

Vliv biodegradace na strukturu isotaktického polybutenu - 1

Bc. Adam Smetana

Diplomová práce
2024



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická
Ústav výrobního inženýrství

Akademický rok: 2023/2024

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení:	Bc. Adam Smetana
Osobní číslo:	T22388
Studijní program:	N3909 Procesní inženýrství
Studijní obor:	Výrobní inženýrství
Forma studia:	Prezenční
Téma práce:	Vliv biodegradace na strukturu isotaktického polybutenu – 1

Zásady pro vypracování

1. Vypracujte literární rešerši na zadané téma
2. Připravte vzorky isotaktického polybutenu -1 a vystavte je dlouhodobému působení půdních bakterií
3. Vyšetřete vybrané charakteristiky vzorků
4. Vyhodnoťte naměřená data a zpracujte závěry

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

Seznam doporučené literatury:

1. GEIL, Phillip. Polymer Single Crystals. 2. Geneva: Interscience Publishers, 1963. ISBN 9780882750880.
2. KASZONYIOVÁ, M., F. RYBNÍKÁR, L. LAPČÍK a J. VILČÁKOVÁ. The effect of long-term natural aging on the iPB-1 structure and the II – I phase transformation rate. Polymer Degradation and Stability 2021, 183
3. KASZONYIOVÁ, M. a F. RYBNÍKÁR. The Effect of Some Physical Factors on the II↔I Phase Transition of Isotactic Polybutene-1. Journal of Macromolecular Science, Part B [online]. 2019, 58(8), 689-721

Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Martina Hřibová, Ph.D.**
Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce: **2. ledna 2024**

Termín odevzdání diplomové práce: **10. května 2024**

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D. v.r.
děkan

L.S.

doc. Ing. Martin Bednařík, Ph.D. v.r.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 27. února 2024

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 na 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

V diplomové práci byl zkoumán vliv půdních podmínek a vlhkosti na vzorky čistého isotaktického polybutenu-1. První část vylisovaných vzorků byla vystavena krátkodobě a dlouhodobě půdní expozici, druhá část vzorků byla po stejnou dobu podrobena testu vlhkosti. Po určitých časových intervalech byla odebraná sada vzorků z půdy, která byla podrobena fluorescenční mikroskopii (FM), rentgenové analýze (RTG), diferenciální skenovací kalorimetrii (DSC) a infračervené spektroskopii s Fourierovou transformací (FTIR). Vzorky odebrané z testu vlhkosti ve stejnou dobu byly měřeny stejnými metodami, vyjma FM.

Fluorescenční mikroskopii byla na povrchu vzorků pozorována aktivita mikroorganismů, která s narůstajícím časem klesala a materiál PB 0110M byl i po 30 měsících odolný vůči mikroorganismům. U vzorků měřených RTG analýzou po vyjmutí z půdy a testu vlhkosti byl zaznamenán nárůst podílu krystalinity. Poločas fázového přechodu II \rightarrow I se u většiny vzorků zkrátil. DSC analýzou bylo prokázáno, že nedošlo k výrazným změnám teplot prvního a druhého tání a teploty krystalizace. FTIR analýzou byly pozorovány v oblastech 905 cm^{-1} a 925 cm^{-1} vibrace způsobené vazbami CH_2 a CH_3 , které jsou charakteristické pro fázi II a fázi I.

Klíčová slova: degradace, biodegradace, zkouška zahrabávání půdy, test vlhkosti, isotaktický polybuten-1, poločas fázového přechodu II \rightarrow I

ABSTRACT

In the thesis, the effect of soil conditions and moisture on samples of pure isotactic polybutene-1 was investigated. The first part of the pressed samples was subjected to short and long term soil exposure, while the second part of the samples was subjected to a moisture test for the same period of time. After certain time intervals, a set of soil samples were collected and subjected to fluorescence microscopy (FM), X-ray analysis (XRD), differential scanning calorimetry (DSC) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The samples collected from the moisture test at the same time were measured by the same methods, except for FM.

Fluorescence microscopy was used to observe the activity of microorganisms on the surface of the samples, which decreased with increasing time and the material PB 0110M was resistant to microorganisms even after 30 months. An increase in the percentage of crystallinity was observed in the samples measured by X-ray analysis after removal from the soil and moisture test. The half-life of the phase transition II \rightarrow I was shortened in most samples. DSC analysis showed that there were no significant changes in the first and second melting temperatures and crystallisation temperature. By FTIR analysis, vibrations due to CH₂ and CH₃ bonds, which are characteristic of phase II and phase I, were observed in the 905 cm⁻¹ and 925 cm⁻¹ regions.

Keywords: degradation, biodegradation, soil burial test, humidity test, isotactic polybutene-1, half-time of the phase transition II \rightarrow I

Na tomto místě bych chtěl rád poděkovat paní doc. Ing. Martině Hřibové, Ph.D. za odborné vedení mé diplomové práce, za její čas, trpělivost, za velkou ochotu a cenné rady.

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

OBSAH

ÚVOD	11
I TEORETICKÁ ČÁST	12
1 DEGRADACE POLYMERNÍCH MATERIÁLŮ	13
1.1 TEPELNÁ DEGRADACE	13
1.1.1 Kategorie tepelné degradace	14
1.1.2 Termooxidace.....	14
1.1.3 Metodika zkoumání tepelné degradace	14
1.1.4 Opatření proti vzniku tepelné degradace.....	15
1.2 MECHANICKÁ DEGRADACE	16
1.3 FOTODEGRADACE.....	16
1.3.1 Fotooxidace	17
1.3.2 Opatření proti vzniku fotodegradace-fotooxidace	17
1.4 CHEMODEGRADACE	18
1.5 BIODEGRADACE	19
1.5.1 Biodegradace polymerů za pomoci bezobratlých živočichů.....	19
1.5.2 Biodegradace polymerů za pomoci mikroorganismů	21
2 FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ PROCES STÁRNUTÍ A DEGRADACI POLYMERNÍCH MATERIÁLŮ	26
2.1 VLIV SVĚTLA.....	26
2.2 VLIV TEPLoty	27
2.3 VLIV KYSLÍKU	28
2.4 VLIV OZONU	29
2.5 VLIV VODY.....	30
2.6 VLIV POLYMERNÍCH PŘÍRAD	30
2.6.1 Plniva.....	31
2.6.2 Pigmenty	31
2.7 VLIV TUHÝCH NEČISTOT PŘÍTOMNÝCH V OVZDUŠÍ	31
2.8 VLIV BIOLOGICKÝCH ČINTELŮ	32
2.9 VLIV CHEMICKÉ STRUKTURY POLYMERU	32
3 POLYMERY	33
3.1 NEROZLOŽITELNÉ POLYMERY Z NEOBNOVITELNÝCH ZDROJŮ.....	33
3.2 ROZLOŽITELNÉ POLYMERY Z NEOBNOVITELNÝCH ZDROJŮ.....	33
3.3 BIOLOGICKY ROZLOŽITELNÉ POLYMERY Z NEOBNOVITELNÝCH ZDROJŮ	34
3.4 BIOLOGICKY ROZLOŽITELNÉ POLYMERY Z OBNOVITELNÝCH ZDROJŮ.....	34
4 POLYOLEFINY	35
4.1 ODOLNOST POLYOLEFINŮ VŮČI POVĚTRNOSTNÍM VLIVŮM	35

4.2	ISOTAKTICKÝ POLYBUTEN-1 (IPB-1).....	36
4.2.1	Historické milníky.....	37
4.2.2	Polymorfismus isotaktického polybutenu-1.....	37
4.2.3	Vlastnosti isotaktického polybutenu-1.....	39
4.2.4	Možnosti zpracování isotaktického polybutenu-1.....	39
4.2.5	Aplikace isotaktického polybutenu-1.....	39
II	PRAKTICKÁ ČÁST.....	40
5	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	41
5.1	POMŮCKY A PŘÍSTROJOVÉ VYBAVENÍ.....	41
5.2	POUŽITÉ MATERIÁLY.....	41
5.2.1	Příprava vzorků.....	42
5.3	BIOLOGICKÝ MATERIÁL.....	43
5.3.1	Stanovení fyzikálních charakteristik kompostu.....	43
5.4	INERTNÍ MATERIÁL.....	44
5.5	BIODEGRADACE – ZKOUŠKA ZAHRABÁVÁNÍ PŮDY.....	45
5.5.1	Postup přípravy sypkých vrstev půdního reaktoru.....	46
5.6	TEST VLHKOSTI.....	47
5.7	METODY MĚŘENÍ VZORKŮ.....	47
5.7.1	FM – Fluorescenční mikroskopie.....	47
5.7.2	RTG – Rentgenová difraktometrie.....	50
5.7.3	DSC – Diferenciální skenovací kalorimetrie.....	52
5.7.4	FTIR – Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací.....	54
6	VÝSLEDKY ANALÝZ.....	56
6.1	VIZUÁLNÍ ZHODNOCENÍ VZORKŮ PB 0110M A LDPE PO VYJMUTÍ Z PŮDNÍHO REAKTORU.....	56
6.2	VÝSLEDKY FLUORESCENČNÍ MIKROSKOPIE.....	56
6.2.1	Výsledky vzorků odebraných z půdního reaktoru č.1.....	56
6.2.2	Výsledky vzorků odebraných z půdního reaktoru č.2.....	61
6.3	ZKOUŠKA ZAHRABÁVÁNÍ BAVLNY.....	63
6.3.1	Výsledek zkoušky zahrabávání bavlny u půdního reaktoru č.1.....	63
6.3.2	Výsledek zkoušky zahrabávání bavlny u půdního reaktoru č.2.....	64
6.4	VÝSLEDKY RENTGENOVÉ ANALÝZY.....	65
6.4.1	Zhodnocení vzorků po vyjmutí z půdy.....	65
6.4.2	Zhodnocení vlivu půdních podmínek a testu vlhkosti na fázový přechod II → I isotaktického polybutenu-1.....	69
6.5	VÝSLEDKY DSC ANALÝZY.....	73
6.5.1	Výsledky vzorků odebraných z půdního reaktoru č.1.....	74
6.5.2	Výsledky vzorků odebraných z testu vlhkosti (1 až 5. měsíc).....	75
6.5.3	Výsledky vzorků odebraných z půdního reaktoru č.2.....	75

6.5.4	Výsledky vzorků odebraných z testu vlhkosti (20, 26, 28, 29 a 30. měsíc)	76
6.6	VÝSLEDKY FTIR ANALÝZY	77
7	DISKUZE	80
	ZÁVĚR	83
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	85
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	92
	SEZNAM OBRÁZKŮ	94
	SEZNAM TABULEK	96

ÚVOD

Produkce polymerních materiálů stále prudce narůstá z toho důvodu, že díky jedinečným fyzikálním a chemickým vlastnostem a relativně snadné výrobě nacházejí polymery široké uplatnění v automobilovém průmyslu, elektronice, stavebnictví, biomedicině a mnoha další oblastech. Mezi dominantní skupinu průmyslově vyráběných polymerů patří polyolefiny, jejichž popularita je dána cenovou dostupností a snadnou zpracovatelností. S rostoucím používáním polymerních materiálů se však nese i stinná stránka – hromadění plastového odpadu ve volné přírodě, který má negativní dopad na životní prostředí. V tomto ohledu se otevírá důležitá otázka: Jaký vliv má půdní prostředí na rychlost rozkladu plastového odpadu?

Teoretická část diplomové práce se věnuje jednotlivým druhům degradace, které mohou probíhat u polymerních materiálů, dále pak různými typy faktorů okolí, které se mohou podílet na procesu degradace a urychlit průběh degradačních procesů. Další část se zaměřuje na rozdělení polymerních materiálů z hlediska původních zdrojů, ze kterých jsou různé polymery vyrobeny a z pohledu jejich rozložitelnosti. Poslední část se věnuje isotaktickému polybutenu-1, který spadá do skupiny polyolefinů a je schopen se nacházet v několika krystalických modifikacích, dále pak jeho vlastnostem, možnostmi zpracování a aplikaci.

Cílem diplomové práce je vystavení vzorků isotaktického polybutenu-1 půdním vlivům a testu vlhkosti. Další částí experimentu je pozorování povrchových změn vzorků odebraných z půdy a měření jednotlivých vzorků z půdy a testu vlhkosti s využitím fluorescenční mikroskopie (FM), rentgenové analýzy (RTG), diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) a infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR).

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 DEGRADACE POLYMERNÍCH MATERIÁLŮ

Díky svým jedinečným fyzikálním a chemickým vlastnostem a poměrně snadné výrobě, nacházejí polymerní materiály uplatnění v automobilovém průmyslu, biomedicině, stavebnictví, elektronice a v dalších průmyslových odvětvích.

Nicméně organická povaha těchto materiálů může za různých podmínek způsobit jejich nestabilitu nebo dokonce rozklad. Následkem toho výrobek ztrácí svou použitelnost, popřípadě může začít produkovat zdravotně závadné vedlejší produkty, které mohou mít negativní dopady na zdraví, bezpečnost a životní prostředí.

Degradace polymerních materiálů je ovlivněna zejména faktory okolního prostředí, ve kterém se daný polymerní výrobek používán. Mezi faktory okolního prostředí se řadí: teplo, sluneční UV záření, vlhkost, ozón, nečistoty, mechanické namáhání, chemické látky a v neposlední řadě makroorganismy a mikroorganismy. Zmíněné faktory mohou materiál ovlivňovat samostatně ale ve většině případech působí více faktorů zároveň.

Podle převládajícího faktoru, který ovlivňuje materiál se degradace polymerních materiálů rozděluje do několika druhů: Tepelná degradace, Mechanodegradace, Fotodegradace, Chemodegradace a Biodegradace. [1]

1.1 Tepelná degradace

Tepelná degradace vzniká tehdy, když jsou polymerní materiály vystaveny teplu. Při takovém vystavení může dojít k velkým a nevratným změnám fyzikálních a chemických vlastností. Chemické procesy, jenž probíhají v průběhu degradace, mohou ovlivnit chemické složení polymeru a také fyzikální parametry, jako je molekulová hmotnost, konformace řetězce, distribuce molekulové hmotnosti, krystalinita, pružnost řetězce, síťování a větvení.

Změna parametrů může vést ke tvorbě různých radikálů, změně počtu koncových skupin, ke tvorbě peroxidů a karbonylových skupin. V závislosti na čase a teplotě může dojít i ke změně fyzikálních procesů, jako je skelný přechod, tání, odpařování, krystalizace, síťování, zuhelnatění a absorpce vody.

V důsledku změn může polymerní materiál podléhat změnám barvy, hmotnosti, hustoty, tvaru a mohou se v něm také objevit trhliny popřípadě dutiny. Následkem toho se mění mechanické, elektrické, magnetické a tepelné vlastnosti. Povaha změn a jejich samostatný dopad na degradaci se značně liší v závislosti na typu polymerního materiálu a prostředí degradace. [1]

1.1.1 Kategorie tepelné degradace

V případě polymerních materiálů se proces tepelné degradace rozděluje do celkem čtyř kategorií:

- 1) Degradace probíhající pod teplotou skleného přechodu (T_g), která může způsobovat základní změny známé jako fyzikální stárnutí.
- 2) Degradace probíhající mezi teplotou skelného přechodu (T_g) a teplotou tání (T_m), jenž má za následek buď ztrátu rozměrů výrobku z důvodu zvýšení podílu krystalické fáze, nebo vede k rozkladu nízkomolekulárních aditiv.
- 3) Degradace probíhající mezi teplotu tání (T_m) a teplotou rozkladu materiálu (Degradace materiálu). Tato kategorie degradace poskytuje velmi důležité informace pro zjištění zpracovatelnosti biologického zboží.
- 4) Degradace probíhající nad teplotu rozkladu (Degradace materiálu), které se rovněž říká energetické zhodnocení. [2]

1.1.2 Termooxidace

Průběh tepelné degradace se výrazně změní, pokud je přítomen kyslík, v tomto případě se mluví o procesu termooxidace. Při termooxidaci dochází ke tvorbě hydroxylových, karbonylových a aldehydových skupin popřípadě peroxidů podél polymerního řetězce nebo na jeho koncích. Tvorba těchto produktů může podnítit sekundární zesítnění, což může způsobit nadměrnou křehkost materiálu nebo narušit molekulové řetězce, což naopak vede ke změkčení povrchu materiálu. Důsledkem toho se výrazně zhoršují mechanické vlastnosti jako je pružnost, odolnost proti nárazu apod. [3]

1.1.3 Metodika zkoumání tepelné degradace

Tepelná degradace se vyhodnocuje na polymerních materiálech celou řadou metod měření. Nejlehčí způsob zhodnocení spočívá při využití pecí, které jsou schopny zaznamenat přítomnost nečistot (např. vlhkosti), aniž by došlo k rozkladu hlavních polymerů. Při této metodice měření se tepelná degradace hodnotí z hlediska molárních a fyzikálně mechanických vlastností.

Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) je další metoda používaná pro zhodnocení tepelné degradace polymerů. Tato technika měří množství energie, která je absorbovaná nebo uvolněna vzorkem během zahřívání, ochlazování popřípadě udržování při konstantní

teplotě. Metoda je velmi užitečná pro studium energetických, fázových a reakčních entalpiických změn v procesu degradace. Kromě vyhodnocení tepelné degradace je DSC rovněž schopno vyhodnotit další důležité parametry (teplotu krystalizace, teplotu skelného přechodu atd.) DSC není však vhodné použít pro posouzení tepelné degradace pod teplotou skleného přechodu, jelikož je měření časově náročnější.

Dynamická mechanická termická analýza (DMTA) je řešením tohoto nedostatku. DMTA je vhodnější metodou pro testování vlivu teploty na polymerní materiály, protože dokáže vyhodnotit mechanické vlastnosti polymerů prostřednictvím creepových experimentů a to i při teplotách hluboko pod teplotou tání.

Termogravimetrická analýza (TGA) je další používaná metoda pro testování tepelného rozkladu materiálů. V principu jde o kontinuální vážení vzorku polymeru vystaveného teplotnímu programu, a tedy měření hmotnosti nebo změn hmotnosti vzorku v závislosti na teplotě a/nebo čase. [1, 2]

Získané výsledky měření slouží zejména k pochopení tepelně odolných vlastnostech materiálu, které bývají požadovány pro bezpečné a praktické použití, zejména při vysokoteplotních aplikacích, pro skladování. Poznatky o vlastnostech odolnosti proti zvýšené teplotě jsou rovněž velmi důležité v oblasti tepelného zpracování jako části fáze výroby a v neposlední řadě zejména v odvětví zpracování plastového odpadu. [1, 3]

1.1.4 Opatření proti vzniku tepelné degradace

Přestože jsou strukturní defekty a nečistoty nejzranitelnějšími místy pro zahájení procesu tepelné degradace, nelze je z polymerního materiálu odstranit. Tyto defekty mohou vznikat již v průběhu polymerace, nebo také během fáze zpracování taveniny. V druhém případě jsou polymerní materiály vystaveny vysokým teplotám a mechanickému namáhání, což přispívá ke vzniku peroxidových radikálů při reakci s atmosférickým kyslíkem. U polymerů, které vytvářejí zmíněné volné reaktivní radikály, jako například PP a PVC, je potřeba provést preventivní opatření, aby se zabránilo vzniku nežádoucí degradace.

Obvykle se k tomu používá speciální skupina přísad nazývaná tepelné stabilizátory, které mohou být buď přírodního původu nebo synteticky vyrobené. Přírodní stabilizátory se osvědčily u polyamidů, polyolefinů, polykarbonátů a polyesterů a jsou účinné při zpracování za vysokých teplot a při dlouhodobém používání za běžných podmínek. [1]

1.2 Mechanická degradace

Mechanická degradace může nastat u polymerních materiálů/výrobků v průběhu zpracování, skladování a používání. Degradace vzniká v důsledky působení smykových sil, tahu a/nebo tlaku. Míchání, mletí a vytlačování patří mezi hlavní příčiny mechanické degradace během zpracování. Základním jevem, který vzniká při vystavení polymeru velmi silným smykovým silám je rozklad molekul. Výsledkem mechanické degradace je snížení průměrné molekulové hmotnosti. [4]

1.3 Fotodegradace

Fotodegradace nastává v především při dopadu ultrafialového záření na povrch polymerního materiálu. V této fázi vznikají dva různé typy reakcí:

a) Foto-fyzikální proces

Při foto-fyzikálním procesu se absorbovaná energie záření přeměňuje buď na světlo o dlouhé vlnové délce, anebo na neškodné teplo. Při foto-fyzikálním procesu nemůže dojít k degradaci materiálu.

b) Foto-chemický proces

Při foto-chemickém procesu mohou vznikat po absorbování energie záření chemické reakce, které následovně způsobují degradaci materiálu.

Běžně je fotodegradace radikální proces a v závislosti na vzniku radikálů je jejich dalších reakcí se fotodegradace rozděluje na dvě skupiny: depolymerizace a náhodný rozpad řetězce.

- **Depolymerizace** začíná od konce polymerního řetězce a jejím jediným produktem je monomer. Monomer se po odštěpení z hlavního řetězce odpařuje, což má za následek rychlý pokles celkové hmotnosti, přičemž molekulová hmotnost zůstává až do konečné fáze téměř stejná.
- **Náhodný rozpad řetězce** – Jak už z názvu vyplývá, polymerní řetězec je bývá porušen na náhodném místě, produktem reakce bývá oligomer a to má za následek prudký pokles molekulové hmotnosti, zatímco celková hmotnost je v počáteční fázi téměř neměnná.

Ve většině případů je chování při degradaci polymerního materiálu kombinací těchto dvou typů reakcí zmíněných výše. [5, 6, 7]

1.3.1 Fotooxidace

Samotný proces fotodegradace se značně změní tehdy, když je během absorpce energie záření přítomen kyslík, v tomto případě se používá pojem fotooxidace. Kyslík může degradaci polymerního materiálu podporovat několika způsoby. Volné radikály vytvořené v polymeru při foto-chemickém procesu mohou reagovat s kyslíkem za vzniku radikálů peroxidů, které iniciují celou řadu radikálových řetězových reakcí, jež mohou způsobit velmi rychlé zkrácení řetězce. Jednoduše lze říci, že přítomnost kyslíku během fotodegradace celý proces značně urychluje. [5, 6, 7]

Při dlouhodobém vystavení polymerů účinkům ultrafialového záření, světla a kyslíku dochází na jejich povrchu k tvorbě trhlin, což má za následek ztrátu mechanických vlastností a materiál je s přibývajícím časem křehčí a náchylnější na popraskání. Dalším typickým jevem, který se objevuje u polymerních výrobků vystavených dlouhodobé venkovní expozici (např. zahradní nábytek), je postupná změna barvy. [5, 6, 7]

1.3.2 Opatření proti vzniku fotodegradace-fotooxidace

Polymerní materiály mohou být chráněny vůči účinkům ultrafialového záření, světla a kyslíku v zásadě dvěma typy sloučenin: antioxidanty a UV stabilizátory. Tyto sloučeniny se přidávají do polymerních směsí jako přísady již v průběhu zpracování.

- **Antioxidanty** – Jsou klasifikovány jako primární a sekundární. Primární antioxidanty se používají pro zachycení volných radikálů, vytvořených v polymeru prostřednictvím foto-chemického procesu, a tím zabraňují vzniku dalších radikálových řetězových reakcí. Sekundární antioxidanty se využívají pro redukci jakýchkoli peroxidů, které se v průběhu procesu tvoří.
- **UV stabilizátory** – Mohou fungovat dvěma způsoby, buď mohou blokovat dopadající světlo na polymerní materiál, nebo pohltit a následovně uvolnit ve formě tepla. Saze jsou jedním z nejúčinnějších a nejrozšířenějších absorbérů ultrafialového záření. Saze se nejčastěji přidávají do gumárenských směsí při výrobě pneumatik. Pigmenty jsou dalším typem přísady, která se může přidávat do polymerní směsi v průběhu zpracování, buď za účelem dosažení požadovaného odstínu barvy nebo jako absorbér ultrafialového záření. [8, 9, 10]

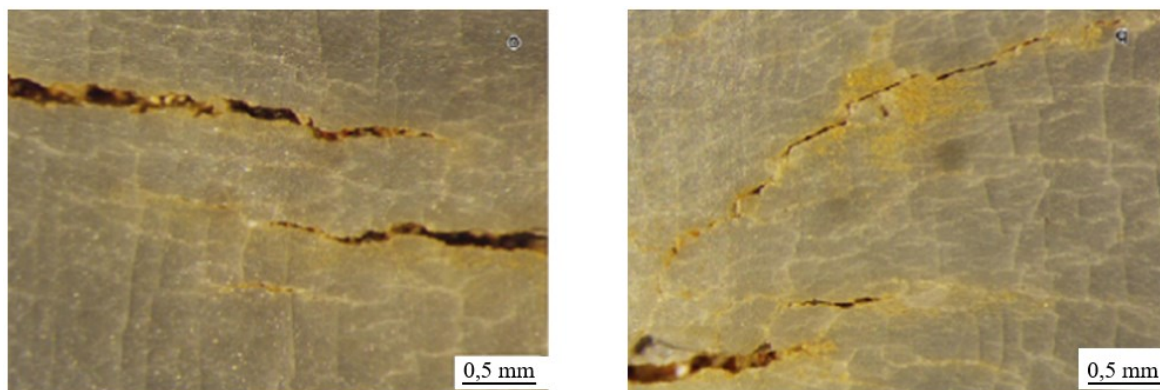
1.4 Chemodegradace

Proces chemodegradace vzniká tehdy, je-li polymerní materiál v interakci s chemickými látkami (kyseliny, zásady, rozpouštědla a oxidanty), spolu v kombinaci s dalším činitelem (fyzikálním nebo biologickým).

Polymery obsahují dva typy vazeb, konkrétně vazby primární (chemické) a vazby sekundární. V průběhu interakce materiálu s chemickými látkami může dojít k přerušení těchto vazeb s tím, že přetržení sekundárních vazeb je proces vratný, zatímco v případě primárních vazeb je tento proces již nevratný. Přetržením primárních vazeb dochází k rozpadu polymerního řetězce, síťování, adici a následné degradaci materiálu. Degradace se může projevit například zhoršením mechanických vlastností (pružnost, pevnost, tvrdost), tepelných vlastností materiálu (tepelná odolnost a tepelná stabilita) nebo optických vlastností (změna barvy, ztráta lesku apod.). [11]

Proces chemodegradace může být navíc značně urychlen vlivem působení faktorů okolního prostředí, ve kterém se materiál nachází. Mezi tyto faktory se řadí vysoká teplota (chemické reakce probíhají mnohem rychleji), vysoká vlhkost, popřípadě expozice slunečnímu záření. Dalším důležitým parametrem je koncentrace působící chemikálie, kdy se vzrůstající koncentrací odolnost polymerních materiálů značně klesá.

Mimo již zmíněné faktory mohou průběh chemodegradace ovlivnit přísady přidávané do polymerních směsí v průběhu jejich zpracování. Jedná se o změkčovadla, plniva, maziva, pigmenty, barviva a další. Zmíněné přísady mohou zapříčinit botnění materiálu a tím také urychlit degradační reakce. [11]



Obrázek 1 Vznik korozivních trhlin pod napětím na povrchu polybutenové trubky vlivem agresivního chemického prostředí a za současného působení mechanického namáhání. [12]

1.5 Biodegradace

Proces biodegradace nastává tehdy, když jsou polymerní materiály rozkládány živými makroorganismy nebo mikroorganismy, např. bezobratlými živočichy, bakteriemi, řasami a houbami. Konečnými produkty procesu biodegradace jsou CO₂, H₂O popřípadě jiná neškodná biomasa. Proces biodegradace lze rozdělit do dvou režimů. Jeden režim využívá bezobratlé živočichy, jako jsou voskovky a mouční červi. Druhým režimem je využití mikroorganismů k rozkladu polymerů a jejich případné přeměně na látky, které nejsou nebezpečné pro životní prostředí. [13]

1.5.1 Biodegradace polymerů za pomoci bezobratlých živočichů

Tato technologie biodegradace využívá pro rozložení polymerů bezobratlé živočichy. Polymerní materiál je požíván bezobratlými a následovně je rozložen pomocí určitých druhů bakterií, které se nacházejí ve střevech bezobratlých živočichů.

V současné době jsou pro tuto funkci využíváni různí bezobratlí červi a voskovky. Největší výhodou použití bezobratlých k rozkladu polymerních materiálů je to, že bezobratlí živočichové jsou v přírodě snadno dostupní a produkty rozkladu neznečišťují životní prostředí. Rychlost rozkladu je však pomalá. Vzhledem k tomu, že tato technologie je v současné době poměrně nová, byl zatím studován pouze PS a PE. V budoucnu by měl výzkum technologie rozšířit studované typy polymerů a druhy používaných bezobratlých proto, aby se zlepšila průmyslová použitelnost této technologie. [13]

Studie zabývající se biodegradací polymerů za pomoci bezobratlých živočichů

Již v 50. letech 20. století vědci zjistili, že některé druhy brouků a larev vykazují zajímavou schopnost požírat a poškozovat plastové obalové materiály. O studium mechanismu v té době nebyl žádný zájem a proto bylo sepsáno pouze několik zpráv o schopnosti moučných červů požírat a poškozovat plastové obalové materiály. [13]

V roce 2014 Yang et al. [14] zjistili, že žlutí mouční červi a červi zavíječe voskového byli schopni požírat PE filmy. Studie ze střech těchto červů izolovala dva bakteriální kmeny schopné degradovat PE (*Enterobacter asburiae* YT1 a *Bacillus* sp.YP1). V průběhu 28denní inkubační doby dvou kmenů se na PE filmech vytvořily životaschopné biofilmy. Bakteriální kmeny YT1 a YP1 byly schopny degradovat přibližně $6,1 \pm 0,3$ % a $10,7 \pm 0,2$ % PE filmů

(100 mg), v daném pořadí a to v průběhu 28denní inkubační doby. Studie využila pro pozorování celkem 200 červů.

Tento objev vyvolal mezi vědci velké zájem o využití hmyzu k rozkladu polymerních materiálů.

O rok později Yang et al., 2015 [15] využili žluté moučné červy pro biodegradaci lehčeného PS. Bylo pozorováno, že PS byl účinně degradován ve střevech larev za dobu kratší než 24 hodin. Pro experiment byly naváženy vzorky PS o hmotnosti 5,8 g a pro každý vzorek bylo použito celkem 500 žlutých moučných červů. Po 30 dnech pozorování byl stanoven hmotnostní úbytek PS o 1,79 g, to je rovno 31 % původní hmotnosti vzorků. Yang et al. rovněž uvedli, že žlutí mouční červi krmení pouze PS stravou žili stejně dobře jako červi krmení normální stravou (otrubami) po dobu 1 měsíce. Fotografie zachycující žluté moučné červy pojídat lehčený PS viz Obrázek 2.



Obrázek 2 Žlutí mouční červi pojídající lehčený PS. [15]

Po předchozích výsledcích další bádání provedli Brandon et al., 2018 [16], kteří zjišťovali, zda mohou být polymerní materiály široce náchylné k biologickému rozkladu u moučných červů. Pro experiment využili PE, PS a směs PE + PS. Hmotnost původních jednotlivých vzorků byla 1,8 g a pro každý vzorek bylo použito celkem 120 žlutých moučných červů. Po 32 dvou dnech byl u samotného PE stanoven hmotnostní úbytek 0,87 g, to je 48,3 % z původní hmotnosti. U samotného PS byl naměřen hmotnostní úbytek 0,57, to je 31,7 % z původní hmotnosti. Autoři shrnuli, že čistý PE biodegraduje srovnatelnou rychlostí jako PS.

Penga et al., 2019 [17], prokázala biodegradaci lehčeného PS, s tím rozdílem, že kromě žlutých moučných červů, kteří byli využiti ve studiích již dříve, byli použiti i černí mouční červi. Pro pozorování byly naváženy vzorky lehčeného PS o hmotnosti 7,2 g. Vzorky byly vloženy do PE sáčků. K jednotlivým naváženým vzorkům bylo přidáno celkem 410 červů. Ke každému vzorku byl přidělen pouze jeden druh červů, nikdy jejich kombinace. Po 31 dnech byly stanoveny výsledné hodnoty. U vzorku PS, ke kterému byly přidány černí mouční červi, byl naměřen úbytek hmotnosti 3,98 g, to je 55,4 % z původní hmotnosti. V případě vzorku PS se žlutými červi byl zaznamenán úbytek hmotnosti o 2,98 g (41,5 % z původní hmotnosti). Výsledky studie naznačují, že biologická rozložitelnost PS může být všudypřítomná v rámci rodu *Tenebrio* (Potemníkovití), který by mohl poskytnout biologický zdroj pro biodegradaci polymerního odpadu.

1.5.2 Biodegradace polymerů za pomoci mikroorganismů

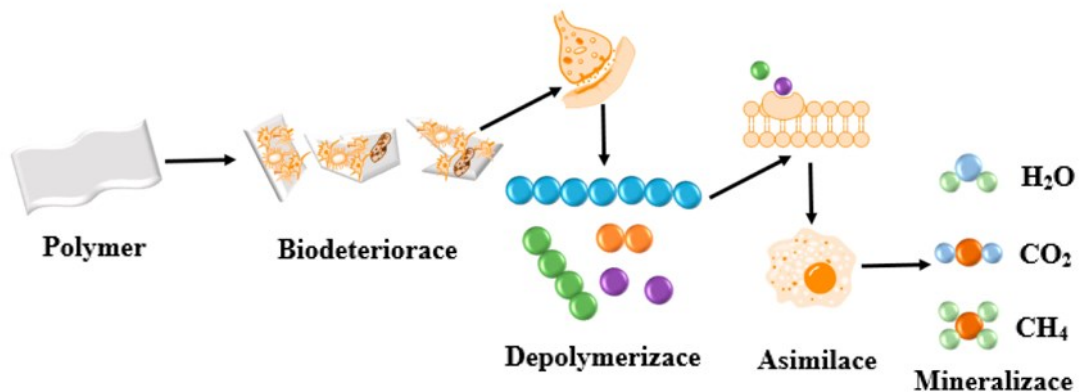
Obecně lze proces biodegradace polymerních materiálů pomocí mikroorganismů rozdělit do čtyř základních kroků.

Prvním krokem je biodeteriorace, při níž se na povrchu materiálu vytvářejí mikrobiální biofilmy. Biofilm je společenstvo mikroorganismů vázané k určitému povrchu. V místech působení biofilmu začne vnější povrch materiálu degradovat, což vede k fragmentaci materiálu na menší částice.

Druhým krokem je depolymerizace, při níž mikroorganismy z biofilmu vylučují mimobuněčné enzymy, které pak katalyzují depolymeraci polymerních řetězců na oligomery, dimery popřípadě monomery.

Třetím krokem je asimilace, při níž jsou malé molekuly, které vznikly v procesu depolymerizace, absorbovány do mikrobiálních buněk za vzniku primárních a sekundárních metabolitů.

Čtvrtým a závěrečným krokem procesu biodegradace je mineralizace. Při mineralizaci jsou metabolity, které vznikly v předchozím kroku (asimilace), mineralizovány na konečné produkty. Mezi konečné produkty se řadí CO_2 , CH_4 , H_2O a další metabolity, popřípadě plyny, které jsou uvolňovány do životního prostředí. Zjednodušené schéma procesu biodegradace za pomoci mikroorganismů je viz. Obrázek 3. [13]



Obrázek 3 Zjednodušené schéma procesu biodegradace za pomoci mikroorganismů. [13]

Mikroorganismy obecně mineralizují organické sloučeniny za aerobních podmínek (při tomto procesu je v okolním prostředí dostatečné množství molekulárního kyslíku) na oxid uhličitý a vodu. Zatímco za anaerobních podmínek (při tomto procesu je v okolním prostředí není přítomen žádný molekulární kyslík, popřípadě se nachází ve velmi malé koncentraci) při mineralizaci vzniká oxid uhličitý, voda a metan. [13]

Degradace polymerních materiálů za pomoci mikroorganismů je značně ovlivněna mnoha faktory. Mezi důležité faktory se řadí chemická struktura materiálu a tloušťka a rozměry součástky. Haider et al., 2019 [18] zjistili, že polymerní materiály, které obsahují větší množství amorfni oblasti jsou náchylnější k degradaci. Je to zapříčiněno tím, že mají větší propustnost pro kyslík a tím pádem jsou náchylnější k tepelné oxidační degradaci, která je dobrým základem pro následnou mikrobiální degradaci. Studie rovněž zmiňuje, že tloušťka a rozměry polymerní součásti ovlivňují účinnost biodegradace (čím je součást větší a rozměrnější, tím obtížněji se rozkládá).

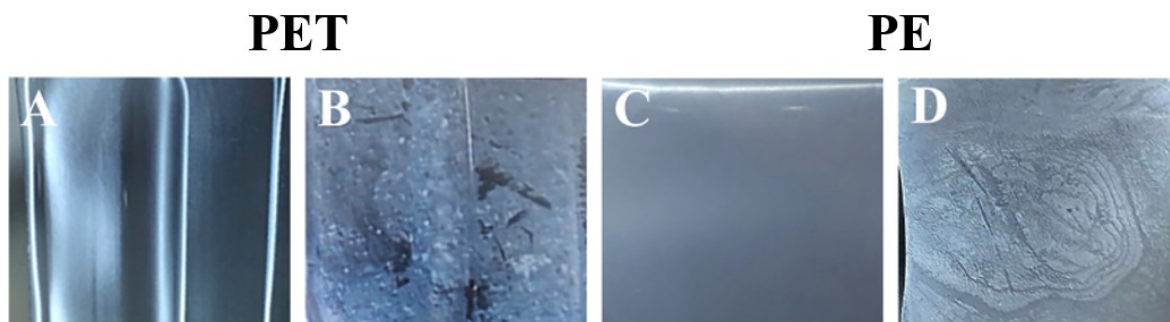
Dalším faktorem ovlivňující účinnost biodegradace je molekulová hmotnost. Moharir a Kumar, 2019 [19] uvedli, že molekulová hmotnost je důležitým faktorem polymeru, který má být degradován mikroorganismy. Čím vyšší molekulovou hmotnost polymer má, tím obtížněji se biodegraduje. Mezi další ovlivňující faktor se mohou zařadit polymerní přísady, které se do polymeru přidávají při jeho zpracování.

Studie zabývající se degradací polymerů za pomoci mikroorganismů

V současné době se studie zaměřují na rozklad určitých druhů polymerních materiálů pomocí konkrétních druhů mikroorganismů. Časová prodleva, která je potřebná

k mikrobiální degradaci polymerů, je obecně dlouhá. Pouze několik studií uvádí konečnou mineralizaci po mikrobiální degradaci, která je důležitým ukazatelem pro hodnocení účinnosti degradace polymerních materiálů.

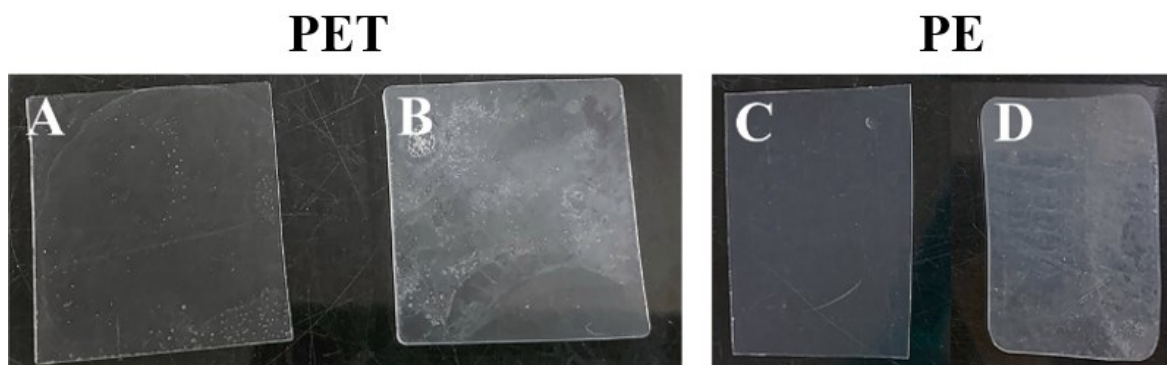
Hlavním cílem studie provedené Gao a Sunem, 2021 [20] bylo nalézt mořské bakterie, které budou schopny degradovat PET nebo PE. Pro výzkum nashromáždili kolem 300 vzorků oceánských sedimentů kontaminovaných plastovým odpadem z různých míst oceánského zálivu Huiquan (Qingdao, Čína). Pomocí získaných vzorků badatelé zkoumali mikroorganismy, které jsou schopné používat PET láhve nebo komerční PE sáčky jako hlavní zdroj uhlíku. Tímto způsobem pozorování na jednom vzorku plastového odpadu byla nalezena odlišná společenství mikroorganismů zvaných CAS6, které jsou schopné účinně kolonizovat jak PET, tak i PE filmy. Následovně byla získaná společenství mikroorganismů aplikována na PET a PE filmy o rozměrech 30 x 20 mm, s dobou působení mikroorganismy po 7 dnů. Po 7 dnech inkubace studie potvrdila pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM) kolonizaci PET a PE filmů společenstvím mikroorganismů CAS6. Mikroorganismy vytvořily čirou vrstvu biofilmu. Fotografie vzorků s aditivou před a po 7 dnech inkubace viz. Obrázek 4. Po odstranění vrstvy mikrobiálního filmu byly zaznamenány pomocí (SEM) významné morfologické změny. Na vzorcích byly detekovány trhliny a u PE filmů byly pozorovány i hluboké díry.



Obrázek 4 Fotografie vzorků s aditivou před a po 7 dnech inkubace.[20]

Protože většina komerčně dostupných plastů obsahuje polymerní přísady, jakou jsou barviva, změkčovadla, antistatická činidla a další, badatelé se rozhodli degradační testy zopakovat pro ujištění, že společenství mikroorganismů CAS6 skutečně degradovala použité polymery a ne přísady. Na nové degradační testy byly použity PET a PE folie o tloušťce 0,25 mm, které neobsahovaly žádné přísady. Po 4 týdnech inkubace byly PET a PE filmy degradovány mikroorganismy. Vzorky obou filmů po 4 týdnech ztratily ostré rohy. Podobně

jako u výsledku vzorků obsahující aditiva, SEM analýza potvrdila i u těchto vzorků účinnou kolonizaci na povrchu filmů. Fotografie vzorků bez aditiv před a po 4 týdnech inkubace viz. Obrázek 4. Badatelé nakonec zjistili, že společenství mikroorganismů CAS6 preferují degradaci čistého PE před čistým PET.



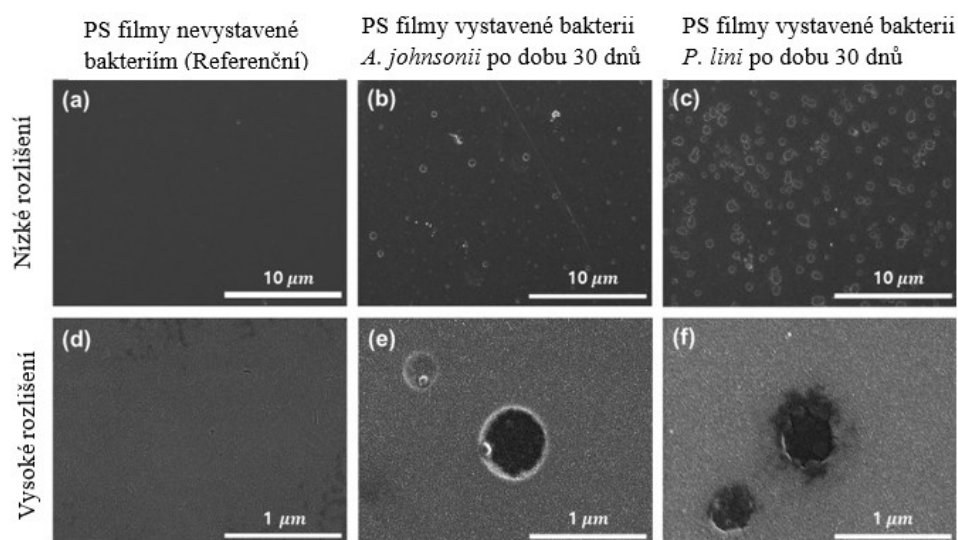
Obrázek 5 Fotografie vzorků bez aditiv před a po 4 týdnech inkubace. [20]

Saeed, Iqbal a Deeba, 2022 [21], provedli degradaci PVC a PE pomocí plísňových a bakteriálních kmenů získaných ze vzorků půdy. Vzorky půdy byly odebrány ze skládek plastového odpadu v Multánu (Pákistán) z hloubky zhruba 5 cm. Ze vzorků půdy byl izolován bakteriální kmen Sb1 identifikován jako *Bacillus licheniformis* a Sb2 jako *Achromobacter xylosoxidans*. Kmeny hub Sf.1 a Sf.2 byly identifikovány jako *Aspergillus niger* a *Aspergillus glaucus*. Získané izoláty vykazovaly maximální biodegradční vlastnosti. Po izolaci plísňových a bakteriálních kmenů badatelé sestavili test v zahrabávání v půdě. Navážené PVC a PE filmy o rozměrech 20 x 20 mm byly zahrabány v autoklávovaných půdních reaktorech společně s bakteriálním a plísňovým izolátem a poté inkubovány po dobu dvou měsíců v temném prostředí.

Pro posouzení poškození plastů mikrobiálními izoláty badatelé, vypočetli hmotnostní procento ztráty. Degradční účinnost PVC a PE fólií byla hodnocena porovnáním procenta ztráty suché hmotnosti. Bakteriální kmeny Sb.1 a Sb.2 vykazovaly procento úbytku hmotnosti $32,2 \pm 3,3 \%$ a $30 \pm 3,3 \%$ pro PE v daném pořadí. Pro PVC filmy bylo procento úbytku hmotnosti u bakteriálních kmenů Sb.1 a Sb.2 $15 \pm 3,3 \%$ a $17 \pm 3,3 \%$, v tomto pořadí. Plísňové izoláty Sf.1 a Sf.2 vykazovaly procento úbytku hmotnosti $40 \pm 3,3 \%$ a $25 \pm 3,3 \%$ pro PE. Procento ztráty hmotnosti PVC pro kmeny plísní Sf.1 a Sf.2 byla $10 \pm 3,3 \%$ a $32 \pm 3,3 \%$. Snížený úbytek hmotnosti ukázal, že bakteriální a plísňové kmeny používaly PVC a PE filmy jako jediný zdroj uhlíku. Studie poukázala na to, že současný výzkum

poskytl vědecké zdůvodnění, že bakterie a plísně mohou být do budoucna slibní kandidáti pro biodegradaci polymerních materiálů.

Kim et al., 2021 [22] zkoumali biodegradaci PS bakteriálními kulturami získanými z různých půd v běžném prostředí. Bakteriální kmeny degradující PS badatelé izolovali z půdy. Izolované bakteriální kultury, které patří převážně ke dvěma rodům: *Acinetobacter* a *Pseudomonas*, vykazovaly maximální biodegradační vlastnosti. Po izolaci bakteriálních kultur nechali Kim et al. následovně bakterie působit po dobu 30 dní na PS filmy pro stanovení ztráty hmotnosti. Po 30 dnech byl stanoven úbytek hmotnosti 1,52 % u bakterie *A. johnsonii* patřící do rodu *Acinetobacter* a úbytek hmotnosti 1,45 % u bakterie *P. lini* patřící do rodu *Pseudomonas*. Naměřené výsledky potvrdily, že bakterie *A. johnsonii* a *P. lini* skutečně biodegraduje PS. Po poskytnutí skutečného důkazu, že *A. johnsonii* a *P. lini* biodegradují PS, byly inkubované PS filmy analyzovány pomocí rastrového elektronového mikroskopu (FE-SEM). Referenční PS filmy vykazovaly neporušené a hladké povrchy bez jakýchkoliv deformovaných míst (jako jsou například póry a praskliny), zatímco u vzorků PS filmů, které byly po dobu 30 dnů vystaveny bakteriím *A. johnsonii* a *P. lini*, badatelé zaznamenali porézní strukturu ve všech místech. Snímky povrchu PS filmů zaznamenaných pomocí FE-SEM jsou zobrazeny na Obrázku 6.



Obrázek 6 Snímky povrchu PS filmů zaznamenaných pomocí FE-SEM. [22]

2 FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ PROCES STÁRNUTÍ A DEGRADACI POLYMERNÍCH MATERIÁLŮ

Polymerní výrobky jsou během své používání vystaveny celé řadě vnějších faktorů podílejících se na jejich zvětrávání a stárnutí (degradaci). Mezi nejvýznamnější vlivy způsobující degradaci patří: světlo, teplota, kyslík, ozon, voda, polymerní přísady, tuhé nečistoty vyskytující se v ovzduší a v neposlední řadě i biologičtí činitelé (makroorganismy a mikroorganismy). Jednotlivé vlivy většinou nepůsobí samostatně, ale v různých kombinacích. [23]

2.1 Vliv světla

Záření je forma energie, které lze rozdělit do dvou typů. Prvním typem je záření korpuskulární (neboli částicové) záření, které zahrnuje subatomární rychle se pohybující částice o určité energii a hmotnosti. Částicové záření vzniká především rozpadem nestabilních atomů a obsahuje částice alfa a beta.

Druhým základním typem záření je elektromagnetické záření, což je v podstatě vlnový jev běžně známý jako světlo. Z hlediska polymerních materiálů je nejvýznamnějším typem světla ultrafialové záření (UV), které má dostatek energie na to, aby způsobilo chemické změny materiálu. [7]

Existují celkem tři druhy ultrafialového záření, které se rozdělují podle velikosti vlnové délky na:

- UV-A (vlnová délka 315 – 400 nm)
- UV-B (vlnová délka 280 – 315 nm)
- UV-C (vlnová délka 200 – 280 nm)

Čím kratší je vlnová délka, tím je silnější je světlo. Záření UV-B a UV-C jsou v atmosféře z větší části pohlcovány. Vlnová délka záření UV-A se pohybuje v rozmezí 320 až 400 nm. Jelikož ozon, který se nachází ve stratosféře Země, absorbuje pouze velmi malou část složky záření UV-A, právě proto je tento rozsah vlnové délky ultrafialové záření důležitý v oblasti přírodního zvětrávání. [7]

Množství světelné energie, které dopadá na polymerní materiál vystavený venkovnímu prostředí, je závislé na vlnové délce světla, intenzitě světla a úhlu dopadu. Vlnová délka a intenzita světla jsou při přirozené venkovní expozici ovlivněny mnoha vedlejšími faktory.

Mezi faktory patří zejména oblačnost, či vítr, jenž může přenášet drobné částice, které pohlcují nebo rozptylují světlo. Úhel a dopad světla na povrch materiálu je naopak závislý na zeměpisné šířce. Nadmořská výška zase ovlivňuje, jaké je množství atmosféry schopné absorbovat UV záření. Ve výsledku lze říct, že množství dopadené světlené energie na povrch polymerního materiálu je každý den odlišné. Světlo, které nakonec dopadne na povrch polymerního výrobku, je v zásadě buď odraženo nebo pohlceno. V případě zvětrávání je velmi důležité to množství pohlceného světla. [7]

Pohlcením ultrafialového záření může docházet ke štěpení řetězců, síťování, vzniku monomerů nebo jiných nízkomolekulárních sloučenin. [23]

2.2 Vliv teploty

Teplota polymerního materiálu při venkovní expozici je závislá na několika parametrech:

- Teplotě vzduchu
- Infračerveném záření
- Vlastnostech materiálu (barva a tepelné koeficienty)
- Povětrnostních podmínkách

Teplota vzduchu v určité lokalitě je závislá na sezónních změnách teploty, klimatických podmínkách a aktuálním počasí. Sezónní změny teploty se odvíjejí podle zeměpisné šířky, v oblastech blízko rovníku je teplota stabilní, zatímco ve vnitrozemních oblastech bývají teplotní rozdíly značně velké. [24]

Infračervené záření tvoří více než 40 % celkové energie slunečního záření na zemském povrchu. Ne všechny materiály pohlcují zářivou energii se stejnou účinností. Povrchovou teplotu materiálu určuje několik různých faktorů. Mezi faktory se řadí použitý typ polymerního materiálu a jeho barva (každá barva pohlcuje odlišné množství infračervené energie). Rychlost proniká tepla do materiálu je naopak závislá na jeho tepelné difuzivitě, tepelné vodivosti a tepelné kapacitě. [24]

Rychlost větru má značný vliv na povrchovou teplotu, jelikož ovlivňuje rychlost výměny tepla.

Příklady zmíněné výše dokazují, že kontrola teploty na povrchu materiálu je při studiu zvětrávání složitější, než samostatné měření teploty vzduchu. Skutečné teploty na povrchu

materiálu bývají v některých případech až o 30 °C vyšší než teplota okolí. Takový rozdíl teplot je dostačující pro ovlivnění rychlosti degradace mnoha materiálů.

Ve výsledku zvýšená teplota v materiálu ovlivňuje:

- Rychlost chemických a fotochemických reakcí.
- Rychlost difúze přísad (např. stabilizátorů, změkčovadel).
- Pohyb materiálu způsobený teplotními změnami (ochlazování a zahřívání), což vede ke smršťování a rozpínání a tím k urychlení vzniku trhlin a prasklin. [24]

2.3 Vliv kyslíku

Vzdušný kyslík je jeden z nejdůležitějších faktorů ovlivňující polymerní materiály. Kyslík je schopen oxidovat polymery podobného chemického složení. Jedná se především o polyolefiny, polykarbonáty, styrenové polymery a zejména pryžové materiály vyrobené z nenasycených kaučuků. Kromě chemického složení má na odolnost polymeru zásadní vliv difúze a rozpustnost kyslíku v materiálu. [25]

Oxidace u polymerních materiálu probíhá autokatalyticky, jelikož náhodně vznikají hydroperoxydy a produkty jejich rozkladu, které řetězovou radikálovou reakci iniciují a jsou zároveň jejími katalyzátory. Proto se většinou používá název autooxidace. Pro průběh autooxidace je rozhodující obsah dostupného vzdušného kyslíku. Pokud je obsah kyslíku v dostatečném množství, probíhá oxidace rovnoměrně na celém povrchu.

V případě pevných polymerů oxidace neprobíhá homogenně. Na základě struktury a morfologie materiálu, znečištění, zbytků katalyzátorů a rekombinací radikálů mohou v polymerech vznikat takzvaná aktivní centra (mini-reaktory), ve kterých oxidace vzniká a následně se šíří po celé ploše materiálu.

U semikrystalických polymerů se heterogenní charakter oxidace projevuje tím způsobem, že dochází nejprve k oxidaci amorfních oblastí s následnou oxidativní degradací krystalických oblastí.

Výsledkem oxidační degradace je roztržení polymerních řetězců, což má za následek pokles molekulové hmotnosti a negativní dopad na zhoršení mechanických vlastností materiálu. [1, 23]

2.4 Vliv ozonu

Přesto, že je koncentrace ozonu na zemském povrchu nízká, hraje důležitou roli v procesu stárnutí polymerů a elastomerů. Nasycené uhlovodíky jsou proti účinku ozonu značně odolné. Mnohem důležitější roli hraje ozon při degradaci nenasycených polymerů, kde může docházet ke štěpení řetězců nebo síťování.

Rozsah poškozujícího účinku vlivem ozonu je závislý na současně probíhajícím zatížení materiálu. Bez působení mechanického zatížení se u polymerů vytváří pouze křehká povrchová vrstva, která brání pronikání dalšímu ozonu do materiálu, zatímco v případě zatížených elastomerů dochází k charakteristické tvorbě trhlin.

Vznik trhlin je závislý na stupni mechanického zatížení, koncentraci ozonu a teplotě. Při konstantním namáhání a teplotě se rychlost vzniku trhlin lineárně zvyšuje s rostoucí koncentrací ozonu. Pokud dojde k poklesu okolní teploty šíření trhlin se obecně zpomaluje, zejména v teplotním rozsahu skelného přechodu, protože se pohyblivost jednotlivých segmentů snižuje nebo dokonce zamrzá. Kromě zmíněných faktorů výše je rychlost ozonového praskání urychlena účinkem ultrafialového záření. Ozonové praskání na pneumatice je zobrazeno na Obrázku 7. [23]



Obrázek 7 Tvorba trhlin na povrchu pneumatiky vlivem působení ozonu. [26]

2.5 Vliv vody

Voda hraje důležitou roli, ať už ve formě vlhkosti nebo srážek, zejména při atmosférickém stárnutí. Přítomnost vody může ovlivnit jak samostatný polymer, tak i přísady v něm obsažené – voda může vyplavovat ve vodě rozpustné přísady přidávající se do polymerních směsí v průběhu zpracování. [23]

Tento aspekt je potřeba brát v úvahu nejen u dílů, které přicházejí do přímého kontaktu s vodou. Kromě toho může voda působit jak změkčovadlo a být zodpovědná za botnání a degradaci materiálu. Přítomnost vody má navíc tendenci urychlovat proces oxidační reakce.

Časté změny vlhkosti mohou způsobit mechanické poškození na povrchu součásti. Opakované smršťování a botnání může vést k postupné tvorbě trhlin. Vznik trhlin je způsoben z toho důvodu, že vnější povrch materiálu má tendenci při kontaktu s vodou botnat, zatímco jádro materiálu zůstává stejné. Tím na povrchu materiálu vznikají tlaková napětí a v jeho jádře napětí tahová. Při vzájemném působení zmíněných napětí dochází ke vzniku trhlin. S rostoucím časem expozice plastové součásti vůči vlivu vlhkosti roste i účinek toho, do jaké hloubky materiálu vlhkost proniká.

U nehomogenních polymerů obsahujících složky s různou schopností absorpce vody, může docházet k mechanickému namáhání, ať už k dočasnému, nebo trvalému. Vzniklá napětí působí na jednotlivá rozhraní a mohou vést k delaminaci, popřípadě zákalu v důsledku rozdílných indexů lomu. [23]

Na druhou stranu i samostatné srážky jsou schopny značně mechanicky ovlivnit polymerní materiál – vzniku eroze a mechanickému poškození.

Chemický účinek vody lze pozorovat zejména u polymerů obsahujících hydrolyzovatelné skupiny (amidové, esterové a nitrilové) v hlavním řetězci. Mezi hlavní polymery podléhající hydrolyze se řadí polyamidy, polyestery a polyuretany. Štěpení hydrolyzovatelných skupin vede ke snížení molekulové hmotnosti materiálu, což má za následek výrazné zhoršení mechanických vlastností. [23]

2.6 Vliv polymerních přísad

Polymerní přísady mohou mít ochranný účinek, ale mohou také podporovat degradační procesy. Jejich účinek je závislý na typu použitých aditiv a jejich případném zpracování. V kombinaci se stabilizátory mohou vznikat jak synergické tak i antagonické účinky, proto

je potřeba před samostatným zpracováním zvážit celý systém polymer – přísady – stabilizátory s ohledem na jeho vliv na degradační procesy. [23]

2.6.1 Plniva

Plniva, jako například uhličitan vápenatý nebo mastek, snižují odolnost polymerních materiálů vůči účinkům vzduchu i chemikálií pokud nejsou dodržena vhodná preventivní opatření. Hlavní nevýhodou je snížení tepelně-oxidační stability z důvodu pohlcení stabilizačního systému částicemi zmíněných plniv a následný pokles těchto látek v polymerní matici.

Na druhou stranu mohou plniva a přísady také degradační procesy zpomalovat. Například uhličitan vápenatý může u některých polymerů ovlivnit degradační reakce tím, že zpomaluje tvorbu karbonylových a peroxidových skupin vodíku. Plniva v určitých případech působí jako ochranná vrstva vůči účinkům ultrafialového záření. [23]

2.6.2 Pigmenty

Všechny organické a anorganické pigmenty mohou poskytovat ochranu před účinky UV záření, přesto zde existuje možnost, že ochranný účinek nebude dostatečný a degradace iniciovaná použitými pigmenty bude silnější. Tento předpoklad je ovlivněn mnoha faktory.

Stabilita polymerních materiálů vůči ultrafialovému záření je ovlivněna na základě absorpčního chování pigmentů v oblasti UV záření a jejich interakci se stabilizátory. To znamená, že odolnost proti světlu není přímo závislá na použitých pigmentech, nýbrž na celém systému. [23]

2.7 Vliv tuhých nečistot přítomných v ovzduší

Značný podíl na průběh degradace polymerních výrobků vystavených venkovní expozici mají rovněž tuhé nečistoty vyskytující se v atmosféře. Do skupiny tuhých nečistot lze zahrnout prach, jemný písek, saze, popílek atd. Zmíněné nečistoty jsou ve většině případech unášeny proudícím větrem a při nárazu na polymerní materiál působí mechanickým účinkem (dochází k oděru povrchu). S rostoucím časem expozice tuhým nečistotám přítomným v ovzduší postupně dojde ke zdrsnění vnějšího povrchu – zvýšení absorpce vody a usazování dalších nečistot. Nově vytvořené podmínky na povrchu materiálu jsou vhodným základem pro existenci mikroorganismů. [23]

2.8 Vliv biologických činitelů

Mezi nejvíce významné biologické činitele se řadí mikroorganismy, jako jsou bakterie a houby (plísňe). Tyto organismy jsou mimořádně všestranné a přizpůsobivé; produkují obrovské množství specifických enzymů podporující rozklad materiálu. Mnoho mikroorganismů je schopno hydrolýzy, tvorby radikálů a dalších reakcích. Reakce následně způsobují změny ve struktuře, krystalinitě a molekulové hmotnosti stavebních bloků různých materiálů, což má negativní účinek na jejich mechanické vlastnosti. Kromě toho mají některé mikroorganismy schopnost produkovat kyseliny, nitroxidy, sírany a další látky, které mohou reagovat s vnějším povrchem materiálu a způsobit nežádoucí poškození.

Usazování mikroorganismů na povrchu materiálu usnadňuje déšť, cirkulace vzduchu a vítr, který je schopen mikroorganismy přenášet z půdy do vzduchu a následně na povrch materiálu. [23, 27]

Rychlost biologické degradace je závislá na okolních podmínkách, to je teplota, vlhkost, kyslík u aerobních bakterií a nepřítomnosti kyslíku u anaerobních bakterií a také na množství dostupných živin. [23]

2.9 Vliv chemické struktury polymeru

Chemická struktura má zásadní vliv na míru velikosti a rychlosti procesu degradace. Samotný čas degradace je u každého polymeru jinak dlouhý, a odvíjí se od konečné fáze degradační procesů, a to rychlostí biodegradace.

Degradovatelnost polymeru je závislá na povaze vazeb v základním makromolekulárním řetězci. Běžně vyráběné syntetické polymery, jako je například PP, PE a PS, mají v základním makromolekulárním řetězci pouze jednoduché vazby C – C, které ztěžují schopnost materiálu podstoupit enzymatický rozklad.

Degradace materiálu je vyjma chemické složení dále podmíněna jeho morfologií, molekulovou hmotností a ohebností polymerního řetězce. Průběh biodegradace je usměrněn podle charakteru rozvětvení a prostorovým upořádáním polymerních řetězců, jelikož je působení enzymů zčásti prostorově ovlivněno. V případě morfologie hraje důležitou roli krystalinita materiálu. U semikrystalických polymerů jsou v průběhu biodegradace nejprve napadeny amorfní oblasti, jelikož jsou pro mikroorganismy dostupnější. V závislosti na tom lze pozorovat nárůst krystalinity ve struktuře. Je předpoklad, že po spotřebování amorfních oblastí mikroorganismy začnou napadat menší krystaly. [11, 27]

3 POLYMERY

V dnešní době lze polymerní materiály obecně rozdělit do celkem čtyř kategorií. Rozdělení do jednotlivých skupin je z hlediska původních zdrojů, ze kterých jsou dané polymery vyrobeny a z pohledu rozložitelnosti. [28]

3.1 Nerozložitelné polymery z neobnovitelných zdrojů

Do skupiny spadají tradiční petrochemické polymerní materiály, které jsou vyrobeny z dostupných neobnovitelných zdrojů jako ropa a zemní plyn. Celá skupina lze rozdělit ještě na dvě podskupiny:

- 1) **Technické polymery** – Jsou materiály, jenž mají vynikající tepelné a mechanické vlastnosti, ale jejich výroba je dražší. Do technických polymerů se řadí: PC, PA, PBT, PET, ABS a další.
- 2) **Komoditní polymery** – Jsou materiály, které zastupují největší objem celosvětové výroby a mají zastoupení v různých odvětvích průmyslu (např. obalový a automobilový průmysl). Do komoditních polymerů se řadí: PP, PE, PS, PVC a atd.

Nevýhodou je, že tyto polymery téměř nepodléhají biologickému rozkladu a tudíž v životním prostředí zůstávají ve formě odpadu velmi dlouho. [28]

3.2 Rozložitelné polymery z neobnovitelných zdrojů

Tato skupina polymerů je rovněž zhotovena z dostupných neobnovitelných zdrojů, s tím rozdílem, že se při samostatné výrobě do polymerních směsí přidávají aditiva podporující rozpad polymerních řetězců. Použití aditiv je provedeno za účelem získání rozložitelných polymerů při určitých kontrolovaných podmínkách prostředí. Aditiva propůjčují konvenčním termoplastům řízené degradační chování a jsou známa jako pro-degradační koncentráty. Obvykle se jedná o katalytické sloučeniny přechodných kovů (stearát hořečnatý, stearát kobaltnatý apod.). Procentuální zastoupení těchto aditiv v polymerní směsi je většinou v rozmezí 1 – 3 %, což zvyšuje výrobní náklady daného polymeru o zhruba 10 až 35 %. [28]

Například PE obsahující 3 % příměs aditiv podporujících rozklad polymerních řetězců je schopen rozložit až 95 % své původní hmotnosti za konstantních podmínek ohřevu (60 °C) po dobu čtyř týdnů a kompletní rozklad nastává až v rozmezí 4 až 8 týdnů. Z praktického hlediska není možnost rozkládat tak velké množství polymerního odpadu pomocí externí energie po tak dlouhou dobu, z důvodu vysokých nákladů na samotný provoz.

Nevýhodou použití katalytických kovů jako aditiv je to, že po degradaci polymerního materiálu zůstávají v okolním prostředí a negativně tak působí na životní prostředí. Ve skutečnosti se i samotné polymery nerozloží kompletně, nýbrž se rozpadnou na malé částice, které nejsou biologicky rozložitelné z důvodu vysoké molekulové hmotnosti. [28]

3.3 Biologicky rozložitelné polymery z neobnovitelných zdrojů

Základními surovinami pro výrobu těchto polymerů jsou rovněž, jako v případě předchozích dvou skupin, petrochemické suroviny. Přípravují se konvenční metodou syntézy. Jedná se tedy o syntetické polymerní materiály, které jsou však biologicky rozložitelné. [28]

Nevýhodou této skupiny polymerů jsou vysoké náklady na výrobu, zároveň nejsou určeny pro krátkodobé každodenní aplikace a jejich použití je tedy omezeno převážně pro lékařské aplikace (injekční stříkačky, katetry, obaly na léky apod.). [29]

Kategorie syntetických polymerů spadající do této skupiny jsou:

- 1) Polyestery – Polybutylen sukcinát (PBS)
- 2) Polyester amidy
- 3) Polykaprolakton
- 4) Polyvinylalkohol (PVA) [28]

3.4 Biologicky rozložitelné polymery z obnovitelných zdrojů

Polymery patřící do této skupiny jsou vyráběny z obnovitelných zdrojů, které jsou buď produkovány v přírodě živými organismy, nebo i ze zemědělských zdrojů. Jedná se tedy o polymerní materiály, které jsou 100 % biologicky odbouratelné. Některé z nich jsou velmi levné, avšak nedosahují stejných vlastností jako v případě syntetických polymerů. [28]

Nejrozšířenější kategorie biologicky odbouratelných polymerů jsou:

- 1) Polysacharidy – škrob, celulóza, chitin a chitosan
- 2) Proteiny – mléčný protein, sójový protein, kolagen, želatina atd.
- 3) Bakteriální polyestery – Polyhydroxyalkanoáty
- 4) Lipidy
- 5) Rostlinné oleje
- 6) Kyselina polymléčná (PLA) [28]

4 POLYOLEFINY

Polyolefiny jsou polymerní materiály, jejichž struktura se skládá pouze z uhlíku (C) a vodíku (H), které jsou odvozeny z malého souboru jednoduchých olefinů (alkenů), jako jsou propylen a ethylen, které obsahují v molekulách dvojnou vazbu. [30]

Polyolefiny se řadí do nejrozšířenější skupiny polymerních materiálů díky snadné dostupnosti výchozích petrochemických surovin, ropy a zemního plynu, z nichž jsou monomery získávány krakováním a rektifikací. [30]

Do skupiny polyolefinů patří polymery propenu, ethenu a α -olefiny (1-buten, isobuten, 4-methyl-1-penten). [31]

Polypropylen (PP) a polyetylen (PE) jsou založeny na jednoduchých molekulových strukturách, které jsou tvořeny atomy C a H, tedy uhlíku a vodíku. PE, nejrozšířenější ze všech komerčně vyráběných polymerů, je tvořen z opakujících se jednotek $-(CH_2)-$. PE se podle své hustoty řadí do několika druhů: LLDPE, LDPE, HDPE. Naproti tomu PP nabízí poněkud více vlastností a strukturních variací s opakujícími se jednotkami $-(CH(CH_3)-CH_2)-$. [30]

Největší uplatnění polyolefiny nacházejí v obalovém průmyslu, který spotřebuje přibližně 69 % veškerého vyrobeného PE a 43 % PP. Díky své nízké hmotnosti nacházejí rovněž uplatnění v oblasti automobilového průmyslu. Další odvětví s vysokým objemem využití polyolefinů patří spotřební zboží, stavební a infrastrukturní aplikace (potrubí, profily apod.), zemědělské fólie a jiné desky a fólie. [30]

4.1 Odolnost polyolefinů vůči povětrnostním vlivům

Polyolefiny nestabilizované proti působení ultrafialového záření patří mezi polymery s nízkou odolností vůči atmosférickým vlivům. Dopadají UV světlo spouští štěpení řetězce a/nebo síťování jenž má za následek změnu vlastností. Mezi nejdůležitější okamžité postřehnutelné a technologicky významné změny, které následně snižují použitelnost polyolefinových produktů jsou:

- Změna barvy (žloutnutí)
- Degradace povrchové vrstvy
- Změna mechanických vlastností (prodloužení při přetržení, lomová pevnost, rázová houževnatost apod.)

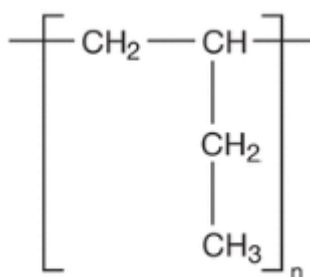
- Rozměrové změny (smrštění a deformace)
- Tvorba trhlin na povrchu materiálu

Samotné polyolefiny díky své chemické struktuře neabsorbují UV záření a jsou technicky odolné proti světlu. Jejich citlivost na účinky UV záření je způsobena přítomností strukturních vad, které záření absorbují a vytváří iniciační místa pro celou řadu chemických a fyzikálních procesů vedoucích k nevratným změnám ve struktuře. [23]

Při tepelně-oxidačním procesu stárnutí polyolefinů dochází k prudkému poklesu mechanických, optických a dielektrických vlastností až po ztrátě termooxidační stability (indukční perioda). V průběhu indukčního období nedochází k výrazným změnám vlastností. Naproti tomu při fotooxidační degradaci, kombinace působení UV záření a kyslíku, dochází k poměrně kontinuálnímu poklesu optických a mechanických vlastností. Dochází k tvorbě trhlin, které pokles mechanických vlastností postupně urychlují a vzniká takzvaný vrubový efekt. [23]

4.2 Isotaktický polybuten-1 (iPB-1)

Isotaktický polybuten-1 se vyrábí stereospecifickou polymerací butenu-1 za přítomnosti Zieglerových-Nattových katalyzátorů. iPB-1 je převážně isotaktický, lineární a semikrystalický polymer s vysokou molekulovou hmotností 700 000 – 3 000 000 g/mol a nízkou hustotou 0,910 – 0,930 g/cm³. iPB-1 kombinuje vlastnosti konvenčních polymerů s některými charakteristikami technických polymerních materiálů. [31, 32, 33]



Obrázek 8 Chemický vzorec iPB-1. [31]

4.2.1 Historické milníky

1954 – Polybuten (iPB-1) byl poprvé syntetizován v Itálii G.Nattou.

1964 – První průmyslovou výrobu iPB-1 pod obchodním názvem Vestolen BT, započala německá společnost Chemische Werke HÜLS s výrobní kapacitou cca. 3000 tun za rok.

1968 – Společnost Mobil Oil vyvinula vlastní proces výroby iPB-1 a vybudovala malý průmyslový závod v Taft (Louisiana USA).

1970 – Počátkem 70. let byl výrobní závod Mobil Taft odkoupen společností Witco Chemical Corporation.

1973 – Po výrobních problémech společnost Chemische Werke HÜLS stáhla Vestolen BT z prodeje.

1977 – Společnost Shell Chemicals přebrala výrobu od společnosti Witco Chemical Corporation a investovala do rozšíření výrobního závodu.

1998 – Shell Chemicals převedla správu portfolia iPB-1 na společný podnik Montell (předchůdce společnosti Basell).

2000 – Montell Polyolefins se spojil s Targor GmbH a Elenac GmbH a vznikla firma Basell Polyolefins. Basell následně schválila nový výrobní závod, s navýšením výrobní kapacity na 45 000 tun iPB-1 ročně za využití nového procesu výroby.

2003 – Basell spustila nový výrobní závod v Moerdijku (Nizozemsko).

2008 – V závislosti na stále rozšiřující se možnostmi použití iPB-1 Basell v Moerdijku navýšila výrobní kapacity nad 60 000 tun za tok. [32, 33]

4.2.2 Polymorfismus isotaktického polybutenu-1

Isotaktický polybuten-1 může existovat v několika krystalických modifikacích. Tato schopnost se nazývá polymorfie.

Metastabilní tetragonální (čtverečná) fáze II vniká během ochlazování taveniny. Fáze II má tendenci se samovolně přeměnit během několika dnů až týdnů při pokojové teplotě na stabilní hexagonální (šesterečnou) fázi I.

Ortorombická (kosočtvercová) fáze III, s nejméně dokonalou krystalickou strukturou, se může vytvořit odpařením 2 % - 5 % koncentrovaného roztoku o-xylenu nebo isoamylacetátu

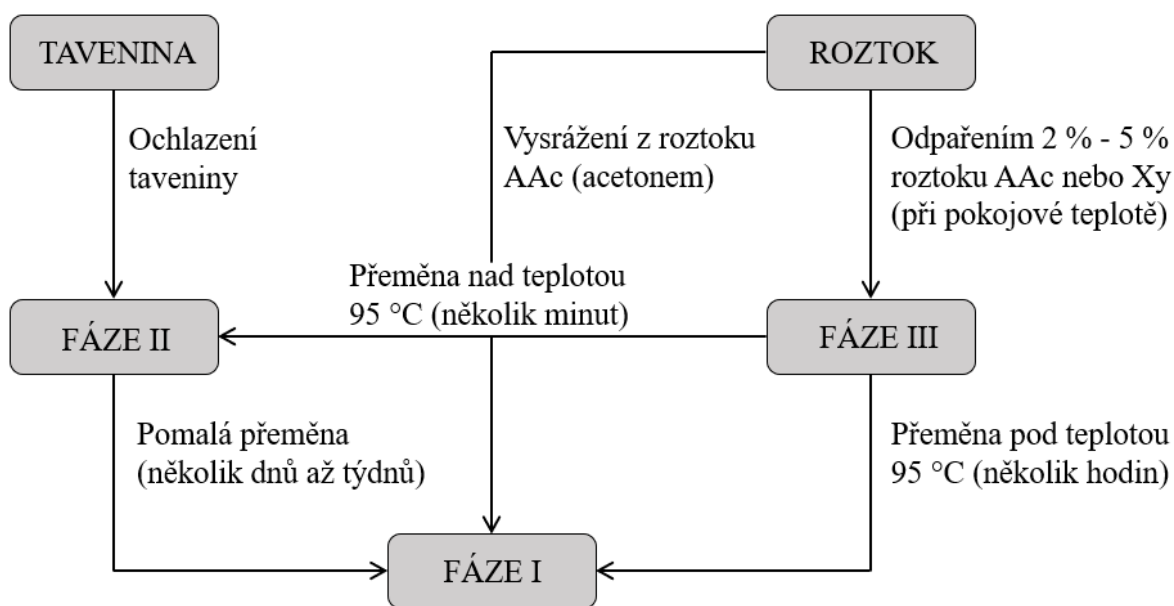
při pokojové teplotě. Další metoda pro získání fáze III je pomocí vysokotlaké krystalizace. Tato fáze se následně buď může přeměnit na fázi I v řádu několika hodin při teplotě nižší než 95 °C, nebo na fázi II v průběhu několika minut při teplotě vyšší než 95 °C. [32, 33, 34]

Další možností získání fáze I je vysrážením 1 % - 5 % roztoku AAc acetonem při pokojové teplotě.

Z praktického hlediska je použití iPB-1 z důvodu jeho polymorfního chování omezeno, ve srovnání s jinými druhy polyolefinů, jelikož je přeměna fáze II na fázi I doprovázena nevyhnutelnými změnami struktury a rozměrů. Dochází ke změně hustoty, krystalinity apod.

Poločas přeměny fáze II na fázi I může být ovlivněna několika různými faktory: teplota (při pokojové teplotě probíhá přeměna nejrychleji, při vyšších a nižších teplotách dochází ke zpomalení), tlak, deformace, některými typy přísad a vlivy okolního prostředí (plyny a kapaliny). [34, 35, 36]

Vzájemné vztahy mezi jednotlivými fázemi iPB-1 jsou zobrazeny na Obrázku 9.



Obrázek 9 Schématické zobrazení vztahů mezi jednotlivými fázemi iPB-1. [34]

4.2.3 Vlastnosti isotaktického polybutenu-1

Mechanické vlastnosti iPB-1 v jeho stabilní fázi I se pohybují při pokojové teplotě mezi PE a PP. Při zvýšených teplotách vykazuje vysokou mez pevnosti při tečení. Díky vysoké molekulové hmotnosti a silným vazbám mezi krystalickými bloky, iPB-1 dosahuje zvýšené odolnosti proti praskání pod napětím.

Isotaktický polybuten-1 je odolný vůči neoxidačním kyselinám, tukům, olejům, alkoholům, ketonům a alifatickým uhlovodíkům. Naopak je méně odolný vůči účinkům aromatických a chlorovaných uhlovodíků. Stejně jako v případě ostatních polyolefinů i iPB-1 snadno hoří a pro venkovní aplikace je ho zapotřebí stabilizovat. [31]

4.2.4 Možnosti zpracování isotaktického polybutenu-1

Mezi hlavní zpracovatelské technologie, jimiž je iPB-1 zpracováván patří, vstřikování a vytlačování. Teplota taveniny pro vstřikování se pohybuje v rozmezí 240 – 280 °C s tím, že teplota formy by se měla pohybovat v rozmezí 40 – 80 °C. V případě technologie vytlačování se teplota taveniny doporučuje v rozmezí 190 – 290 °C. Kromě zmíněných technologií lze iPB-1 rovněž lisovat, vyfukovat a svařovat. [31]

4.2.5 Aplikace isotaktického polybutenu-1

Z iPB-1 se zhotovují trubky pro podlahové vytápění, armatury, vyfukované duté díly, nádoby pro dopravu chemických látek, dvouvrstvé vyfukované nebo vytlačované fólie určené pro balení potravin. iPB-1 se také používá jako příměs, například přidáním 1 až 5 % iPB-1 se zvýší rychlost vytlačování PP, PE a PS. [31]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

5.1 Pomůcky a přístrojové vybavení

- Automatické pipety, Nichipet (Německo)
- Sterilní špičky různých velikostí (Německo)
- Běžné laboratorní sklo a vybavení
- LIVE/DEAD BacLight Bacterial Viability kit (USA)
- Hliníkové pánvičky (Švýcarsko)
- Analytické váhy laboratorní Kern 440-49 (Německo)
- Analytické váhy laboratorní Kern WEW 1500-2M (Německo).
- Analytické váhy laboratorní Kern 770 (Německo)
- Analyzátor vlhkosti Ohaus MB25 (Švýcarsko)
- Fluorescenční mikroskop Olympus BX53F (Japonsko)
- Rentgenový difraktometr XRDynamic 500 (Česká republika)
- Diferenciální skenovací kalorimetr DSC1 (Švýcarsko)
- Spektrometr FTIR Nicolet Avatar 320 (USA)

5.2 Použité materiály

Pro účely experimentální části byly použity dva polymerní materiály:

- 1) **PB 0110M** – První materiál, jenž byl použit pro přípravu vzorků byl polybuten-1 (PB-1) třídy Topyl PB 0110M od společnosti LyondellBasell Industries (Nizozemí). Výrobce uvádí, že se jedná o semikrystalický homopolymer, který se používá v případech, kde jsou klíčovými požadavky tečení, odolnost proti vzniku trhlin způsobených vlivem okolního napětí a odolnost vůči zvýšeným teplotám. Topyl PB 0110M je vysoce kompatibilní s PP díky podobné molekulové struktuře. PP zlepšuje mechanické vlastnosti při zvýšených teplotách. Naopak je mnohem méně kompatibilní s PE, ale stále snadno dispergovatelný. Jeho relativně pomalá kinetika krystalizace mu propůjčuje vynikající smáčecí chování. [37]

- 2) **LDPE** – Druhý materiál použitý pro výrobu vzorků byl nízkohustotní polyetylen (LDPE), který prodává pod obchodním názvem BRALEN RB 2-62 společnost Slovnaft a.s. (Slovensko). Výrobce uvádí, že se jedná o nízkohustotní polyetylen bez přidaných aditiv, určený pro všeobecné použití. BRALEN RB 2-6 je určený pro vyfukování malých nádob (do 2 000 ml), vytlačování (trubek malých průměrů, desek a profilů) a vstřikování. Polymer zároveň splňuje předpisy pro styk s potravinami a proto je rovněž vhodný pro výrobu farmaceutických obalů. [38]

5.2.1 Příprava vzorků

Pro zhotovení vzorků byly nejprve vypočteny navážky materiálů, které se odvíjely podle použitého rámečku. Pro účely práce byl zvolen rámeček o rozměrech 12,5 x 12,5 cm a o tloušťce 1 mm. Vypočtená hodnota navážky byla navíc navýšena o 15 % z důvodu zajištění kompletního vyplnění dutiny formy. Použité materiály, dodané ve formě granulátu, byly následovně naváženy na laboratorních váze Kern 440-49 (Německo).

Proces lisování probíhal na ručním etážovém lisu, který byl předem vytemperován spolu s lisovacími deskami na teplotu 160 °C. Po vyhřátí lisu na požadovanou teplotu byly lisovací desky z lisu vyjmuty. Na spodní lisovací desku byla položena separační fólie spolu se zvoleným rámečkem o rozměrech 12,5 x 12,5 cm a o tloušťce 1 mm. Do dutiny rámečku byla následovně nasypána předem připravená navážka materiálu. Na rámeček byla poté položena opět separační fólie spolu s horní lisovací deskou. Složená sestava lisovacích desek, rámečku a materiálu byla nakonec vložena do vyhřátého lisu. Lisování probíhalo při teplotě 160 °C po dobu 5 minut, po uplynutí časové prodlevy, byla celá sestava lisovacích desek, rámečku a materiálu z prvního lisu vyjmuta a vložena do druhého lisu (chladícího). Chladící lis byl použit z důvodu dolisování a ochlazení celé sestavy desek. V tomto případě lisování probíhalo při standardních laboratorních podmínkách (teplota 20 °C, standardní vlhkost a atmosférický tlak) po dobu 15 minut. Po ochlazení byly lisovací desky z lisu vyjmuty a z nově vylisované destičky byly opatrně odstraněny separační fólie a rámeček. Z vylisovaných destiček byly nakonec vystřiženy zkušební vzorky o rozměrech 20 x 20 x 1 mm, které byly použity pro další měření.

Pro použité materiály viz. kapitola 5.2 byly použity úplně stejné parametry a podmínky lisování.

5.3 Biologický materiál

Biologickým materiálem, který byl zakoupen a použit, byl zahradnický kompost od společnosti Agro CS (Česká republika). Výrobce uvádí, že se jedná o organické hnojivo obsahující vysoký podíl organických látek, které se vyrábí kompostováním surovin přírodního původu, s přidavkem dolomitického vápence. Základní chemické a fyzikální vlastnosti použitého zahradnického kompostu jsou uvedeny v Tabulce 1.

Tabulka 1 Základní chemické a fyzikální vlastnosti použitého kompostu.

Vlastnost	Hodnota
Vlhkost	40 - 65 %
Spalitelné látky ve vysušeném vzorku	min. 45 %
Celkový dusík (N) přepočtený na vysušený vzorek	min. 0,6 %
Nerozložitelné příměsy	max. 2 %
Hodnota pH	6,0 - 8,5

Druhým biologickým materiálem, který posloužil pro účely měření, byla biologicky aktivní půda odebraná ze zahrady v lokalitě obce Podolí u Uherského Hradiště (Česká republika). Odebraná půda byla následovně přeseta přes síto s cílem odstranit jakékoliv hrubé nečistoty.

5.3.1 Stanovení fyzikálních charakteristik kompostu

Stanovení vlhkosti kompostu

Pro stanovení vlhkosti kompostu byl využit analyzátor vlhkosti Ohaus MB25 (Švýcarsko). Měření probíhalo následovně: Na hliníkovou misku, která byla již předem vložena do pracovního prostoru analyzátoru vlhkosti, naváženo kolem 3 g kompostu. Po odvážení se přístroj uzavřel a zapnul se proces sušení. Kompost byl následně postupně vysoušen při teplotě 105 °C v časovém rozmezí 20 až 50 minut než dosáhl konstantní hmotnosti. Po vysušení byla naměřená hodnota odečtena z digitálního displeje přístroje.

Vlhkost kompostu byla stanovena v den zakládání půdního reaktoru a následně poté při každém odběru vzorků (1x za měsíc). Měření bylo opakováno z důvodu kontroly, jestli nedochází k výrazné změně vlhkosti kompostu s přibývajícím časem skladování, a taky s cílem zjistit zda má kompost vhodný obsah volné vody pro přítomnost mikroorganismů. Pro dosažení optimálních hodnot vlhkosti, byl kompost vlhčen destilovanou vodou. Hodnoty naměřených vlhkostí půdních reaktorů jsou zapsány v Tabulce 2 a 3.

Tabulka 2 Hodnoty naměřených vlhkostí kompostu u půdního reaktoru č.1.

Půdní reaktor č.1						
	0. měsíc	1. měsíc	2. měsíc	3. měsíc	4. měsíc	5. měsíc
Datum měření	08.11.2023	06.12.2023	15.01.2024	05.02.2024	05.03.2024	10.04.2024
Vlhkost kompostu [%]	52,12	53,17	53,24	55,41	54,38	56,77

Tabulka 3 Hodnoty naměřených vlhkostí kompostu u půdního reaktoru č.2.

Půdní reaktor č.2						
	25. měsíc	26. měsíc	27. měsíc	28. měsíc	29. měsíc	30. měsíc
Datum měření	08.11.2023	06.12.2023	15.01.2024	05.02.2024	05.03.2024	10.04.2024
Vlhkost kompostu [%]	49,18	48,73	49,05	49,28	50,05	52,17

Z naměřených hodnot lze pozorovat, že se vlhkost kompostu u obou půdních reaktorů, s narůstající dobou skladování, nijak výrazně neměnila. Vlhkost kompostu v případě půdního reaktoru č.1 dosahovala vyšších hodnot než u půdního reaktoru č.2. Nicméně i přes tento menší rozdíl získané hodnoty vlhkostí vyhovují optimálním podmínkám a použitý kompost je v případě obou půdních reaktorů vhodný pro konání biodegradačních testů.

Stanovení pH kompostu

Pro stanovení pH kompostu bylo potřeba připravit suspenzi půdního roztoku důkladným promícháním, která se skládala z 20 g kompostu a 50 ml destilované vody. Po promíchání se suspenze ponechala odstát z důvodu usazení půdních částic. Poté byla tekutina přelita do druhé kádinky přes filtrační papír. Získaný filtrát se vložil do pracovního prostoru pH metru Inolab pH/ION 735 (Česká republika), a za stálého míchání byla odečtena hodnota pH.

Hodnota pH kompostu byla stanovena jednou, a to v termínu posledního odběru vzorků dne 10.4.2024. Hodnota pH 6,58 byla naměřena u půdního reaktoru č.1 za stálého míchání při teplotě 24,4 °C. Měření bylo poté provedeno znovu pro půdní reaktor č.2, kde byla naměřena za stálého míchání při teplotě 24,7 °C hodnota pH 6,15. Naměřené hodnoty pH, v případě obou půdních reaktorů jsou vhodné pro dobrý růst plísní.

5.4 Inertní materiál

V případě inertního materiálu byl pro účely práce zakoupen a použit AGROPERLIT (dále jen perlit) od společnosti Perlit, spol. s.r.o (Česká republika). Výrobce uvádí, že se jedná o expandovanou vulkanickou horninu, která nachází využití jako příměs do různých substrátů. Při přidání do volné půdy zvyšuje její pórovitost a provzdušnění, zároveň je chemicky stála

a neobsahuje žádné další přidané živiny. Základní chemické a fyzikální vlastnosti použitého inertního materiálu jsou zapsány v Tabulce 4.

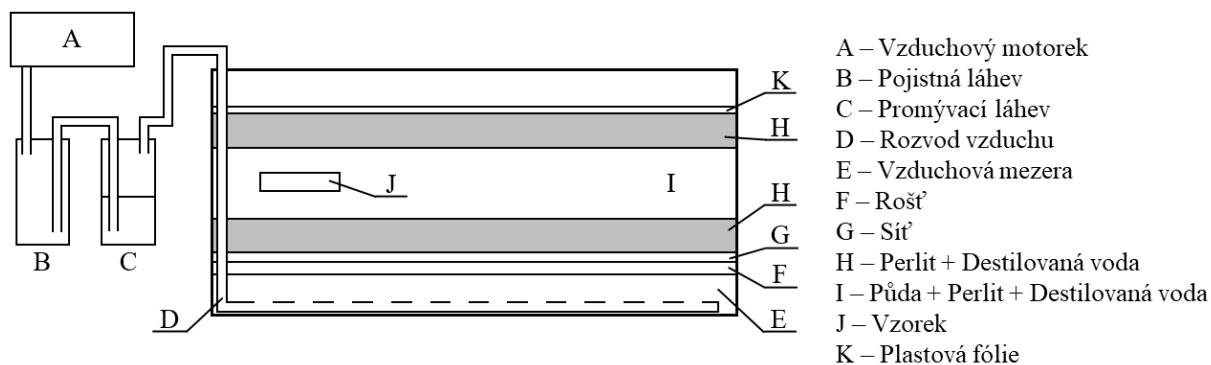
Tabulka 4 Základní chemické a fyzikální vlastnosti použitého perlitu.

Vlastnost	Hodnota
Vlhkost	max. 2,0 %
Obsah částic pod 0,3 mm	max. 15,0 %
Obsah částic pod 1,0 mm	max. 25,0 %
Obsah částic 1,0 až 4,0 mm	min. 65,0 %
Sypká hmotnost	200 kg.m ⁻³
Hodnota pH	6,5 - 8,5

5.5 Biodegradace – Zkouška zahrabávání půdy

Pro realizaci biodegradční testů byl použit takzvaný půdní rektor navrhnutý Rizzarellim [39], jehož zjednodušené schéma lze vidět na Obrázku 10. Půdní rektor je složen z několika různých vrstev. Úplně spodní vrstva, značená na obrázku písmenem (E), je tvořena vzduchovou mezerou, ve které byla na spodní straně přilepena, za pomoci lepící pásky, soustava skleněných trubiček, která sloužila pro snadný rozvod zvlhčeného vzduchu (D). Následující vrstvu tvořil kovový rošt (F), jenž sloužil jako podpora pro systém horních sypkých vrstev. Na rošt byla poté položena síť (nastříhaná záclona G), která byla použita pro zachycení horních sypkých vrstev a zároveň jako ochrana proti jejich propadnutí do spodních vrstev. Jednotlivé vrstvy zmíněné výše společně utvářely „dno“ půdního reaktoru, na které byly následovně postupně položeny vrstvy sypké. Dolní sypká vrstva byla složena z perlitu a destilované vody (H). Perlit byl použit za účelem zvýšení provzdušnění půdy a množství zadržené vody. Střední sypká vrstva (I) byla tvořena ze směsi půdy (zahradnický kompost + biologicky aktivní půda), perlitu a destilované vody. Horní sypká vrstva byla rovněž, jako v případě dolní sypké vrstvy, složena z perlitu a destilované vody (H). Na poslední sypkou vrstvu byla nakonec položena plastová fólie (K), která zabraňovala odpařování vody z půdního reaktoru ven do otevřeného prostoru laboratoře. I přesto, že fólie značně zabraňovala odpařování vody bylo i tak zapotřebí horní sypkou vrstvu (H) pravidelně zvlhčovat destilovanou vodou pomocí rozprašovače.

Pro snadný rozvod vzduchu prostřednictvím soustavy skleněných trubiček posloužil vzduchový motorek (A). Vzduch nejprve proudil skrze laboratorní promývačku, která byla použita s cílem vzduch zvlhčit (B a C), a následně byl vháněn do prostoru půdního reaktoru. Půda byla pravidelně provzdušňována ve dvouhodinových intervalech po patnácti minutách.



Obrázek 10 Schématické zobrazení jednotlivých vrstev půdního reaktoru. [11]

Do střední sypké vrstvy (I) tvořené směsí půdy, perlitu a destilované vody byly vertikálně vloženy připravené vzorky PB 0110M a LDPE (J), do hloubky cca 4 cm od okraje horní a dolní sypké vrstvy (H) a přibližně 5 cm od sebe. Vzorky byly následně odebírány vždy po měsíci v sadách (PB 0110M = 3 vzorky, LDPE = 2 vzorky), které byly následně analyzovány jednotlivými metodami měření. Popsaný postup přípravy reaktoru a následný odběr vzorků platil v případě nového půdního reaktoru (dále jen půdní reaktor č.1).

Kromě toho byla odebírána také sada vzorků PB 0110M (celkem 3 ks) ze starého půdního reaktoru (dále jen půdní reaktor č.2), který zůstal z původního experimentu. V tomto případě byly vzorky odebírány v různých měsících.

5.5.1 Postup přípravy sypkých vrstev půdního reaktoru

Na **dolní a horní** sypkou vrstvu (H), bylo pro každou vrstvu naváženo 650 g perlitu na laboratorní váze Kern WEW 1500-2M (Německo). Navážený perlit byl následovně smíchán s destilovanou vodou v poměru perlit : destilovaná voda 1 : 2, což znamená, že na 650 g perlitu bylo zapotřebí použít 1,3 l destilované vody. Smíchaný perlit se následně nechal odležet přes noc aby došlo k jeho zvlhčení.

Na **střední** sypkou vrstvu (I) bylo naváženo 8 kg půdy, 650 g perlitu a 0,650 l destilované vody. Půda bylo vytvořena ze směsi zahradnického kompostu a biologicky aktivní půdy v poměru 1 : 1. Perlit použitý pro tuto vrstvu byl smíchán s destilovanou vodou ve stejném poměru jako v případě **dolní a horní** sypké vrstvy a rovněž se nechal odležet přes noc. Samotné promíchání jednotlivých složek **střední** sypké vrstvy probíhalo až v den přípravy půdního reaktoru.

5.6 Test vlhkosti

Kromě testu zahrabávání půdy byla další část připravených vzorků PB 0110M podrobena testu vlhkosti. Za tímto účelem byl nejprve připraven roztok síranu hořečnatého (MgSO_4), který sloužil k dosažení požadované vlhkosti. Následně byl roztok přelit do spodní části exsikátoru. Do horní části exsikátoru byly pak umístěny na Petriho miskách jednotlivé vzorky a exsikátor byl uzavřen. Vzorky byly následně vystaveny konstantní vlhkosti 57 %. Odběr sady vzorků (celkem 3 ks) byl následně realizován ve stejných dnech jako v případě odběrů vzorků z půdních reaktorů.

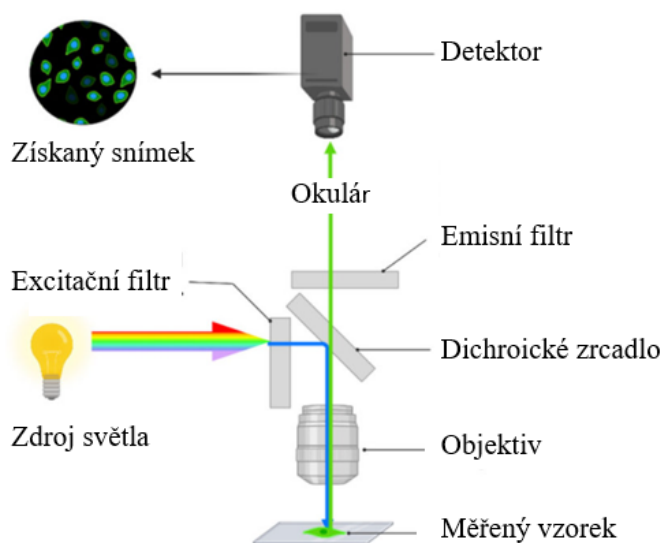
5.7 Metody měření vzorků

5.7.1 FM – Fluorescenční mikroskopie

Fluorescence je jev, při kterém organické a anorganické materiály absorbují světlo a následně toto světlo opětovně vyzařují. Jelikož se během fluorescence ztrácí určitá energie, emitované (vyzářené) světlo má pak méně energie než světlo excitační (absorbované). Světlo s delší vlnovou délkou vykazuje méně energie než světlo s kratší vlnovou délkou, to znamená, že emitované světlo má obvykle delší vlnovou délku než absorbované. Emise světla fluorescenčním procesem probíhá téměř současně s absorpcí excitačního světla v důsledku relativně krátkého časového zpoždění mezi absorpcí fotonu a emisí, která obvykle trvá méně než mikrosekundu. V případě kdy, emise přetrvává déle po zhasnutí excitačního světla, je tento jev označován jako fosforescence. [40, 41]

Vzhledem k rozdílné energii mezi světlem emitovaným a excitačním je cílem Fluorescenční mikroskopie (FM) oddělit tato dvě světla a umožnit, aby jen emitované světlo dosáhlo detektoru viz Obrázek 11. Základní funkcí FM je ozářit měřený vzorek charakteristickým pásmem vlnových délek a poté oddělit jeho charakteristické emitované světlo od excitačního světla. Jelikož má excitační světlo vyšší energii a současně je velmi jasné, je zapotřebí ho odfiltrvat s cílem pozorovat relativně slabší fluorescenci. Tohoto oddělení se obvykle dosahuje pomocí optických filtrů. Dichroické zrcadlo slouží jako primární prvek k odrazu a oddělení světla, není však dokonalé. Pro zlepšení selekce se běžně používají excitační a emisní filtry. Excitační filtr zajišťuje, že je propuštěna pouze charakteristická vlnová délka excitačního světla. Emisní filtr se naopak používá k blokování excitačního světla, propouští emitované světlo a zajišťuje, aby jen ono dosáhlo detektoru. K vytvoření užitečného obrazu však FM potřebuje získat dostatek světla (použité filtry způsobují vždy ztrátu světla).

Použitím filtru s dlouhým průchodem je možné zachytit veškeré světlo z emisního spektra. Emitovanou fluorescenci pak lze pozorovat očima, popřípadě zachytit elektronicky. [40, 41]



Obrázek 11 Schématické zobrazení principu fluorescenční mikroskopie. [41]

Fluorescenční mikroskopie nachází uplatnění v biologii, biomedicínských vědách, materiálových vědách a v oblasti botaniky a petrologie. Princip autofluorescence je široce využíván v botanice a petrologii, zatímco v odvětví biologie a biomedicínských věd je situace často komplikovaná z důvodu extrémně slabé nebo jasné, nespecifické autofluorescenci v živočišných tkáních a patogenech. V posledních studiích jsou často zvažovány fluorochromy, jelikož právě zavedením fluorochromů do nefluoreskujícího materiálu bylo dosaženo identifikace buněk a submikroskopických buněčných složek. Fluorochromy jsou totiž látky, které vynikají schopností vyzářit světlo, kterým byly již dříve ozářeny. [41]

5.7.1.1 Příprava vzorků a postup měření

Pro identifikaci živých a mrtvých buněk byl využit laboratorní kit: LIVE/DEAD BacLight Bacterial Viability Kit od společnosti Thermo Fisher Scientific (USA). Použitý laboratorní kit obsahuje dvě barviva:

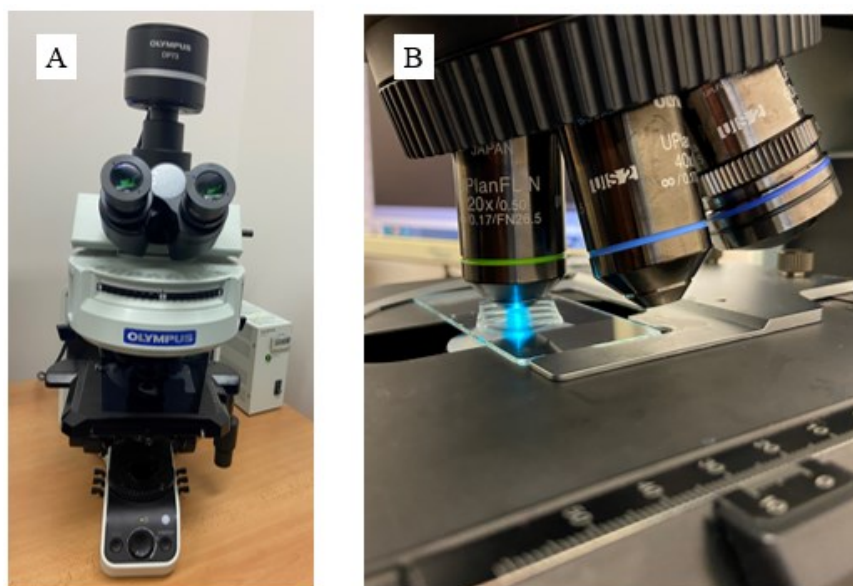
- Barvivo **SYTO[®] 9**, které do vstupuje poškozenými a nepoškozenými membránami buňky, použitím příslušného filtru pak lze pozorovat živé mikroorganismy zbarvené zeleně.

- Barvivo **Propidium Jodid**, které je schopno vstupovat pouze do poškozených membrán buňky, použitím příslušného filtru pak lze pozorovat mrtvé mikroorganismy zbarvené červeně.

Barviva spadají do skupiny fluorochromů, které mají schopnost se vázat na buněčné struktury, v tomto případě na DNA.

Na přípravu roztoku, pro detekci buněk, byl do prázdné zkumavky nejprve odměřen 1 ml destilované vody pomocí automatické pipety Nichipet (Německo), do kterého bylo poté odměřeno 1,5 μ l od každého barviva. Zkumavka byla následně uzavřena a důkladně protřepána s cílem smíchat destilovanou vodu s barvivem. Po promíchání byl roztok nanesen, pomocí jednorázové plastové pipety, na povrch zkoumaného vzorku, který byl již předem položen na podložní sklíčko. Roztok se ponechal na povrchu vzorku působit po dobu zhruba 30 sekund, následně byl odsán pipetou. Ke vzorku pak byla přidána pomocí jiné pipety destilovaná voda a vše bylo přiklopeno krycím sklíčkem. Připravený vzorek se nakonec položil na pracovní plochu fluorescenčního mikroskopu.

Použitý Fluorescenční mikroskop Olympus BX53F (Japonsko) a detail připraveného vzorku umístěného na pracovní ploše mikroskopu je zobrazen na Obrázku 12.



Obrázek 12 A) Fluorescenční mikroskop Olympus BX53F (Japonsko), B) Detail připraveného vzorku umístěného na pracovní ploše mikroskopu.

Pozorování probíhalo při standardní laboratorní teplotě, tlaku a vlhkosti. Fluorescenční mikroskopii byl každý měsíc pozorován jeden vzorek od každého materiálu (PB 0110M a

LDPE), které pak byly vyfoceny fotoaparátem Olympus DP73 (Japonsko), jenž je přímo součástí fluorescenčního mikroskopu. Získané snímky byly nadále zpracovány v programu OLYMPUS cellSens Standard.

5.7.2 RTG – Rentgenová difraktometrie

Rentgenová difraktometrie je analytická metoda, která se používá ke zkoumání krystalických materiálů. Krystalické materiály mají jedno společné, a to jejich složky (atomy, ionty nebo molekuly) jsou uspořádány pravidelně. To je důležitý požadavek pro RTG, protože k difrakci může dojít pouze tehdy, pokud je rentgenové záření rozptýleno periodickým uspořádáním částic s dlouhým dosahem.

Rentgenové záření, dopadající na krystal, se od jednotlivých částic odráží a v závislosti na jejich uspořádání dochází k interferenci rozptýlených paprsků. Interference je jev, kdy se rozptýlené rentgenové paprsky vzájemně ovlivňují, a to buď konstruktivně, nebo destruktivně. V úhlech, kdy dochází ke konstruktivní interferenci, se paprsky zesilují a vytváří charakteristickou odezvu (každý materiál má jinou), kterou následně zachytí detektory rentgenového difraktometru. [42]

5.7.2.1 Příprava vzorků a postup měření

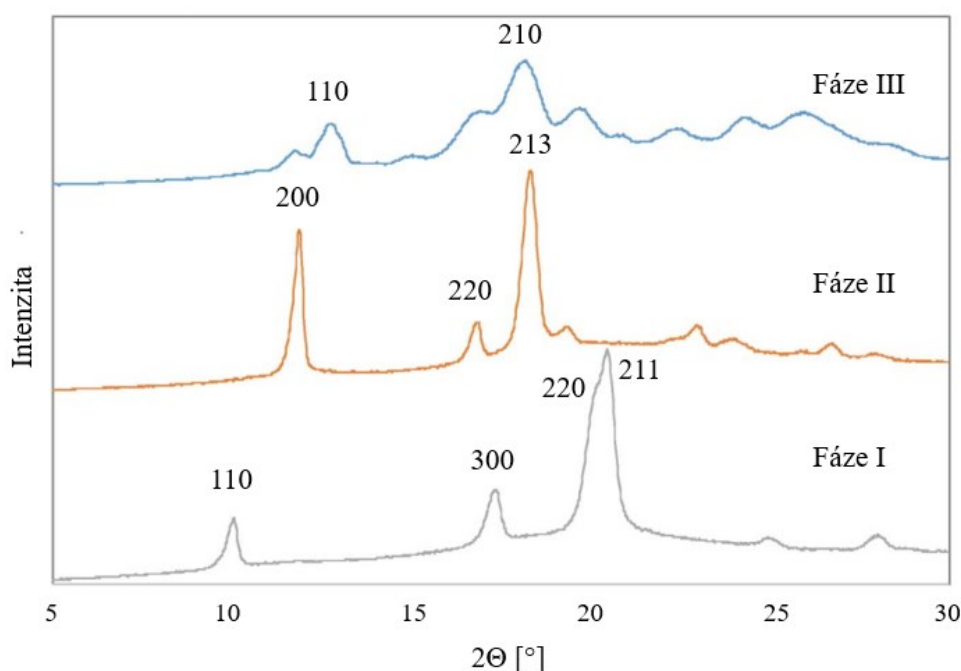
Pro analýzu vzorků byl využit rentgenový difraktometr XRDynamic 500 (Anton Paar s.r.o., Česká republika), pracující v režimu širokých úhlů $2\Theta > 1^\circ$, který byl vybaven CuK_α a niklovým filtrem. Použitý rentgenový difraktometr je zobrazen na Obrázku 13.



Obrázek 13 Rentgenový difraktometr XRDynamic 500 (Anton Paar s.r.o, Česká republika).

Vzorky PB 0110M byly nejprve charakterizovány po vyjmutí z půdního reaktoru a testu vlhkosti. Měření bylo provedeno v odrazovém režimu v rozsahu $5 - 30^\circ 2\Theta$ při pokojové teplotě a standardní vlhkosti a tlaku. Získaná data byla následně porovnána s naměřenými hodnotami referenčního vzorku. Po analýze následovalo zhodnocení vlivu půdních podmínek na fázový přechod $II \rightarrow I$ isotaktického polybutenu-1. Pro účely měření byly vzorky PB 0110M roztaveny na ručním etážovém lisu, při teplotě 160°C podobu 5 minut a poté měřeny na rentgenovém difraktometru každých 24 hodin po dobu 4 dní. Měření probíhalo v odrazovém režimu v rozsahu $5 - 30^\circ 2\Theta$ při standardní pokojové teplotě, vlhkosti a tlaku. Naměřená a zpracovaná data byla zaznamenána do tabulky a porovnána s referenčním vzorkem.

Hodnota krystalinity (K) byla vypočtena z poměru celkové intenzity krystalové difrakce k celkovému rozptylu, včetně amorfního pozadí. Podíly krystalické fáze I a fáze II byly stanoveny porovnáním vrcholů krystalických oblastí isotaktického polybutenu-1 (iPB-1), pro fázi I (roviny 110, 300, 220 a 211) a pro fázi II (roviny 200, 220 a 213) viz Obrázek 14 [36].



Obrázek 14 Rentgenové difrakční skeny fází iPB-1. [35]

Výsledné množství krystalinity a podíly jednotlivých fází byly stanoveny po 4 dnech od roztavení vzorků. Poločas fázového přechodu $II \rightarrow I$ (τ) udává čas, kdy je množství fáze I [%] rovno množství fáze II [%]. Indukční perioda (IP), kterou vyznačují vzorky s typem M

fázového přechodu $II \rightarrow I$, je doba, během které ještě neproběhl transformační proces, popřípadě probíhal velmi pomalu. Délka indukční periody je určena jako čas od roztavení vzorků do té doby, kdy dojde k výraznému růstu krystalické fáze I a krystalinity, přičemž je třeba brát ohled na to, že měření probíhalo každých 24 hodin. [36]

5.7.3 DSC – Diferenciální skenovací kalorimetrie

Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) je technika nerovnovážné kalorimetrie, při které se tepelný tok Φ do vzorku nebo ze vzorku měří jako funkce teploty nebo času. Princip metody spočívá v konstantní rychlosti ohřevu a ochlazování dvou identických nádob, přičemž jedna nádoba obsahuje měřený vzorek a nádoba druhá je naopak prázdná (referenční). Nádoby jsou zahřívány a ochlazovány odděleně pomocí jednotlivých řízených prvků a samotná teplota měřeného vzorku a referenční nádoby je po celou dobu měření neustále udržována na stejné úrovni. To je umožněno uzavřenou smyčkou, negativní zpětnou vazbou řízenou energií, která je dodávána do držáku vzorku a referenční nádoby. Když měřený vzorek absorbuje nebo uvolňuje energii, vyžaduje držák vzorku více či méně energie, aby jej udržel na stejné teplotě jako v případě referenčního držáku. V průběhu měření dochází k záznamu tohoto rozdílného výkonu, který se automaticky plynule mění podle energetické potřeby vzorku. DSC proto zaznamenává rychlost absorpce energie jako funkci teploty. [43]

Rychlost ohřevu a ochlazování se u DSC analýzy většinou pohybuje v rozmezí od 0,1 do 50 °C/min pod řízenou atmosférou, kterou může být vzduch, dusík, popřípadě argon. Hmotnost měřeného vzorku se může pohybovat od 0,5 mg do 10 g.

Technologie DSC se používá pro všechny fyzikální a chemické změny v různých materiálech, které jsou doprovázeny změnami obsahu tepla a/nebo tepelné kapacity. Využívá se pro stanovení: měrných teplot, přechodových energií, čistoty krystalických vzorků, pro identifikaci vzorku, reálních rychlostí a kinetiky krystalizace. [43]

5.7.3.1 Příprava vzorků a postup měření

Před měřením bylo nejprve potřeba pro DSC analýzu připravit a navážit zkušební vzorky. Příprava probíhala následovně, část vzorku PB 0110M byla nejprve pomocí skalpelu nakrájena na menší kousky. Před vážením materiálu byla nejprve na laboratorní váhu Kern 770 (Německo) položena dolní část hliníkové pánvičky, pro měření byly použity 40 μ l

hliníkové pánvičky. Kousky nakrájeného materiálu byly následně pomocí pinzety vloženy do dolní části pánvičky, hodnoty navážek se pohybovala kolem 5 mg.

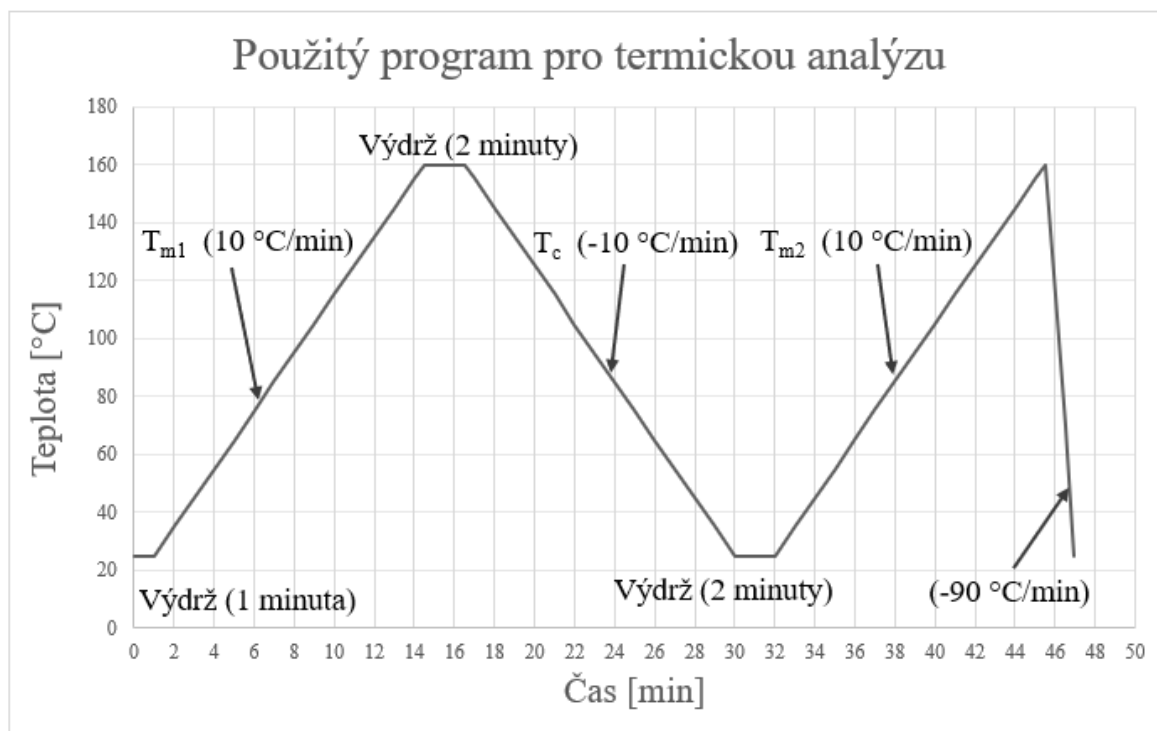
Měření bylo provedeno s využitím diferenciálního skenovacího kalorimetru DSC1 od výrobce Mettler Toledo (Švýcarsko), zobrazeného na Obrázku 15, který je vybaven automatickým podávacím robotem a zásobníkem s kapacitou zpracování až 34 vzorků. Před začátkem měření byl v počítači zvolen příslušný teplotní program. Následně byly připravené vzorky vloženy na dané pozice v zásobníku, v počítači byla vždy pro konkrétní pozici zapsána hodnota navážky daného vzorku a jeho název. Nakonec bylo spuštěno vlastní měření, které probíhalo v dusíkové atmosféře, dusík rovněž posloužil jako chladicí médium. Naměřená data se dále vyhodnotila v programu STARE Evaluation Software (Mettler Toledo, Švýcarsko).



Obrázek 15 Diferenciální skenovací kalorimetr DSC1 (Mettler Toledo, Švýcarsko).

Zvolený teplotní program pro termickou analýzu určuje, jak se má měnit teplota měřeného vzorku v závislosti na čase. Nejprve byl vzorek zahřát na počáteční teplotu 30 °C, na které byl udržován 2 minuty, následně byl zahříván z teploty 30 °C na teplotu 160 °C rychlostí 10 °C za minutu. Na teplotě 160 °C byl vzorek udržován po dobu 2 minut, a poté ochlazen, stejnou rychlostí jako v případě ohřevu, na teplotu 30 °C, na které byl opět udržován po dobu 2 minut. Po výdrži byl vzorek znovu ohříván za stejných podmínek jako v případě prvního

ohřevu. Po zahřátí byl měřený vzorek rychle ochlazen na počáteční teplotu 30 °C. Čas měření jednoho vzorku byl přibližně 46,9 minut. Použitý teplotní program popsany výše je zobrazen na Obrázku 16.



Obrázek 16 Graf použitého teplotního programu pro termickou analýzu.

5.7.4 FTIR – Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) patří do skupiny spektroskopických metod měření, řadí se mezi nejvýkonnější techniky, které se používají za účelem získání celkové strukturní informace o daném polymeru. Konkrétně infračervená (IR) spektroskopie je nejpoužívanější metodou pro charakterizaci polymerních materiálů, protože je relativně levná a snadno proveditelná. [43]

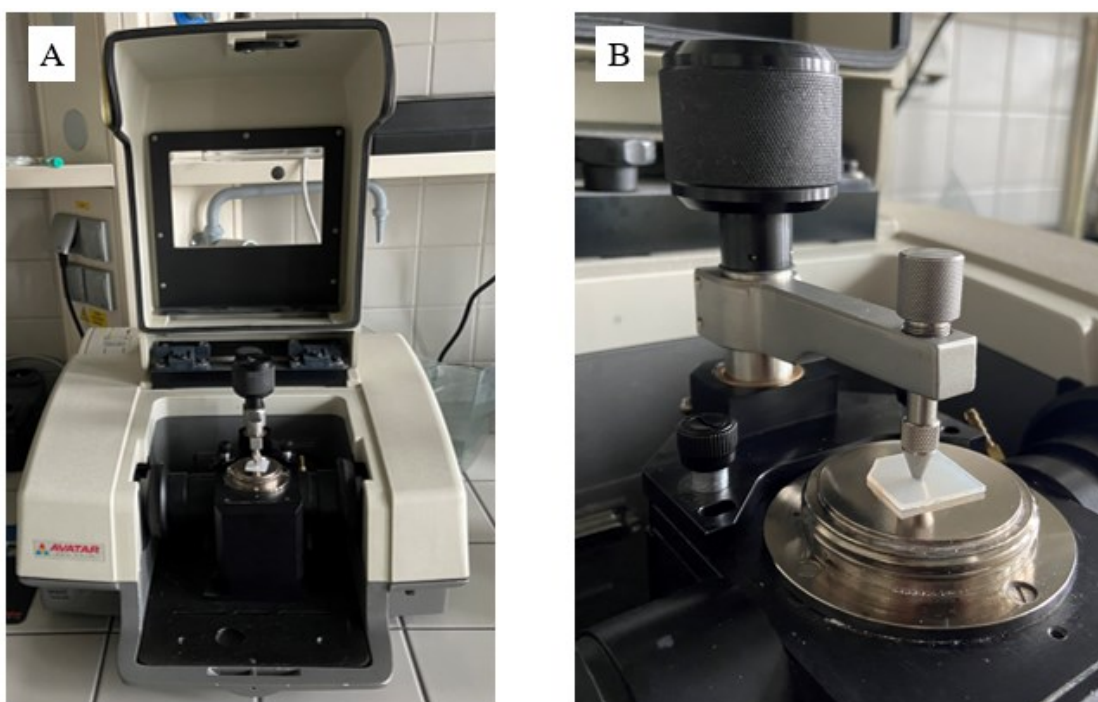
Pro měření vzorků byla využita technika FTIR–ATR (Attenuated Total Reflectance – zeslabená totální odrazivost). Technika je založena principu násobného úplného odrazu infračerveného záření na fázovém rozhraní měřeného vzorku a měřicího krystalu o velkém indexu lomu. Svazek paprsků je přiveden do krystalu soustavou zrcadel tak, aby úhel dopadu na fázové rozhraní vyhověl podmínce totálního odrazu. Měřený vzorek je v dokonalém kontaktu s ART krystalem a záření proniká částečně do zkoumaného materiálu. Pokud měřený vzorek absorbuje záření o určité frekvenci, pak tato složka bude v totálně odraženém

světle zeslabena. Absorpcí záření proběhnou změny rotačně vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly. Analytickým výstupem je infračervené spektrum, které je grafickým zobrazením funkční závislosti energie. Tato energie je vyjádřena v procentech transmitance, nebo jednotkách absorbance a ve FTIR spektru je znázorněna v závislosti na délce dopadajícího záření. [44]

5.7.4.1 Příprava vzorků a postup měření

Pro analýzu FTIR bylo použit přístroj FTIR Nicolet Avatar 320 (Thermo Scientific, USA), vybavený adaptérem se sníženou celkovou odrazivostí (ART) obsahující diamantový krystal. Připravený vzorek byl umístěn na pracovní desku spektrometru a následně byl přitlačen adaptérem. Spektra byla zaznamenána pomocí 32 skenů, pokrývajících vlnová čísla v rozmezí od 4000 do 600 cm^{-1} a spektrální rozlišení 4 cm^{-1} . Shromážděná data byla stažena ze softwaru Omnic (Thermo Scientific, USA) a vyhodnocena v programu Excel.

Použitý přístroj FTIR Nicolet Avatar 320 (Thermo Scientific, USA) a detail upnutí vzorku na pracovní desku spektrometru adaptérem je zobrazen na Obrázku 17.



Obrázek 17 A) Zařízení FTIR Nicolet Avatar 320 (Thermo Scientific, USA), B) Detail upnutí vzorku na pracovní desku spektrometru adaptérem.

6 VÝSLEDKY ANALÝZ

V následujících kapitolách budou vyhodnocena naměřená data, která byla získána použitými metodami měření.

6.1 Vizuální zhodnocení vzorků PB 0110M a LDPE po vyjmutí z půdního reaktoru

Manipulace se vzorky PB 0110M po vyjmutí z půdních reaktorů probíhala bez obtíží. I vzorky, které byly vystavené půdním podmínkám nejdelší dobu (30 měsíců) si zachovaly svůj původní tvar a neprojevíly žádné známky fragmentace.

Odebrané vzorky taky nevykazovaly žádné vizuální změny (viditelné pouhým okem), na povrchu materiálu nevznikly žádné díry, popřípadě trhliny způsobené mikroorganismy, rovněž nedošlo k změně barvy materiálu.

Na základě pozorování lze konstatovat, že použitý materiál PB 0110M je odolný vůči působení biologických činitelů a nepodleh po dobu experimentu (30 měsíců) biologickému rozkladu.

Vzorky nízkohustotního polyethylenu (LDPE), které byly odebírány ve stejných časových intervalech jako vzorky PB 0110M po dobu 5 měsíců si taky zachovaly svůj původní tvar (nedošlo k fragmentaci). Rovněž se povrchu vzorků neprojevíly žádné viditelné změny (změna zabarvení, tvorba trhlin, děr a apod.). Ze získaných výsledků pozorování lze říct, že materiál LDPE je z tak krátkodobého hlediska proti účinku biologických činitelů stabilní a nepodleh biodegradaci.

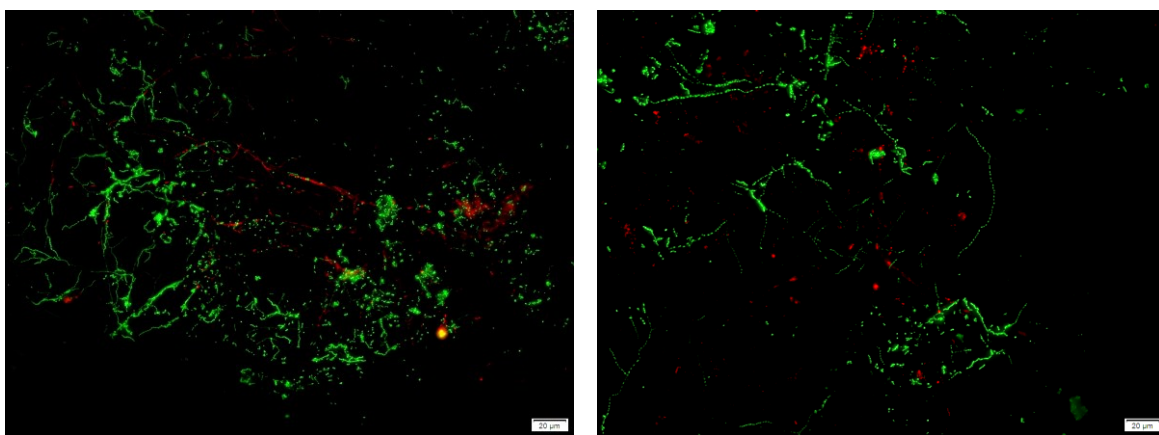
6.2 Výsledky fluorescenční mikroskopie

6.2.1 Výsledky vzorků odebraných z půdního reaktoru č.1

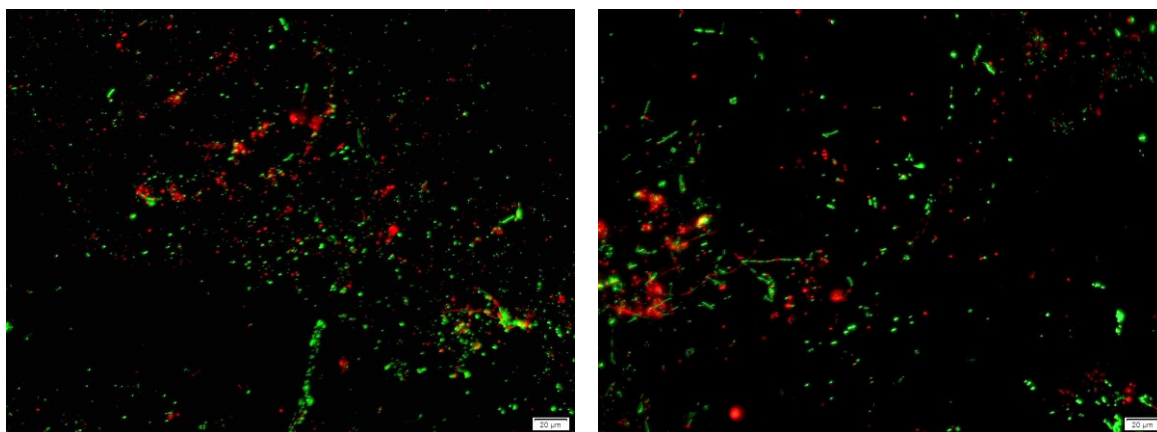
Povrch vzorků PB 0110M nebyl po dobu experimentu pokryt biofilmem, vyskytovaly se pouze jednotlivé kolonie bakterií. Největší přítomnost mikroorganismů, po celou dobu měření, byla pozorována po 1. měsíci od zahrabání. Živé buňky, zobrazené zelenou barvou, tvořily dlouhé a rozvětvené řetízky. Mrtvé buňky, zobrazené červenou barvou, se vyskytovaly ve velmi malém množství v porovnání s buňkami živými. Po 2. měsíci od zahrabání došlo k poklesu výskytu živých buněk, buňky na některých místech stále tvořily řetízky ale kratší v porovnání s 1. měsícem. Počet mrtvých buněk naopak narostl. Po 3. měsíci od zahrabání počet živých buněk opět poklesnul, ve srovnání se předchozími měsíci.

I přesto šlo na některých místech zaznamenat, že živé buňky stále tvořily řetízky. Přítomnost mrtvých buněk byla v tomto měsíci podobná jako v případě 2. měsíce od zahrabání. Po 4. měsíci od zahrabání byl detekován výrazný pokles počtu živých buněk, buňky zároveň již netvořily řetízky, ale nacházely se pouze ve formě jednotlivých bodů na povrchu vzorku. Počet mrtvých buněk byl v tomto měsíci zaznamenán v podobném množství ve srovnání s živými. Po 5. měsíci od zahrabání byla přítomnost živých buněk a mrtvých buněk nejmenší v porovnání se všemi předchozími měsíci.

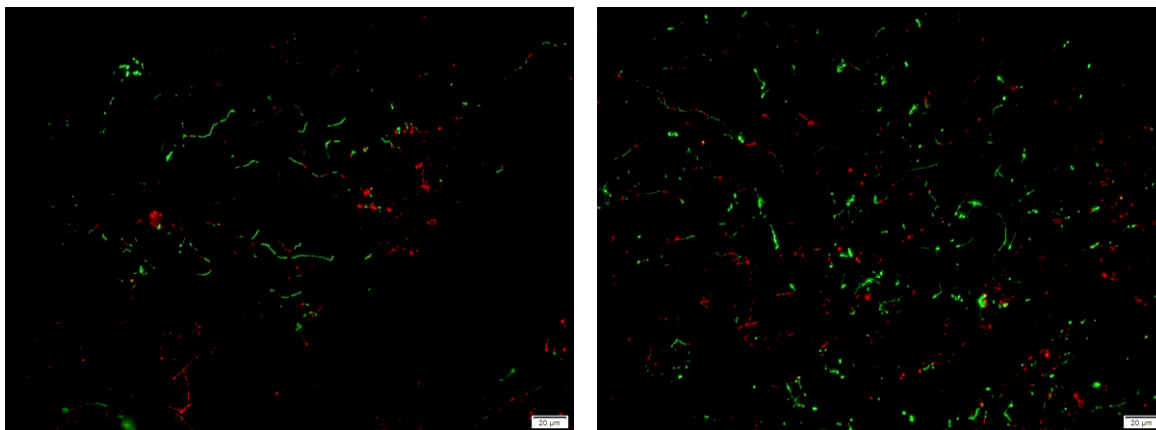
Zelené a červené skvrny, které se vyskytly na některých snímcích, byly způsobeny buď autofluorescencí samotného vzorku, anebo fluorescencí nečistot zachycených na povrchu materiálu.



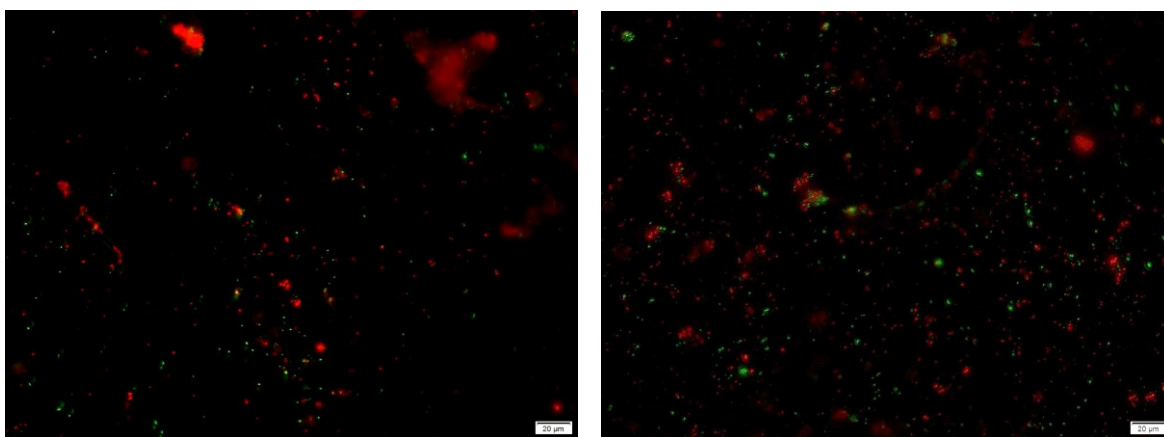
Obrázek 18 Snímky vzorku PB 0110M na fluorescenčním mikroskopu po 1. měsíci od zahrabání (Zvětšeno 20x).



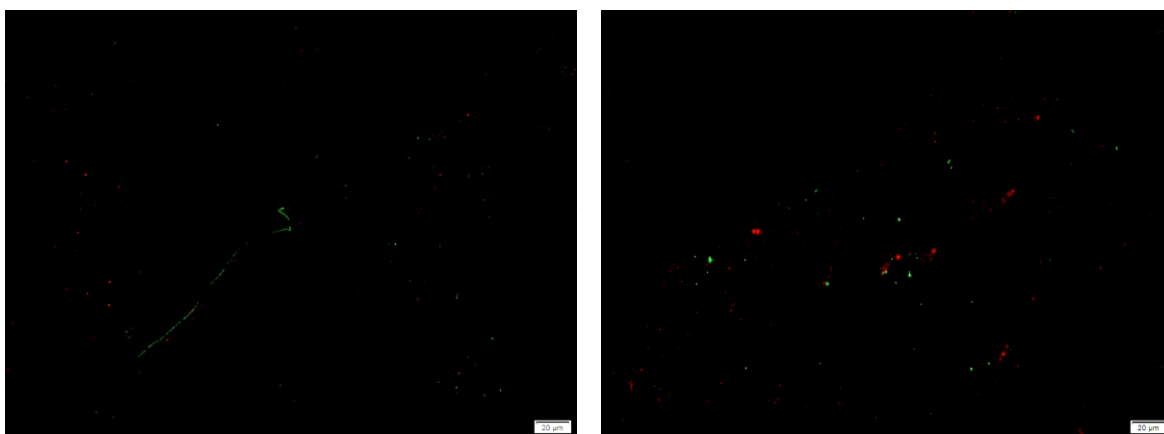
Obrázek 19 Snímky vzorku PB 0110M na fluorescenčním mikroskopu po 2. měsíci od zahrabání (Zvětšeno 20x).



Obrázek 20 Snímky vzorku PB 0110M na fluorescenčním mikroskopu po 3. měsíci od zahřabání (Zvětšeno 20x).



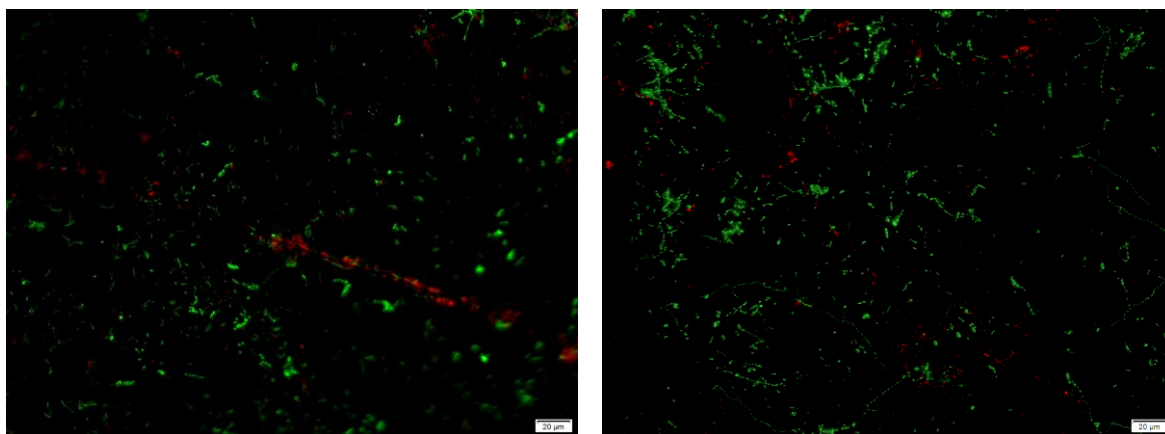
Obrázek 21 Snímky vzorku PB 0110M na fluorescenčním mikroskopu po 4. měsíci od zahřabání (Zvětšeno 20x).



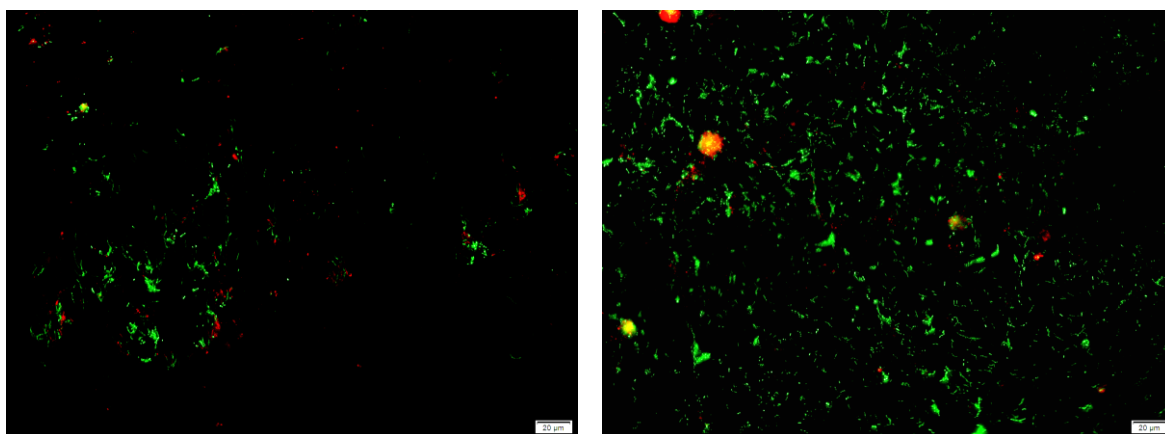
Obrázek 22 Snímky vzorku PB 0110M na fluorescenčním mikroskopu po 5. měsíci od zahřabání (Zvětšeno 20x).

Pro srovnání přítomnosti mikroorganismů byly do stejného půdního reaktoru uloženy vzorky LDPE, které byly vystaveny obdobným půdním podmínkám po stejnou dobu jako vzorky PB 0110M.

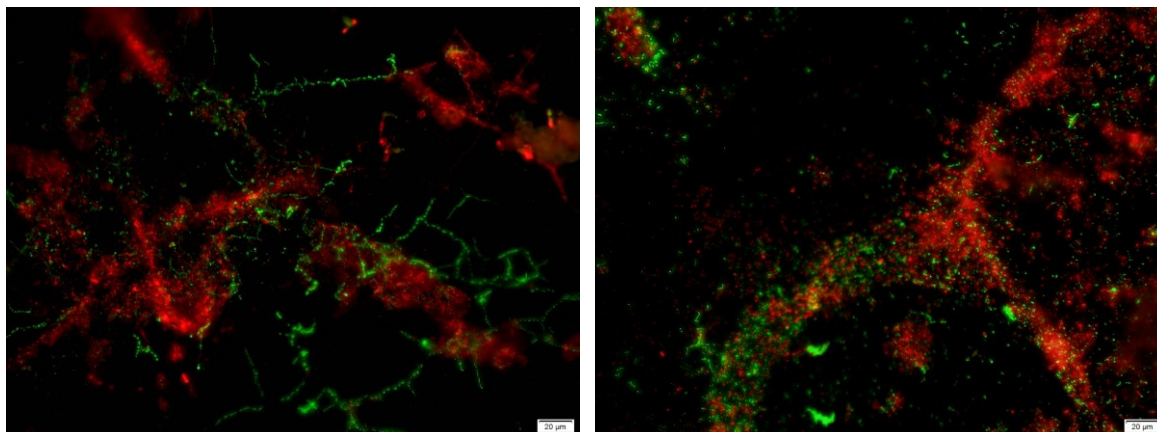
Povrch vzorků z materiálu LDPE nebyl po celou dobu pozorování pokryt biofilmem, došlo k výskytu pouze jednotlivých bakteriálních kolonií. Po 1. měsíci od zahřabání byl pozorován menší výskyt živých buněk, mrtvé buňky se vyskytovaly v malém množství. Po 2. měsíci od zahřabání byl počet detekovaných mrtvých a živých buněk v podobném množství jako v předchozím měsíci. Po 3. měsíci od zahřabání došlo k nárůstu četnosti živých buněk, které tvořily dlouhé a rozvětvené řetízky, ve srovnání s přechozími měsíci. Mrtvé buňky byly rovněž přítomny ve větším množství. Po 4. měsíci od zahřabání byl zaznamenán největší výskyt živých buněk za celou dobu experimentu. Množství mrtvých buněk naopak pokleslo. Po 5. měsíci od zahřabání došlo k poklesu počtu mrtvých a živých buněk ve srovnání s předchozím měsícem.



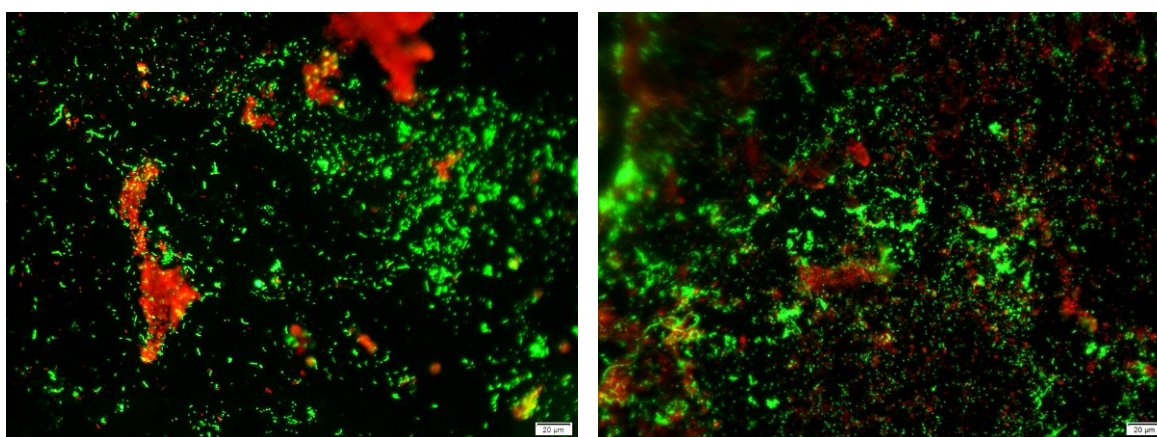
Obrázek 23 Snímky vzorku LDPE na fluorescenčním mikroskopu po 1. měsíci od zahřabání (Zvětšeno 20x).



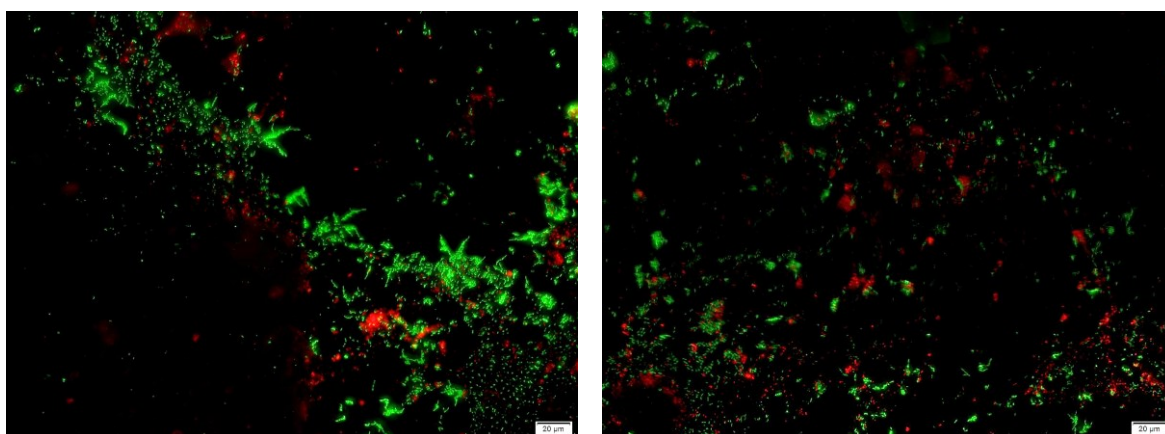
Obrázek 24 Snímky vzorku LDPE na fluorescenčním mikroskopu po 2. měsíci od zahřabání (Zvětšeno 20x).



Obrázek 25 Snímky vzorku LDPE na fluorescenčním mikroskopu po 3. měsíci od zahřabání (Zvětšeno 20x).



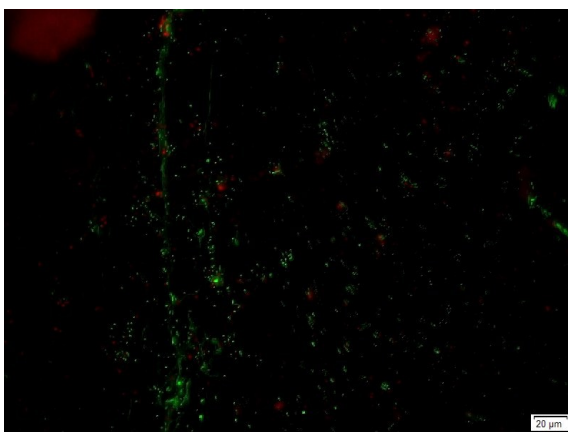
Obrázek 26 Snímky vzorku LDPE na fluorescenčním mikroskopu po 4. měsíci od zahřabání (Zvětšeno 20x).



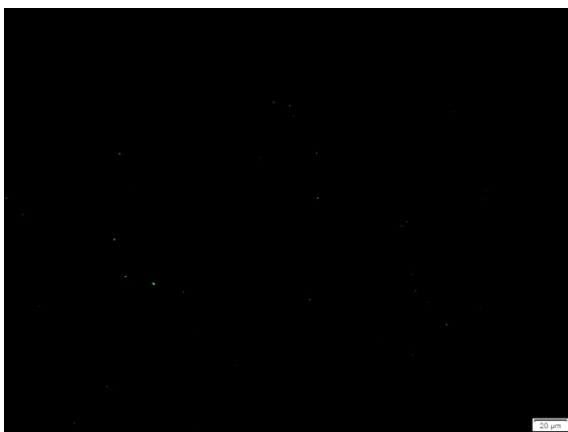
Obrázek 27 Snímky vzorku LDPE na fluorescenčním mikroskopu po 5. měsíci od zahřabání (Zvětšeno 20x).

6.2.2 Výsledky vzorků odebraných z půdního reaktoru č.2

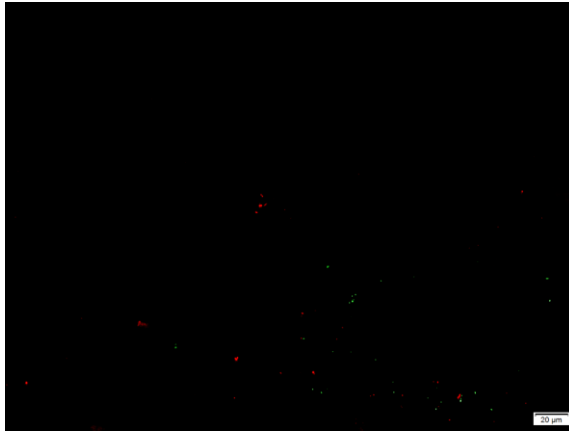
Povrch vzorků PB 0110M, které byly vystaveny půdním podmínkám dlouhodobě, nebyl pokryt biofilmem, samotné mikroorganismy se nacházely v podobě samostatných bodů. Z důvodu malého výskytu živých a mrtvých buněk na povrchu materiálu, byl každý vzorek vyfotografován pouze jednou. Po 20. měsících od zahřání byl zaznamenán nejvyšší výskyt živých buněk ze všech vzorků vystavených půdním podmínkám dlouhodobě. Mrtvé buněk v porovnání s živými byly zastoupeny v menším množství. Při následujících odběrech: 26., 28., a 29. měsíc od zahřání se četnost živých a mrtvých buněk snížila na minimum. Po 30. měsících od zahřání byl počet živých buněk značně vyšší ve srovnání s předchozími třemi odběry, nedosahoval však podobného množství jako u vzorku po 20. měsících od zahřání. Zelené a červené skvrny, které se vyskytly na některých snímcích, byly způsobeny buď autofluorescencí samotného vzorku, anebo fluorescencí nečistot zachycených na povrchu materiálu.



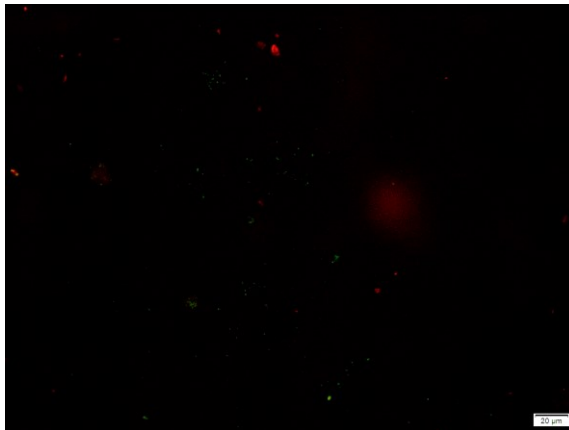
Obrázek 28 Snímky vzorku PB 0110M na fluorescenčním mikroskopu po 20. měsících od zahřání (Zvětšeno 20x).



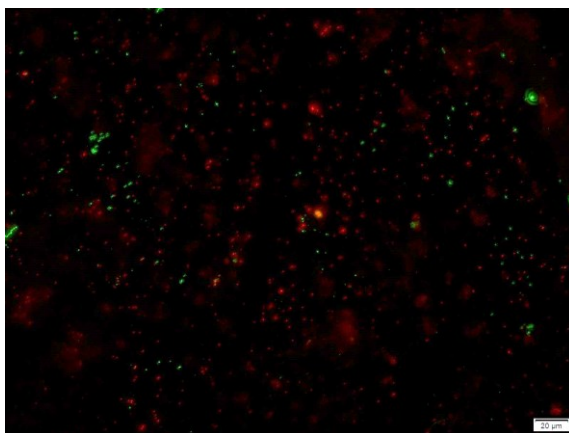
Obrázek 29 Snímky vzorku PB 0110M na fluorescenčním mikroskopu po 26. měsících od zahřání (Zvětšeno 20x).



Obrázek 30 Snímky vzorku PB 0110M na fluorescenčním mikroskopu po 28. měsících od zahrabání (Zvětšeno 20x).



Obrázek 31 Snímky vzorku PB 0110M na fluorescenčním mikroskopu po 29. měsících od zahrabání (Zvětšeno 20x).



Obrázek 32 Snímky vzorku PB 0110M na fluorescenčním mikroskopu po 30. měsících od zahrabání (Zvětšeno 20x).

6.3 Zkouška zahrabávání bavlny

Pro kontrolu přítomnosti mikroorganismů v půdě byl v den prvního odběru vzorků, PB 0110M a LDPE, vložen do každého půdního reaktoru jeden ústrižek bavlny podle normy ČSN EN ISO 11721-1. Ústrižky bavlny pak byly vystaveny stejným půdním podmínkám jako zkoumané vzorky. Při následujících odběrech pozorovaných vzorků, byly rovněž vyjmuty i ústrižky bavlny, které byly následně opatrně opláchnuty destilovanou vodou, vyfotografovány za účelem srovnání povrchových změn a poté znovu zahrabány do půdy.

6.3.1 Výsledek zkoušky zahrabávání bavlny u půdního reaktoru č.1

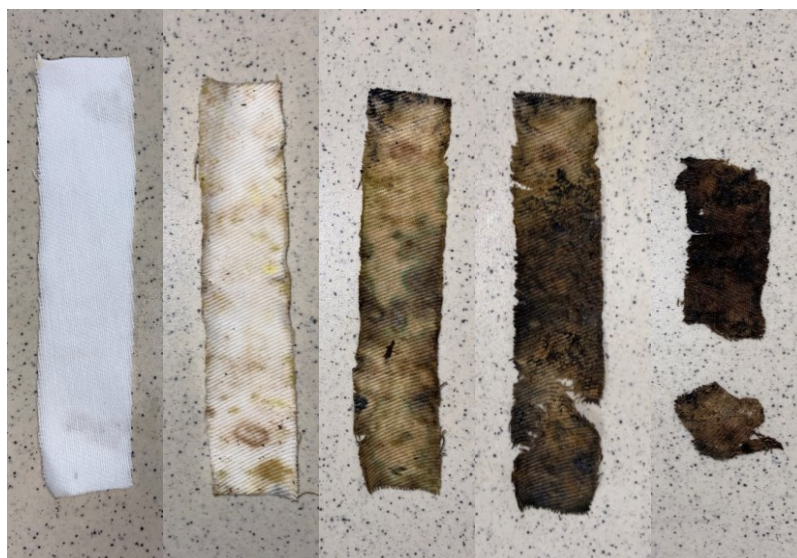
V termínu zahrabání (6.12.2023), byl ústrižek bavlny pouze omyt destilovanou vodou, čistý a na jeho povrchu se nenacházely žádné nečistoty ani skvrny, viz Obrázek 33. Po třinácti dnech od zahrabání byly na různých místech bavlny zaznamenána tvorba nažloutlých skvrn (plísně). Po čtyřiceti dnech od zahrabání měl ústrižek bavlny skoro po celém povrchu nažloutlou barvu a na některých místech se vyskytovaly skvrny hnědé. Po šedesáti jedna dnech od zahrabání se hnědé skvrny na povrchu bavlny rozrostly a pokrývaly daleko větší plochu, zároveň bylo zaznamenáno, že na některých místech došlo k natržení bavlny. Po devadesáti dnech od zahrabání se již ústrižek bavlny nenacházel v kompletním stavu, ale v půdě byl nalezen ve formě menších kousků, které měly tmavší odstín hnědé v porovnání s předchozím snímkem. Při následujícím odběru vzorků, již nebyly nalezeny žádné kousky bavlny. Bavlna byla pravděpodobně kompletně mikroorganismy rozložena, nebo se nacházela ve formě velmi malých kousků, které již nešlo zaznamenat pouhým okem.



Obrázek 33 Snímky bavlny z půdního reaktoru č.1 po 0, 13, 40, 61 a 90 dnech od zahrabání do půdy.

6.3.2 Výsledek zkoušky zahrabávání bavlny u půdního reaktoru č.2

V termínu zahrabání (6.12.2023), byl ústřížek bavlny pouze omyt destilovanou vodou, čistý a na jeho povrchu se nenacházely žádné nečistoty ani skvrny, viz Obrázek 34. Po třinácti dnech od zahrabání byly na určitých místech bavlny zaznamenány nažloutlé a hnědé skvrny (plísň). Po čtyřiceti dnech od zahrabání byla bavlna po celém povrchu pokryta plísní hnědé a černé. Po šedesáti jedna dnech od zahrabání došlo na několika místech k natržení bavlny. Po devadesáti dnech od zahrabání už nebyla bavlna nalezena v celkovém stavu, ale pouze v podobě fragmentů. Při následujícím odběru vzorků, již nebyly nalezeny žádné kousky bavlny jako v případě půdního reaktoru č.1. Bavlna byla pravděpodobně kompletně mikroorganismy rozložena, popřípadě se nacházela ve formě velmi malých kousků, které již nešlo postřehnout pouhým okem.



Obrázek 34 Snímky bavlny z půdního reaktoru č.2 po 0, 13, 40, 61 a 90 dnech od zahrabání do půdy.

Ze získaných výsledků vyplývá že mikroorganismy se v půdách obou půdních reaktorů nacházejí, v případě půdního reaktoru č.2 i po 30 měsících od spuštění experimentu, a jsou tak vhodné pro realizaci biodegradčních testů.

6.4 Výsledky rentgenové analýzy

6.4.1 Zhodnocení vzorků po vyjmutí z půdy

Pro porovnání vlivu půdních podmínek na vzorky PB 0110M, byl na začátku experimentu změřen referenční vzorek, podle kterého byly následovně porovnány naměřené hodnoty odebraných vzorků z půdy a testu vlhkosti.

6.4.1.1 Výsledky vzorků odebraných z půdního reaktoru č.1

Tabulka 5 Naměřené hodnoty vzorků PB 0110M z půdního reaktoru č.1.

Vzorky odebrané z půdního reaktoru č.1				
PB 0110M	Amorfní fáze [%]	K [%]	X _I [%]	X _{II} [%]
Referenční vzorek	44,6	55,4	32,1	23,2
1. měsíc v půdě	41,5	58,5	54,3	4,1
2. měsíc v půdě	42,7	57,3	53,1	4,1
3. měsíc v půdě	42,4	57,5	53,8	3,7
4. měsíc v půdě	43,0	57,0	53,3	3,6
5. měsíc v půdě	44,4	55,5	52,0	3,4

U všech odebraných vzorků z půdy byla naměřena nižší hodnota podílu amorfní fáze v porovnání s referenčním vzorkem. Hodnota, která se nejvíce přibližovala hodnotě referenčního vzorku (44,6 %), byla zaznamenána u vzorku uloženého v půdě po dobu pěti měsíců (44,4 %). Nejnižší hodnota podílu amorfní fáze (41,5 %) byla stanovena u vzorku vystaveného půdním podmínkám po dobu jednoho měsíce.

Nejnižší hodnota podílu krystalinity (K) byla stanovena u referenčního vzorku, v porovnání s ostatními vzorky. Nejvyšší hodnota byla naměřena u vzorku odebraného z půdy po prvním měsíci, krystalinita dosahovala hodnoty 58,5 %. Vzorky analyzované po druhém, třetím a čtvrtém měsíci v půdě dosahovaly obdobné hodnoty krystalinity, které se lišila pouze v řádu desetin procenta. Vzorek po pátém měsíci v půdě měl podíl krystalinity (55,5 %) téměř stejný v porovnání s referenčním vzorkem (55,4 %).

Vyšší hodnoty podílu fáze I (X_I) vykazovaly všechny vzorky odebrané z půdy ve srovnání s referenčním vzorkem, jenž měl hodnotu podílu fáze I (32,1 %). Tento rozdíl je způsoben tím, že se referenční vzorek měřil mnohem dříve po roztavení, než ostatní vzorky a podíl fáze I proto ještě dosahoval podobné hodnoty jako u ostatních vzorků. Nejvyšší hodnota podílu fáze I pak byla stanovena u vzorku vystaveného půdním vlivům po dobu jednoho měsíce. Ostatní měsíce, kromě pátého, dosahovaly podobné hodnoty podílu fáze I.

Nejvyšší hodnota podílu fáze II (X_{II}), byla rovněž stanovena u referenčního vzorku, jelikož byl měřen mnohem dříve po roztavení než ostatní vzorky. Vzorek odebraný z půdy po pěti měsících dosahoval nejnižší hodnoty podílu fáze II (3,4 %). Vzorky po jednom a dvou měsících v půdě dosahovaly stejné hodnoty podílu fáze II. Hodnoty u vzorků po třetím a čtvrtém měsíci byly rozdílné pouze o desetinu procenta.

6.4.1.2 Výsledky vzorků odebraných z testu vlhkosti (1 až 5. měsíc)

Tabulka 6 Naměřené hodnoty vzorků PB 0110M z testu vlhkosti (1 až 5. měsíc).

Vzorky odebrané z testu vlhkosti				
PB 0110M	Amorfni fáze [%]	K [%]	X_I [%]	X_{II} [%]
Referenční vzorek	44,6	55,4	32,1	23,2
1. měsíc vlhkost	41,9	58,1	53,5	4,5
2. měsíc vlhkost	46,8	57,4	54,1	3,2
3. měsíc vlhkost	42,6	57,3	54,1	3,2
4. měsíc vlhkost	39,6	60,3	56,5	3,7
5. měsíc vlhkost	45,3	54,6	50,9	3,6

Vzorek PB 0110M, který byl umístěn ve vlhkosti po dobu jednoho měsíce dosahoval nižší hodnoty podílu amorfni fáze (41,9 %) ve srovnání s referenční hodnotou (44,6 %). Po dvou měsících ve vlhkosti byl naopak zaznamenán nárůst amorfni podílu, který dosáhl nejvyšší hodnoty v porovnání s ostatními vzorky. U třetího a čtvrtého měsíce došlo k poklesu podílu amorfni fáze, čtvrtý měsíc konkrétně dosáhl nejnižší hodnoty (39,6 %). Vzorek po pěti měsících v testu vlhkosti dosáhl vyšší hodnoty ve srovnání s hodnotou referenčního vzorku.

Hodnoty podílu krystalinity (K) dosahovaly téměř u všech vzorků vyšší hodnoty v porovnání se referenční hodnotou (55,4 %), vyjma vzorku odebraného z testu vlhkosti po pěti měsících, ten dosahoval hodnoty (54,6 %). Naopak nejvyšší hodnota podílu krystalinity (60,3 %) byla naměřena u vzorku vystaveného vlhkosti po dobu čtyř měsíců.

Vyšší hodnoty podílu fáze I (X_I), byly zaznamenány u všech vzorků odebraných z testu vlhkosti v porovnání s referenčním vzorkem, který měl hodnotu podílu fáze I (32,1 %). Tento rozdíl je způsoben tím, že se referenční vzorek měřil mnohem dříve po roztavení, než ostatní vzorky a podíl fáze I proto ještě dosahoval podobné hodnoty jako u ostatních vzorků. Vzorky vystavené vlhkosti dva a tři měsíce měly stejnou hodnotu podílu fáze I (54,1 %). Nejvyšší hodnoty podílu fáze I (56,5 %) vykazoval vzorek umístěný ve vlhkosti čtyři měsíce.

Nejvyšší hodnota podílu fáze II (X_{II}), byla stanovena u referenčního vzorku, jelikož byl měřen mnohem dříve po roztavení než ostatní vzorky. Vzorek vystavený vlhkosti po dobu jednoho měsíce měl nejvyšší hodnotu podílu fáze II (4,5 %), ve srovnání se vzorky, které byly rovněž ovlivněny vlhkostí. Hodnoty vzorků po dvou, třech, čtyřech a pěti měsících ve vlhkosti, byly rozdílné v řádu desetin procenta.

6.4.1.3 Výsledky vzorků odebraných z půdního reaktoru č.2

Tabulka 7 Naměřené hodnoty vzorků PB 0110M z půdního reaktoru č.2.

Vzorky odebrané z půdního reaktoru č.2				
PB 0110 M	Amorfnní fáze [%]	K [%]	X_I [%]	X_{II} [%]
Referenční vzorek	39,5	60,4	56,0	4,3
20. měsíc v půdě	41,0	58,9	56,6	2,2
26. měsíc v půdě	35,2	64,7	63,2	1,5
28. měsíc v půdě	40,5	59,5	56,4	3,0
29. měsíc v půdě	39,2	60,7	58,3	2,3
30. měsíc v půdě	40,8	59,2	57,0	2,1

U vzorku odebraného z půdního reaktoru po dvaceti měsících byl zaznamenán nejvyšší podíl amorfnní fáze ve srovnání s ostatními vzorky. Naopak nejnižší hodnota 35,2 % podílu amorfnní fáze byla naměřena u vzorku vloženého v půdě po dobu dvaceti šesti měsíců, hodnota byla taky nižší než referenční (39,5 %). Vzorek po dvaceti devíti měsících v půdě měl rovněž nižší hodnotu amorfnní fáze ve srovnání s referenční hodnotou. U vzorků vystavených půdním podmínkám po dobu dvaceti osmi a třiceti měsíců byla naměřena vyšší hodnota podílu amorfnní fáze v porovnání s referenčním vzorkem.

Nejvyšší hodnota podílu krystalinity (K) byla dosažena u vzorku odebraného z půdy po dvaceti šesti měsících, konkrétně 64,7 %. Vzorky po dvaceti, dvaceti osmi a třiceti měsících v půdě měly menší hodnotu podílu krystalinity oproti referenční hodnotě. Hodnota krystalinity u vzorku uloženého v půdě po dobu dvaceti devíti měsíců mírně narostla v porovnání s referenční hodnotou.

U referenční vzorku byla stanovena nejnižší hodnota podílu fáze I (X_I), a to 56,0 %. Ostatní vzorky vykazovaly vyšší hodnoty, jelikož byly měřeny po mnohem delší době od roztavení. Hodnota 63,2 % pak byla naměřena u vzorku po dvaceti šesti měsících v půdě a byla ze všech vzorků nejvyšší.

Nejvyšší hodnota podílu fáze II (X_{II}) (4,3 %), byla zaznamenána u referenčního vzorku, protože byl měřen mnohem dříve po roztavení než ostatní vzorky. Nejnižší hodnotu podílu

fáze II (1,5 %) měl vzorek uložený v půdě dvacet šest měsíců. Vzorky po dvaceti, dvaceti devíti a třiceti měsících v půdě dosahovali podobné hodnoty, která se lišila v řádu desetin procenta.

6.4.1.4 Výsledky vzorků odebraných z testu vlhkosti (20, 26, 28, 29 a 30. měsíc)

Tabulka 8 Naměřené hodnoty vzorků PB 0110M z testu vlhkosti (20, 26, 28, 29 a 30. měsíc).

Vzorky odebrané z testu vlhkosti				
PB 0110 M	Amorfni fáze [%]	K [%]	X _I [%]	X _{II} [%]
Referenční vzorek	39,5	60,4	56,0	4,3
20. měsíc vlhkost	38,8	61,1	59,0	2,1
26. měsíc vlhkost	37,3	62,6	60,7	1,9
28. měsíc vlhkost	39,8	60,2	57,9	2,2
29. měsíc vlhkost	36,2	63,7	61,9	1,7
30. měsíc vlhkost	38,6	61,3	59,7	1,6

Při porovnání jednotlivých vzorků, pouze vzorek vystavený vlhkosti dvacet osm měsíců dosáhl vyšší hodnoty podílu amorfni fáze (39,8 %) ve srovnání s referenční hodnotou (39,5 %). V případě ostatních vzorků byl naopak zaznamenán pokles, nejmenší množství amorfni fáze, a to 36,2 % pak bylo naměřeno u vzorku po dvaceti devíti měsících ve vlhkosti.

Nejmenší množství krystalinity (K) (60,2 %) vykazoval vzorek, na který působila vlhkost po dobu dvaceti osmi měsíců, hodnota byla taky nižší než referenční (60,4 %). U ostatních vzorků byl naopak zaznamenán nárůst podílu krystalinity, nejvíce pak u vzorku po dvaceti devíti měsících ve vlhkosti.

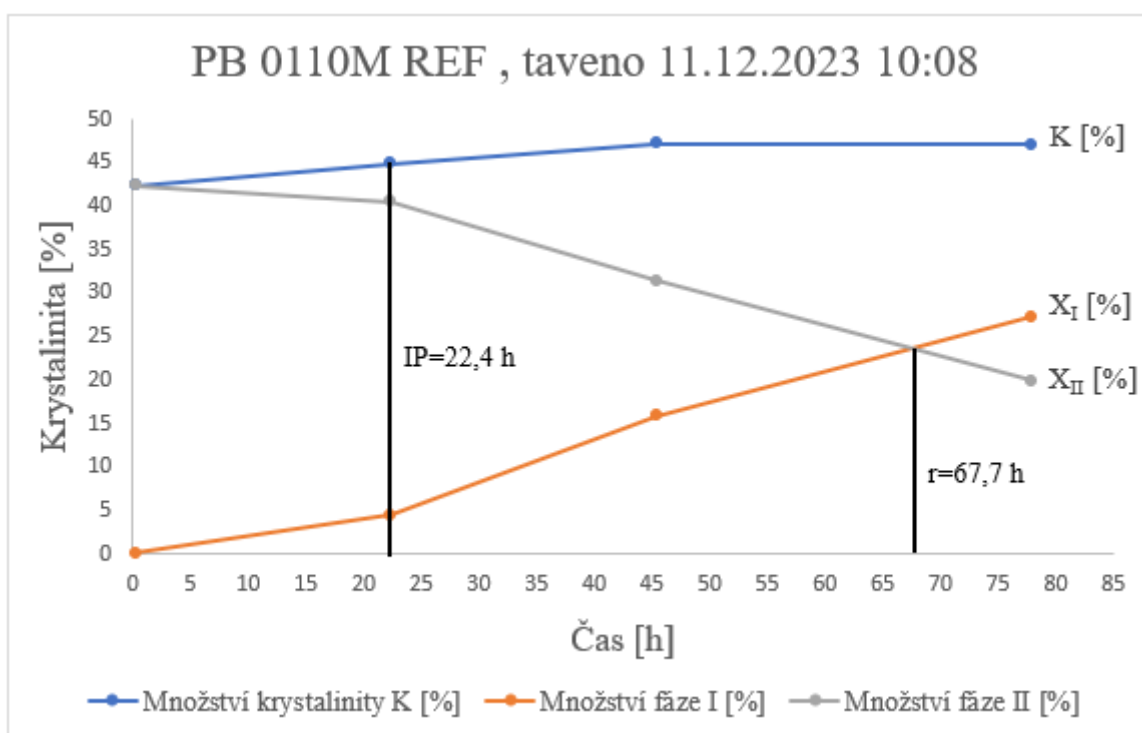
U referenční vzorku byla naměřena nejmenší hodnota podílu fáze I (X_I), konkrétně 56,0 %. Ostatní vzorky dosahovaly vyšších hodnot, protože byly měřeny po mnohem delší době od roztavení. Při porovnání vzorků odebraných z testu vlhkosti, měl nejvyšší hodnotu podílu fáze I (61,9 %), vzorek analyzovaný po dvaceti devíti měsících.

Nejvyšší hodnota podílu fáze II (X_{II}) (4,3 %), byla stanovena u referenčního vzorku, z toho důvodu, že byl měřen mnohem dříve po roztavení než ostatní vzorky, u kterých byly naměřeny nižší množství podílu fáze II.

6.4.2 Zhodnocení vlivu půdních podmínek a testu vlhkosti na fázový přechod II → I isotaktického polybutenu-1

Za účelem stanovení vlivu půdních podmínek na fázový přechod II → I, byly odebrané vzorky z půdních reaktorů a testu vlhkosti roztaveny a porovnány s referenčním vzorkem.

6.4.2.1 Příklad grafu pro vyhodnocení poločasu fázového přechodu II → I u referenčního vzorku PB 0110M



Obrázek 35 Graf referenčního vzorku PB 0110M sloužící pro určení indukční periody (IP) a poločasu fázového přechodu (r).

6.4.2.2 Výsledky vzorků odebraných z půdního reaktoru č.1

Tabulka 9 Vliv půdních podmínek na fázový přechod II → I, vzorků PB 0110M z půdního reaktoru č.1.

Vzorky odebrané z půdního reaktoru č.1									
PB 0110M	Po roztavení			Fázový přechod			Po 4 dnech od roztavení		
	X _I [%]	X _{II} [%]	Amorfni fáze [%]	r [h]	Typ transformace	IP [h]	X _I [%]	X _{II} [%]	K [%]
Referenční vzorek	0	42,2	57,7	67,7	M	22,4	27,1	19,7	46,9
1. měsíc v půdě	0	41,1	58,8	69,2	M	22,9	28,3	21,4	49,7
2. měsíc v půdě	0	43,3	56,6	59,3	M	21,0	31,2	15,5	46,8
3. měsíc v půdě	0	45,5	54,4	74,0	M	24,6	25,7	23,1	48,8
4. měsíc v půdě	0	44,5	55,5	64,4	M	22,6	29,9	20,3	50,2
5. měsíc v půdě	0	42,7	57,2	63,0	M	21,8	31,8	17,3	49,1

U vzorku uloženého v půdě po dobu tří měsíců bylo zaznamenáno nejdelší prodloužení poločasu fázového přechodu II \rightarrow I (r) (74 hodin), v porovnání s ostatními vzorky, včetně referenčního. Nejkratší poločas fázového přechodu II \rightarrow I byl naměřen u vzorku vystaveného půdním vlivům po dobu dvou měsíců (59,3 hodiny).

S prodlužující se dobou uložení v půdě vykazovaly všechno vzorky stejný typ transformace M, shodný s referenčním vzorkem.

Větší část analyzovaných vzorků, vystavených půdní expozici, mělo čas indukční periody (IP) delší ve srovnání s referenčním vzorkem, jehož čas byl 22,4 hodiny. Nejdelší čas indukční periody (24,6 hodiny), jako v případě fázového přechodu, měl vzorek uložený v půdě po dobu tří měsíců. U vzorku po druhém a pátém měsíci v půdě byl zaznamenán kratší čas indukční periody v porovnání s referenční hodnotou.

Výsledný podíl fáze I (X_I) po 4 dnech od roztavení, byl u vzorků po prvním, druhém, čtvrtém a pátém měsíci v půdě větší, oproti referenční hodnotě (27,1 %). Jediný vzorek, který měl naopak menší podíl fáze I (25,7 %) než referenční, byl zaznamenán u třetího odběru.

Podíl fáze II (X_{II}) po 4 dnech od roztavení byl u pozorovaných vzorků proměnlivý, vzorky měřené po měsíci a pěti měsících měly množství podílu fáze II menší ve srovnání s referenční hodnotou, která byla 19,7 %. Zatímco vzorky měřené v časovém období mezi nimi, měly po 4 dnech od roztavení větší množství podílu fáze II, než referenční vzorek.

Výsledné množství krystalinity (K) po 4 dnech od roztavení bylo u většiny vzorků vyšší, v porovnání s referenčním vzorkem jehož krystalinita byla 46,9 %. Nejvyšší hodnota (50,2 %) pak byla zaznamenána u vzorku vystaveného půdním vlivům čtyři měsíce.

6.4.2.3 Výsledky vzorků odebraných z testu vlhkosti (1 až 5. měsíc)

Tabulka 10 Vliv půdních podmínek na fázový přechod II \rightarrow I, vzorků PB 0110M z testu vlhkosti (1 až 5. měsíc).

Vzorky odebrané z testu vlhkosti									
PB 0110M	Po roztavení			Fázový přechod			Po 4 dnech od roztavení		
	X_I [%]	X_{II} [%]	Amorfni fáze [%]	r [h]	Typ transformace	IP [h]	X_I [%]	X_{II} [%]	K [%]
Referenční vzorek	0	42,2	57,7	67,7	M	22,4	27,1	19,7	46,9
1. měsíc ve vlhkosti	0	45,7	54,2	74,5	M	22,9	23,3	20,8	44,1
2. měsíc ve vlhkosti	0	44,2	55,7	60,9	M	21,0	30,0	17,2	47,3
3. měsíc ve vlhkosti	0	45,6	54,3	66,7	M	24,6	28,9	21,2	50,2
4. měsíc ve vlhkosti	0	47,4	52,5	62,4	M	22,6	30,9	20,2	51,2
5. měsíc ve vlhkosti	0	42,5	57,4	67,0	M	21,7	29,4	18,9	48,4

U vzorku vystaveného testu vlhkost po dobu jednoho měsíce byl naměřen nárůst poločasu fázového přechodu $II \rightarrow I$ (r) a to na 74,5 hodiny, který byl nejdelší oproti dalším analyzovaným vzorkům, včetně referenčního. Vzorky z následujících měsíců měly poločas fázového přechodu $II \rightarrow I$, kratší v porovnání s referenční hodnotou, která byla 67,7 hodiny.

I s rostoucí dobou vystavení vzorků PB 0110M testu vlhkosti, vykazovaly všechny stejný typ transformace M, shodný s referenčním vzorkem.

Indukční perioda (IP) větší části vzorků vystavených testu vlhkosti byla delší než referenčního vzorku (22,4 hodiny). Nejdelší indukční perioda (24,6 hodiny) byla naměřena u vzorku s tříměsíční expozicí ve vlhkosti. Pokles indukční periody byl zaznamenán u vzorků po druhém a pátém měsíci ve vlhkém prostředí.

Množství podílu fáze I (X_I) po 4 dnech od roztavení, bylo u většiny vzorků větší ve srovnání s referenční hodnotou, konkrétně 27,1 %. Nejvíce podílu fáze I (30,0 %), měl vzorek po dvou měsících ve vlhkém prostředí. Naopak nejmenší hodnota 23,3 % byla zaznamenána u vzorku po jednom měsíci ve vlhkosti.

Výsledný podíl fáze II (X_{II}) po 4 dnech od roztavení, byl u převážné části vzorků větší než u referenčního. Jediný měsíc, kde bylo zaznamenáno nižší množství podílu fáze II, a to 17,2 % bylo u vzorku vystaveného vlhkosti dva měsíce.

Množství krystalinity (K) po 4 dnech od roztavení bylo u většiny vzorků vyšší, ve srovnání s referenčním vzorkem, který měl hodnotu 46,9 %. Největší množství krystalinity 51,2 % pak bylo naměřeno u vzorku vystaveného testu vlhkosti čtyři měsíce.

6.4.2.4 Výsledky vzorků odebraných z půdního reaktoru č.2

Tabulka 11 Vliv půdních podmínek na fázový přechod $II \rightarrow I$, vzorků PB 0110M z půdního reaktoru č.2.

Vzorky odebrané z půdního reaktoru č.2									
PB 0110M	Po roztavení			Fázový přechod			Po 4 dnech od roztavení		
	X_I [%]	X_{II} [%]	Amorfni fáze [%]	r [h]	Typ transformace	IP [h]	X_I [%]	X_{II} [%]	K [%]
Referenční vzorek	0	53,1	46,8	66,5	M	24,6	39,7	31,1	70,8
20. měsíc v půdě	0	41,4	58,5	59,8	M	21,2	29,9	17,7	47,6
26. měsíc v půdě	0	43,6	56,3	61,5	M	22,7	27,7	18,7	46,5
28. měsíc v půdě	0	46,3	53,6	66,4	M	24,3	29,6	20,8	50,5
29. měsíc v půdě	0	40,6	59,3	64,2	M	22,5	30,1	19,1	49,3
30. měsíc v půdě	0	44,9	55,0	61,0	M	21,3	31,3	17,8	49,2

Všechny vzorky vystavené půdnímu prostředí v různých časových obdobích měly kratší poločas fázového přechodu II \rightarrow I (r) než referenční vzorek, jehož poločas fázového přechodu II \rightarrow I byl 66,5 hodiny. Nejkratší poločas fázového přechodu II \rightarrow I (59,8 hodiny) byl vyhodnocen u vzorku uloženého v půdě dvacet měsíců.

I přes dlouhodobé vystavení vzorků půdním podmínkám, byl u vzorků vyhodnocen stejný typ transformace M, shodný s referenčním vzorkem.

Indukční perioda (IP) vzorků vystavených dlouhodobě půdní expozici byla kratší než u referenčního vzorku (24,6 hodiny). Nejkratší doba indukční periody, a to 21,2 hodiny, byla naměřena u vzorku po dvaceti měsících v půdě.

Největšího množství podílu fáze I (X_I) po 4 dnech od roztavení dosahoval právě referenční vzorek, konkrétně 39,7 %, vzorky vystavené dlouhodobě půdním vlivům dosáhly menšího množství. Nejmenší množství podílu fáze I bylo zaznamenáno u vzorku po dvaceti šesti měsících v půdě.

Referenční vzorek rovněž vykazoval po 4 dnech od roztavení nejvyšší podíl fáze II (X_{II}), a to 31,1 %. Naopak vzorky odebrané z půdy měly podíl fáze II nižší. Nejnižší množství podílu fáze II (17,7 %) bylo stanoveno u vzorku odebraného z půdy po dvaceti měsících.

Výsledné množství krystalinity (K) po 4 dnech od roztavení bylo u analyzovaných vzorků nižší, v porovnání s referenčním vzorkem jehož krystalinita byla 70,8 %. Nejmenší množství podílu krystalinity 46,5 % vykazoval vzorek po dvaceti šesti měsících v půdě.

6.4.2.5 Výsledky vzorků odebraných z testu vlhkosti (20, 26, 28, 29 a 30. měsíc)

Tabulka 12 Vliv půdních podmínek na fázový přechod II \rightarrow I, vzorků PB 0110M z testu vlhkosti (20, 26, 28, 29 a 30. měsíc).

Vzorky odebrané z testu vlhkosti									
PB 0110M	Po roztavení			Fázový přechod			Po 4 dnech od roztavení		
	X_I [%]	X_{II} [%]	Amorfni fáze [%]	r [h]	Typ transformace	IP [h]	X_I [%]	X_{II} [%]	K [%]
Referenční vzorek	0	53,1	46,8	66,5	M	24,6	39,7	31,1	70,8
20. měsíc ve vlhkosti	0	43,7	56,2	61,0	M	21,1	30,0	19,4	49,4
26. měsíc ve vlhkosti	0	45,6	54,3	66,8	M	22,3	30,7	20,3	51
28. měsíc ve vlhkosti	0	45,2	54,7	61,9	M	24,3	32,2	21,3	53,6
29. měsíc ve vlhkosti	0	45,5	54,4	66,0	M	22,5	29,4	20,7	50,1
30. měsíc ve vlhkosti	0	43,6	56,3	65,7	M	21,3	27,4	20,1	47,5

Poločas fázového přechodu II \rightarrow I (r), byl u většiny vzorků vystavených vlhkému prostředí kratší v porovnání s referenčním vzorkem, který měl poločas fázového přechodu II \rightarrow I 66,5

hodiny. U vzorku vyjmutého z testu vlhkosti po dvaceti šesti měsících, byl jako u jediného zaznamenán nárůst poločasu fázového přechodu $II \rightarrow I$ na 66,8 hodiny. Nejkratší poločas fázového přechodu $II \rightarrow I$ (61 hodin) byl naměřen u vzorku po dvaceti měsících ve vlhkosti.

I přes dlouhou dobu vystavení vzorků testu vlhkosti, vykazovaly všechny shodný typ transformace M, stejný jako u referenčního vzorku.

Všechny vzorky dlouhodobě ovlivněné vlhkým prostředím prokazovaly kratší čas indukční periody (IP) než referenční vzorek, u kterého IP trvala 24,6 hodiny. Nejkratší doba IP, 21,1 hodiny, byl zaznamenán u vzorku po dvaceti měsících ve vlhkosti.

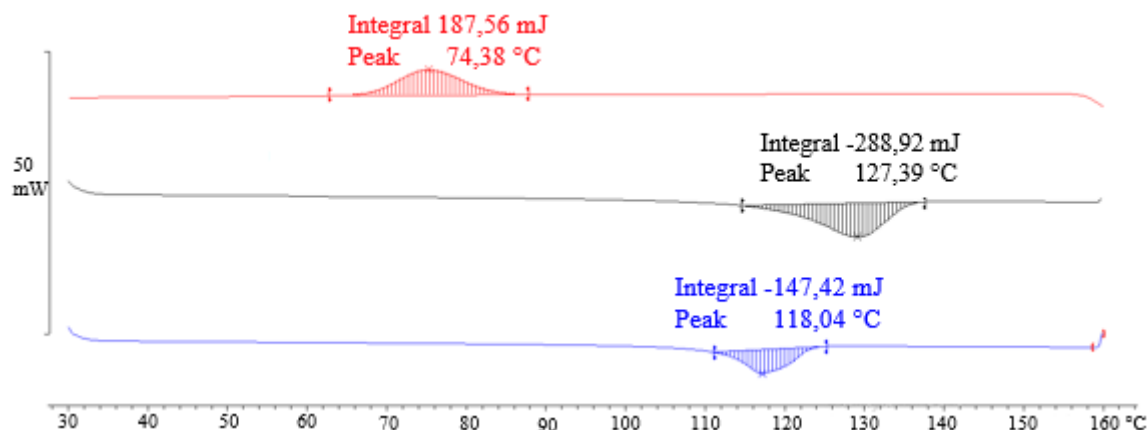
Mezi vzorky vykazoval po 4 dnech od roztavení nejvyšší množství podílu fáze I (X_I) referenční vzorek, a to 39,7 %. Vzorky s dlouhodobou expozicí ve vlhkém prostředí měly podíl fáze I nižší, nejnižší množství bylo vyhodnoceno u vzorku odebraného po třiceti měsících.

Referenční vzorek taky prokazoval po 4 dnech od roztavení nejvyšší podíl fáze II (X_{II}), a to 31,1 %. U vzorků z testu vlhkosti byly naměřeny nižší hodnoty podílu fáze II. Nejnižší množství podílu fáze II (19,4 %) bylo stanoveno u vzorku po dvaceti měsících ve vlhkém prostředí.

Množství krystalinity (K) po 4 dnech od roztavení bylo u referenčního vzorku nejvyšší, konkrétně 70,8 %, v porovnání s ostatními vzorky vystavenými dlouhodobě testu vlhkosti. Nejmenší podíl krystalinity 47,5 % pak bylo stanoveno u vzorku po třiceti měsících ve vlhkosti.

6.5 Výsledky DSC analýzy

S využitím teplotního programu pro termickou analýzu, který byl popsán v kapitole 5.7.3.1, byly u každého vzorku PB 0110M vyhodnoceny celkem tři teploty viz. Obrázek 36. Teplota prvního tání T_{m1} (v grafu zobrazena černou křivkou) vypovídá o stavu vzorku po teplotní historii (způsob přípravy vzorku) a jeho následné expozici půdním vlivům, nebo testu vlhkosti a je dána teplotou tání fáze I. Teplota druhého tání T_{m2} (v grafu zobrazena modrou křivkou) odpovídá teplotě tání fáze II po roztavení, tedy vymazání předchozí teplotní historie vzorku. Poslední vyhodnocovanou teplotou je teplota krystalizace T_c (v grafu zobrazena červenou křivkou).



Obrázek 36 Graf vyhodnoceného referenčního vzorku PB 0110M v programu STARe Evaluation Software.

6.5.1 Výsledky vzorků odebraných z půdního reaktoru č.1

Tabulka 13 Naměřené teploty vzorků PB 0110M z půdního reaktoru č.1 pomocí DSC analýzy.

Vzorky odebrané z půdního reaktoru č.1			
PB 0110M	T_{m1} [°C]	T_{m2} [°C]	T_c [°C]
Referenční vzorek	127,39	118,04	74,38
1. měsíc v půdě	127,55	117,86	74,13
2. měsíc v půdě	127,20	116,55	75,08
3. měsíc v půdě	127,93	118,05	74,62
4. měsíc v půdě	127,24	117,66	74,68
5. měsíc v půdě	128,29	118,14	74,24

Při porovnání naměřených hodnot první teploty tání (T_{m1}), bylo pozorováno u vzorků po prvním, třetím a pátém měsíci v půdě k mírnému nárůstu této teploty ve srovnání s referenčním vzorkem, který měl první teplotu $T_{m1}=127,39$ °C. Nejvyšší zaznamenaný nárůst teploty o 0,9 °C byl u vzorku uloženého v půdě pět měsíců. U vzorků měřených po druhém a čtvrtém měsíci v půdě byl vyhodnocen pokles první teploty tání.

Teploty druhého tání (T_{m2}) poklesy u větší skupiny vzorků odebraných z půdy, nejvíce pak u vzorku vystaveného půdní expozici dva měsíce, jehož teplota druhého tání byla $T_{m2}=116,55$ °C, v porovnání s referenční teplotou $T_{m2}=118,04$ °C. Mírné nárůsty teploty druhého tání byly vyhodnoceny u vzorků po třetím a pátém měsíci v půdě.

Při srovnání získaných hodnot teploty krystalizace (T_c) u vzorků z půdy s teplotou krystalizace referenčního vzorku ($T_c=74,38$ °C) byl u převážné většiny vzorků zaznamenán

nárůst této teploty, nejvíce pak u vzorku po dvou měsících v půdě, kde teplota narostla o 0,7 °C. Pokles teploty krystalizace byl pozorován u vzorků po prvním a pátém měsíci.

6.5.2 Výsledky vzorků odebraných z testu vlhkosti (1 až 5. měsíc)

Tabulka 14 Naměřené teploty vzorků PB 0110M z testu vlhkosti (1 až 5. měsíc) pomocí DSC analýzy.

Vzorky odebrané z testu vlhkosti			
PB 0110M	T_{m1} [°C]	T_{m2} [°C]	T_c [°C]
Referenční vzorek	127,39	118,04	74,38
1. měsíc ve vlhkosti	127,78	117,74	73,89
2. měsíc ve vlhkosti	127,48	118,78	73,47
3. měsíc ve vlhkosti	128,85	117,38	73,20
4. měsíc ve vlhkosti	128,37	118,22	73,79
5. měsíc ve vlhkosti	127,62	118,01	73,85

Všechny vzorky vystavené testu vlhkosti prokázaly nárůst první teploty tání (T_{m1}) ve srovnání s referenční teplotou $T_{m1}=127,39$ °C. Největší naměřenou teplotu prvního tání, a to 128,85 °C měl vzorek po třech měsících ve vlhkém prostředí.

Pokles druhé teploty tání (T_{m2}) byl vyhodnocen u větší poloviny vzorků vystavených vlhkosti v porovnání s druhou teplotou tání $T_{m2}=118,04$ °C referenčního vzorku. Nárůst teploty druhého tání na $T_{m2}=118,78$ °C a $T_{m2}=118,22$ °C byl zaznamenán u vzorků po druhém a čtvrtém měsíci ve vlhkosti v daném pořadí.

Teplota krystalizace (T_c) u všech vzorků vyjmutých z testu vlhkosti poklesla při porovnání s referenční teplotou $T_c=74,38$ °C. Největší pokles o 1,18 °C byl pozorován u vzorku vystaveného vlhkosti tři měsíce.

6.5.3 Výsledky vzorků odebraných z půdního reaktoru č.2

Tabulka 15 Naměřené teploty vzorků PB 0110M z půdního reaktoru č.2.

Vzorky odebrané z půdního reaktoru č.2			
PB 0110M	T_{m1} [°C]	T_{m2} [°C]	T_c [°C]
Referenční vzorek	131,61	120,36	73,69
20. měsíc v půdě	129,67	117,73	74,02
26. měsíc v půdě	127,44	117,84	74,73
28. měsíc v půdě	127,21	116,95	74,54
29. měsíc v půdě	127,89	118,59	73,60
30. měsíc v půdě	128,54	117,27	74,18

Teploty prvního tání (T_{m1}) vzorků vystavených dlouhodobě půdním podmínkám poklesly ve srovnání s referenčním vzorkem, který měl teplotu prvního tání $T_{m1}=131,61$ °C.

Největší pozorovaný pokles teploty prvního tání o 4,4 °C byl u vzorku po dvaceti osmi měsících v půdě, jehož teplota byla 127,21 °C.

Naměřené teploty druhého tání (T_{m2}) vzorků odebraných z půdy prokázaly pokles této teploty v porovnání s referenční teplotou $T_{m2}=120,36$ °C. Největší zaznamenané snížení teploty druhého tání bylo jako v případě první teploty tání u vzorku po dvaceti osmi měsících v půdě.

Získané teploty krystalizace (T_c) vzorků z půdy ukázaly, že kromě odběru po dvaceti devíti měsících došlo k nárůstu teploty krystalizace, ve srovnání s referenční teplotou. Vzorek analyzovaný po dvaceti šesti měsících měl nejvyšší teplotu krystalizace 74,73 °C, což je o 1,04 °C více než u referenčního vzorku.

6.5.4 Výsledky vzorků odebraných z testu vlhkosti (20, 26, 28, 29 a 30. měsíc)

Tabulka 16 Naměřené teploty vzorků PB 0110M z testu vlhkosti (20, 26, 28, 29 a 30. měsíc) pomocí DSC analýzy.

Vzorky odebrané z testu vlhkosti			
PB 0110M	T_{m1} [°C]	T_{m2} [°C]	T_c [°C]
Referenční vzorek	131,61	120,36	73,69
20. měsíc ve vlhkosti	129,92	117,42	73,64
26. měsíc ve vlhkosti	128,12	116,86	74,05
28. měsíc ve vlhkosti	129,22	118,72	72,87
29. měsíc ve vlhkosti	128,96	118,16	73,10
30. měsíc ve vlhkosti	128,63	118,49	73,19

Teploty prvního tání (T_{m1}) vzorků ovlivněných dlouhodobě vlhkostí poklesly v porovnání s referenčním vzorkem, u kterého byla naměřena teplota $T_{m1}=131,61$ °C. Vzorek odebraný po dvaceti šesti měsících vykazoval největší pokles první teploty tání ($T_{m1}=128,12$ °C).

Pokles druhé teploty tání (T_{m2}) byl vyhodnocen u všech vzorků vystavených vlhkosti v porovnání s referenční teplotou druhého tání $T_{m2}=120,36$ °C. Nejvýraznější snížení teploty druhého tání, o 3,5 °C, bylo u vzorku analyzovaného po dvaceti šesti měsících ($T_{m2}=116,86$ °C).

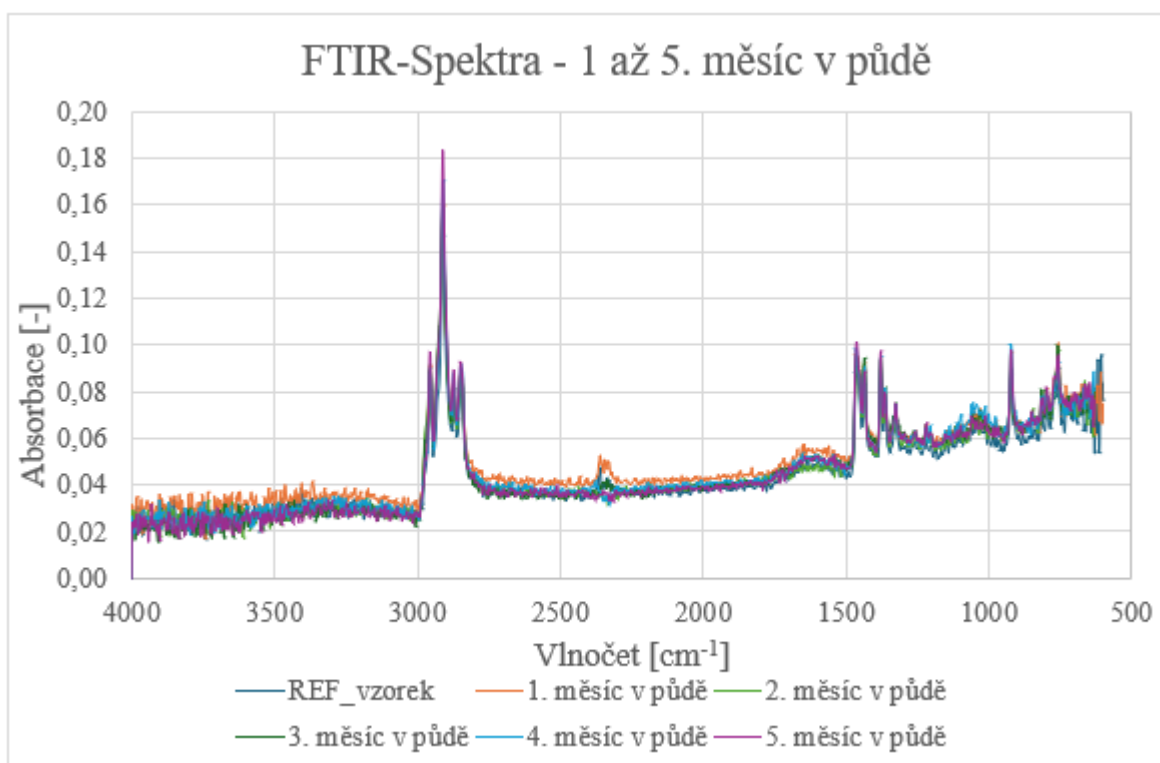
Teplota krystalizace (T_c) u většiny vzorků měřených po testu vlhkosti poklesla při porovnání s referenční teplotou krystalizace $T_c=73,69$ °C. Největší pokles o 0,82 °C byl zaznamenán u vzorku vystaveného vlhkosti po dobu dvaceti osmi měsíců ($T_c=72,87$ °C). U

vzorku odebraného po dvaceti šesti měsících z vlhkého prostředí, byl jako u jediného pozorován nárůst teploty krystalizace na 74,05 °C.

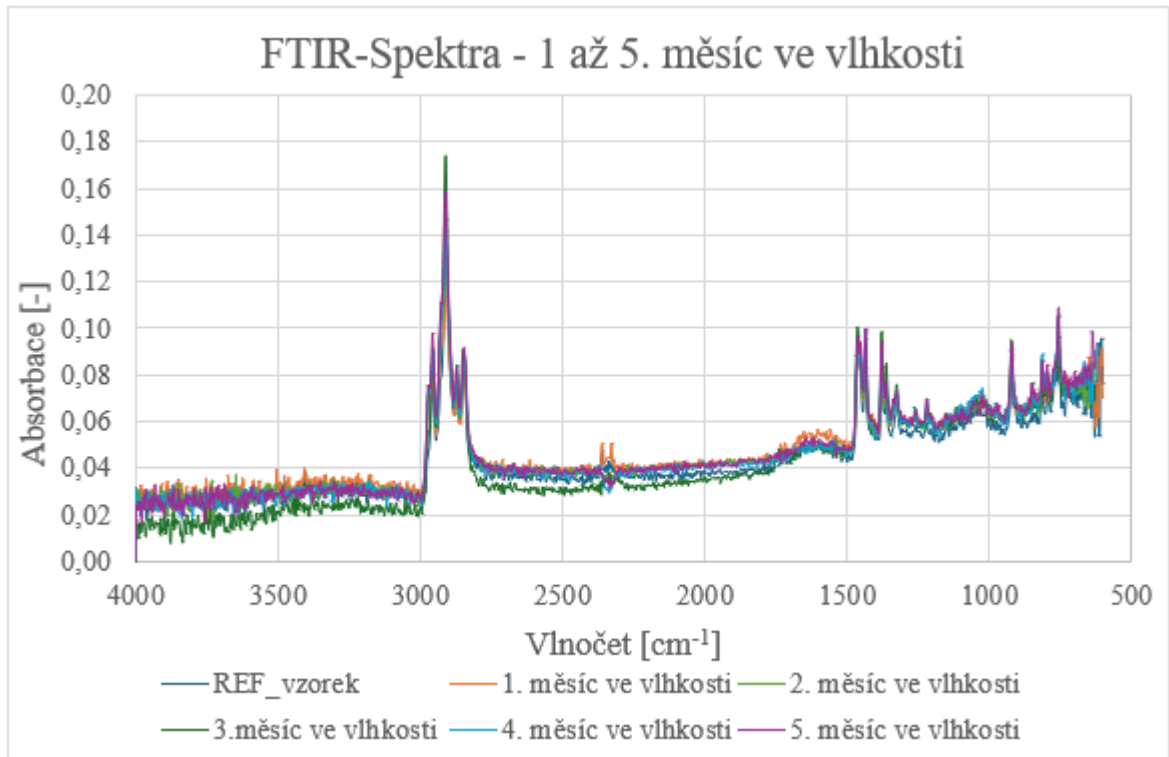
6.6 Výsledky FTIR analýzy

Na následujících Obrázcích 37, 38, 39 a 40 jsou zobrazena naměřená FTIR spektra materiálu PB 0110M vystaveného půdním podmínkám a testu vlhkosti. Z obrázků lze pozorovat, že se jednotlivá naměřená FTIR spektra vzorků vystavených krátkodobě a dlouhodobě půdní nebo vlhkosti expozici nijak výrazně nemění a jsou podobná spektrům naměřených u referenčních vzorků.

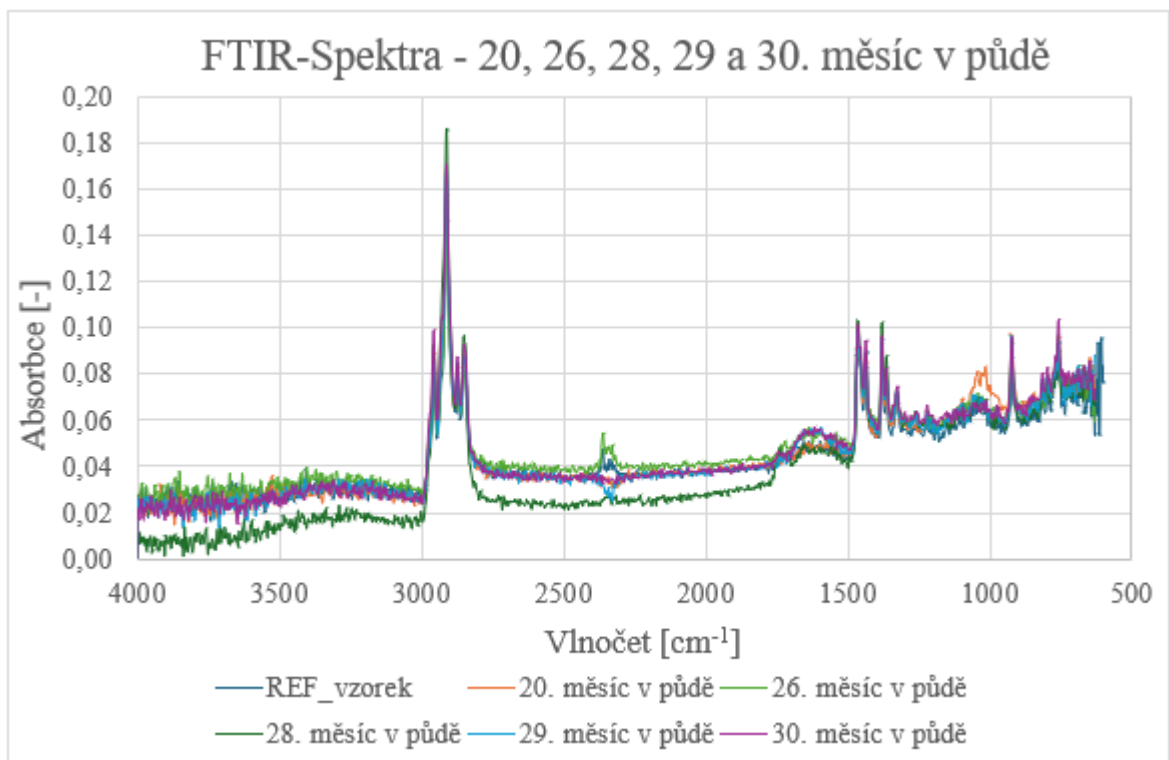
Na zobrazených FTIR spektrech byly pozorovány v oblastech 905 cm^{-1} a 925 cm^{-1} vibrace způsobené vazbami CH_2 a CH_3 , které jsou charakteristické pro fázi II a fázi I. [45] Zároveň bylo zaznamenáno, že vibrace v oblasti 925 cm^{-1} , která odpovídá fázi I narůstá s přibývajícím časem, což bylo odpovídá výsledkům získaných pomocí rentgenové analýzy.



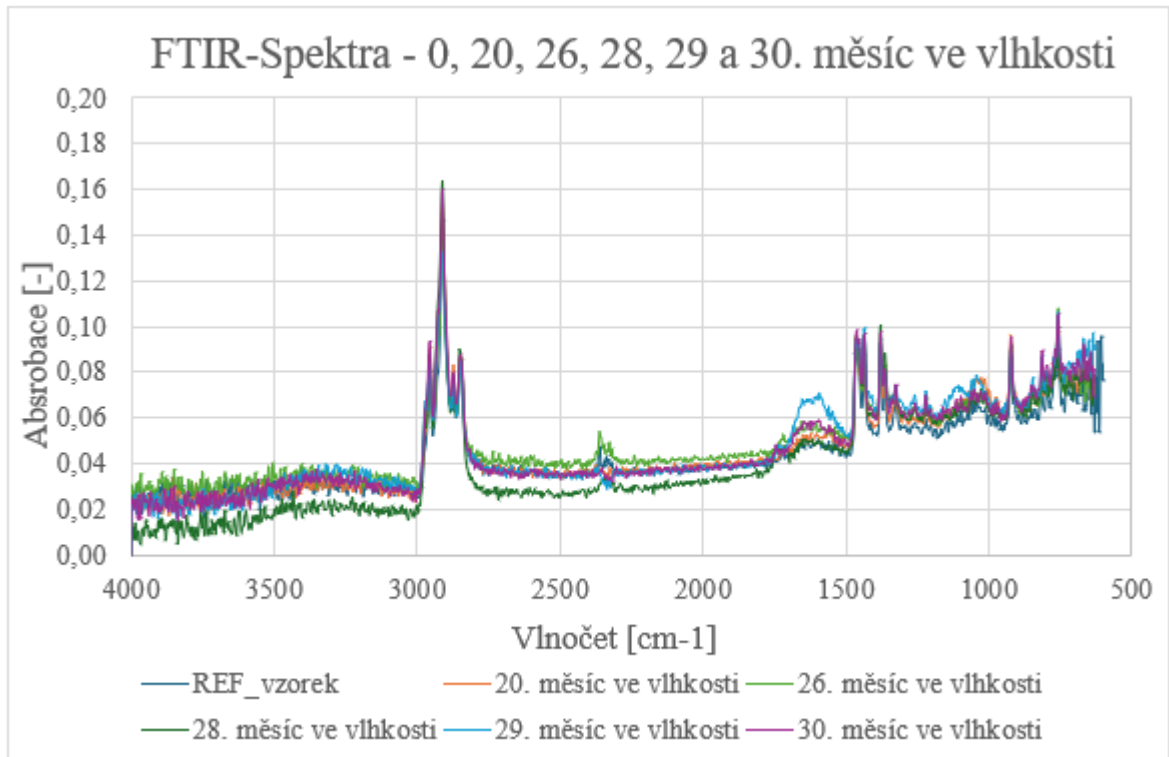
Obrázek 37 Naměřená FTIR spektra vzorků PB 0110M z půdního reaktoru č.1.



Obrázek 38 Naměřená FTIR spektra vzorků PB 0110M z testu vlhkosti (1 až 5. měsíc).



Obrázek 39 Naměřená FTIR spektra vzorků PB 0110M z půdního reaktoru č.2.



Obrázek 40 Naměřená FTIR spektra vzorků PB 0110M z testu vlhkosti (20, 26, 28, 29 a 30. měsíc).

7 DISKUZE

Vzorky čistého isotaktického polybutenu-1 (PB 0110M), které byly vystaveny půdním podmínkám pod dobu pěti měsíců, nevykazovaly žádné vizuální změny. Nedošlo k tvorbě trhlin ani děr vlivem mikroorganismů, rovněž nedošlo k změně barvy vzorků. Při porovnání snímků získaných z fluorescenční mikroskopie měla aktivita mikroorganismů na povrchu materiálu srovnatelný průběh, který byl prvně zaznamenán již v Bakalářské práci. [11] Je pravda, že v bakalářské práci byl proveden o jeden odběr více, nicméně lze předpokládat, že i další odběr by byl obdobný. Vzorky PB 0110M, které zůstaly již z původního výzkumu a byly ovlivněny půdním prostředím dlouhodobě (20, 26, 28, 29 a 30 měsíců), rovněž neprokazovaly žádné vizuální změny viditelné pouhým okem (praskliny, díry apod.). Ze získaných snímků z fluorescenční mikroskopie bylo pozorováno, že aktiva mikroorganismů byla u všech dlouhodobých vzorků minimální a zkoumaný materiál je i z tak dlouhodobého hlediska vůči půdním vlivům stabilní.

U krátkodobých vzorků (1 až 5 měsíc), odebraných z půdního reaktoru a měřených bez roztavení v odrazovém režimu RTG analýzou, byl zaznamenán v prvních čtyřech měsících nárůst podílu celkové krystalinity oproti referenční hodnotě. Otázkou je, zda zaznamenaný nárůst krystalinity u vzorků odebraných z půdy je způsoben vlivem mikroorganismů, které napadly nejprve amorfni (měkčí) fázi [46], jelikož tento podobný nárůst byl rovněž pozorován i v případě krátkodobých vzorků vystavených testu vlhkosti. Z toho lze vyvodit, že nárůst podílu krystalinity u vzorků z půdy nemusí být přímo způsoben vlivem mikroorganismů ale faktorů okolního prostředí (voda, vlhkost, teplota). Naopak z vzorků vystavených půdní expozici dlouhodobě (20, 26, 28, 29 a 30 měsíců) byl převážně pozorován pokles podílu krystalinity, což by mohlo být pravděpodobně způsobeno přirozeným stárnutím vzorků. [47]

Vzorky byly poté roztaveny a znovu měřeny pomocí RTG v odrazovém režimu každých 24 hodin od krystalizace po dobu 4 dní za účelem stanovení poločasu fázového přechodu II \rightarrow I. Při porovnání získaných hodnot bylo pozorováno, že u převážné většiny vzorků z půdy a vlhkosti došlo ke snížení poločasu fázového přechodu II \rightarrow I v porovnání s referenčními hodnotami. Jelikož byly vzorky vystavené buď vodě, nacházející se v půdě, anebo vlhkému prostředí, očekávalo se naopak prodloužení poločasu fázového přechodu II \rightarrow I, právě vlivem vody a jejích par, kterou zaznamenali badatelé studie [48]. Nicméně při porovnání poločasů fázového přechodu II \rightarrow I naměřených u krátkodobých vzorků (1 až 5 měsíc) z půdy a testu vlhkosti s daty získanými u vzorků z půdy v bakalářské práci [11] za stejné

časové období, lze pozorovat u všech podobný klesající trend. Navíc při porovnání dat za každý jednotlivý měsíc bylo zjištěno, že naměřené poločasy fázového přechodu II → I byly v rámci každého měsíce velmi podobné a nijak výrazně se neměnily. Z toho lze vyvodit, že ačkoli výsledky nesouhlasí s daty naměřenými studií [48], byly změřeny správně. Další zajímavý poznatek odhalený v průběhu porovnání dat s bakalářskou prací [11], je ten, že nezáleží na momentu roztavení vzorků po odebrání z půdy a testu vlhkosti, protože vzorky z bakalářské práce byly měřeny až na konci experimentu, zatímco současné vzorky byly měřeny vždy do týdne po odběru a přesto byly naměřeny velmi podobné hodnoty.

Při porovnání naměřených teplot získaných pomocí metody DSC s teplotami referenčních vzorků, bylo pozorováno, že u vzorků vystavených půdním podmínkám a testu vlhkosti krátkodobě (1 až 5 měsíců) nebyla zaznamenána žádná výrazná změna teploty prvního tání, druhého tání ani teploty krystalizace. Zaznamenaný průběh teplot úplně neodpovídá naměřeným hodnotám z bakalářské práce [11], kde byl naopak pozorován pokles teplot prvního a druhého tání a nárůst teploty krystalizace oproti referenčním hodnotám. Tento rozdíl by mohl být způsoben tím, že referenční vzorek z bakalářské práce byl měřen DSC analýzou společně se všemi ostatními vzorky až na konci experimentu (po 6 měsících) a měl tím pádem čas zestárnout. Referenční vzorek měřený pro účely diplomové práce byl naopak analyzován již po měsíci od roztavení a neměl tak dlouhý čas na zestárnutí. Tuto domněnku potvrzují naměřené teploty u vzorků, vystavených dlouhodobě půdním podmínkám a testu (20, 26, 28, 29 a 30 měsíců), které dosahovaly podobných hodnot v porovnání se vzorky krátkodobými.

U všech vzorků měřených FTIR analýzou byly na vyhodnocených spektrech zaznamenány vrcholy, v oblastech $1766 - 1755 \text{ cm}^{-1}$, 1728 cm^{-1} , 1720 cm^{-1} a $1700 - 1600 \text{ cm}^{-1}$, které autoři studie [49] připsali těmto skupinám: γ -lakton/ester, aldehydové, methylketonové a karboxylové skupině v daném pořadí. Badatelé uvedli, že vrcholy jsou způsobené oxidací u vzorků, které neobsahovaly žádné antioxidanty. Již v bakalářské práci [11] bylo zjištěno, že zmíněné vrcholy vznikají několik minut po tavení vzorků a lze je detekovat pomocí FTIR analýzy. FTIR spektra na druhou stranu neprokázala tvorbu karbonylových skupin $\text{C}=\text{O}$ zobrazujících se jako vrcholy v oblastech $1710 - 1730 \text{ cm}^{-1}$, vlivem terciárního vodíku v hlavním řetězci isotaktického polybutenu-1, který je náchylný k oxidaci. Nicméně nelze potvrdit, jestli vzorky podlely oxidaci, jelikož mnoho IR přístrojů není schopno zaostřit na horních 5 – 10 nm, kde začíná oxidace polymerů. [47]

Z naměřených výsledků lze v závěru říct, že u zkoumaného materiálu PB 0110M v rámci celého objemu nedošlo k žádným významným změnám, jediné změny byly zaznamenány RTG analýzou na povrchu materiálu v podobě nárůstu podílu krystalinity. Pozorované snížení poločasu fázového přechodu II \rightarrow I by mohlo být způsobeno vlivem snazšího segmentálního pohybu řetězců isotaktického polybutenu-1, pro potvrzení této hypotézy by bylo zapotřebí dalšího experimentu s využitím dielektrické spektroskopie.

ZÁVĚR

V teoretické části diplomové práce byly popsány jednotlivé druhy degradačních procesů, které mohou probíhat u polymerních materiálů. Dále byly popsány různé typy faktorů okolí, které se mohou podílet na procesu degradace a urychlit tak degradační procesy. V další části bylo popsáno rozdělení polymerních materiálů z hlediska původní zdrojů, ze kterých byly různé polymery vyrobeny, a z pohledu jejich rozložitelnosti. Poslední část se věnovala isotaktickému polybutenu-1, který spadá do skupiny polyolefinů a je schopen se nacházet v několika krystalických modifikacích, taky byly popsány jeho vlastnosti, možnosti zpracování a aplikace.

Cílem diplomové práce bylo vystavení vzorků isotaktického polybutenu-1 půdním vlivům a testu vlhkosti. Další částí experimentu bylo pozorování povrchových změn vzorků odebraných z půdy a měření jednotlivých vzorků z půdy a testu vlhkosti pomocí metod: fluorescenční mikroskopie (FM), rentgenové analýzy (RTG), diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) a infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR).

Na základě naměřených a zpracovaných dat byly vytvořeny tabulky a grafy, které sloužily k porovnání hodnot jednotlivých vzorků s hodnotami referenčních vzorků. V diskuzi diplomové práce bylo provedeno porovnání naměřených dat s výsledky naměřenými v bakalářské práci a s výsledky jiných studií publikovaných v odborné literatuře.

Pomocí fluorescenční mikroskopie byla pomocí snímků zaznamenána aktivita mikroorganismů na povrchu materiálu PB 0110M. Bylo pozorováno, že s prodlužujícím se časem expozice dochází k poklesu četnosti mikroorganismů. Po pátém měsíci v půdě byla aktivita minimální. Pro srovnání byly do půdního reaktoru vloženy vzorky LDPE, které byly vystaveny stejným půdním podmínkám po stejnou dobu jako vzorky PB 0110M. Podle získaných snímků byl na povrchu vzorků LDPE zaznamenán opačný průběh. U vzorků PB 0110M vystavených půdním podmínkám dlouhodobě (20, 26, 28, 29 a 30 měsíců) byla pozorována téměř nulová přítomnost mikroorganismů na povrchu materiálu. Z vizuálního hlediska nebyla na žádném vzorku PB 0110M a LDPE evidována změna barvy, tvorba trhlin nebo děr způsobených vlivem mikroorganismů, taky nedošlo k fragmentaci vzorků. Pro kontrolu přítomnosti mikroorganismů v půdě byla u obou půdních reaktorů provedena zkouška zahrabávání bavlny. Bylo pozorováno, že po 90 dnech od zahrabání se ústřížek bavlny u každého reaktoru nenacházel v původním stavu a byl kompletně pokryt plísní. Při dalším odběru již kousky bavlny nebyly nalezeny. Ze získaných výsledků byla potvrzena

biologická aktivita a půda byla v případě obou reaktorů vhodná pro konání biodegradačních testů.

Pomocí RTG analýzy byly vzorky odebrané z půdy a testu vlhkosti nejprve změřeny bez roztavení v odrazovém režimu. Z naměřených dat byl pozorován u krátkodobých vzorků (1 až 5 měsíc) nárůst podílu krystalinity v prvních čtyřech odběrech. U dlouhodobých vzorků (20, 26, 28, 29 a 30 měsíc) byl naopak pozorován pokles podílu krystalinity ve srovnání s referenční hodnotou. Následně byly vzorky roztaveny a opět měřeny RTG analýzou v odrazovém režimu každých 24 hodin od krystalizace po dobu 4 dní za účelem stanovení poločas fázového přechodu II \rightarrow I. Při srovnání získaných dat bylo pozorováno, že u převážné většiny vzorků z půdy a vlhkosti, z krátkodobého i dlouhodobého hlediska, došlo ke snížení poločasu fázového přechodu II \rightarrow I v porovnání s referenčními hodnotami.

Z naměřených dat získaných pomocí DSC analýzy bylo zjištěno, že u vzorků vystavených krátkodobě (1 až 5 měsíc) půdním vlivům a testu vlhkosti nebyly zaznamenány žádné výrazné změny teplot prvního a druhého tání ani teploty krystalizace. Podobná data byla získána rovněž u vzorků vystavených dlouhodobě (20, 26, 28, 29 a 30 měsíc) půdním podmínkám a testu vlhkosti.

Z naměřených spekter získaných FTIR analýzou byly pozorovány vrcholy v oblastech 905 cm^{-1} a 925 cm^{-1} vibrace způsobené vazbami CH_2 a CH_3 , které jsou charakteristické pro fázi II a fázi I. Zároveň bylo zaznamenáno, že vibrace v oblasti 925 cm^{-1} , která odpovídá fázi I narůstá s přibývajícím časem. Taky bylo zaznamenáno, že pravděpodobně nedošlo k tvorbě karbonylových skupin, které se zobrazují jako vibrace v oblastech $1710 - 1730\text{ cm}^{-1}$, které vznikají vlivem oxidace vzorku.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] KUTZ, Myer, 2018. Handbook of Environmental Degradation of Materials. Online. 3rd ed. Elsevier. ISBN 9780323524735. [cit. 2024-02-28].
- [2] SAZALI, N.; IBRAHIM, H.; JAMALUDIN, A.S.; MOHAMED, M.A.; SALLEH, W.N.W. et al., 2020. Degradation and stability of polymer: A mini review. Online. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. Roč. 788, č. 1. ISSN 1757899X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/788/1/012048>. [cit. 2024-02-27].
- [3] THOMAS, Sabu a IZDEBSKA, Joanna, 2016. Printing on Polymers - Fundamentals and Applications. Online. Elsevier. ISBN 9780323375009. [cit. 2024-02-28].
- [4] NIAOUNAKIS, Michael, 2015. Biopolymers: Applications and Trends. Online. Elsevier. ISBN 978-0-323-35399-1. [cit. 2024-02-27].
- [5] LI, Kaiyue; TIAN, Shangjin a ZHAO, Yicheng, 2021. Polymer Degradation and Degradable Polymer Designing. Online. 2021 3rd International Academic Exchange Conference on Science and Technology Innovation (IAECST), Science and Technology Innovation (IAECST), 2021 3rd International Academic Exchange Conference on. S. 1217-1222. ISBN 9781665402675. ISSN edsee.IEEEConferenc. Dostupné z: <https://doi.org/10.1109/IAECST54258.2021.9695776>. [cit. 2024-02-27].
- [6] NICHOLSON, John W., 2017. Chemistry of Polymers. Online. 5th ed. Royal Society of Chemistry (RSC). ISBN 978-1-5231-2148-9. [cit. 2024-02-28].
- [7] MCKEEN, Laurence W., 2019. Effect of UV Light and Weather on Plastics and Elastomers. Online. 4th ed. Elsevier. ISBN 9780128172711. [cit. 2024-02-28].
- [8] YOUSIF, Emad a HADDAD, Raghad, 2013. Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: review. Online. SpringerPlus. Roč. 2, č. 1, s. 1-32. ISSN 21931801. Dostupné z: <https://doi.org/10.1186/2193-1801-2-398>. [cit. 2024-02-27].

- [9] PEACOCK, Andrew J. a CALHOUN, Allison, 2006. Polymer Chemistry - Properties and Applications. Online. Hanser Publishers. ISBN 9781613443002. [cit. 2024-02-28].
- [10] KOLTZENBURG, Sebastian; MASKOS, Michael; NUYKEN, Oskar; HUGHES, Karl; MÜLHAUPT, Rolf et al., 2017. Polymer Chemistry. Online. Springer. ISBN 9783662492772. [cit. 2024-02-28].
- [11] SMETANA, Adam, 2022. Vliv biodegradace na fázový přechod II - I isotaktického polybutenu - 1. Online, Bakalářská práce. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Dostupné z: https://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/51093/smetana_2022_dp.pdf?sequence=-1&isAllowed=y. [cit. 2024-02-27].
- [12] AWAJA, F.; TRIPATHI, M.; PUGNO, N.; ZHANG, S. a NIKIFOROV, A., 2016. Cracks, microcracks and fracture in polymer structures: Formation, detection, autonomic repair. Online. Progress in Materials Science. Roč. 83, s. 536 - 573. ISSN 00796425. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.07.007>. [cit. 2024-02-27].
- [13] ZHANG, Fan; ZHAO, Yuting; WANG, Dandan; YAN, Mengqin; ZHANG, Jing et al., 2021. Current technologies for plastic waste treatment: A review. Online. JOURNAL OF CLEANER PRODUCTION. Č. 282, s. 124523-124551. ISSN 09596526. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124523>. [cit. 2024-02-27].
- [14] YANG, J.; YANG, Y.; JIANG, L.; WU, W.-M. a ZHAO, J., 2014. Evidence of polyethylene biodegradation by bacterial strains from the guts of plastic-eating waxworms. Online. Environmental Science and Technology. Roč. 48, č. 23, s. 13776 - 13784. ISSN 15205851. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/es504038a>. [cit. 2024-02-27].
- [15] YANG, Y.; YANG, J.; GAO, L.; JIANG, L.; SONG, Y. et al., 2015. Biodegradation and Mineralization of Polystyrene by Plastic-Eating Mealworms: Part 1. Chemical and Physical Characterization and Isotopic Tests. Online. Environmental Science and Technology. Roč. 49, č. 20, s. 12080 - 12086.

- ISSN 15205851. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02661>. [cit. 2024-02-27].
- [16] BRANDON, A.M.; YANG, S.-S.; ZHOU, J.; WU, W.-M.; CRIDDLE, C.S. et al., 2018. Biodegradation of Polyethylene and Plastic Mixtures in Mealworms (Larvae of *Tenebrio molitor*) and Effects on the Gut Microbiome. Online. *Environmental Science and Technology*. Roč. 52, č. 11, s. 6526 - 6533. ISSN 15205851. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b02301>. [cit. 2024-02-27].
- [17] PENG, B.-Y.; SU, Y.; CHEN, Z.; CHEN, J.; ZHOU, X. et al., 2019. Biodegradation of Polystyrene by Dark (*Tenebrio obscurus*) and Yellow (*Tenebrio molitor*) Mealworms (Coleoptera: Tenebrionidae). Online. *Environmental Science and Technology*. Roč. 53, č. 9, s. 5256 - 5265. ISSN 15205851. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b06963>. [cit. 2024-02-27].
- [18] HAIDER, Tobias P.; VOELKER, Carolin; KRAMM, Johanna; LANDFESTER, Katharina a WURM, Frederik R., 2019. Plastics of the Future? The Impact of Biodegradable Polymers on the Environment and on Society. Online. *ANGEWANDTE CHEMIE-INTERNATIONAL EDITION*. Roč. 58, č. 1, s. 50-62. ISSN 14337851. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/anie.201805766>. [cit. 2024-02-27].
- [19] MOHARIR, Rucha V. a KUMAR, Sunil, 2019. Challenges associated with plastic waste disposal and allied microbial routes for its effective degradation: A comprehensive review. Online. *JOURNAL OF CLEANER PRODUCTION*. Roč. 208, s. 65-76. ISSN 09596526. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.059>. [cit. 2024-02-27].
- [20] GAO, R. a SUN, C., 2021. A marine bacterial community capable of degrading poly(ethylene terephthalate) and polyethylene. Online. *Journal of Hazardous Materials*. Roč. 416. ISSN 18733336. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125928>. [cit. 2024-02-27].
- [21] SAEED, Saira; IQBAL, Atia a DEEBA, Farah, 2022. Biodegradation study of Polyethylene and PVC using naturally occurring plastic degrading microbes. Online. *Archives of Microbiology*. Roč. 204, č. 8. ISSN 03028933. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s00203-022-03081-8>. [cit. 2024-02-27].

- [22] KIM, H.-W.; KIM, Y.-B.; YUN, C.-H.; YEOM, S.-J.; JO, J.H. et al., 2021. Biodegradation of polystyrene by bacteria from the soil in common environments. Online. Journal of Hazardous Materials. Roč. 416. ISSN 18733336. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126239>. [cit. 2024-02-27].
- [23] EHRENSTEIN, Gottfried W. a PONGRATZ, Sonja, 2013. Resistance and Stability of Polymers. Online. Hanser Publishers. ISBN 9783446437098. [cit. 2024-02-28].
- [24] WYPYCH GEORGE, 2013. Handbook of Material Weathering. Online. 6th ed. ChemTec Publishing. ISBN 9781523113552. Dostupné z: <https://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=edsknv&an=edsknv.kpHMWE0034&scope=site>. [cit. 2024-02-28].
- [25] DUCHÁČEK, Vratislav, 2006. Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT. ISBN 80-708-0617-6.
- [26] What are Cracked Tires? Causes, Fixes, Prevention, 2023. Online. In: Vehicle Lab. Dostupné z: <https://www.thevehiclelab.com/cracked-tires/>. [cit. 2024-02-28].
- [27] FALKIEWICZ-DULIK, Michalina; JANDA, Katarzyna a WYPYCH, George, 2015. Handbook of Biodegradation, Biodeterioration, and Biostabilization. Online. 2nd ed. ChemTec Publishing. ISBN 9781680154771. [cit. 2024-02-28].
- [28] SHARMA, Manjari, 2021. Biodegradable Polymers Materials and their Structures. Online. London: CRC Press. ISBN 9781003171591. [cit. 2024-03-04].
- [29] What is polybutylene succinate? Structure, biodegradability, and applications. Online. EuroPlas. Dostupné z: <https://europlas.com.vn/en-US/blog-1/what-is-polybutylene-succinate-structure-biodegradability-and-applications>. [cit. 2024-03-04].
- [30] TOLINSKI, Michael, 2015. Additives for Polyolefins - Getting the Most Out of Polypropylene, Polyethylene and TPO. Online. 2nd ed. Elsevier. ISBN 9780323371773. [cit. 2024-02-28].
- [31] BAUR, Erwin; OSSWALD, Tim A. a RUDOLPH, Natalie, 2019. Plastics Handbook - The Resource for Plastics Engineers. Online. 5th ed. Hanser Publishers. ISBN 9781523121038. [cit. 2024-02-28].

- [32] History | Polybutene Piping Systems (PB-1). Online. Polybutene Piping Systems Association. Dostupné z: <https://www.pbpsa.com/history>. [cit. 2024-02-28].
- [33] Polybutene-1 (PB-1). Online. British Plastics Federation. Dostupné z: <https://www.bpf.co.uk/plastipedia/polymers/Polybutene1.aspx>. [cit. 2024-02-28].
- [34] KASZONYIOVA, M.; RYBNIKAR, F. a GEIL, P.H., 2005. Polymorphism of isotactic poly(butene-1). Online. Journal of Macromolecular Science - Physics. Roč. 44 B, č. 3, s. 377 - 396. ISSN 00222348. Dostupné z: <https://doi.org/10.1081/MB-200057353>. [cit. 2024-02-28].
- [35] KASZONYIOVÁ, M. a RYBNIKÁŘ, F., 2018. The Three Processes of Phase II–I Transformation of Isotactic Polybutene-1. Online. Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics. Roč. 57, č. 4, s. 278 - 286. ISSN 1525609X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/00222348.2018.1459131>. [cit. 2024-02-28].
- [36] KASZONYIOVÁ, M. a RYBNIKÁŘ, F., 2019. The Effect of Some Physical Factors on the II → I Phase Transition of Isotactic Polybutene-1. Online. Journal of Macromolecular Science: Physics. Roč. 58, č. 10, s. 689-721. ISSN 00222348. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/00222348.2019.1642549>. [cit. 2024-02-28].
- [37] Toppyl PB 0110M. Online. LyondellBasell. Dostupné z: <https://www.lyondellbasell.com/en/polymers/p/Toppyl-PB-0110M/233fe77c-aff4-4b05-bff5-b44e00d965b8>. [cit. 2024-03-18].
- [38] Polyethylene BRALEN RB 2-62, 2015. Online. Slovnaft. Dostupné z: https://slovnaft.sk/images/slovnaft/pdf/drive_with_us/polymers/ldpe_low_density_polyethylene/RB_2-62_en.pdf. [cit. 2024-04-24].
- [39] RIZZARELLI, P.; PUGLISI, C. a MONTAUDO, G., 2004. Soil burial and enzymatic degradation in solution of aliphatic co-polyesters. Online. Polymer Degradation and Stability. Roč. 85, č. 2, s. 855 - 863. ISSN 01413910. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.03.022>. [cit. 2024-03-18].
- [40] Introduction to Fluorescence Microscopy. Online. Nikon's MicroscopyU - The source for microscopy education. Dostupné z: <https://www.microscopyu.com/techniques/fluorescence/introduction-to-fluorescence-microscopy>. [cit. 2024-03-18].

- [41] XINYI, Wang a YUNYAN, Lai, 2021. Three basic types of fluorescence microscopy and recent improvement. Online. E3S Web of Conferences. Roč. 290, s. 01031-1031. ISSN 22671242. Dostupné z: <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202129001031>. [cit. 2024-03-18].
- [42] X-ray diffraction (XRD). Online. Anton Paar. Dostupné z: <https://wiki.anton-paar.com/cz-cs/rentgenova-difrakce-xrd/#introduction-x-ray-diffraction-xrd>. [cit. 2024-04-24].
- [43] BAG, Dibyendu S., 2013. Principles of Polymers : An Advanced Book. Online. Nova Science Publishers. ISBN 9781620814086. [cit. 2024-03-14].
- [44] Zeslabená úplná reflektance (ATR). Online. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. Dostupné z: <https://old.vscht.cz/lms/Zverze/IR/Atr.htm>. [cit. 2024-04-24].
- [45] SHAO, H.; LI, L.; WANG, Z.; HE, A. a HUANG, B., 2012. The study on crystal-crystal transformation of isotactic poly(1-butene)/poly(1-butene-co-propylene) in-reactor alloy by FTIR. Online. Materials Letters. Roč. 73, s. 24 – 27. ISSN 0167577X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.01.005>. [cit. 2024-05-06].
- [46] MOHANAN, Nisha a MONTAZER, Zahra, 2020. Microbial and Enzymatic Degradation of Synthetic Plastics. Online. Frontiers in Microbiology. Roč. 11. ISSN 1664302X. Dostupné z: <https://doi.org/10.3389/fmicb.2020.580709>. [cit. 2024-05-08].
- [47] KASZONYIOVÁ, M.; RYBNIKÁŘ, F.; LAPČÍK, L. a VILČÁKOVÁ, J., 2021. The effect of long-term natural aging on the iPB-1 structure and the II – I phase transformation rate. Online. Polymer Degradation and Stability. Roč. 183. ISSN 01413910. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109437>. [cit. 2023-11-04].
- [48] KASZONYIOVA, M. a RYBNIKÁŘ, F., 2019. Influence of the Environment on the Phase II - I Transformation of Isotactic Polybutene - 1. Online. Journal of Macromolecular Science Part B-Physics. Roč. 58, č. 2, s. 248 -262. ISSN 0022-2348. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/00222348.2019.1574424>. [cit. 2024-05-08].

- [49] SHAO, Huafeng; WANG, Shulei; JIANG, Dongxu a HE, Aihua, 2016. Effect of Antioxidant System on Aging Properties of Poly(1-butene) and the Aging Mechanism. Online. Journal of Macromolecular Science: Physics. Roč. 55, č. 7, s. 643-651. ISSN 00222348. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/00222348.2016.1186526>. [cit. 2024-05-08].

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

T_g	Teplota skelného přechodu	[°C]
T_m	Teplota tání	[°C]
T_{m1}	Teplota prvního tání	[°C]
T_{m2}	Teplota druhého tání	[°C]
T_c	Teplota krystalizace	[°C]
X_I	Podíl fáze I	[%]
X_{II}	Podíl fáze II	[%]
K	Podíl krystalické fáze	[%]
r	Poločas fázové transformace	[h]
IP	Indukční perioda	[h]
PP	Polypropylen	
PE	Polyethylen	
$LLDPE$	Lineární nízkohustotní polyethylen	
$LDPE$	Nízkohustotní polyethylen	
$HDPE$	Vysokohustotní polyethylen	
PET	Polyethyltereftalát	
PS	Polystyren	
PVC	Polyvinylchlorid	
PC	Polykarbonát	
PA	Polyamid	
PBT	Polybutylen-tereftalát	
ABS	Akrylonitrilbutadienstyren	
PBS	Polybutylen sukcinát	
PVA	Polyvinylalkohol	
PLA	Kyselina polyléčná	

iPB-1 Isotaktický polybuten-1

DSC Diferenciální skenovací kalorimetrie

DMTA Dynamická mechanická termická analýza

TGA Termogravimetrická analýza

SEM Skenovací elektronová mikroskopie

FTIR Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

ART Zeslabená totální odrazivost

UV Ultrafialové světlo

CO₂ Oxid uhličitý

H₂O Voda

CH₄ Methan

H Vodík

C Uhlík

MgSO₄ Síran hořečnatý

g Gram

mg Miligram

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Vznik korozivních trhlin pod napětím na povrchu polybutenové trubky vlivem agresivního chemického prostředí a za současného působení mechanického namáhání. [12]	18
Obrázek 2 Žlutí mouční červi pojídající lehčený PS. [15]	20
Obrázek 3 Zjednodušené schéma procesu biodegradace za pomoci mikroorganismů. [13]	22
Obrázek 4 Fotografie vzorků s aditivou před a po 7 dnech inkubace. [20]	23
Obrázek 5 Fotografie vzorků bez aditiv před a po 4 týdnech inkubace. [20]	24
Obrázek 6 Snímky povrchu PS filmů zaznamenaných pomocí FE-SEM. [22]	25
Obrázek 7 Tvorba trhlin na povrchu pneumatiky vlivem působení ozonu. [26]	29
Obrázek 8 Chemický vzorec iPB-1. [31]	36
Obrázek 9 Schématické zobrazení vztahů mezi jednotlivými fázemi iPB-1. [34]	38
Obrázek 10 Schématické zobrazení jednotlivých vrstev půdního reaktoru. [11]	46
Obrázek 11 Schématické zobrazení principu fluorescenční mikroskopie. [41]	48
Obrázek 12 A) Fluorescenční mikroskop Olympus BX53F (Japonsko), B) Detail připraveného vzorku umístěného na pracovní ploše mikroskopu.	49
Obrázek 13 Rentgenový difraktometr XRDynamic 500 (Anton Paar s.r.o, Česká republika).	50
Obrázek 14 Rentgenové difrakční skeny fází iPB-1. [35]	51
Obrázek 15 Diferenciální skenovací kalorimetr DSC1 (Mettler Toledo, Švýcarsko).	53
Obrázek 16 Graf použitého teplotního programu pro termickou analýzu.	54
Obrázek 17 A) Zařízení FTIR Nicolet Avatar 320 (Thermo Scientific, USA), B) Detail upnutí vzorku na pracovní desku spektrometru pomocí adaptéru.	55
Obrázek 18 Snímky vzorku PB 0110M na fluorescenčním mikroskopu po 1. měsíci od zahrabání (Zvětšeno 20x).	57
Obrázek 19 Snímky vzorku PB 0110M na fluorescenčním mikroskopu po 2. měsíci od zahrabání (Zvětšeno 20x).	57
Obrázek 20 Snímky vzorku PB 0110M na fluorescenčním mikroskopu po 3. měsíci od zahrabání (Zvětšeno 20x).	58
Obrázek 21 Snímky vzorku PB 0110M na fluorescenčním mikroskopu po 4. měsíci od zahrabání (Zvětšeno 20x).	58
Obrázek 22 Snímky vzorku PB 0110M na fluorescenčním mikroskopu po 5. měsíci od zahrabání (Zvětšeno 20x).	58
Obrázek 23 Snímky vzorku LDPE na fluorescenčním mikroskopu po 1. měsíci od zahrabání (Zvětšeno 20x).	59
Obrázek 24 Snímky vzorku LDPE na fluorescenčním mikroskopu po 2. měsíci od zahrabání (Zvětšeno 20x).	59
Obrázek 25 Snímky vzorku LDPE na fluorescenčním mikroskopu po 3. měsíci od zahrabání (Zvětšeno 20x).	60

Obrázek 26 Snímky vzorku LDPE na fluorescenčním mikroskopu po 4. měsíci od zahrabání (Zvětšeno 20x).	60
Obrázek 27 Snímky vzorku LDPE na fluorescenčním mikroskopu po 5. měsíci od zahrabání (Zvětšeno 20x).	60
Obrázek 28 Snímky vzorku PB 0110M na fluorescenčním mikroskopu po 20. měsících od zahrabání (Zvětšeno 20x).....	61
Obrázek 29 Snímky vzorku PB 0110M na fluorescenčním mikroskopu po 26. měsících od zahrabání (Zvětšeno 20x).....	61
Obrázek 30 Snímky vzorku PB 0110M na fluorescenčním mikroskopu po 28. měsících od zahrabání (Zvětšeno 20x).....	62
Obrázek 31 Snímky vzorku PB 0110M na fluorescenčním mikroskopu po 29. měsících od zahrabání (Zvětšeno 20x).....	62
Obrázek 32 Snímky vzorku PB 0110M na fluorescenčním mikroskopu po 30. měsících od zahrabání (Zvětšeno 20x).....	62
Obrázek 33 Snímky bavlny z půdního reaktoru č.1 po 0, 13, 40, 61 a 90 dnech od zahrabání do půdy.	63
Obrázek 34 Snímky bavlny z půdního reaktoru č.2 po 0, 13, 40, 61 a 90 dnech od zahrabání do půdy.	64
Obrázek 35 Graf referenční vzorku PB 0110M sloužící pro určení indukční periody (IP) a poločasu fázové přechodu (τ).....	69
Obrázek 36 Graf vyhodnoceného referenčního vzorku PB 0110M v programu STARe Evaluation Software.....	74
Obrázek 37 Naměřená FTIR spektra vzorků PB 0110M z půdního reaktoru č.1.....	77
Obrázek 38 Naměřená FTIR spektra vzorků PB 0110M z testu vlhkosti (1 až 5. měsíc)...	78
Obrázek 39 Naměřená FTIR spektra vzorků PB 0110M z půdního reaktoru č.2.....	78
Obrázek 40 Naměřená FTIR spektra vzorků PB 0110M z testu vlhkosti (20, 26, 28, 29 a 30. měsíc).....	79

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Základní chemické a fyzikální vlastnosti použitého kompostu.	43
Tabulka 2 Hodnoty naměřených vlhkostí kompostu u půdního reaktoru č.1.	44
Tabulka 3 Hodnoty naměřených vlhkostí kompostu u půdního reaktoru č.2.	44
Tabulka 4 Základní chemické a fyzikální vlastnosti použitého perlitu.	45
Tabulka 5 Naměřené hodnoty vzorků PB 0110M z půdního reaktoru č.1.	65
Tabulka 6 Naměřené hodnoty vzorků PB 0110M z testu vlhkosti (1 až 5. měsíc).	66
Tabulka 7 Naměřené hodnoty vzorků PB 0110M z půdního reaktoru č.2.	67
Tabulka 8 Naměřené hodnoty vzorků PB 0110M z testu vlhkosti (20, 26, 28, 29 a 30. měsíc).	68
Tabulka 9 Vliv půdních podmínek na fázový přechod II → I, vzorků PB 0110M z půdního reaktoru č.1.	69
Tabulka 10 Vliv půdních podmínek na fázový přechod II → I, vzorků PB 0110M z testu vlhkosti (1 až 5. měsíc).	70
Tabulka 11 Vliv půdních podmínek na fázový přechod II → I, vzorků PB 0110M z půdního reaktoru č.2.	71
Tabulka 12 Vliv půdních podmínek na fázový přechod II → I, vzorků PB 0110M z testu vlhkosti (20, 26, 28, 29 a 30. měsíc).	72
Tabulka 13 Naměřené teploty vzorků PB 0110M z půdního reaktoru č.1 pomocí DSC analýzy.	74
Tabulka 14 Naměřené teploty vzorků PB 0110M z testu vlhkosti (1 až 5. měsíc) pomocí DSC analýzy.	75
Tabulka 15 Naměřené teploty vzorků PB 0110M z půdního reaktoru č.2.	75
Tabulka 16 Naměřené teploty vzorků PB 0110M z testu vlhkosti (20, 26, 28, 29 a 30. měsíc) pomocí DSC analýzy.	76

