosti strojů a zařízení. Ty jsou během svého života vystavovány různým teplotám, vlhkostem a prostředím, které následně zapříčiňují ony změny v jejich vlastnostech, a tedy i jejich změnu použitelnosti. [36]

Zjednodušeně lze říci, že degradace je tedy nevratným procesem, kde dochází vlivem teploty a prostředí (neboli rozkladným procesům) ke změně fyzikálních, chemických a mechanických vlastností polymerů [37]. Orientace v degradačních procesech materiálů je velice důležitá. Umožňuje nám totiž předcházet možným škodám, které jsou spojeny s degradací materiálu. [35]

Dle vnějších příčin potom lze degradační procesy rozdělit do následujících 4 skupin:

- 1) Degradace v důsledku mechanického ztěžování
- 2) Degradace v důsledku tepelného zatěžování
- 3) Degradace v důsledku chemického působení
- 4) Degradace v důsledku světelného záření

Je běžné, že výše zmíněné vlivy na materiály působí současně. Příkladem může být mechanické zatížení a chemické působení (koroze). [35]

Mezi vlivy, způsobující degradaci biodegradovatelných materiálů, patří především ty biologické, chemické a fyzikální. I zde je běžné, že tyto vlivy na materiál působí současně. Jak lze vidět na Obrázku 13., k rozkladným procesům polymerů potom řadíme chemickou degradaci, termodegradaci, biodegradaci, fotodegradaci a oxidaci. [37]

2.1.1 Mechanismus tepelné degradace

Obecně jsou změny spojené s tepelnou degradací polymerů sledovány řadou chemických reakcí prostřednictvím řetězového štěpení makromolekul. Reakce štěpení řetězce obvykle následují vícestupňovou volnou radikálovou cestou, která zahrnuje iniciaci, propagaci a terminaci. [40]

Iniciace

U běžných termoplastických polymerů se v počátečním kroku, tedy iniciaci, vytvářejí volné radikály během štěpení hlavního řetězce na menší molekuly. K tomu může dojít náhodně buď na slabých místech makromolekuly, nebo na konci řetězce. [40]

Propagace

Během propagačního kroku mohou současně probíhat různé typy rozkladných reakcí, které vedou k zesíťování, nenasyčení hlavního řetězce a intramolekulárnímu nebo intermolekulárnímu přenosu vodíku spolu s další degradací hlavního řetězce, která může být náhodná nebo na konci řetězce. [40]

Terminace

Terminační reakce probíhají radikálovou kopulací a mohou také nastat radikálovou disproportionací přenosem atomů vodíku z jednoho radikálu na druhý. V případě termooxidační degradace mohou různé vedlejší produkty vytvořené v koncovém kroku obsahovat skupiny obsahující kyslík, konkrétně ether a karbonyl. V některých případech může také dojít k „oživení“ kyslíku, což může dále urychlit proces degradace. [40]

2.2 Světelná degradace – fotodegradace

Fotodegradace je fyzikální proces, jež lze s výhodou využít při degradaci plastů se zkrácenou životností. Spouštěčem světelné degradace, a zároveň zdrojem světelného záření je sluneční svit. Světelné záření, které dopadá na ozařovaný plast, může být jeho povrchem odraženo, rozptýleno, propuštěno či absorbováno. V případě působení světelného záření o určité vlnové délce na povrch absorbující toto záření dochází k fotochemickým změnám. Například karbonylová skupina C=O absorbuje záření o vlnové délce 187 nm a v rozmezí délek od 280 nm do 320 nm. Vazba C-C pak absorbuje záření o vlnové délce 195 nm a 230 nm až 250 nm. Absorpcí světelného záření se zvětší obsah energie makromolekuly, která se dostává do vyššího energetického stavu. Největší část absorbované energie se spotřebuje na převod

elektronového systému do vyššího kvantového stavu. Zbytek této energie je využit na tvorbu volných radikálů v makromolekulách indukujících rozklad některých plastů. [41]

Mezi běžné syntetické polymery, citlivé na světelné záření, patří například polypropylen. V tomto případě jsou prvotně napadány terciární uhlíkové vazby v jejich řetězcových strukturách. Exponované povrchy produktů se pak mohou zbarvit a prasknout, a v extrémních případech může dojít až k úplnému rozpadu produktu. [42]

Citlivé na světelnou degradaci mohou být také polymery obsahující aromatické kruhy. Například aramidová vlákna (např. Kevlar) jsou vysoce citlivá, a musí tak být chráněna před škodlivými účinky slunečního záření. [42]

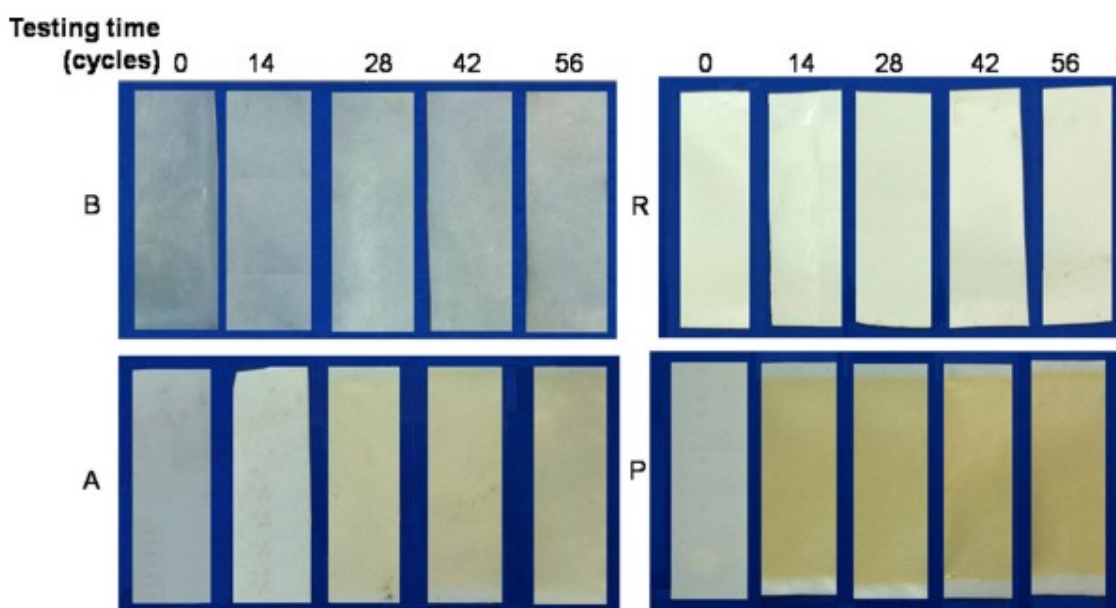
V poslední době si svou pozornost získaly polymerní směsi na bázi PLA a polyethylen-kovinylacetát (EVA), neboť mohou kombinovat výhody dvousložkových polymerů. PLA je biologicky rozložitelným polymerem, použitelným v široké škále aplikací; a kopolymer EVA je biologicky nerozložitelným syntetickým polymerem s dobrou flexibilitou, houževnatostí a přilnavostí k jiným organickým / anorganickým materiálům. Kopolymer EVA je s PLA míchán pro zvýšení houževnatosti a prodloužení při přetržení PLA. [43]

Tato směs byla použita i při experimentu vědců z Vietnamské akademie vědy a techniky. Při experimentu byl zkoumán mechanismus fotodegradace PLA a EVA. Směsi PLA a PLA/EVA byly ovlivňovány mnoha faktory jako je vlhkost, teplota, kyslík, ultrafialové (UV) záření a sluneční záření, ozon atd., které způsobují rozklad těchto materiálů. [43]

UV záření vede abstrakce atomu vodíku z C-H vazeb na terciárním uhlíku na PLA a páteři kopolymeru EVA k vytvoření makroradikálů. Je známo, že tyto makroradikály jsou schopné reagovat s kyslíkem, což vede k tvorbě peroxidových radikálů, které se mohou přímo štěpit na řetězce s kratší délkou. Kromě toho také napadají jiné polymerní řetězce a vytvářejí další makroradikály a peroxidové radikály. Následně tyto látky urychlují fotodegradaci polymerů na produkty s kratší délkou řetězce obsahující karboxylové kyseliny, lakton, aldehyd a ketonové skupiny pomocí Norisových reakcí. Pro experiment fotodegradace byla využita přítomnost fotokatalyzátorů, konkrétně nanočástic oxidu titaničitého (TiO_2). [43]

TiO_2 je jednou z nejpoužívanějších látek v mnoha aplikacích, protože má mnoho vynikajících vlastností, jako je vysoká schopnost fotokatalýzy, stabilita chemické struktury, biokompatibilita a dobré optické a elektrické vlastnosti. Nanočástice TiO_2 se zavádějí do různých polymerů, jako je polyethylen, polypropylen, poly(methylmethakrylát), polyvinylchlorid a PLA, aby se zlepšily jejich mechanické a tepelné vlastnosti. TiO_2 existuje

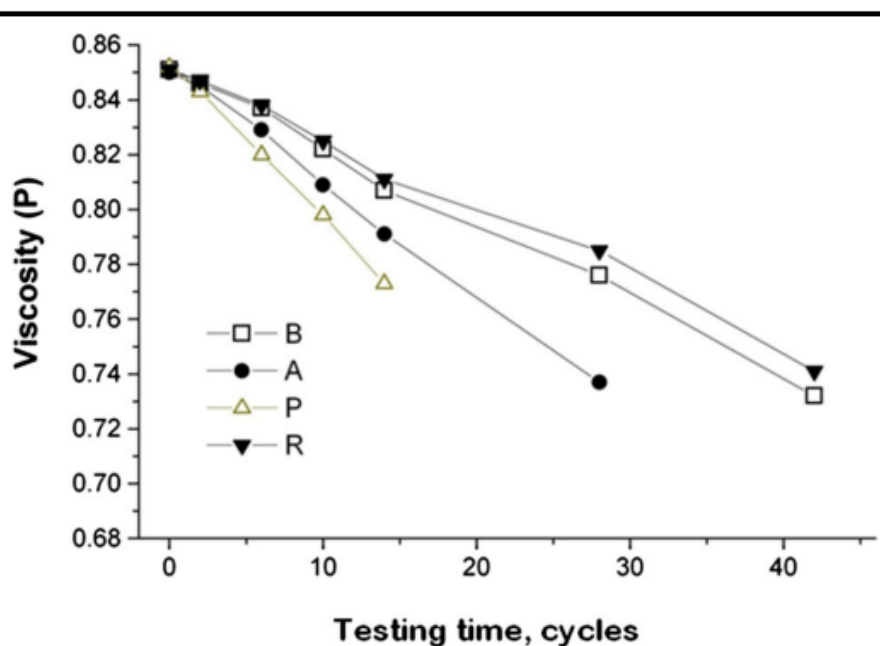
ve třech morfoloických krystalických formách: rutil, anatas a brookit. První dvě formy se široce používají pro fotokatalytické aplikace. Anatas je obecně fotoaktivnější než rutil při fotodegradaci polymerů, zatímco rutil lze použít jako UV screeningové činidlo pro úpravu jejich odolnosti vůči UV záření. Účelem této studie bylo zhodnotit vliv krystalové formy TiO_2 na fotodegradaci chování směsi EVA/PLA za urychleného povětrnostního stárnutí. [43] Obrázek 14. ilustruje obrázky směsi EVA/PLA (na Obrázku 14. označeno písmenem B) a nanokompozitů EVA/PLA/ TiO_2 (P, R, A) za použití různých krystalických forem TiO_2 s rostoucí dobou testování. Barva vzorku B se postupně změnila z bledě bílé a průhledné na bílou neprůhlednou, a nakonec na světle žlutou. Bílá barva původních nanokompozitních vzorků P a A se rychle změnila na světle žlutou a poté na tmavší žlutou. Mezitím byla barva vzorku R téměř nezměněna. Tyto výsledky naznačují, že smíšené struktury TiO_2 u anatasu způsobily větší barevné změny vzorků. [43]



Obrázek 14. Obrázky směsi EVA/PLA (B) a nanokompozitů EVA/PLA/ TiO_2 (P, R, A) před a po 14, 28, 42 a 56 cyklech za urychleného testování počasí [43]

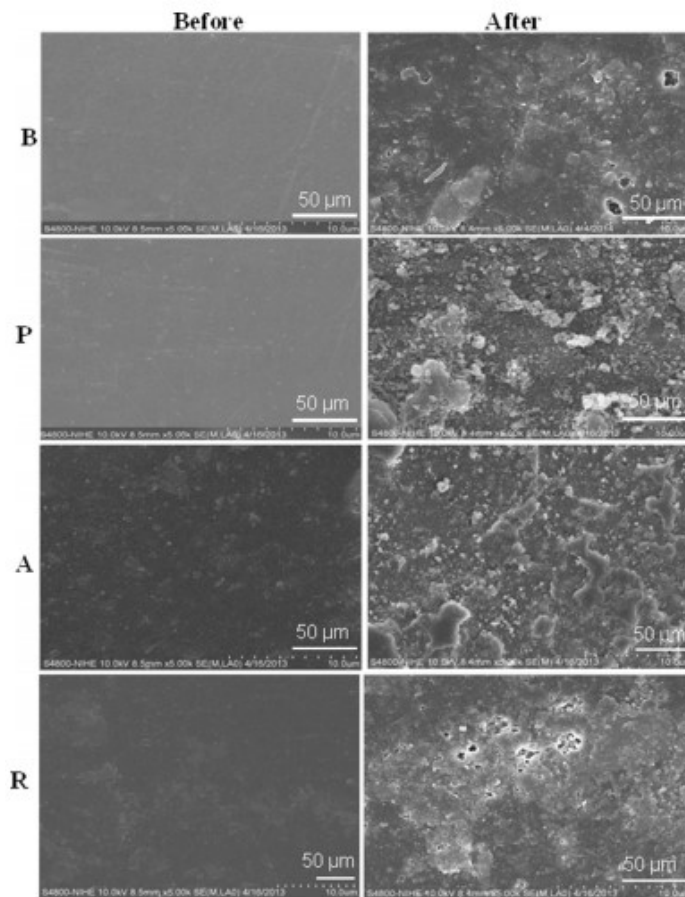
Fotodegradace směsi EVA/PLA a nanokompozitů EVA/PLA/ TiO_2 způsobila štěpení řetězce EVA a PLA. Poté vedla ke zvýšení mobility těchto polymerních řetězců, a proto snížila viskozitu směsi EVA/PLA. Obrázek 15. ukazuje změnu viskozity během urychleného povětrnostního stárnutí. Je ukázáno, že viskozita všech vzorků klesala s rostoucím zrychlením doby testování, což demonstruje fotodegradaci vzorků. Křivky doby testování

viskozity pro vzorky jsou uspořádány ve vzestupném pořadí takto: vzorky $R < B < A < P$. To znamená, že pouze nano-rutil TiO_2 nepodporoval fotodegradaci směsi EVA/PLA.



Obrázek 15. Viskozita směsi EVA/PLA a všech nanokompozitů EVA/PLA/ TiO_2 jako funkce zrychleného testování počasí. [43]

Obrázky ze skenovací elektronové mikroskopie směsi EVA/PLA a nanokompozitů EVA/PLA/ TiO_2 před a po 56 cyklech zrychleného testování počasí jsou uvedeny na Obrázku 16. Morfologie povrchu původní směsi B a nanokompozitů P, A a R byla relativně jemná a hladká. Po zrychleném testování počasí se na povrchu vzorků objevilo mnoho defektů, jako jsou díry, póry a dutiny, což prokázalo, že se směs a nanokompozity degradovaly po zrychleném testování počasí. Otvory a póry se objevily heterogenně v malých oblastech ve starých vzorcích B a R, což ukazuje na místní degradaci těchto vzorků. Hustá koncentrace a větší velikost otvorů a pórů byly pozorovány na celkově zestárlých površích vzorků P a A. Bylo jasně ukázáno, že anatas a smíšené krystaly TiO_2 způsobily vyšší stupeň degradace směsi EVA/PLA ve srovnání s rutilním TiO_2 . Koncentrace a velikost těchto defektů ve vzorku R a ve vzorku B jsou podobné, což ukazuje na to, že nanočástice rutilu TiO_2 nezlepšily degradaci směsi.



Obrázek 16. Obrázky SEM směsi EVA/PLA (B) a EVA/PLA/TiO₂ nanokompozitů (P, R, A) před a po 56 cyklech zrychlení testování počasí (vpravo). [43]

Zrychlené testování počasí bylo v tomto experimentu provedeno za účelem vyhodnocení účinků krystalických forem TiO₂ na degradační chování směsi EVA/PLA. Výsledky analýzy změny barev, viskozity a pozorování SEM potvrdily degradaci vzorků při urychleném počasí. Úroveň degradace vzorků tedy závisí na krystalických formách TiO₂ přítomných ve vzorcích. Anatasové i smíšené krystaly nanočástic TiO₂ podporovaly fotodegradaci nanokompozitů EVA/PLA/TiO₂, kde nanočástice TiO₂ vykazovaly nejvyšší fotokatalytickou aktivitu. Nanočástice TiO₂ pocházející z rutilu nezvyšují degradaci směsi EVA/PLA v rámci provedených testů povětrnostního stárnutí. [43]

2.3 Biodegradace

Biodegradaci lze popsat jako biologické odbourávání organických látek. Dochází zde k rozkladu polymerů za působení biologických činitelů. Biodegradaci podléhají jak přírodní látky, tak i látky jakožto produkt lidské činnosti. Jak již bylo zmíněno, biodegradace je ovlivňována teplotou, světlem, vlhkostí, pH, přítomností kyslíku a živin. [44]

K degradaci polymerů obecně dochází štěpením hlavních nebo postranních řetězců. Do degradace bývají zapojeny jak chemické, tak i biologické mechanismy. [45]

Biologická rozložitelnost polymerů ovlivňuje několik důležitých faktorů:

- 1) faktory spojené se strukturou prvního řádu (chemická struktura, molekulová hmotnost a distribuce molekulové hmotnosti);
- 2) faktory spojené se strukturou vyššího řádu (T_g , T_m , krystalinita, struktura krystalu a modul pružnosti);
- 3) faktory související s povrchovými podmínkami. [45]

Degradační chování polymerů také závisí na jejich molekulové hmotnosti (M_w). Polyestery s vysokou molekulovou hmotností degradují pomaleji než polyestery s nízkou molekulovou hmotností. Teplota tání polyesterů má zase velký vliv na enzymatickou odbouratelnost. Obecně platí, že čím vyšší je bod tání, tím nižší je tendence k biodegradabilitě. [45]

Profesoři Li a MacCarthy z Francis College of Engineering studovali účinky stereoizomerního obsahu PLA na rychlost degradace PLA filmů s použitím proteinázy K. Uvádí se, že k počáteční degradaci došlo na povrchu a že rychlost degradace se zvýšila s vysokým obsahem L-laktátové jednotky. Podobně byla zkoumána degradace laktidových oligomerů, dimerů a monomerů kyseliny mléčné s různými stereoformami pomocí *Fusarium moniliforme* a *Pseudomonas putida*. [45]

2.3.1 Mikrobiální degradace

Degradace polymerů v půdě je způsobována celou řadou organismů. Mezi hojně využívané metody, hodnotící populaci mikroorganismů degradujících polymery, patří například metoda čistých zón a metoda počtu destiček. [45]

Suyama a kol. uvádí, že 39 bakteriálních kmenů třídy Firmicutes a Proteobacteria izolované z půdy bylo schopno degradovat alifatické polyestery, jako jsou poly-3-hydroxybutyrát (PHB), polykaprolakton (PCL) a polybutyren sukcinát (PBS), ale nebyly nalezeny žádné bakterie degradující PLA. Tyto výsledky ukázaly, že mikroorganismy degradující PLA nejsou v přírodním prostředí široce distribuovány, a proto je PLA méně citlivá na mikrobiální napadení v přírodním prostředí než jiné mikrobiální a syntetické alifatické polyestery. V tělech lidí nebo zvířat se předpokládá, že PLA je zpočátku degradována hydrolýzou a vytvořené rozpustné oligomery jsou metabolizovány buňkami. Při likvidaci v

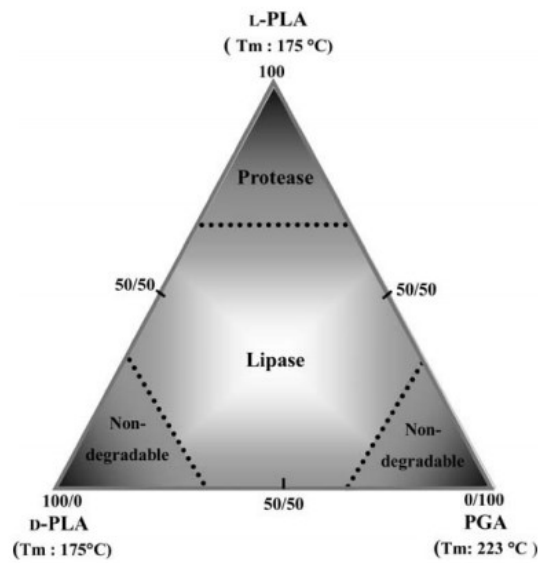
životním prostředí se hydrolyzuje na oligomery s nízkou molekulovou hmotností a poté mineralizuje na CO₂ a H₂O mikroorganismy přítomnými v životním prostředí. [44]

2.3.2 Enzymatická degradace

Významnou roli při degradaci polymerů hrají enzymy, ačkoliv nejsou přímo zodpovědné za hydrolyzu polymerů. Enzymatická degradace alifatických polyesterů hydrolyzou je dvoustupňovým procesem. Prvním krokem je adsorpce enzymu na povrch substrátu prostřednictvím domény vázající povrch a druhým krokem je hydrolyza esterové vazby. [45]

Oda a kol. zkoumali enzymatickou degradaci PLLA při 50 °C s použitím 56 komerčně dostupných proteáz. Zjistili, že kyselé a neutrální proteázy měly malý nebo žádný účinek na degradaci PLLA, ale některé alkalické proteázy odvozené z *Bacillus* spp. vykazovaly znatelnou aktivitu degradace PLLA. [45]

Obrázek 16. ukazuje degradační chování PLLA, PDLA, PGA a jejich kopolymerů enzymy. PGA, polymer kyseliny glykolové, je díky své vysoké krystaličnosti a vysoké T_m odolný vůči enzymatické degradaci. K hydrolyze PGA dochází více chemicky nežli enzymaticky. PDLA a PGA jsou oba nebiodegradovatelné polymery, ale jejich fyzikální vlastnosti a chování při biodegradaci lze řídit kopolymerizací. Kopolymery mají obecně nižší krystalinitu a nižší T_m než homopolymery, takže jsou náchylnější k degradaci. Rychlost degradace kopolymerů PLLA, PDLA a PGA, jako je PDLLA, poly (L-laktid-ko-glykolid) a poly (D-laktid-ko-glykolid), však výrazně závisí na složení kopolymeru. Rozložitelnost kopolymeru klesá se zvyšujícím se obsahem D-laktidu nebo glykolidu. [45]



Obrázek 17. Schematické znázornění degradačního chování homopolymerů PLLA, PDLA a PGA a jejich kopolymerů DLPLA, poly (L-laktid-ko-glykolid) a poly (D-laktid-ko-glykolidu) enzymy [45]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

3 PŘÍPRAVA VZORKŮ

Cílem experimentální části bylo nejprve namíchat celkem 9 modifikovaných směsí PLA s různou koncentrací plniv. Takto připravené vzorky byly následně slisovány do podoby fólií o tloušťce 0,1 mm. Z těchto fólií poté byly vysekány vzorky, které byly následně podrobovány biodegradaci a UV degradaci. Při UV degradaci byl termín odběru 1 týden, u biodegradace 1 měsíc. Experimentálně byly vzorky prověřeny po každém odběru.

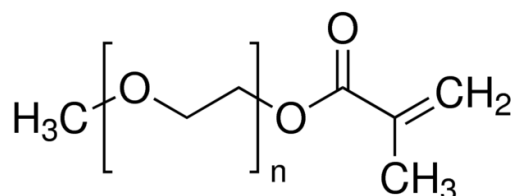
3.1 Použité materiály a jejich vlastnosti

1) PLA

- firma Nature works, označení 4044D
- hustota: 1,210-1 430 g·cm⁻³
- T_m: 145-160 °C
- T_g: 60-65 °C
- rozpustnost ve vodě: 0 mg/ml [21]

2) MAPEG

- změkčovaadlo
- M_w: 500 g/mol
- hustota: 1,08 g/ml při 25 °C
- T_m: 1-2 °C
- poly (ethylenglykol) methylethermethakrylát [46]

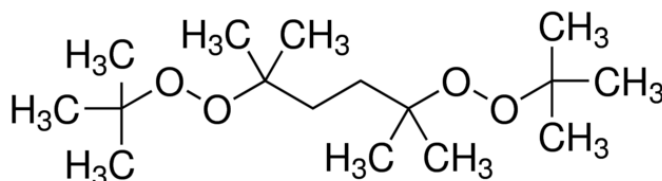


Obrázek 18. Chemický vzorec MAPEGu. [46]

3) L1001

- radikálový iniciátor
- M_w: 290,44 g/mol

- hustota: 0,877 g/ml při 25 °C
- 2,5-Dimethyl-2,5-di-(tert-butylperoxy) hexane [47]



Obrázek 19. Chemický vzorec L101 (Luperox 101). [47]

4) TS-530

- CAB-O-SIL TS530
- nanoplnivo – pyrogenní silika
- zajišťuje hydrofobitu výsledného produktu
- hustota: 2,2-2,3 g/cm³

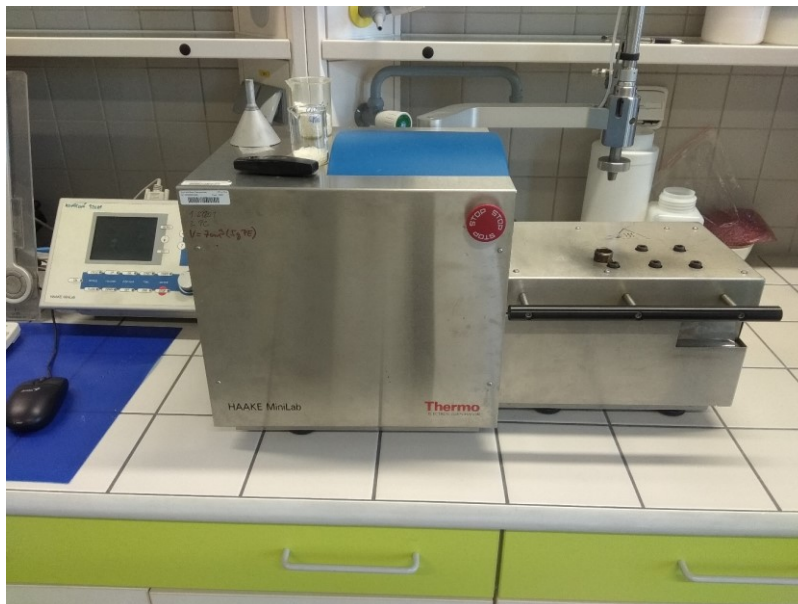
3.1.1 Navážka a koncentrace směsí

Tabulka 3. Připravené koncentrace směsí.

Č. vz.	Název směsi	Polymer PLA [%]	Modifikátory MAPEG + L101 [%]	Plnivo TS530 [%]
1.	PLA PURE	100	0	0
2.	PLA + MAPEG	80	20	0
3.	PLA + MAPEG + TS530 (2,5%)	77,5	20	2,5
4.	PLA + MAPEG + TS530 (5 %)	75	20	5
5.	PLA + MAPEG + TS530 (10%)	70	20	10
6.	PLA + MAPEG + L101	79,5	20	0,5
7.	PLA + MAPEG + L101 + TS530 (2,5%)	77	20+0,5	2,5
8.	PLA + MAPEG + L101 + TS530 (5%)	74,5	20+0,5	5
9.	PLA + MAPEG + L101 + 10 TS530 (10%)	69,5	20+0,5	10

V Tabulce 3. jsou uvedeny hodnoty koncentrací pro přípravu vzorků. Jak již bylo řečeno, bylo připraveno celkem 9 modifikovaných směsí o různém složení. Samotné míchání směsí

probíhalo v přístroji Thermo Scientific HAAKE MiniLab II Micro Compounder (viz Obrázek 20.)



Obrázek 20. Thermo Scientific HAAKE MiniLab II Micro Compounder.

Jedná se o kónický extruder s dvojitým šnekem a zpětným kanálem. Tento stroj kombinuje míchání a vytlačování v dávkovacím procesu. Stroj je plněn ze shora vestavěnou dutinou, přičemž celkový objem plnění stroje činilo 7 ml.

Před zahájením dávkování byl stroj vždy vytemperován na teplotu 200 °C. Počet otáček dvojitého šneku byl při míchání směsí nastaven na 100/min, při vytlačování na 50/min. Jako médium zde byl použit dusík. Pokud to bylo nutné, byly komponenty před dávkováním do stroje promíchány (týkalo se především směsí složených ze 2 a více komponent). Poté byla směs do stroje dávkována po částech tak, aby čas dávkování nepřekročil 5 minut. Po nadávkování celé navážky do stroje byla směs dalších 5 minut promíchávána uvnitř stroje, a po ukončení cyklu byla směs vytlačena. Vytlačená směs byla po odebrání ihned vložena do studeného lisu, z důvodu lepšího následného zpracování destičkové formy produktu. Na Obrázku 21. níže lze vidět, jak vzorky po vylisování vytlačené směsi vypadaly.



Obrázek 21. Vylisované vzorky.

Takto připravené vzorky byly následně lisovány do tvaru fólií o tloušťce 0,1 mm. Pro toto lisování byl použit rámeček o velikosti 15,2 x 15,2 cm, s tloušťkou 0,1 mm. Navážka spolu s 15 % přebytkem činila 3,3 g.

Lisování probíhalo na lisech, jejichž horní a spodní topné desky, spolu s lisovacími deskami umístěnými mezi nimi, byly předem vyhřátý na 200 °C. Po vytemperování teploty byla na spodní vyhřátou lisovací desku umístěna ochranná fólie spolu s rámečkem, do jehož středu byl umístěn navážený vzorek. Ten byl poté opět překryt ochrannou fólií a horní lisovací deskou. Desky se vzorkem byly následně vloženy do lisu. Vzorek byl v lisu ponechán po dobu 3 minut. Následně byly desky se vzorkem z lisu vyjmuty a byly vloženy do chladícího lisu. Průměrný čas chlazení byl cca 15 min.

Z takto vylisovaných fólií o průměrné tloušťce 0,1 mm byly následně připraveny vzorky pro další analýzy.

4 POUŽITÉ METODY DEGRADACE

4.1 UV degradace

Testování UV degradace probíhalo dle normy ČSN EN ISO 4892-3, která specifikuje metody vystavení zkušebních těles fluorescenčnímu UV záření, kde přítomnost tepla a vody v přístroji simuluje povětrnostní vlivy. Tyto vlivy se projeví v případě, že je materiál v konečném použití vystaven globálnímu slunečnímu záření, nebo slunečnímu záření přes okenní sklo ve skutečném prostředí. [49]

4.1.1 Přístrojové vybavení a příprava vzorků k UV degradaci

K UV degradaci byly z nalisovaných fólií vystřiženy vzorky o velikosti cca 6,3 x 10 cm. Pro každou směs byly připraveny 4 vzorky, celkem tedy bylo připraveno 36 vzorků. Pro toto testování bylo využito přístroje QUV Accelerated Weathering Tester. Vzorky ve tvaru obdélníků byly vloženy a přichyceny do hliníkových desek, které byly následně vloženy do přístroje, kde byly podrobovány působení vlhkosti, zvýšené teplotě a UV záření.



Obrázek 22. Uspořádání vzorků v přístroji QUV Accelerated Weathering Tester.

Na přístroji byly nastaveny následující podmínky experimentu:

Tabulka 4. Cyklus vystavení vzorků.

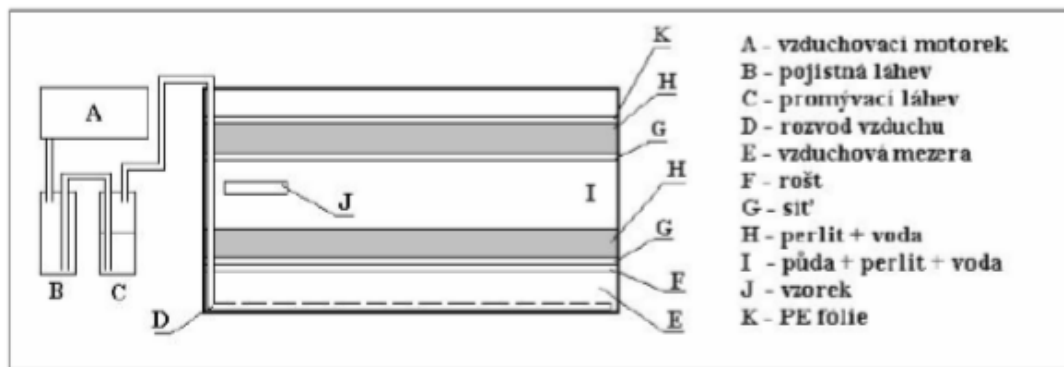
Počet cyklů	Doba vystavení	Typ lampy	Ozáření	Teplota černého panelu
1	8 hod sušení 4 hod kondenzace	UVA-340 (typ 1A)	0,76 W·m ² ·nm při 340 nm lampy UV vypnuty	50 °C ± 3 °C

Po vložení vzorků do přístroje probíhal vždy po sedmi dnech odběr vzorků, které byly poté podrobovány dalším analýzám.

4.2 Biodegradace – „pohřbívací testy“

K pohřbívacím testům bylo využito tzv. půdního reaktoru, který se skládal z několika vrstev. Nejspodnější vrstvu tvořila vzduchová kapsa, zajišťující rozvod vzduchu (na Obrázku 28. označena písmenem E). Následující vrstvu tvořil rošt, který zde sloužil jako podpůrný systém horních sypkých vrstev (F). Na rošt byla položena další vrstva, konkrétně v našem případě v podobě záclon, sloužících jako síť pro zabránění propadávání sypkých vrstev (G). Tímto bylo vytvořeno základní „dno“, na které se již mohly klást vrstvy složené z půdy, perlitu a vody (syké vrstvy). První takovou vrstvu tvořil perlit s destilovanou vodou (H). Perlit zde sloužil k udržování vlhkosti a lepšímu provzdušňování půdy. Následující vrstva byla tvořena směsí půdy, perlitu a destilované vody (I). Na tuto vrstvu byla poté položena opět síť (G). Na síť přišla poslední vrstva perlitu s destilovanou vodou, opět pro zajištění udržení vlhkosti a provzdušnění (H). Úplně poslední vrstva byla tvořena PE fólií, která zde zabraňovala vypařování vody ven z reaktoru.

Aby bylo zajištěno správné provzdušnění půdy, k reaktoru byl připojen vzduchovací motorek (K). Půda tak byla pravidelně provzdušňována (15 minut každé 2 hodiny). Aby byla udržena vlhkost, byla poslední vrstva perlitu zvlhčována destilovanou vodou, a to v pravidelném intervalu 1x až 2x týdně.



Obrázek 23. Schematické znázornění půdního reaktoru dle vrstev. [26]

4.2.1 Složení vrstev reaktoru

- **Spodní a horní vrstva:** perlit + destilovaná voda

perlit:voda = 1:2

650 g perlitu = 1,3 l vody

- **Střední vrstva:** perlit + půda + destilovaná voda

8 kg půda + 650 g perlitu + 0,65 l vody

Pro experiment bylo použito 15 litrů komerčního kompostu a 10 litrů přírodního kompostu. Vrstvy byly připraveny dle předchozího zadání. Vzorky ve tvaru lopatek byly uloženy do střední vrstvy reaktoru, tedy do vrstvy půdy, perlitu a vody cca 4 cm od horního a dolního okraje vrstvy, a cca 1 cm od sebe. Odběr vzorků probíhal vždy po 1 měsíci. Po každém odběru byly vzorky řádně očištěny destilovanou vodou, vysušeny v exikátoru, a nakonec byly zváženy. Test probíhal při teplotě 25 ± 2 °C.



Obrázek 24. Půdní reaktor s uloženými vzorky k biodegradaci.

4.2.2 Příprava vzorků k biodegradaci

Pro testování biodegradace bylo pro každou směs vyseknuto 5 vzorků ve tvaru lopatek. Celkem tedy bylo připraveno 45 vzorků. Tyto vzorky byly poté uloženy do půdního reaktoru, jejíž příprava je uvedena výše.

Váhy vzorků před uložením do půdního reaktoru jsou uvedeny v následující tabulce:

Tabulka 5. Počáteční váha vzorků před uložením do půdního reaktoru.

SMĚS	Navážka 1 [g]	Navážka 2 [g]	Navážka 3 [g]
1) PLA PURE	0,553	0,6336	0,6719
2) PLA + MAPEG	0,6538	0,5882	0,6668
3) PLA + MAPEG + TS530 (2,5%)	0,5864	0,5998	0,5975
4) PLA + MAPEG + TS530 (5%)	0,7325	0,6259	0,5322
5) PLA + MAPEG + TS530 (10%)	0,5139	0,4892	0,6793
6) PLA + MAPEG + L101 (0,5%)	0,7428	0,6789	0,6429
7) PLA + MAPEG + L101 + TS530 (2,5%)	0,6729	0,7485	0,6262
8) PLA + MAPEG + L101 + TS530 (5%)	0,687	0,527	0,4939
9) PLA + MAPEG + L101 + TS530 (10%)	0,7603	0,7498	0,6593

5 METODY CHARAKTERIZACE MATERIÁLŮ

5.1 DSC – Diferenciální skenovací kalorimetrie

Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) je metoda zkoumající tepelné vlastnosti materiálů. Pomocí DSC metody lze určit teplotu tání (T_m), teplotu skelného přechodu (T_g) a teplotu studené krystalizace (T_{cc}).

Princip metody tkví v konstantní rychlosti ohřívání a chlazení dvou nádob, přičemž jedna z nich je prázdná a slouží jako referenční, a druhá obsahuje vzorek. Při měření sledujeme tepelný tok ϕ , který je v grafech vyneseno proti teplotě T . [50]

Vzorky k DSC analýze byly připraveny ze všech 9-ti směsí pro odběry 0-4 u UV degradace, a pro odběry 0-2 u biodegradace. Ze vzorků bylo naváženo cca 5 mg do hliníkových pánviček, které byly následně uzavřeny víčkem pomocí krimpovacího lisu. Po slisování bylo vždy propíchnuto víčko.



Obrázek 25. Hliníková pánvička se vzorkem pro DSC analýzu a víčko. [48]

Pro experiment byl využit přístroj značky Mettler Toledo. Rychlost ohřevu byla nastavena na 10 °C/min, s rozsahem teplot -80 až 200 °C. Jako médium byl využit dusík. Měření všech vzorků probíhalo ve dvou cyklech ohřevu a následného chlazení. K vyhodnocení dat byly využity data z 2. ohřevu.

5.2 Kolorimetrie - měření zákalu

Principem metody měření zákalu je šíření svazků elektromagnetických vln prostředím, kdy dochází k rozptylu a absorpci energie. Rozptyl a absorpce světla určují základní optické vlastnosti látek. Elektromagnetické záření s hmotou získalo název zákal (turbidita) a barva

pro vlastnosti látek způsobené rozptylem a absorpcí světla kvantitativní fyzikální význam pro metrologické i technologické aplikace. [56]

Vzorky pro měření zákalu byly také připraveny pro všech 9 směsí pro odběry 0-4 u UV degradace, a pro odběry 0-2 u biodegradace. Každý vzorek byl měřen 3x.



Obrázek 26. Spektrofotometr značky HunterLab využitý pro měření s detailem úchyty vzorku.

Pro tento experiment bylo použito přístroje značky HunterLab UltraScan Pro. Tento přístroj měří jak neprůhledné, tak i průhledné a průsvitné pevné látky a kapaliny v kompletním spektrálním rozsahu doporučeném CIE 360-780 nm. [54] Optické rozlišení přístroje je 5 nm. Zdroj osvětlení D65 je kalibrován v ultrafialové oblasti pro přesné měření bílých materiálů. [55] Měření bylo provedeno v transmisním módu.

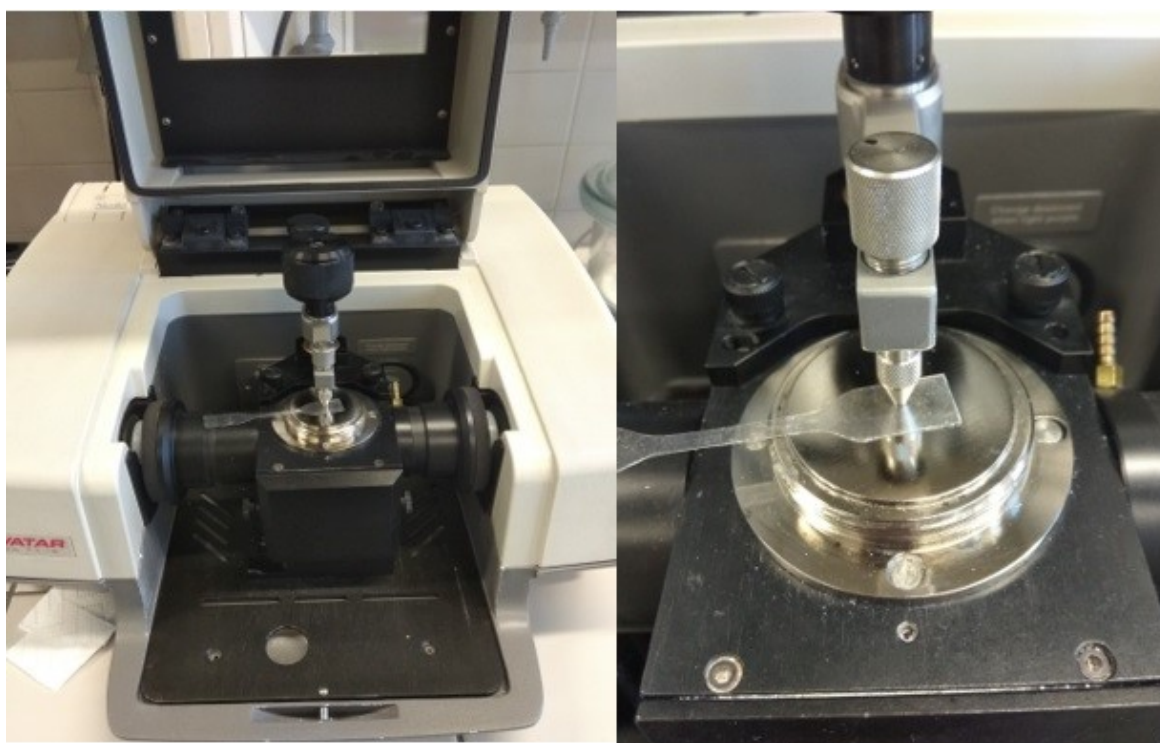
5.3 FTIR – Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací

Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací patří mezi spektroskopické metody.

Metoda je založena na absorpci infračerveného záření při průchodu vzorkem, při které proběhnou změny rotačně vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly. Výsledné infračervené spektrum je funkční závislostí

energie vyjádřené v procentech transmitance nebo jednotkách absorbance na vlnové délce dopadajícího záření. [51]

Pro experiment bylo využito konkrétně metody zeslabené totální reflexe neboli metody ATR (Attenuated Total Reflectance). Podstatou této metody je totální vnitřní reflexe infračerveného záření při průchodu krystalem o velkém indexu lomu. Ve vzorku, který je v těsném kontaktu s měřícím ATR krystalem, vzniká při totálním odrazu na rozhraní opticky hustšího prostředí (ATR hranol) s prostředím opticky řidším (vzorek) zeslabující se (evanescentní) absorpční vlna, která klesá exponenciálně se vzdáleností od rozhraní (řádově μm). [52]



Obrázek 27. Přístroj využitý pro FTIR měření značky Thermo Nicolet Avatar 360 FTIR s detailem úchyty vzorku.

Vzorky pro analýzu FTIR byly odebírány ze všech UV i bio-odběrů směsí. Pro měření bylo použito zařízení Avatar 320 FTIR firmy Nicolet CZ. Pro měření byla použita metoda ATR, s počtem skenů 32 a rozlišením 2. Příprava vzorků pro toto měření nebyla nijak náročná – většinou posloužily neporušené úlomky materiálu, či vystřížené kousky. Každý vzorek byl testován vždy na 3 místech.

5.4 SEM – Skenovací elektronová mikroskopie

Skenovací elektronová mikroskopie je metoda, při níž elektrony dopadají na pozorovaný preparát a interakcí s hmotou vyraží ze vzorku elektrony. Tyto elektrony jsou poté pomocí vhodného potenciálu přitahovány na detektory, které vytváří signál upravený pro zpracování v zobrazovacím systému. Zobrazovacím systémem může být obrazovka, na které se vytváří příslušný obraz vzniklý rastrováním elektronového paprsku po snímané ploše. Výsledným obrazem je snímek, který zachycuje povrchovou strukturu preparátu. [53]

Co se týče přípravy vzorků k SEM analýze, opět se nejednalo o složitou přípravu. Použity byly úlomky, či ústřížky materiálu, které byly následně vzájemně posuzovány. K měření bylo použito přístroje značky TESCAN VEGA. Vzorky byly pokoveny Au/Pd.

VÝSLEDKY A DISKUZE

5.5 Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)

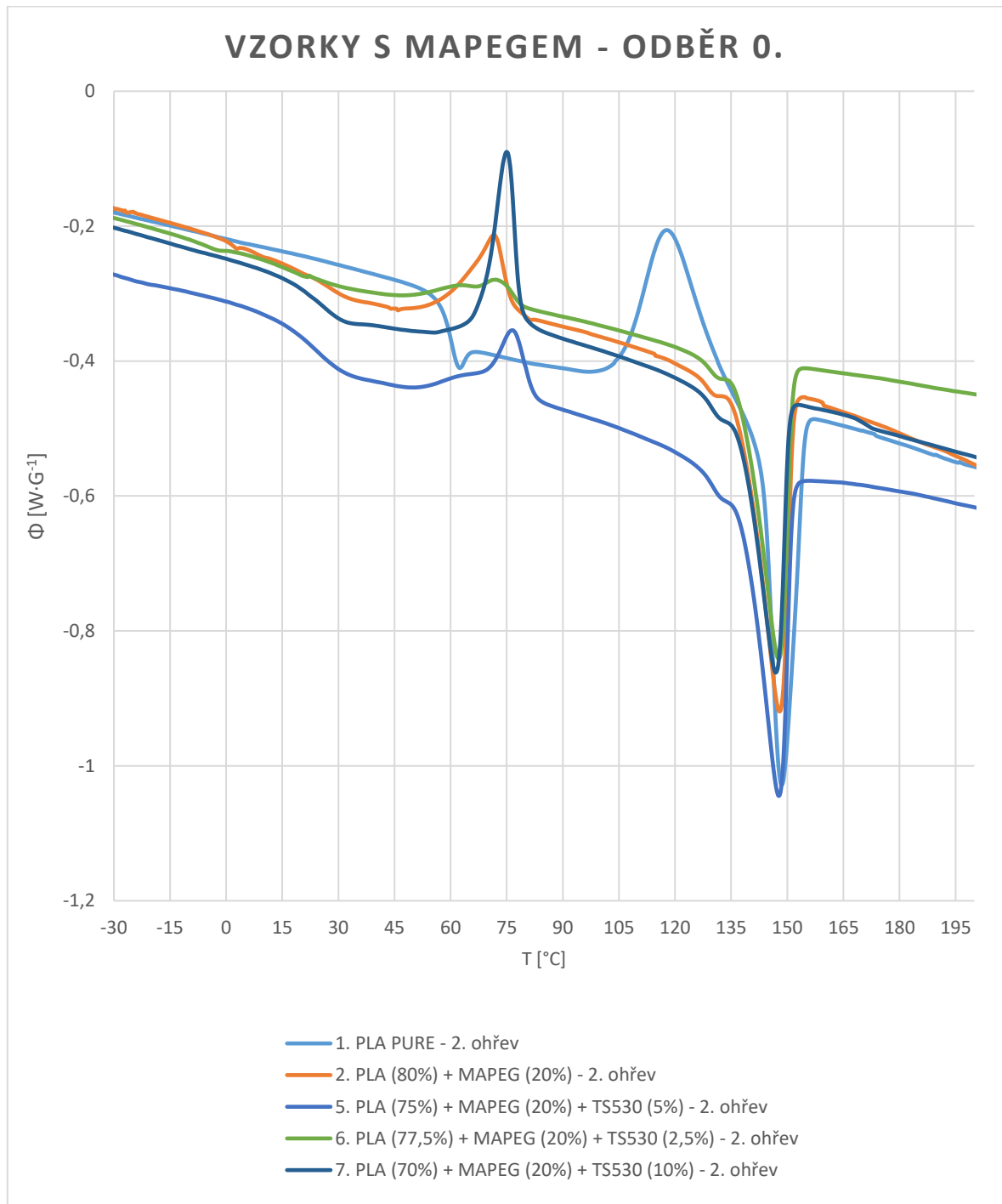
5.5.1 DSC pro vzorky podrobené UV degradaci

Jak je zmíněno výše, DSC je jednou z nejdůležitějších termogravimetrických metod. T_g PLA se pohybuje v rozmezí 60-65 °C, T_m potom mezi 180-220 °C. Z Teoretické části této práce vyplývá, že přidáním plniv lze modifikovat vlastnosti PLA. Prvním použitým modifikátorem vlastností byl MAPEG, sloužící jako změkčovadlo. V dalších případech bylo využito aditiva L101, které mělo umožnit navázání změkčovadla na polymerní řetězec a plniva TS530 a v různých poměrech, sloužícího jako ztužovadla.

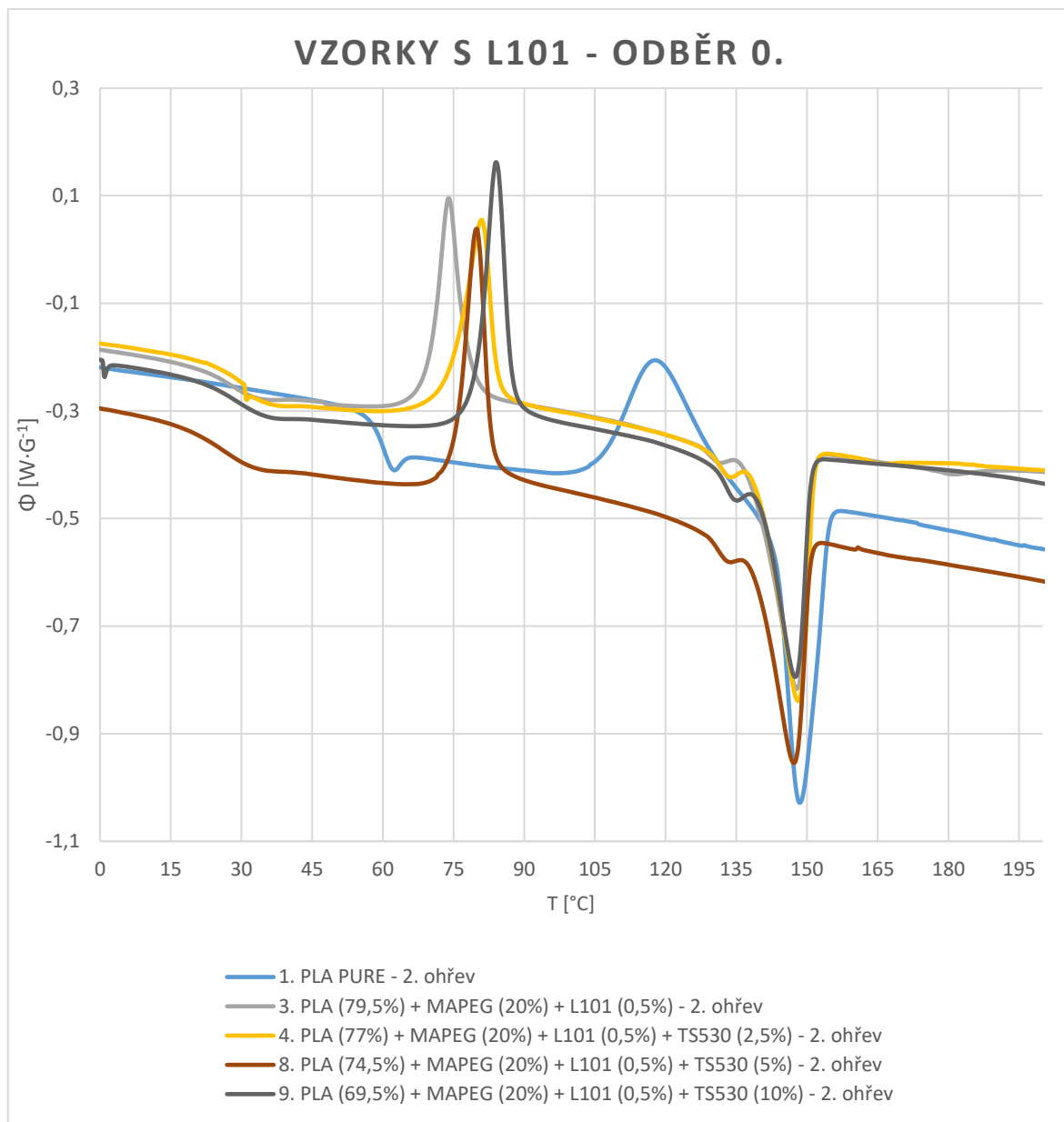
- Porovnání postupných odběrů u jednotlivých vzorků.

Níže jsou uvedeny výsledné DSC grafy všech měřených vzorků. Grafy vždy obsahují křivky pouze jednoho vzorku, který byl vystavován UV záření v přístroji QUV Accelerated Weathering Tester po dobu 4 týdnů. Odběr 0 značí vzorek, který nebyl tomuto záření nijak vystavován, a slouží jako srovnávací. Odběry 1-4 byly uskutečňovány vždy po 1 týdnu.

- Porovnání vzorků dle odběrů po působení UV záření.

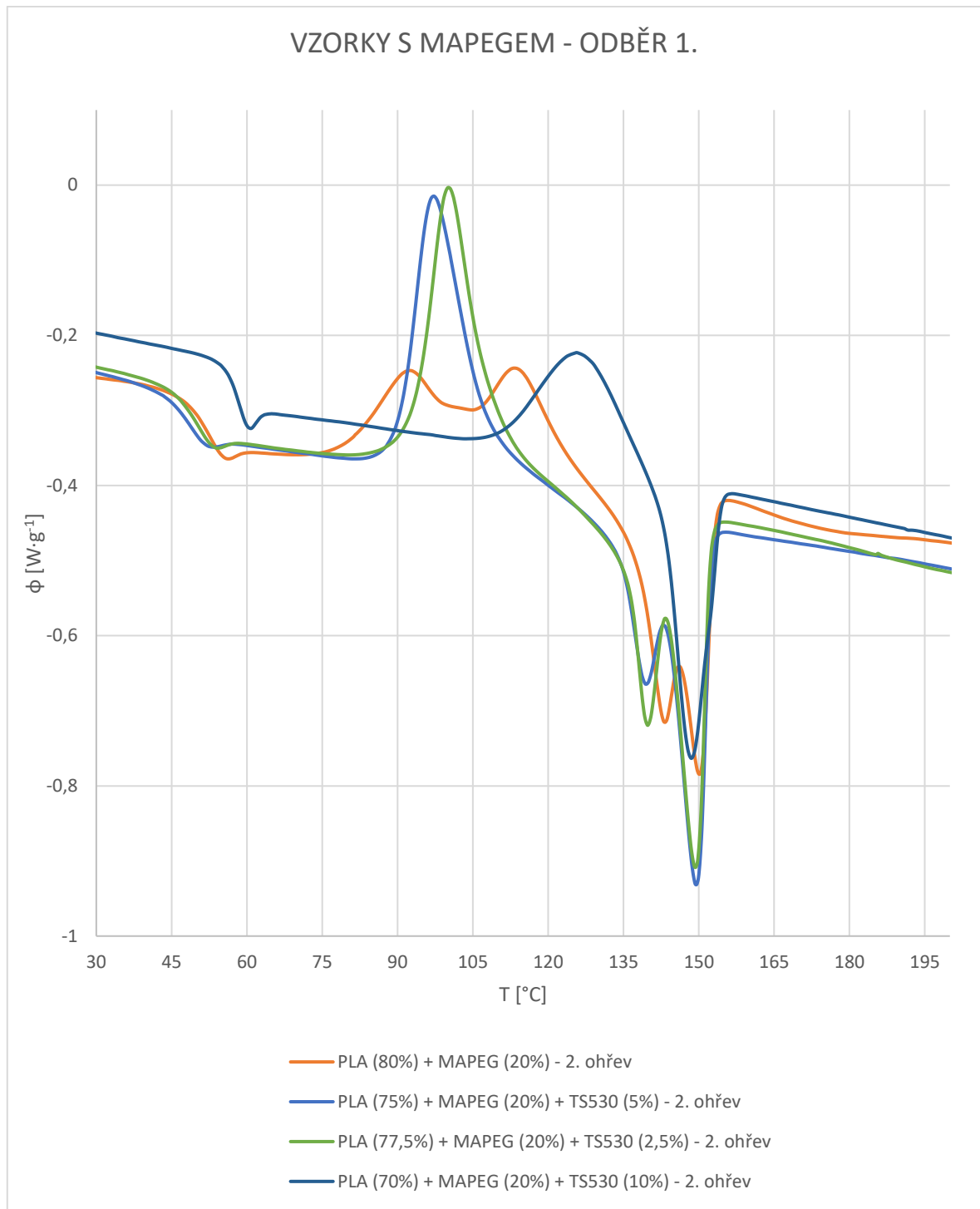


Graf 1. DSC graf směsí s MAPEGem z UV Odběru 0. v porovnání s čistým PLA.

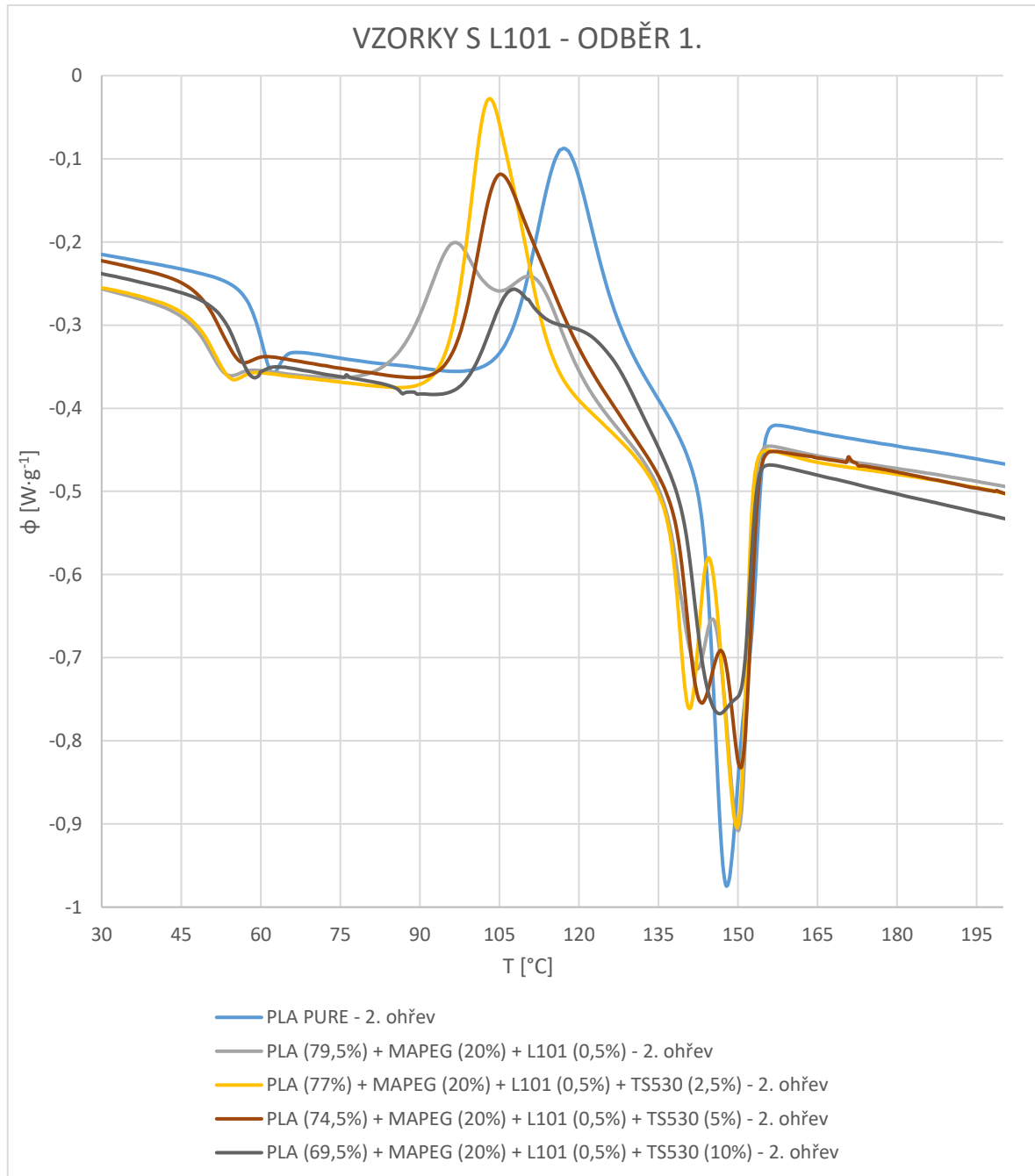


Graf 2. DSC graf směsí s L101 z UV Odběru 0. v porovnání s čistým PLA.

Z Grafu 1. a 2. lze jasně vyčíst, že nejvyšší hodnoty T_g zde dosahuje čisté PLA. Teplota T_g čistého PLA se zde pohybuje okolo 60 °C, zatímco u vzorků obsahující plniva, se teplota T_g pohybuje okolo 30 °C. Teplota studené krystalizace, T_{cc} , je taktéž zřetelně nejvyšší u čistého PLA. Lze si také všimnout, že T_{cc} se u vzorků obsahujících L101 mírně posunula k vyšším teplotám. Teplota tání, T_m , se u všech vzorků skoro neliší.

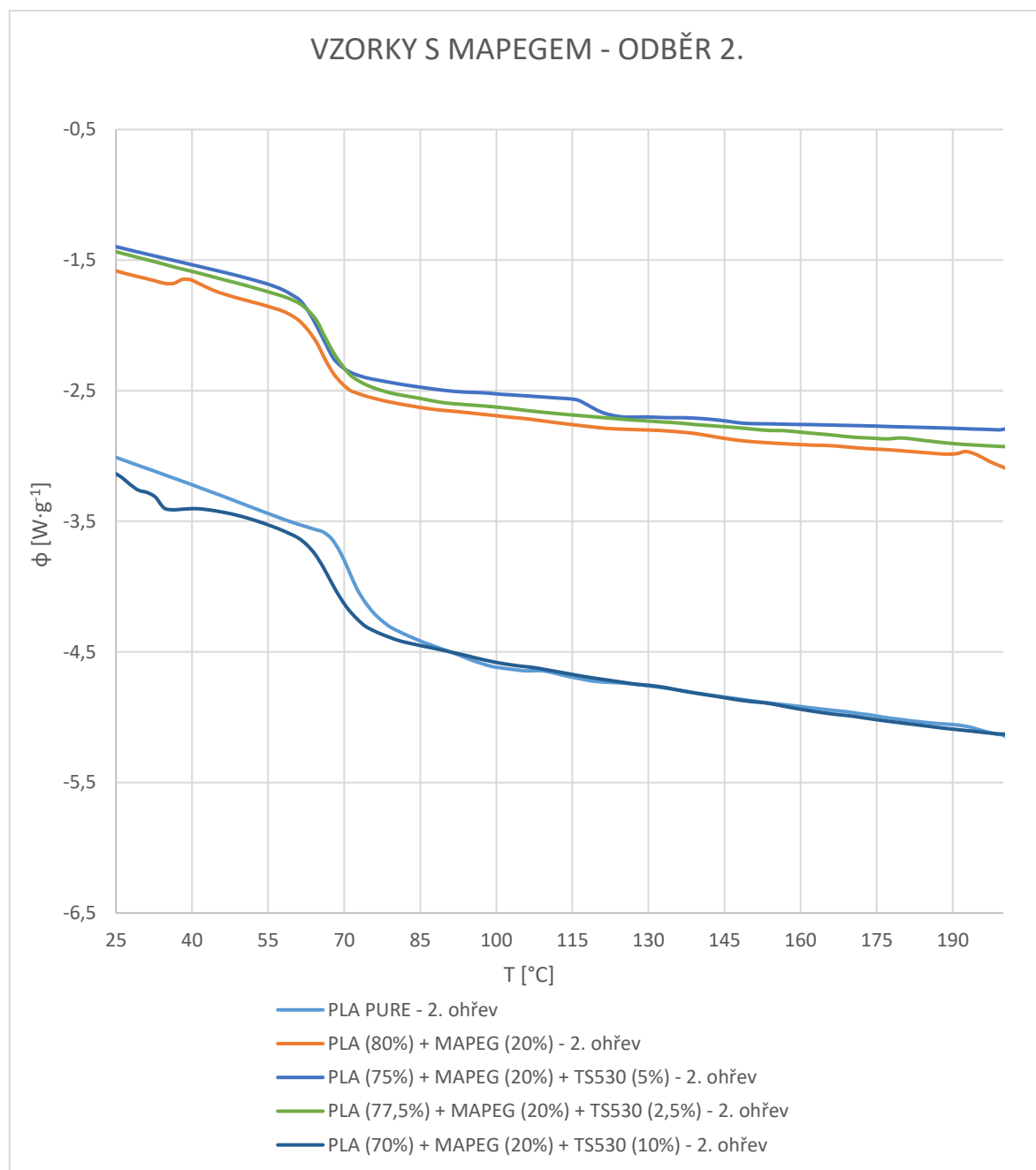


Graf 3. DSC graf směsí s MAPEGem z UV Odběru 1. v porovnání s čistým PLA.

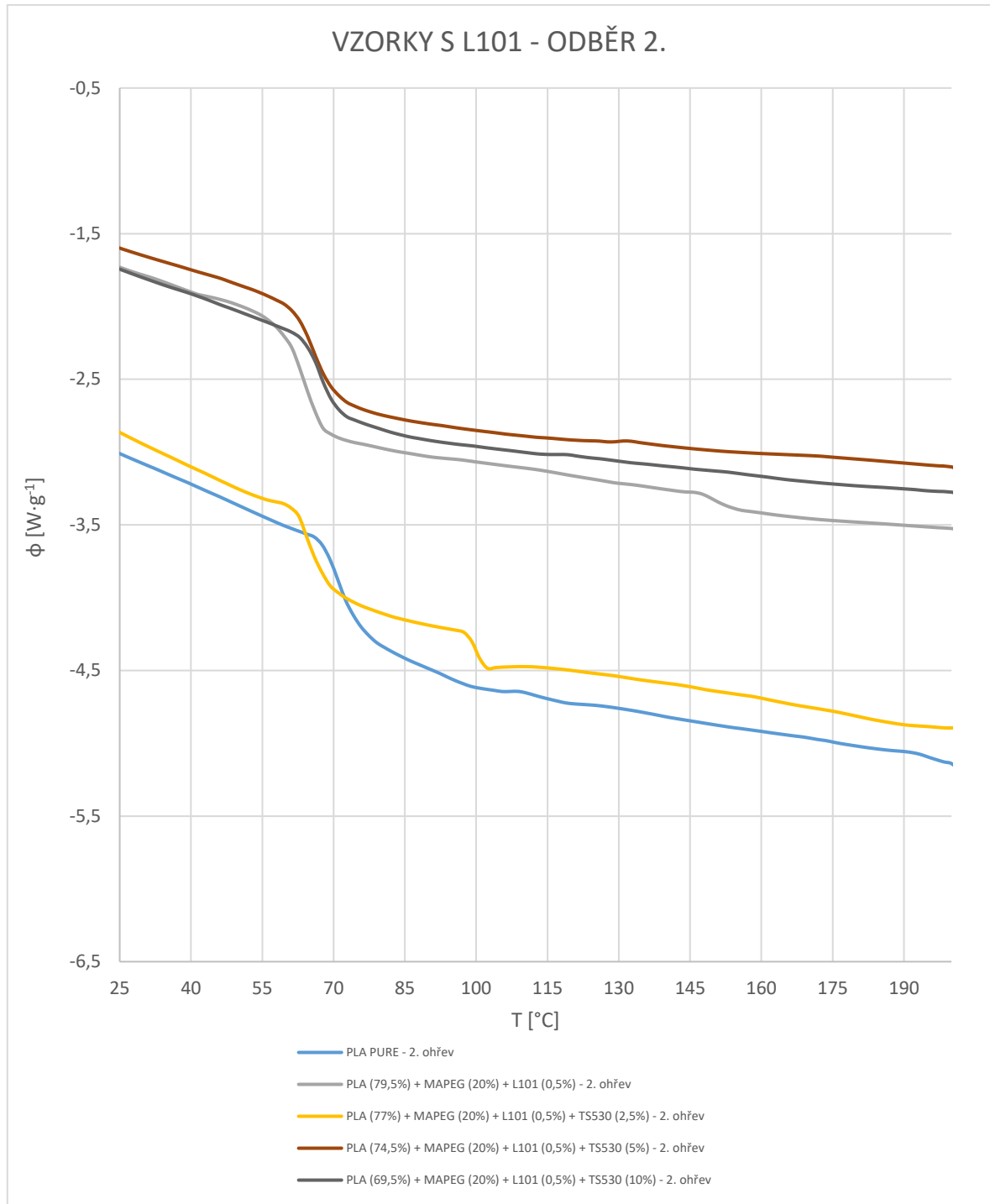


Graf 4. DSC graf směsí s L101 z UV Odběru 1. v porovnání s čistým PLA.

V Grafu 3. a 4., znázorňující 1. odběr, lze vidět posun T_g k nižším teplotám. Nejvyšší hodnoty T_g u vzorků s MAPEGem dosahuje vzorek o 10% obsahu TS530, mezi vzorky s L101 je to PLA PURE. Nejvyšší hodnotu T_{cc} mezi vzorky s MAPEGem vykazuje opět vzorek s 10 % TS530, mezi vzorky s L101 opět PLA PURE. Nejvyšší T_m vykazuje směs PLA+MAPEG, u vzorků s L101 potom vzorek s 5 % TS530.

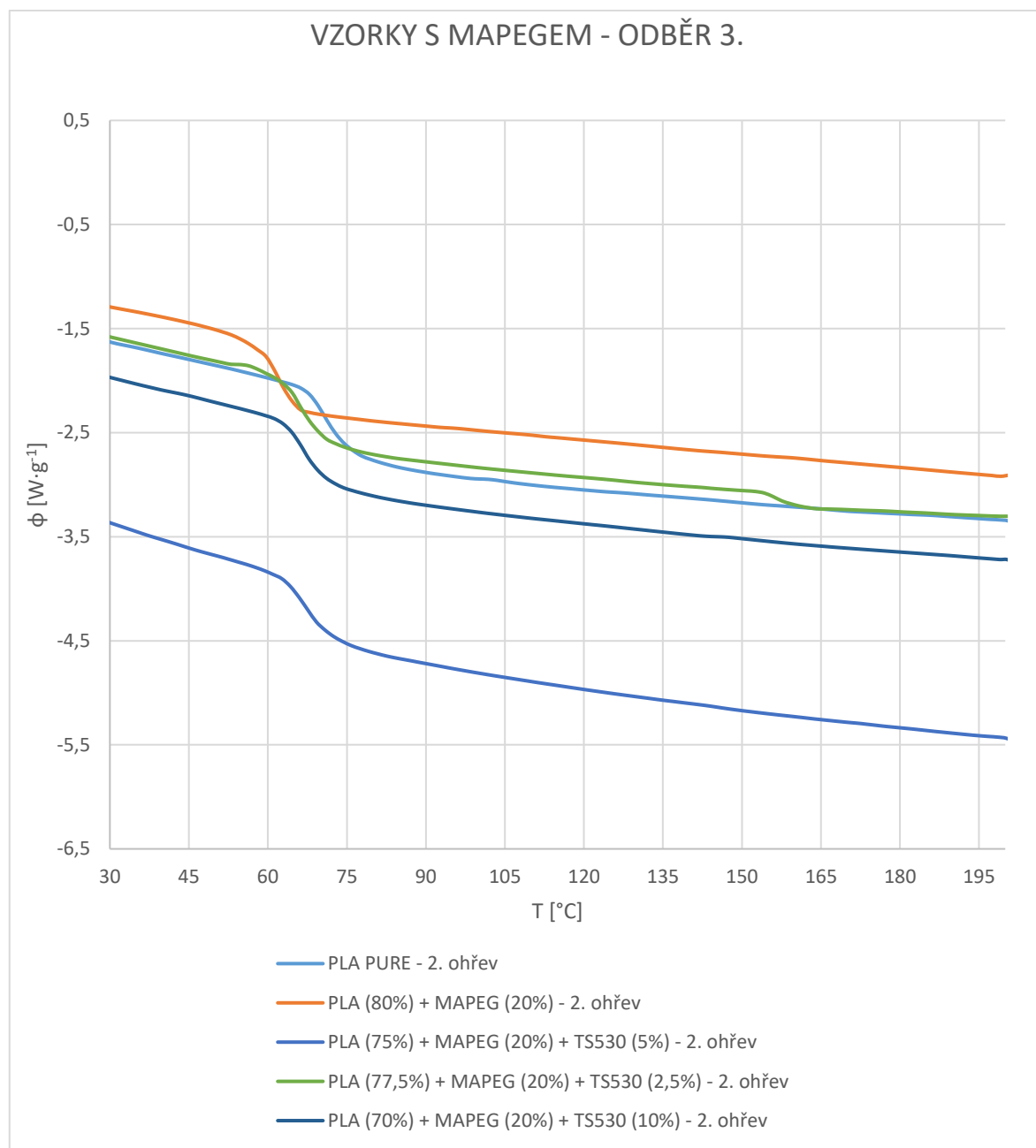


Graf 5. DSC graf směsí s MAPEGem z UV Odběru 2. v porovnání s čistým PLA.



Graf 6. DSC graf směsí s L101 z UV Odběru 2. v porovnání s čistým PLA.

Grafy 5. a 6. udávají, že T_g se u všech měřených vzorků příliš neliší, avšak nastal posun oproti Odběru 1. opět směrem k vyšším teplotám. Naopak hodnoty T_m a T_{cc} nebyly vůbec vykresleny. Malý pík v druhé polovině křivek lze brát jako náznak vykreslení T_m . Toto může být způsobeno velkým nadegradováním vzorků.

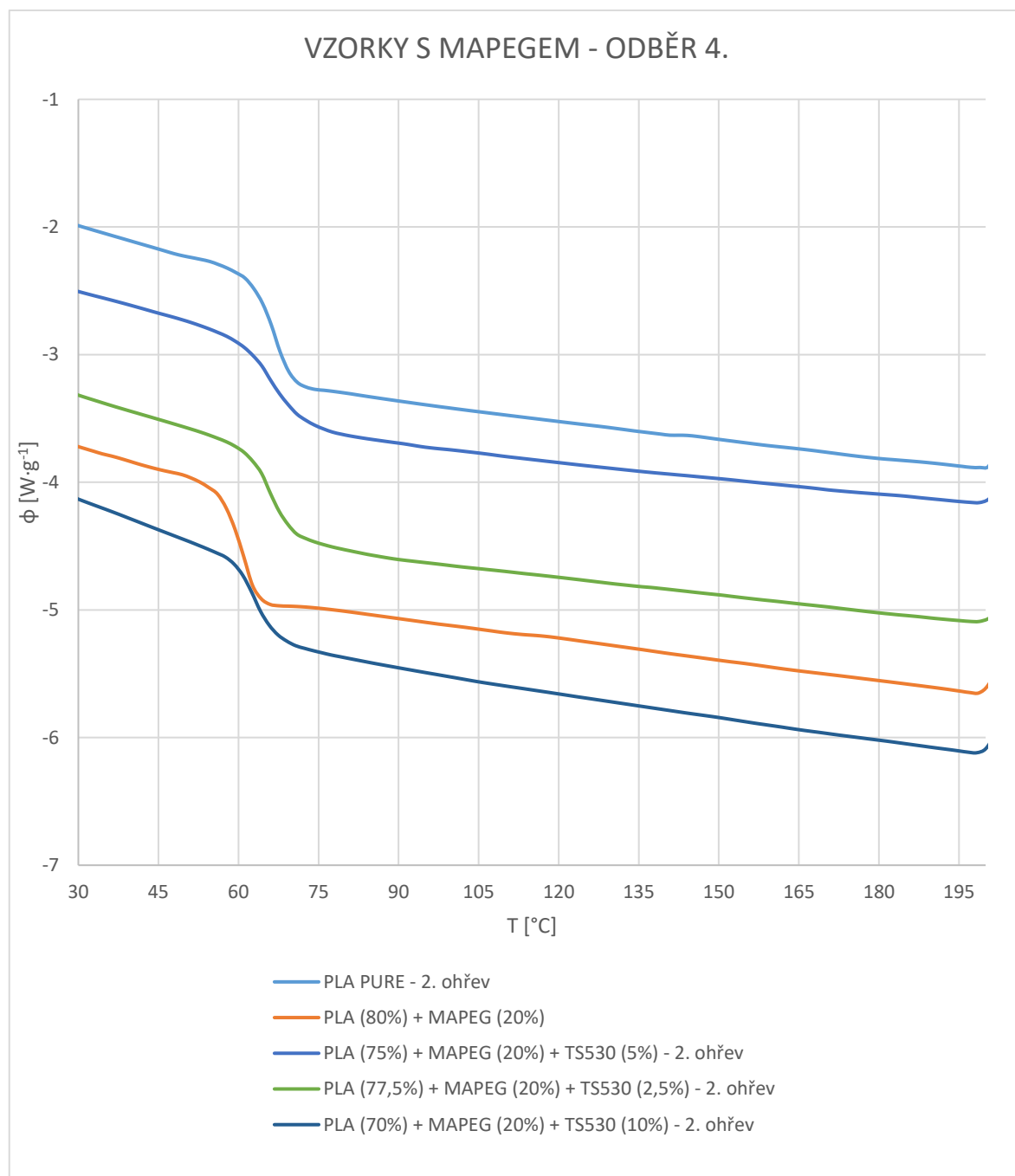


Graf 7. DSC graf směsí s MAPEGem z UV Odběru 3. v porovnání s čistým PLA.

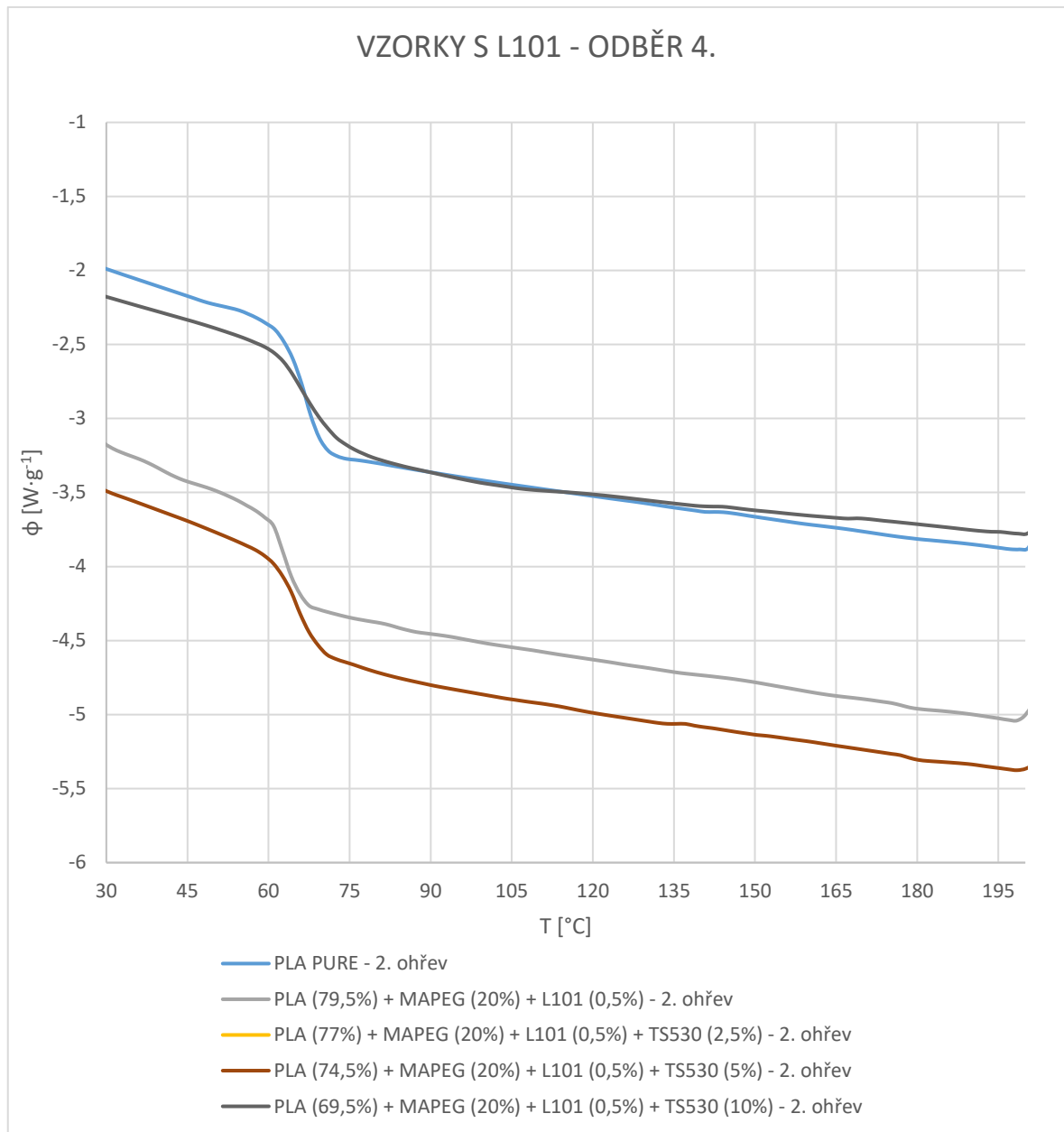


Graf 8. DSC graf směsí s L101 z UV Odběru 3. v porovnání s čistým PLA.

Grafy 7. a 8. jsou velice podobné Grafům 5. a 6. Hodnoty T_g se drží v podobných hodnotách, a nedošlo ani k žádnému tepelnému posunu. V tomto případě se jedná o třetí odběr, tedy odběr vzorků vystavených UV záření po dobu 3 týdnů. Jak lze vidět, v grafu jsou u některých vzorků stále náznaky T_m . V porovnání s předchozím grafem si lze všimnout, že nastal jejich zřetelný tepelný posun směrem nahoru. Jedná se o vzorky s přidáním 0,5% L101 a 2,5% TS530.



Graf 9. DSC graf směsí s MAPEGem z UV Odběru 4. v porovnání s čistým PLA.

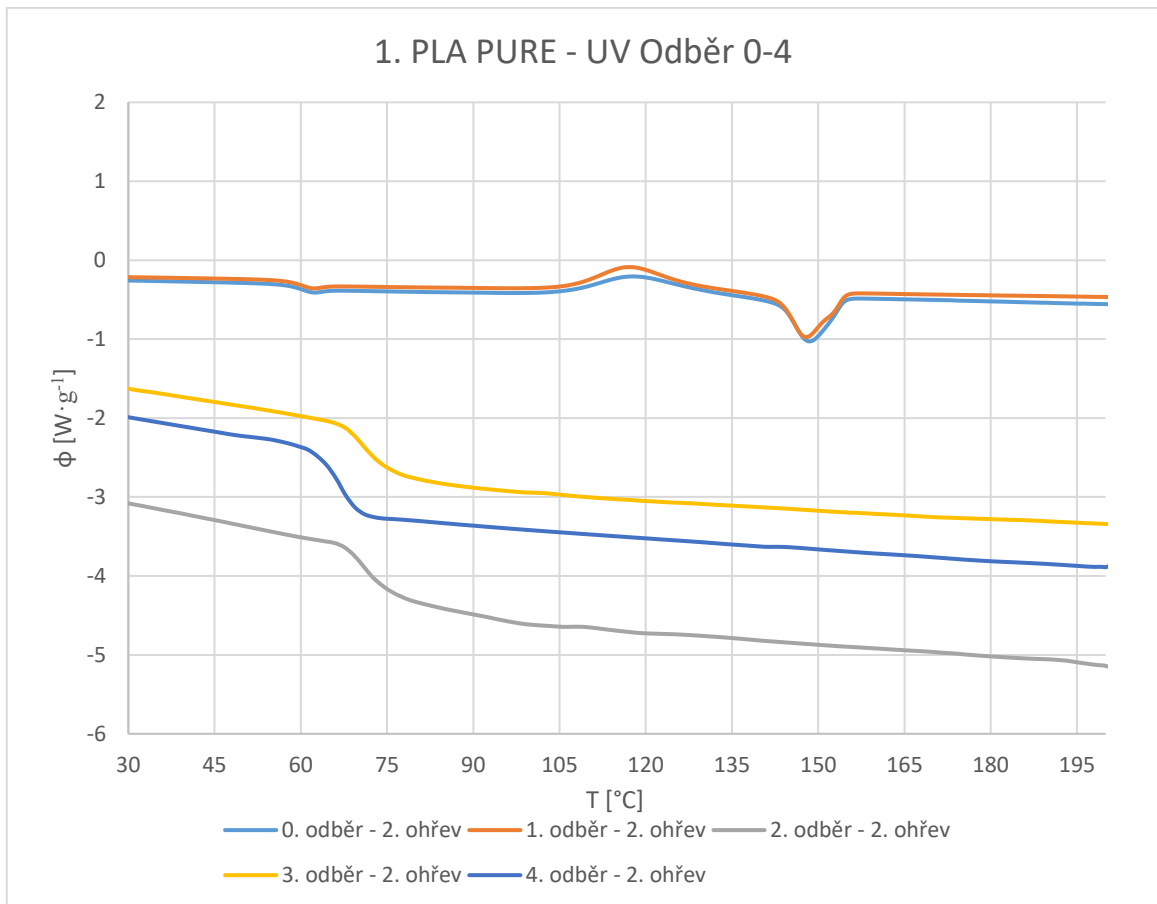


Graf 10. DSC graf směsí s L101 z UV Odběru 4. v porovnání s čistým PLA.

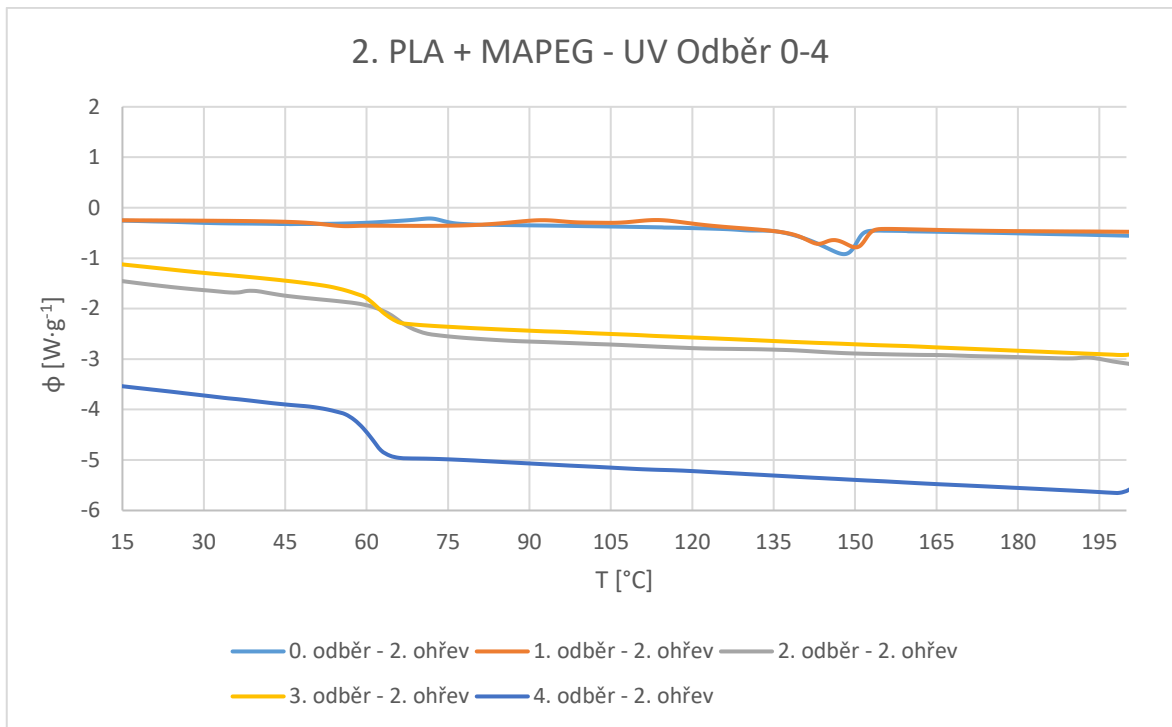
Grafy 9. a 10. popisují směsi z Odběru 4. V porovnání s Grafy 7. a 8. došlo k mírnému tepelnému poklesu T_g . V tomto případě již v grafech není vykreslen žádný náznak píku T_m .

- Porovnání postupných odběrů u jednotlivých vzorků.

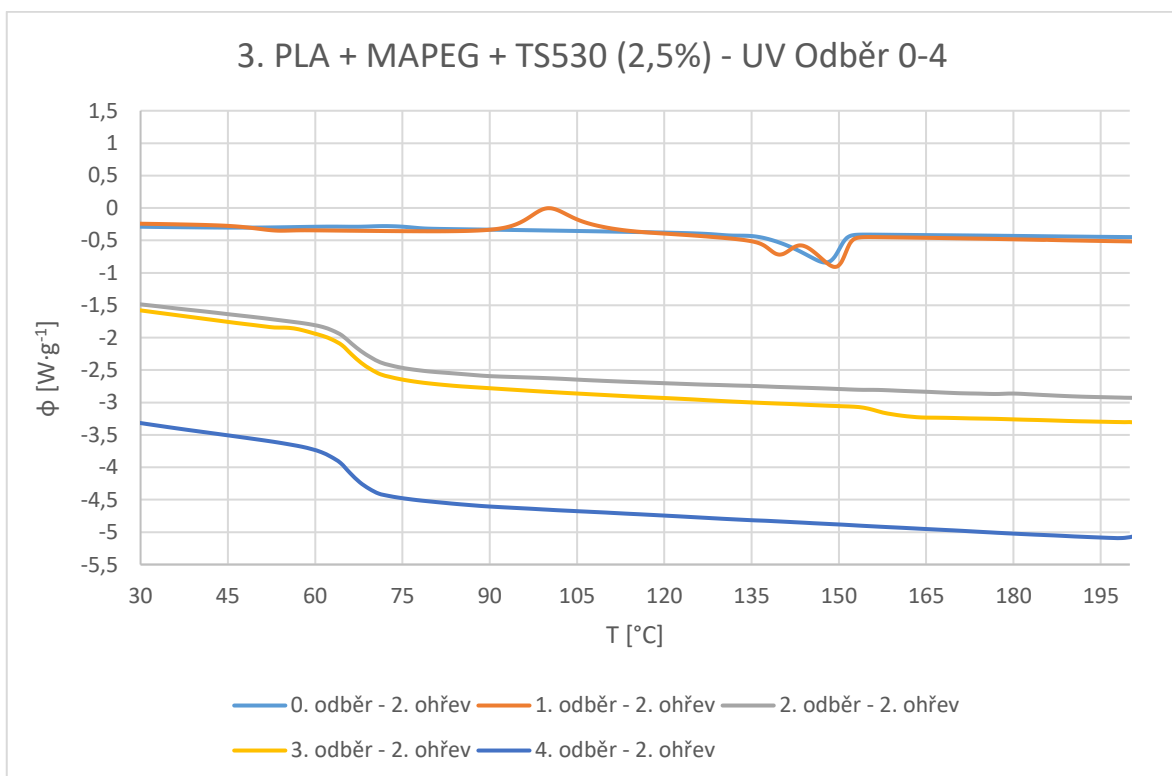
Grafy níže zobrazují křivky odběrů každé směsi. Na těchto grafech lze vidět, jak se posunovaly hodnoty T_g , T_{cc} a T_m v závislosti na odběru.



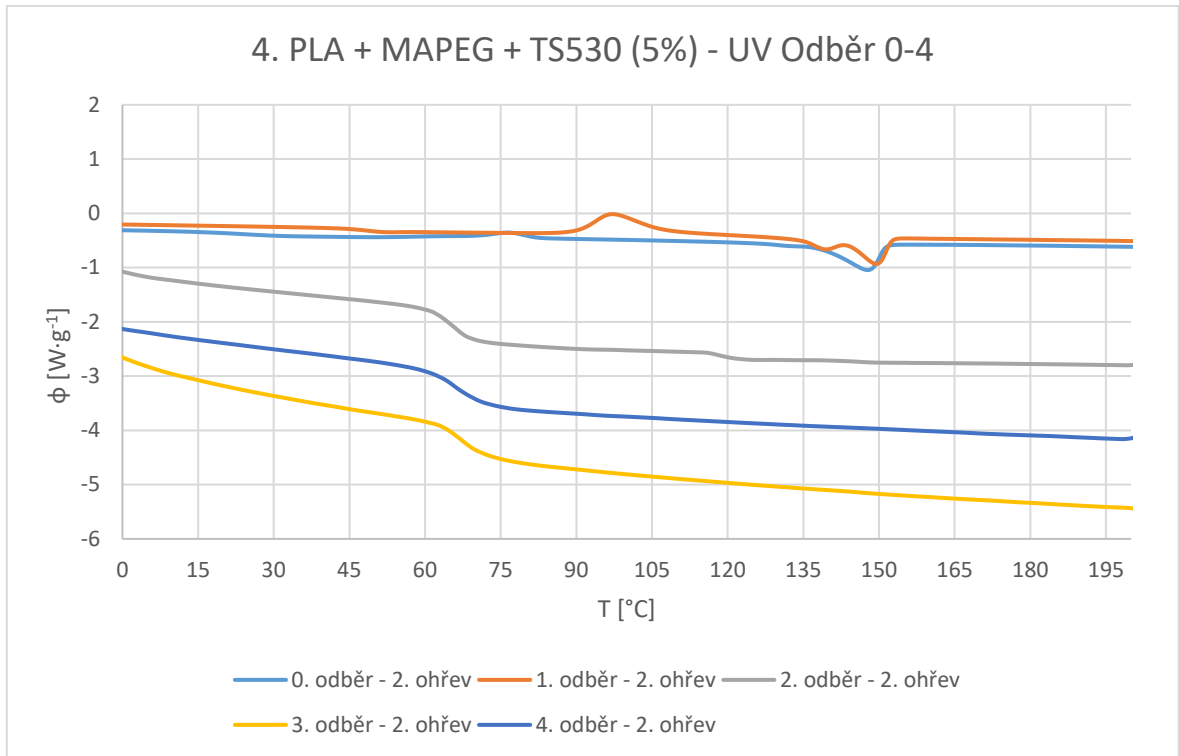
Graf 11. UV degradace: PLA PURE.



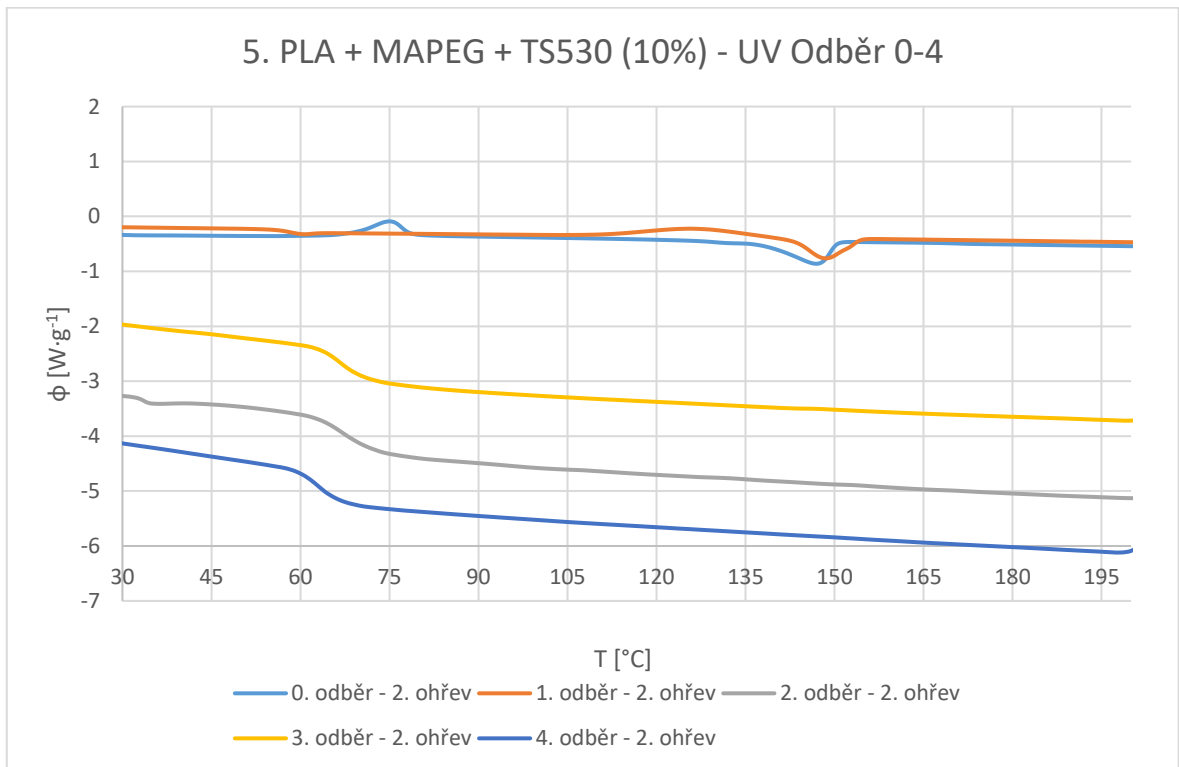
Graf 12. UV degradace: PLA + MAPEG.



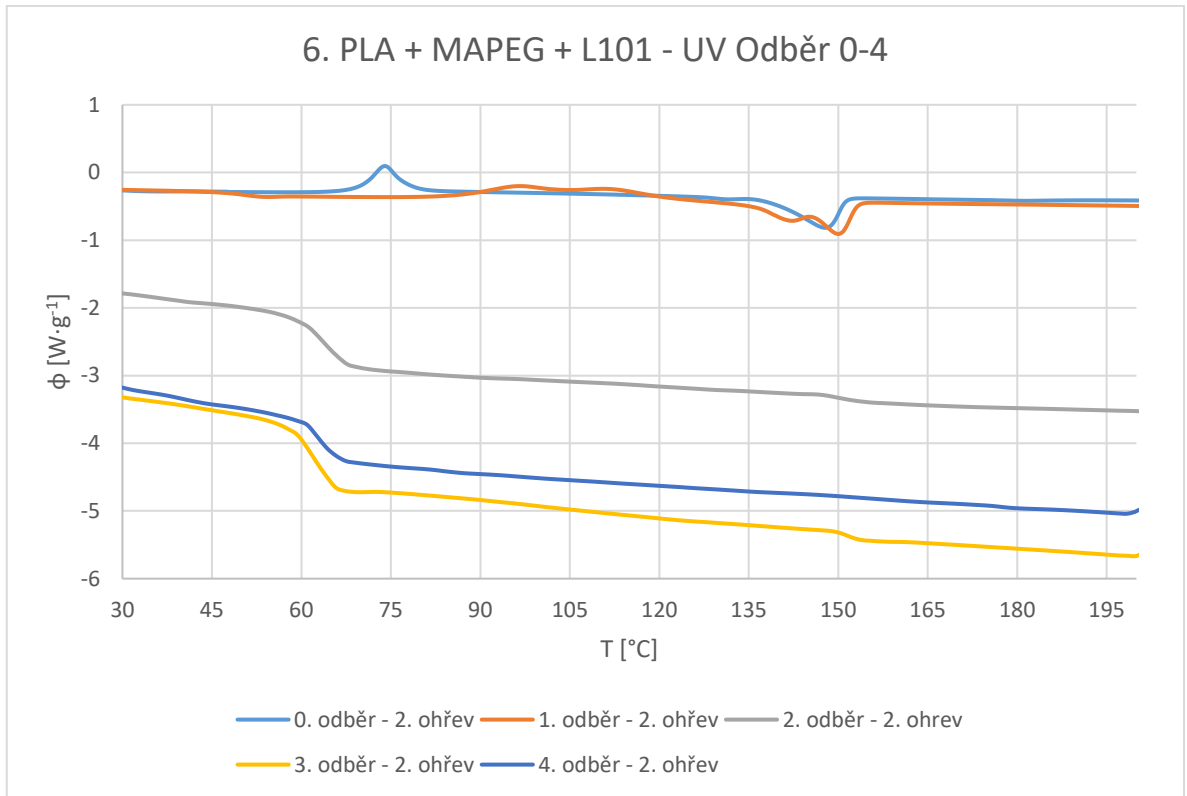
Graf 13. UV degradace: PLA + MAPEG + 2,5% TS530.



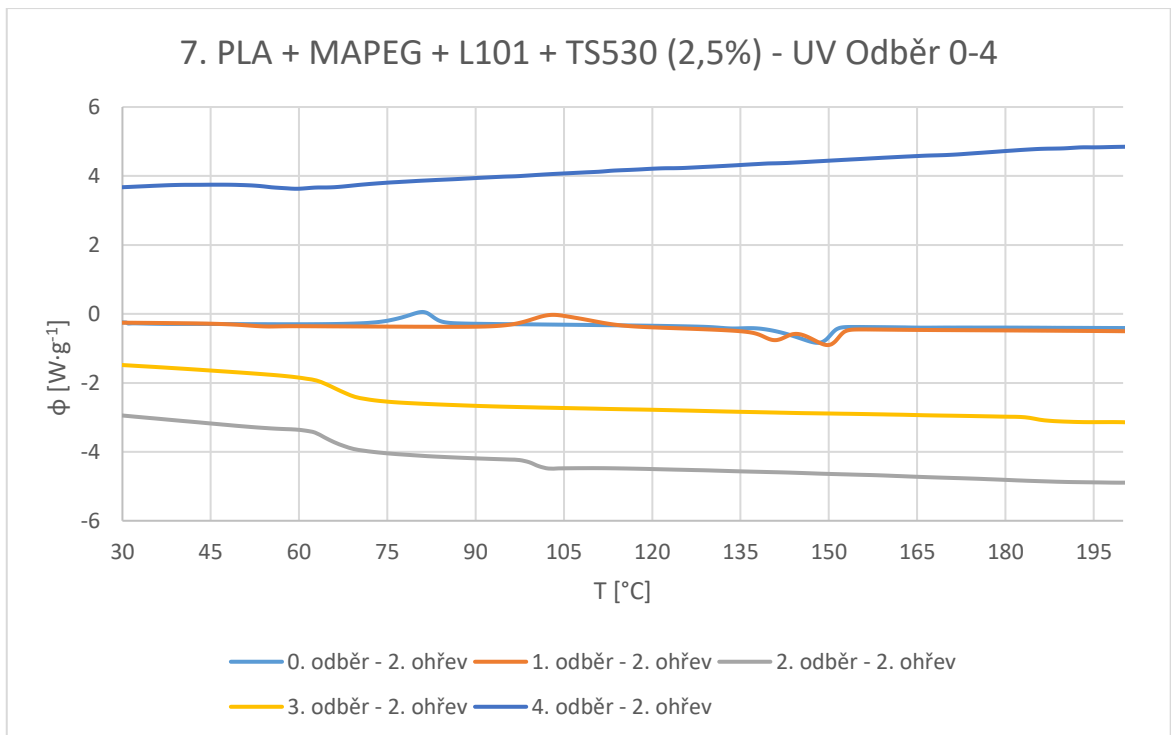
Graf 14. UV degradace: PLA + MAPEG + 5% TS530.



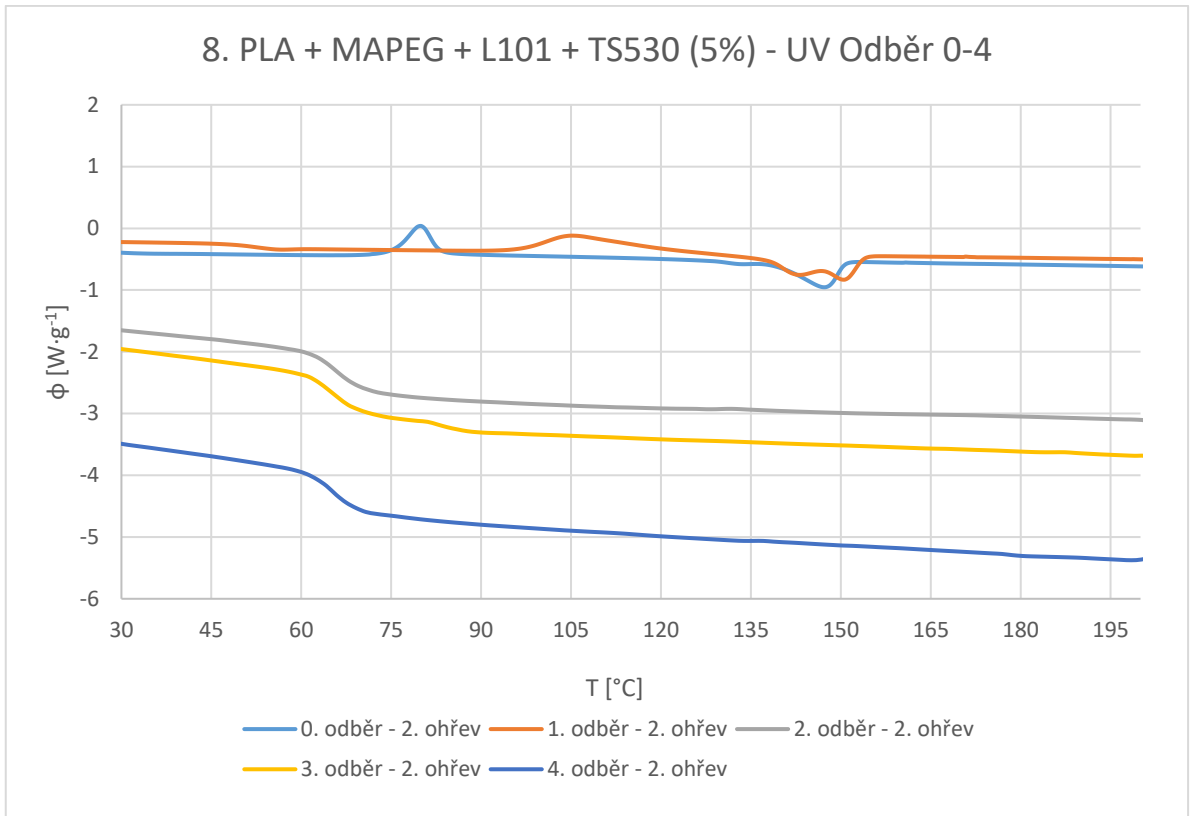
Graf 15. UV degradace: PLA + MAPEG + 10% TS530.



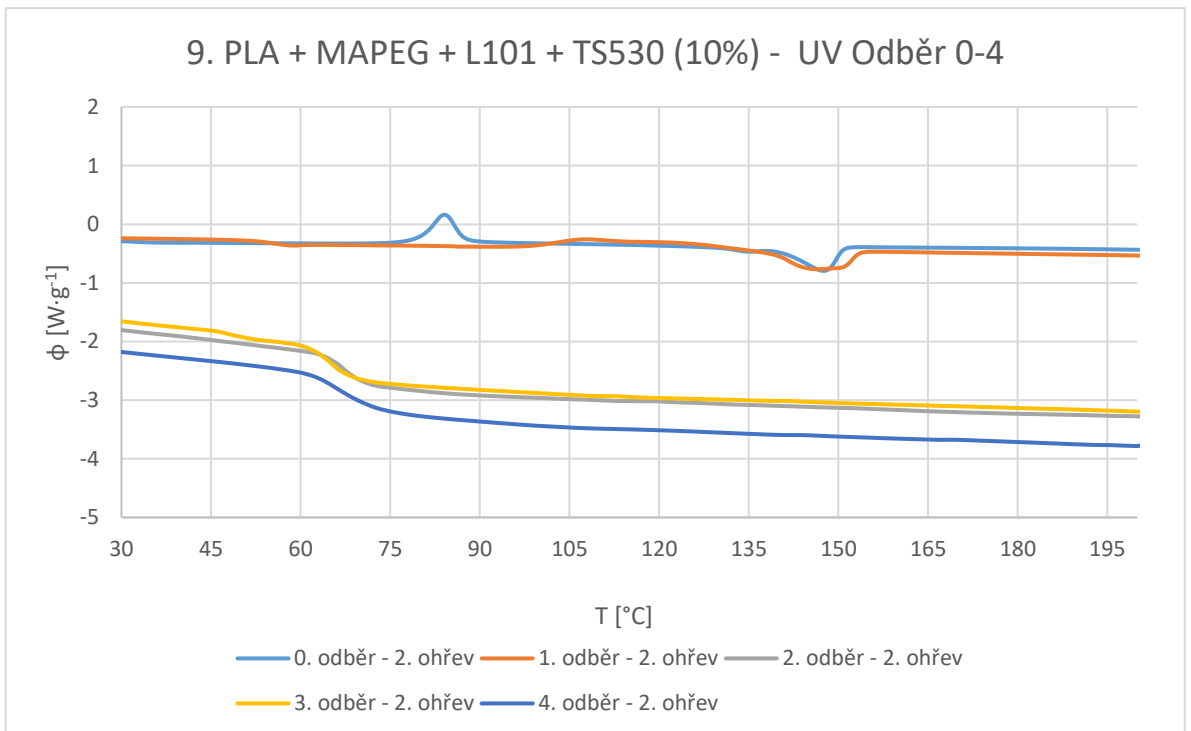
Graf 16. UV degradace: PLA + MAPEG + L101.



Graf 17. UV degradace: PLA + MAPEG + L101 + TS530 (2,5%).



Graf 18. UV degradace: PLA + MAPEG + L101 + TS530 (5%).



Graf 19. UV degradace: PLA + MAPEG + L101 + TS530 (10%).

Tabulka 6. Hodnoty důležitých parametrů 0. odběrů pro UV a BIO odběry.

Směs	UV a BIO Odběr 0.				
	T _g [°C]	T _{cc} [°C]	Kryst. [%]	T _m [°C]	Kryst. [%]
1) PLA PURE	62,10	117,95	21,18	148,42	27,53
2) PLA + MAPEG	32,65	71,79	7,95	139,43	15,51
3) PLA + MAPEG + TS530 (2,5%)	33,28	74,02	15,26	139,60	13,84
4) PLA + MAPEG + TS530 (5%)	31,45	81,01	17,08	140,94	15,77
5) PLA + MAPEG + TS530 (10%)	31,03	76,60	8,14	147,74	30,90
6) PLA + MAPEG + L101 (0,5%)	21,26	72,44	5,21	147,62	27,68
7) PLA + MAPEG + L101 + TS530 (2,5%)	31,12	74,98	14,81	146,79	24,54
8) PLA + MAPEG + L101 + TS530 (5%)	32,44	79,84	19,00	140,49	14,48
9) PLA + MAPEG + L101 + TS530 (10%)	34,91	84,04	18,42	141,25	15,49

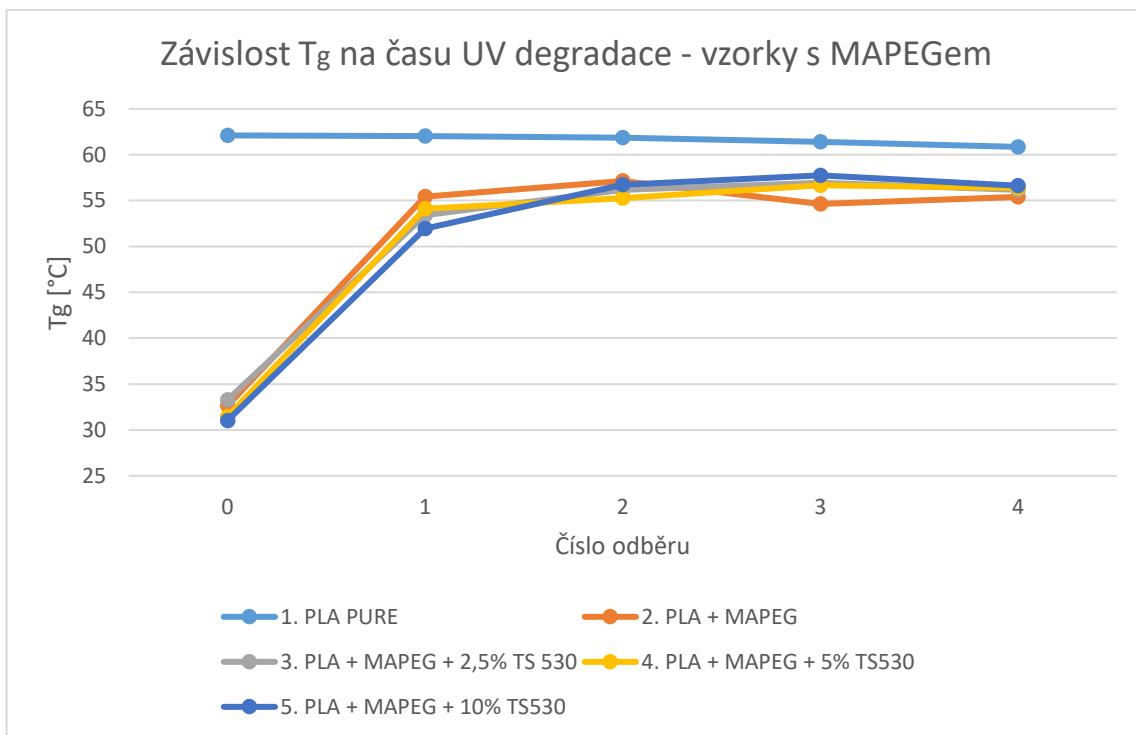
V Tabulce 6. jsou vypsány teploty skelných přechodů, studené krystalizace a teploty tání vzorků z 0. odběru, tj. odběru, který nebyl podroben žádné degradaci. Tyto hodnoty slouží jako srovnávací (referenční) pro hodnoty z Tabulky 7., 8. a 9.

Tabulka 7. Hodnoty důležitých parametrů 1. a 2. Odběru.

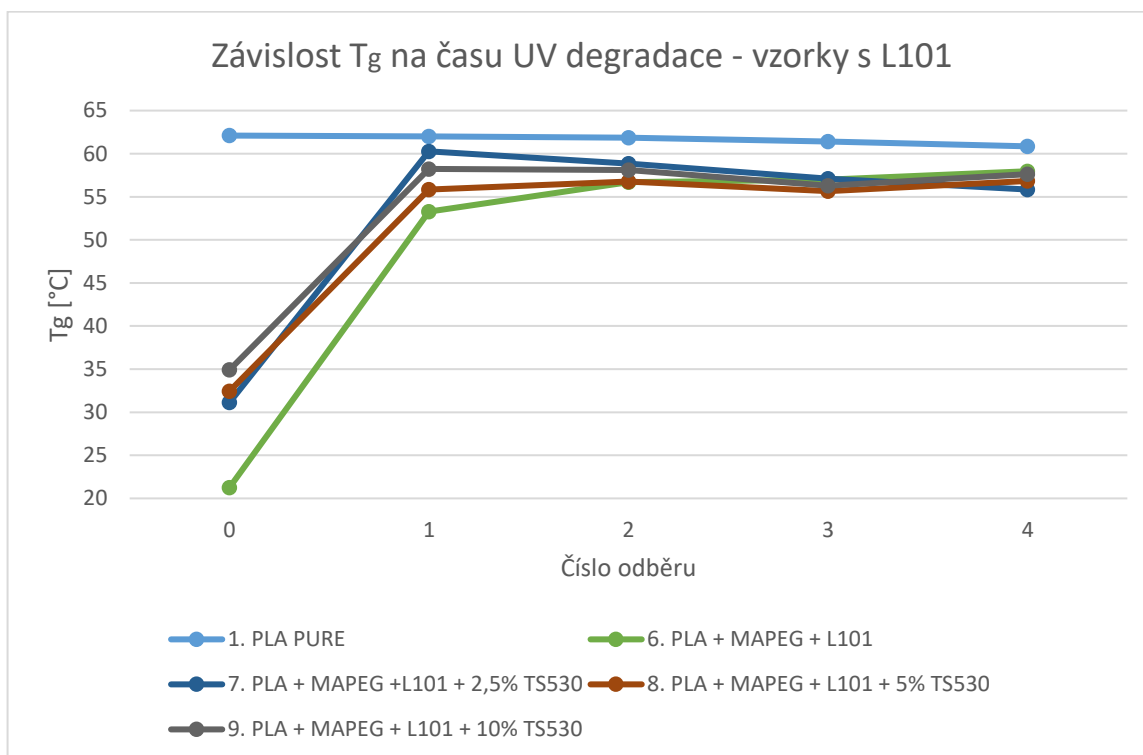
Č. vz.	UV Odběr 1.					UV Odběr 2.				
	T _g [°C]	T _{cc} [°C]	Kryst. [%]	T _m [°C]	Kryst. [%]	T _g [°C]	T _{cc} [°C]	Kryst. [%]	T _m [°C]	Kryst. [%]
1.	62,02	117,15	28,66	147,93	26,60	61,85	120,43	31,58	148,32	29,56
2.	55,44	113,11	7,85	146,64	22,91	57,13	108,79	21,92	145,64	20,78
3.	53,41	103,69	22,39	146,18	20,13	56,18	111,12	17,21	145,89	19,15
4.	54,12	103,16	31,98	145,29	20,39	55,25	108,20	19,75	145,61	23,76
5.	51,93	97,16	25,53	144,47	21,68	56,74	110,72	16,13	149,51	7,50
6.	53,26	100,17	28,35	144,54	21,42	56,7	121,30	19,02	147,35	11,74
7.	60,27	125,62	13,15	148,49	17,91	58,84	111,24	11,56	147,49	16,68
8.	55,83	105,31	32,22	146,91	20,49	56,75	117,10	14,07	146,17	10,34
9.	58,23	107,78	20,79	146,32	22,70	58,11	121,77	12,83	114,68	14,12

Tabulka 8. Hodnoty důležitých parametrů 3. a 4. Odběru.

Č. vz.	UV Odběr 3.					UV Odběr 4.				
	T _g [°C]	T _{cc} [°C]	Kryst. [%]	T _m [°C]	Kryst. [%]	T _g [°C]	T _{cc} [°C]	Kryst. [%]	T _m [°C]	Kryst. [%]
1.	61,41	127,60	18,12	149,60	17,91	60,85	125,26	12,68	148,44	19,11
2.	54,64	112,97	23,31	139,16	15,69	55,39	112,77	23,43	138,49	16,28
3.	56,94	121,56	9,23	144,82	7,15	56,16	116,72	9,53	141,80	11,36
4.	56,67	117,46	21,32	145,81	16,09	56,39	118,15	11,72	142,74	9,92
5.	57,75	111,24	21,05	145,1	23,25	56,61	119,76	11,33	144,99	9,75
6.	57,00	122,09	8,89	145,94	8,05	57,96	121,73	8,12	145,85	4,62
7.	57,09	120,92	10,15	143,67	11,06	55,84	116,88	13,13	140,94	15,63
8.	55,64	115,93	15,10	140,25	10,98	56,83	116,07	16,05	143,35	16,68
9.	56,27	118,92	5,75	144,88	5,65	57,61	119,4	4,58	145,00	8,07



Graf 20. Závislost T_g na času UV degradace pro vzorky s MAPEGem.

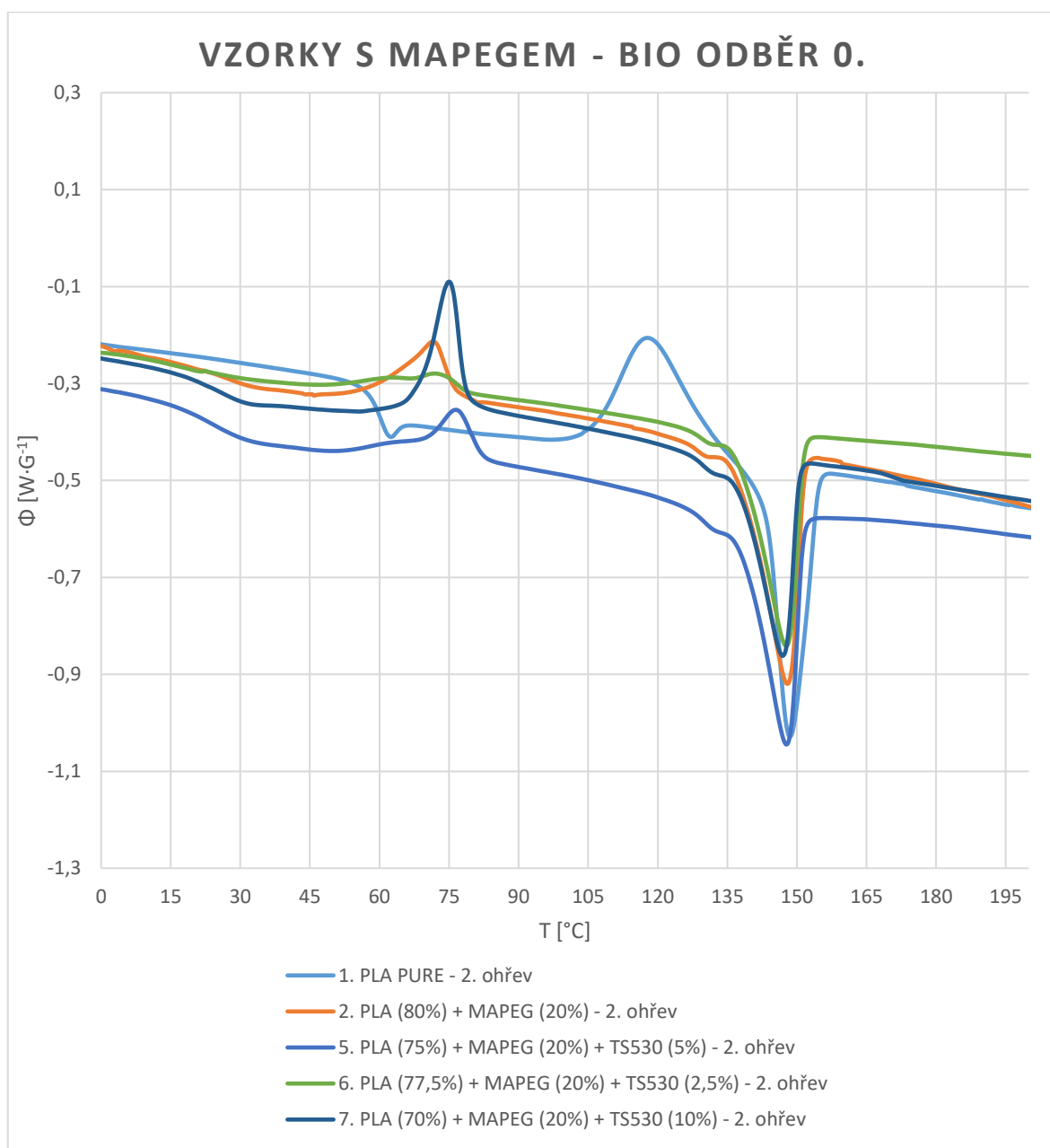


Graf 21. Závislost T_g na času UV degradace pro vzorky s L101.

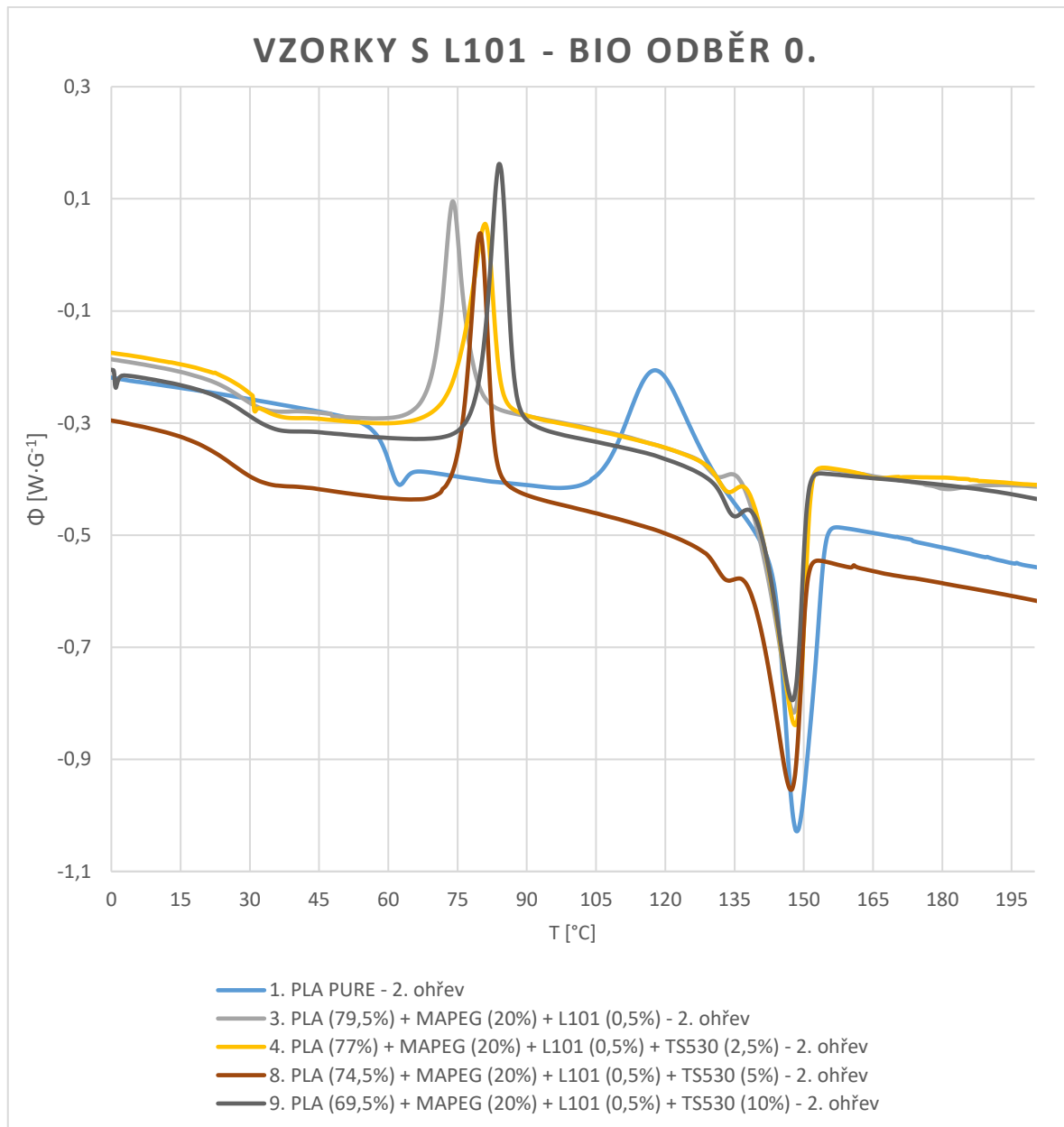
Grafy 20. a 21. jsou grafickým znázorněním hodnot z Tabulky 6., 7. a 8. Jak si lze všimnout, vzorky s plnivem L101 mají u 0. odběru širší škálu teplot T_g oproti vzorkům s MAPEGem, zatímco u 1. odběru dosahují výrazně vyšších teplot T_g . U dalších odběrů jsou teploty T_g všech vzorků přibližně stejné, v rozmezí 55-60 °C.

5.5.2 DSC pro vzorky podrobené biodegradaci

- Porovnání vzorků dle odběrů po působení UV záření.

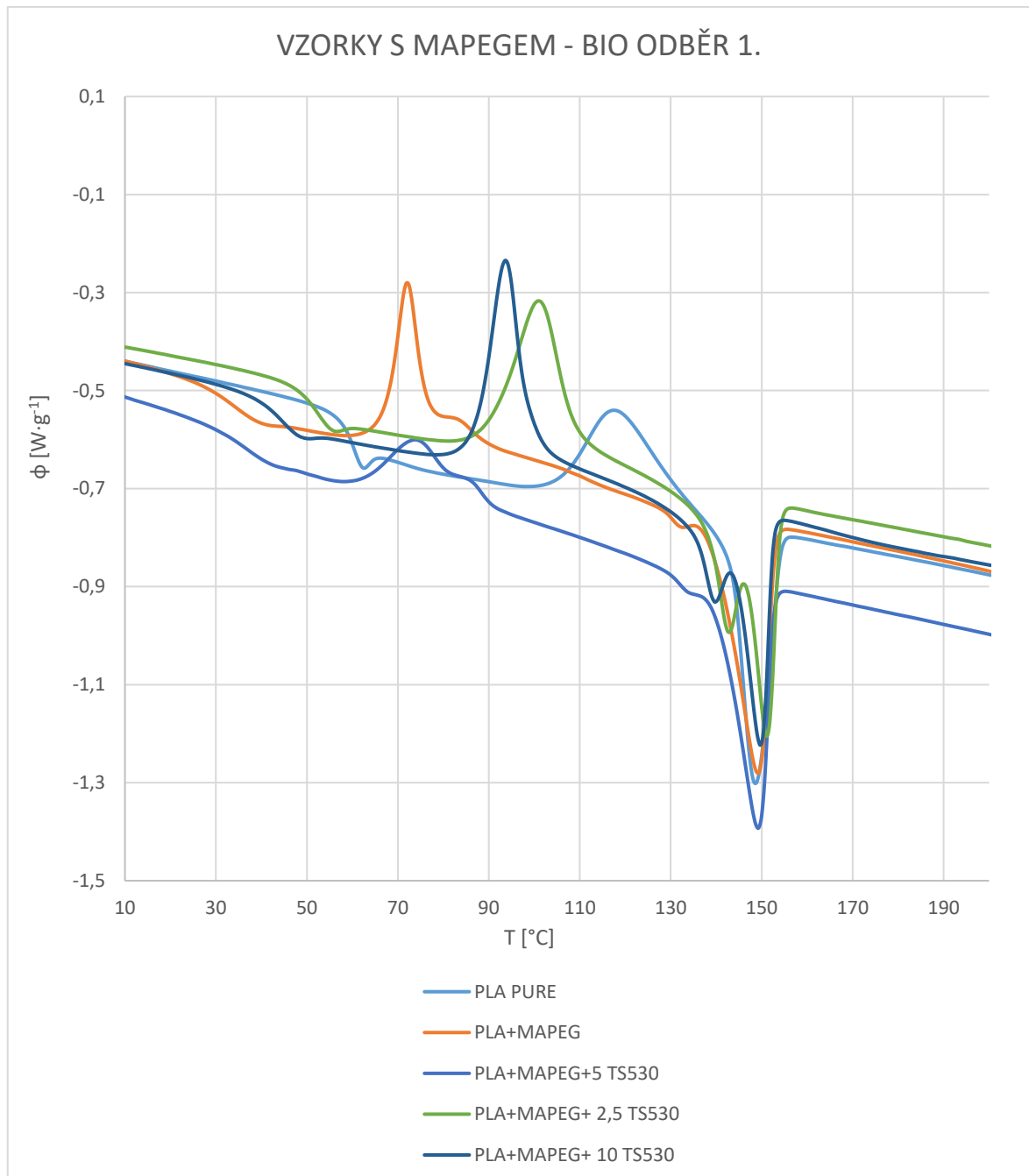


Graf 22. DSC graf směsí s MAPEGem z BIO Odběru 0. v porovnání s čistým PLA.

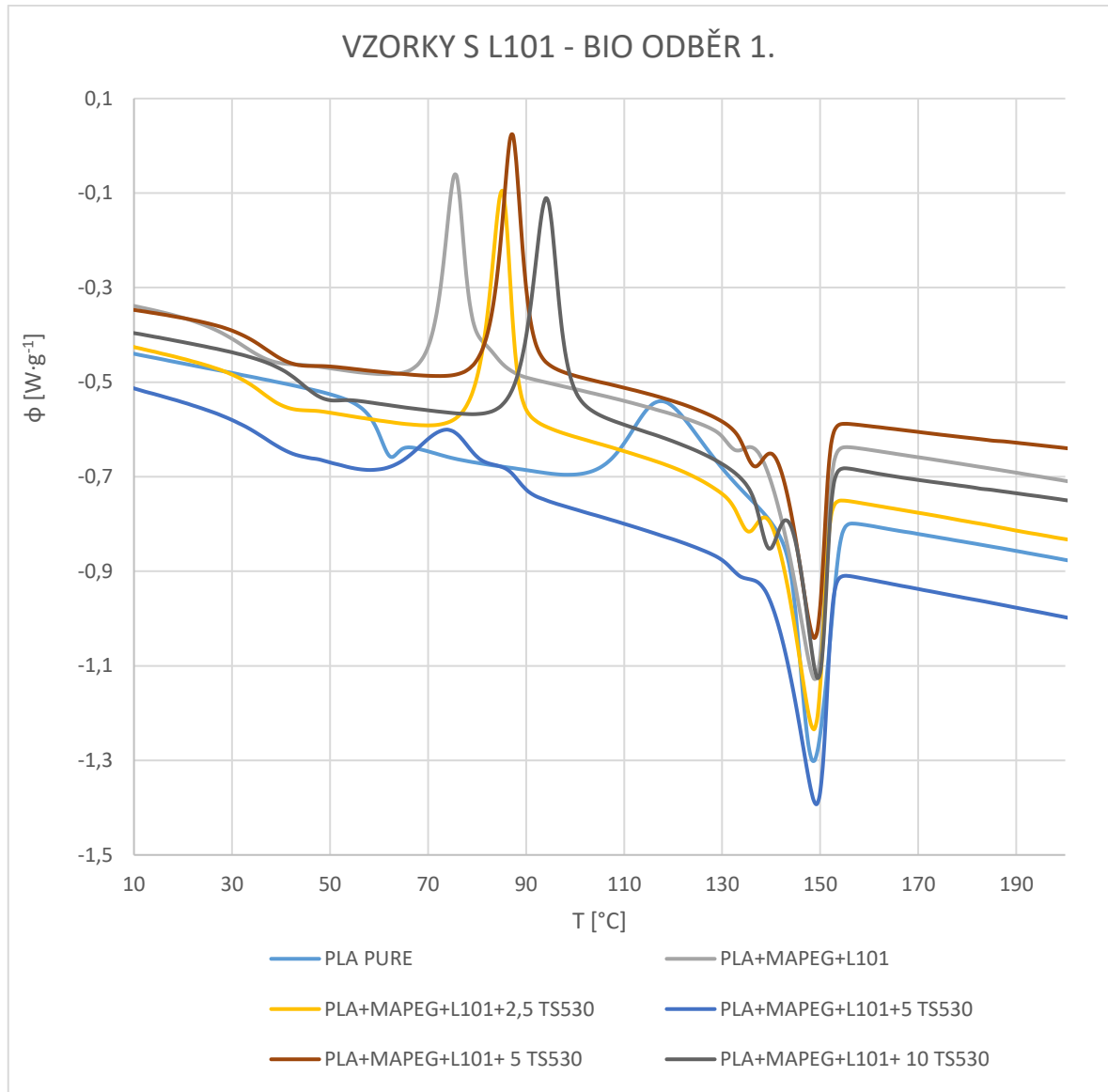


Graf 23. DSC graf směsí s L101 z BIO Odběru 0. v porovnání s čistým PLA.

V Grafu 22 a 23. lze vidět DSC křivky vzorků z 0. Odběru. Jak si lze všimnout, hodnoty T_g a T_{cc} se u vzorků poměrně liší. Nejvyšší hodnoty T_g zde dosahuje čisté PLA. Teploty T_{cc} jsou u vzorků obsahujících L101 oproti vzorkům s MAPEGem vyšší. T_m vzorků se v obou grafem pohybuje okolo 150 °C.

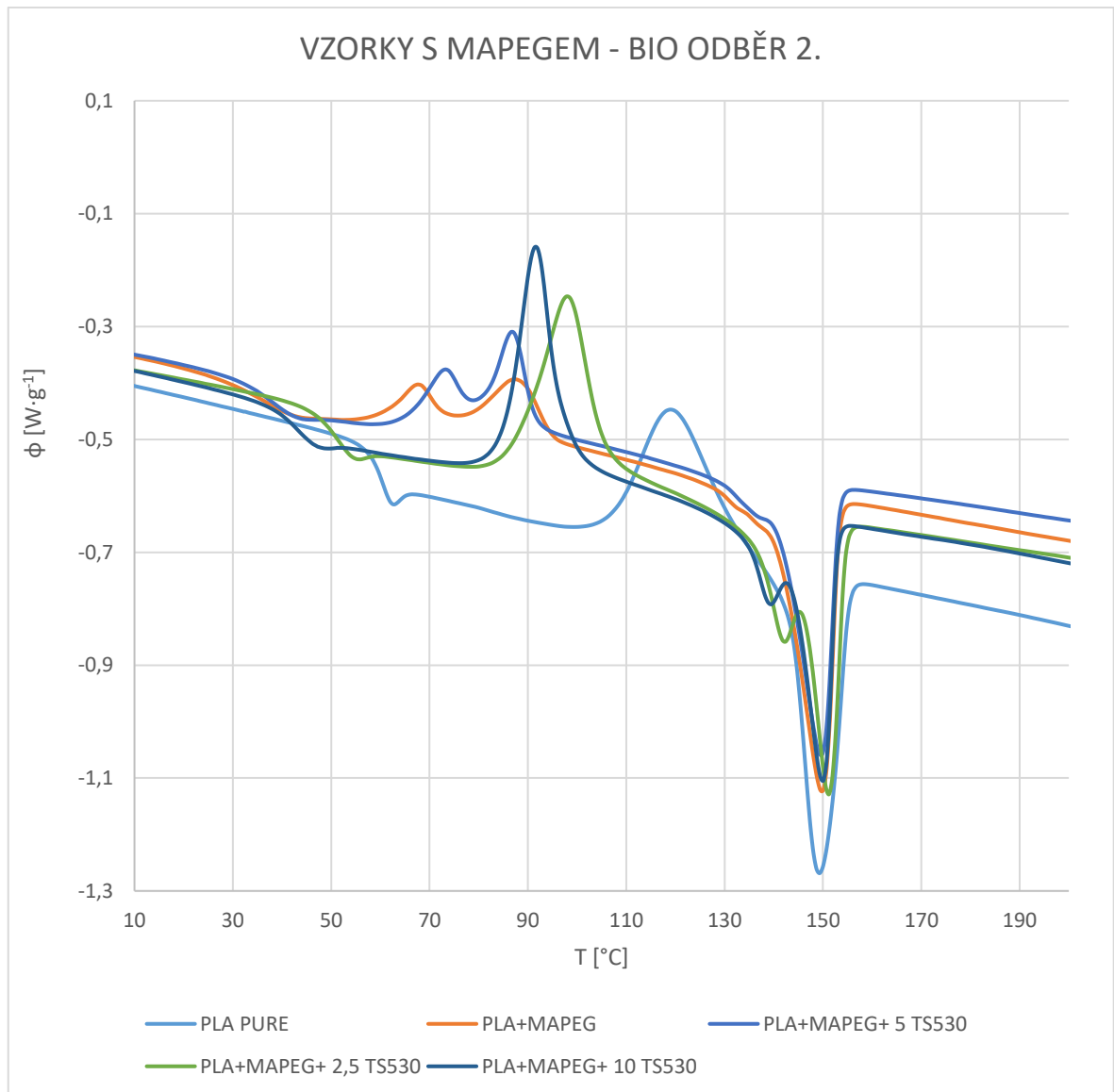


Graf 24. DSC graf směsí s MAPEGem z BIO Odběru 1. v porovnání s čistým PLA.

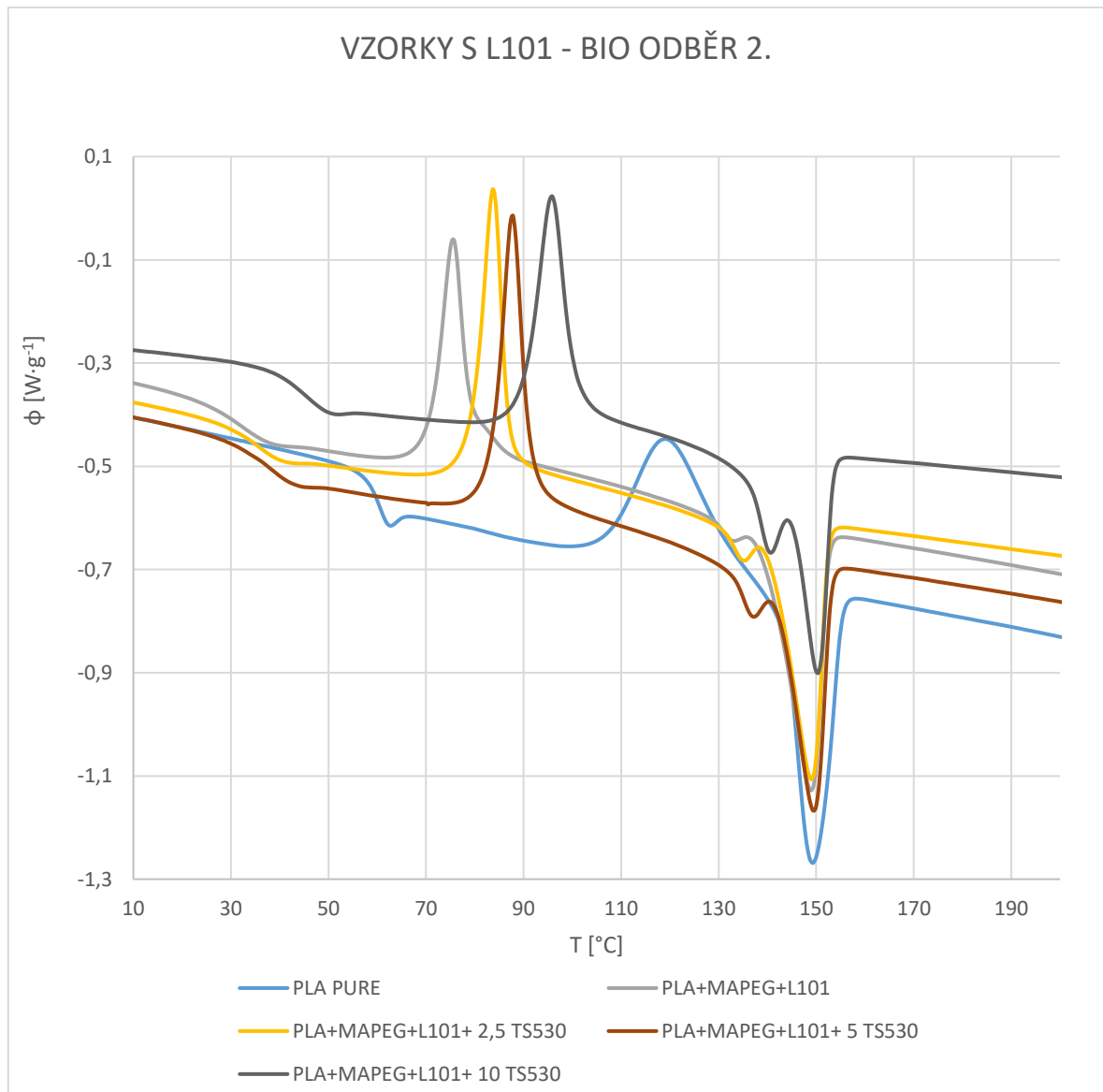


Graf 25. DSC graf směsí s L101 z BIO Odběru 1. v porovnání s čistým PLA.

Při porovnání Grafů 24. a 25. je vidět, že hodnoty T_g se v obou grafech pohybují v rozmezí 30-50 $^{\circ}\text{C}$. Oproti 0. odběru tyto hodnoty vzrostly. Jak si lze všimnout, vzorky s MAPEGem vykazují velmi rozdílné hodnoty (vyskytují se v intervalu cca 50 $^{\circ}\text{C}$). U vzorků obsahujících L101 jsou tyto hodnoty také odlišné, ale pohybují se v menším, cca 30 $^{\circ}\text{C}$ intervalu. Hodnoty T_m jsou u všech vzorků podobné, a oproti Odběru 0. se téměř nezměnily.



Graf 26. DSC graf směsí s MAPEGem z BIO Odběru 2. v porovnání s čistým PLA.

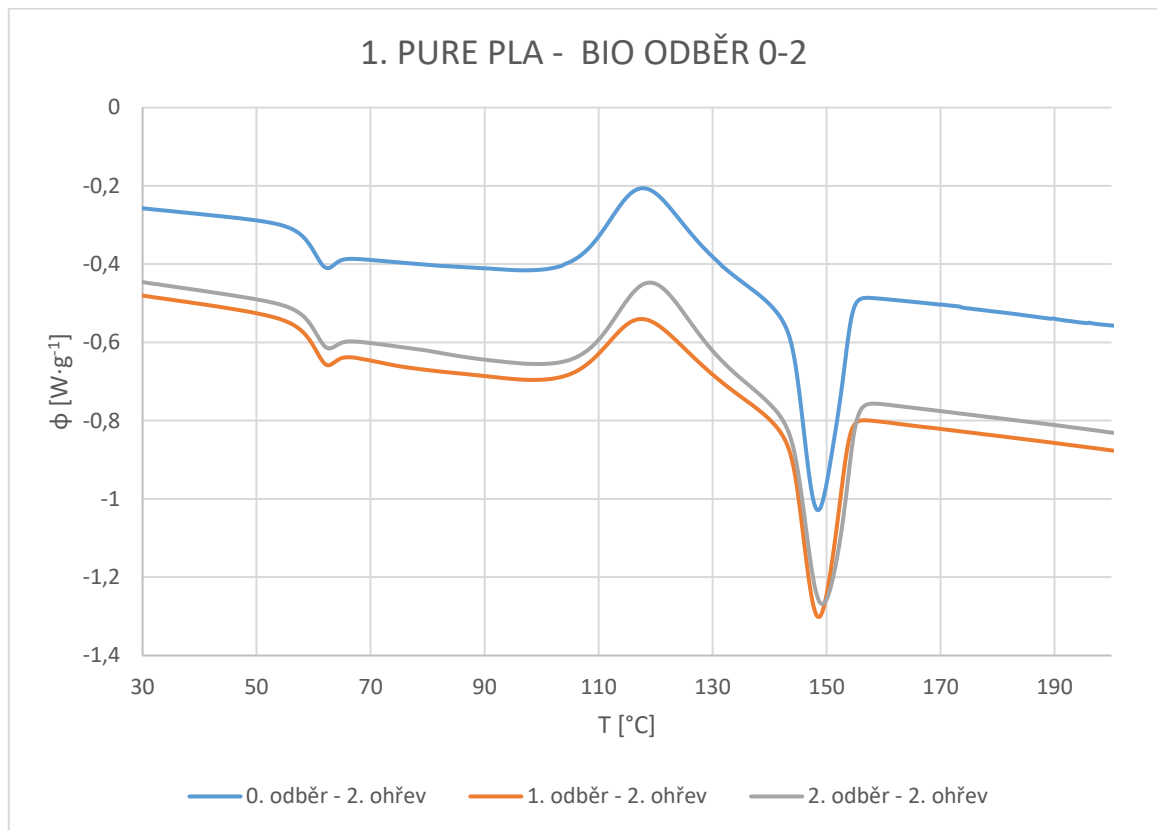


Graf 27. DSC graf směsí s L101 z BIO Odběru 2. v porovnání s čistým PLA.

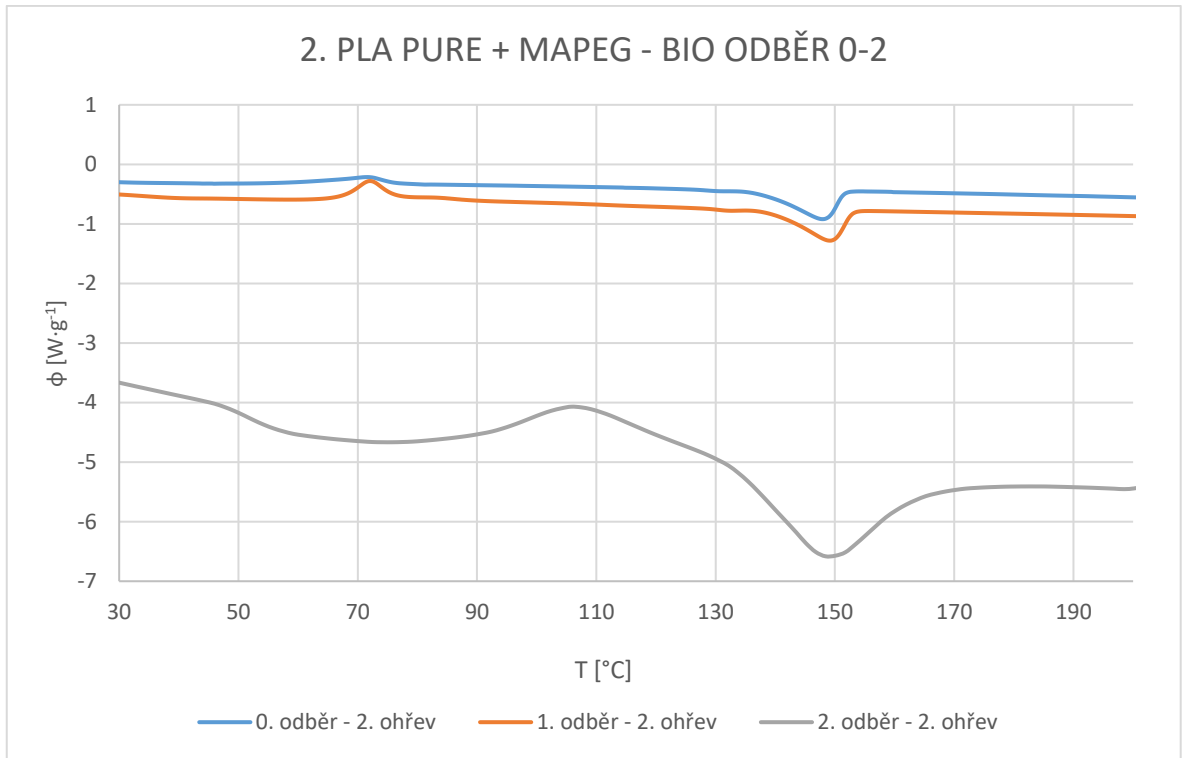
Grafy 26. a 27. zobrazují DSC křivky z 2. odběru. Jak lze vidět, hodnoty T_g u vzorků s L101 mají v průběhu času degradace tendenci mírně stoupat, avšak při porovnání s Grafem 24. a 25. se hodnoty T_g příliš nezměnily. Hodnoty T_{cc} a T_m se také téměř nezměnily.

- Porovnání postupných odběrů u jednotlivých vzorků.

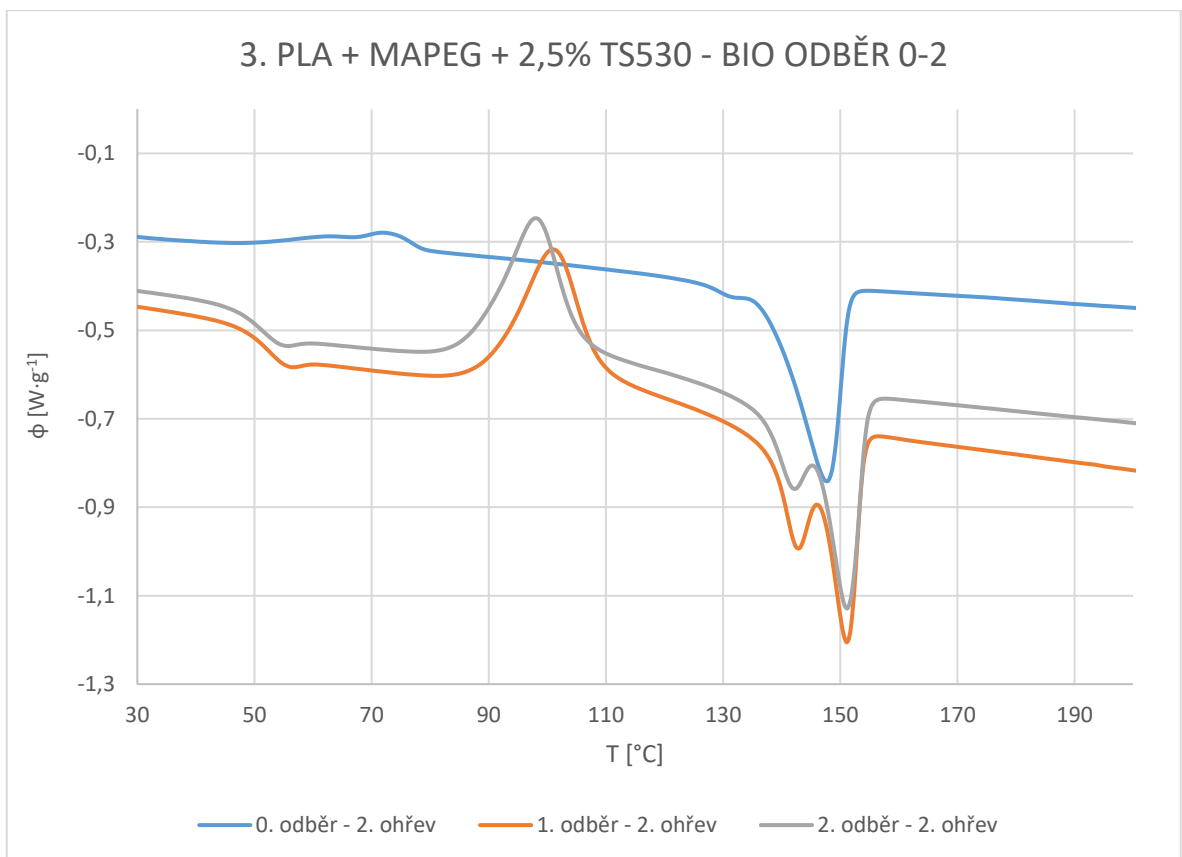
Grafy níže zobrazují křivky odběrů každé směsi. Na těchto grafech lze vidět, jak se posunovaly hodnoty T_g , T_{cc} a T_m v závislosti na odběru.



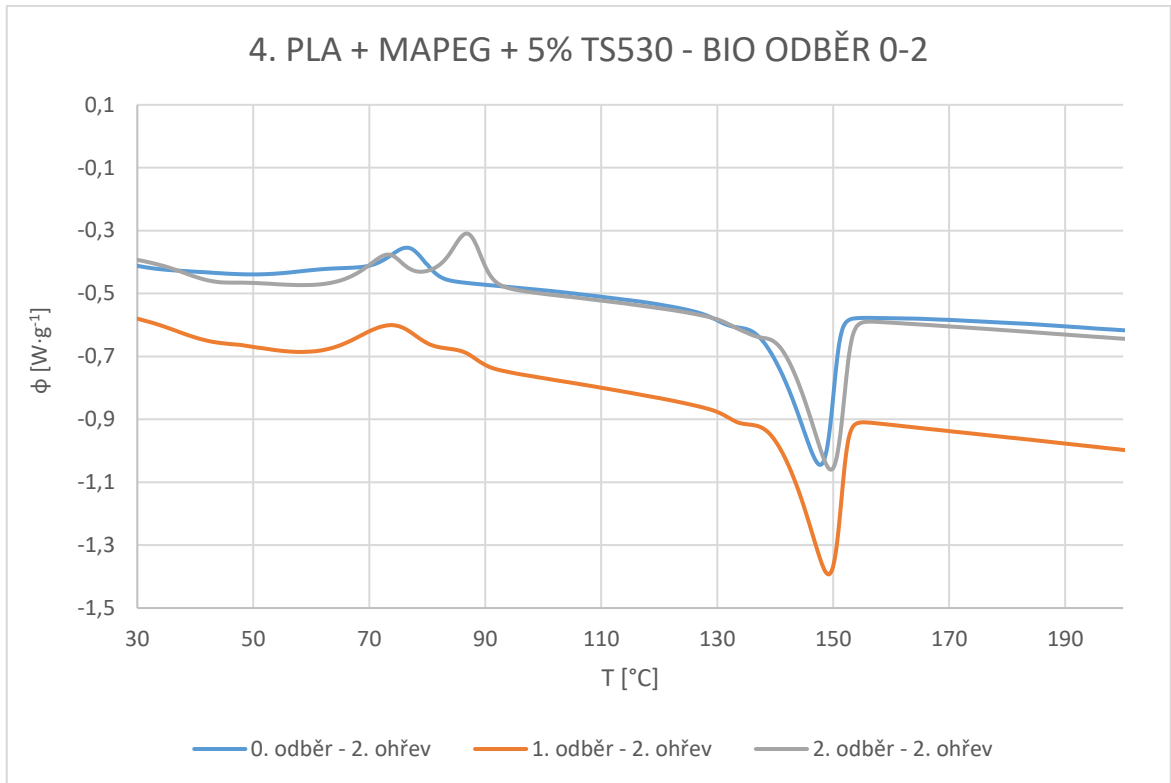
Graf 28. Biodegradace: PLA PURE.



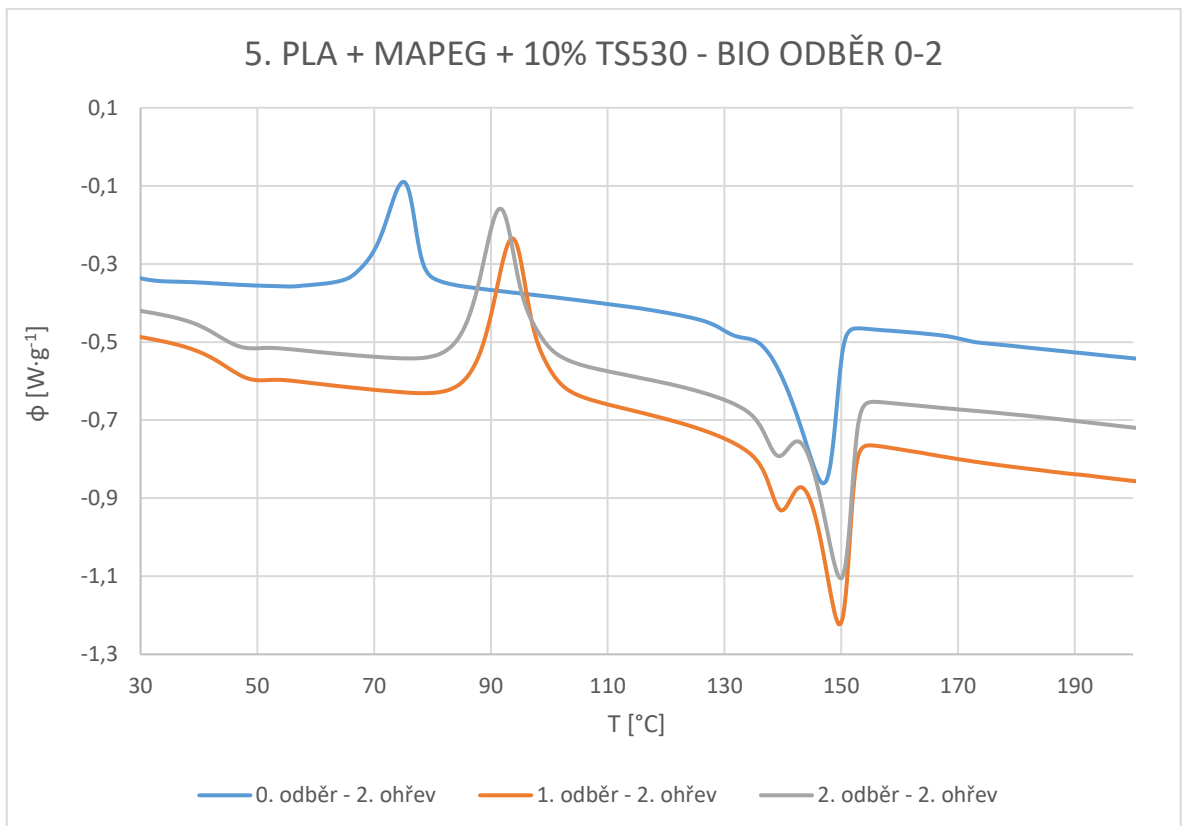
Graf 29. Biodegradace: PLA+MAPEG.



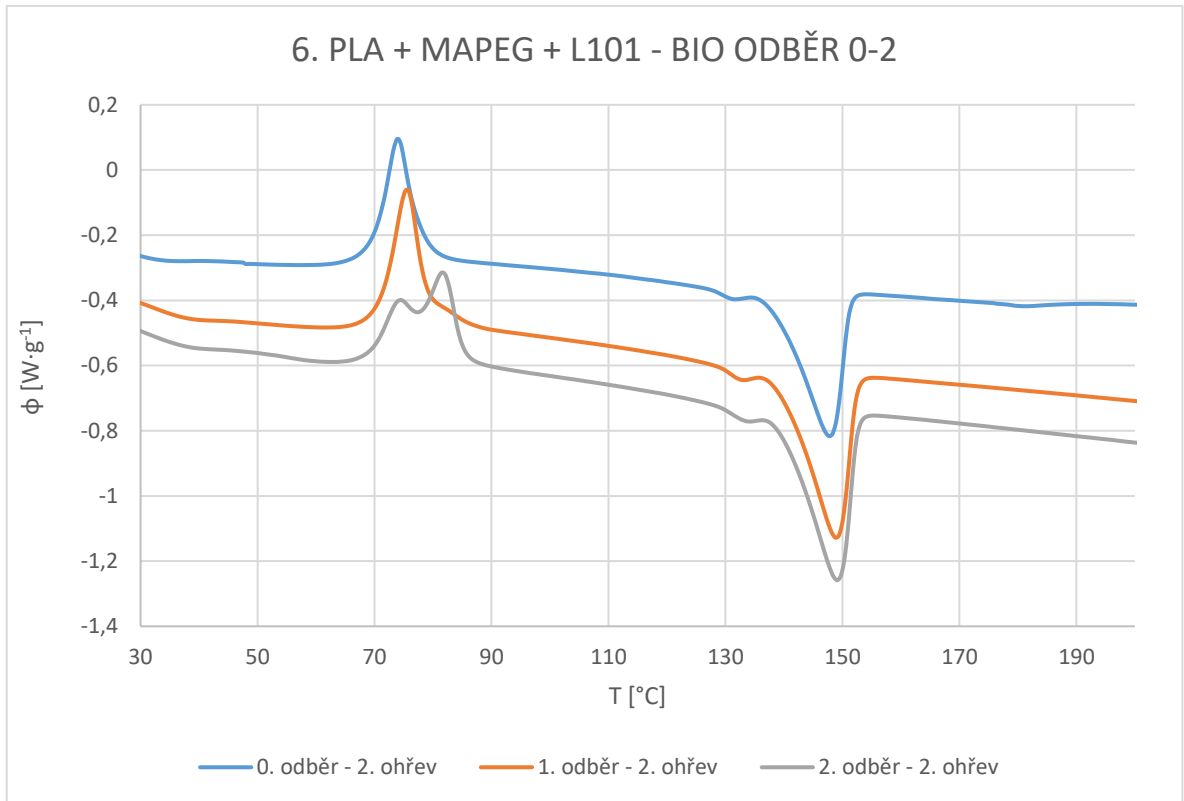
Graf 30. Biodegradace: PLA+MAPEG+ 2,5% TS530.



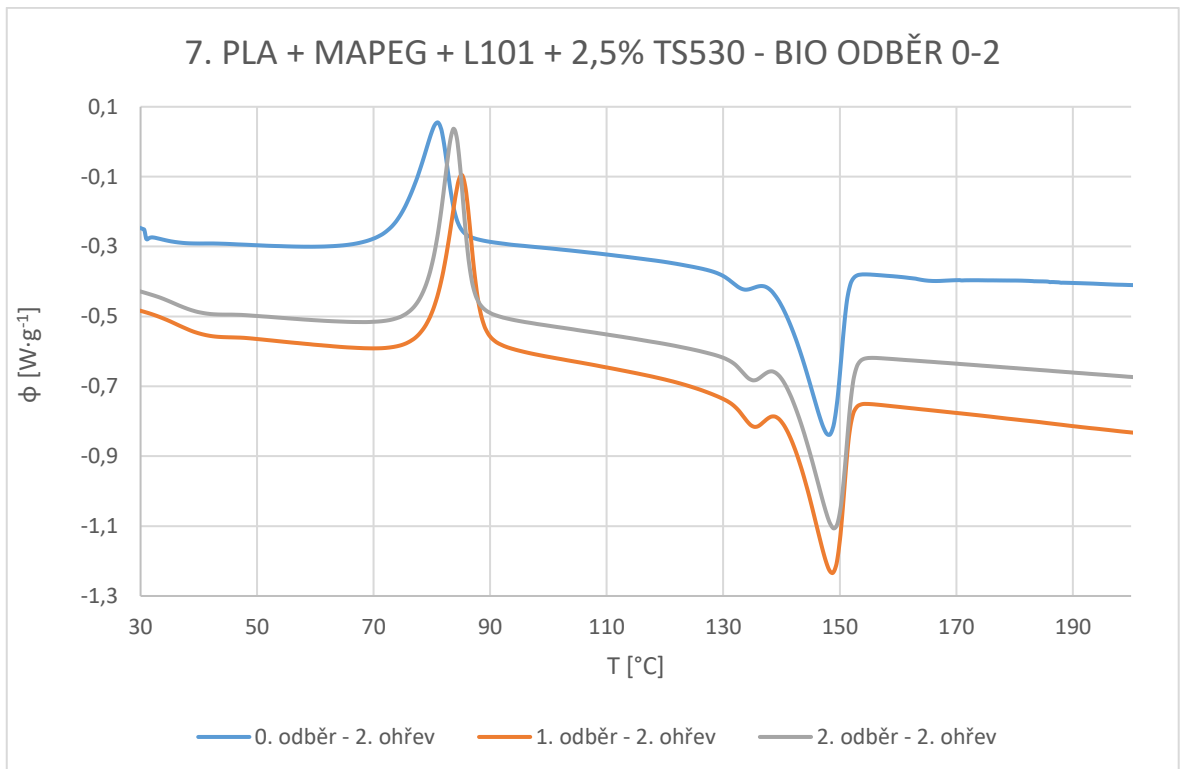
Graf 31. Biodegradace: PLA+MAPEG+ 5% TS530.



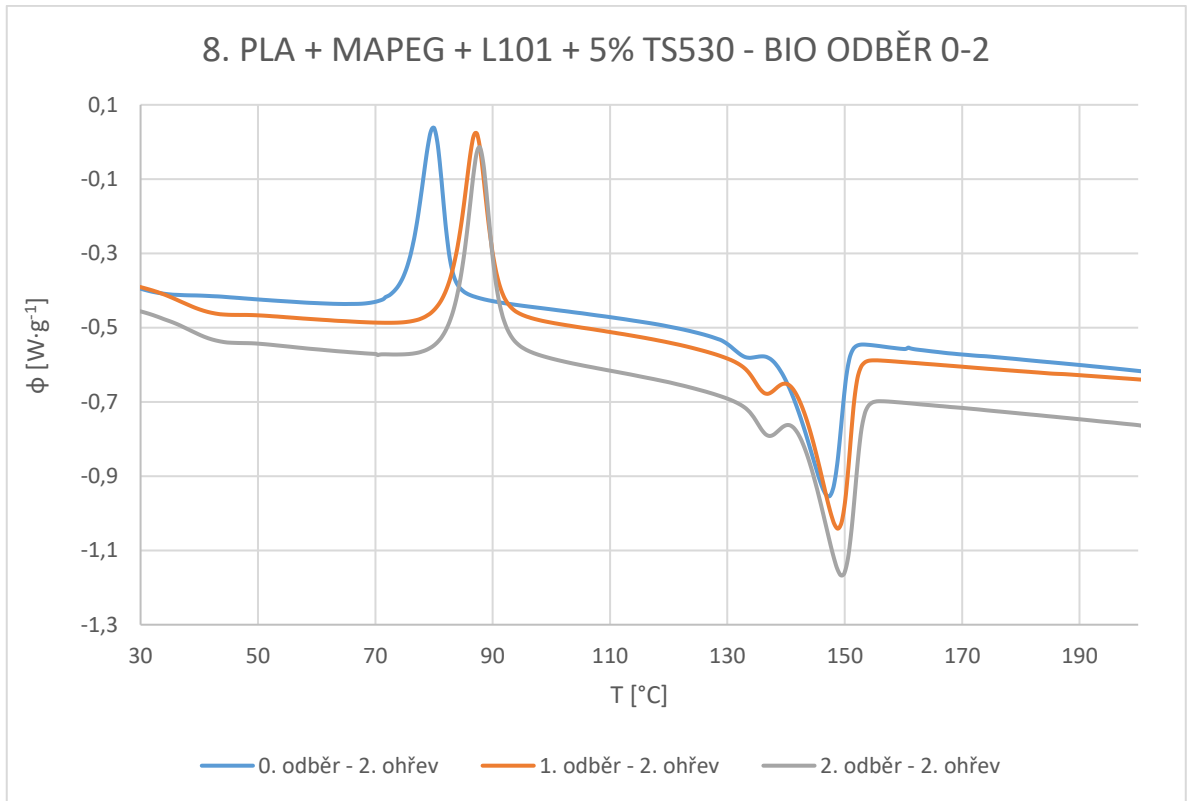
Graf 32. Biodegradace: PLA+MAPEG+10% TS530.



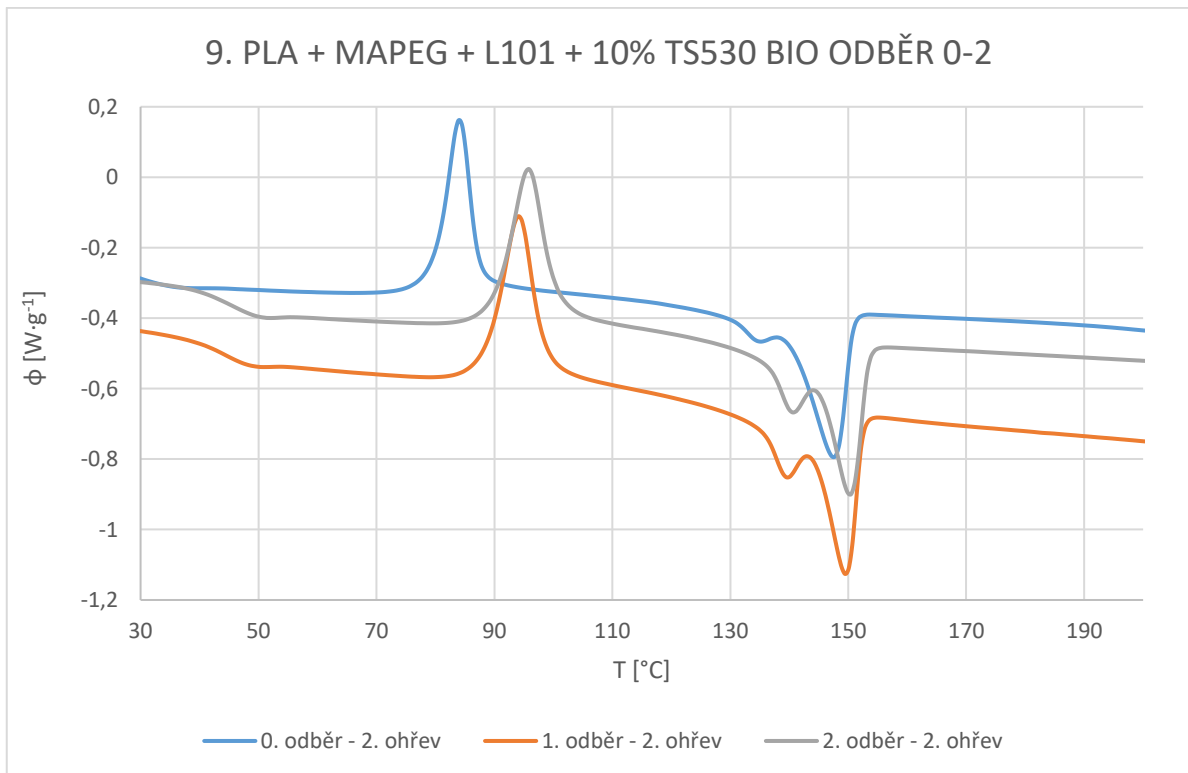
Graf 33. Biodegradace: PLA+MAPEG+L101.



Graf 34. Biodegradace: PLA+MAPEG+L101+ 2,5% TS530.



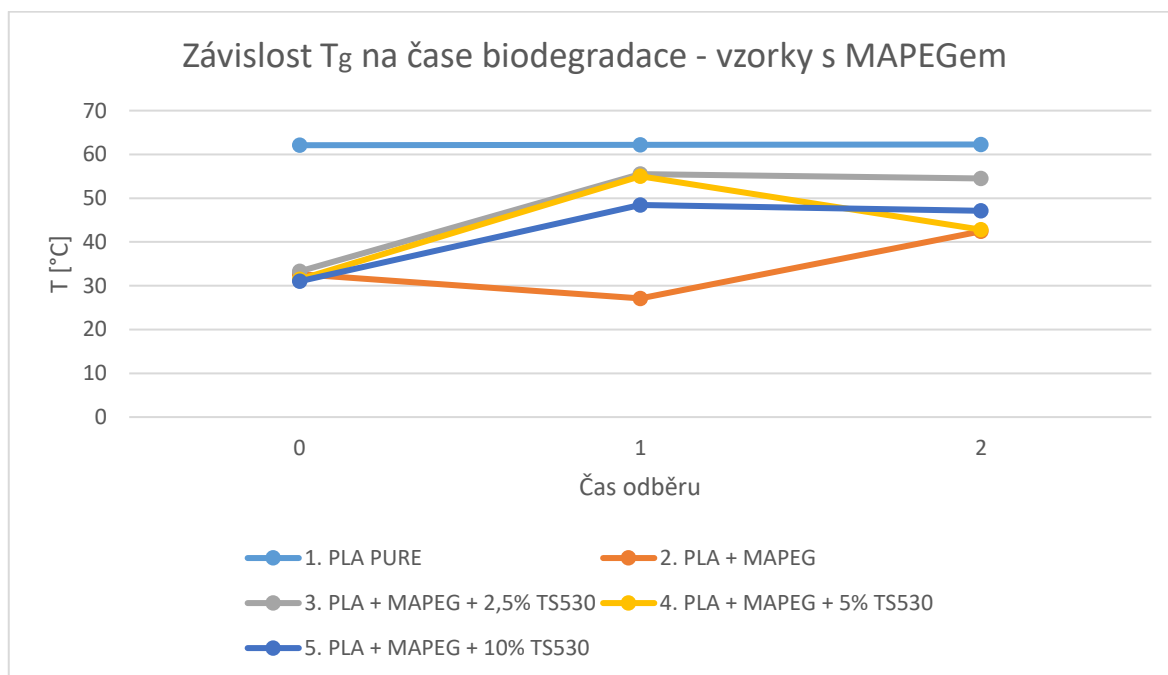
Graf 35. Biodegradace: PLA+MAPEG+L101+ 5% TS530.

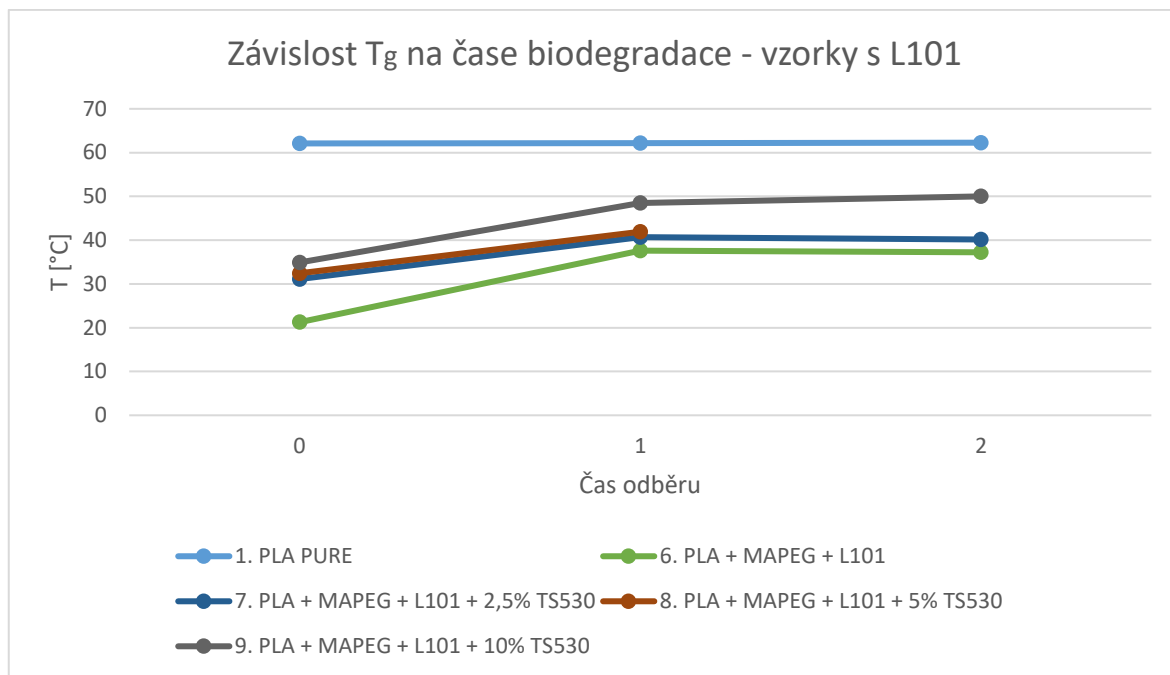


Graf 36. Biodegradace: PLA+MAPEG+L101+ 10% TS530.

Tabulka 9. Naměřené DSC hodnoty vzorků podrobené biodegradaci.

Č. vz.	Bio Odběr 1.					Bio Odběr 2.				
	T _g [°C]	T _{cc} [°C]	Kryst. [%]	T _m [°C]	Kryst. [%]	T _g [°C]	T _{cc} [°C]	Kryst. [%]	T _m [°C]	Kryst. [%]
1.	62,19	117,89	2,51	148,55	27,01	62,27	119,39	25,05	149,34	26,63
2.	27,11	77,76	9,04	140,84	24,25	42,43	77,59	13,15	149,73	29,67
3.	55,5	100,94	24,18	146,84	15,23	54,54	98,11	26,93	146,67	20,67
4.	55,01	74,93	11,87	149,22	22,81	42,82	15,23	11,76	149,56	29,50
5.	48,45	93,63	23,88	144,63	18,83	47,14	91,63	24,08	144,61	18,03
6.	37,61	75,49	18,82	148,88	29,64	37,25	78,02	14,48	282,69	18,62
7.	40,69	85,15	20,09	141,98	15,47	40,14	83,67	22,46	142,04	17,4
8.	41,92	87,17	21,07	142,72	17,36	42,79	87,83	23,16	143,35	18,64
9.	48,48	94,15	21,77	144,61	19,23	50,00	95,84	23,35	145,47	18,46

Graf 37. Závislost T_g na čase biodegradace pro vzorky s MAPEGem.



Graf 38. Závislost T_g na čase biodegradace pro vzorky s L101.

Grafy 37. a 38. graficky znázorňují hodnoty uvedené v Tabulce 6. a 9. Z grafů lze vyčíst, že u vzorků s MAPEGem mají hodnoty T_g daleko větší rozptyl než u vzorků s L101. To ovšem neplatí pro 0. odběr – v tomto případě je to právě naopak. Vzorky s L101 mají u 0. odběru rozptyl T_g 20 °C, zatímco u vzorků s MAPEGem se rozptyl T_g pohybuje do 5 °C.

5.6 Kolorimetrie – měření zákalu

Materiály během degradací mění svůj vzhled, barvu i zákal. Z tohoto důvodu bylo využito metody kolorimetrie. V Tabulce 10. níže jsou uvedeny naměřené hodnoty zákalu vzorků.

Tabulka 10. Naměřené hodnoty zákalu vzorků.

Standard 1 PLA PURE	Zákal [%]		Vzorek	Zákal [%]				
	22,2		BIO ODBĚR	PLA PURE BIO 1. PLA PURE BIO 2.	21,9 27,7			
Standard 2 PLA + MAPEG	24,2	BIO ODBĚR	PLA PURE UV 1. PLA PURE UV 2. PLA PURE UV 3. PLA PURE UV 4.	67,2 82,3 92 92				
			BIO ODBĚR	PLA+MAPEG BIO 1. PLA+MAPEG+ 2,5 % TS530 BIO 1. (bílá část) PLA+MAPEG+ 2,5 % TS530 BIO 1. (průhledná část) PLA+MAPEG+ 5 % TS530 BIO 1. PLA+MAPEG+ 10 % TS530 BIO 1. PLA+MAPEG BIO 2.	29,2 96,9 29,5 31 42,8 38,4			
				UV ODBĚR	PLA+MAPEG+ 2,5 % TS530 BIO 2. (průhledná část) PLA+MAPEG+ 2,5 % TS530 BIO 2. (bílá část) PLA+MAPEG+ 5 % TS530 BIO 2. PLA+MAPEG+ 10 % TS530 BIO 2.	40,6 96,9 35,4 43,3		
					UV ODBĚR	PLA+MAPEG UV 1. PLA+MAPEG+ 2,5 % TS530 UV 1. PLA+MAPEG+ 5 % TS530 UV 1. PLA+MAPEG+ 10 % TS530 UV 1. PLA+MAPEG UV 2. PLA+MAPEG+ 2,5 % TS530 UV 2.	66,4 55,6 54,2 95,8 67,6 63,6	
						UV ODBĚR	PLA+MAPEG+ 5 % TS530 UV 2. PLA+MAPEG+ 10 % TS530 UV 2. PLA+MAPEG+ 5 % TS530 UV 3.	83,6 90,7 60,5
							BIO ODBĚR	PLA+MAPEG+L101 BIO 1. PLA+MAPEG+L101+ 2,5 % TS530 BIO 1. PLA+MAPEG+L101+ 5 % TS530 BIO 1. PLA+MAPEG+L101+ 10 % TS530 BIO 1. PLA+MAPEG+L101 BIO 2. PLA+MAPEG+L101+ 2,5 % TS530 BIO 2. PLA+MAPEG+L101+ 5 % TS530 BIO 2. PLA+MAPEG+L101+ 10 % TS530 BIO 2.
		UV ODBĚR						PLA+MAPEG+L101+2,5 % TS530 UV 1. PLA+MAPEG+L101+ 5 % TS530 UV 1. PLA+MAPEG+L101+ 10 % TS530 UV 1. PLA+MAPEG+L101 UV 2. PLA+MAPEG+L101+ 2,5 % TS530 UV 2. PLA+MAPEG+L101+ 5 % TS530 UV 2. PLA+MAPEG+L101+ 10 % TS530 UV 2. PLA+MAPEG+L101 UV 3. PLA+MAPEG+L101 2,5 % TS530 UV 3.

Jak si lze všimnout, vzorky podrobené degradacím jsou zde porovnávány se standardy. Jako standardy zde slouží vzorky z 0. odběru, které byly před měřením vždy řádně očištěny. Po naměření standardů byly měřeny vzorky podrobované degradacím.

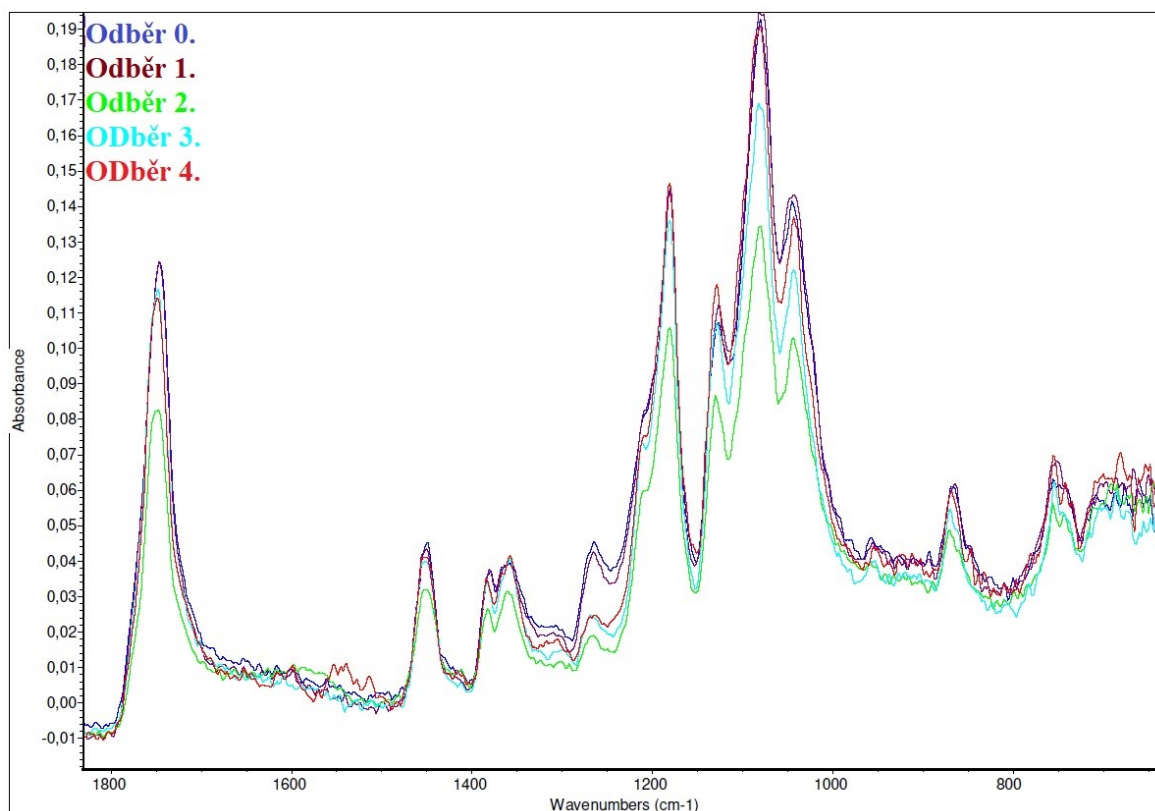
V Tabulce 10. si lze povšimnout tzv. trendu, vyznačující procentuální růst zákalu spolu s procentuálním růstem plniv ve vzorku. Tento trend platí zejména u vzorků podrobovaných biodegradaci, konkrétně u prvního odběru. Vzorky z druhého odběru již byly křehčí, více zdegradované a zvlněné, tudíž trend zde není tak jednoznačný. Měření zákalu u vzorků podrobovaných UV degradaci bylo značně ovlivněno jejich zvlněním způsobeným degradací, proto zde již zmíněný trend neplatí.

Bohužel nebylo možné změřit vzorky ze všech UV odběrů, a to z důvodu jejich velké křehkosti a lámavosti (3. a 4. UV odběr).

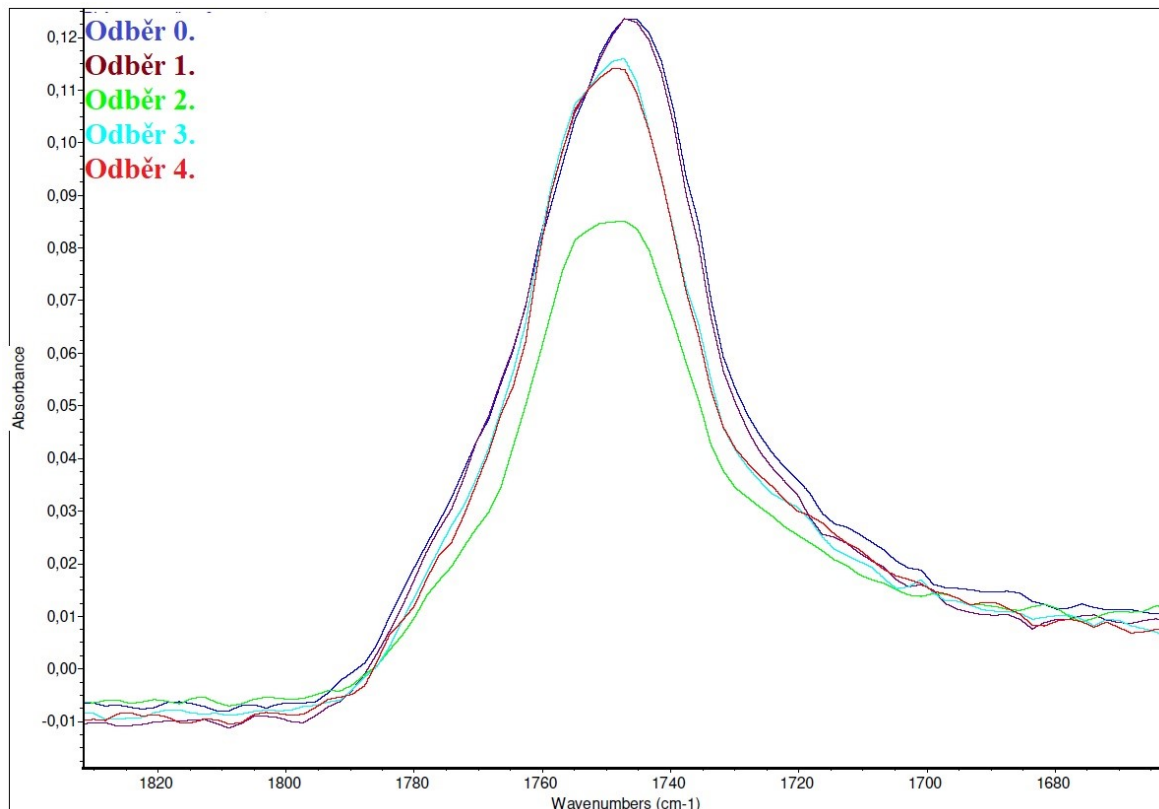
5.7 Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR)

Jako další metoda charakterizující degradační jevy byla zvolena infračervená spektroskopie.

- FTIR analýza vzorků podrobených UV degradaci



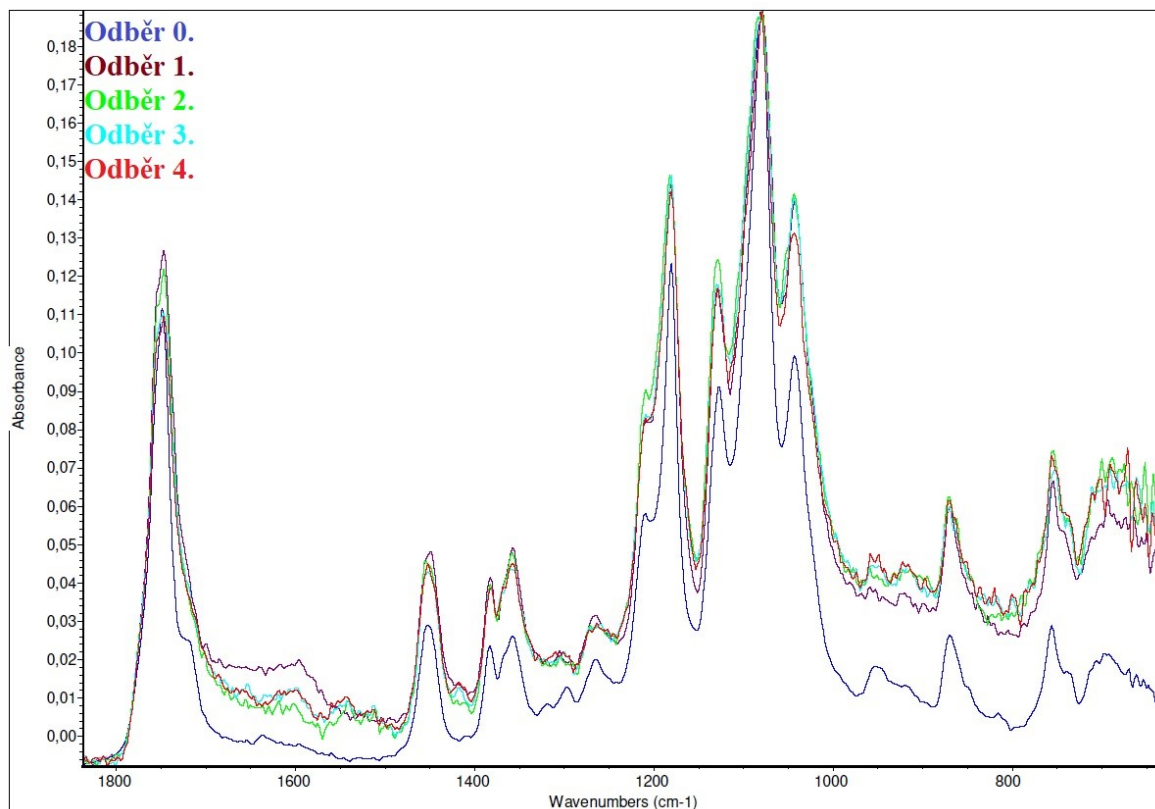
Obrázek 28. FTIR 1. PLA PURE.



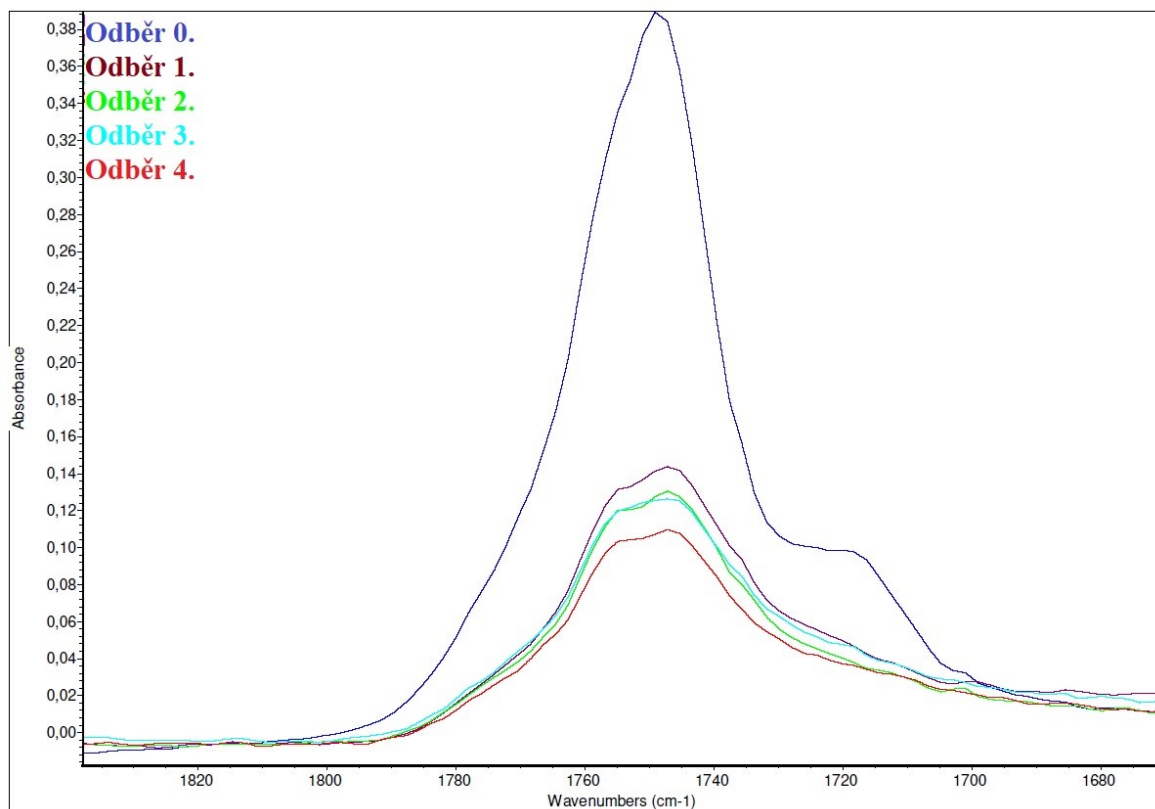
Obrázek 29. FTIR: detail 1. PLA PURE.

FTIR analýzu PLA PURE je znázorňuje Obrázek 28. a 29. Z těchto spekter je zřejmé, že jsou si velmi podobné. Na obrázcích je vidět část spektra v rozmezí $1800-600\text{ cm}^{-1}$. Detailně je zde zobrazen pík esterové vazby, kvůli jeho největší důležitosti ve spektru, a to v rozmezí $1830-1660\text{ cm}^{-1}$. Maximum píku se zde pohybuje při 1750 cm^{-1} .

K dalšímu, neméně důležitému nárůstu intenzity dochází v oblasti $1200-1000\text{ cm}^{-1}$. Změny lze také vidět při oblasti okolo $1500-1300\text{ cm}^{-1}$, kde se jedná o malé maxima.

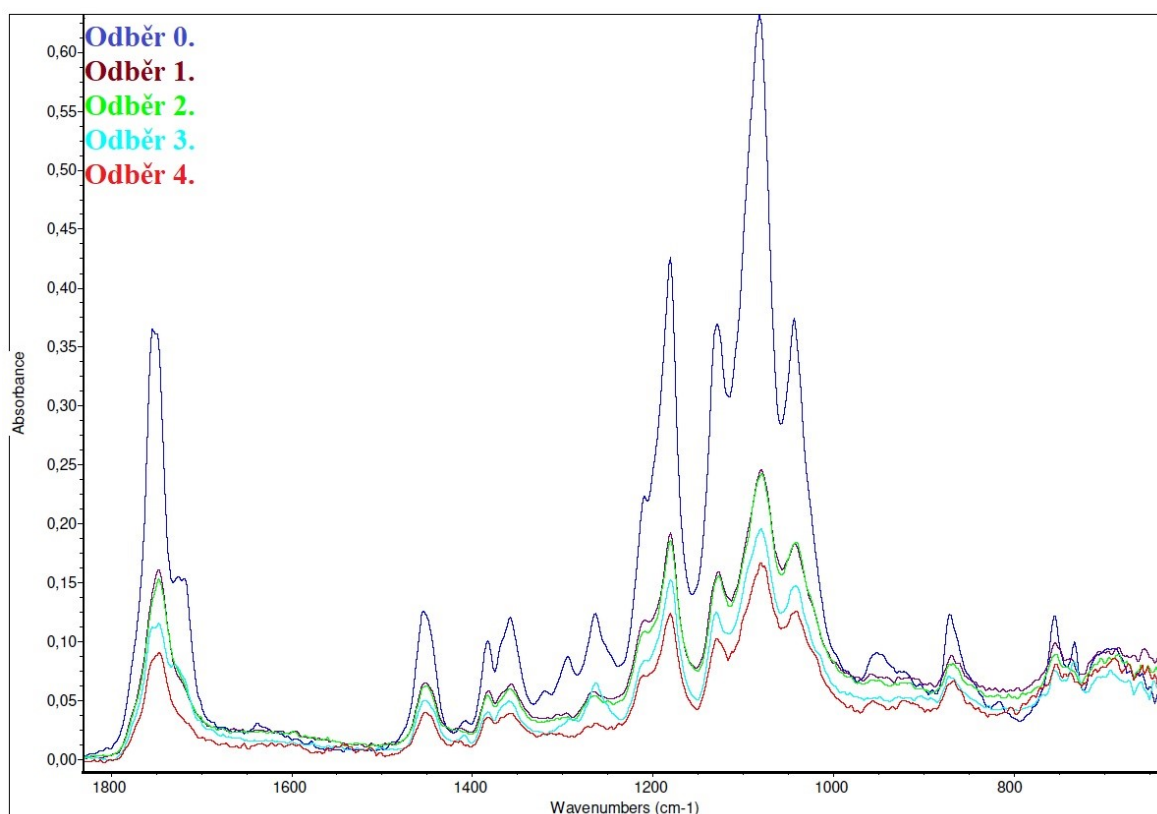


Obrázek 30. FTIR 2. PLA + MAPEG.

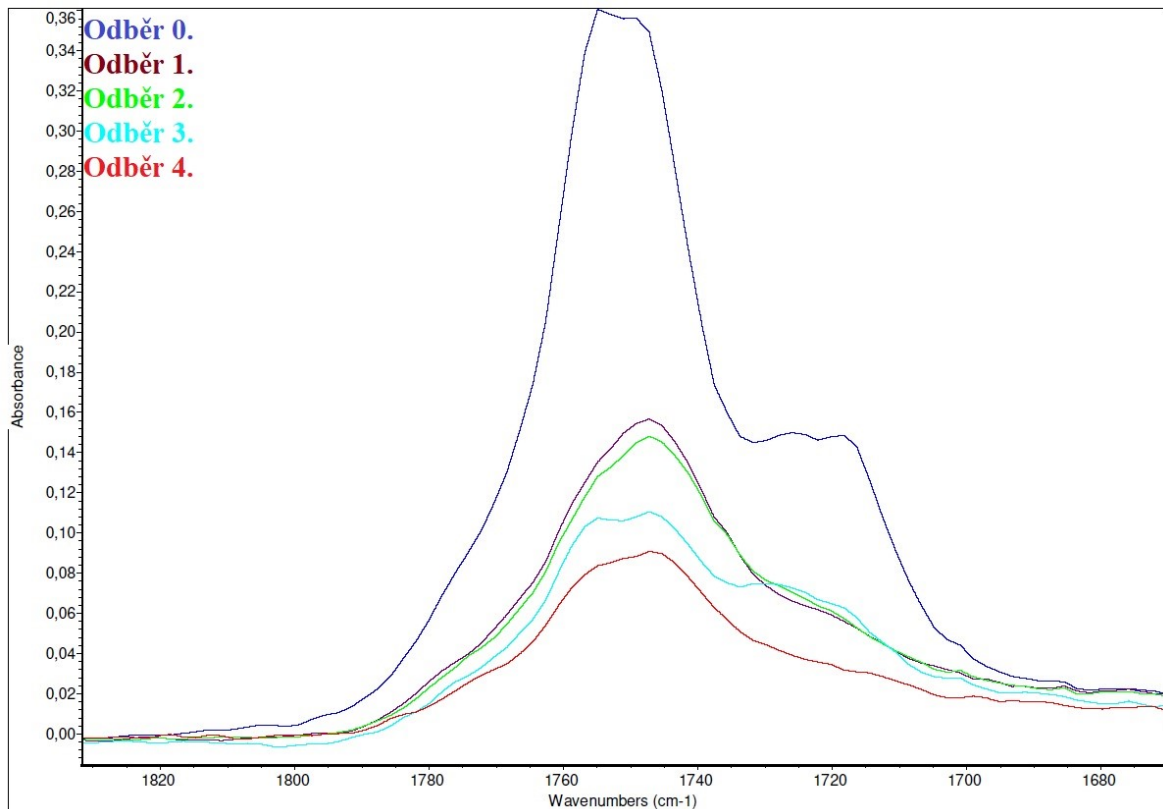


Obrázek 31. FTIR: detail 2. PLA + MAPEG.

V Obrázcích 30. a 31., znázorňujících FTIR analýzu směsi PLA + MAPEG lze vidět, že spektra jsou si opět podobná. Při bližším pohledu na detail píku esterové vazby je vidět, že při postupných degradacích těchto vazeb ubývalo a pík se tak zmenšuje. Také si lze v porovnání s detailním píkem PLA PURE povšimnout vysokého nárůstu těchto vazeb u 0. odběru. To je zapříčiněno právě přítomností aditiva MAPEG, který tyto vazby ve své struktuře obsahuje. Na rozdíl od detailního píku PLA PURE se zde začíná objevovat dvojitý pík, což může být opět zapříčiněno přítomností MAPEGu.

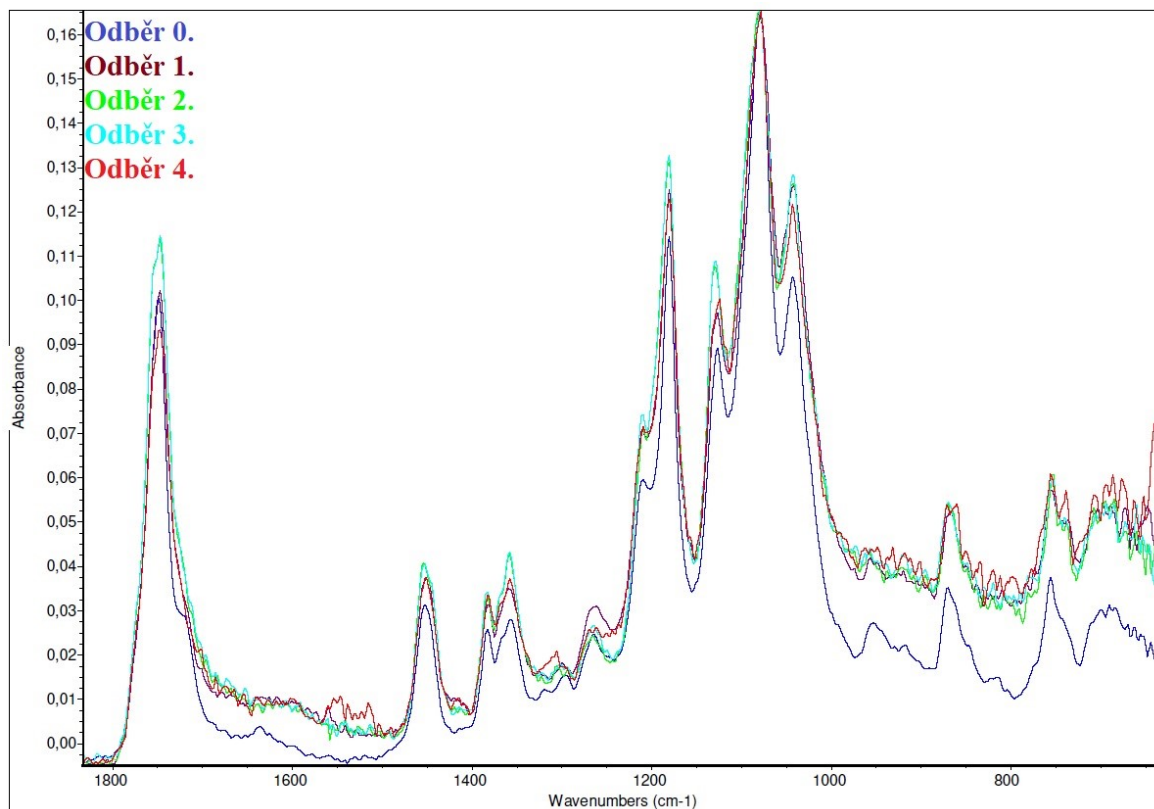


Obrázek 32. FTIR 3. PLA + MAPEG + 2,5 % TS530.

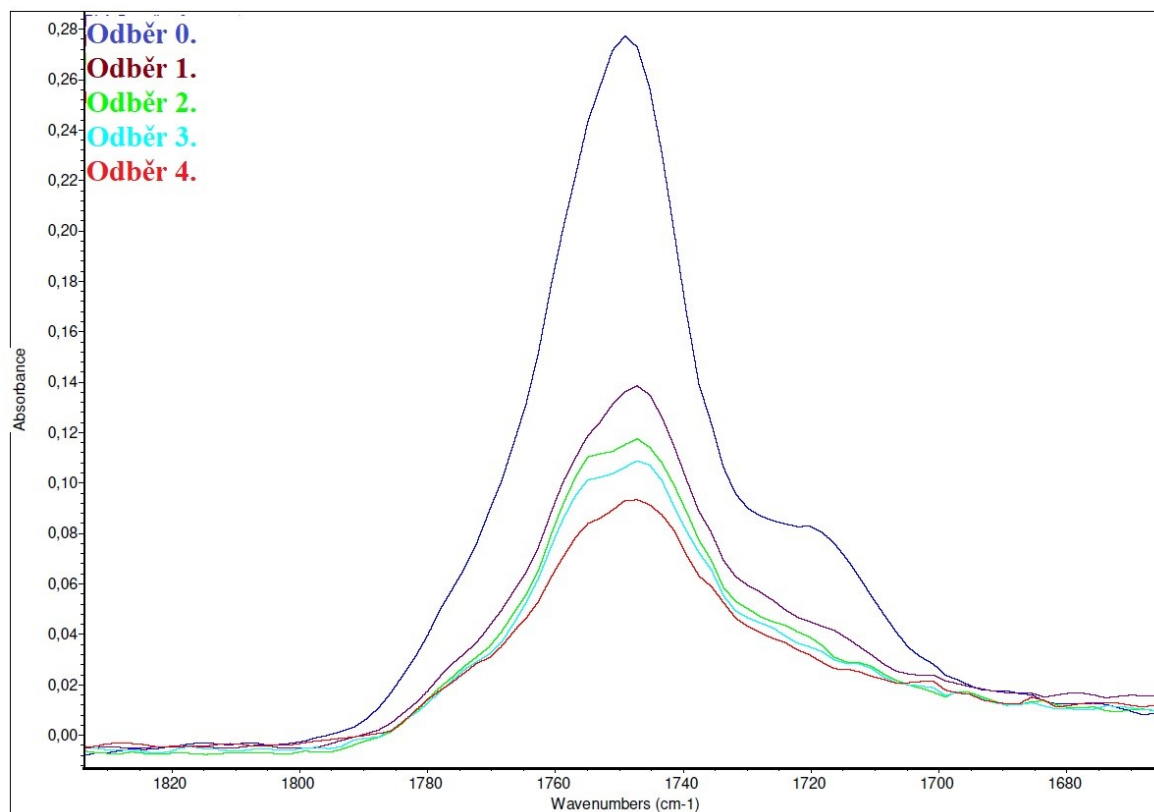


Obrázek 33. FTIR: detail 3. PLA + MAPEG + 2,5 % TS530.

Na Obrázcích 32. a 33. lze pozorovat růst dvojitých píků. Tento růst dvojitých píků je zapříčiněn přidavkem dalšího plniva TS530. Jak si lze povšimnout, změkčovadlo MAPEG spolu s plnivem TS530 zapříčinily značný nárůst maxim u všech píků. Rovněž zde platí klesající trend velikosti píku v závislosti na odběru.

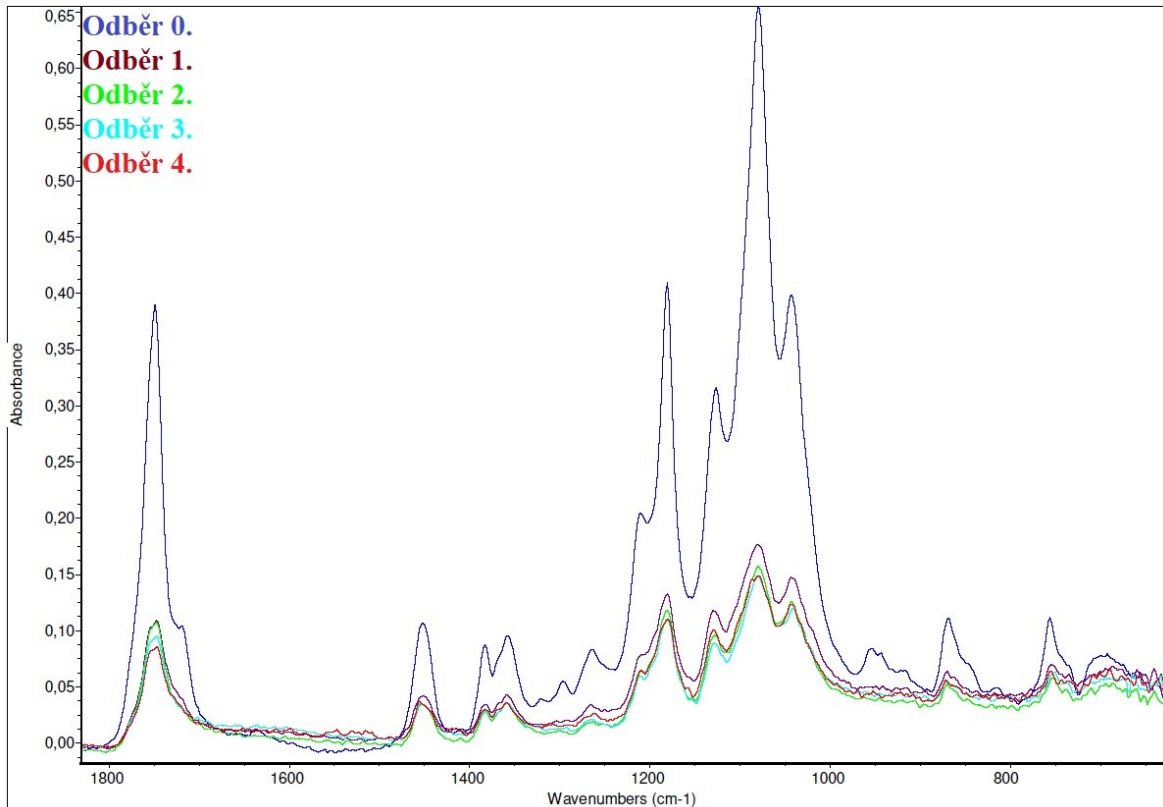


Obrázek 34. FTIR 4. PLA + MAPEG + 5 % TS530.

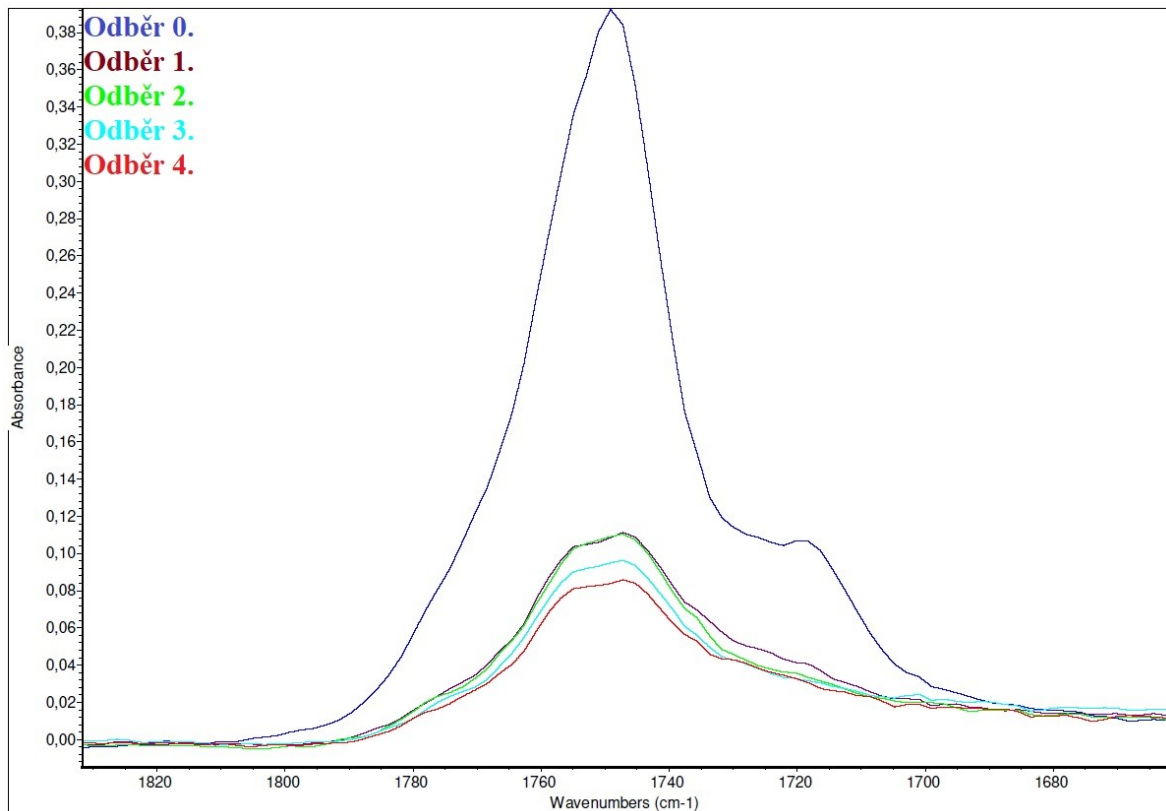


Obrázek 35. FTIR: detail 4. PLA + MAPEG + 5 % TS530.

V případě Obrázků 34. a 35. došlo naopak k poklesu maxim. To může být zapříčiněno 5 % přídatkem plniva TS530, které mohlo rozpad vazeb „brzdit“. Spektra jsou si opět velmi podobná. Při porovnání s ostatními grafy je zde nejmenší rozdíl v poklesu píků esterových vazeb, konkrétně mezi píkem 0. a 4. odběru.

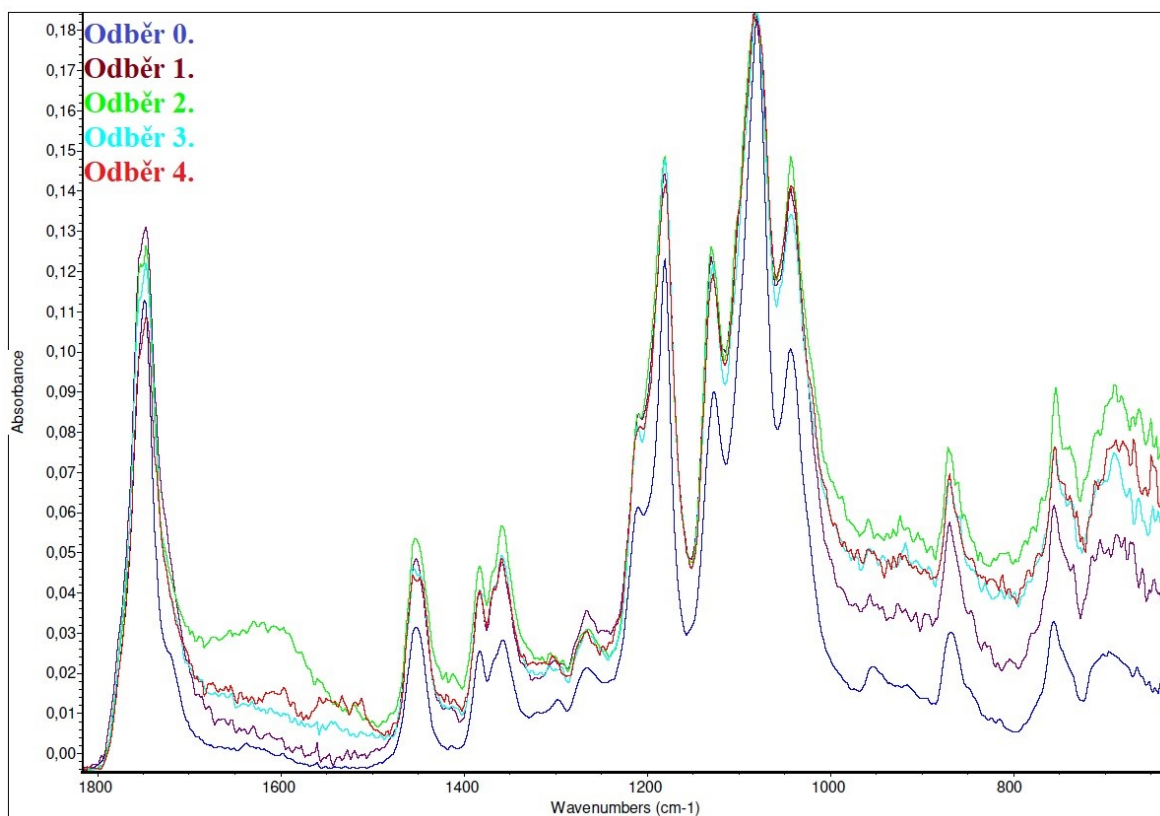


Obrázek 36. FTIR 5. PLA + MAPEG + 10 % TS530.

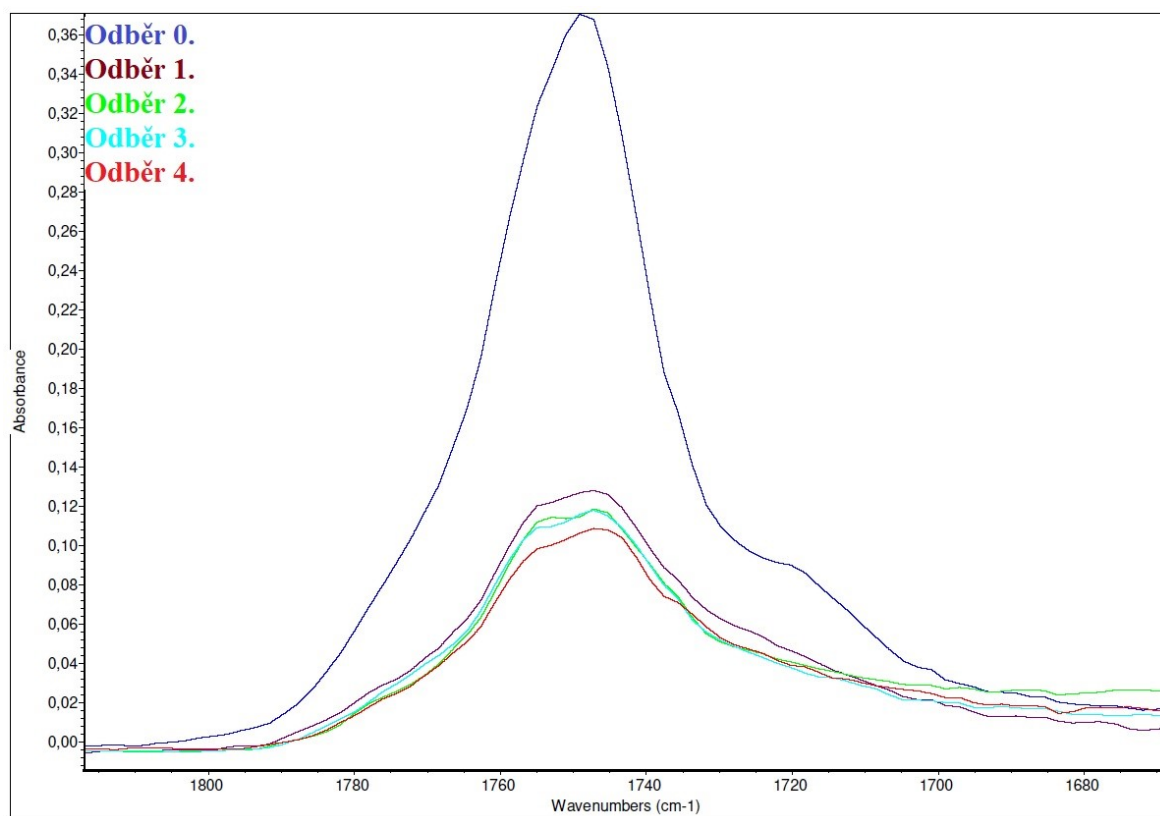


Obrázek 37. FTIR: detail 5. PLA + MAPEG + 10 % TS530.

Obrázky 36. a 37. ukazují, že přidavek 10 % TS530 opět výrazně snížil maxima píků v celém spektru. Spektra jsou v tomto případě také podobná, a opět lze pozorovat vznik dvojitých píků. I v tomto případě platí trend zmenšování maxima píku v závislosti na odběru. V tomto případě bylo dosaženo nejvyššího rozdílu v poklesu píků esterových vazeb 0. a 4. odběru.

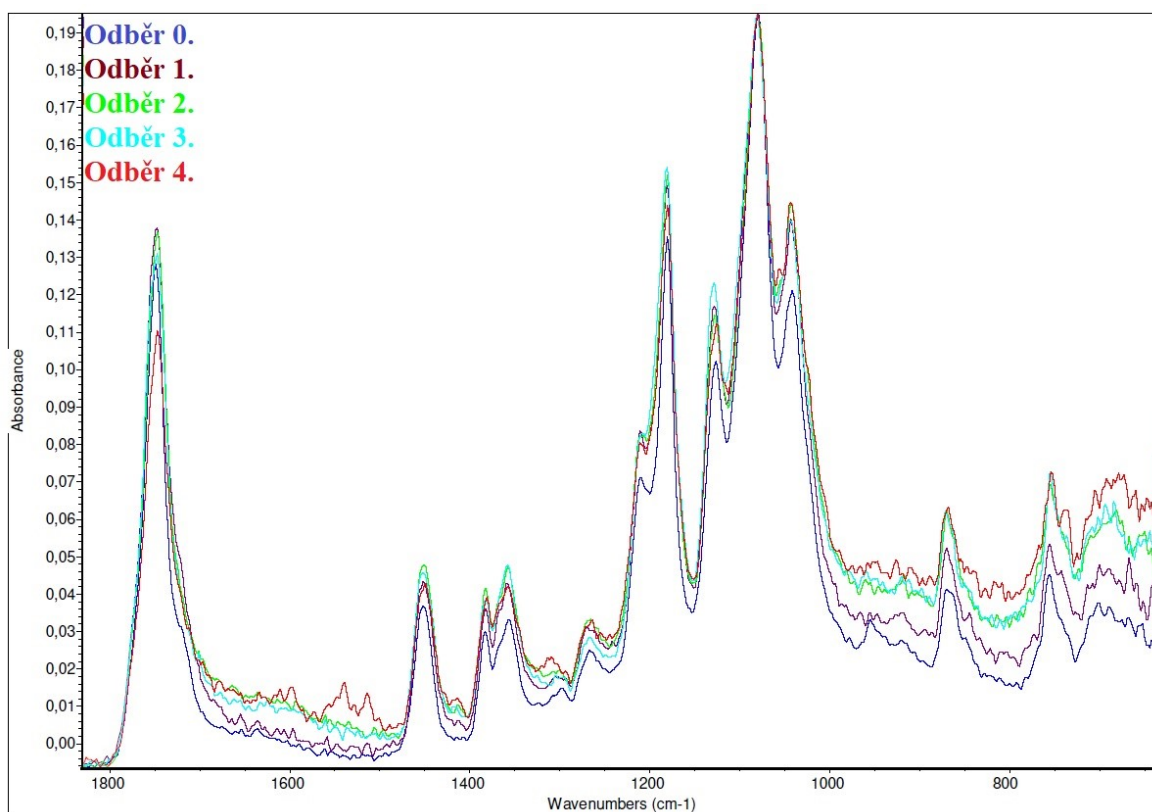


Obrázek 38. FTIR 6. PLA + MAPEG + L101.

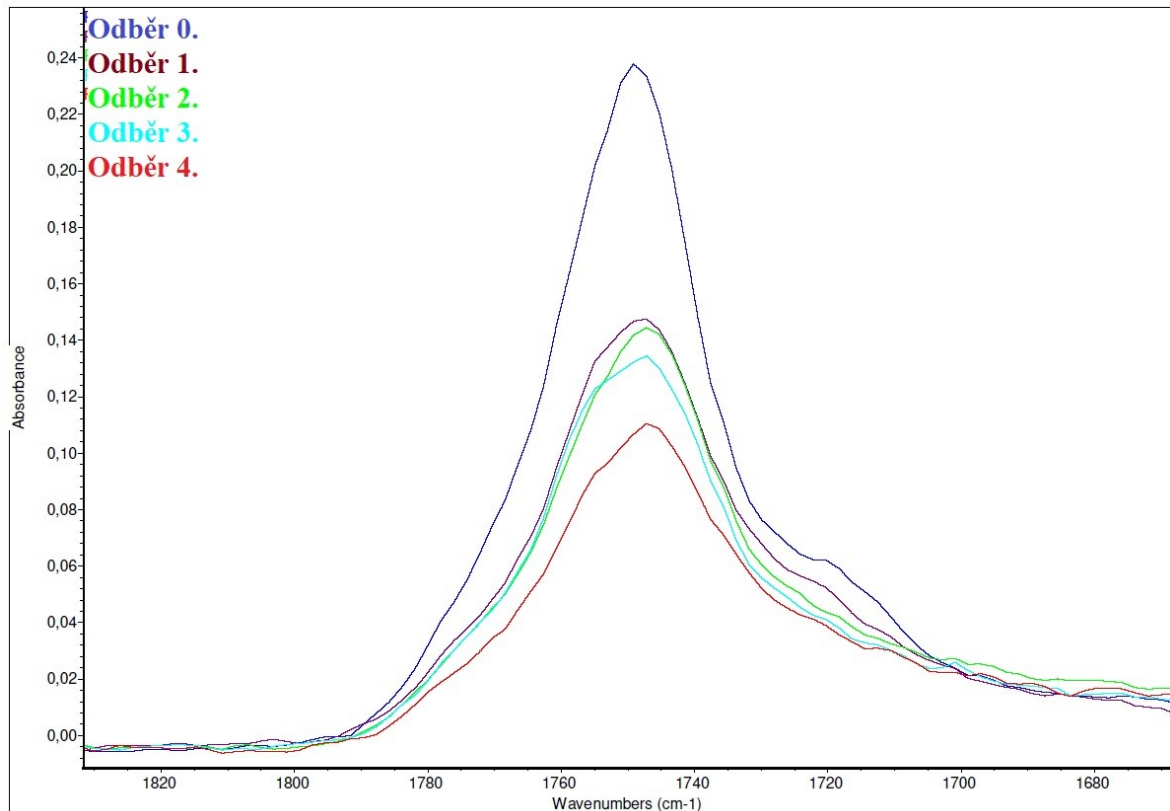


Obrázek 39. FTIR: detail 6. PLA + MAPEG + L101.

V případě Obrázků 38. a 39., které znázorňují FTIR analýzu PLA, MAPEG a L101 je zřejmé, že přidávkem L101 došlo k omezení tvorby dvojitých píků, a taky k drobnému poklesu maxim. Na Obrázku 38. si v oblasti okolo 1600 cm^{-1} lze povšimnout mírného vzrůstu křivky Odběru 2. Tento nárůst může být zapříčiněn právě plnivem L101. Z obrázků také vyplývá na rozdíl od ostatních spekter výrazná nesourodost a nepodobnost mezi sebou navzájem.

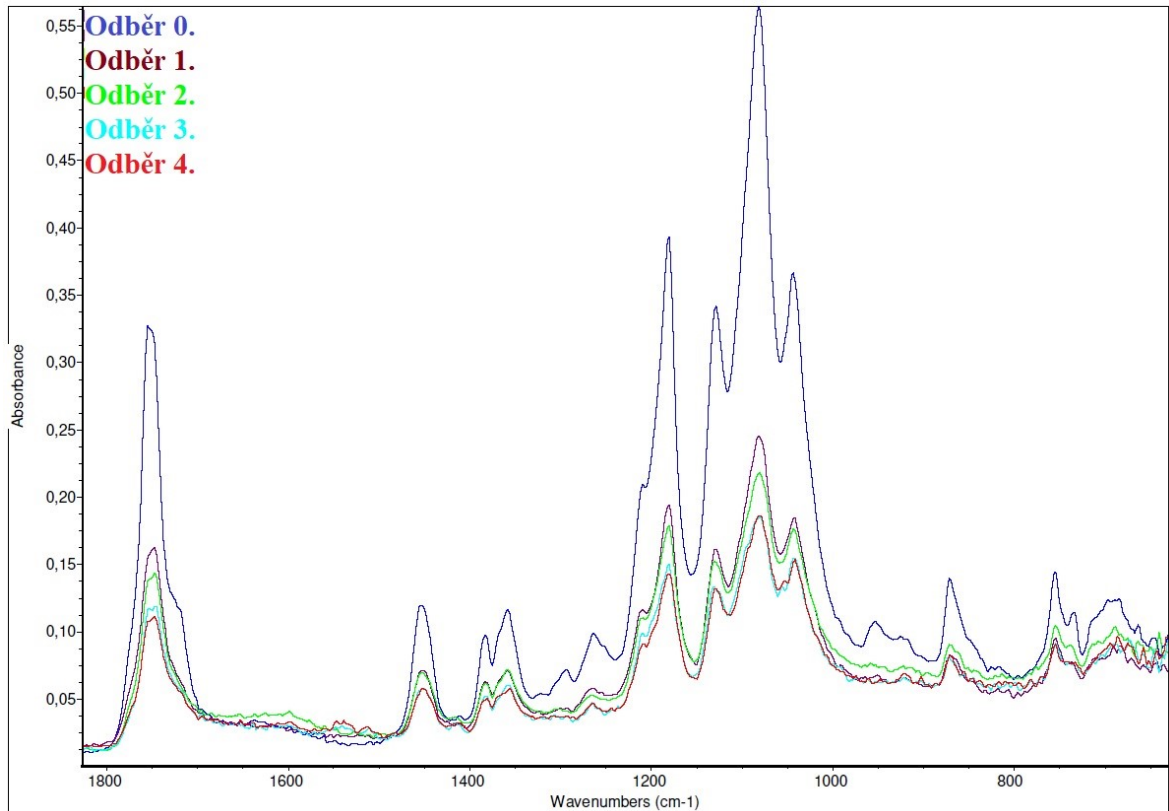


Obrázek 40. FTIR 7. PLA + MAPEG + L101 + 2,5 % TS530.

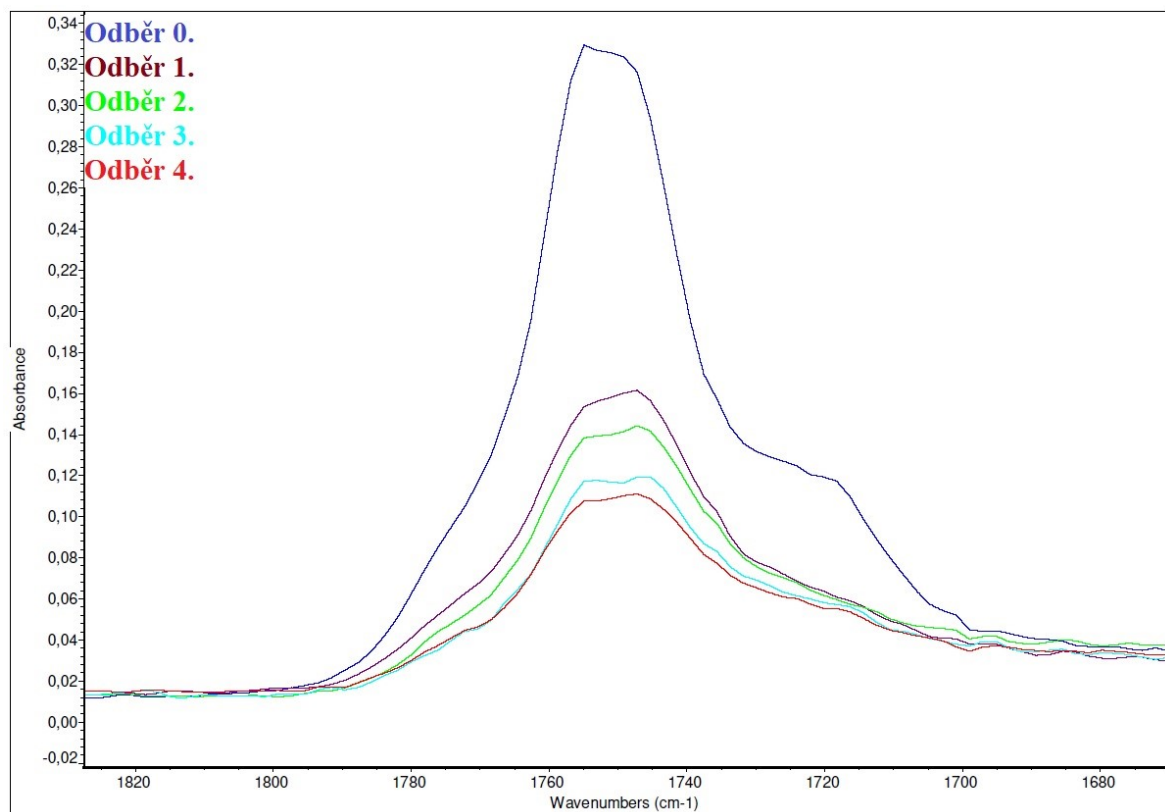


Obrázek 41. FTIR: detail 7. PLA + MAPEG + L101 + 2,5 % TS530.

Z Obrázků 40. a 41. vyplývá, že na rozdíl od FTIR analýzy PLA, MAPEG a L101 zde přidavek plniva TS530 zapříčinil pokles maxim píků. Jak si lze všimnout, spektra jsou si zde na rozdíl od předešlého grafu velice podobné. Jak lze vidět, spolu s přidavkem plniva TS530 opět začínají vznikat dvojité píky.

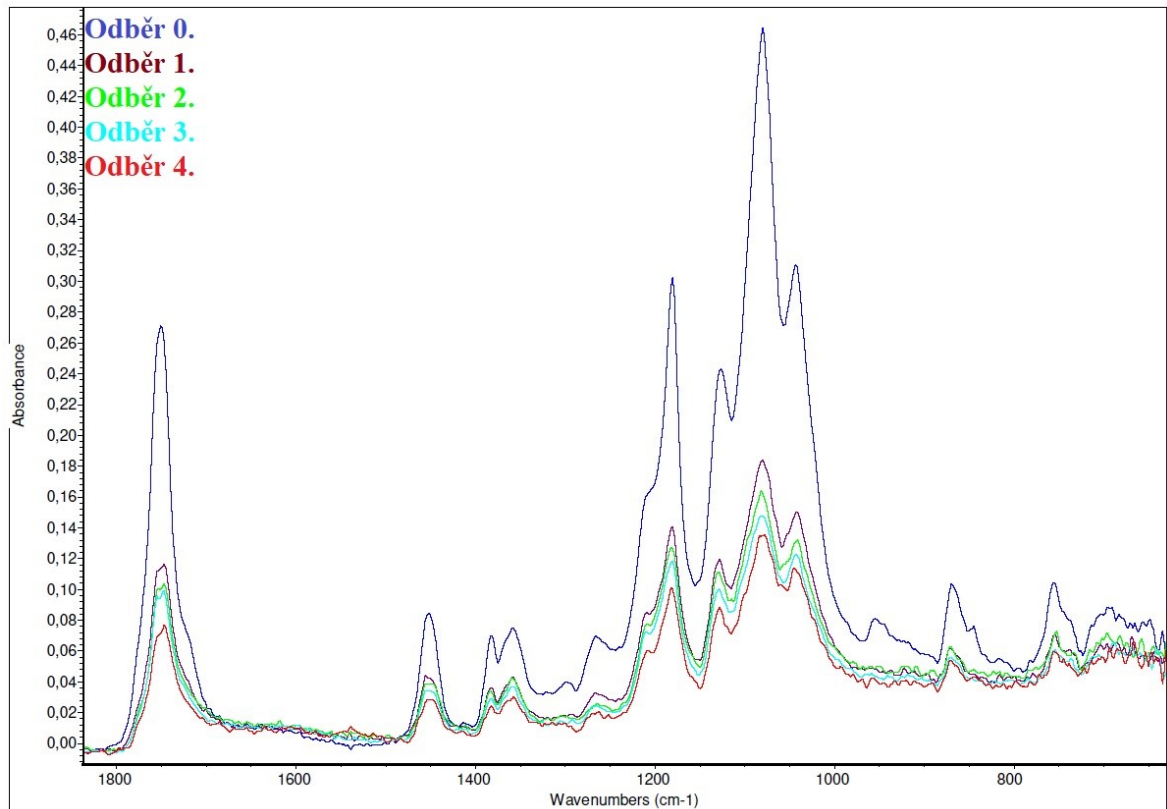


Obrázek 42. FTIR 8. PLA + MAPEG + L101 + 5 % TS530.

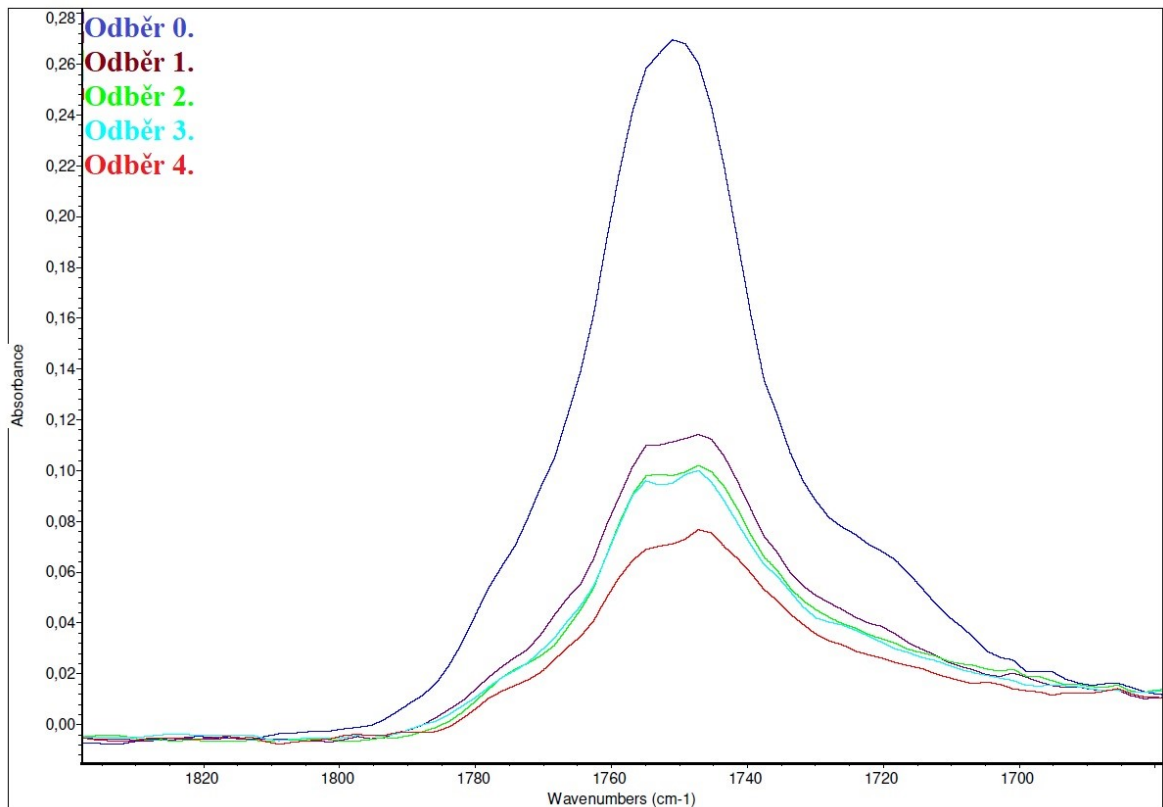


Obrázek 43. FTIR: detail 8. PLA + MAPEG + L101 + 5 % TS530.

Obrázky 42. a 43. ukazují, že v porovnání s předešlymi grafy zde došlo k posunu maxim pík směrem nahoru. S vyšším procentem TS530 opět více vynikají dvojité píky. Také si lze všimnout růstu maxima esterových vazeb v návaznosti na plniv TS530. Spektra jsou si podobná.



Obrázek 44. FTIR 9. PLA + MAPEG + L101 + 10 % TS530.



Obrázek 45. FTIR: detail 9. PLA + MAPEG + L101 + 10 % TS530.

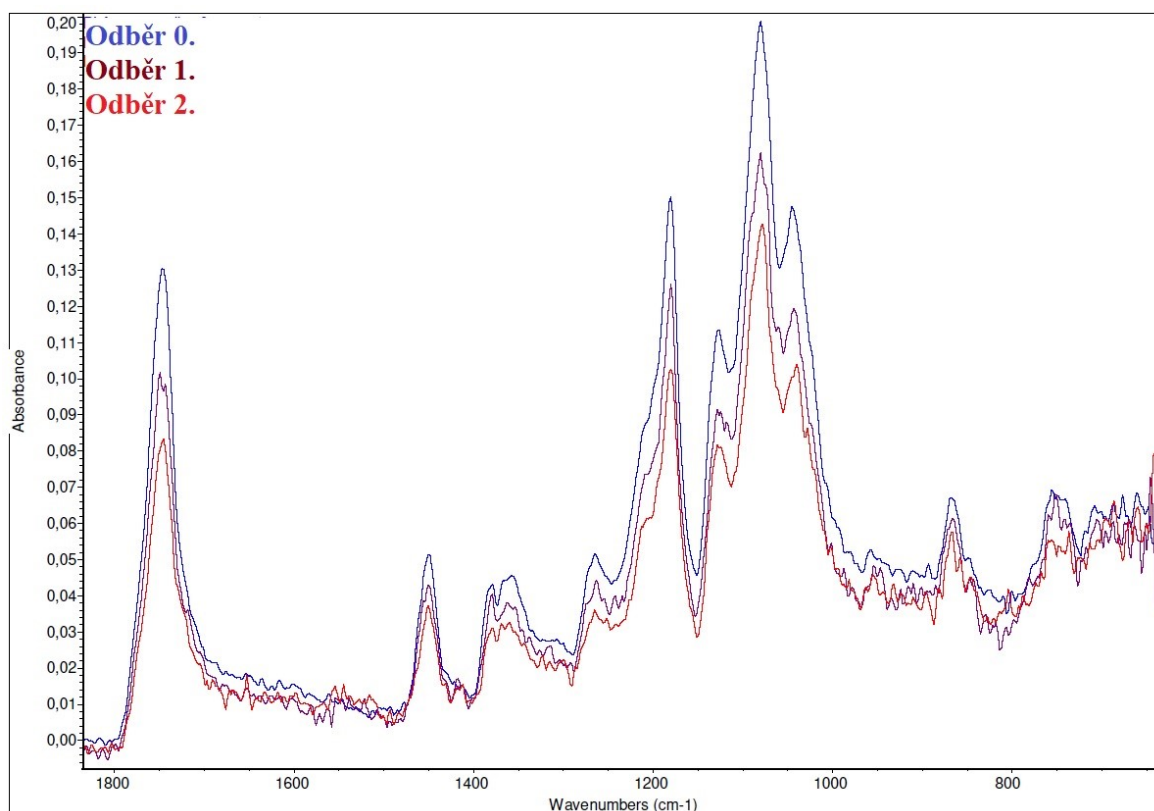
Obrázky 44. a 45. znázorňují FTIR analýzu PLA, MAPEGu, L101 a TS530. V tomto případě došlo k mírnému poklesu maxim. V tomto případě je možné, že vysoký obsah plniva zabraňuje rozpadu vazeb. Spektra jsou si velmi podobná a platí zde i klesající trend píku esterové vazby v závislosti na odběru.

- FTIR analýza vzorků podrobených biodegradaci

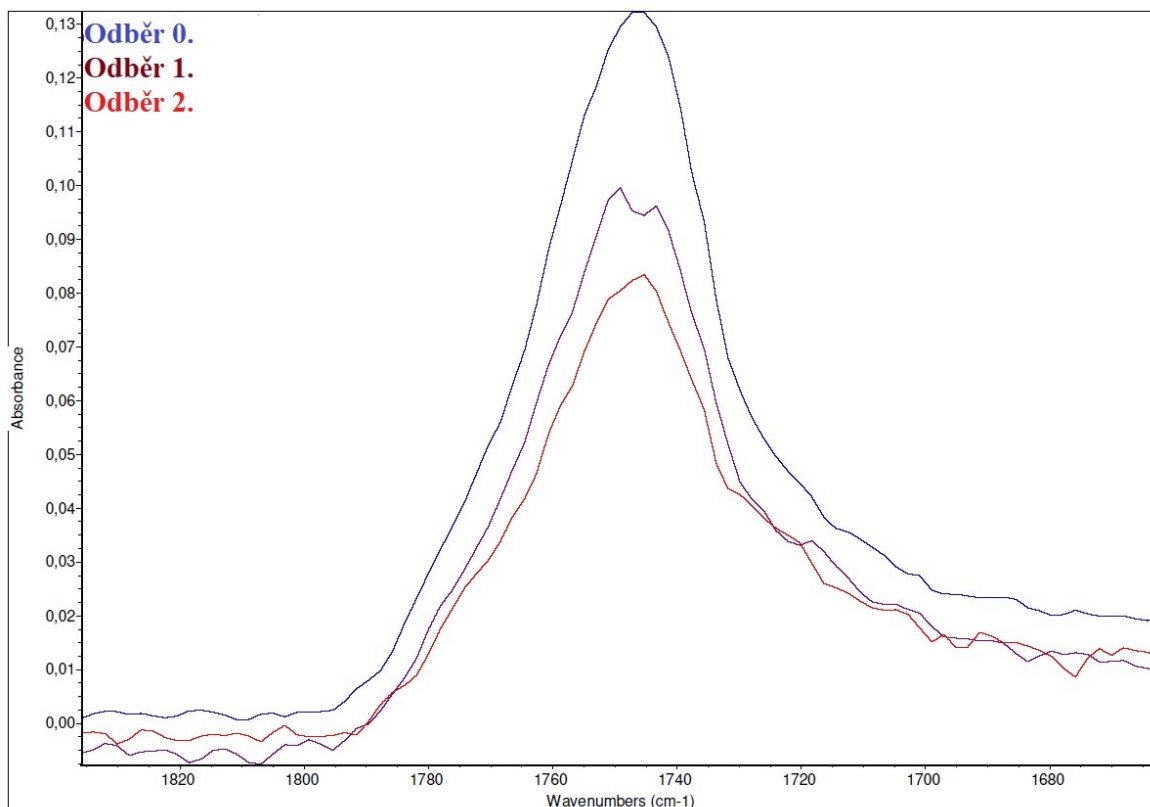
Při porovnání následujících obrázků opět platí klesající trend velikosti píku v závislosti na odběru. Také zde platí, že přítomnost MAPEGu a TS530 zapříčiňují vznik dvojitých píků, a v návaznosti na procentuálním obsahu také jejich růst a pokles. V případě přítomnosti L101 ve směsi se dvojité píky zmírňují. Oproti grafům z UV degradací zde spektrum PLA PURE vykazuje horší průběh křivky.

Spektra jsou si opět velmi podobná. Při zaměření se na obrázky vykreslující směsi PLA PURE; PLA a MAPEG; PLA, MAPEG a L101 si lze povšimnout neobvyklého dělení vrcholu píků, v závislosti na barvě zkoumaného vzorku. Bílé vzorky vykazují celkem dva píky v oblasti okolo $1760-1700\text{ cm}^{-1}$, které jsou členěny na dvě maxima. To může být zapříčiněno degradací, kdy se začaly uvolňovat další látky.

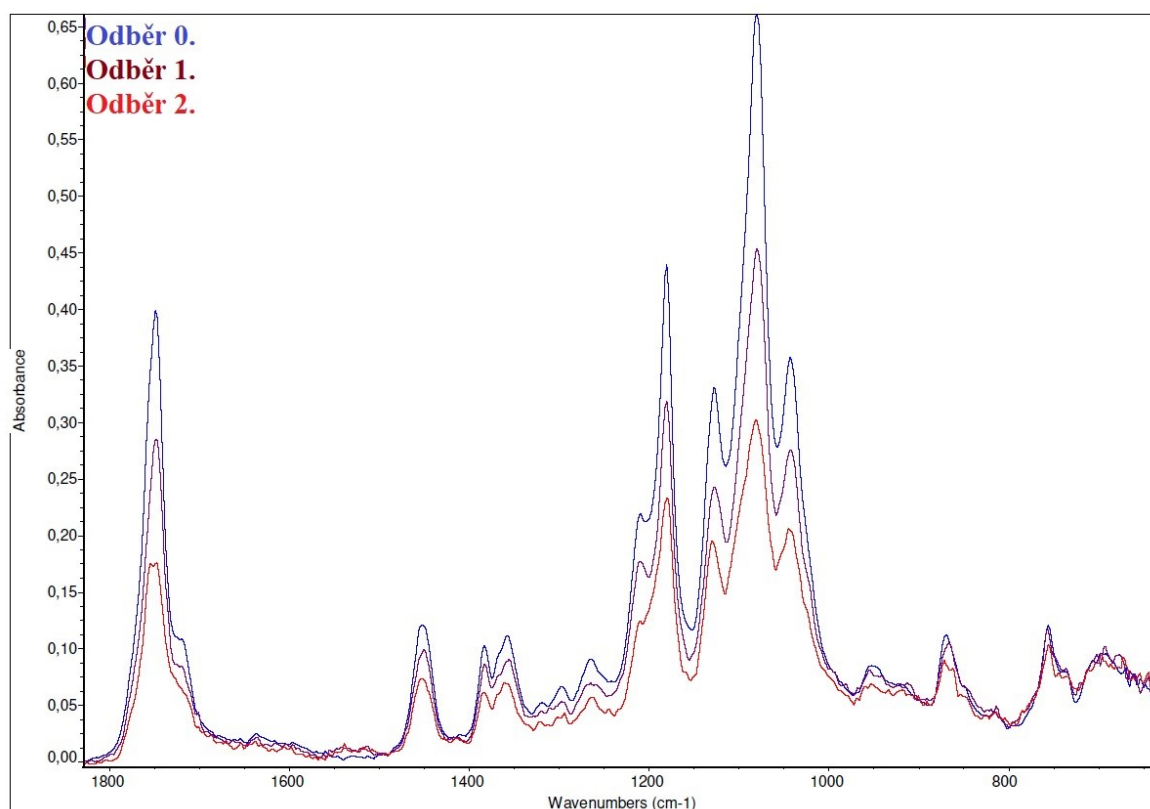
Nejvyšší pokles píků esterové vazby byl zaznamenán mezi 0. a 4. odběrem u vzorku s 10 % TS530. Nejnižší naopak u vzorku s L101+2,5 % TS530.



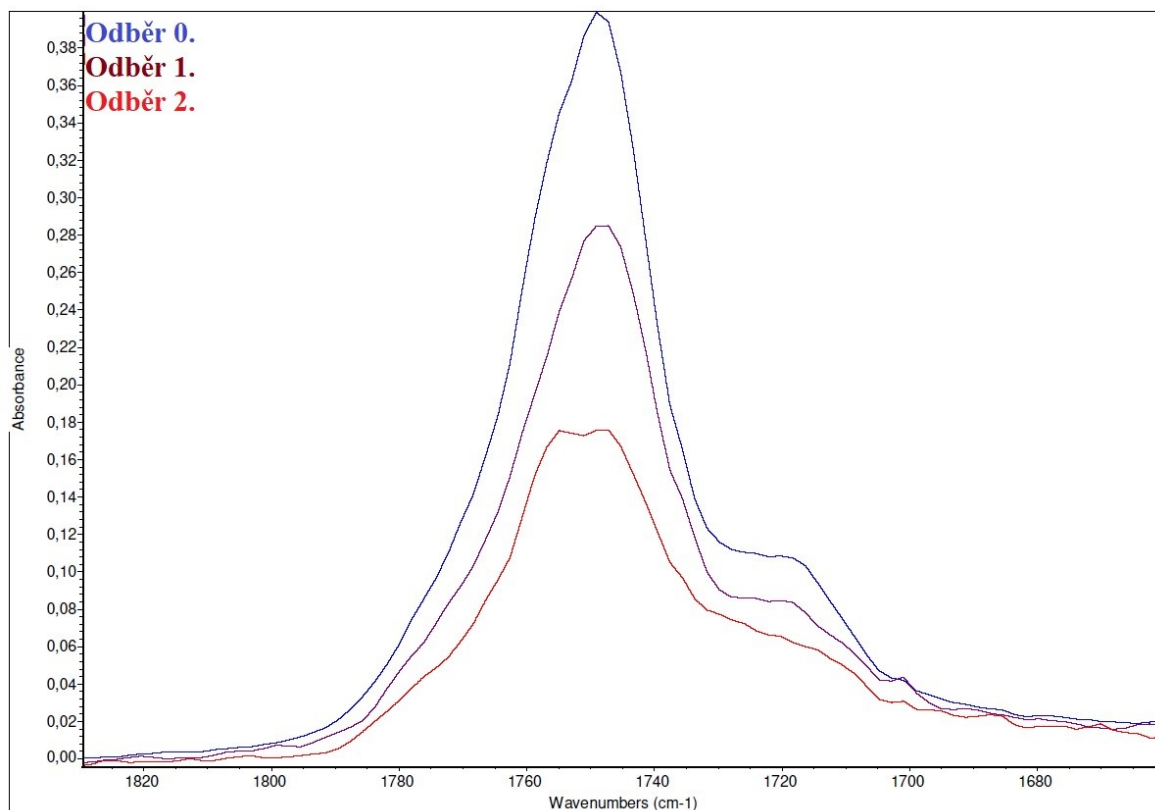
Obrázek 46. FTIR 1. PLA PURE.



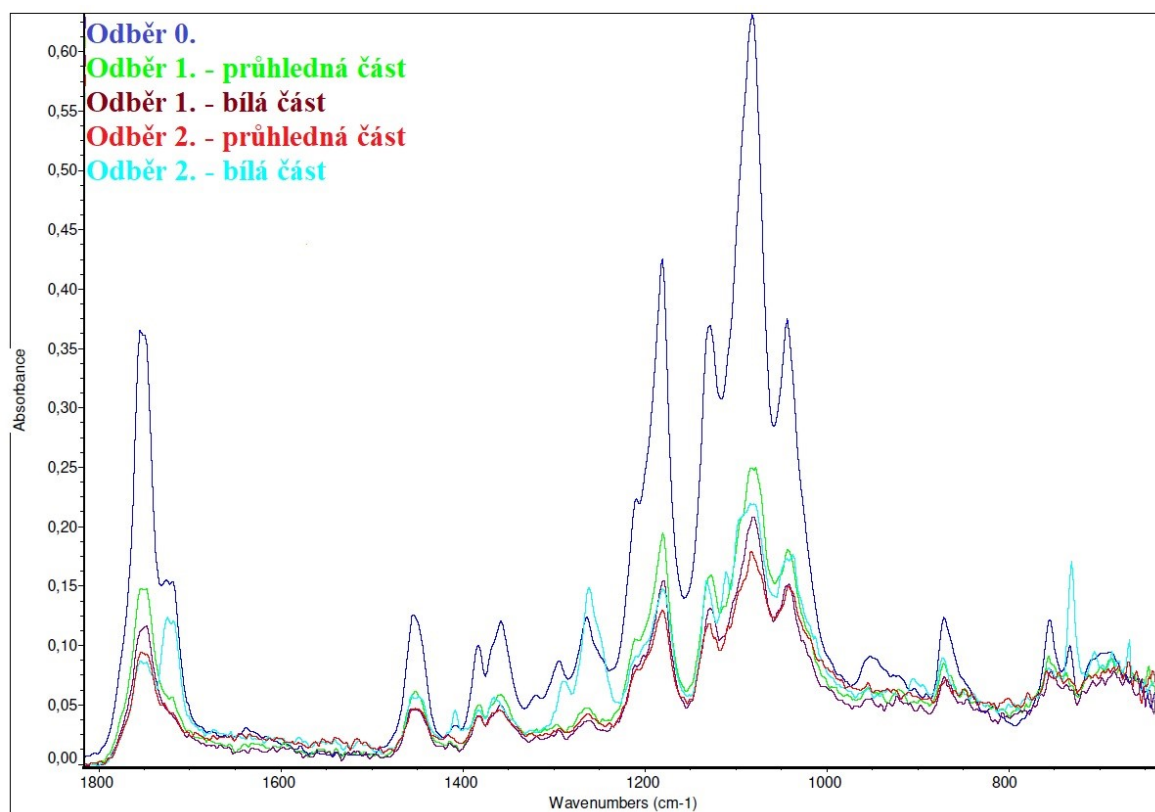
Obrázek 47. FTIR: detail 1. PLA PURE.



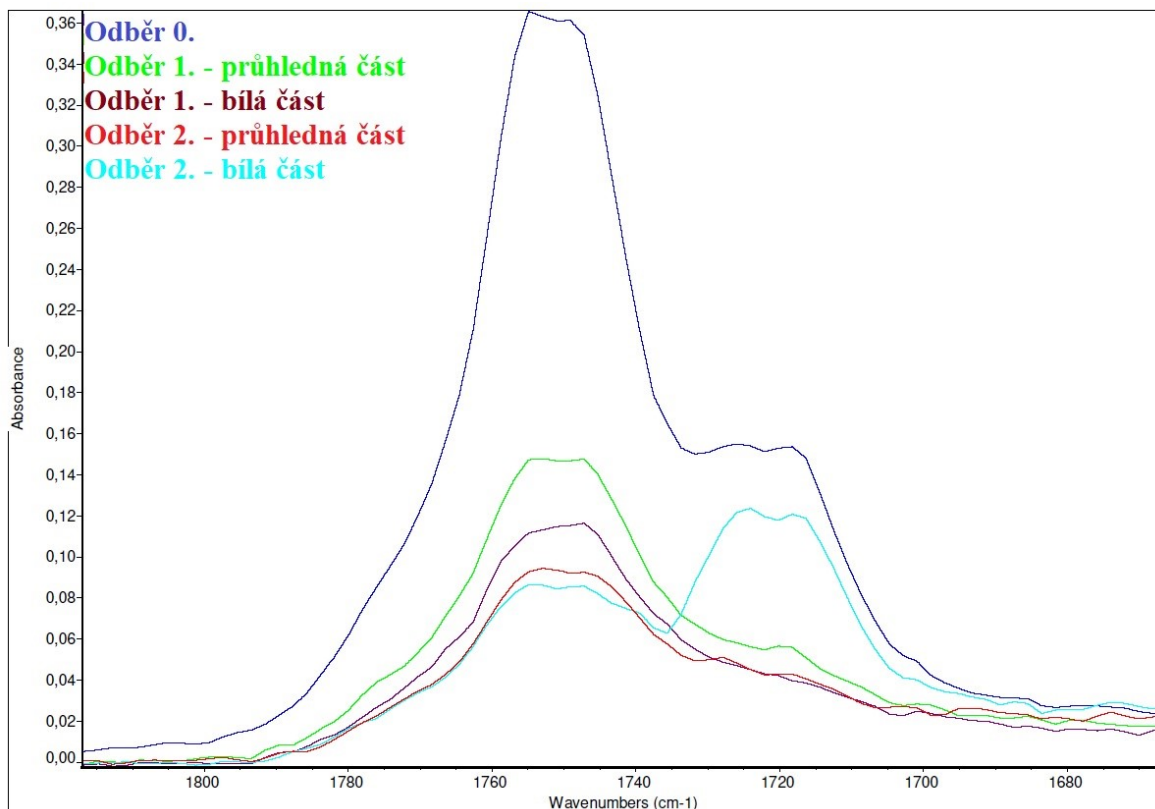
Obrázek 48. FTIR 2. PLA + MAPEG.



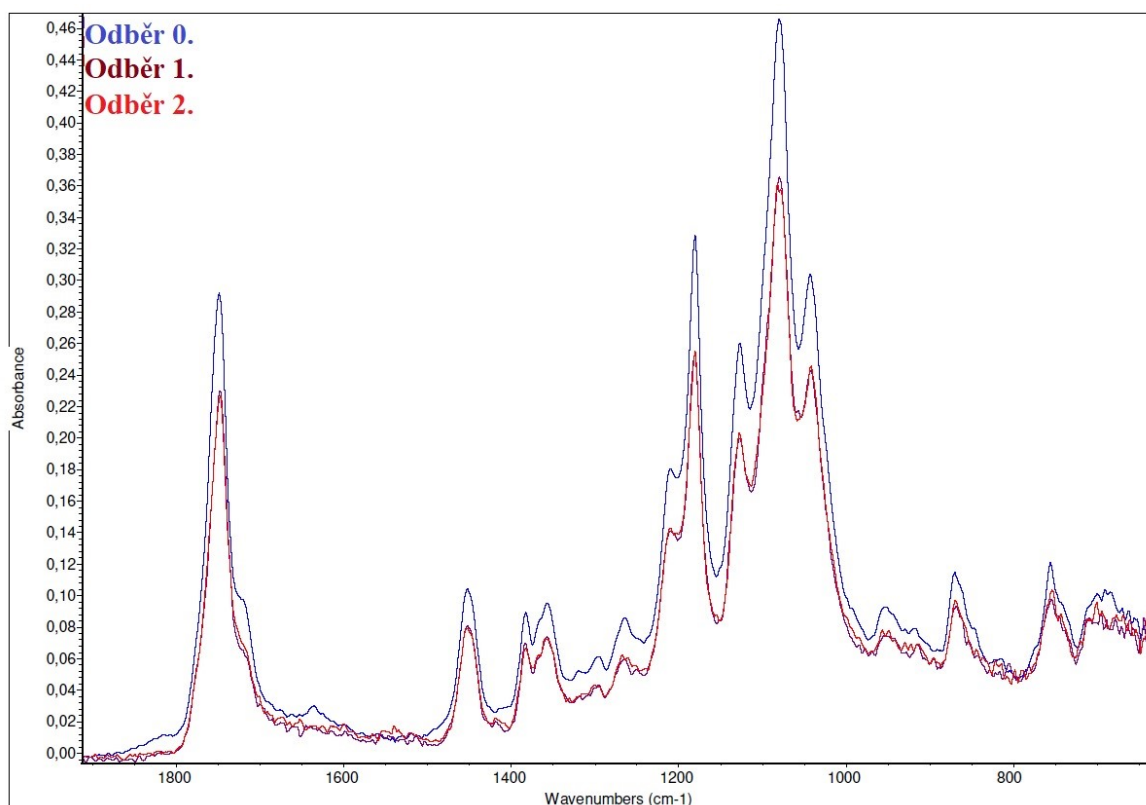
Obrázek 49. FTIR: detail 2. PLA + MAPEG.



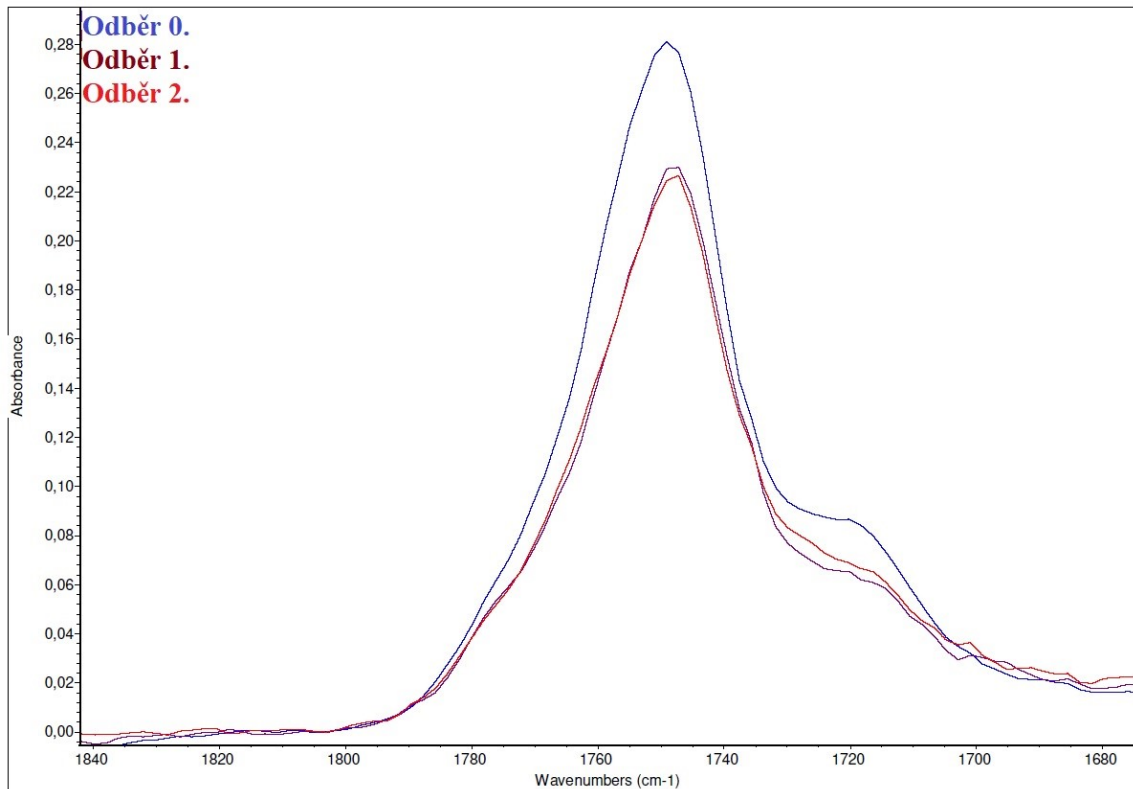
Obrázek 50. FTIR: 3. PLA + MAPEG + 2,5 % TS530.



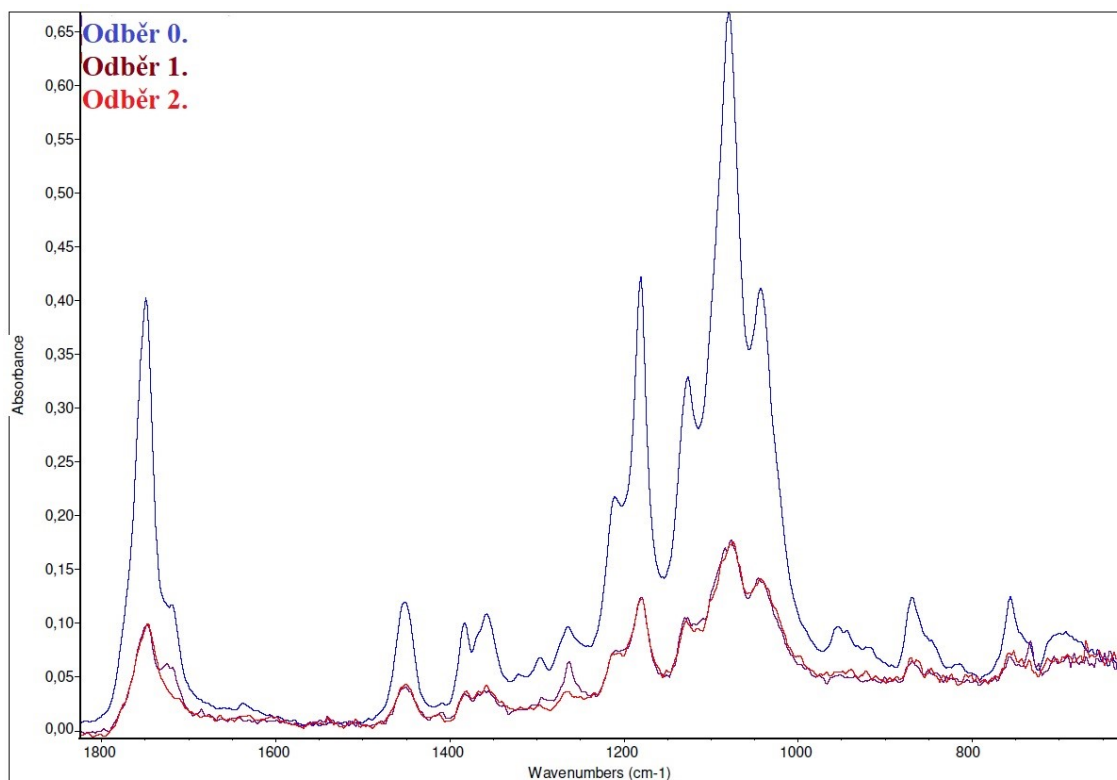
Obrázek 51. FTIR: detail 3. PLA + MAPEG + 2,5 % TS530.



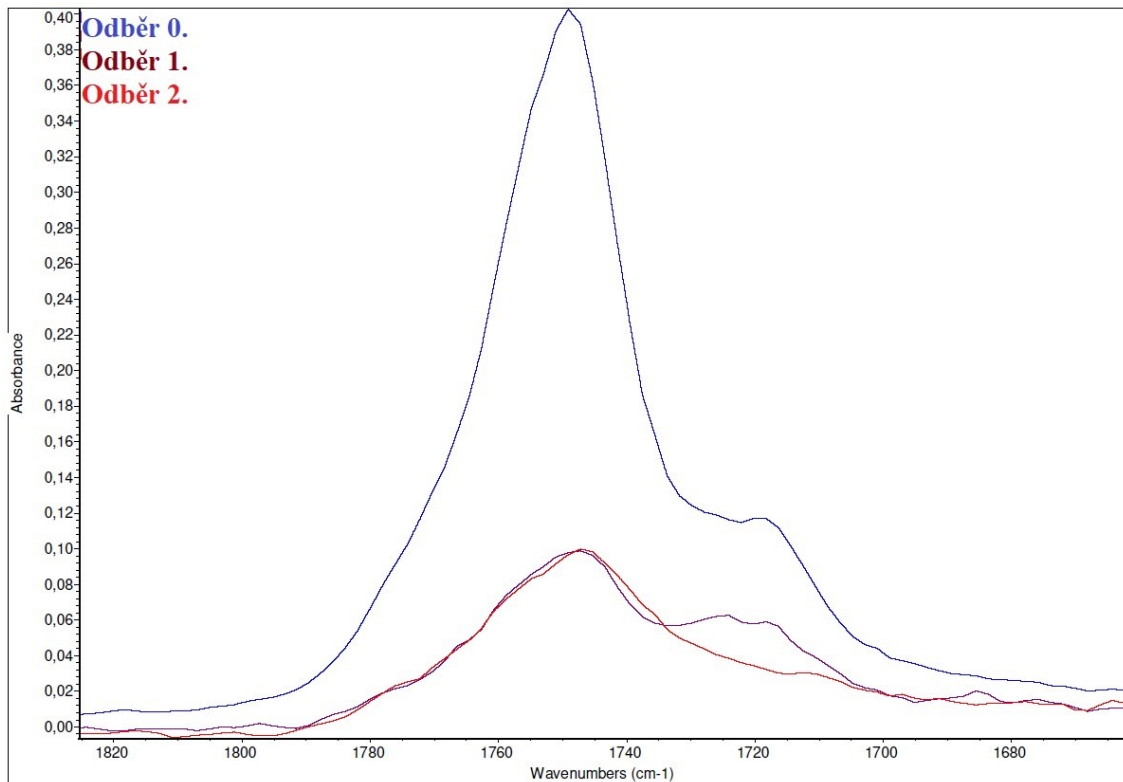
Obrázek 52. FTIR 4. PLA + MAPEG + 5 % TS530.



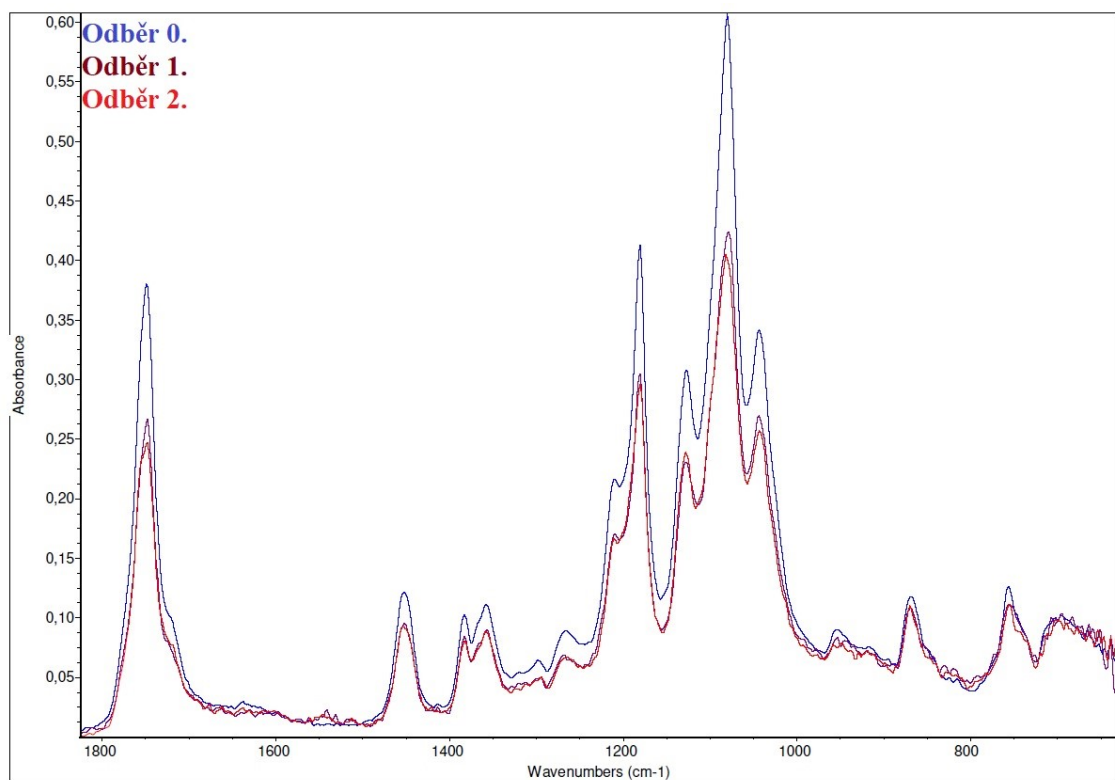
Obrázek 53. FTIR: detail 4. PLA + MAPEG + 5 % TS530.



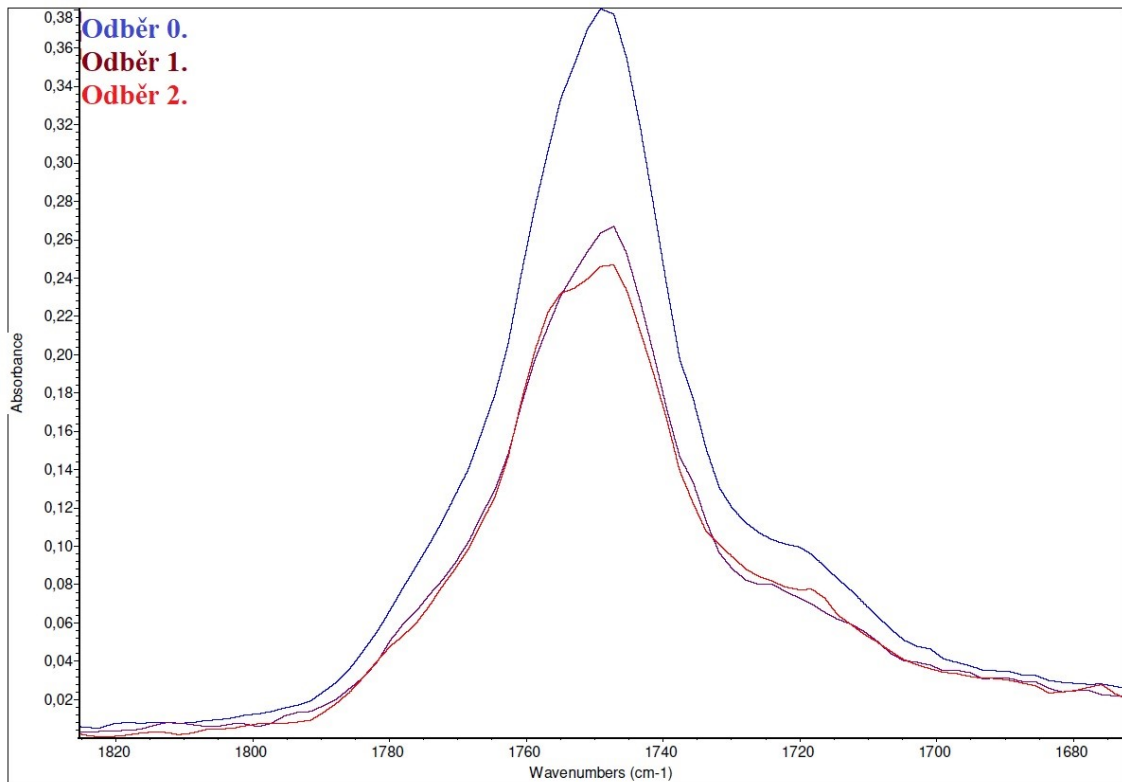
Obrázek 54. FTIR 5. PLA + MAPEG + 10 % TS530.



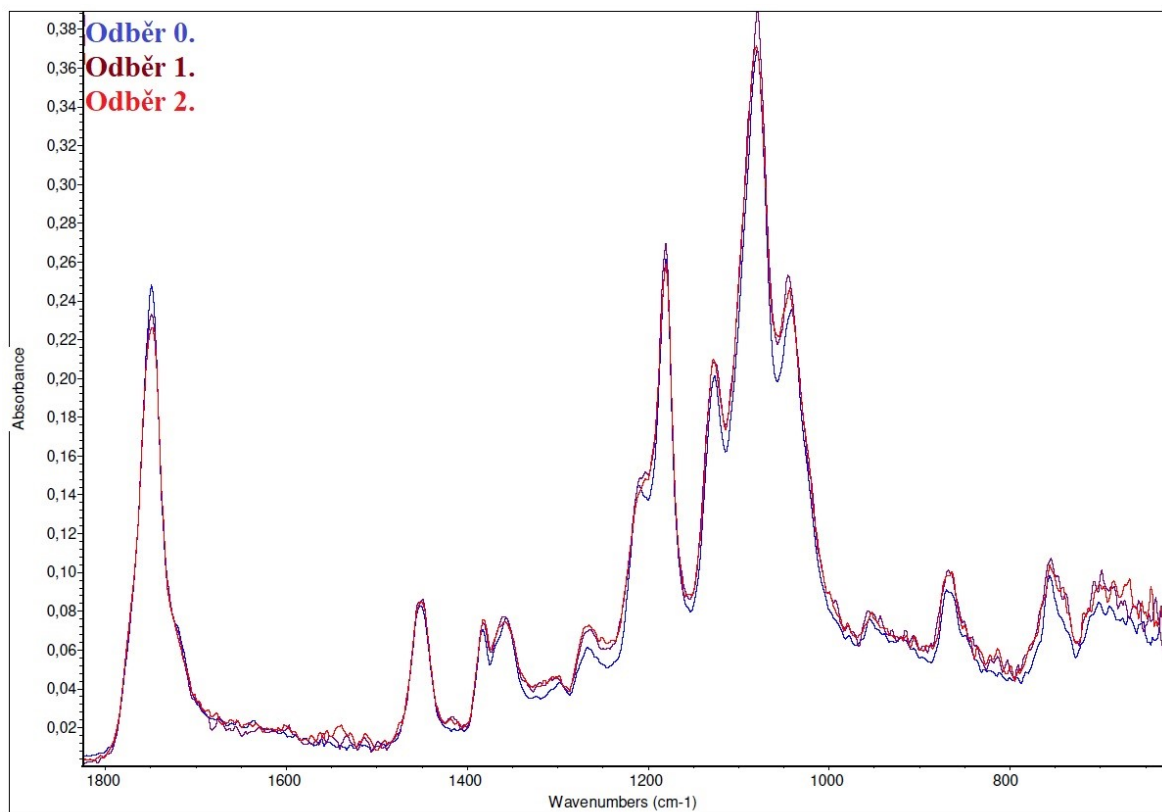
Obrázek 55. FTIR: detail 5. PLA + MAPEG + 10 % TS530.



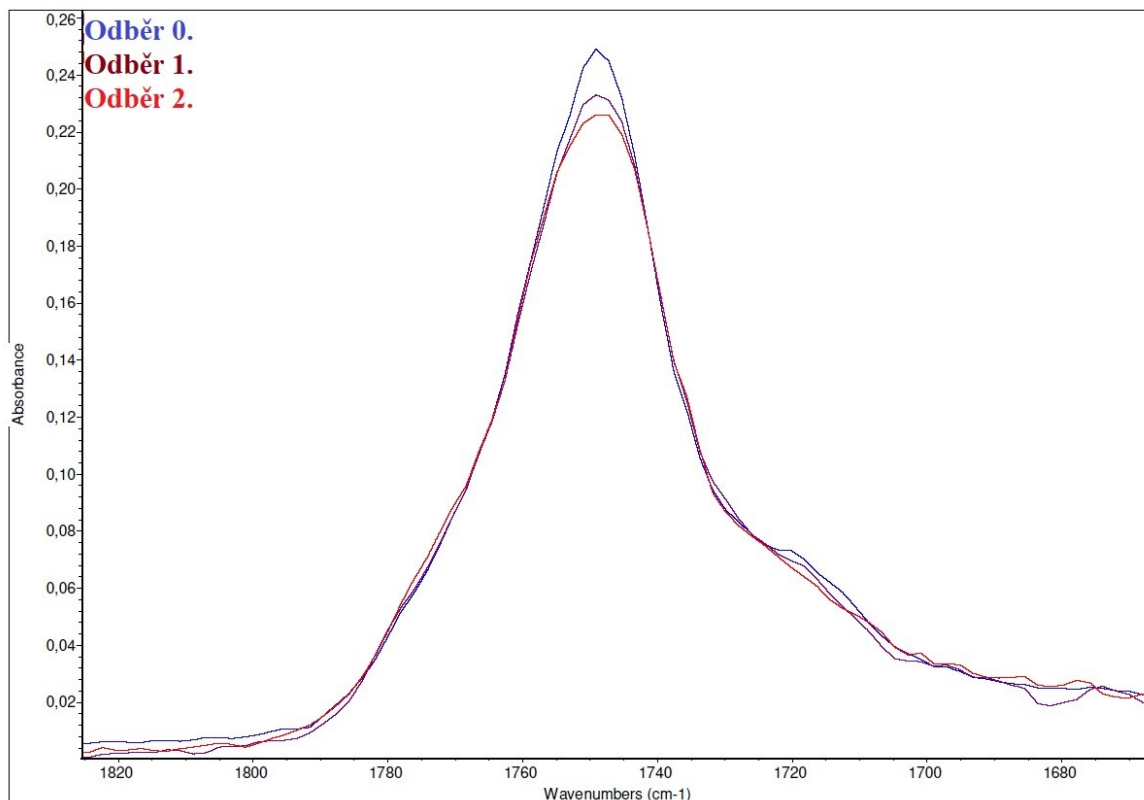
Obrázek 56. FTIR 6. PLA + MAPEG + L101.



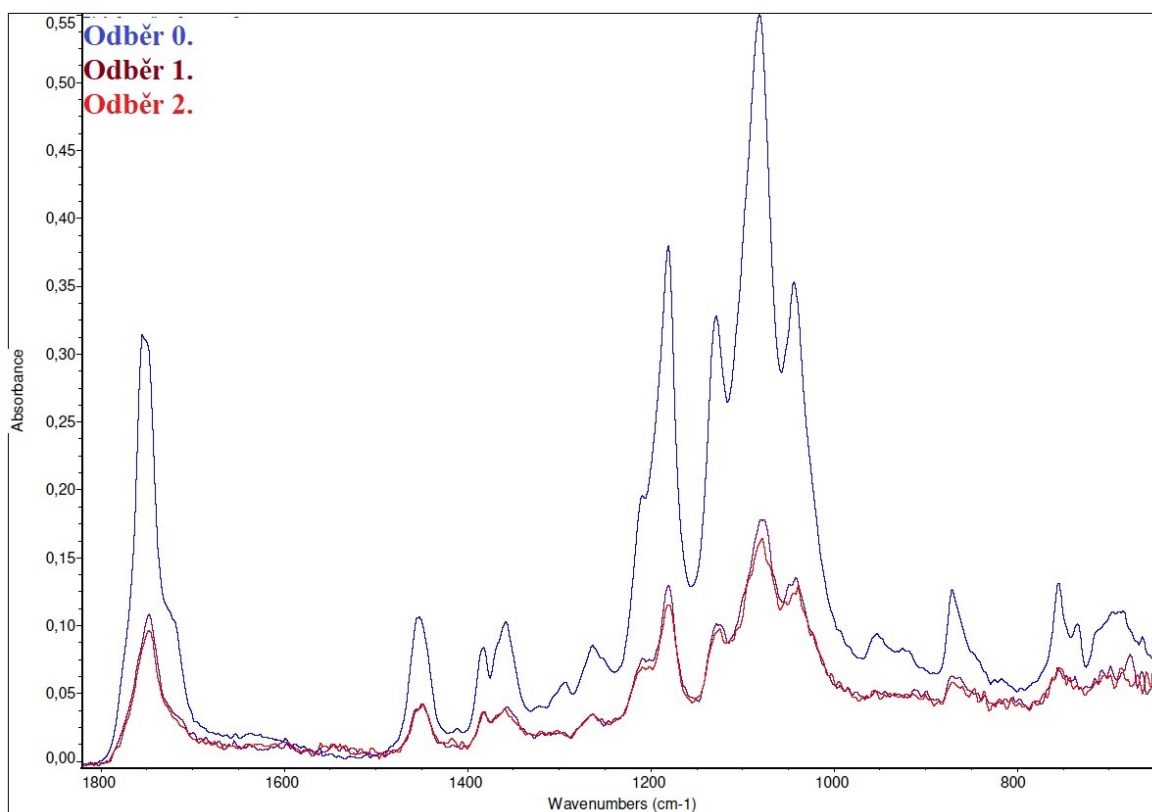
Obrázek 57. FTIR: detail 6. PLA + MAPEG + L101.



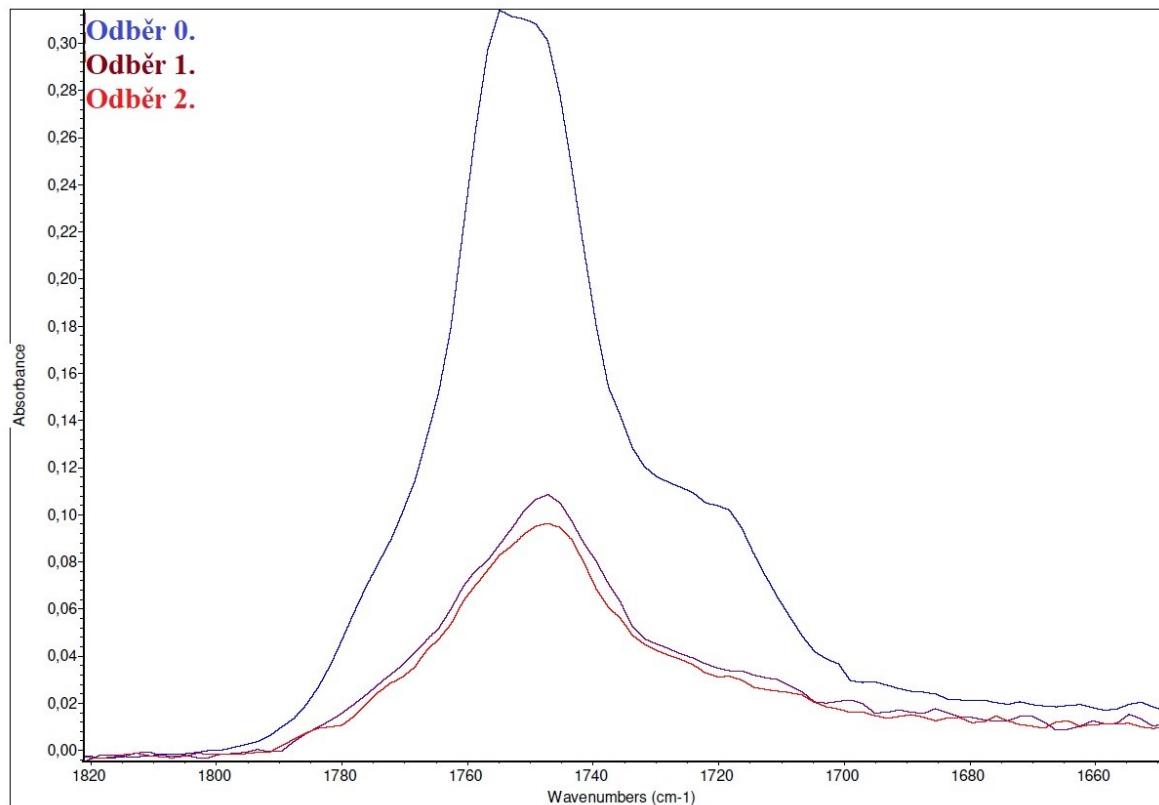
Obrázek 58. FTIR 7. PLA + MAPEG + L101 + 2,5 % TS530.



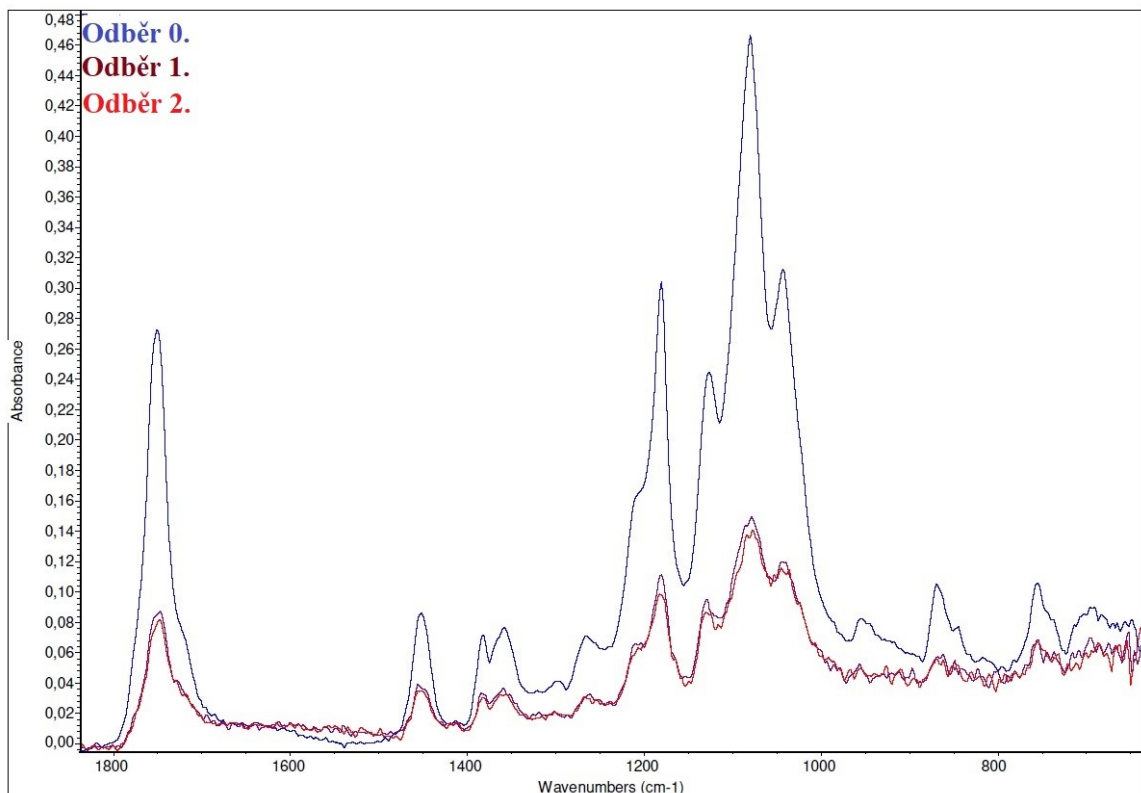
Obrázek 59. FTIR: detail 7. PLA + MAPEG + L101 + 2,5 % TS530.



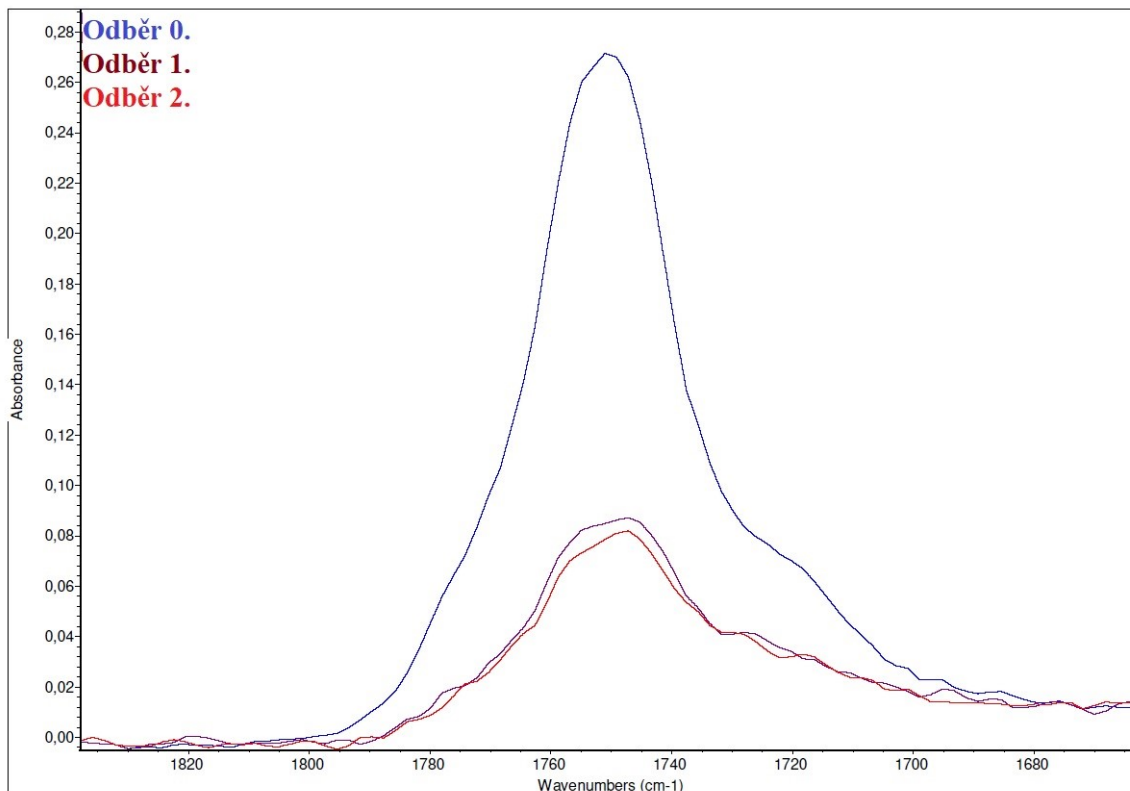
Obrázek 60. FTIR 8. PLA + MAPEG + L101 + 5 % TS530.



Obrázek 61. FTIR: detail 8. PLA + MAPEG + L101 + 5 % TS530.



Obrázek 62. FTIR 9. PLA + MAPEG + L101 + 10 % TS530.



Obrázek 63. FTIR: detail 9. PLA + MAPEG + L101 + 10 % TS530.

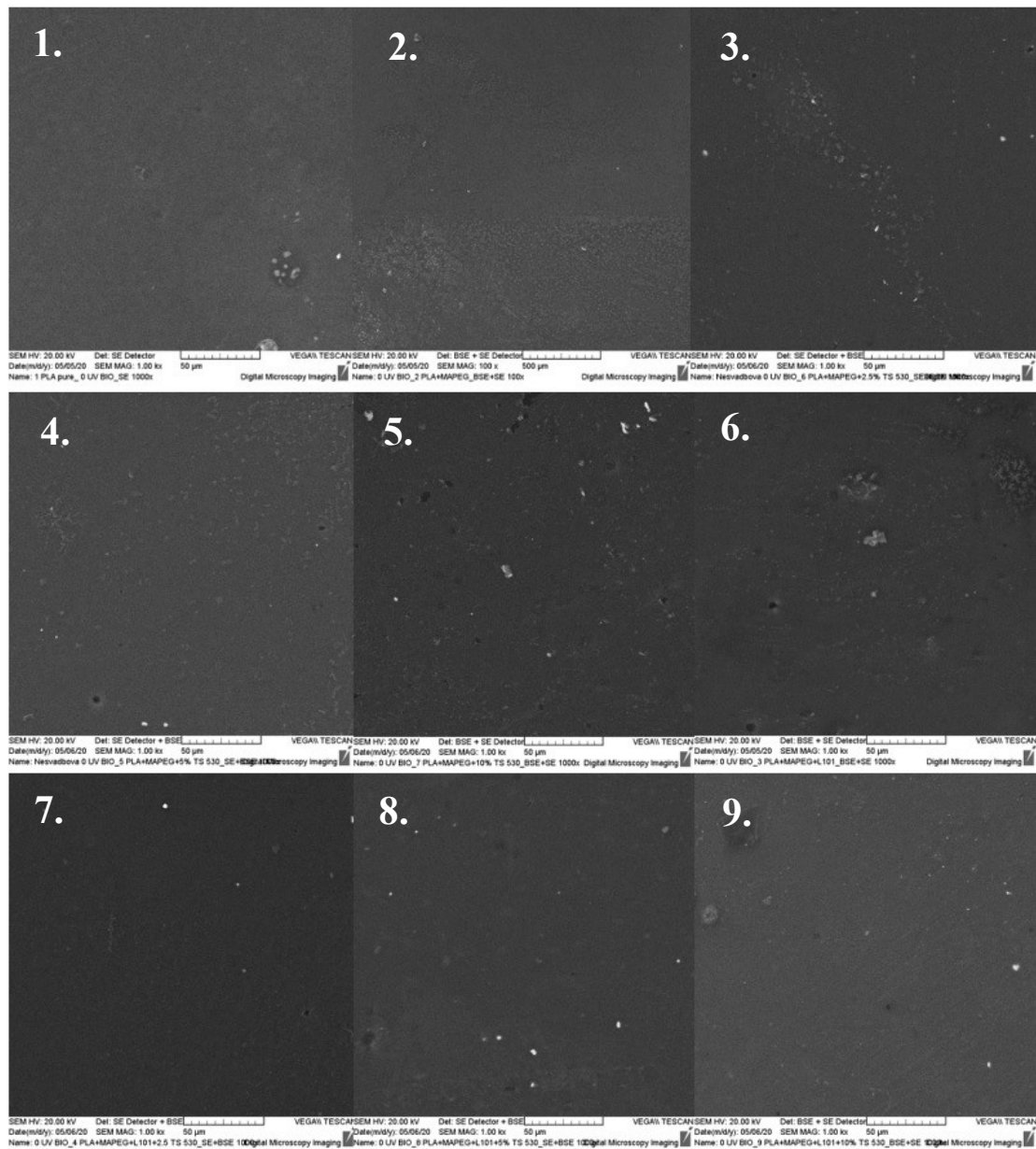
5.8 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Jak již bylo psáno výše, skenovací elektronová mikroskopie je metoda, při níž je výsledkem snímek zachycující povrchovou strukturu preparátu.

Touto metodou byly zkoumány 0., 1., 3. a 4. UV odběr vzorků, a 0. a 2. BIO odběr vzorků.

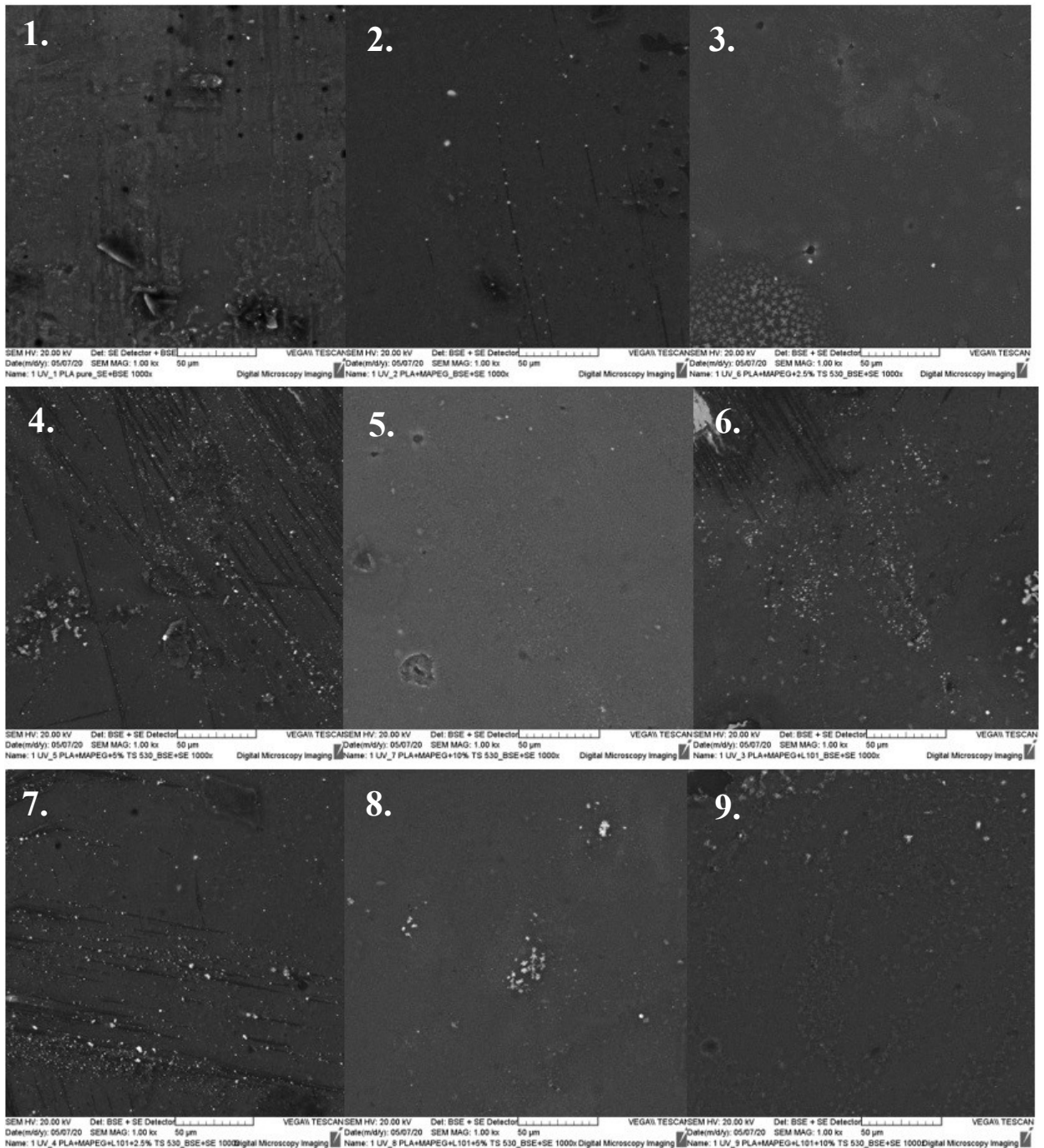
- Fotografie vzorků 0. UV a BIO odběru

Na Obrázku 64. lze vidět fotografie vzorků z 0. UV odběru. Snímky byly pořízeny v měřítku 50 μm . Na obrázcích lze vidět drobné nečistoty. Toto mohlo být zapříčiněno nedostatečným očištěním vzorků před jejich měřením, či drobným nadegradováním směsi.



Obrázek 64. Fotografie vzorků z 0. UV odběru při zvětšení 1 000x.

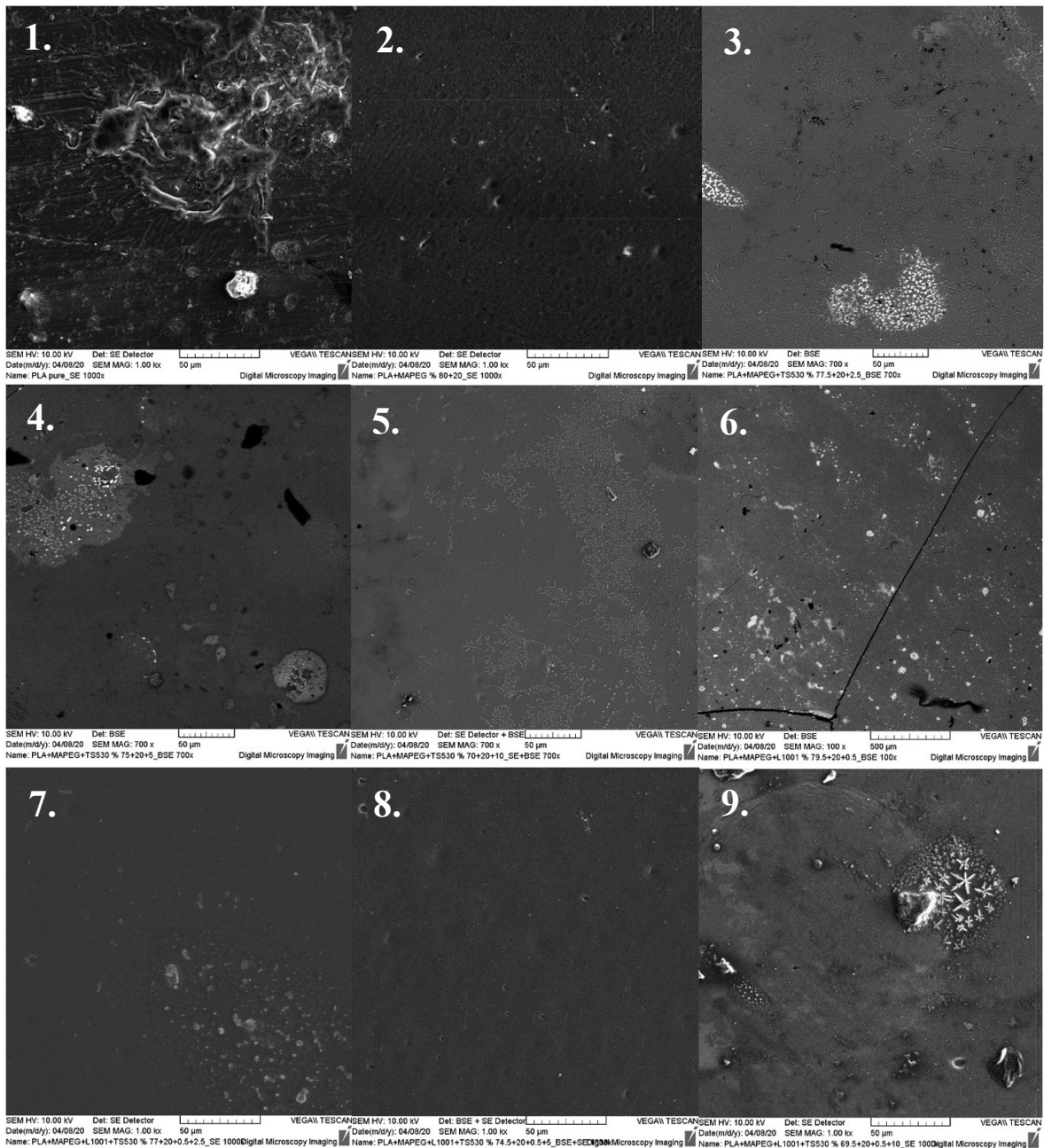
- Fotografie vzorků po 1. UV odběru



Obrázek 65. Fotografie vzorků z 1. odběru při zvětšení 1 000x.

Na Obrázku 65., kde se nachází fotografie vzorků po 1. UV odběru, již lze pozorovat počínající změny na povrchu způsobené degradací.

- Fotografie vzorků po 3. UV odběru



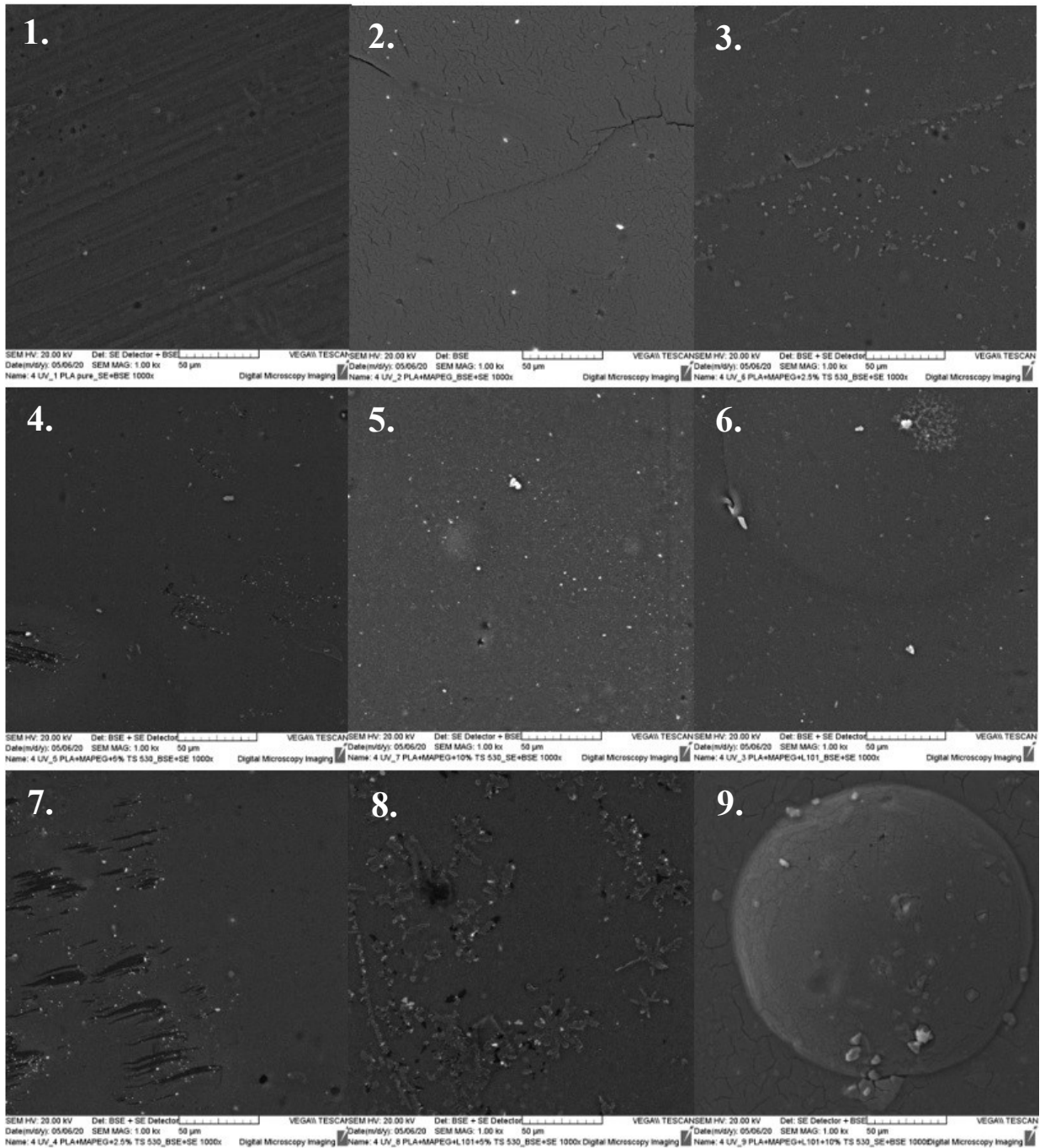
Obrázek 66. Fotografie vzorků z 3. odběru při zvětšení 1 000x.

Na Obrázku 66. lze vidět fotografie vzorků po 3. UV odběru. Je zřejmé, že v této fázi již docházelo ke zdatnému migrování částic na povrch, tvorbě prasklin a děr. Dále je zřejmé, že u vzorků, obsahujících plnivo TS530 docházelo právě k vykvétání a tvorbě trhlin. Nejvíce zřejmé je to u vzorku s 5 % TS530. Vzorek s 10 % TS530 vykazuje migrování částic k povrchu, ale žádné praskliny.

Vzorek obsahující PLA, MAPEG a L101 taktéž vykazuje křehkost v podobě velkých prasklin a děr. Také zde dochází k migraci částic k povrchu.

Vzorky obsahující jak L101, tak i TS530 v této fázi vykazují tvorbu drobných map. Vzorek obsahující 10 % TS530 již vykazuje zřetelné vykvétání částic na povrchu.

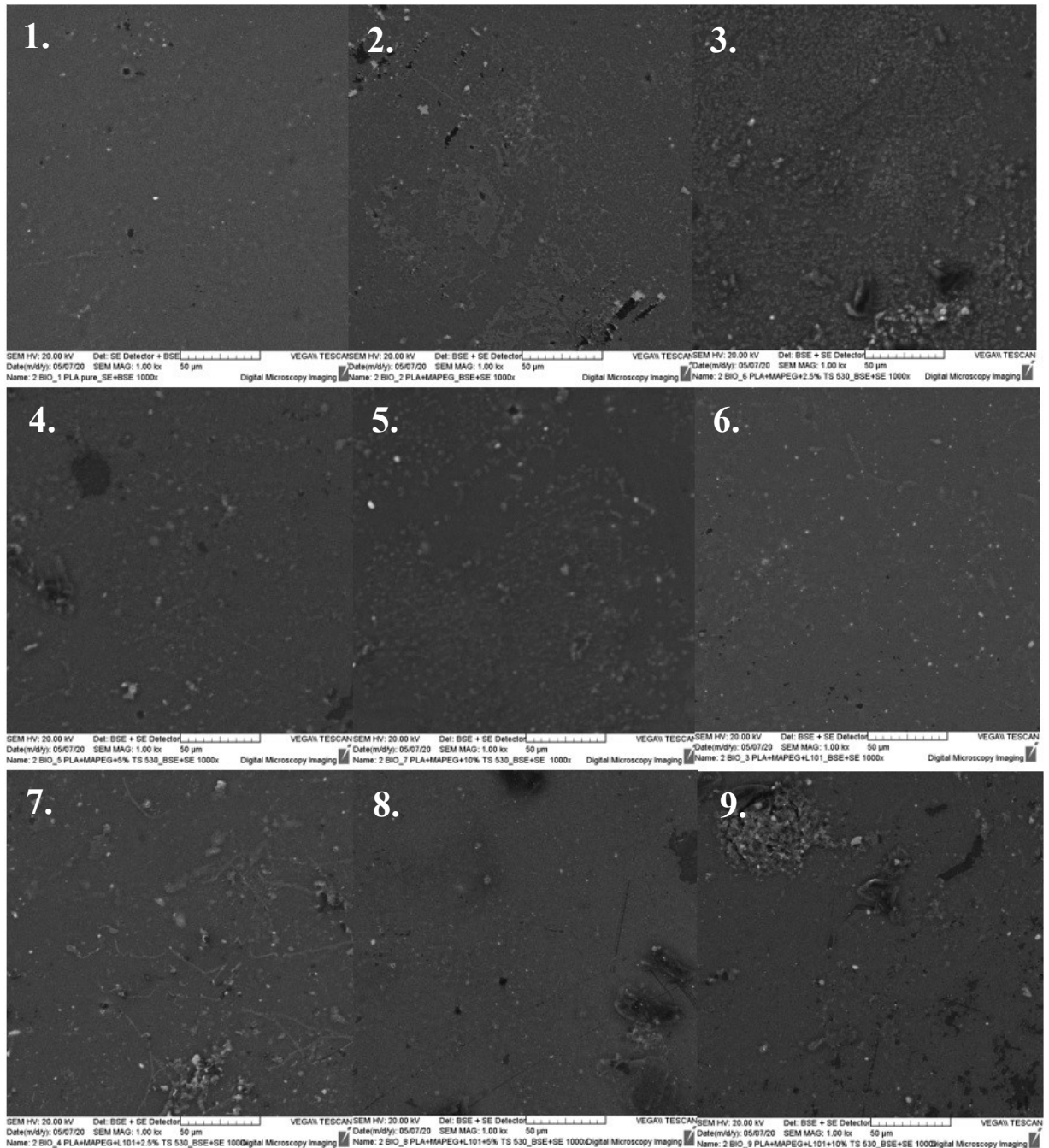
- Fotografie vzorků po 4. UV odběru



Obrázek 67. Fotografie vzorků po 4. odběru při zvětšení 1 000x.

Na Obrázku 67. lze vidět, že vzorky po 4. UV odběru jsou již úplně popraskané a zdeformované.

- Fotografie vzorků po 2. BIO odběru.

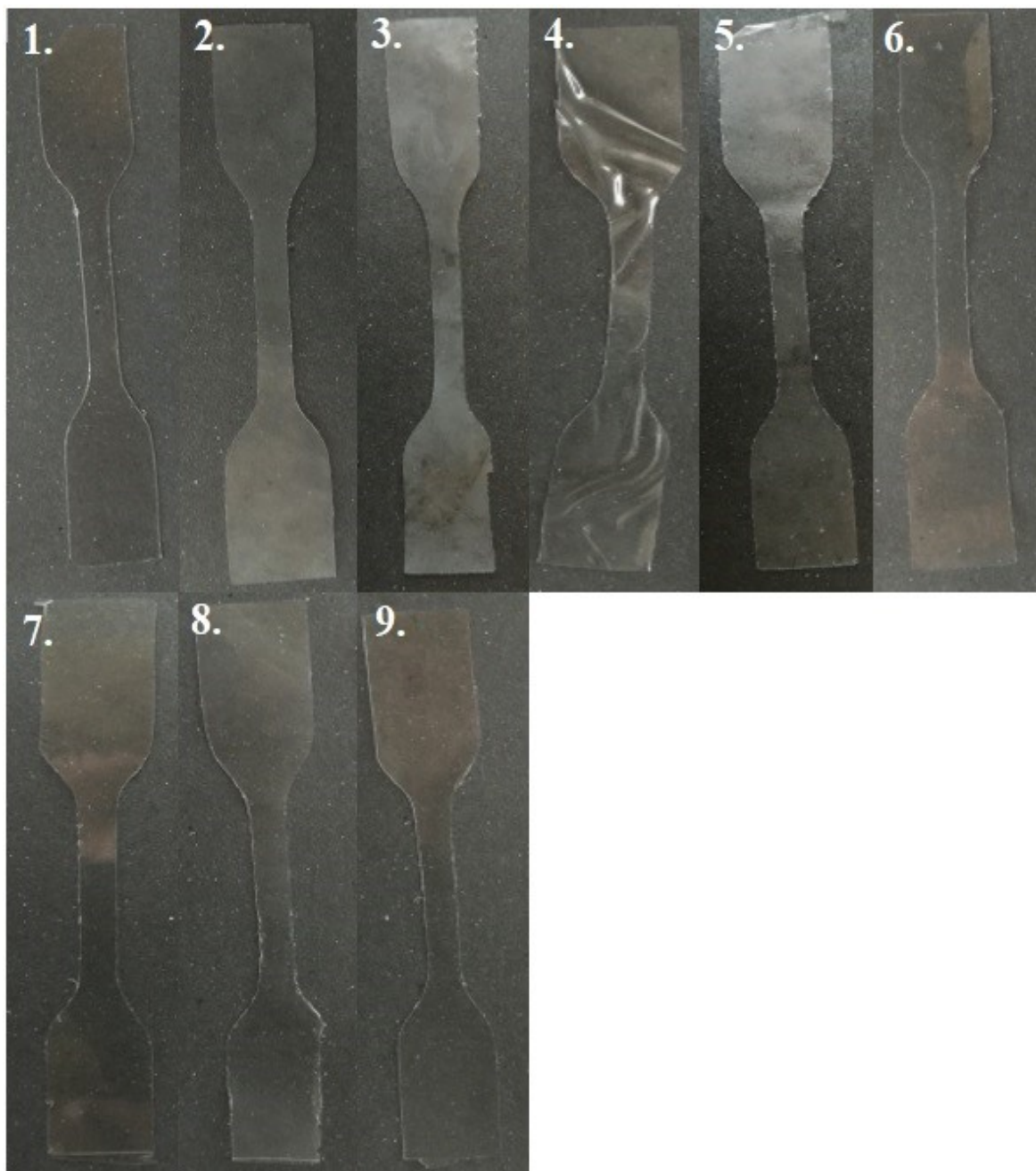


Obrázek 68. Fotografie vzorků po 2. BIO odběru při zvětšení 1 000x.

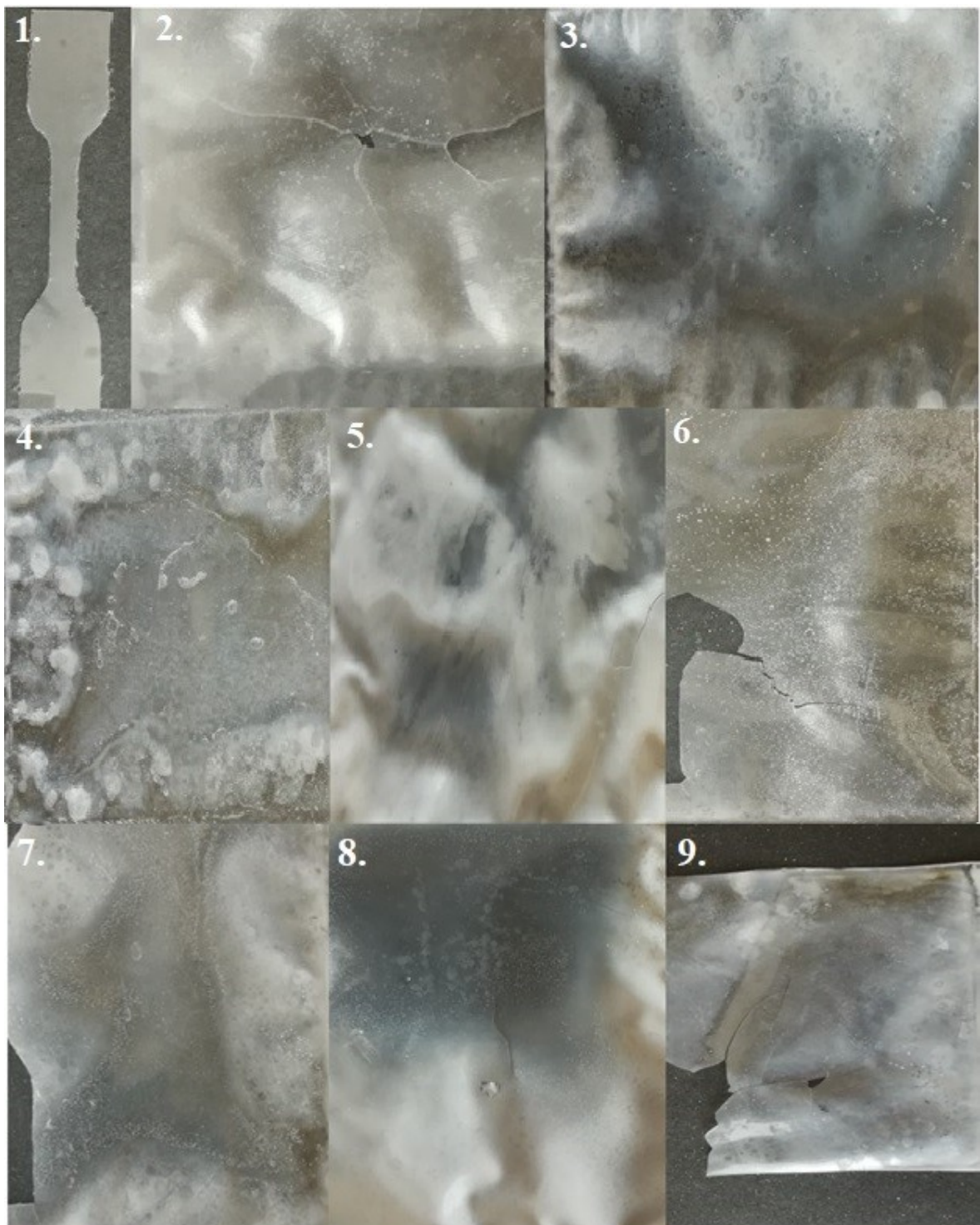
Na Obrázku 68. lze vidět vzorky po 2. BIO odběru. Ačkoliv biodegradace neměla tak rychlý průběh jako UV degradace, lze i tady krásně vidět, jak povrch materiálu začal ztrácet na kvalitě. U vzorků si lze povšimnout prasklin, děr a taky částic které migrovaly na povrch.

- Vzhled vzorků v návaznosti na čase odběru.

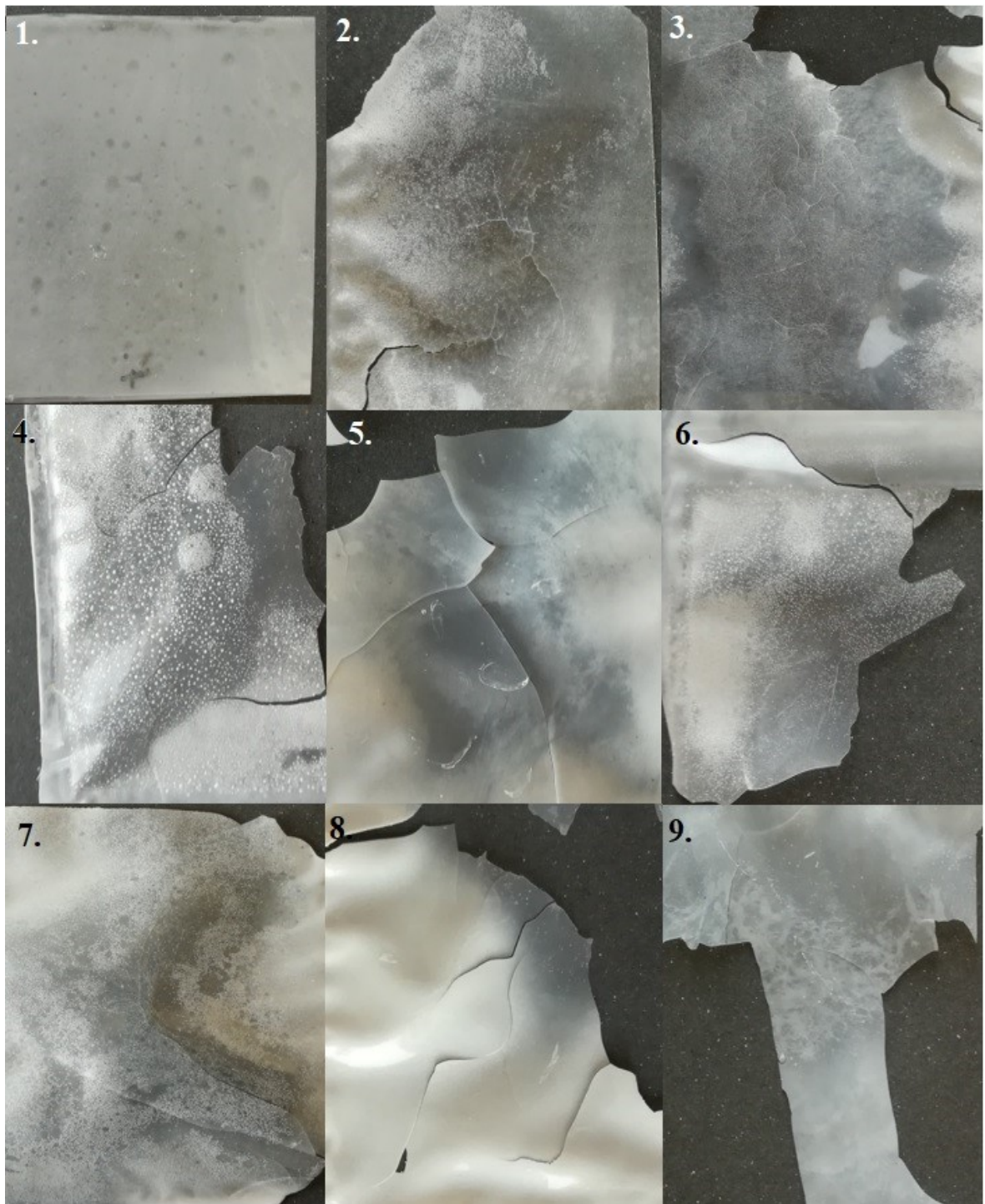
Níže uvedené fotografie ukazují, jak vzorky vypadaly po každém jednom odběru.



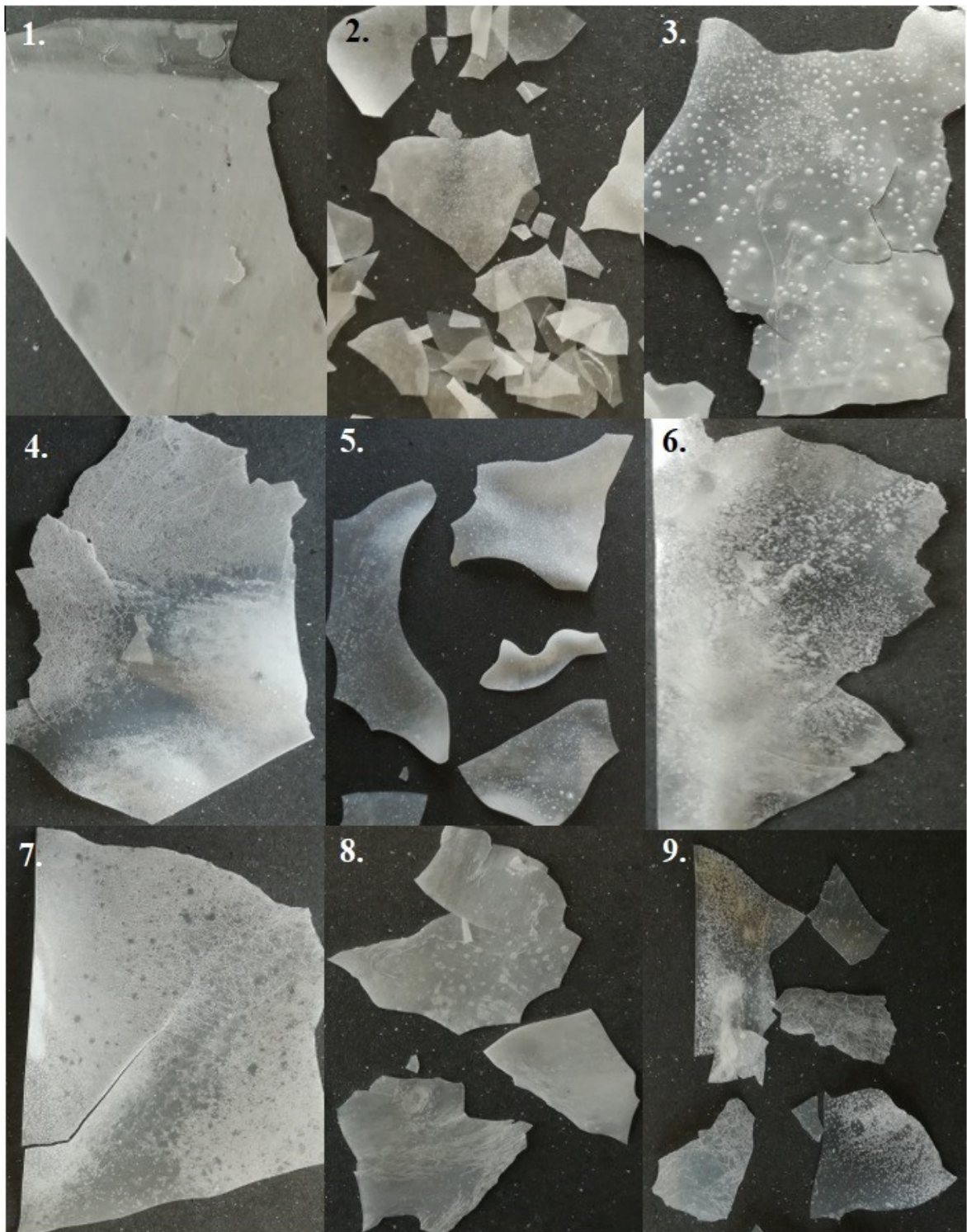
Obrázek 69. Vzorky po 0. UV a BIO odběru.



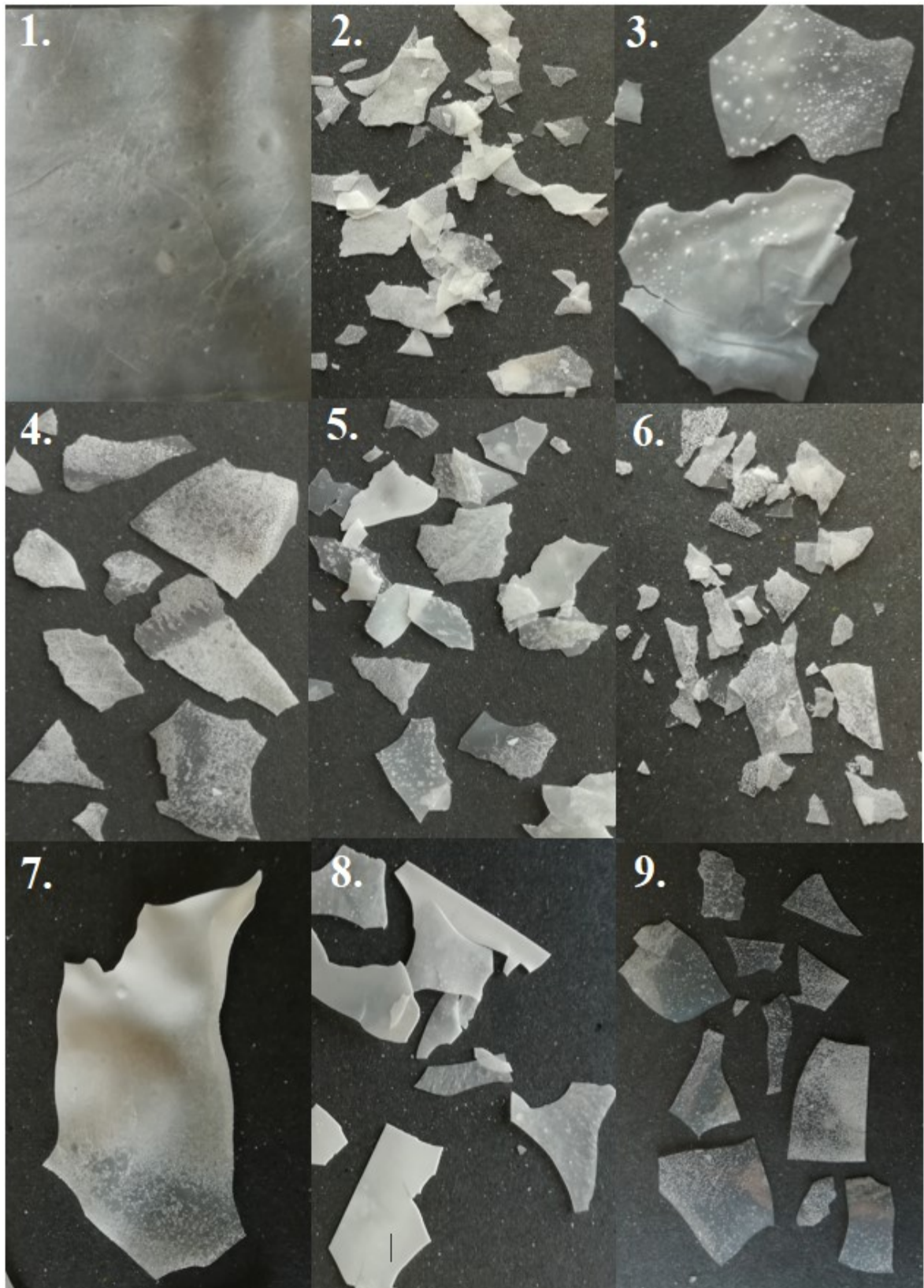
Obrázek 70. Vzorky po 1. UV obděru.



Obrázek 71. Vzorky po 2. UV odběru.

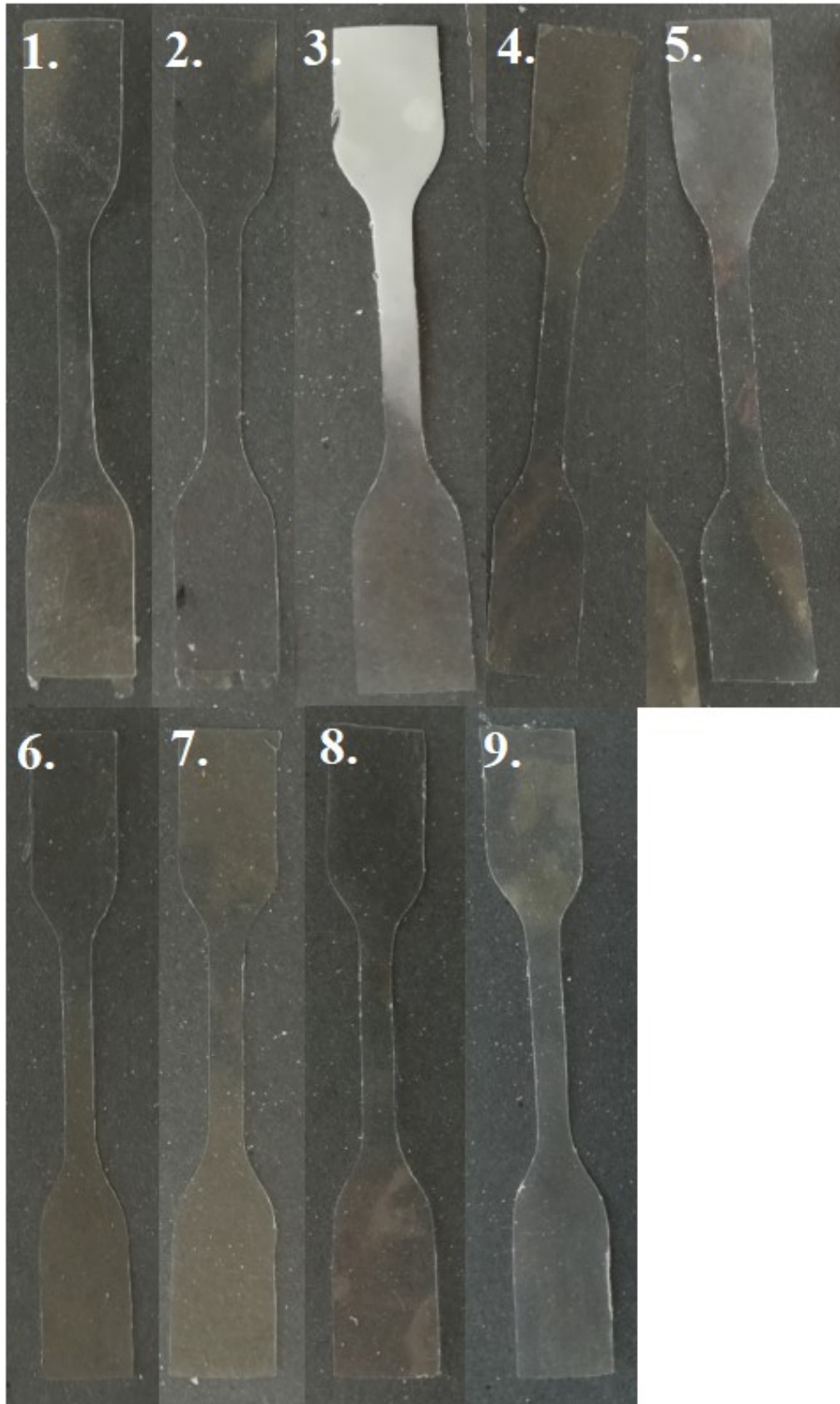


Obrázek 72. Vzorky po 3. UV odběru.

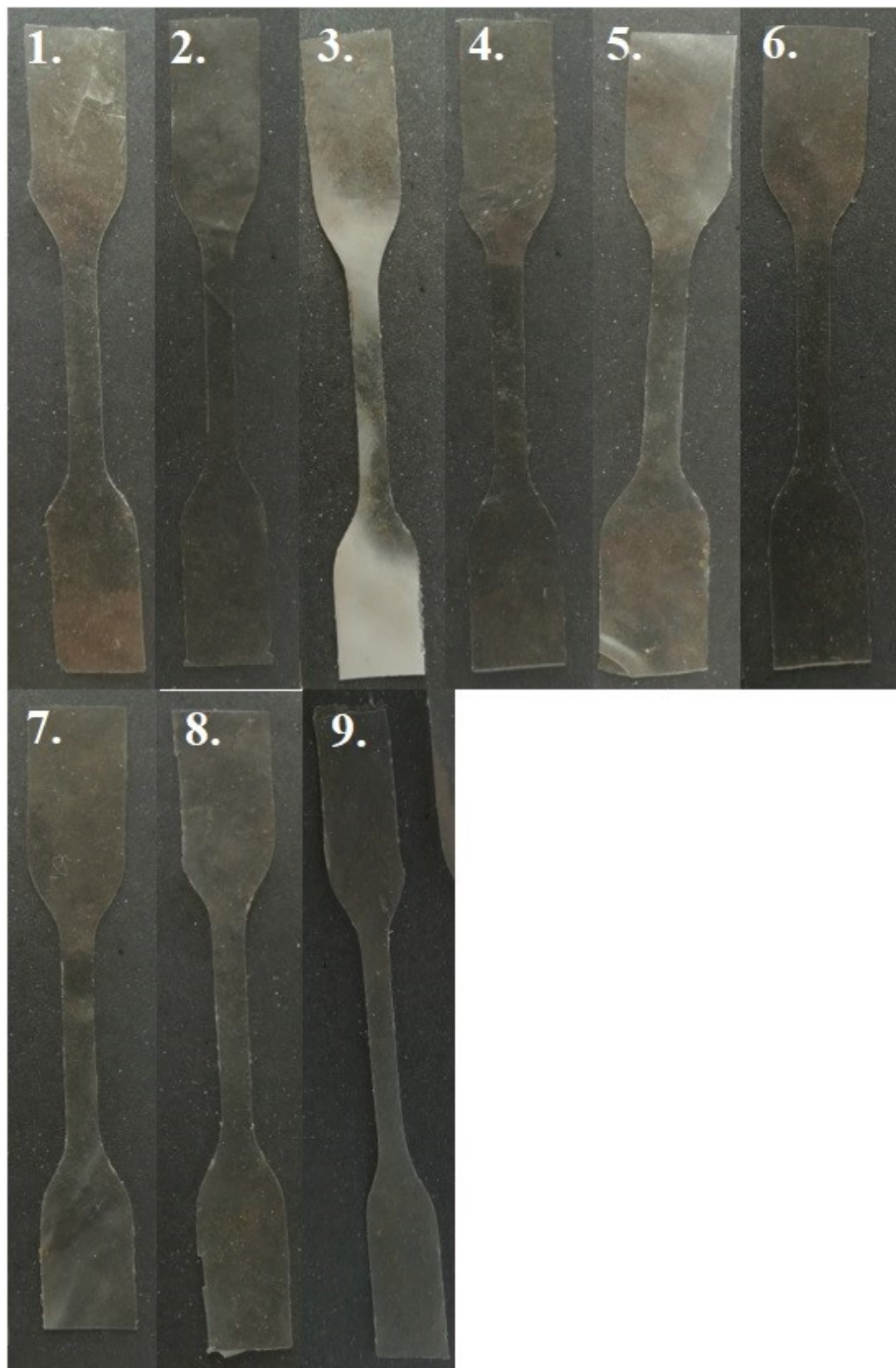


Obrázek 73. Vzorky po 4. UV odběru.

Jak si lze všimnout, UV degradace měla na vzhled vzorků výrazný dopad. I na těchto fotografiích lze zřetelně vidět, co se dělo se strukturou povrchu během UV degradace. Vzorky byly postupem času bělejší, křehčí a lámavější. Začaly se tvořit viditelné trhliny, praskliny a díry. Také částice, které migrovaly na povrch, lze na těchto fotografiích vidět. Po 4. odběru již nebylo možné vzorky odebrat v celku. Byly totiž natolik křehké, že ihned po dotyku se začaly drobit (viz Obrázek 73.).



Obrázek 74. Vzorky po 1. BIO odběru.



Obrázek 75. Vzorky po 2. BIO odběru.

V případě biodegradace již změna vzhledu není tolik viditelná. Lze si však všimnout bílého zákalu. Na omak byly vzorky z 2. odběru podstatně křehčí, než vzorky 0. odběru.

ZÁVĚR

Diplomová práce se zabývala možnostmi modifikací PLA a jejich vlivem na degradační chování tohoto materiálu. PLA je v současné době nejrozsáhleji používaným, biodegradabilním polymerem. Svě největší uplatnění nalézá hlavně v obalovém průmyslu a medicíně. Jelikož PLA samo o sobě v mnoha případech nedosahuje požadovaných vlastností v porovnání s ostatními komerčními polymery, využívá se jeho modifikací v kombinaci s jinými plnivy či polymery.

Cílem této diplomové práce bylo připravit celkem 9 směsí PLA s různou koncentrací a typem plniv. Takto připravené vzorky byly následně po určitý čas podrobovány UV degradaci a biodegradaci. Vzorky byly vždy v daném časovém intervalu odebrány, a následně podrobeny těmto analýzám: DSC, FTIR, SEM a měření zákalu.

Pomocí DSC bylo analyzováno, jakým způsobem se vyvíjí a mění hodnoty T_g , T_{cc} a T_m . Bylo zjištěno, že vzorky obsahující plniva L101 a TS530 v porovnání s PLA PURE vykazovaly nižší hodnoty T_g a T_{cc} , zatímco hodnoty T_m byly velmi podobné. U vzorků obsahující plniva však lze říci, že v závislosti s rostoucím obsahem plniv rostly hodnoty T_g a T_{cc} . Hodnota T_m a T_{cc} v mnoha případech v grafu nebyla vykreslena. U vzorku č. 3 (PLA + MAPEG + 2,5 % TS530) došlo během degradace k nejmenšímu poklesu teploty T_g , u biodegradace tomu tak bylo u vzorku č. 7 (PLA+MAPEG+L101+5 % TS530).

Analýza FTIR prokázala, že u všech vzorků dochází k degradaci, a tedy poklesu sledovaného maxima při 1750 cm^{-1} . Nejmenší pokles maxima nastal u vzorku č. 7 (PLA+MAPEG+L101 + 5 % TS530) při biodegradaci, u vzorku č. 4 (PLA + MAPEG + 5 % TS530) při UV degradaci. Naopak k největšímu poklesu došlo u vzorku č. 5 (PLA + MAPEG + 10 % TS530), a to u obou degradací. Intenzita tohoto maxima byla také ovlivněna přítomností změkčovadla.

Měření zákalu u vzorků opět potvrdilo, že s rostoucím procentuálním obsahem plniva roste i zákal vzorku. Z důvodu velkého nadegradování vzorků z UV degradace zde nebylo možné tento trend potvrdit, neboť byly vzorky již značně tvarově deformovány. Trend naopak vynikl u biodegradací. Zákal zde byl způsoben migrací částic na povrch vlivem degradace.

Pomocí SEM analýzy byla porovnána kvalita povrchu vzorků. V tomto případě se jedná o vizuální metodu, která potvrdila výsledky z předešlých analýz. Vzorky obsahující L101 spolu s TS530 vykazovaly lepší povrchovou kvalitu, než vzorky obsahující buď PLA + L101, nebo kombinaci PLA + MAPEG + TS530.

Závěrem můžeme shrnout, že přítomnost L101 a TS530 měla pozitivní vliv na sledovaný materiál.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] FANCYCO. Bojinwan Beiyuan, Taierzhuang Road, Tianjin, Čína, 2018 [cit. 2019-11-04]. Dostupné z: <http://cz.fancycoprinting.com/info/polylactic-acid-28434510.html>
- [2] GRUMEZESCU, Valentina a Alexandru GRUMEZESCU. Materials for Biomedical Engineering: Thermoset and Thermoplastic Polymers. Oxford, United Kingdom: Elsevier, 2019, s. 596. ISBN 9780128168752.
- [3] SÖDERGARD. Production of High Molecular Weight Polylactide on Industrial Scale [online]. 2010 [cit. 2019-11-05]. Dostupné z: https://www.tut.fi/ms/muo/polyko/materiaalit/aA/aPDF/POLYKO_Polylactide.pdf. Prezentace. Laboratory of Polymer Technology, Abo Akademi University Turku.
- [4] 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.
- [5] AURAS, Rafael. Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications/ edited by Rafael Auras, et al. Hoboken, N.J.: Wiley, 2010, 528 s. ISBN 978-047-0293-669.
- [6] AVÉROUS, Luc. Polylactic Acid: Synthesis, Properties and Applications. 2008. DOI: 10.1016/B978-0-08-045316-3.00021-1.
- [7] KAPLAN, David. Biopolymers from Renewable Resources. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1998, s. 420 [cit. 2020-01-05]. ISBN 9783662036808.
- [8] REN, Jie. Biodegradable Poly(Lactic Acid): Synthesis, Modification, Processing and Applications[online]. New York: Springer, 2010, viii, 302 p. [cit. 2020-01-05]. ISBN 978-0-12-3601-1.
- [9] BENDIX, Dieter. Chemical Synthesis of Polylactide and Its Copolymers for Medical Applications. Polymer Degradation and Stability. 1998, 59 (1-3), 129 –135 [cit. 2020-01-05]. ISSN 01413910. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391097001493>.
- [10] VIDA, Mikuláš. Studium Využití Esterů Kyseliny Mléčné Pro Přípravu Laktidů a PLA. Brno, 2014. Diplomová práce. Vysoké Učení Technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů.
- [11] NODA, Masaki a Hisashi OKUYAMA. Thermal Catalytic Depolymerization of Poly(L-Lactic Acid) Oligomer into LL-Lactide: Effects of Al, Ti, Zn and Zr Compounds as Catalysts. Technology Research Laboratory [online]. 1999, 47(4), 467-471 [cit. 2020-01-08]. Dostupné z: http://cpb.pharm.or.jp/cpb/199904/C04_0467.pdf

- [12] 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.
- [13] KAPELSKI, Andreas. Stereocontrolled Ring-opening Polymerization of Lactide Monomers by Lewis-acidic Metal Complexes. Aachen: Hochschulbibliothek der RheinischWestfälischen Technischen Hochschule Aachen, 2013. ISBN 978-384-4017-984.
- [14] Ring-opening polymerization. In: Wikipedia: the free encyclopedia. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2019-11-14]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Ring-opening_polymerization.
- [15] GARLOTTA, Donald. A Literature Review of Poly(Lactic Acid). Journal of Polymers and the Environment. 2001, 9, 2, p. 63-84. ISSN 1572-8900.
- [16] XIAO, Lin, Bo WANG, Guang YANG a Mario GAUTHIER. Poly(Lactic Acid)-Based Biomaterials: Synthesis, Modification and Applications. In: Biomedical Science, Engineering and Technology. InTech, 2012-01-20. ISBN 978-953-307-471-9. DOI: 10.5772/23927.
- [17] FARAH, Shady, et al. 2016. Physical and Mechanical Properties of PLA, And Their Functions in Widespread Applications — A Comprehensive Review. Advanced Drug Delivery Reviews, 107, 367–392. DOI: 10.1016/j.addr.2016.06.012.
- [18] MOHANTY, Amar K, et. al. Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites. Boca Raton, FL: Taylor, 2005. [cit. 2020-01-08]. ISBN 08-493-1741-X.
- [19] HENTON, David, GRUBER, Patrick, et. al. Polylactic Acid Technology. Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites. CRC Press, 2005-04-08. ISBN 978-0-8493-1741-5. DOI: 10.1201/9780203508206.ch16.
- [20] BENTZ, Kyle C. Synthesis and Characterization of Linear and Branched Polylactic Acid For Use In Food Packaging Applications. San Luis, 2011. Master Thesis. California Polytechnic State University. Dostupné z: <http://digitalcommons.calpoly.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1611&context=theses>

- [21] Polylactic acid. In: Wikipedia: the free encyclopedia [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2020-01-14]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Polylactic_acid#Applications
- [22] ŠNEJDROVÁ, E., DITTRICH, M.: Poly(α -hydroxykyseliny) jako nosiče léčiv. Chem. Listy, 2011, vol. 105, p. 27-33. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2011_01_27-33.pdf
- [23] RAMOT, Y., HAIM-ZADA, M., et. al. (2016). Biocompatibility and safety of PLA and its copolymers. Advanced Drug Delivery Reviews. DOI: 10.1016/j.addr.2016.03.012.
- [24] RASAL, R. M., et. al. 2010. Poly(Lactic Acid) Modifications. Progress in Polymer Science. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2009.12.003.
- [25] AL-ITRY, Racha, et. al. Reactive Extrusion of PLA, PBAT With a Multi-Functional Epoxide: Physico-Chemical and Rheological Properties. European Polymer Journal [online]. 2014, 58, 90-102 [cit. 2020-01-16]. ISSN 00143057. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0014305714001980>.
- [26] ŘEZNIČEK, Pavel. Modifikace Vlastností Biopolymerů. Zlín, 2017. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Ústav inženýrství polymerů.
- [27] Polyethylenglykol. In: Wikipedia: the free encyclopedia. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2009- [cit. 2019-11-17]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Polyethylenglykol>
- [28] CHENG, Y., et. al. 2009. Polylactic Acid (PLA) Synthesis and Modifications: A Review. Frontiers of Chemistry in China. DOI: 10.1007/s11458-009-0092-x.
- [29] HASSOUNA, Fatima, RAQUEZ, Jean-Marie a ADDIEGO, Frédéric. New Development On Plasticized Poly(Lactide): Chemical Grafting of Citrate On PLA by Reactive Extrusion. European Polymer Journal. 2012, 48(2), 404 - 415 [cit. 2020-01-16].

[30] DOLEŽALOVÁ, Kateřina. Oligoestery Větvené Dipentaerythritolem Jako Adhezivní Nosiče Léčiv. Praha, 2010. Diplomová práce. Univerzita Karlova v Praze, Farmaceutická fakulta v Hradci Králové, Katedra farmaceutické technologie.

[31] Polysciences, Inc. [cit. 2020-01-16]. Dostupné z: <https://www.polysciences.com/default/catalog-products/chitosan-purified-powder-mw-15000/>.

[32] MDDI: Synthetic Biodegradable Polymers as Medical Devices. [cit. 2020-0-19]. Dostupné z: <https://www.mddionline.com/synthetic-biodegradable-polymers-medical-devices>.

[33] FARNG, E., & Sherman, O. (2004). Meniscal repair devices: a clinical and biomechanical literature review. *Arthroscopy: The Journal of Arthroscopic & Related Surgery*. DOI: 10.1016/j.arthro.2003.11.035.

[34] Shopee. [cit. 2020-01-19]. Dostupné z: <https://shopee.com.my/Biodegradable-Polylactic-acid-resin-1kg-i.150962057.2393126686>.

[35] KRATOCHVÍL, Bohumil, Václav ŠVORČÍK a Dalibor VOJTĚCH. Úvod do studie materiálů, Degradace materiálů. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2005, s. 191 [cit. 2020-01-19]. ISBN 80-7080-568-4. Dostupné z: http://147.33.74.135/knihy/uid_isbn-80-7080-568-4/pdf/177.pdf.

[36] LASEK, S. Základy degračních procesů. Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 2014. [cit. 2020-01-19]. ISBN 978-80-248-3591-4. Dostupné z: http://katedry.fmfi.vsb.cz/Modin_Animace/Opory/03_Materialové_inženýrství/01_Zaklady_degradacnich_procesu/Lasek_Zaklady_degradacnich_procesu.pdf.

[37] FAŠIANOK, Jiří. Biologicky odbouratelné polymerní materiály. Liberec, 2010. Bakalářská práce. Technická Univerzita v Liberci, Fakulta strojní.

[38] Termická degradace. In: Wikipedia: the free encyclopedia. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2005- [cit. 2019-01-18]. Dostupné z:

https://cs.wikipedia.org/wiki/Termick%C3%A1_degradace.

[39] Mechanizmy koroze polymerů. 2016 [cit. 2020-01-19]. Dostupné z:

<https://docplayer.cz/7019844-3-1-mechanizmy-koroze-polymeru.html>.

[40] RAY, Sudip a COONEY, P. Ralph (2018). Thermal Degradation of Polymer and Polymer Composites. Handbook of Environmental Degradation of Material.

DOI: 10.1016/b978-0-323-52472-8.00009-5.

[41] Fotodegradace. In: Wikipedia: the free encyclopedia. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2005- [cit. 2019-01-18]. Dostupné z:

<https://cs.wikipedia.org/wiki/Fotodegradace>.

[42] UV degradation. In: Wikipedia: the free encyclopedia. San Francisco (CA):

Wikimedia Foundation, 2010- [cit. 2019-01-18]. Dostupné z:

https://en.wikipedia.org/wiki/UV_degradation.

[43] CONG, Do Van., et. al. (2016). Effect of TiO₂-Crystal Forms on the Photo-Degradation of EVA/PLA Blend Under Accelerated Weather Testing. Journal of Electronic Materials, 45(5), 2536–2546. DOI:10.1007/s11664-016-4409-5.

[44] Biologické metody zpracování odpadů: Biodegradace. Ostrava: VŠB-TUO [cit. 2020-01-29]. Dostupné z: <http://hgf10.vsb.cz/546/bmzo/pages/index.html>.

[45] TOKIWA, Yutaka a CALABIA, P. Buenaventurada (2006). Biodegradability and biodegradation of poly(lactide). Applied Microbiology and Biotechnology, 72(2), 244–251. DOI:10.1007/s00253-006-0488-1.

[46] Poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylat. MERCK. Darmstadt, Germany [cit. 2020-04-20]. Dostupné z:

<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/polyethyleneglycolmethylethermethacrylate123452691572011?lang=en&ion=CZ>.

[47] Luperox® 101, 2,5-Bis(tert-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane. MERCK. Darmstadt, Germany [cit. 2020-04-20]. Dostupné z:

<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/388092?lang=en&ion=CZ>.

[48] Návod pro obsluhu DSC 7 Perkin Elmer. [cit. 2020-03-19]. Dostupné z:

https://www.vfu.cz/files/3130_75_Navod_DSC.pdf.

[49] ČSN EN ISO 4892-3: Plasty - Metody vystavení plastů laboratorním zdrojům světla - Část 3: Fluorescenční UV lampy. 3. Český normalizační institut, 2006.

[50] Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC). [cit. 2020-03-20]. Dostupné z:

<https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/cwl2js87vLAsPwUA.pdf?redirected>.

[51] Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací. In: Wikipedia: the free encyclopedia [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2010- [cit. 2019-03-20]. Dostupné z:

https://cs.wikipedia.org/wiki/Infračervená_spektroskopie_s_Fourierovou_transformací.

[52] Infračervená spektroskopie. [cit. 2020-03-20]. Dostupné z:

<https://web.natur.cuni.cz/~analchem/pprakt/ftir.pdf>.

[53] Elektronová mikroskopie. [cit. 2020-04-21]. Dostupné z: http://triton.paru.cas.cz/old-lem/bak/1_1.htm.

[54] HunterLab: UltraScan VIS Spectrophotometer: Versatility you'd never expect. [cit. 2020-05-03]. Dostupné z: <https://www.hunterlab.com/solutions/color-measurement/ultra-scan-vis/>.

[55] Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně Fakulta technologická: Věda a výzkum. [cit. 2020-05-03]. Dostupné z: <https://ft.utb.cz/ustav-inzenyrstvi-polymeru/veda-a-vyzkum/pristrojove-vybaveni/>.

[56] Pospisilovi.net: Zákal kapalin. [cit. 2020-05-14]. Dostupné z:

http://www.pospisilovi.net/diplomka/index_pracovnici.php.

[57] BALK, Maria, Marc BEHL, et. al. Recent Advances in Degradable Lactide-based shape-memory Polymers. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.05.012>.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

ATR-FTIR – Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací metoda zeslabené reflektance

DSC – Diferenciální snímací kalorimetrie

EVA – Etylvinylacetát

FTIR – Fourierova transformovaná infračervená spektroskopie

GA – Kyselina glykolová

HDT – Nízká teplotní deformace

LA – Kyselina mléčná

MAPEG – Polyetylen glykol metyl ether metakrylát

PBS – Polybutylen sukcinát

PCL – Polykaprolakton

PDLA – Polykyselina D-mléčná

PDLLA – Polykyselina D,L – mléčná

PEG – Polyetylglykol

PET – Polyetylentereftalát

PHB – Poly-3-hydroxybutyrát

PLA – Polykyselina mléčná

PLGA – Kopolymer kyseliny polymléčné a glykolové

PLLA – Polykyselina L-mléčná

PS – Polystyren

ROP – Polymerace s otevřením kruhů

SEM – Skenovací elektronová mikroskopie

M_w – Molekulová hmotnost

T – Teplota

T_{cc} – Teplota studené krystalizace

T_g – Teplota skelného přechodu

T_m – Teplota tání

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1. Strukturní vzorec PLA.	11
Obrázek 2. Granulované čisté PLA. [33]	11
Obrázek 3. Přímá polykondenzace v tavenině. [9]	13
Obrázek 4. Schéma polykondenzace v pevné fázi [10]	15
Obrázek 5. Stereoformy laktidového meziprojektu. [57]	16
Obrázek 6. Koordinačně-inzerční mechanismus ROP. [6]	16
Obrázek 7. Stereoizomery kyseliny mléčné. [16]	18
Obrázek 8. Cyklus PLA v přírodě. [16]	20
Obrázek 9. Výrobky vyrobené z PLA. (a) Vyfukované láhve, (b) filmy, (c) vytlačované nádoby na potraviny tvarované za tepla, (d) výrobky z vláknitých materiálů, (e) Koberce a potahy. [23]	21
Obrázek 10. Resorbovatelné implantáty z PLA pro opravu menisku. [33]	23
Obrázek 11. Schematické vzorce PGA, PLA a PLGA. [30]	25
Obrázek 12. Schématický vzorec chitosanu, připraveného deacetylací chitinu. [31]	26
Obrázek 13. Rozdělení vlivů, které se mohou podílet na degradaci polymerů. [37]	28
Obrázek 14. Obrázky směsi EVA/PLA (B) a nanokompozitů EVA/PLA/TiO ₂ (P, R, A) před a po 14, 28, 42 a 56 cyklech za urychleného testování počasí [43]	31
Obrázek 15. Viskozita směsi EVA/PLA a všech nanokompozitů EVA/PLA/TiO ₂ jako funkce zrychleného testování počasí. [43]	32
Obrázek 16. Obrázky SEM směsi EVA/PLA (B) a EVA/PLA/TiO ₂ nanokompozitů (P, R, A) před a po 56 cyklech zrychlení testování počasí (vpravo). [43]	33
Obrázek 17. Schematické znázornění degradačního chování homopolymerů PLLA, PDLA a PGA a jejich kopolymerů DLPLA, poly (L-laktid-ko-glykolid) a poly (D-laktid-ko-glykolidu) enzymy [45]	36
Obrázek 18. Chemický vzorec MAPEGU. [46]	38
Obrázek 19. Chemický vzorec L101 (Luperox 101). [47]	39
Obrázek 20. Thermo Scientific HAAKE MiniLab II Micro Compounder	40
Obrázek 21. Vylisované vzorky	41
Obrázek 22. Uspořádání vzorků v přístroji QUV Accelerated Weathering Tester.	42
Obrázek 23. Schematické znázornění půdního reaktoru dle vrstev. [26]	44
Obrázek 24. Půdní reaktor s uloženými vzorky k biodegradaci.	44
Obrázek 25. Hliníková pánvička se vzorkem pro DSC analýzu a víčko. [48]	46
Obrázek 26. Spektrofotometr značky HunterLab využitý pro měření s detailem úchyty vzorku.	47
Obrázek 27. Přístroj využitý pro FTIR měření značky Thermo Nicolet Avatar 360 FTIR s detailem úchyty vzorku.	48

Obrázek 28. FTIR 1. PLA PURE.	83
Obrázek 29. FTIR: detail 1. PLA PURE.	84
Obrázek 30. FTIR 2. PLA + MAPEG.	85
Obrázek 31. FTIR: detail 2. PLA + MAPEG.	85
Obrázek 32. FTIR 3. PLA + MAPEG + 2,5% TS530.	86
Obrázek 33. FTIR: detail 3. PLA + MAPEG + 2,5% TS530.	87
Obrázek 34. FTIR 4. PLA + MAPEG + 5% TS530.	88
Obrázek 35. FTIR: detail 4. PLA + MAPEG + 5% TS530.	88
Obrázek 36. FTIR 5. PLA + MAPEG + 10% TS530.	89
Obrázek 37. FTIR: detail 5. PLA + MAPEG + 10% TS530.	90
Obrázek 38. FTIR 6. PLA + MAPEG + L101.....	91
Obrázek 39. FTIR: detail 6. PLA + MAPEG + L101.....	91
Obrázek 40. FTIR 7. PLA + MAPEG + L101 + 2,5% TS530.	92
Obrázek 41. FTIR: detail 7. PLA + MAPEG + L101 + 2,5% TS530.	93
Obrázek 42. FTIR 8. PLA + MAPEG + L101 + 5% TS530.	94
Obrázek 43. FTIR: detail 8. PLA + MAPEG + L101 + 5% TS530.	94
Obrázek 44. FTIR 9. PLA + MAPEG + L101 + 10% TS530.	95
Obrázek 45. FTIR: detail 9. PLA + MAPEG + L101 + 10% TS530.	96
Obrázek 46. FTIR 1. PLA PURE.	97
Obrázek 47. FTIR: detail 1. PLA PURE.	98
Obrázek 48. FTIR 2. PLA + MAPEG.	98
Obrázek 49. FTIR: detail 2. PLA + MAPEG.	99
Obrázek 50. FTIR: 3. PLA + MAPEG + 2,5% TS530.	99
Obrázek 51. FTIR: detail 3. PLA + MAPEG + 2,5% TS530.	100
Obrázek 52. FTIR 4. PLA + MAPEG + 5% TS530.	100
Obrázek 53. FTIR: detail 4. PLA + MAPEG + 5% TS530.	101
Obrázek 54. FTIR 5. PLA + MAPEG + 10% TS530.	101
Obrázek 55. FTIR: detail 5. PLA + MAPEG + 10% TS530.	102
Obrázek 56. FTIR 6. PLA + MAPEG + L101.....	102
Obrázek 57. FTIR: detail 6. PLA + MAPEG + L101.....	103
Obrázek 58. FTIR 7. PLA + MAPEG + L101 + 2,5% TS530.	103
Obrázek 59. FTIR: detail 7. PLA + MAPEG + L101 + 2,5% TS530.	104
Obrázek 60. FTIR 8. PLA + MAPEG + L101 + 5% TS530.	104
Obrázek 61. FTIR: detail 8. PLA + MAPEG + L101 + 5% TS530.	105
Obrázek 62. FTIR 9. PLA + MAPEG + L101 + 10% TS530.	105

Obrázek 63. FTIR: detail 9. PLA + MAPEG + L101 + 10% TS530.	106
Obrázek 64. Fotografie vzorků z 0. UV odběru při zvětšení 1 000x.....	107
Obrázek 65. Fotografie vzorků z 1. odběru při zvětšení 1 000x.....	108
Obrázek 66. Fotografie vzorků z 3. odběru při zvětšení 1 000x.....	109
Obrázek 67. Fotografie vzorků po 4. odběru při zvětšení 1 000x.	110
Obrázek 68. Fotografie vzorků po 2. BIO odběru při zvětšení 1 000x.....	111
Obrázek 69. Vzorky po 0. UV a BIO odběru.	112
Obrázek 70. Vzorky po 1. UV odběru.	113
Obrázek 71. Vzorky po 2. UV odběru.	114
Obrázek 72. Vzorky po 3. UV odběru.	115
Obrázek 73. Vzorky po 4. UV odběru.	116
Obrázek 74. Vzorky po 1. BIO odběru.	118
Obrázek 75. Vzorky po 2. BIO odběru.	119

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1. Mechanické vlastnosti PLA v porovnání s PS a PET [10].....	19
Tabulka 2. Souhrn vlastností PLA a jejích kopolymerů. [32]	25
Tabulka 3. Připravené koncentrace směsí.....	39
Tabulka 4. Cyklus vystavení vzorků.....	43
Tabulka 5. Počáteční váha vzorků před uložením do půdního reaktoru.....	45
Tabulka 6. Hodnoty důležitých parametrů 0. odběrů pro UV a BIO odběry.	66
Tabulka 7. Hodnoty důležitých parametrů 1. a 2. Odběru.....	67
Tabulka 8. Hodnoty důležitých parametrů 3. a 4. Odběru.....	67
Tabulka 9. Naměřené DSC hodnoty vzorků podrobené biodegradaci.	80
Tabulka 10. Naměřené hodnoty zátaku vzorků.	82

SEZNAM GRAFŮ

Graf 1. DSC graf směsí s MAPEGem z UV Odběru 0. v porovnání s čistým PLA.....	51
Graf 2. DSC graf směsí s L101 z UV Odběru 0. v porovnání s čistým PLA.	52
Graf 3. DSC graf směsí s MAPEGem z UV Odběru 1. v porovnání s čistým PLA.....	53
Graf 4. DSC graf směsí s L101 z UV Odběru 1. v porovnání s čistým PLA.	54
Graf 5. DSC graf směsí s MAPEGem z UV Odběru 2. v porovnání s čistým PLA.....	55
Graf 6. DSC graf směsí s L101 z UV Odběru 2. v porovnání s čistým PLA.	56
Graf 7. DSC graf směsí s MAPEGem z UV Odběru 3. v porovnání s čistým PLA.....	57
Graf 8. DSC graf směsí s L101 z UV Odběru 3. v porovnání s čistým PLA.	58
Graf 9. DSC graf směsí s MAPEGem z UV Odběru 4. v porovnání s čistým PLA.....	59
Graf 10. DSC graf směsí s L101 z UV Odběru 4. v porovnání s čistým PLA.	60
Graf 11. UV degradace: PLA PURE.	61
Graf 12. UV degradace: PLA + MAPEG.	62
Graf 13. UV degradace: PLA + MAPEG + 2,5% TS530.....	62
Graf 14. UV degradace: PLA + MAPEG + 5% TS530.....	63
Graf 15. UV degradace: PLA + MAPEG + 10% TS530.....	63
Graf 16. UV degradace: PLA + MAPEG + L101.	64
Graf 17. UV degradace: PLA + MAPEG + L101 + TS530 (2,5%).....	64
Graf 18. UV degradace: PLA + MAPEG + L101 + TS530 (5%).....	65
Graf 19. UV degradace: PLA + MAPEG + L101 + TS530 (10%).....	65
Graf 20. Závislost T_g na času UV degradace pro vzorky s MAPEGem.	68
Graf 21. Závislost T_g na času UV degradace pro vzorky s L101.....	68
Graf 22. DSC graf směsí s MAPEGem z BIO Odběru 0. v porovnání s čistým PLA.....	69
Graf 23. DSC graf směsí s L101 z BIO Odběru 0. v porovnání s čistým PLA.	70
Graf 24. DSC graf směsí s MAPEGem z BIO Odběru 1. v porovnání s čistým PLA.....	71
Graf 25. DSC graf směsí s L101 z BIO Odběru 1. v porovnání s čistým PLA.	72
Graf 26. DSC graf směsí s MAPEGem z BIO Odběru 2. v porovnání s čistým PLA.....	73
Graf 27. DSC graf směsí s L101 z BIO Odběru 2. v porovnání s čistým PLA.	74
Graf 28. Biodegradace: PLA PURE.	75
Graf 29. Biodegradace: PLA+MAPEG.	76
Graf 30. Biodegradace: PLA+MAPEG+ 2,5% TS530.....	76
Graf 31. Biodegradace: PLA+MAPEG+ 5% TS530.....	77
Graf 32. Biodegradace: PLA+MAPEG+10% TS530.....	77
Graf 33. Biodegradace: PLA+MAPEG+L101.....	78
Graf 34. Biodegradace: PLA+MAPEG+L101+ 2,5% TS530.	78

Graf 35. Biodegradace: PLA+MAPEG+L101+ 5% TS530.	79
Graf 36. Biodegradace: PLA+MAPEG+L101+ 10% TS530.	79
Graf 37. Závislost T_g na času biodegradace pro vzorky s MAPEGem.	80
Graf 38. Závislost T_g na času biodegradace pro vzorky s L101.	81

