

Modifikace biokompozitních systémů na bázi polylaktidu za účelem rozšíření jejich aplikačního potenciálu

Ing. Jaroslav Císař, Ph.D.

Teze disertační práce



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Centrum polymerních systémů

Teze disertační práce

Modifikace biokompozitních systémů na bázi polylaktidu za účelem rozšíření jejich aplikačního potenciálu

**Modification of polylactide-based biocomposite systems to expand
their application potential**

Autor: **Ing. Jaroslav Císař, Ph.D.**

Studijní program: P0711D130023 Biomateriály a biokompozity

Školitel: prof. Ing. Vladimír Sedlařík, Ph.D.

Oponenti: prof. Ing. Adriána Kovalčík, Ph.D.
prof. Ing. Václav Švorčík, DrSc.

Zlín, srpen 2025

© Jaroslav Císař

Vydala **Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně** v edici **Doctoral Thesis Summary**.
Publikace byla vydána v roce 2025.

Klíčová slova: biopolymery, kyselina polymléčná, polylaktid, biodegradabilní polymer, recyklace, hodnocení životního cyklu

Key words: biopolymers, poly(lactic acid), polylactide, biodegradable polymer, recycling, life cycle assessment – LCA

Plná verze disertační práce je dostupná v Knihovně UTB ve Zlíně.

ISBN 978-80-7678-365-2

OBSAH

TEORETICKÁ ČÁST

ÚVOD	8
1. Ekologicky šetrné polymery	10
2. Ekologicky šetrné technologie	10
2.1 Akcelerace technologických změn	10
2.2 Rozvoj vyspělých technologií a plastů se zvýšenou užitnou hodnotou ..	10
2.3 Recyklace	11
3. Kyselina polymléčná a polylaktid PLA	11
3.1 Modifikace PLA – aditiva a procesní přísady	12
4. Využití bioplastů v praxi	12
5. Recyklace/degradace	13
5.1 Mechanická, chemická a biologická recyklace	14
6. Zušlechťování recyklovaných biodegradabilních plastů	19
7. Hodnocení životního cyklu bio-degradabilních plastů	19
7.1 Cirkulární ekonomika	19
7.2 Enviromentální aspekty výroby bioplastů	20
8. Shrnutí	20

CÍL PRÁCE	22
------------------------	-----------

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST I	23
------------------------------------	-----------

Modifikace biokompozitních systémů na bázi polylaktidu za účelem rozšíření jejich aplikačního potenciálu.

1. Materiály, technologické operace a metody	23
2. Výsledky a diskuse	27
3. Závěr první části	31

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST II	33
-------------------------------------	-----------

Studium vlivu hydrolytické degradace a teploty na strukturní vlastnosti PLA a PLA kompozitů při expozici ve vodném prostředí

v delším časovém období.

VÝSLEDKY A DISKUSE	34
<i>Biodegradace – kompostování</i>	
1. Materiály, technologické operace a metody	35
2. Diskuse k výsledkům – exponované vzorky	35
3. Závěr druhé části	46
CELKOVÉ ZÁVĚREČNÉ ZHODNOCENÍ	47
PŘÍNOS PRO VĚDU A PRAXI	48
REFERENCE	50
SEZNAM OBRÁZKŮ	58
SEZNAM TABULEK	60
PŘEHLED ZKRATEK	61
CURRICULUM VITAE	62

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval všem, bez jejichž podpory bych nedospěl až do tohoto cíle.

Na prvním místě patří poděkování mému školiteli, profesoru Ing. Vladimíru Sedlaříkovi, Ph.D., který pro mě vybral téma doktorské práce, jež mě velice oslovilo, jak z hlediska teoretického významu, tak i praktické aplikace. V průběhu řešení byl mi nápomocen s cennými radami a připomínkami, které jsem měl možnost zpracovat do své práce. Velice si toho vážím.

Také bych rád poděkoval profesorce Ing. Zdeňce Kolské, Ph.D. a profesoru Ing. Václavu Švorčíkovi, DrSc., kteří mě velice podpořili v průběhu mého nelehkého životního údobí a přesvědčili mě dále pokračovat a práci dokončit. Mají moji velkou úctu. Jsem rád, že je mohu považovat za své milé kamarády.

Velkou oporou během studia a práce byla pro mě moje rodina. Optimismus a sílu jsem čerpal od syna Václava a jeho manželky Sylvinky, kteří organizovali poznávací a kulturní akce a kteří se mě snažili přivést i na jiné myšlenky, než je jenom sezení nad řešením úkolů.

A zvláštní poděkování patří mojí manželce Olince, která i přes vážné zdravotní problémy měla se mnou velkou trpělivost a se kterou jsem mohl po večerech a víkendech prodiskutovávat své myšlenky a způsoby řešení úkolů. Zato jí moc děkuji a jsem jí velice vděčný.

Závěrem bych rád taky poděkoval svým mladším kolegyním a kolegům za cenné rady a zkušenosti a za příjemnou atmosféru na pracovišti a v laboratořích.

Vážím si také možnosti pracovat a získávat cenné vědomosti a dovednosti na pracovištích Centra polymerních systémů UTB ve Zlíně.

ABSTRAKT – (RESUMÉ)

Tato práce je zaměřena na zhodnocení současného stavu v oblasti používání ekologicky šetrných polymerních materiálů na bázi obnovitelných zdrojů. Hlavní pozornost je věnována polymernímu materiálu kyselině polymléčné (PLA), která se jeví jako perspektivní materiál, mající potenciál nahradit stávající komoditní polymery na bázi ropy.

Na základě provedené literární rešerše byly identifikovány dvě oblasti pro rozšíření znalostí dané problematiky u PLA:

1. zlepšení tepelné stability polymerního materiálu
2. sledování průběhu hydrolyzy na změnu struktury polymerního materiálu

PLA materiál byl vybrán ke studiu díky své dostupnosti, flexibilitě při výrobě různých polymerních produktů a jako náhrada za stávající nebiodegradovatelné plastové materiály na ropné bázi. Jsou diskutovány její modifikace, které mají zlepšit některé z jejich špatných vlastností a jsou zmíněny i její přínosné aplikace v řadě oborů. Ze studie vyplývá, že je třeba mimo jiné zlepšit její tepelné vlastnosti a lépe porozumět jejímu degradačnímu chování. Velká pozornost je věnována také nutnosti její recyklace.

Poznatky z řešení dané problematiky napomohou ke zlepšení uživatelských vlastností PLA materiálu a také k rozšíření jeho použitelnosti, vzhledem k tomu, že bioplasty jsou jedním z nejnovějších materiálů. Významné jsou i doplňující informace o průběhu strukturních změn v materiálu během procesu hydrolytické degradace, které přispějí k doplnění poznatků o průběhu biodegradace materiálu při kompostování.

ABSTRACT

This thesis focuses on the evaluation of the current state in the field of the use of environmentally friendly polymeric materials based on renewable resources. The main focus is on the polymeric material polylactic acid (PLA), which appears to be a promising material with the potential to replace existing petroleum-based commodity polymers.

Based on the literature review conducted, two areas have been identified to enhance PLA knowledge on this issue:

1. Improving the thermal stability of the polymer material
2. Monitoring the hydrolysis process on the change of the polymer material structure

PLA material was selected for study because of its availability, flexibility in the manufacture of various polymer products, and as a replacement for existing non-biodegradable petroleum-based plastics. Its modifications to improve some of its poor properties are discussed, and its beneficial applications in a number of fields are also mentioned. The study shows that, among other things, it is necessary to improve its thermal properties and to better understand its degradation behavior. The need for recycling is also receiving much attention.

The knowledge gained from the solution of the given problem will help to improve the user properties of the PLA material and also expand its applicability, as bioplastics are one of the most innovative materials. Additional information on the process of structural changes in the material during the hydrolytic degradation process is also important and will contribute to the knowledge of the process of biodegradation of the material during composting.

TEORETICKÁ ČÁST

ÚVOD

„Uprostřed každého problému se nachází příležitost.“

Albert Einstein

Plasty jsou v dnešní době neodmyslitelnou součástí našeho života a světa kolem nás. Je to dáno jejich užitnými vlastnostmi, snadnou zpracovatelností a relativně nízkými výrobními náklady.

Výroba plastů v primární formě je spolu s petrochemií nedílnou součástí chemického průmyslu, který zaznamenává nebývalé změny z hlediska surovinové báze, udržitelnosti a regionálního rozložení produkce. Plasty jsou využívány v celé řadě lidských činností. Mezi nejvýznamnější patří obaly, stavebnictví, automobilový průmysl, elektrotechnický průmysl, zemědělství či zdravotnictví. Do budoucna (v horizontu roku 2050) se očekává, že produkce plastů celosvětově poroste [1].

Vzhledem k neustále se zvětšujícím nárokům společnosti na plasty a na jejich využití a ke skutečnosti, že chemické technologie jsou ve většině případů založeny na zpracování fosilních paliv, je český a světový průmysl plně závislý na těžbě těchto surovin. Specifické směry vývoje v oblasti výroby plastů budou do značné míry ovlivňovány současnými globálními trendy vývoje společnosti a souvisejícími výzvami udržitelného rozvoje [2].

Využití a zpracování obnovitelných zdrojů, biotechnologických procesů a chemické recyklace směsných plastových odpadů do stávajících technologií se jeví jako jedno z řešení v otázce závislosti na ropě či jiných fosilních zdrojích. V poslední době jsou bioplasty jedním z nejnovativnějších materiálů, často biologicky rozložitelných a vyrobených z odpadu, biomasy a obnovitelných zdrojů. Změny ve výrobě umožní vyšší míru recyklace plastů ve všech klíčových aplikacích. Do roku 2030 se má recyklovat více než polovina plastových odpadů vytvořených v Evropě [3].

Hlavní část předložené práce je zaměřena na polymerní biomateriál PLA. Je nastíněna výroba, charakteristické vlastnosti a způsoby úpravy vlastností PLA, zaměřené na rozšíření jeho potenciálu pro použití. Tepelná odolnost PLA a s tím

související tvarová stálost v oblasti nad teplotou skelného přechodu (T_g), jsou výrazně ovlivněny obsahem krystalické fáze matrice PLA. Pozornost proto byla věnována inovativnímu postupu tepelné úpravy materiálu, který má významný vliv na změnu krystalizační struktury PLA a tím na zlepšení tvarové stability.

Je sledována i problematika nakládání s odpady po skončení životnosti výrobků z plastů, tj. recyklace plastů a kompostování. Při procesu kompostování PLA materiálu hraje velice důležitou roli hydrolýza, která je spojena s degradací polymerního materiálu. Proto v druhé části této práce jsou detailně sledovány nadmolekulární strukturní změny matrice PLA ve vodném prostředí z dlouhodobého hlediska jeho rozkladu.

1. Ekologicky šetrné polymery

Z odpadní biomasy a jiných obnovitelných zdrojů lze termochemickými a enzymatickými postupy připravovat látky, které mohou nahradit stávající suroviny z fosilních zdrojů. Využití biotechnologických procesů ve stávajících technologiích se jeví jako jedno z možných řešení. Proto se investují značné prostředky do výzkumu, vývoje a nových technologií.

Po bioplastech 1. generace (samostatné produkty) nastoupila 2. generace, která využívá směsi (blends) bioplastů spolu s aditivou a s konvenčními fosilními plasty. Cílem je využít dosavadní technologie zpracování plastů, snížit uhlíkovou stopu výrobků a zároveň maximálně omezit využití potenciálních zdrojů potravy při výrobě bioplastů. Mikrobiologové spolu s chemiky pracují na vývoji bioplastů 3. generace, které by měly být vyrobeny z řas a odpadních produktů. Je zřejmé, že vývoj a průmyslové aplikace výroby a zpracování bioplastů budou v dalších letech významně posilovat [1].

2. Ekologicky šetrné technologie

2.1 Akcelerace technologických změn

Vývoj a užití nových plastů s vlastnostmi upravenými na míru a zavedení nových postupů pro využití obnovitelných a netradičních zdrojů energie je důležitým stimulem rozvoje v řadě průmyslových odvětví. Potřeba moderních technologií se přímo odráží v rostoucích požadavcích na nové plasty a materiály s požadovanými vlastnostmi, na metody jejich přípravy, nákladovost výroby a jejich recyklovatelnost. Současným trendem je neustále se zvyšující dynamika technologických změn, kdy se výrazně zkracuje doba od vývoje nových technologií k jejich uplatnění a rozšíření ve společnosti [4].

2.2 Rozvoj vyspělých technologií a plastů se zvýšenou užitnou hodnotou

Aplikací moderních technologií, jako jsou nanotechnologie nebo biotechnologie, lze získat nové materiály a výrobky s vyšší přidanou hodnotou, často využívající obnovitelné zdroje surovin.

Využití a zpracování obnovitelných zdrojů a biotechnologických procesů do stávajících technologií se nabízí jako jedno z možných řešení v otázce závislosti

na ropě či jiných fosilních zdrojích. Z odpadní biomasy a jiných obnovitelných zdrojů lze termochemickými a enzymatickými postupy připravovat látky, které jsou schopny substituovat stávající suroviny z fosilních zdrojů [4].

Široké spektrum bioplastů, především těch biodegradovatelných, však způsobuje vážné obavy expertům na recyklaci plastů. Ruku v ruce s vývojem nových biodegradovatelných bioplastů a technologií jejich výroby by měla být pozornost stejně zaměřena i na výzkum podmínek jejich využití po skončení jejich životnosti, tedy na stanovení správného postupu nakládání s nimi jako s odpady. V lednu 2018 vyhlásila EK „Strategii EU k cirkulární ekonomice“ [4]. V případě bioplastů je potřeba rozvinout nástroje informování odpovědných úřadů a firem zabývajících se zpracováním plastových odpadů i široké veřejnosti o zvláštních způsobech recyklace a nakládání s těmito odpady.

Nové druhy plastických hmot a technický rozvoj otevírají stále nové možnosti využití plastů ve všech oblastech lidské činnosti. Plasty, ať už budou vyrobeny na bázi fosilních nebo obnovitelných zdrojů, budou v dalších letech nedílnou součástí materiálového portfolia, které lidstvo bude používat ve svém dalším vývoji. Vývoj a zavádění vyspělých technologií výroby a zpracování polymerů bude klíčové pro dosažení optimálních užitných, ekonomických i environmentálních cílů.

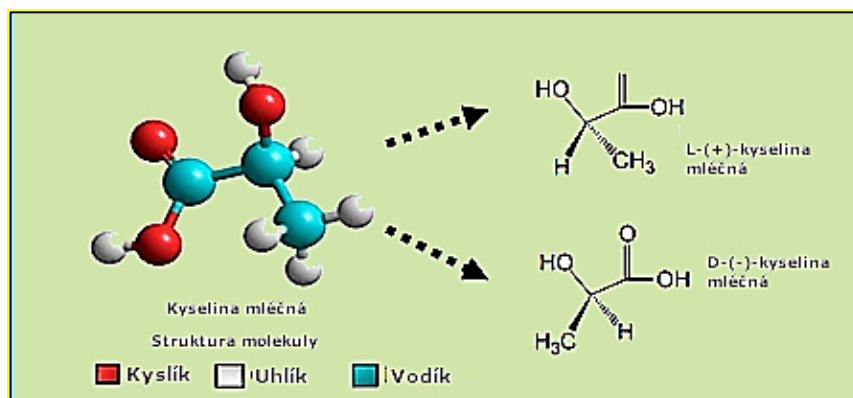
2.3 Recyklace

S vývojem nových biodegradovatelných bioplastů a technologií jejich výroby musí být pozornost zaměřena i na výzkum podmínek jejich odbourání po skončení jejich životnosti, tedy na stanovení správného postupu nakládání s nimi jako s odpadem. Pro každý udržitelný výrobek musí být kromě aplikační funkce zajištěna i vhodná likvidace po skončení jeho životnosti. Hlavním problémem výrobků z bioplastů je nedořešený způsob třídění a sběru.

3. Kyselina polymléčná a polylaktid PLA

Kyselina polymléčná (PLA) je jedním z biopolymerů, které jsou již k dispozici ve velkém množství a vyrábějí se průmyslově. Má slibné vlastnosti, díky nimž je vhodná pro různé typy aplikací v biomedicínské a technické oblasti. PLA je biologicky odbouratelný polymer, který má potenciál nahradit stávající komoditní polymery na bázi ropy. LA (Lactic Acid – kyselina mléčná), viz Obr. 1, je

základním stavebním prvkem pro výrobu PLA. Je to chemicky kyselina 2-hydroxy-propionová s chirálními stereoizomery L (-) a D (+). Přirozeně se vyskytující LA se většinou nachází ve formě L, zatímco chemicky syntetizovaná LA může být racemická směs D a L. LA je biologicky stabilní látka a je dobře rozpustná ve vodě [5].



Obr. 1: Stereoizomery kyseliny mléčné – upraveno dle [5]

3.1 Modifikace PLA – aditiva a procesní přísady

Nevyhovující vlastnosti PLA, jako je křehkost, malá houževnatost, nízká tepelná stabilita a špatná zpracovatelnost, lze zlepšit přidáním vhodných přísad, včetně ztužujících plniv. Byly provedeny četné výzkumy za použití vhodných přísad k úpravě stávajících vlastností PLA, zaměřené na rozšíření použitelnosti materiálu. Kromě toho byly použity různé typy ztužujících přísad pro zlepšení mechanických vlastností PLA, aby se dosáhlo požadovaných vlastností. Přídavek pomocných látek do směsí PLA je určen ke zlepšení zpracovatelských vlastností taveniny PLA. Obecně je začlenění přísad a pomocných látek zaměřeno na zlepšení mechanických vlastností, zpracovatelnosti, tepelných vlastností a dalších speciálních vlastností PLA, při zachování biologické rozložitelnosti a biokompatibility materiálu. PLA je možno zpracovat mnoha metodami v závislosti na požadované aplikaci: vytlačováním, kompaundováním, vyfukováním, vstřikováním atd. [6].

4. Využití bioplastů v praxi

Legislativní nástroje jsou významným faktorem ovlivňujícím přijímání bioplastů. Směrnice o obalech a obalových odpadech 94/62/ES[7] a směrnice o

vozidlech s ukončenou životností 2000/53/ES [8] jsou příklady těchto legislativních podnětů. Směrnice EP a rady EU 2019/904 [9] o omezení dopadu některých plastových výrobků na životní prostředí má za cíl předcházet dopadu některých plastových výrobků na životní prostředí, zejména na vodní prostředí a na lidské zdraví a snižovat jej, jakož i podporovat přechod k oběhovému hospodářství pomocí inovativních a udržitelných obchodních modelů, výrobků a materiálů a tím též přispívat k účinnému fungování vnitřního trhu.

Hlavními zdroji růstu budou nové aplikační oblasti pro polymléčnou kyselinu (PLA). PLA je velmi všestranným materiálem, kromě toho, že je 100% bio-based a biodegradovatelný, lze u něho dosáhnout poměrně širokého rozpětí fyzikálně-mechanických vlastností. To je dobrý předpoklad pro rozšíření použití v různých sektorech. Nejslibnějšími sektory jsou textilní, automobilový, stavební průmysl, elektronika a biomedicínské aplikace, které vyžadují odolné produkty z PLA.

5. Recyklace/ degradace

Vytříděný plastový odpad se může dále zpracovávat nebo recyklovat v závislosti na složení, jak běžnými plastikářskými technologiemi (vytlačování, vstřikování, vyfukování atd.), tak i speciálními recyklačními technologiemi.

PLA jako biologicky odbouratelný polymer s kódem uvedeným na Obr. 2, má mnoho shodných rysů s polymery na bázi ropy.



Obr. 2: Recyklační kód pro PLA (Resin identification code RIC) - upraveno dle [10]

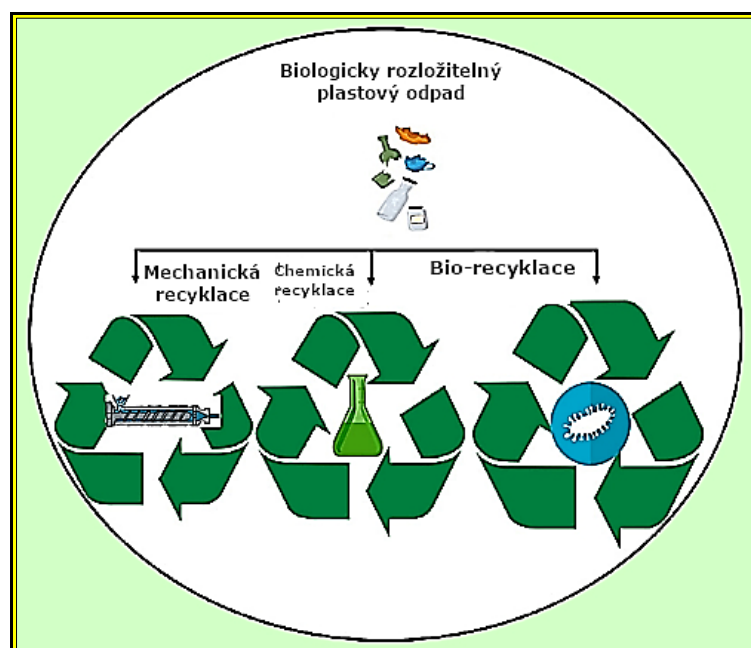
Postkonzumní PLA polymer může být po recyklaci např. mechanickým drcením a tavením, znovu zakomponován do různých výrobků. PLA má vlastnosti termoplastu a je možno ho recyklovat opětovným tavením. Podle European Bioplastics [11] je proveditelnost recyklace PLA závislá na dostatku komerčních objemů, které by se mohly pokrýt náklady na zřízení závodu na recyklaci PLA. Nicméně výzkum recyklace PLA je důležitým prvkem v oblasti biologicky rozložitelných polymerů pro zavedení technologie recyklace biologicky

rozložitelných polymerů v blízké budoucnosti. Podle pokynů vydaných Asociací pro recyklaci plastů (The Association of Plastic Recyclers-APR) [10], je identifikační kód pro polymer PLA s písmeny "PLA", aby se podpořilo v praxi používání PLA v cyklickém toku směsných plastů. Obecně lze postkonzumní PLA rozdělit na amorfnní a krystalický PLA. Amorfnní PLA se získává ve formě drtě z postkonzumních předmětů, které jsou tepelně tvarované, vstřikované, vyfukované a lisované, zatímco semikrystalický a krystalický PLA může být získáván z orientovaných fólií nebo desek a/nebo staplových či spunbondových vláken. Při sběru PLA z postspotřebitelských předmětů je třeba mít na paměti, že tyto předměty by měly být čisté před recyklací. [5].

5.1 Mechanická, chemická a biologická recyklace

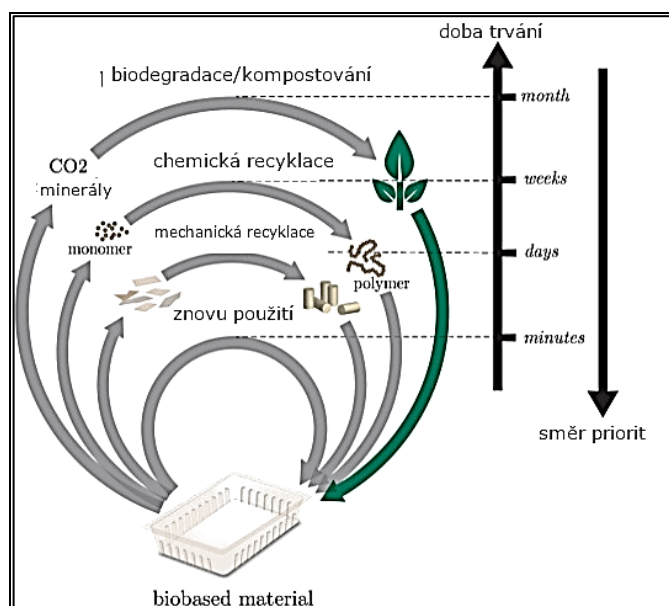
Recyklace biologicky rozložitelných plastů před ukončením jejich životnosti dále zvyšuje jejich udržitelnost a snižuje jejich uhlíkovou stopu. Vzhledem k tomu, že jejich výroba se zvyšuje a tyto materiály budou ještě nějakou dobu koexistovat s konvenčními plasty, je nezbytné určit optimální možnosti recyklace pro každý z nejčastěji používaných biologicky rozložitelných plastů. Nahrazení primárních biologicky rozložitelných plastů jejich recykláty vede k energetickým úsporám a snižuje dopad na životní prostředí.

V následujícím přehledu je ve stručnosti popsána mechanická, chemická a biologická recyklace postprůmyslového a postkonzumního odpadu biologicky rozložitelných plastů a s nimi souvisejících kompozitů. Jednoduché schéma je na obrázku 3.



Obr. 3: Mechanická, chemická a bio-recyklace bio-plastů – upraveno dle [12]

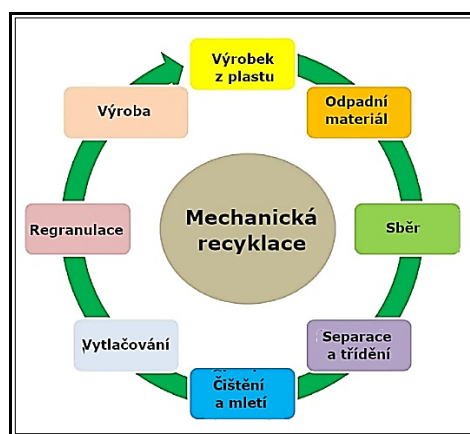
Mechanická recyklace je známá jako recyklace v uzavřeném cyklu, což znamená, že recyklovaný materiál má podobné vlastnosti a funkčnost jako původní primární plast [13], [14]. Na obrázku 4 je znázorněn cyklus s uzavřenou smyčkou pro biologicky rozložitelné plasty. Mechanická recyklace je obecně upřednostňována před chemickou recyklací z důvodu nižší spotřeby neobnovitelné energie, potenciálu globálního oteplování (global warming potential-GWP), nákladů na zpracování, acidifikaci a eutrofizaci [12],[15]. Chemická recyklace zahrnuje solvolýzu nebo termodegradaci (pyrolýzu), při níž dochází k narušení polymerního řetězce na monomerní jednotky nebo přímo na jiné využitelné materiály. Chemická recyklace má oproti mechanické recyklaci výhodu v tom, že získaný polymer může být repolymerizován neomezeně vícekrát, aby se reprodukovaly odpovídající biopolymery a lze tak dosáhnout cirkulární ekonomiky [16], [17]. Biorecyklace je nový a slibný přístup k recyklaci, který zahrnuje mikrobiální nebo enzymatickou degradaci biologicky rozložitelných plastů. Po enzymatické degradaci lze získané monomery použít k výrobě příslušných polymerů nebo jako cenné materiály pro výrobu jiných sloučenin. Několik studií zkoumalo environmentální vlivy biologicky odbouratelných i neodbouratelných plastů na základě jejich neobnovitelné spotřeby energie a uhlíkové stopy [18], [19]. Podrobnější diskuse o pokroku ve výzkumu v oblasti chemické, mechanické a bio-recyklace je uvedena v následujících kapitolách.



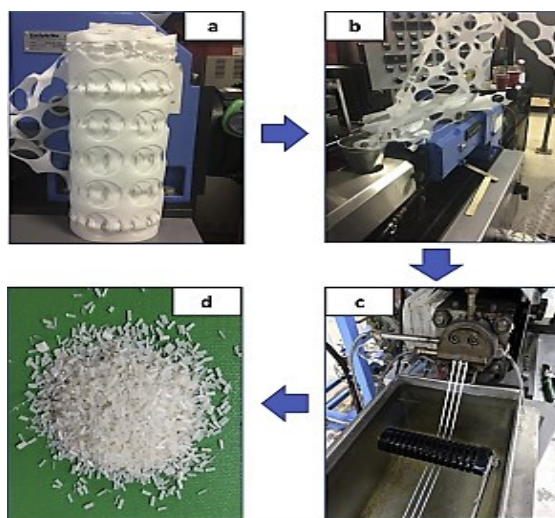
Obr. 4: Schéma hierarchie nakládání s odpady aplikovaný na biologicky rozložitelné obalové materiály – upraveno dle [12]

5.1.1 Mechanická recyklace

Mechanická recyklace, viz obrázek 5, je ekologicky šetrný proces, který vyžaduje nízké investice a je poměrně jednoduchý na zavedení a použití, proto si získala významnou pozornost pro recyklaci biopolymerů. Mechanická recyklace má řadu kroků, zahrnující sběr, separaci, třídění, čištění, sušení a mletí odpadu, viz obrázek 6. Recyklované produkty však často vykazují horší vlastnosti než výchozí materiály. Mechanická recyklovatelnost PLA byla dobře prozkoumána v laboratorním měřítku. Studie prokázaly, že u PLA dochází k postupnému poklesu molekulové hmotnosti (M_w) v důsledku štěpení řetězců, což se projevuje snížením viskozity a menší průhledností. Ačkoliv hodnoty T_g a T_m PLA zůstávají i po několikanásobném mechanickém zpracování nezměněny, teplota studené krystalizace je oproti původní hodnotě nižší [18] a [20].



Obr. 5: Schématická ilustrace mechanické recyklace – upraveno dle [16]

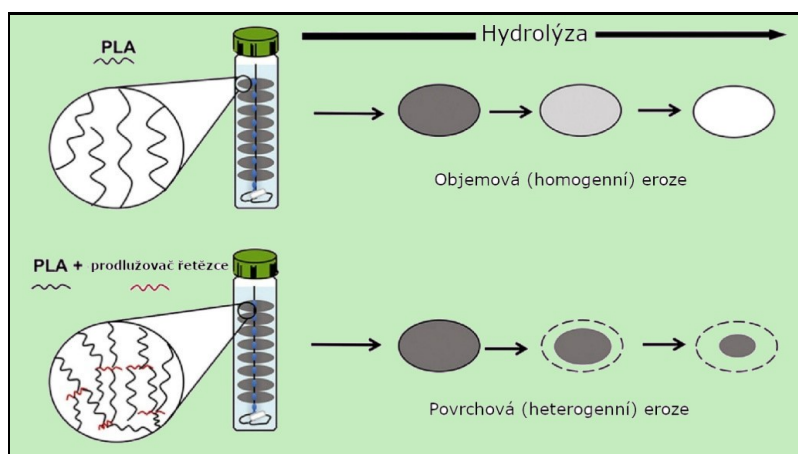


Obr. 6: PLA (kyselina polyléčná). Metodika zpracování recyklované PLA: (a) postindustriální PLA fólie z výroby, (b) proces vytlačování, (c) vytlačené struny chlazené ve vodní lázni a (d) recyklované PLA pelety.

5.1.2 Chemická recyklace

Chemická recyklace umožňuje generování řady cenných chemikálií, které lze využít buď přímo pro jiné oblasti aplikace, nebo jako monomery pro další polymeraci [21] a [22]. Chemická recyklace poskytuje účinnou alternativu pro recyklaci plastového odpadu a podporuje oběhové hospodářství [23] a [24]. Pro praktickou aplikaci chemické recyklace je důležitá řada faktorů, jako jsou reakční podmínky, použití pomocných látek a dalších rozpouštědel, náklady, dostupnost požadovaných katalyzátorů a selektivní transformace na hodnotný produkt atd. [24] a [25]. Polymer PLA odvozený od izomeru L-LA (PLLA) je vhodný pro chemickou recyklaci, pokud je v produktu zachována stereochemie [26]. Chemická recyklace PLA zahrnuje především přeměnu na kyselinu mléčnou prostřednictvím hydrolýzy a na alkyllaktáty prostřednictvím alkoholýzy v závislosti na použitém katalyzátoru a podmínkách [27]. Hydrolytická degradace PLA ve vodných roztocích probíhá náhodným štěpením esterové vazby za vysokoteplotních a/nebo silně kyselých/bazických podmínek [27]. Obecně lze hydrolytické degradace PLA dosáhnout pomocí objemové (homogenní) eroze nebo povrchových (heterogenních) reakcí (Obr. 7). K degradaci během povrchové eroze dochází pouze na povrchu polymeru, zatímco při objemové erozi dochází k degradaci polymeru homogenně napříč vzorkem [28] a [29]. Degradace semikrystalické PLA matrice probíhá ve dvou krocích. První krok, difúze vody do amorfní oblasti, vede k hydrolytickému štěpení esterových vazeb. Druhý krok, v důsledku degradace hlavní části amorfní oblasti, dochází k hydrolytickému napadení od okraje krystalické domény směrem k jejímu středu. OH- koncová

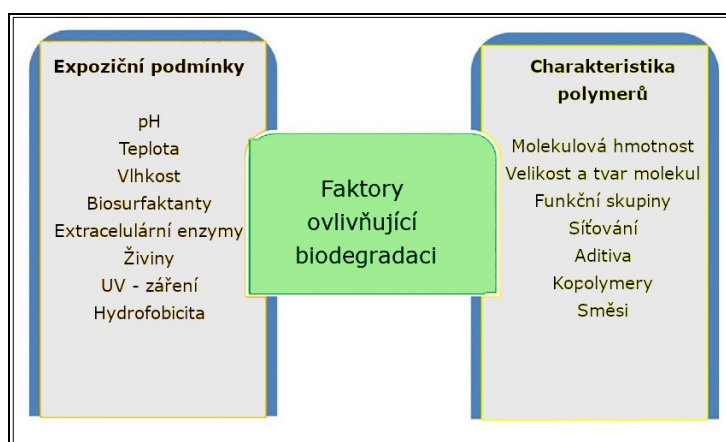
skupina je stěžejní pro hydrolytickou degradaci, proto může být degradace řízena blokováním OH- skupiny. Hydrolýza je také ovlivněna M_w a rozměry vzorku polymeru, stejně jako pH a teplotou roztoku [30,31].



Obr. 7: Mechanismus hydrolytické degradace polymerů – upraveno dle [28]

5.1.3 Biologická recyklace

Rychlost biologického rozkladu biodegradabilních plastů závisí na: a) typu přítomných mikroorganismů, b) distribuci mikroorganismů, c) typu enzymu používaného mikroorganismy, d) podmínkách růstu mikroorganismů (teplota, pH, kyslík, obsah vlhkosti a živiny) a e) vlastnostech polymeru (hydrofilní nebo hydrofobní, chemická struktura, M_w , T_g a krystalinita), viz obrázek 8 [31]. Enzymatická degradace zahrnuje působení enzymů mikroorganismů, které ulpívají na povrchu biodegradabilního plastu, což vede k fragmentaci řetězce polymeru na monomery s následnou kompletní mineralizací prostřednictvím aerobní nebo anaerobní degradace.



Obr. 8: Faktory ovlivňující biodegradaci polymerů – upraveno dle [31]

6. Zušlechťování recyklovaných biodegradabilních plastů

Pro zlepšení vlastností recyklovaného PLA byly použity různé postupy, a to jak v podobě tepelného a chemického zpracování, tak i výrobou směsí, biokompozitů a bionanokompozitů. Byly sledovány účinky tepelného a chemického působení na zpracovatelnost PLA během a po přepracování [32]. Několik studií nedávno prokázalo vyztužení polymerů vlákny a nanočásticemi s cílem zlepšit jejich vlastnosti, citlivost na vodu a udržitelnost při současném snížení výrobních nákladů [33].

7. Hodnocení životního cyklu bio-degradabilních plastů

Hodnocení životního cyklu (Life cycle assessment-LCA) je důležitou metodou pro hodnocení dopadu na životní prostředí spojený s produktem, procesem nebo službou a může poskytnout informace pro určení procesu likvidace produktů z biodegradabilních polymerů [34]. Výhodou produktů z biodegradabilních plastů je jejich kompostovatelnost, díky níž nemusí tyto produkty na konci životního cyklu skončit na skládkách či ve spalovnách a může dojít k uzavření koloběhu uhlíku v přírodě [35]. Z tohoto pohledu je nejčastěji hodnoceným biopolymerem PLA. Vink a kol. [36] zveřejnili ekoprofil polylaktidu Ingeo společnosti Nature Works, jenž je vystavěn na podrobném popis jednotlivých kroků výrobního řetězce založeného na kukuřici jako vstupní surovině. Morão, A. a kol. [35] publikovali environmentální stopu cradle-to-gate procesu výroby polylaktidu Luminy společnosti Total Corbion PLA, jehož vstupní surovinou je cukrová třtina.

7.1 Cirkulární ekonomika

Cirkulární ekonomika zahrnuje celý životní cyklus výrobku od vstupů přes vlastní výrobu plastů, jejich zpracování, aplikace v obalovém průmyslu, stavebnictví, automobilovém průmyslu, elektroprůmyslu, zemědělství a spotřebním zboží až po recyklaci výrobku. Strategie EU k cirkulární ekonomice plastů, která byla Evropskou komisí (EK) představena v roce 2018, je výrazně zaměřena na využití po ukončení životního cyklu: „Cirkulární ekonomika je systém, který co nejdéle udržuje přidanou hodnotu produktu a eliminuje plýtvání. Když životnost produktu skončí, má se k němu přistoupit jako ke zdroji, který je možné znovu využít a zhodnotit“ [37], [38] a [39].

Lineární ekonomika, která byla v oblasti plastů od počátku praktikována a stále převládá, předpokládá masovou produkci, využití produktu a následné uskladnění jako odpadu.

7.2 Environmentální aspekty výroby bioplastů

Dopady výroby bioplastů na životní prostředí jsou často diskutovaným tématem. Existuje mnoho měřítek pro posouzení toho, jak moc „zelené“ bioplasty jsou (obsazení půdy, spotřeba vody, energie, procesy konverze na plasty aj.). Posuzování je také komplikováno mnoha různými typy bioplastů, z nichž každý má různě silné a slabé stránky ve vztahu k životnímu prostředí. Základní přístup je uveden v normě EN 16760 Produkty z biomasy – Posuzování životního cyklu [40].

8. Shrnutí

PLA je běžně považován za produkt šetrný k životnímu prostředí díky původu vstupních surovin. Dopad plastových výrobků na životní prostředí však může ovlivnit několik příčin, jako je schopnost recyklace, opětovného použití, požadavek na čištění použitého materiálu, přeprava a také zpracování na konci jeho životnosti různými metodami včetně spalování a skládkování.

Hlavním cílem je v současné době začít efektivněji využívat obnovitelné zdroje pro průmyslové účely a zároveň zajistit ochranu životního prostředí. Proto je kladen důraz na posílení a rozšíření odvětví založených na biotechnologiích.

V oblasti nakládání s odpady je třeba se v první řadě zaměřit na prevenci vzniku odpadu a co nejdéle udržování materiálu v oběhu díky modelům opětovného využití [4].

PLA, jako biologicky odbouratelný polymer, má velké výhody při snižování znečištění prostředí od plastů po likvidaci. Vstupy pro výrobu PLA pocházejí ze zemědělských zdrojů, což je další výhodou ve srovnání s polymery z fosilních zdrojů. Na druhou stranu ekologičnost produktů PLA zůstává diskutabilní, protože zemědělská činnost vede ke znečišťování vodních zdrojů, spotřebě fosilních paliv na elektřinu, hnojiva, herbicidy/pesticidy atd., což vede k dalším typům znečištění. Také doprava pelet PLA z továrny na místo zpracování přispívá k emisím uhlíku.

Při zvážení všech těchto faktorů zůstává snižování emisí uhlíku u PLA velkou výzvou. Proto je třeba se stále zabývat snižováním dopadů PLA na životní prostředí, zejména ve výrobním procesu a při zpracování na konečné produkty [5].

CÍL PRÁCE

Cílem disertační práce s názvem „**Modifikace biokompozitních systémů na bázi polylaktidu za účelem rozšíření jejich aplikačního potenciálu**“ bylo zejména zlepšení tvarové stability PLA při vyšších teplotách. Výzkum byl zacílen i na hydrolytickou degradaci PLA, která je spojena se strukturními změnami v materiálu a současně i na vliv teplotních podmínek při dlouhodobé expozici. Získané poznatky přispějí k doplnění poznatků o průběhu biodegradace materiálu při kompostování.

PLA biopolymer a jeho kompozity se jeví jako velice perspektivní materiál pro aplikace v celé řadě oborů.

Práce byla rozdělena do následujících dílčích úkolů:

- Příprava a charakterizace modifikovaných biokompozitních PLA polymerních systémů. Pozornost byla věnována výběru vhodných přísad inkorporovaných do matrice polymeru PLA a jejich optimalizace. Při přípravě fólií z PLA kompozitů byl kladen důraz na vhodné technologické podmínky.
- Zlepšení užitných vlastností modifikovaných biokompozitních PLA polymerních systémů za vyšších teplot, zejména zlepšení tvarové stability. Byl připraven polymerní kompozit, který díky vzájemnému synergickému účinku aditiv a podmínek při technologické operaci ovlivnil rychlost krystalizace a zvýšil obsah krystalické fáze v materiálu. Tvarované výrobky jsou stabilní i při vyšší teplotě a jsou vhodné také k mikrovlnnému ohřevu.
- Studium nadmolekulárních změn v PLA matici při hydrolytické degradaci bylo provedeno při různých teplotních podmínkách a po delší časové období. Průběh kompostování má vliv na strukturní změny, rychlost a stupeň rozkladu polymerního materiálu a na možnost vzniku mikroplastů. Vzhledem ke složitosti tohoto procesu, byly modelově studovány strukturní změny PLA v průběhu hydrolýzy v deionizované vodě a při teplotách 50 °C, 55 °C a 60 °C. Kompostování je jednou z možností nakládání s bioodpady po ukončení životnosti výrobků.
- Pozornost byla také věnována optimalizaci instrumentálních metod pro analýzu kompozitního materiálu.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST I

Modifikace biokompozitních systémů na bázi polylaktidu za účelem rozšíření jejich aplikačního potenciálu.



Obr. 1: Kelímky z polymeru PLA (amorfní struktura) – vliv teploty nápoje na jejich tvarovou stabilitu.

1. MATERIÁLY, TECHNOLOGICKÉ OPERACE A METODY

1.1 Materiály

- Semikrystalický polymer kyseliny mléčné PLA Ingeo 2003D, granulát, NatureWorks (Minnesota, USA), tvoří polymerní matici.
- Změkčovadlo PLA-PEG, syntéza viz [41]
- Uhličitán vápenatý (E170, potravinářské kvality, velikost částic 3,5 μm), Fichema (Brno, Česká republika), průmyslová anorganická látka, plnivo

1.2 Technologické operace

Příprava fólie z PLA kompozitu vytlačováním

Granulát PLA 2003 D Ingeo jako výchozí surovina byl před zpracováním vysušen ve vakuové sušárně Memmert VO 400, za doporučených podmínek (60 °C, 8 h). Kompozit obsahuje 86 % hmotn. PLA matrice, 10 % hmotn. CaCO_3 a 4 % hmotn. PLA/PEG (změkčovadlo). Zastoupení jednotlivých položek v receptuře

směsi PLA kompozitu jsem sestavil dle vlastních zkušeností. Směs PLA kompozitu byla připravena na poloprovozním protiběžném dvoušnekovém vytlačovacím stroji (LTE26, LabTech Engineering Company Ltd., Samut Prakan, Thajsko), průměr šneků Ø 26 mm, L/D 48, při otáčkách šneků 230 ot/min a teplotách v jednotlivých zónách komory v rozsahu 140 °C–220 °C. Vytlačené struny byly ochlazeny průchodem vodní lázní, peletizovány a následně sušeny při 60 °C za vakua po dobu 8 hodin pro další zpracování.

Z připraveného granulátu PLA kompozitu byla následně vytlačena fólie o šířce 250 mm a tloušťce přibližně 0,50 mm na jednošnekovém vytlačovacím stroji (LE45-30/CV, LabTech Engineering Company Ltd., Samut Prakan, Thajsko), průměr šneků Ø 30 mm, L/D 45, s plochou vytlačovací hlavou.

Za stejných podmínek byla připravena fólie z čistého granulátu PLA 2003 D Ingeo, aby bylo možné určit vliv PLA kompozitu na termické vlastnosti finální extrudované fólie.

Fólie z čistého PLA 2003 D pure a PLA kompozitu (PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG), odpovídající tloušťky, byla použita pro následná měření danými metodami (GPC, DSC, rentgenová difrakce, TGA, tahová zkouška, DMA, GTR a WVTR). Krystalické fólie byly připraveny temperováním při 130 °C/30 min.

Tvarování výrobku (misky) za tepla a následná temperace – laboratoř CPS

Z vytlačené fólie byly připraveny vzorky tvaru misek ve vakuovém tvarovacím zařízení (Evoko s.r.o., Vyskeř, Česká republika), které byly určeny k testování tvarové stálosti (stability) za zvýšených teplot.

Tvarování výrobku z fólie za tepla – BLATINIE, a.s. Hodonín

Tvarovací stroj GN3021DX (PLASTYKO WORLD): podmínky tvarování byly nastaveny následovně: teplota formy 30 °C, teplota předehřívání 53 °C a teplota v zónách pro tvarování 85 °C. Nastavené intervaly času pro jednotlivé operace: ohřev 4 s, tvarování 6 s, vyhazování 3 s.

Temperace tvarovaných vzorků z fólie PLA kompozitu (BLATINIE)

Vzorek ve formě tvarované misky z PLA kompozitu připravený ve firmě BLATINIE byl v laboratoři CPS vložen do formy ze silikonového kaučuku

a temperován v univerzální sušárně (UN55, Memmert GmbH, Schwabach, Německo) při 130 °C po dobu 30 min., aby byla zajištěna jeho dostatečná tuhost a tvarová stabilita.

1.3 Metody měření

Gelová permeační chromatografie (GPC)

Změny molární hmotnosti fólií amorfních a krystalických po procesu temperace byly analyzovány na chromatografickém systému PL-GPC 220 (Agilent, Santa Clara, USA).

Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)

Tepelné vlastnosti materiálů byly studovány metodou DSC s tepelným tokem na přístroji DSC1 STAR^c (Mettler Toledo, Columbus, USA).

Rentgenová difrakce

Měření drtě PLA vzorků dle XRD byla provedena na difraktometru Rigaku Mini Flex 600 vybaveném rentgenovou trubicí CoK α ($\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$). X-ray (40 kV, 15 mA). Zpracování dat bylo provedeno třikrát s Rigaku Software PDXL2 a databáze PDF2 od ICDD.

Termogravimetrická analýza (TGA)

Pro termogravimetrická měření byl použit přístroj TGA Q500 řady (TA Instruments, Wilmington, USA) s měřením v atmosféře N₂.

Tahové vlastnosti

Tahové zkoušky byly provedeny podle ISO 527-1:2019 [42] na laboratorním trhacím stroji M350-5CT (Rochdale, UK).

Dynamická mechanická analýza (DMA)

DMA byla provedena na zařízení DMA1 STAR^e (Mettler Toledo, Columbus, USA) v souladu s ISO 6721-4:2019 [43]. Měření probíhalo při konstantní frekvenci 1 Hz, při průtoku plynu N₂ (50 ml.min⁻¹) v teplotním rozsahu 25 °C až 130 °C.

Měření plynopropustnosti izostatickou metodou (GTR gas transmission rate)

Měření byla uskutečněna na přístroji VAC-V1 Gas Permeability Tester (Labthink Instruments Co., Shandong, Čína) a prováděna v souladu s ISO 15105-1:2007 [44]. Byly použity plyny CO₂, O₂, vzduch a N₂. Analýza byla provedena třikrát pro každý vzorek.

Rychlost prostupu vodní páry (WVTR – Water vapor transmission rate)

WVTR je metoda přenosu molekul vodní páry skrze tloušťku testované fólie. Měření probíhalo dle normy BS 3177:1959 [45].

Testování tvarové stálosti (stability) – temperované (130 °C/30 min.) a netemperované vzorky

Při prvním testu byly předem vytvarované a temperované misky naplněny vroucí vodou cca 100 °C a exponovány po dobu 5 min. Po skončení expozice se kontroloval tvar vzorků.

Druhý test byl proveden na nových temperovaných vzorcích misek a expozice byla provedena v mikrovlnné troubě (Whirlpool AMW 1401 ix, Benton Harbor, Michigan, USA), kde byly opět naplněny vodou a byl použit program ohřevu 600 W po dobu 5 minut. Ze vzorků byla následně odstraněna voda a sledovala se změna tvaru kelímku.

Při třetím testu byly vzorky fólie tvaru pásku (temperované a netemperované) o rozměrech 20 x 100 x 0,5 mm umístěny na misku naplněnou destilovanou vodou a ponořeny. Následně byly umístěny do sušárny (UN55, Memmert GmbH, Schwabach, Německo) při 100 ± 2 °C po dobu 15 minut.

Čtvrtý test byl proveden na vzorcích tvarovaných výlisků připravených ve firmě BLATINIE. Vzorky výlisků byly zaformovány do dvoudílné silikonové formy. Temperace byla provedena v univerzální laboratorní komoře (UN55, Memmert GmbH, Schwabach, Německo) při teplotě 130 °C po dobu 30 minut. Vlastní test byl proveden při teplotě 115 °C po dobu 30 minut. Byly zkoušeny jak temperované, tak netemperované vzorky výlisků.

2. VÝSLEDKY A DISKUSE

2.1 Laboratorní příprava směsi z PLA 2003 D pure a kompozitu – návrh receptury, příprava fólií a jejich technologické úpravy, DSC analýza

Laboratorně byly připraveny fólie lisováním (190 °C/4 min. temperace, lisování při tlaku 250 kN/3 minuty) z předem připravené drtě z čistého PLA a PLA kompozitní směsi, zamíchané na laboratorním hnětacím zařízení Brabender 50 T.

Jako čistý materiál byl použit samotný PLA 2003 D. Kompozitní materiál byl tvořen z PLA 2003 D jako matrice, anorganického plniva (CaCO_3) a plastifikátoru PLA/PEG.

Tabulka 1. Návrh receptury kompozitního materiálu na bázi PLA.

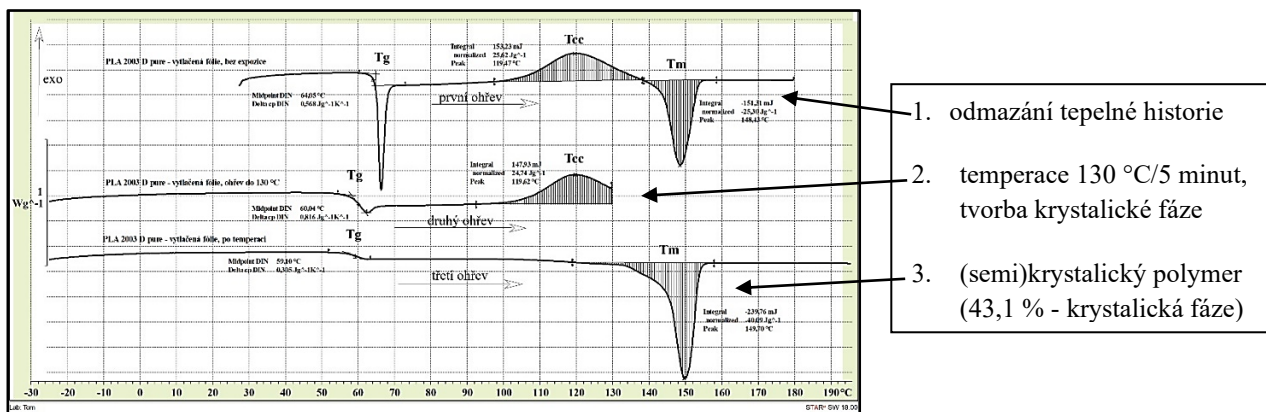
Receptura – složení směsi		
1.	Ganulát PLA 2003D - PLA matrice	86 %
2.	Plnivo (prášek) CaCO_3	10 %
3.	Kopolymer PLA/PEG (plastifikátor)	4 %

Technologické postupy přípravy fólie PLA pure a PLA kompozitu k dosažení krystalické fáze v polymeru.

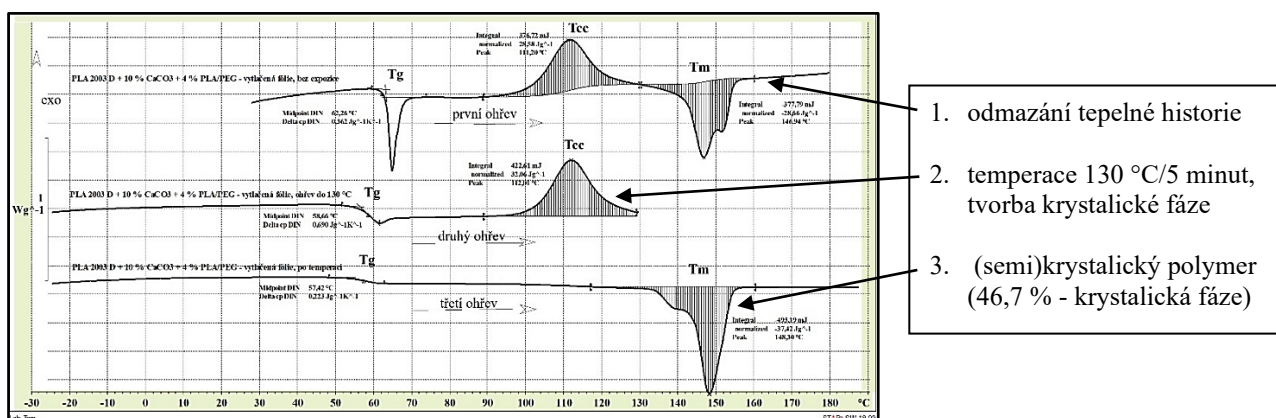
- *Zamíchání kompozitní směsi - laboratorní hnětací stroj Brabender 50 T, příprava drtě (PLA2003 D + 10 % CaCO_3 + 4 % PLA/PEG)*
- *Příprava fólie - hydraulický lis FONTIJNE LabEcon 300.*
- *Temperace PLA kompozitní fólie v sušárně UN55, Memmert GmbH, Schwabach, Germany*

Princip dosažení tvarové stálosti materiálu – temperace vylisované fólie při 130 °C/5 min.

- DSC analýza fólie PLA pure a kompozitu před a po temperaci (130 °C/5 min.) – po temperaci je fólie tvarově stabilní



Obr. 1: DSC analýza fólie z PLA 2003 D pure – stanovení fázových přechodů v polymeru (skelný přechod T_g , teplota tání T_m , teplota studené krystalizace T_{cc}).



Obr. 2: DSC analýza fólie z PLA 2003 D + 10 + 4 % - stanovení fázových přechodů v polymeru kompozitu (skelný přechod T_g , teplota tání T_m , teplota studené krystalizace T_{cc}).

2.2 Tepelné vlastnosti

Složení a tepelné zpracování materiálů má vliv na jejich strukturu, což se projeví na průběhu DSC analýzy. Obr. 3 a Obr. 4 prezentují výsledky testovaných vzorků, které jsou amorfní (bez procesu temperace). Hodnota T_g polymeru výrazně závisí na tepelné historii daného vzorku, experimentálních podmínkách,

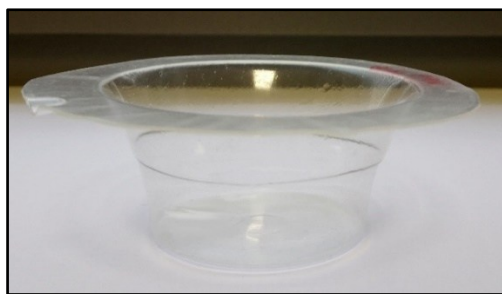
molární hmotnosti polymeru, přítomnosti změkčovadla, interakci povrchu anorganického plniva s polymerní matricí a strukturální entalpické relaxaci [46].

PLA s amorfnní strukturou vykazuje studenou krystalizaci T_{cc} . Při zvýšené teplotě mají molekuly polymeru PLA a PLA v kompozitních materiálech v amorfnní oblasti tendenci se přeskupovat do stabilnějšího krystalického stavu (exotermní proces). Jde o proces rekrystalizace PLA. U kompozitního materiálu PLA 2003 D + 10 % CaCO_3 + 4 % PLA/PEG pozorujeme při ohřevu nad teplotou skelného přechodu studenou krystalizaci při nižší teplotě (110,6 °C) než u čistého materiálu PLA 2003 D (118,3 °C), viz Obr. 4, což je v souladu s výsledky studie [47]. Důvodem jsou částice plniva CaCO_3 , které působí jako zdroje krystalizačních zárodků.

Materiál čistý PLA 2003 D a PLA 2003 D + 10 % CaCO_3 + 4 % PLA/PEG kompozit je po temperování – ohřev při 130 °C a době temperace celé sestavy 30 min. (tvárník + tvárnice + fólie) krystalický (semikrystalický), viz Obr. 5. Na DSC záznamu (Obr. 6) nejsou patrné exotermní píky studené krystalizace T_{cc} . Důvodem je omezení mobility molekul v amorfnní oblasti. V praxi to znamená, že výrobky z PLA a PLA kompozitu jsou po temperování tvarově stabilní v oblasti nad T_g .

Netemperované amorfnní vzorky – vzhled a DSC analýza materiálů

- Vzhled výrobků



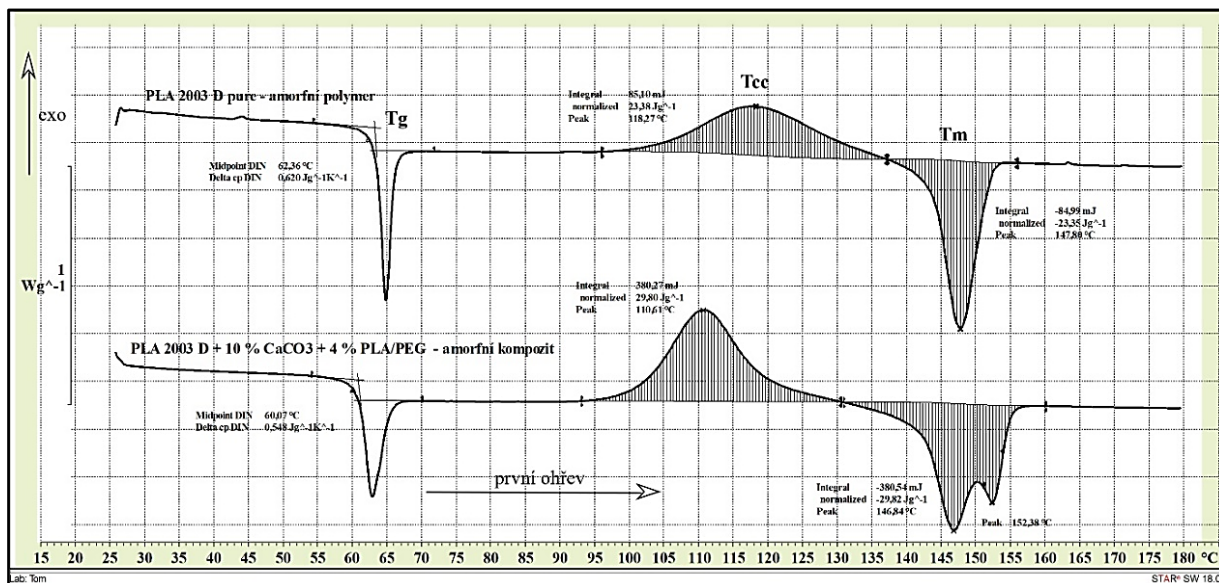
a)



b)

Obr. 3: Netemperované vzorky připravené z vytlačené fólie: **a)** PLA 2003 D pure a **b)** PLA 2003 D + 10 % CaCO_3 + 4 % PLA/PEG.

- DSC analýza materiálu ze vzorků netemperovaných (amorfních)



Obr. 4: DSC analýza netemperovaných amorfních vzorků připravených z vytlačené fólie, první ohřev: PLA 2003 D pure a PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG – sled naměřených výsledků.

Temperované vzorky s krystalickým podílem – vzhled a DSC analýza materiálů

- Vzhled výrobků



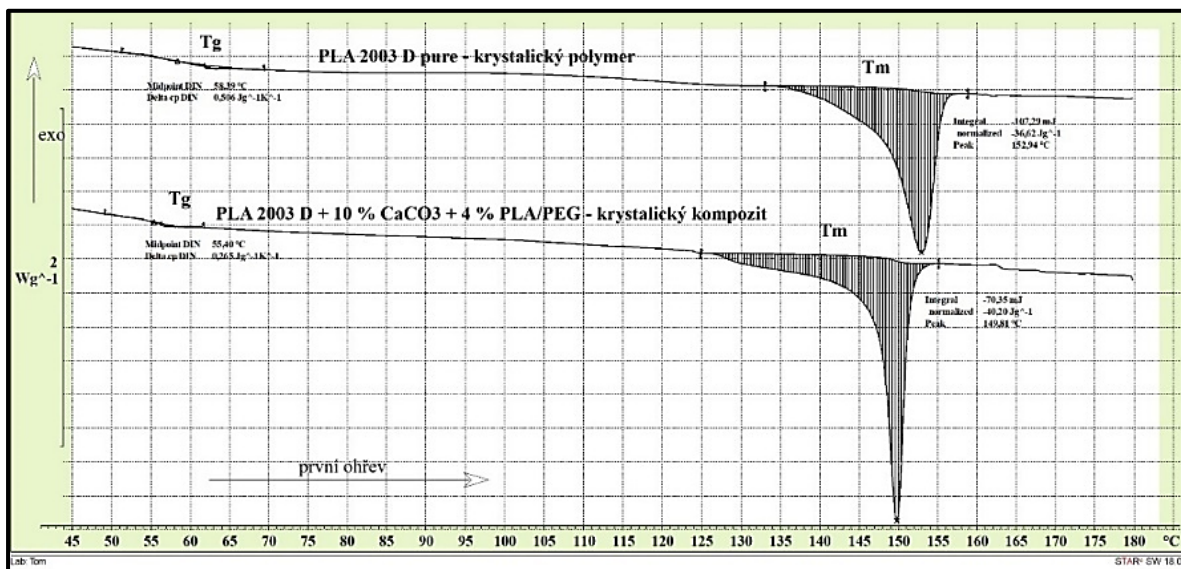
a)



b)

Obr. 5: Temperované vzorky připravené z vytlačené fólie: a) PLA 2003 D pure a b) PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG

- DSC analýza materiálu ze vzorků temperovaných (krystalických)



Obr. 6: DSC analýza vzorků připravených z vytlačené temperované fólie: PLA 2003 D pure a PLA 2003 D + 10 CaCO₃ + 4 % PLA/PEG, první ohřev – sled naměřených výsledků.

2.3 Testování tvarové stálosti

Tato práce si kladla za cíl zajistit tvarovou stálost vzorků výlisků z materiálu PLA při vyšší teplotě. Na základě výsledků DSC analýzy bylo nalezeno řešení, a to temperace materiálu při teplotě 130 °C (popř. 110 °C). Je to teplotní oblast, při které v materiálu PLA probíhá exotermní proces studené krystalizace, při němž dochází ke strukturním změnám a vzniku krystalických oblastí. Makromolekuly polymeru PLA 2003 D (a PLA v kompozitních materiálech) mají tendenci se v amorfnní oblasti přeskupovat do stabilnějšího krystalického stavu (rekrytalizace). Po následném ochlazení materiálu v něm zůstává přítomna krystalická fáze. To vede ke zlepšení mechanických vlastností, pevnosti, hodnoty modulu a teplotní odolnosti výrobků nad T_g [48].

3. Závěr první části

V první části této práce byla pozornost zaměřena na zlepšení vlastností fólie z polymerního materiálu PLA 2003 D, a to z hlediska jeho tvarové stability za vyšších teplot. Byl připraven nový kompozitní polymerní materiál s matricí sestávající z PLA, CaCO₃ jako plniva a změkčovadla na bázi polyesteru

(PLA/PEG) a testovány jeho vlastnosti. Ty do značné míry závisí (jsou ovlivněny) na morfologii a objemových podílech krystalických a amorfních oblastí polymerní matrice PLA. Obsah krystalického podílu v semikrystalických polymerech výrazně ovlivňuje jejich fyzikálně-mechanické vlastnosti.

U čistého PLA 2003 D je rychlost krystalizace z taveniny (T_c) při ochlazení materiálu ($10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min.}$) velice pomalá, a proto není na záznamu (chlazení) z DSC analýzy patrný její průběh. Polymer PLA 2003 D jako fólie je amorfní (výchozí granulát je krystalický). Při temperaturaci v teplotním rozsahu $95\text{--}130\text{ }^\circ\text{C}$ proběhne studená krystalizace (T_{cc}) a v materiálu se vytvoří cca 39 % krystalické fáze.

Přidáním anorganického práškového plniva CaCO_3 do kompozitu se zvýšilo množství krystalizačních center a zakomponováním (inkorporací) změkčovadla PLA/PEG došlo ke zvýšení pohyblivosti polymerních řetězců a tím i rychlosti studené krystalizace. Důvodem je tendence molekul polymeru PLA a PLA v kompozitních materiálech se přeskupovat do stabilnějšího krystalického stavu (exotermní proces). Jde o proces rekrystalizace PLA. Ten je podpořen synergickým efektem obou komponent (plnivo a změkčovadlo) ve směsi, který ovlivňuje průběh studené krystalizace v tuhé fázi při ohřevu materiálu. PLA kompozit má proto při studené krystalizaci v tuhé fázi větší obsah krystalické fáze (51 %) než čistý PLA (39 %).

Z hlediska předpokládaného použití (teplota nad T_g) musí být tvarované výrobky z extrudované fólie PLA a PLA kompozitu temperovány v teplotním rozsahu $95\text{--}130\text{ }^\circ\text{C}$ tak dlouho, aby se při krystalizaci za studena vytvořil dostatečný obsah krystalické fáze a tím byla zajištěna odpovídající pevnost a tvarová stabilita materiálu. Tvarovaný termoplastický výrobek tohoto typu je pak rozměrově stálý pro použití za zvýšených teplot. To bylo potvrzeno řadou testů zaměřených na sledování tvarové stability vzorků.

Pozornost byla věnována i vlivu teplotních podmínek na morfologii PLA 2003 D pure a PLA kompozitu a na průběh studené krystalizace při izotermní a neizotermní krystalizaci (rychlost tvorby krystalické fáze), které přinášejí důležité informace z hlediska aplikace technologických podmínek při zpracování polymerního materiálu v průmyslovém měřítku.

Nový PLA kompozitní materiál je vhodný i pro použití jako obalová fólie na zakrytí misek z PLA pro uchování potravin, které se následně mohou ohřívat v mikrovlnných zařízeních. Obecně však platí, že potraviny v mikrovlnné troubě

nemohou být zahřáty na teplotu přesahující 100 °C, tedy nesmí se z nich vypařit veškerá voda. Pak by se jejich teplota mohla zvýšit a přesáhnout teplotu tání obalu z PLA.

Morfologie polymeru zásadně ovlivňuje také bariérové vlastnosti pro plyny a vodní páru. Zvýšení krystalinity u PLA snižuje permeabilitu (významně u plynu CO₂), což je v případě obalů velice přínosné.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST II

Studium vlivu hydrolytické degradace a teploty na strukturní vlastnosti PLA a PLA kompozitů při expozici ve vodném prostředí v delším časovém období.

Důležitou otázkou u výrobků na bázi PLA je jejich konec životnosti, kdy se stávají odpadem [49]. PLA polymer je uváděn na trh jako kompostovatelný, a proto jsou často studovány jeho způsoby likvidace v průmyslových, nebo v některých případech, i domácích kompostárnách. Některé studie tvrdí, že PLA je zcela kompostovatelný [50,51], zatímco jiné naznačují, že se rozkládá velmi pomalu za neoptimálních podmínek [52–55]. Rychlost degradace materiálů na bázi PLA závisí na mnoha faktorech, jako je jeho krystalinita, molekulová hmotnost, morfologie, přítomnost změkčovadel a plniv, rychlost difuze vody do polymeru, obsah stereoizomerů a vlastnosti vzorku, jako je drsnost povrchu, tloušťka a pórovitost [56–58].

Kompostování je jednou z možností nakládání s bioodpady PLA po ukončení životnosti výrobků.

Proces kompostování spočívá v sekvenčním mechanismu, kdy prvním krokem je hydrolýza, která snižuje molekulovou hmotnost PLA a druhým krokem je asimilace mikroorganismy [59].

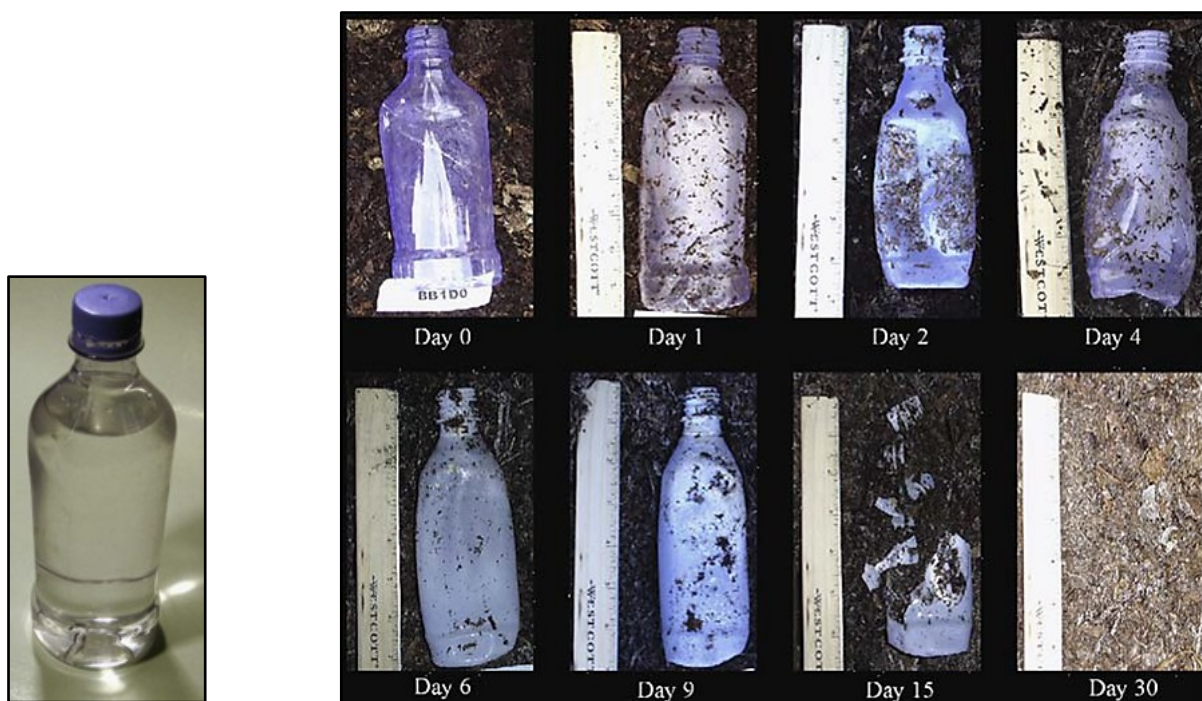
Následuje mikrobiální degradace na oxid uhličitý, vodu a humus. Proces hydrolýzy ovlivňují především vnější faktory, jako je teplota, vlhkost a pH [56], [60].

Jako kompostovatelné se obecně označují materiály, které se rozpadají při kompostovacích podmínkách. Průmyslové kompostování vyžaduje podmínky při zvýšené teplotě (55–60 °C) v kombinaci s vysokou relativní vlhkostí a přítomností kyslíku.

Plastové obaly mohou být označovány za kompostovatelné pouze za splnění podmínek definovaných např., v ČSN EN 13432 [61], ČSN EN 14995 [62] nebo ISO 17088 [63].

VÝSLEDKY A DISKUSE

Biodegradace – kompostování (ilustrační foto)



Obr. 1: Biodegradace láhve (Biota) z PLA (NatureWorks) v podmínkách kompostu. Obrázek převzat z publikace [64] – upraveno.

1. MATERIÁLY A TECHNOLOGICKÉ OPERACE

1.1 Materiály

- Granulát, semikrystalický PLA 2003 D (NatureWorks, Menesota, USA) (viz experimentální část I), str.23
- Změkčovadlo PLA/PEG (připravený v laboratoři CPS) [41]
- Fólie z materiálu PLA pure a kompozitu (PLA/CaCO₃ a PLA/CaCO₃/PLA-PEG):
 - Fólie z PLA, Ingeo 2003D připravena vytlačováním na lince s plochou hlavou
 - Fólie kompozitu, PLA Ingeo 2003D + 10 % CaCO₃, připravena vytlačováním na lince s plochou hlavou
 - Fólie kompozitu, PLA Ingeo 2003D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG, připravena vytlačováním na lince s plochou hlavou

1.2 Technologické operace – příprava vzorků

Vzorky fólií byly použity z předcházející studie (Experiment I). Kromě toho, byla ještě připravena za stejných podmínek fólie kompozitu se složením PLA 2003 D + 10 % CaCO₃.

2. DISKUSE K VÝSLEDKŮM – EXPONOVANÉ VZORKY

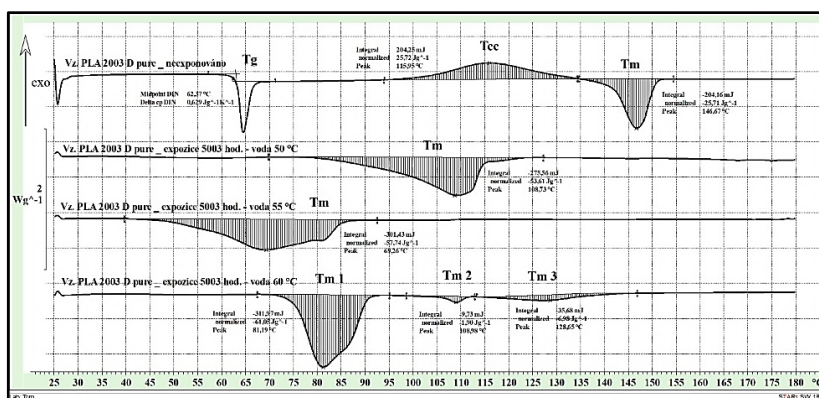
- Hydrolytická degradace materiálů PLA pure a kompozitů při expozici v deionizované vodě.

2.1 Studium chování PLA 2003 D pure a PLA 2003 D kompozitů při expozici ve vodě a při teplotě 50 °C, 55 °C a 60 °C metodou DSC analýzy – sled fázových přechodů

Změna strukturální morfologie čistého PLA a kompozitních materiálů závisí na složení směsi a podmínkách hydrolyzy. Experimentální údaje o strukturálních změnách krystalické fáze polymerního materiálu PLA a kompozitů byly získány podrobnou analýzou za využití metody DSC. Analyzované vzorky ve formě ústřížků, připravené z fólie amorfního materiálu čistého PLA i kompozitů PLA+ 10 % CaCO₃ a PLA+10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG, byly podle složení ponořeny do deionizované vody ve skleněných lahvičkách a uzavřeny šroubovacími uzávěry. Tyto sestavy byly umístěny do laboratorních sušáren, ve kterých byla nastavena požadovaná teplota. Celková doba expozice, spojená s postupným odběrem vzorků v definovaných časových intervalech, stanovením úbytku hmotnosti vzorku a provedením DSC analýzy, byla 5003 hodiny. Teplota vody se vzorky byla během experimentu udržována na hodnotě 50 °C, 55 °C a 60 °C.

Na obrázcích Obr. 1, 2 a 3 jsou uvedeny výsledky z DSC analýzy u testovaných vzorků, jak PLA 2003 D pure, tak kompozitů PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ a PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG, při prvním ohřevu. V důsledku expozice (hydrolyzy) vzorku PLA 2003 D pure a jeho kompozitů ve vodě je pozorováno postupné narušení krystalické fáze. To je patrné z grafů DSC analýzy jako rozšíření endotermických píků tání a posunem teploty tání k nižším hodnotám.

DSC analýza vzorků PLA 2003 D pure: neexponovaný a exponované ve vodě T = 50 °C, 55 °C a 60 °C – sled naměřených výsledků



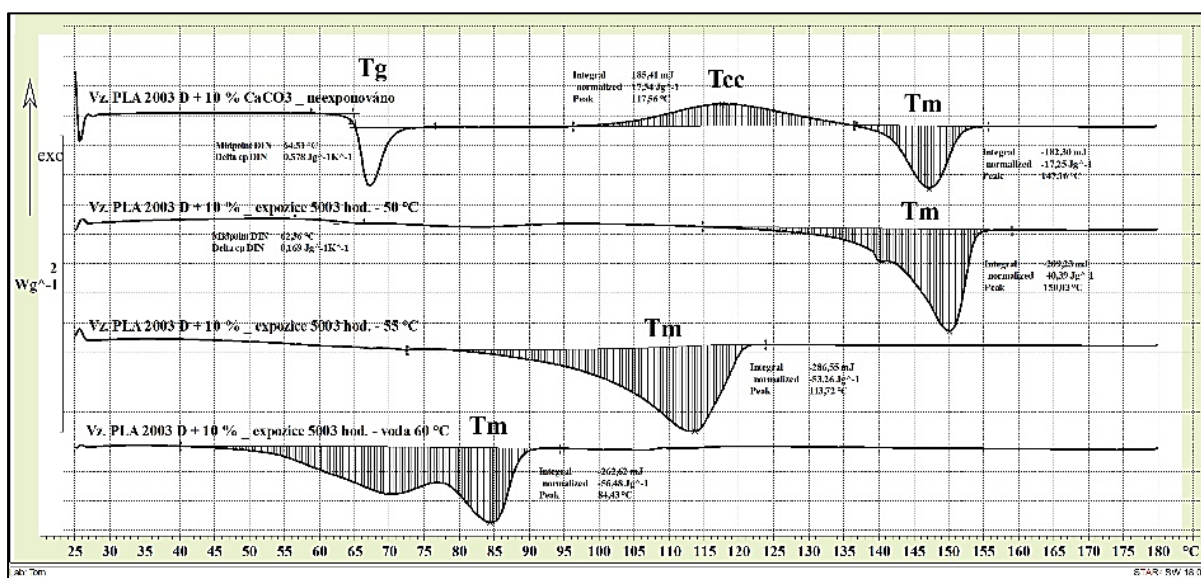
Obr. 1: DSC analýza vzorků PLA 2003 D pure, neexponovaný a exponované 5003 hodiny ve vodě T = 50 °C, 55 °C, 60 °C – sled naměřených výsledků.

Obsah krystalické fáze při dané teplotě expozice a teplota tání krystalické oblasti na konci experimentu dosahuje u PLA 2003 D pure hodnoty, které jsou uvedeny v Tab. 1.

Tab. 1 Obsah krystalické fáze při dané teplotě expozice a hodnoty teploty tání krystalické oblasti na konci experimentu u PLA 2003 D pure.

PLA 2003 D pure, expozice 5003 hodin		
Obsah krystalické fáze % / teplota °C při expozici		
Teplota tání °C		
57 % /50 °C	62 % /55 °C	74 % /60 °C
109 °C	69 °C	81 °C, 108 °C, 129 °C

DSC analýza vzorků PLA 2003 D + 10 % CaCO₃: neexponovaný a exponované ve vodě T = 50 °C, 55 °C a 60 °C – sled naměřených výsledků



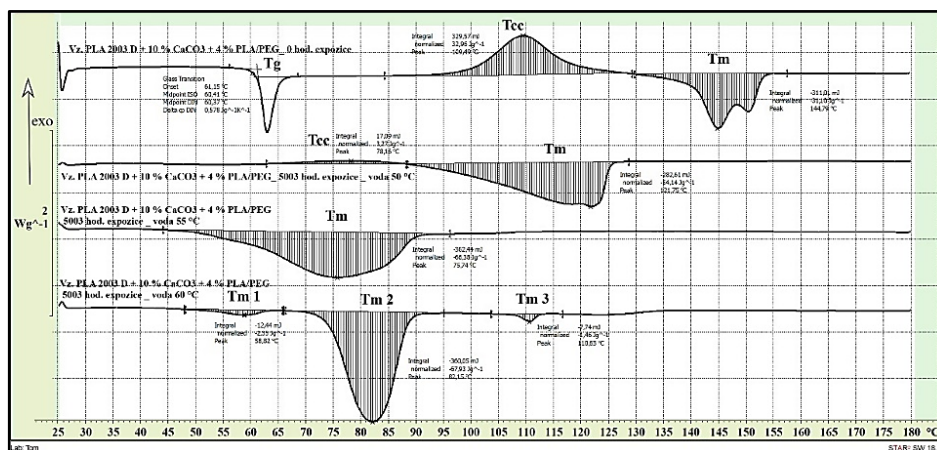
Obr. 2: DSC analýza vzorků PLA 2003 D + 10 % CaCO₃: neexponovaný a 5003 hodiny exponované ve vodě T = 50 °C, 55 °C a 60 °C – sled naměřených výsledků

Obsah krystalické fáze při dané teplotě expozice a teplota tání krystalické oblasti na konci experimentu dosahuje u PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ hodnoty, které jsou uvedeny v Tab. 2.

Tab. 2 Obsah krystalické fáze při dané teplotě expozice a teplota tání krystalické oblasti na konci experimentu u PLA 2003 D + 10 % CaCO₃.

PLA 2003 D + 10 % CaCO ₃ , expozice 5003 hod.		
obsah krystalické fáze % / teplota °C při expozici		
Teplota tání °C		
43 % /50 °C	66 % /55 °C	67 % /60 °C
150 °C	113 °C	84 °C

DSC analýza vzorků PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG: neexponovaný a exponovaný ve vodě T = 50 °C, 55 °C a 60 °C – sled naměřených výsledků



Obr. 3: DSC analýza vzorků PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG: neexponovaný a 5003 hodiny exponovaný ve vodě 50, 55 a 60 °C – sled naměřených výsledků

Obsah krystalické fáze při dané teplotě expozice a teplota tání krystalické oblasti na konci experimentu dosahuje u PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG hodnoty uvedené v Tab. 3.

Tab. 3 Obsah krystalické fáze při dané teplotě expozice a teplota tání krystalické oblasti na konci experimentu u PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG.

PLA 2003 D + 10 % CaCO ₃ + 4 % PLA/PEG, expozice 5003 hod.		
obsah krystalické fáze % / teplota °C při expozici		
Teplota tání °C		
64 % /50 °C 122 °C	83 % /55 °C 76 °C	93 % /60 °C 59 °C, 82 °C, 111 °C

2.2 Studium chování PLA 2003 D pure a PLA 2003 D kompozitů při expozici ve vodě a teplotě 50 °C, 55 °C a 60 °C. Sledování rychlosti hydrolytické degradace.

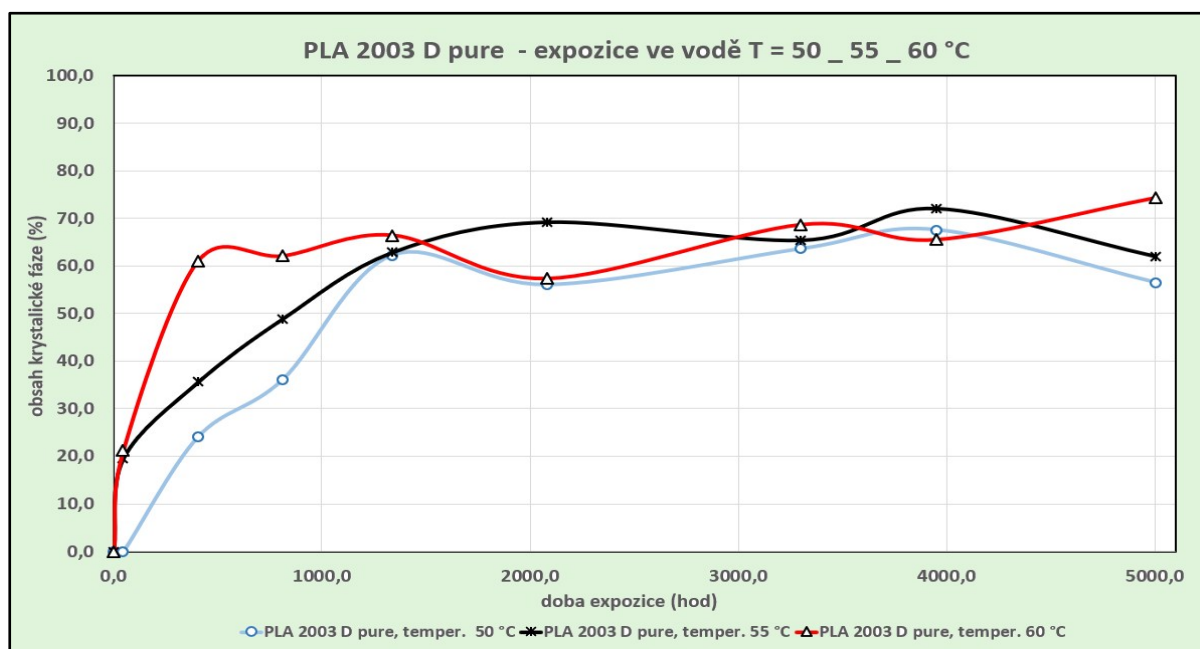
Proces kompostování spočívá v sekvenčním mechanismu, kdy prvním krokem je hydrolýza, která snižuje molekulovou hmotnost PLA a druhým krokem je asimilace mikroorganismy [65].

V této části práce jsem se zaměřil na sledování hydrolytické degradace PLA ve vodě při různých teplotách, a to na základě změny hmotnosti materiálu testovaných vzorků (viz Obr. 5, 7 a 9) a tvorbě krystalitů (krystalické fáze) ve struktuře polymeru (viz Obr. 4, 6 a 8). Aby se zjistilo, zda teploty blízké hodnotě T_g polymerního materiálu zvyšují rychlost hydrolytické degradace PLA, byly provedeny experimenty s abiotickou hydrolyzou při teplotě 50 °C, 55 °C a 60 °C.

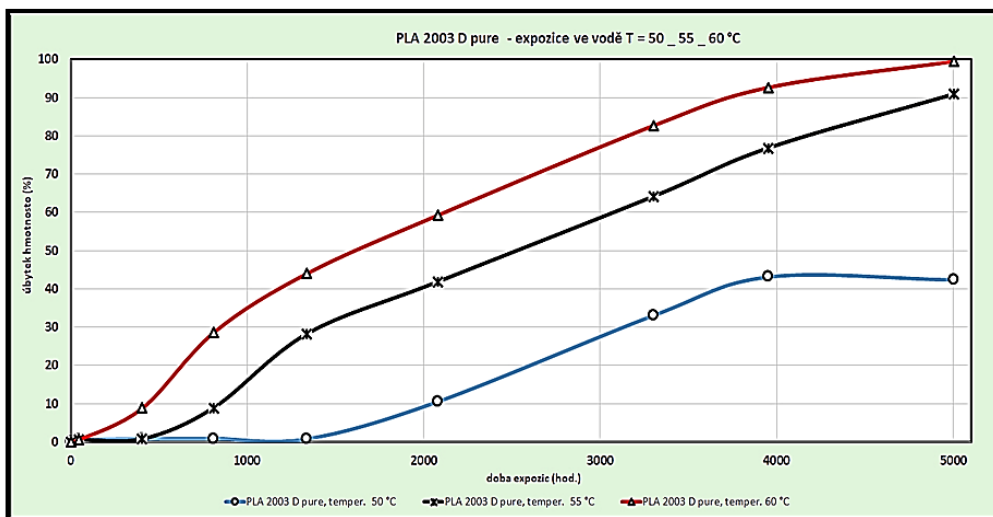
Na konci experimentu zůstaly z původních vzorků filmu po vysušení částice ve formě prášku. Tyto částice PLA materiálu obsahují zbytkové krystalické oblasti (viz Obr. 14-15).

Na Obr. 10 je přehledně uveden vzhled původního vzorku fólie PLA 2003 D pure a kompozitu PLA 2003 D + 10 % CaCO_3 + 4 % PLA/PEG před expozicí. Na Obr. 14-15 je zachyceno, jak vypadá po hydrolytické degradaci (5003 hodiny při 60 °C) ve formě krystalického prášku (tyčinky). DSC analýzou (Obr. 18 a 22) je charakterizována jak původní amorfní forma polymeru, tak krystalická forma po hydrolytické degradaci.

Analýza vzorků PLA 2003 D pure: neexponovaný a exponovaný ve vodě $T = 50\text{ °C}$, 55 °C a 60 °C – obsah krystalické fáze a úbytek hmotnosti



Obr. 4: PLA 2003 D pure – obsah krystalické fáze ve vzorcích při expozici ve vodě $T = 50\text{ °C}$, 55 °C a 60 °C - sled naměřených výsledků.



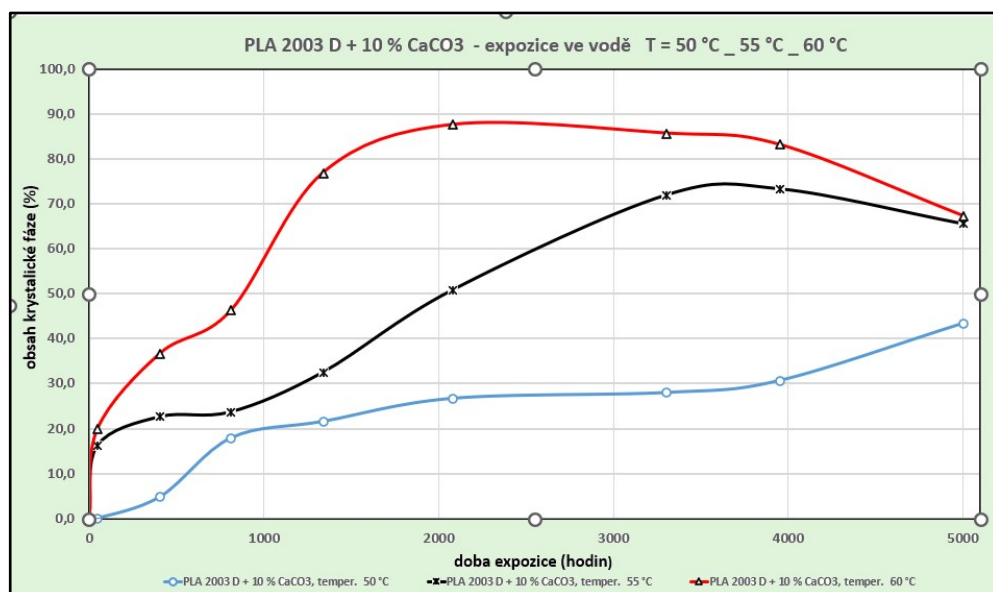
Obr. 5: PLA 2003 D pure – úbytek hmotnosti vzorků při expozici ve vodě $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ - sled naměřených výsledků.

U PLA 2003 D pure, který byl exponován (5003 hodiny) při teplotě $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, je obsah krystalické fáze ve vzorku 56,5 % a úbytek hmotnosti 42,4 %.

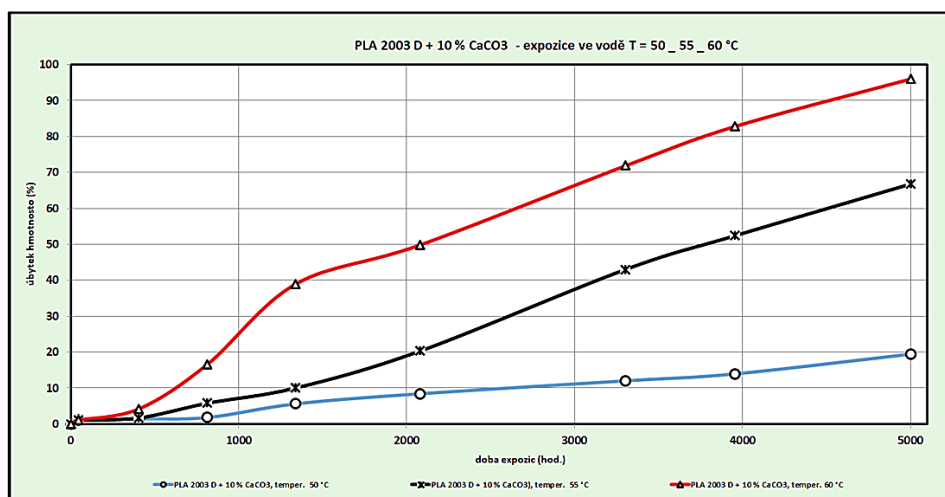
U PLA 2003 D pure, který byl exponován (5003 hodiny) při teplotě $55\text{ }^{\circ}\text{C}$, je obsah krystalické fáze ve vzorku 62,0 % a úbytek hmotnosti 90,8 %.

U PLA 2003 D pure, který byl exponován (5003 hodiny) při teplotě $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, je obsah krystalické fáze ve vzorku 74,3 % a úbytek hmotnosti 99,4 %.

Analýza vzorků PLA 2003 D + 10 % CaCO_3 : neexponovaný a exponované ve vodě $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ – obsah krystalické fáze a úbytek hmotnosti



Obr. 6: PLA 2003 D + 10 % CaCO_3 – obsah krystalické fáze ve vzorcích při expozici ve vodě $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ - sled naměřených výsledků.



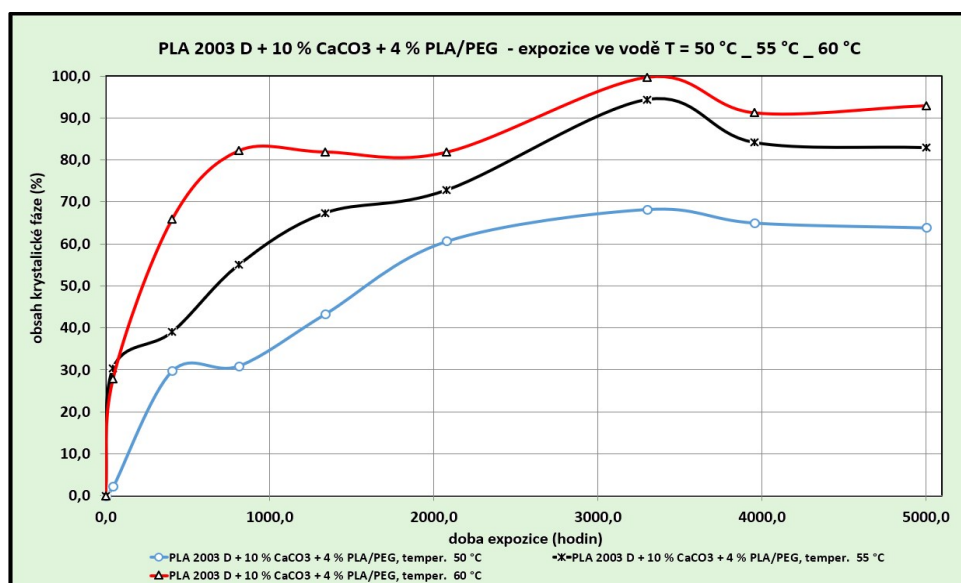
Obr. 7: PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ – úbytek hmotnosti vzorků při expozici ve vodě T = 50 °C, 55 °C a 60 °C - sled naměřených výsledků.

U PLA 2003 D + 10 % CaCO₃, který byl exponován (5003 hodiny) při teplotě 50 °C, je obsah krystalické fáze ve vzorku 43,4 % a úbytek hmotnosti 19,5 %.

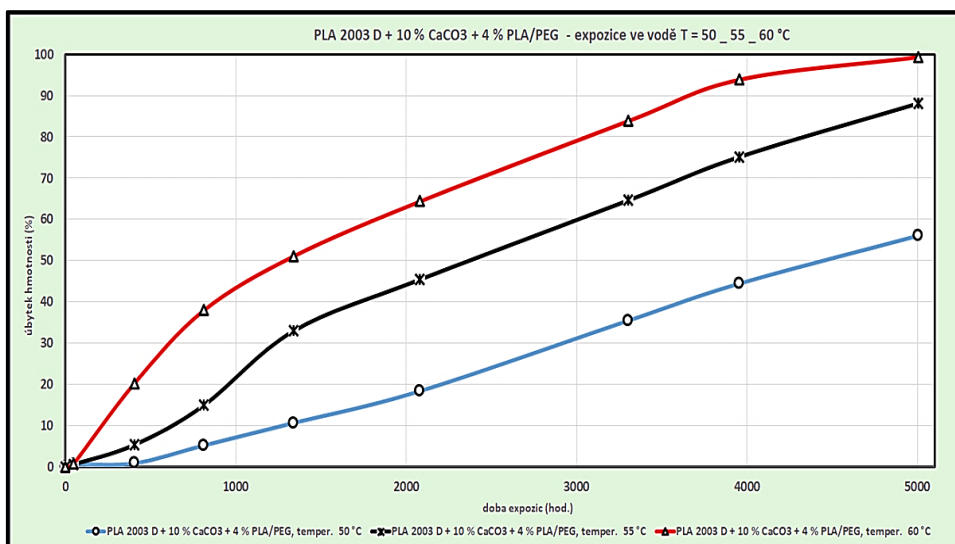
U PLA 2003 D + 10 % CaCO₃, který byl exponován (5003 hodiny) při teplotě 55 °C, je obsah krystalické fáze ve vzorku 65,6 % a úbytek hmotnosti 66,8 %.

U PLA 2003 D + 10 % CaCO₃, který byl exponován (5003 hodiny) při teplotě 60 °C, je obsah krystalické fáze ve vzorku 67,3 % a úbytek hmotnosti 96,1 %.

Analýza vzorků PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG: neexponovaný a exponovaný ve vodě T = 50 °C, 55 °C a 60 °C – obsah krystalické fáze a úbytek hmotnosti



Obr. 8: PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG – obsah krystalické fáze ve vzorku při expozici ve vodě 50, 55 a 60 °C - sled naměřených výsledků.



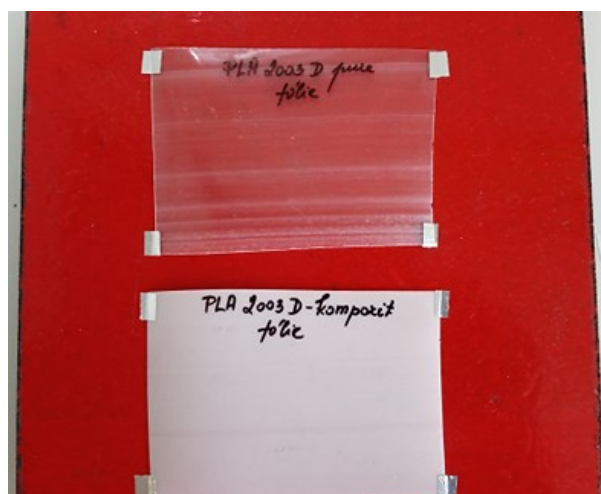
Obr. 9: PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG – úbytek hmotnosti, expozice ve vodě 50, 55 a 60 °C.

U PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG, který byl exponován (5003 hodiny) při teplotě 50 °C, je obsah krystalické fáze ve vzorku 63,8 % a úbytek hmotnosti 56,0 %.

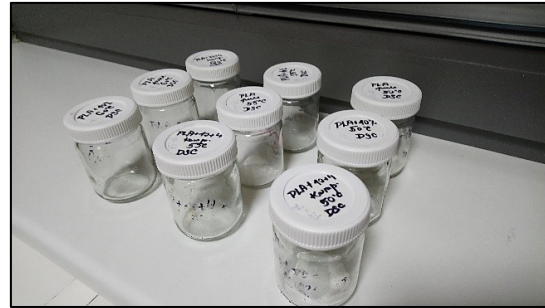
U PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG, který byl exponován (5003 hodiny) při teplotě 55 °C, je obsah krystalické fáze ve vzorku 82,9 % a úbytek hmotnosti 88,1 %.

U PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG, který byl exponován (5003 hodiny), při teplotě 60 °C, je obsah krystalické fáze ve vzorku 93,0 % a úbytek hmotnosti 99,4 %.

Vzhled vzorků fólie PLA pure a PLA kompozitu – původní vzorky.

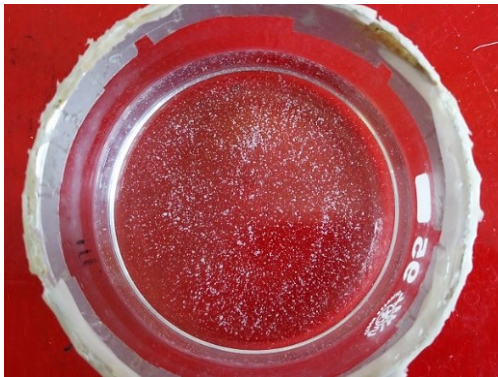


Obr. 10: Vzhled vzorků fólii před expozicí - PLA 2003 D pure a PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG



Obr. 11: Skleněné nádoby se vzorky PLA pure a kompozitu PLA + 10 % CaCO₃ a PLA + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG v prostředí deionizované vody – expozice vzorků při hydrolyze.

Expozice 5003 hodiny ve vodě $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ – vzhled vzorků fólie PLA pure a PLA kompozitu po hydrolytické degradaci.



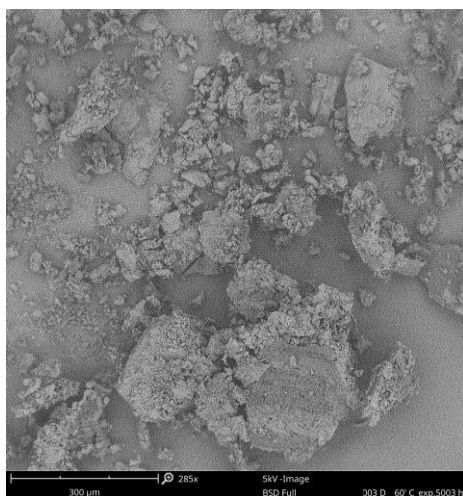
Obr. 12

Obr. 12: PLA 2003 D pure - zbytek vzorku po expozici ve formě částic na dně skleněné nádoby (prášek.)

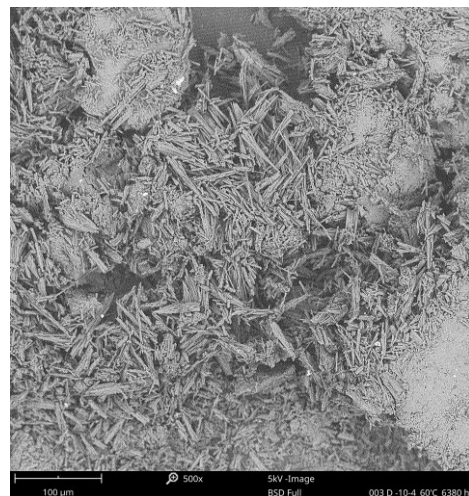


Obr. 13

Obr. 13: PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG - zbytek vzorku po expozici ve formě částic na dně skleněné nádoby (prášek.)



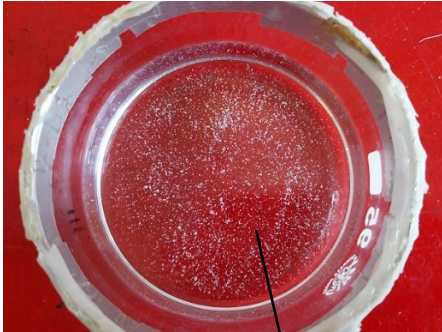
Obr. 14: PLA 2003 D pure, 5003 hod./60 °C/ 285 x



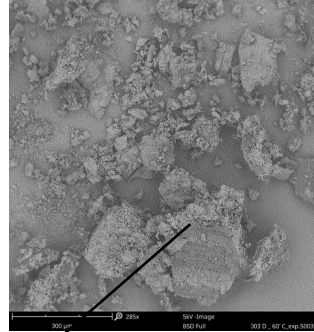
Obr. 15: PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG, 5003 hod./ 60 °C/500 x

Expozice 5003 hodiny ve vodě při $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ – vzhled vzorků před a po hydrolytické degradaci a jejich fázové přeměny získané DSC analýzou.

PLA 2003 D pure



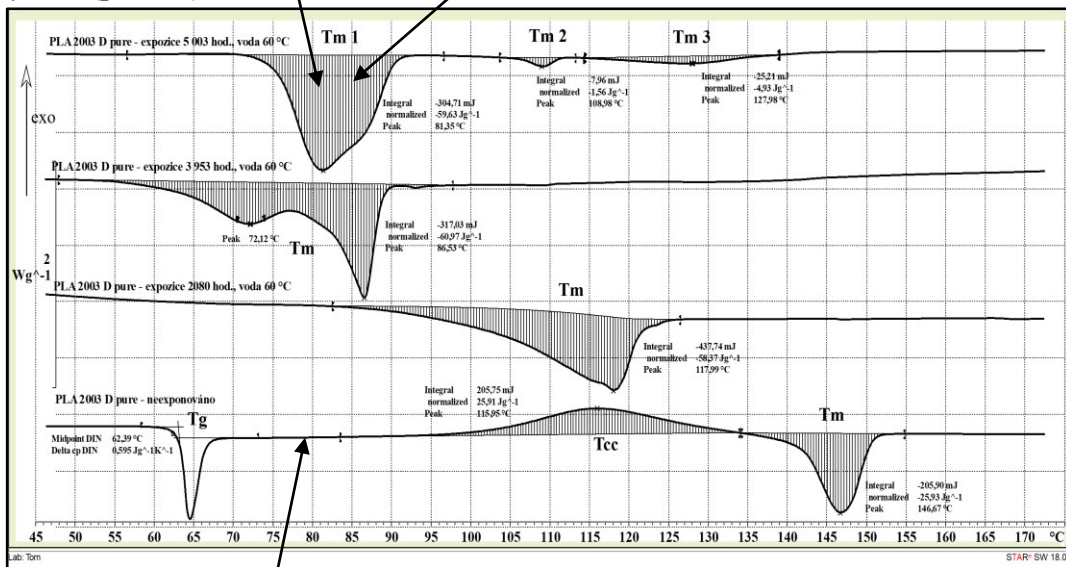
Obr. 16



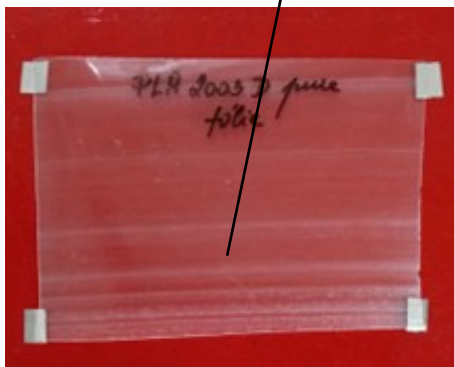
Obr. 17

Obr. 16: PLA 2003 D pure, exponovaný 5003 hod./60 °C, semikrystalický polymer (prášek)

Obr. 17: PLA 2003 D pure, 5003 hod./60 °C/ 285 x, exponovaný, semikrystalický polymer (prášek)



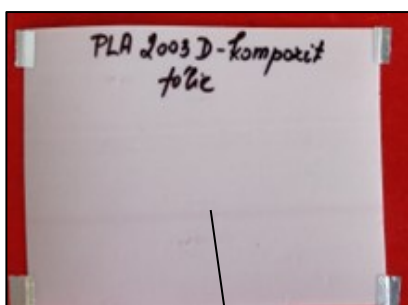
Obr. 18: DSC analýza vzorku fólie a krystalického zbytku po hydrolytické degradaci



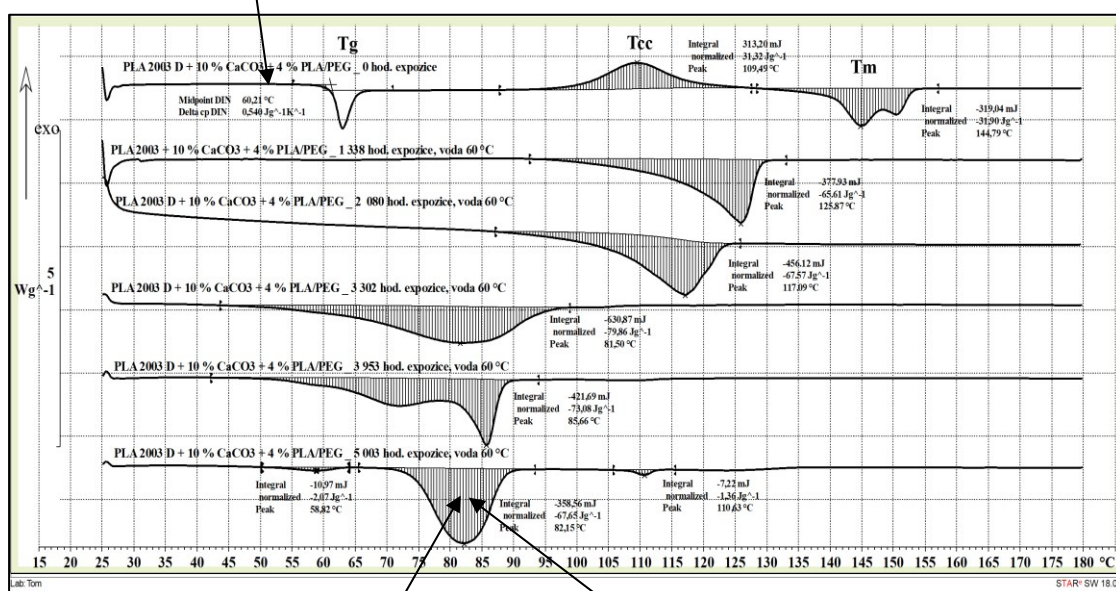
Obr. 19: PLA 2003 D pure, amorfni polymer – neexponovaná fólie

Expozice 5003 hod. ve vodě $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ – vzhled vzorků před a po hydrolytické degradaci a jejich fázové přeměny získané DSC analýzou.

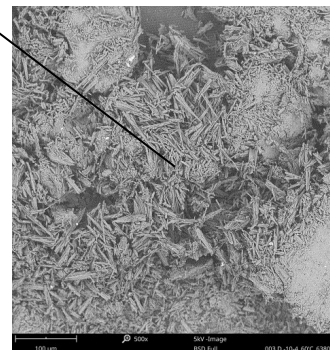
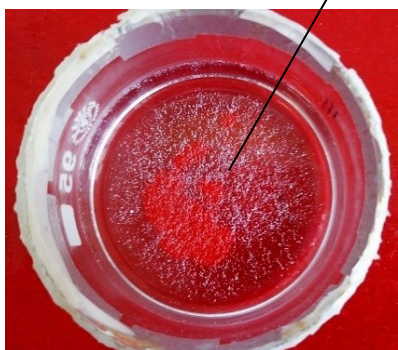
PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG



Obr. 20: PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG kompozit, amorfní polymer – nexponovaná fólie



Obr. 21: DSC analýza vzorků fólie a krystalického zbytku po hydrolytické degradaci



Obr. 22 a 23: PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG, 5003 hodin/ 60 °C - po expozici, semikrystalický polymer (prášek)

3. ZÁVĚR DRUHÉ ČÁSTI

V této části studie byla zkoumána dlouhodobá hydrolytická degradace nového kompozitního polymerního materiálu s matricí sestávající z PLA, CaCO₃ jako plniva a změkčovadla na bázi polyesteru (PLA/PEG) během jejich abiotické degradace, která probíhala při teplotách 50, 55 a 60 °C, trvajících 5003 hodiny. Hydrolytická degradace je urychlována s rostoucí teplotou (50 °C < 55 °C < 60 °C). DSC analýza odhalila postupné narušování krystalické fáze, které je z grafů patrné jako rozšíření endotermických píků tání krystalické fáze polymeru a posun teploty tání k nižším hodnotám během hydrolytické degradace. Degradací proces ve vodním prostředí do značné míry závisí na morfologii a objemových podílech krystalických a amorfních oblastí. Během procesu docházelo k fragmentaci vzorků fólie na menší částice. Na konci experimentu měly částice po vysušení velikost řádově µm a vzhled jemného prášku, označovaného jako mikroplast.

Kompostovatelné bioplasty, z nichž nejvýznamnější je PLA, jsou stále nedostatečně prozkoumány z hlediska jejich úplného rozkladu po skončení životnosti. Proto je důležité získat více poznatků z oblasti biologické rozložitelnosti a experimentálně ověřit dobu do úplného zániku materiálu. Kompostovatelné bioplasty vyžadují vyhrazená kompostovací zařízení s vhodnými podmínkami, protože za jiných podmínek mají podstatně delší dobu rozkladu.

Tato práce přináší komplexní dlouhodobou studii popisující morfologické změny PLA během jeho degradace v abiotickém prostředí za různých teplot, včetně sledování vlivu přídavku plniva a plastifikátoru.

Výsledkem této studie jsou poznatky, které mají přispět k rozšíření znalostí o průběhu degradace PLA materiálu po skončení jeho životnosti.

CELKOVÉ ZÁVĚREČNÍ ZHODNOCENÍ

Tato práce jako celek je zaměřena na biopolymer PLA a věnovala se dvěma oblastem.

V první části se práce zaměřila na zlepšení tvarové stability materiálu PLA 2003 D pure a nového kompozitu PLA + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG za vyšších teplot, což má praktické využití v používání tvarovaných výrobků na horké nápoje a potraviny a pro mikrovlnný ohřev.

Bylo prokázáno, že temperací čistého materiálu PLA a jeho kompozitu, lze dosáhnout zvýšeného obsahu krystalické fáze v polymeru, což výrazně zlepšuje tvarovou stálost (stabilitu) při teplotách vysoko nad T_g. Díky tomu lze rozšířit možnosti jeho využití. Výrobky jsou navíc tvarově stabilní i při teplotách kolem 100 °C.

V druhé části se práce zaměřila na dlouhodobou hydrolytickou degradaci polymerního materiálu PLA 2003 D pure a jeho kompozitů při různých teplotách (50 °C, 55 °C a 60 °C). Cílem bylo získat více informací o jeho biologické rozložitelnosti a experimentálně ověřit dobu potřebnou k úplnému rozkladu materiálu po skončení jeho životnosti.

Proces hydrolytické degradace byl průběžně sledován po dobu přibližně 5000 hodin až do úplného rozpadu výchozích vzorků fólií. Naměřené výsledky byly porovnávány s dostupnými údaji v literatuře a diskutovány. Po ukončení expozice a vysušení minimálních zbytků vzorků na dně skleněných nádobek byly na rastrovacím elektronovém mikroskopu SEM zaznamenány krystalické částice (potvrzeno DSC), které můžeme označit za mikroplasty.

Bylo přitom prokázáno, že rychlost degradace při hydrolýze čistých materiálů a kompozitů na bázi PLA závisí na řadě faktorů. Jedněmi z nich je mimo jiné jejich krystalinita, přítomnost plniv, změkčovadla, teplota vodního prostředí a rychlost difuze vody do polymeru. Na konci experimentu byla prokázána přítomnost mikroplastů.

Získané údaje z hydrolytické degradace PLA materiálu doplňují a rozšiřují poznatky o průběhu jeho kompostovatelnosti.

PŘÍNOS PRO VĚDU A PRAXI

Práce se zaměřuje na studium možností rozšíření aplikačního potenciálu biologicky rozložitelného polyesteru, polylaktidu (PLA), a to zejména na zvýšení tepelné stability a tvarové stálosti produktů z PLA za zvýšených teplot. Nedílnou částí práce je analýza degradačních procesů PLA v dlouhodobém měřítku, což přináší nový vhled do analýzy dopadů použití PLA materiálů na životní prostředí.

Předložená práce je přínosná pro vědu, protože rozšiřuje znalosti o morfologii krystalických a amorfních oblastí matrice PLA. Výzkum zlepšení tvarové stability PLA pomocí morfologické modifikace při tepercaci a synergie mezi dvěma aditivními složkami (plnivo a změkčovadlo) za odpovídajících technologických podmínek přispívá k doplnění poznatků o průběhu studené krystalizace v tuhé fázi. Tento proces podporuje tvarovou stabilitu temperovaného polymerního kompozitu i při teplotách nad T_g materiálu. Významné jsou také poznatky o vlivu morfologie na bariérové vlastnosti fólií pro plyny a vodní páru.

Pro praxi jsou užitečné výsledky tvarové stability materiálu za vyšších teplot. PLA není přirozeně tvarově stabilní nad teplotou skelného přechodu (T_g). Teplotní podmínky při tepercaci, které jsou podrobně diskutovány v práci, přinášejí důležité informace o technologických postupech pro průmyslové zpracování PLA. Tyto poznatky lze využít k přípravě tvarovaných výrobků určených pro uchovávání potravin s možností ohřevu v mikrovlnných troubách.

Uvedené výsledky propustnosti fólií pro plyny mají význam pro aplikace PLA jako obalového materiálu. Struktura polymeru zásadně ovlivňuje bariérové vlastnosti pro plyny a vodní páru. Zvýšená krystalinita u PLA výrazně snižuje permeabilitu, zejména pro plyn CO_2 , což je klíčová vlastnost pro obalové materiály.

Přínos výsledků pro vědu z druhé části práce, která se zabývá hydrolytickou degradací PLA, spočívá v rozšíření znalostí z oblasti biodegradace polymerů. Výzkum biodegradace PLA přispívá k hlubšímu porozumění procesů rozkladu polymerů v různých prostředích, jako je kompost, půda či vodní prostředí. Výsledky této práce významně rozšiřují poznatky o průběhu strukturních změn při degradaci PLA ve vodním prostředí v dlouhodobém časovém horizontu za různých teplot. Zároveň je zkoumána a diskutována tvorba mikroplastů.

Při studiu hydrolytické degradace PLA byly v širším měřítku využity analytické techniky DSC a TGA, které poskytují důležité poznatky o průběhu degradace materiálů.

PLA jako biologicky odbouratelný materiál nabízí praktická opatření pro kompostování. Poznatky z výsledků hydrolytické degradace mohou v praxi pomoci optimalizovat způsoby nakládání s tímto materiálem a snížit jeho dopad na životní prostředí. Přispějí také při reálném posuzování dopadů použití biologicky rozložitelných materiálů na životní prostředí.

Práce byla řešena v rámci projektů IGA/CPS. Výsledky z této práce byly zveřejněny ve dvou zahraničních časopisech. Jsou také součástí jednoho patentu a dvou užitných vzorů.

REFERENCE

- [1] Plastics-the Facts 2021. An analysis of European plastics production, demand and waste data. *Plastics Europe*, 2021.
- [2] Evropská strategie pro plasty v oběhovém hospodářství. *COM/2018/028 final*.
- [3] Brussels, 13.9.2017. *COM (2017) 479 final*. Investing in a smart, innovative and sustainable Industry. A renewed EU Industrial Policy Strategy.
- [4] https://www.tp-plasty/images/dokumenty/SVA_CTP_Plasty_2019_04.
- [5] Polylactic Acid. *A Practical Guide for the Processing, Manufacturing, and Applications of PLA*. A volume in *Plastics Design Library, Book • Second Edition • 2019*, ISBN: 978-0-12-814472-5.
- [6] S. Farah, D.G. Anderson, R. Langer, Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications - *A comprehensive review*, *Adv Drug Deliv Rev* 107 (2016) 367–392. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.06.012>.
- [7] Směrnice evropského parlamentu a rady 94/62/ES ze dne 20. prosince 1994 o obalech a obalových odpadech.
- [8] Směrnice evropského parlamentu a rady 2000/53/ES ze dne 18. září 2000 o vozidlech s ukončenou životností.
- [9] *Uř. věst.* L 155, 12.6.2019.
- [10] The Association of Plastic Recyclers, 2018. The APR Designs Guide for Plastics. *Recyclability - PLA Packaging*. Dostupné z: www.plasticsrecycling.org.
- [11] European Bioplastics (2019), New market data 2019: Bioplastics industry shows dynamic growth – *European Bioplastics e.V. (european-bioplastics.org)*.
- [12] I. Dedieu, S. Peyron, N. Gontard, C. Aouf, The thermo-mechanical recyclability potential of biodegradable biopolyesters: Perspectives and limits for food packaging application, *Polymer Testing* 111 (2022) 107620. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2022.107620>.

- [13] P.B.S. Albuquerque, C.B. Malafaia, Perspectives on the production, structural characteristics and potential applications of bioplastics derived from polyhydroxyalkanoates, *Int J Biol Macromol* 107 (2018) 615–625. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.09.026>.
- [14] N. Singh, D. Hui, R. Singh, I.P.S. Ahuja, L. Feo, F. Fraternali, Recycling of plastic solid waste: A state of art review and future applications, *Composites Part B: Engineering* 115 (2017) 409–422. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.09.013>.
- [15] L. Shen, E. Worrell, M.K. Patel, Open-loop recycling: A LCA case study of PET bottle-to-fibre recycling, *Resour Conserv Recycl* 55 (2010) 34–52. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2010.06.014>.
- [16] D. Maga, M. Hiebel, N. Thonemann, Life cycle assessment of recycling options for polylactic acid, *Resour Conserv Recycl* 149 (2019) 86–96. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.05.018>.
- [17] V. Piemonte, S. Sabatini, F. Gironi, Chemical Recycling of PLA: A Great Opportunity Towards the Sustainable Development?, *J Polym Environ* 21 (2013) 640–647. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10924-013-0608-9>.
- [18] F.M. Lamberti, L.A. Román-Ramírez, J. Wood, Recycling of Bioplastics: Routes and Benefits, *J Polym Environ* 28 (2020) 2551–2571. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01795-8>.
- [19] I. Pillin, N. Montrelay, A. Bourmaud, Y. Grohens, Effect of thermo-mechanical cycles on the physico-chemical properties of poly(lactic acid), *Polym Degrad Stab* 93 (2008) 321–328. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.12.005>.
- [20] E. Feghali, L. Tauk, P. Ortiz, K. Vanbroekhoven, W. Eevers, Catalytic chemical recycling of biodegradable polyesters, *Polym Degrad Stab* 179 (2020) 109241. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109241>.
- [21] P. McKeown, M.D. Jones, The Chemical Recycling of PLA: A Review, *Sustainable Chemistry* 1 (2020) 1–22. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/suschem1010001>.
- [22] H. Ariffin, H. Nishida, M.A. Hassan, Y. Shirai, Chemical recycling of polyhydroxyalkanoates as a method towards sustainable development,

- Biotechnol J* 5 (2010) 484–492. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/biot.200900293>.
- [23] G.W. Coates, Y.D.Y.L. Getzler, Chemical recycling to monomer for an ideal, circular polymer economy, *Nat Rev Mater* 5 (2020) 501–516. Dostupné z: <https://doi.org/10.1038/s41578-020-0190-4>.
- [24] A.L. Merchan, T. Fischöder, J. Hee, M.S. Lehnertz, O. Osterthun, S. Pielsticker, J. Schleier, T. Tiso, L.M. Blank, J. Klankermayer, R. Kneer, P. Quicker, G. Walther, R. Palkovits, Chemical recycling of bioplastics: technical opportunities to preserve chemical functionality as path towards a circular economy, *Green Chemistry* 24 (2022) 9428–9449. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/D2GC02244C>.
- [25] G. Fredi, A. Dorigato, Recycling of bioplastic waste: *A review*, *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research* 4 (2021) 159–177. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2021.06.006>.
- [26] K. Hirao, Y. Nakatsuchi, H. Ohara, Alcoholysis of Poly(L-lactic acid) under microwave irradiation, *Polym Degrad Stab* 95 (2010) 925–928. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.03.027>.
- [27] M. Dusselier, P. Van Wouwe, A. Dewaele, E. Makshina, B.F. Sels, Lactic acid as a platform chemical in the biobased economy: the role of chemocatalysis, *Energy Environ Sci* 6 (2013) 1415. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/c3ee00069a>.
- [28] F. Iñiguez-Franco, R. Auras, J. Ahmed, S. Selke, M. Rubino, K. Dolan, H. Soto-Valdez, Control of hydrolytic degradation of Poly(lactic acid) by incorporation of chain extender: From bulk to surface erosion, *Polym Test* 67 (2018) 190–196. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.02.028>.
- [29] S.J. de Jong, E.R. Arias, D.T.S. Rijkers, C.F. van Nostrum, J.J. Kettenes-van den Bosch, W.E. Hennink, New insights into the hydrolytic degradation of poly(lactic acid): participation of the alcohol terminus, *Polymer* 42 (2001) 2795–2802. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00646-7](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00646-7).
- [30] M.A. Elsayy, K.-H. Kim, J.-W. Park, A. Deep, Hydrolytic degradation of polylactic acid (PLA) and its composites, *Renewable and Sustainable*

- Energy Reviews* 79 (2017) 1346–1352. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.143>.
- [31] T. Kijchavengkul, R. Auras, Compostability of polymers, *Polym Int* 57 (2008) 793–804. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/pi.2420>.
- [32] F. Carrasco, P. Pagès, J. Gámez-Pérez, O.O. Santana, M.L. MasPOCH, Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties, *Polym Degrad Stab* 95 (2010) 116–125. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.11.045>.
- [33] R.A. Franco, A. Sadiasa, H.S. Seo, B.-T. Lee, Biphasic calcium phosphate loading on polycaprolactone/poly(lacto- *co* -glycolic acid) membranes for improved tensile strength, in vitro biocompatibility, and in vivo tissue regeneration, *J Biomater Appl* 28 (2014) 1164–1179. Dostupné z: <https://doi.org/10.1177/0885328213500544>.
- [34] A., K.M., Detzel, Life Cycle Assessment of PLA A Comparison of Food Packaging Made From NatureWorks® PLA and Alternative Materials., *Institut für Energie-und Umweltforschung* (2006).
- [35] A. Morão, F. de Bie, Life Cycle Impact Assessment of Polylactic Acid (PLA) Produced from Sugarcane in Thailand, *J Polym Environ* 27 (2019) 2523–2539. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10924-019-01525-9>.
- [36] E.T.H. Vink, S. Davies, Life Cycle Inventory and Impact Assessment Data for 2014 Ingeo™ Polylactide Production, *Industrial Biotechnology* 11 (2015) 167–180. Dostupné z: <https://doi.org/10.1089/ind.2015.0003>.
- [37] F. Sariatli, Linear Economy Versus Circular Economy: A Comparative and Analyzer Study for Optimization of Economy for Sustainability, *Visegrad Journal on Bioeconomy and Sustainable Development* 6 (2017) 31–34. Dostupné z: <https://doi.org/10.1515/vjbsd-2017-0005>.
- [38] Sillanpää, Mika, and Chaker Ncibi. *The Circular Economy: Case Studies about the Transition from the Linear Economy.*, Department of Green Chemistry LUT University, Finland: Elsevier, 2019. ISBN 978-0-12-815267-6.

- [39] C. Karuppalah, N. Vasiljevic, Z. Chen, Circular Economy of Polymers - Electrochemical Recycling and Upcycling, *Electrochem Soc Interface* 30 (2021) 55–58. Dostupné z: <https://doi.org/10.1149/2.F08213F>.
- [40] ČSN EN 16760 (659806) *Produkty z biologického materiálu - Posuzování životního cyklu*. Praha: Český normalizační institut, 2016. Třídící znak 659806.
- [41] J. Cisar, P. Drohsler, M. Pummerova, V. Sedlarik, D. Skoda, Composite based on PLA with improved shape stability under high-temperature conditions, *Polymer* 276 (2023) 125943. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2023.125943>.
- [42] ISO 527-1: 2019. *Plastics - Determination of Tensile Properties - Part 1: General Principles*, ISO/TC 61/SC 2 *Mechanical behavior*. Geneva: International Organization for Standardization, 2019. ICS: 83.080.01.
- [43] ISO 6721-4:2019. *Plastics - determination of dynamic mechanical properties - Part 4: Tensile vibration - non-resonance method*, ISO/TC 61/SC 5. Geneva: International Organization for Standardization, 2019. ICS: 83.080.01.
- [44] ISO 15105-1:2007. *Plastics – film and sheeting – determination of gas-transmission rate – Part 1: differential-pressure methods*, ISO/TC 61/SC 11. Geneva: International Organization for Standardization, 2007. ICS: 83.140.10.
- [45] BS 3177:1959 *Method for determining the permeability to water vapor of flexible sheet material used for packaging*, BSI PAI/ 11 (1959) 18.
- [46] A.M. Ali, The impact of the thermal annealing conditions on the structural properties of polylactic acid fibers, *Microsc Res Tech* 85 (2022) 875–881. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/jemt.23956>.
- [47] R. Avolio, R. Castaldo, M. Avella, M. Cocca, G. Gentile, S. Fiori, M.E. Errico, PLA-based plasticized nanocomposites: Effect of polymer/plasticizer/filler interactions on the time evolution of properties, *Composites Part B: Engineering* 152 (2018) 267–274. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.07.011>.

- [48] K.I. Ku Marsilla, C.J.R. Verbeek, Crystallization of itaconic anhydride grafted poly(lactic acid) during annealing, *J Appl Polym Sci* 134 (2017). Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/app.44614>.
- [49] M.P. Balaguer, C. Aliaga, C. Fito, M. Hortal, Compostability assessment of nano-reinforced poly(lactic acid) films, *Waste Management* 48 (2016) 143–155. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.10.030>.
- [50] W.M. Aframehr, B. Molki, P. Heidarian, T. Behzad, M. Sadeghi, R. Bagheri, Effect of calcium carbonate nanoparticles on barrier properties and biodegradability of polylactic acid, *Fibers and Polymers* 18 (2017) 2041–2048. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s12221-017-6853-0>.
- [51] F. Ruggero, S. Belardi, E. Carretti, T. Lotti, C. Lubello, R. Gori, Rigid and film bioplastics degradation under suboptimal composting conditions: A kinetic study, *Waste Management & Research: The Journal for a Sustainable Circular Economy* 40 (2022) 1311–1321. Dostupné z: <https://doi.org/10.1177/0734242X211063731>.
- [52] D. Briassoulis, A. Pikasi, M. Hiskakis, Organic recycling of post-consumer /industrial bio-based plastics through industrial aerobic composting and anaerobic digestion - Techno-economic sustainability criteria and indicators, *Polym Degrad Stab* 190 (2021) 109642. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109642>.
- [53] T.A. Hottle, M.L. Agüero, M.M. Bilec, A.E. Landis, Alkaline Amendment for the Enhancement of Compost Degradation for Polylactic Acid Biopolymer Products, *Compost Sci Util* 24 (2016) 159–173. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/1065657X.2015.1102664>.
- [54] G. Kale, R. Auras, S.P. Singh, R. Narayan, Biodegradability of polylactide bottles in real and simulated composting conditions, *Polym Test* 26 (2007) 1049–1061. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2007.07.006>.
- [55] A. Guzman-Sielicka, H. Janik, P. Sielicki, Proposal of New Starch-Blends Composition Quickly Degradable in Marine Environment, *J Polym Environ* 21 (2013) 802–806. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10924-012-0558-7>.

- [56] E. Olewnik-Kruszkowska, Influence of the type of buffer solution on thermal and structural properties of polylactide-based composites, *Polym Degrad Stab* 129 (2016) 87–95. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.04.009>.
- [57] R. Donate, M. Monzón, M.E. Alemán-Domínguez, F. Rodríguez-Esparragón, Effects of ceramic additives and bioactive coatings on the degradation of polylactic acid-based bone scaffolds under hydrolytic conditions, *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 111 (2023) 429–441. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/jbm.b.35162>.
- [58] P. Stloukal, M. Koutny, V. Sedlarik, P. Kucharczyk, Biodegradation of high molecular weight polylactic acid, in: *AIP Conf. Proc.*, Vol. 1459, No. 1 American Institute of Physics, 2012. Dostupné z: <https://doi.org/10.1063/1.4738385>.
- [59] N.A. Rosli, M. Karamanlioglu, H. Kargarzadeh, I. Ahmad, Comprehensive exploration of natural degradation of poly(lactic acid) blends in various degradation media: A review, *Int J Biol Macromol* 187 (2021) 732–741. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.07.196>.
- [60] A.K. Mohanty, M. Misra, L.T. Drzal, eds., Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites, *CRC Press*, 2005. Dostupné z: <https://doi.org/10.1201/9780203508206>.
- [61] ČSN EN 13432 OPRAVA 1:2005. *Obaly - Požadavky na obaly využitelné ke kompostování a biodegradaci - Zkušební schéma a kritéria hodnocení pro konečné přijetí obalu*. Praha: Český normalizační institut, 2005. Třídící znak 770153.
- [62] ČSN EN 14995 (640781). *Plasty - Hodnocení kompostability - Zkušební plán a specifikace*. Praha: Český normalizační institut, 2005. Třídící znak 640781.
- [63] (ISO) 17088: 2021. *Plastics — Organic recycling — Specifications for compostable plastics*. ISO/TC 61/SC 14. Geneva: International Organization for Standardization, 2021. ICS: 83.080.01.
- [64] G. Kale, R. Auras, S.P. Singh, R. Narayan, Biodegradability of polylactide bottles in real and simulated composting conditions, *Polym Test* 26 (2007)

1049–1061.

Dostupné

z:

<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2007.07.006>.

- [65] R. Pantani, A. Sorrentino, Influence of crystallinity on the biodegradation rate of injection-moulded poly(lactic acid) samples in controlled composting conditions, *Polym Degrad Stab* 98 (2013) 1089–1096. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.01.005>.

SEZNAM OBRÁZKŮ

TEORETICKÁ ČÁST

Obr. 1: Stereoizomery kyseliny mléčné	12
Obr. 2: Recyklační kód pro PLA (Resin identification code RIC)	13
Obr. 3: Mechanická, chemická and bio- recyklace bio-plastů	15
Obr. 4: Schéma hierarchie nakládání s odpady aplikovaný na biologicky rozložitelné obalové materiály	16
Obr. 5: Schématická ilustrace mechanické recyklace	16
Obr. 6: PLA, poly(kyselina mléčná). Metodika zpracování recyklovaného PLA: (a) postindustriální PLA fólie z výroby, (b) proces vytlačování, (c) vytlačené struny chlazené ve vodní lázni a (d) recyklované PLA pelety	17
Obr. 7: Mechanismus hydrolytické degradace polymerů	18
Obr. 8: Faktory ovlivňující biodegradaci polymerů	18

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST I

Obr. 1: Kelímky z polymeru PLA (amorfní struktura)	23
--	----

VÝSLEDKY A DISKUSE

Obr. 1: DSC analýza fólie PLA 2003 D pure	28
Obr. 2: DSC analýza fólie PLA 2003 D kompozitu	28
Obr. 3: Netemperované vzorky PLA 2003 pure a kompozitu – vzhled výrobků	29
Obr. 4: DSC analýza fólie PLA 2003 D pure a kompozitu – netemperované amorfní vzorky	30
Obr. 5: Temperované vzorky PLA 2003 pure a kompozitu – vzhled vzorků	30
Obr. 6: DSC analýza fólie PLA 2003 D pure a kompozitu – temperované amorfní vzorky	31

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST II

VÝSLEDKY A DISKUSE

Obr. 1: Biodegradace láhve (Biota) z PLA (NatureWorks) v podmínkách kompostu 34

DISKUSE K VÝSLEDKŮM – EXPONOVANÉ VZORKY

Obr. 1: DSC analýza vzorků PLA 2003 D pure: neexponovaný a exponované ve vodě 50 – 55 – 60 °C – sled naměřených výsledků 36

Obr. 2: DSC analýza vzorků PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ kompozit: neexponovaný a exponované ve vodě 50 – 55 – 60 °C – sled naměřených výsledků 37

Obr. 3: DSC analýza vzorků PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA-PEG kompozit: neexponovaný a exponované ve vodě 50 – 55 – 60 °C – sled naměřených výsledků 38

Obr. 4 - 9: PLA 2003 D pure a kompozity – obsah krystalické fáze a úbytek hmotnosti ve vzorcích při expozici ve vodě T = 50 °C, 55 °C a 60 °C - sled naměřených výsledků 39

Obr. 10, 12-17, 19-21, 23: Vzhled vzorků PLA a kompozitů před a po expozici 42

Obr. 18: DSC analýza vzorku fólie PLA pure a krystalického zbytku po hydrolytické degradaci – sled naměřených výsledků 44

Obr. 22: DSC analýza vzorku fólie PLA kompozitu a krystalického zbytku po hydrolytické degradaci – sled naměřených výsledků 45

SEZNAM TABULEK

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST I

VÝSLEDKY A DISKUSE

Tab. 1: Návrh receptury kompozitního materiálu na bázi PLA 27

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST II

DISKUSE K VÝSLEDKŮM – EXPONOVANÉ VZORKY

Tab. 1: Obsah krystalické fáze při dané teplotě expozice a teplota tání krystalické oblasti na konci experimentu u PLA 2003 D pure 37

Tab. 2: Obsah krystalické fáze při dané teplotě expozice a teplota tání krystalické oblasti na konci experimentu u PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ 37

Tab. 3: Obsah krystalické fáze při dané teplotě expozice a teplota tání krystalické oblasti na konci experimentu dosahuje u PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG 38

PŘEHLED ZKRATEK POLYMERŮ

LA	kyselina mléčná
PLA	kyselina polymléčná
PLLA	kyselina poly(L-mléčná)
PDLA	kyselina poly(D-mléčná)
PDLLA	kyselina poly(D,L-mléčná)
LLDPE	lineární polyetylén s nízkou hustotou
PEG	polyetylenglykol

PŘEHLED ZKRATEK A ZNAČEK

DSC	Diferenční kompenzační kalorimetrie
TGA	Termogravimetrie
T_g	Teplota skelného přechodu
T_{cc}	Teplota studené krystalizace
T_m	Teplota tání
ΔH_{cc}	Entalpie studené krystalizace
ΔH_m	Entalpie tání
χ_c	Obsah krystalické fáze
DMA	Dynamická mechanická analýza
GTR	Plynopropustnost
WVTR	Rychlost propustnosti pro vodní páru
ATR-FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
GPC	Gelová permeační chromatografie
XRD	Rentgenová difrakce

CURRICULUM VITAE

OSOBNÍ ÚDAJE

Jméno a příjmení: Jaroslav Císař
Datum narození: 09. 02. 1953
Místo narození: Zlín
Bydliště: Budovatelská 4794, 760 05
E-mail: jcisar@utb.cz
Národnost: česká

VZDĚLÁNÍ

2017 – nyní
Doktorské studium, Ph.D.
Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Studijní obor: Materiálové vědy a inženýrství

1979 – 1982
Postgraduální studium
Vysoké učení technické v Brně, fakulta
technologická ve Zlíně
Studijní obor: Technologie zpracování
polymerních materiálů

1972 – 1977
inženýrské studium, Ing.
Vysoké učení technické v Brně, fakulta
technologická ve Zlíně
Studijní obor: Technologie textilu, kůže,
gumy a plastických hmot

ZNALOST JAZYKŮ

Anglický jazyk B2

SPOLUPRÁCE NA PROJEKTECH

- 01/2020 – 12/2022 Člen týmu
Project 8J20PL026 – Biodegradable polymer nanocomposite systems with improved thermal and mechanical properties
- 06/2020 – 12/2021 Člen týmu
Project 07/1/2020/GAMA2 – The technology of plastic recycles processing with mineral fillers for composites preparation
- 06/2018 – 12/2019 Člen týmu
Project 07/3/2018/GAMA – Development of biodegradable material with improved processing properties
- 2017 – 2020 Člen týmu
Project TH02020836 – Development of novel plastic based environmentally friendly food packaging materials with added value

SPOLUPRÁCE NA PROJEKTECH GRANTOVÉ AGENTURY IGA na UTB

- 01/2021 – 12/2021 Člen týmu
Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Centrum polymerních systémů
Project IGA/CPS/2021/002 – Preparation and characterization of nanocomposite systems
- 01/2020 – 12/2020 Člen týmu
Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Centrum polymerních systémů
Project IGA/CPS/2020/002 – Bioactive polymer systems for environmental applications
- 01/2019 – 12/2019 Člen týmu
Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Centrum polymerních systémů
Project IGA/CPS/2019/006 –Polymeric composites for Bioapplications

Předcházející praxe

- 05/1992 - 10/2017 Fatra, a.s. Napajedla, Česká republika
Technický pracovník - specialista
- 11/1979 – 04/1992 VÚGPT (ITC) Zlín-Louky, Česká republika
Výzkumný pracovník
- 06/1977 – 10/1979 PCHZ Žilina, Československo
Technický pracovník

ČLÁNKY V ODBORNÝCH ČASOPISECH

1. CÍSAŘ Jaroslav, PUMMEROVÁ Martina, DRÖHSLER Petra, MASAŘ Milan, SEDLAŘÍK Vladimír. Changes in the Thermal and structural properties of PLA and its composites during a long-term degradation process. *Polymers* 17. 10 (2025) 1326. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/polym17101326>.
2. CÍSAŘ Jaroslav, DRÖHSLER Petra, PUMMEROVÁ Martina, ŠKODA David, SEDLAŘÍK Vladimír. Composite based on PLA with improved shape stability under high-temperature conditions. *Polymer* 276 (2023) 125943. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2023.125943>.
3. KHELLOUF, Riyadh Abdekadir, BUBULINCA Constantin, CYRIAC Vipin, CÍSAŘ Jaroslav, DUŘPEKOVÁ Silvie, SEDLAŘÍK Vladimír. Insight into structure-property correlations in plasticized sodium carboxymethyl cellulose/pectin blend-based polymer electrolyte for EDLC application. *Journal of Energy Storage* 101 (2024); 113769. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.est.2024.113769>
4. FILATOVA Kateryna, DOMINCOVÁ BERGEROVÁ Eva, KAZANTSEVA Natalia, MASAŘ Milan, ŠULY Pavol, ŠOPÍK Tomáš, CÍSAŘ Jaroslav, DUŘPEKOVÁ Silvie, SEDLAŘÍK Vladimír. Design and Fabrication of Electrospun PLA-Based Silica-Modified Composite Nanofibers with Antibacterial Properties for Perspective Wound Treatment, *Polymers* 2023, 15, 3500. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/polym15173500>

5. FABIAN Dalila Rubicela Cruz, DUŘPEKOVÁ Silvie, DUŠÁNKOVÁ Miroslava, CÍSAŘ Jaroslav, Dröhsler Petra, Elich Ondřej, ... & Sedlařík Vladimír. Renewable Poly (Lactic Acid) lignocellulose Biocomposites for the enhancement of the water retention capacity of the soil. *Polymers*, 15(10), 2243, 2023. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/polym15102243>.

6. FILATOVA Kataryna, DOMINCOVÁ BERGEROVÁ Eva, KAZANTSEVA Natalie, MASAR Milan, ŠULY Pavol, ŠOPIK Tomáš, CÍSAŘ Jaroslav ... & SEDLAŘÍK Vladimír. Design and fabrication of electrospun PLA-based silica-modified composite nanofibers with antibacterial properties for perspective wound treatment. *Polymers*, 2023, 15(17), 3500. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/polym15173500>.

7. KHELLOUF Riyadh Abdekadir, DUŘPEKOVÁ Silvie, CYRIAC Vipin, CÍSAŘ Jaroslav, BUBULINCA Constantin, LENGÁLOVÁ Anežka, ŠKODA David, SEDLAŘÍK Vladimír. Correlations between the dopant concentration and ion transport properties of plasticized NaCMC-Pectin polyblend electrolyte membranes for electrochemical device applications. *Solid State Ionics* 402 (2023): 116379. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2023.116379>

8. FABIAN Dalila Rubicela Cruz, DUŘPEKOVÁ Silvie, DUŠÁNKOVÁ Miroslava, CÍSAŘ Jaroslav, Dröhsler Petra, Elich Ondřej, ... & Sedlařík Vladimír. Renewable Poly (Lactic Acid) lignocellulose Biocomposites for the enhancement of the water retention capacity of the soil. *Polymers*, 15(10), 2243, 2023. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/polym15102243>.

9. DROHSLER Petra, YASIR Muhammad, FABIAN Dalila Rubicela Cruz, CÍSAŘ Jaroslav, YADOLLAHI Zahra, SEDLAŘÍK Vladimír. Comparative degradation study of a biodegradable composite based on polylactide with halloysite nanotubes and a polyacrylic acid copolymer. *Materials Today Communications* 33 (2022): 104400. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104400>

10. MOGHADDAM Amini Maliheh, DI MARTINO Antonio, ŠOPIK Tomáš, FEI Haojie, CÍSAŘ Jaroslav, PUMMEROVÁ Martina, SEDLAŘÍK Vladimír. Polylactide/polyvinylalcohol-based porous bioscaffold loaded with gentamicin for wound dressing applications. *Polymers*, 13(6), 921, 2021. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/polym13060921>

11. MOTIEI Marjan, PLENO DE GOUVEIA Luis, ŠOPÍK Tomáš, VÍCHA Robert, ŠKODA David, CÍSAŘ Jaroslav, ... & SÁHA Petr. Nanoparticle-based rifampicin delivery system development. *Molecules* 2021, 26(7), 2067.

Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/molecules26072067>

12. DRÖHSLER Petra, CÍSAŘ Jaroslav, Šopík Tomáš, SEDLAŘÍK Vladimír, PUMMEROVÁ Martina. Effect of an Antioxidant Based on Red Beetroot Extract on the Abiotic Stability of Polylactide and Polycaprolactone,

Molecules 2021, 26(17), 5190. Dostupné z:

<https://doi.org/10.3390/molecules26175190>

13. DUŘPEKOVÁ Silvie, FILATOVA Kateryna, CÍSAŘ Jaroslav, RONZOVÁ Alena, KUTALKOVÁ Erika, SEDLAŘÍK Vladimír. A novel hydrogel based on renewable materials for agricultural application. *International Journal of Polymer Science* 2020.1 (2020): 8363418. Dostupné z:

<https://doi.org/10.1155/2020/8363418>

PŘÍSPĚVEK NA NÁRODNÍ KONFERENCI

1. CÍSAŘ Jaroslav, SEDLAŘÍK Vladimír. DSC analýza kompozitního materiálu na bázi PLA s aditivou. 42. Kalorimetrický seminář, 23. -26. května 2022, Karlov pod Pradědem, Česká republika.

2. CÍSAŘ Jaroslav, SEDLAŘÍK Vladimír. PLA 2003 D čistý a PLA 2003 D kompozit – studium krystalického chování těchto materiálů za exotermních a neexotermních podmínek. Vliv teplotních podmínek při kompostování PLA materiálů fólií na průběh degradace, a to se zretelem na změny v krystalické struktuře. 43. Kalorimetrický seminář, 22. -25. května 2023, Karolinka, Česká republika.

PŘÍSPĚVEK NA MEZINÁRODNÍ KONFERENCI

1. VÁLKOVÁ, Petra; CÍSAŘ, Jaroslav a SEDLAŘÍK, Vladimír. Eco-Friendly Composites Based on Lactic Acid with Improved Thermal Stability Suitable for Green Packaging. XI. Slovensko-Česká konferencia POLYMERY 2020, 5. – 8. 10. 2020, Bratislava, Slovenská Republika, p. 66-67. ISBN 978-80-89841-14-1.

2. VÁLKOVÁ, Petra; CÍSAŘ, Jaroslav a SEDLAŘÍK, Vladimír. Biodegradable Polylactide Composites with Improved Thermal Stability for Food Packaging. Polychar 27: World Forum on Advanced Materials, 14-17 October 2019, Naples, Italy, p.49.

VÝSTUPY APLIKOVANÉHO VÝZKUMU

1. CÍSAŘ, Jaroslav; VÁLKOVÁ, Petra; KOLAŘÍK, Roman; SEDLAŘÍK, Vladimír. Biodegradable polymer composition, in particular for producing packaging films with increased barrier properties, and a method of producing films, patent No. 309087 (Industrial Property Office of the Czech Republic), accepted: December 09, 2021.

2. CÍSAŘ, Jaroslav; VÁLKOVÁ, Petra; KOLAŘÍK, Roman; SEDLAŘÍK, Vladimír. Biodegradable polymer composition, especially for producing packaging films with increased barrier properties, utility model No. 34756 (Industrial Property Office of the Czech Republic), accepted: January 12, 2021.

3. DRÖHSLER, Petra; YASIR, Muhammad; CÍSAŘ, Jaroslav; CRUZ FABIÁN, Dalila Rubicela; YADOLLAHI, Zahra; SEDLAŘÍK, Vladimír. PLA-based composite material with accelerated degradation mechanism under composting conditions. ID 43882757, 2021.

4. CÍSAŘ, Jaroslav; HAUSNER, David; DRÖHSLER, Petra. Construction roofing, covering and paving material for horizontal, inclined and vertical structures, utility model No. 35506 (Industrial Property Office of the Czech Republic), accepted: November 02, 2021.

5. CÍSAŘ, Jaroslav; VÁLKOVÁ, Petra; KOLAŘÍK, Roman; SEDLAŘÍK, Vladimír. Pilot plant test of the production of a single-layer thin film based on polylactide with increased barrier properties suitable for packaging applications, ID 43881355, 2020.

6. SEDLAŘÍK, Vladimír; CÍSAŘ, Jaroslav; VÁLKOVÁ, Petra. Production of a new generation of disposable biodegradable bowls with increased thermal stability suitable for microwave heating of food, ID 43881354, 2020.

7. VÁLKOVÁ, Petra; CÍSAŘ, Jaroslav; SEDLAŘÍK, Vladimír. Biodegradable polymeric lactic acid polymer composition for products with enhanced shape stability, utility model No. 33185 (Industrial Property Office of the Czech Republic), accepted: March 03, 2019.

8. CÍSAŘ, Jaroslav; Hausner, David. Building cladding material, utility model No. 33490 (Industrial Property Office of the Czech Republic), accepted: December 04, 2019.

Ing. Jaroslav Císař, Ph.D.

Modifikace biokompozitních systémů na bázi polylaktidu za účelem rozšíření jejich aplikačního potenciálu

Modification of polylactide-based biocomposite systems to expand their application potential

Teze disertační práce

Vydala Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně,
nám. T. G. Masaryka 5555, 760 01 Zlín.

Náklad: vyšlo elektronicky

Sazba: Jaroslav Císař

Publikace neprošla jazykovou ani redakční úpravou.

Rok vydání 2025

Pořadí vydání: První

ISBN 978-80-7678-365-2

