

Studium vlivu materiálových vlastností na biodegradaci PLA v prostředí kompostu

Bc. Tereza Koudelková

Diplomová práce
2014

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí
akademický rok: 2013/2014

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Tereza KOUDELKOVÁ**
Osobní číslo: **T12367**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství ochrany životního prostředí**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Studium vlivu materiálových vlastností na biodegradaci PLA v prostředí kompostu**

Zásady pro vypracování:

1. Provést měření biodegradace vzorků v prostředí kompostu.
2. Sledovat vliv abiotické hydrolýzy na rychlost biodegradace.
3. Věnovat pozornost vlivu materiálových vlastností na rychlost biodegradace.
4. V závislosti na časových možnostech uskutečnit další experimenty.
5. Provést literární rešerši a zpracovat výsledky experimentů do formy DP.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

Odborné publikace v databázových zdrojích na internetu.

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Petr Stloukal, Ph.D.

Ústav inženýrství ochrany životního prostředí


Datum zadání diplomové práce:

10. února 2014

Termín odevzdání diplomové práce:

16. května 2014

Ve Zlíně dne 10. února 2014


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




doc. Mgr. Marek Koutný, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: KOUDELKOVÁ TEREZA

Obor: IOŽP

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně 15.5.2014

.....


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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ABSTRAKT

Cílem diplomové práce bylo sledovat vliv materiálových vlastností a fotooxidace různých forem PLA lišících se obsahem D-izomeru, krystalinitou a molekulovou hmotností na rychlost jejich biodegradace. Rychlost biodegradace PLA v prostředí kompostu byla sledována analýzou CO₂ pomocí plynové chromatografie. Abiotická hydrolýza vzorků byla poté měřena pomocí rozpuštěného organického uhlíku. Výsledky ukázaly, že abiotická hydrolýza do jisté míry odpovídá rychlosti degradace v prostředí kompostu obzvláště v prvních fázích experimentů a tudíž pravděpodobně hraje důležitou roli procesu biodegradace PLA. Studie také potvrdila pomalejší rychlost biodegradace u opticky čistých vzorků PLA s vyšší krystalinitou. Vliv fotooxidace na rychlost následné biodegradace byl zaznamenán pouze u čistých vzorků PLA.

Dále byl sledován vliv polymerních aditiv na rychlost abiotické hydrolýzy. Dané aditiva byly vybrány s ohledem na možnost urychlení procesu hydrolýzy PLA. Dle předpokladů bylo zjištěno, že vybraná aditiva mírně urychlila abiotickou hydrolýzu PLA.

Klíčová slova: biodegradace, kyselina polymléčná, krystalinita, takticita, fotooxidace, molekulová hmotnost.

ABSTRACT

The aim of presented diploma thesis was to investigate the effect of material properties and photooxidation of various forms of PLA differing in D - isomer content, crystallinity and molecular weight on the rate of biodegradation. Biodegradability of PLA in a compost environment was monitored through the production of CO₂ production by gas chromatography. Abiotic hydrolysis of samples was evaluated from dissolved organic carbon. Results showed that rate of abiotic hydrolysis corresponded with the biodegradation in the compost environment especially in the first stages of the experiments, and thus probably plays an important role in the process of PLA biodegradation. The study also confirmed a slower rate of biodegradation in optically pure PLA samples with higher crystallinity. Effect of

photo-oxidation on subsequent biodegradation rate was observed only in the case of optically pure PLA.

The influence of polymer additives on the rate of abiotic hydrolysis was also observed. The additives were selected with regard to the possibility of speeding up the process of hydrolysis of PLA. It was proved that the selected additives slightly accelerated abiotic hydrolysis of PLA.

Keywords: biodegradation, Polylactic acid, crystallinity, tacticity, photooxidation, molecular weight

Touto cestou bych ráda poděkovala vedoucímu diplomové práce panu Ing. Petru Stloukovi, Ph.D. za odborné vedení, ochotu, čas a pozornost, kterou mi věnoval při vypracování této práce. Rovněž bych chtěla poděkovat paní laborantce Věře Zbrankové za velkou nápomoc a ochotu při práci v laboratoři.

A v neposlední řadě bych ráda poděkovala mé rodině za podporu při vypracování diplomové práce a celém studiu.

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

OBSAH

ÚVOD	11
I TEORETICKÁ ČÁST	12
1 BIODEGRADABILNÍ POLYMERY	13
1.1 KLASIFIKACE BIODEGRADABILNÍCH POLYMERŮ.....	13
2 KYSELINA POLYMLÉČNÁ	16
2.1 STRUKTURA.....	16
2.2 VÝROBA.....	16
2.3 VLASTNOSTI.....	17
2.4 APLIKACE.....	18
3 BIODEGRADACE	20
3.1 MECHANISMY BIODEGRADACE.....	20
3.1.1 Biodeteriorace.....	20
3.1.2 Depolymerizace.....	21
3.1.3 Asimilace.....	21
3.1.4 Mineralizace.....	21
3.2 ABIOTICKÉ FAKTORY BIODEGRADACE.....	21
3.2.1 Chemická degradace a abiotická hydrolýza.....	22
3.2.2 Tepelná degradace.....	24
3.2.3 Světelná degradace.....	25
3.2.4 Mechanická degradace.....	27
4 FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ BIODEGRADACI POLYMERŮ	28
4.1 MOLEKULOVÁ HMOTNOST.....	28
4.2 KRYSTALINITA A POHYBLIVOST POLYMERNÍCH ŘETĚZCŮ.....	29
4.3 SPECIFICKÝ POVRCH.....	30
4.4 ADITIVA.....	31
II PRAKTICKÁ ČÁST	35
5 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE, ROZTOKY A PŘÍSTROJE	36
5.1 CHEMIKÁLIE.....	36
5.2 ROZTOKY.....	36
5.3 PŘÍSTROJOVÉ VYBAVENÍ A ZAŘÍZENÍ.....	39
6 TESTOVANÉ POLYMERNÍ MATERIÁLY	40
6.1.1 Příprava fóliových vzorků na pracovišti Blaise Pascal University.....	40
6.1.2 Příprava fóliových vzorků v Centru polymerních materiálů ve Zlíně.....	41
7 SLEDOVÁNÍ AEROBNÍ BIODEGRADACE V PROSTŘEDÍ KOMPOSTU	42

7.1	PŘÍPRAVA BIOREAKTORŮ PRO AEROBNÍ BIODEGRADACI.....	42
7.1.1	Obsah bioreaktorů	42
7.1.2	Příprava substrátu	42
7.1.3	Příprava perlitu	42
7.1.4	Příprava minerálního média	43
7.2	PRAKTICKÉ PROVEDENÍ AEROBNÍ BIODEGRADACE	43
7.3	ANALÝZA CO ₂ POMOCÍ PLYNOVÉ CHROMATOGRAFIE	43
7.4	POSTUP MĚŘENÍ.....	44
7.5	PROVZDUŠŇOVÁNÍ BIOREAKTORŮ.....	44
7.6	ZPRACOVÁNÍ NAMĚŘENÝCH DAT.....	45
8	ABIOTICKÁ HYDROLÝZA.....	47
8.1	SLEDOVÁNÍ ROZPUŠTĚNÉHO ORGANICKÉHO UHLÍKU.....	47
8.1.1	Příprava láhví pro abiotickou hydrolýzu.....	47
8.1.2	Praktické provedení abiotické hydrolýzy	47
8.1.3	Analýza CO ₂ pomocí TOC analyzátoru	47
8.2	ZPRACOVÁNÍ NAMĚŘENÝCH DAT.....	48
8.3	SLEDOVÁNÍ ZMĚN MOLEKULOVÉ HMOTNOSTI MATERIÁLU	48
8.3.1	Gelová permeační chromatografie (GPC).....	48
9	DIFERENČNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE.....	50
9.1	PRINCIP METODY A POSTUP MĚŘENÍ	50
III	VÝSLEDKY A DISKUZE	50
10	SLEDOVÁNÍ Vlivu MATERIÁLOVÝCH VLASTNOSTÍ PLA NA JEHO BIODEGRADACI	52
10.1	STUDIUM AEROBNÍ BIODEGRADACE V PROSTŘEDÍ KOMPOSTU A ABIOTICKÉ HYDROLÝZY	52
10.2	VÝVOJ MOLEKULOVÉ HMOTNOSTI BĚHEM ABIOTICKÉ HYDROLÝZY	59
10.3	ZMĚNA TEPELNÝCH VLASTNOSTÍ PO DEGRADACI	64
11	ABIOTICKÁ HYDROLÝZA U PLA A PLA SMĚSÍ	66
11.1	ZMĚNA MOLEKULOVÝCH HMOTNOSTÍ U PLA A SMĚSÍ PLA	67
	ZÁVĚR	69
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	71
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	78
	SEZNAM OBRÁZKŮ	79
	SEZNAM TABULEK.....	81

ÚVOD

Polymerní materiály se vyznačují řadou výborných mechanických vlastností, jako je jejich nízká hustota, dlouhá životnost a nízké náklady. Jsou také široce používány v každodenním životě současné společnosti od jednoduchého obalu po stavební stroje a zařízení a hrají důležitou roli při zlepšování kvality života.

Mezi nejpoužívanější plasty používané jako obalové materiály patří polyethylen (PE), polypropylen (PP), polyvinylchlorid (PVC), polystyren (PS), polyurethan (PUR), poly(ethylen tereftalát) (PET) a poly(butylen tereftalát) (PBT). Vzhledem k jejich přetrvávání v životním prostředí představují polymerní materiály nebezpečí pro naše ekosystémy. Hospodářský růst má za následek zvyšování množství odpadů z plastů vyprodukovaného v uplynulých desetiletích. Tyto odpady se stávají znepokojujícím problémem pro životní prostředí.

Problémy s likvidací odpadů z plastů nastávají v případě plastů vyrobených z ropných zdrojů, protože tyto materiály nejsou snadno biologicky rozložitelné a vzhledem k jejich odolnosti vůči mikrobiálnímu rozkladu, se hromadí v životním prostředí. Navíc v poslední době ceny ropy výrazně vzrostly. Tyto skutečnosti pomohly podnítit zájem o biologicky rozložitelné polymery, a to zejména o biologicky rozložitelné biopolymery. Biodegradabilní plasty a polymery byly poprvé zavedeny v roce 1980 a otevřely cestu k novým aspektům o strategii pro nakládání s odpady, byly navrženy tak, aby se mimo jiné rozkládaly i v životním prostředí.

V několika posledních letech nabývají na významu polyestery vzhledem k podobným vlastnostem běžně dostupných plastických hmot a to konkrétně polyhydroxyalkanoáty, polylaktidy, polykaprolaktony, alifatické polyestery, polysacharidy a kopolymery nebo směsi těchto materiálů.

V této diplomové práci byla sledována biologická rozložitelnost různých forem materiálu PLA při aerobní biodegradaci v prostředí kompostu a abiotické hydrolyze.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 BIODEGRADABILNÍ POLYMERY

Biodegradabilní polymery patří do skupiny polymerů, které mohou být zcela přeměněny mikroorganismy na oxid uhličitý, vodu, minerální látky a biomasu. V případě anaerobní biologické rozložitelnosti jsou přeměněny na oxid uhličitý, methan a huminový materiál bez zanechání potenciálně škodlivých látek [1].

Podle Americké společnosti pro zkoušení a materiály (ASTM) zní definice biodegradabilního plastu následovně: „rozložitelný plast, ve kterém jsou výsledky degradace způsobeny přirozeně se vyskytujícími mikroorganismy, jako jsou bakterie, houby a řasy“. Mezinárodní organizace pro normalizaci (ISO) a Evropský výbor pro normalizaci (CEN) definuje biodegradabilní plast jako: „rozložitelný plast, ve kterém jsou výsledky degradace ve fragmentech s nižší molekulovou hmotností produkovány působením přirozeně se vyskytujících mikroorganismů, jako jsou bakterie, houby a řasy [2, 3].“

Některé z biologicky rozložitelných polymerů, mohou být také označovány jako kompostovatelné. Průmyslové kompostování trvá obvykle 12 týdnů za zvýšené teploty, nad 50 °C. Rozdíl mezi biodegradabilními a kompostovatelnými polymery spočívá v dodatečných požadavcích. Kromě biologického rozkladu na oxid uhličitý, vodu, anorganické sloučeniny a biomasu musí kompostovatelné polymery splňovat i další kritéria, jako je kompatibilita kompostovacího procesu, bez negativního vlivu na kvalitu kompostu a rychlost rozkladu v souladu s jinými známými kompostovacími materiály [3].

Sběrem a kompostováním biodegradabilních plastových odpadů lze generovat velmi užtečný a na uhlík bohatý humózní materiál, který je možné vracet do zemní půdy a vytvářet tak žádoucí koloběh uhlíku. Kompostování má tedy příznivý účinek na udržitelnost zemědělského systému a může nahrazovat chemická hnojiva [4].

1.1 Klasifikace biodegradabilních polymerů

Biodegradabilní polymery mohou být klasifikovány v závislosti na jejich původu, a to na polymery z obnovitelných a neobnovitelných zdrojů. Polymery z obnovitelných zdrojů jsou na bázi biologické a z neobnovitelných zdrojů na bázi fosilní (ropné) [3].

Biodegradabilní polymery z obnovitelných zdrojů zahrnují [2]:

- Polylaktidy (PLA);
- Polyhydroxyalkanoáty: poly(3-hydroxybutyrát) (PHB);
- Termoplastický škrob;
- Celulóza;
- Chitosan;
- Proteiny

Biodegradabilní polymery z neobnovitelných zdrojů zahrnují [2]:

- Alifatické polyestery a kopolyestery (např. poly(butylen sukcinát) (PBS); poly(butylen sukcinát adipát) (PBSA)
- Aromatické kopolyestery (např. poly(butylen adipát tereftalát) – PBAT)
- Poly(ϵ -kaprolakton) – PCL
- Polyesteramidy – PEA
- Poly(vinyl alkohol) – PVA

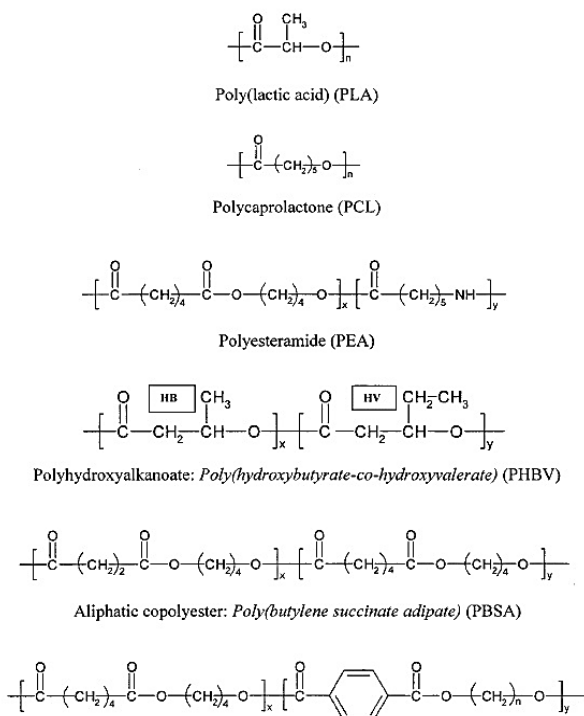
Polymery z obnovitelných zdrojů můžeme vyrábět třemi hlavními způsoby [4]:

- využitím přírodních polymerů, které mohou být dále modifikované, ale zůstávají z velké části beze změny (např. škrobové polymery);
- produkcí biomonomerů fermentací, které se poté polymerují (např. PLA);
- produkcí biopolymerů přímo v mikroorganismech nebo v geneticky modifikovaných plodinách (polyhydroxyalkanoáty).

Obecně platí, že na základě způsobů přípravy mohou být biodegradabilní polymerní materiály připraveny pomocí následujících způsobů [2]:

- Konvenční syntéza
 - Polymerizace z neobnovitelných monomerních vstupních surovin, např. poly(ϵ -kaprolakton) – PCL, kopolyestery;
 - Polymerizace z obnovitelných vstupních surovin, např. kyselina polymléčná – PLA;
- Biotechnologická cesta (extrakce, fermentace), např. poly(hydroxybutyrát-ko-hydroxyvalerát) – PHBV;
- Příprava přímo z biomasy, např. rostliny – škrob
- Míchání, např. škrob-polykaprolaktonové směsi.

Metoda založená na míchání biologicky odbouratelných polymerů je nejčastěji používanou metodou, která vede ke zlepšení vlastností těchto polymerních materiálů, nebo ke snížení jejich nákladů. Na obrázku (Obr. 1.) jsou uvedeny chemické struktury hlavních biodegradabilních polymerů [2, 4]:



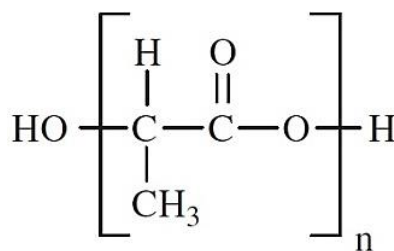
Obr. 1. Chemické struktury různých biodegradabilních polymerů [4].

2 KYSELINA POLYMLÉČNÁ

Kyselina polymléčná byla objevena v roce 1932 americkým chemikem Wallaceem Humem Carothersem (DuPont), který vyráběl produkty s nízkou molekulovou hmotností zahříváním kyseliny mléčné ve vakuu. V roce 1954 firma DuPont produkovala a patentovala polymer s vysokou molekulovou hmotností. V dnešní době jsou PLA pryskyřice schváleny Úřadem pro kontrolu potravin a léčiv (FDA) a evropskými regulačními orgány pro všechny potravinářské aplikace a některé medicínské aplikace, jako např. systémy uvolňující léčiva [5].

2.1 Struktura

Kyselina polymléčná je lineární alifatický termoplastický polymer připravený z kyseliny mléčné (2-hydroxypropionové). Na obrázku (Obr. 2.) je zobrazena struktura PLA. Samotná kyselina mléčná může být získána fermentační nebo chemickou syntézou. Chemická syntéza je založena hlavně na hydrolýze laktonitrilu silnou kyselinou, kterou vzniká racemická směs obou forem L+ a D- kyseliny mléčné. O biotechnologickou produkci kyseliny mléčné je velký zájem, neboť se jedná o atraktivní proces z hlediska dopadu na životní prostředí, vysoké specifičnosti produktu jako je produkce opticky čisté L+ nebo D- kyseliny mléčné [5, 6].

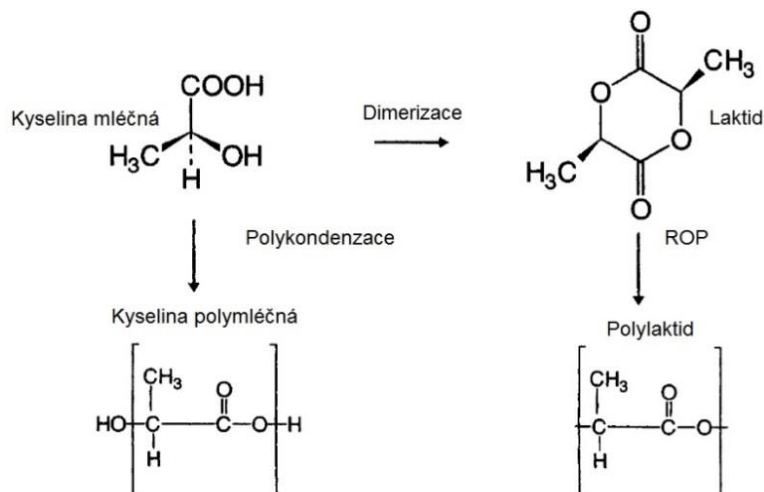


Obr. 2. Strukturní vzorec kyseliny polymléčné [2]

2.2 Výroba

Zkratka PLA se používá pro kyselinu polymléčnou i polylaktid, které mají stejné chemické složení, ale navzájem se od sebe liší výrobními postupy. Kyselina polymléčná je získána polykondenzační reakcí z kyseliny mléčné. Hlavní nevýhodou této reakce je nízká molekulová hmotnost výsledné kyseliny polymléčné. Kromě toho tato polymerizace vyžaduje dlouhou reakční dobu v kombinaci s vysokou teplotou. Na druhou stranu, polylaktid se vyrábí polymerací za otevření laktidového kruhu (ROP) začínající od cyklického dimeru

kyseliny mléčné. V tomto procesu je zapotřebí dalšího kroku, a to dimerizace kyseliny mléčné, kterou jsou zvýšeny celkové náklady polymerace. Výsledkem této reakce jsou polymery s vysokou molekulovou hmotností [7, 8].



Obr. 3. Způsoby výroby PLA [8]

2.3 Vlastnosti

Kyselina polymléčná je čirý, bezbarvý termoplast s dobrou zpracovatelností a je v mnoha ohledech podobný polystyrenu. PLA se může zpracovávat jako jiné termoplasty na vlákna či fólie. Vlastnosti PLA závisí na složení izomerů, teplotě zpracování, času žhání a molekulové hmotnosti [9].

Vzhledem k tomu, že jeho monomerní jednotka kyselina mléčná existuje ve dvou izomerech L+ a D-, termín polymléčná kyselina zahrnuje stereoizomery, jako je: čistá kyselina poly(L-mléčná) (PLLA), čistá kyselina poly(D-mléčná) (PDLA) a také kyselina poly(D,L-mléčná) (PDLLA). Isotaktické a opticky aktivní PLLA a PDLA jsou semikrystalické, vzhledem k tomu poměrně ataktická a opticky neaktivní PDLLA je spíše amorfní. Větší pozornost bývá věnována krystalizačnímu chování PLLA homopolymeru oproti PDLA, jelikož PLLA lze snadno získat z obnovitelných zdrojů. Krystalinita u PLLA je přibližně 37 %. Semikrystalické PLA mají dobrou pevnost v tahu a vysoký modul pružnosti okolo 4,8 GPa. Vzhledem k tomu poměrně ataktická a opticky neaktivní PDLLA je amorfní v důsledku náhodného rozložení L+ a D- laktidových jednotek a vzhledem ke své amorfní povaze vykazuje mnohem nižší pevnost (1,9 GPa) [5, 9, 10].

V následující tabulce (Tab. 1.) jsou uvedeny rozdíly ve vlastnostech jednotlivých výše popsaných polylaktidů.

Tab. 1. Rozdíly ve vlastnostech jednotlivých polylaktidů [5]

Polylaktidy	Teplota skelného přechodu T_g [°C]	Teplota tání T_m [°C]	Hustota ρ [g.cm ⁻³]	Dobrá rozpustnost v rozpouštědlech
PLLA	55–80	173–178	1,290	Chloroform, furan, dioxan a dioxolan
PDLA	40–50	120–150	1,248	PLLA rozpouštědla a aceton
PDLLA	43–53	120–170	1,250	Ethyl laktát, tetra- hydrofuran, ethyl acetát, dimethylsul- foxid, xylen, N,N - dimethylformamid

Největší předností kyseliny polymléčné je její dobrá biologická odbouratelnost při kompostování, která spočívá v hydrolyze a rozpadu esterových řetězců, který je urychlován při zvýšení teploty a vlhkosti. Jestliže při teplotě 4 °C a 100% relativní vlhkosti trvá úplná degradace na oxid uhličitý a vodu přes 10 let, při 25 °C a 20 % relativní vlhkosti pak 4,8 roku a při 60 °C trvá za stejné vlhkosti jen 2,5 měsíce [11].

2.4 Aplikace

Kyselina polymléčná má široké využití, ať už v medicínské oblasti, potravinářském průmyslu, textilním průmyslu, zemědělství, aj.

Kyselina polymléčná je vyznačována dobrou bioresorbí a biokompatibilitou v lidském těle. Polylaktidy dosáhly svého prvního komerčního úspěchu, jako materiály pro vstřebatelné chirurgické nitě. Po tomto úspěchu vyla vyvinuta řada různých protetických pomůcek. Z granulátu PLA jsou nejčastěji vyráběny biaxiálně orientované fólie, které lze použít přímo jako obalové a zemědělské fólie (např. mulčovací fólie). Při zpracování tepelným tvarováním vakuem a tlakovým vzduchem nebo vyfukováním jsou vyráběny např. pohárky, kelímky, láhve, vaničky, misky, talíře aj. Menší část bývá také zpracována vstříkáním např. na květináče a přístroje na jedno použití. V současné době je PLA používán na

výrobu kompostovatelných pytlů na podporu recyklace a kompostovacích programů. Navíc, nové aplikace, jako jsou vlákna, textilní pěnové předměty, aj [11, 12, 13].

3 BIODEGRADACE

Biodegradace nebo také biotická degradace je biochemický rozklad organického materiálu, tedy polymerů vyvolaný působením mikroorganismů, jako jsou bakterie, houby a plísně. Konečnými produkty jsou oxid uhličitý, nová biomasa a voda za aerobních podmínek (tj. přítomnost kyslíku), nebo methan za anaerobních podmínek (tj. nepřítomnost kyslíku). Testování biodegradace zahrnuje očkování testovaného materiálu v environmentálních vzorcích, jako je půda, kompost, odpadní vodu, čerstvou a mořskou vodu za simulovaných podmínek nebo při expozici v reálném čase [1, 14, 15].

3.1 Mechanismy biodegradace

Biodegradace polymerů se skládá z několika kroků, jako je biodeteriorace, depolymerizace, asimilace a mineralizace.

V průběhu biodegradace je polymer nejprve převeden na jeho monomery a poté jsou tyto monomery mineralizovány. Většina polymerů je příliš velká na to, aby prošla přes buněčné membrány, proto musí být nejprve depolymerizovány na nízkomolekulární fragmenty, před absorpcí a biodegradací v mikrobiálních buňkách [16].

3.1.1 Biodeteriorace

Proces biodeteriorace začíná především výsledkem činnosti mikroorganismů rostoucích na povrchu, anebo uvnitř daného materiálu. Mikroorganismy působí mechanickými, chemickými, anebo enzymatickými prostředky. Rozvoj mikroorganismů závisí na složení a vlastnostech polymerního materiálu. Specifické podmínky životního prostředí (např. vlhkost, počasí a atmosférické polutanty) jsou také důležitými parametry. Mikroorganismy zapojené do biodeteriorace jsou velmi různorodé a patří sem bakterie, prvoci, řasy, houby a lišejníkové skupiny, které se mohou sdružovat v biofilmy [17].

Fyzikální síly, jako je ohřev/chlazení, zmražení/tání, nebo smáčení/sušení, může vyvolat mechanické poškození polymerních materiálů jako je praskání. Růst mikroorganismů může také způsobit drobné bobtnání a praskání, jak mikroorganismy pronikají do pevného polymeru [16].

3.1.2 Depolymerizace

Během depolymerizace dochází ke štěpení polymerních řetězců a ke snižování molekulové hmotnosti polymerních řetězců. K tomu může docházet v důsledku působení extracelulárních enzymů, do jisté míry volných radikálů vylučovaných mikroorganismy do prostředí a/nebo vlivem abiotických faktorů, jako jsou světlo, teplo a různé chemikálie. Hlavní třídy enzymů katalyzující štěpení řetězců jsou hydrolázy, například lipázy a esterázy. Jako výsledné produkty vznikají ve vodě rozpustné nízkomolekulární frakce, jako monomery, dimery a oligomery [18].

3.1.3 Asimilace

Asimilace je jedinečnou událostí, u které dochází k reálnému začlenění atomů z fragmentů polymerního materiálu uvnitř mikrobiálních buněk. Tato integrace přináší mikroorganismům potřebné zdroje energie, elektronů a prvků (C, N, P, S, atd.) pro vytvoření buněčné struktury. Asimilace umožňuje mikroorganismům růst a reprodukovat se při spotřebě živin substrátů z prostředí.

Uvnitř buňky jsou poté molekuly oxidovány přes katabolickou dráhu vedoucí k výrobě adenosin trifosfátu (ATP) a konstitutivních prvků, které tvoří strukturu buněk. V závislosti na mikrobiální schopnosti růstu v aerobním nebo anaerobním prostředí existují tři základní katabolické dráhy k výrobě energie: aerobní respirace, anaerobní respirace a fermentace [17].

3.1.4 Mineralizace

Některé jednoduché a složité metabolity mohou být vyloučeny a poté se dostat do extracelulárního prostředí (např. organické kyseliny, aldehydy, terpeny, antibiotika, atd.). Jednoduché molekuly jako CO_2 , N_2 , CH_4 , H_2O a různé soli z intracelulárních metabolitů jsou zcela oxidovány a uvolněny do prostředí [18].

3.2 Abiotické faktory biodegradace

Termínem biodegradace je naznačena převaha biologické aktivity v tomto procesu. Nicméně v přírodě při rozkladu organické hmoty hrají roli biotické i abiotické faktory společně. Řada studií o biodegradabilitě některých polymerů ukazuje, že abiotická degradace předchází mikrobiální asimilaci. Z tohoto důvodu nesmí být abiotická degradace zanedbána [17].

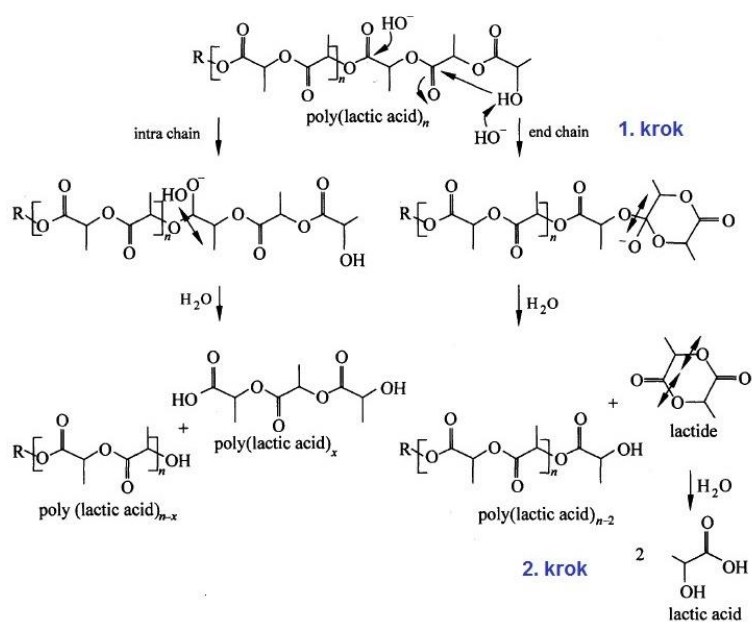
Polymerní materiály, které jsou vystaveny venkovním podmínkám (např. počasí, stárnutí, aj.) mohou podléhat transformacím. Mezi tyto transformace patří chemické, tepelné, světelné a mechanické degradace, které mění vlastnosti biologicky rozložitelných polymerních materiálů. Abiotické faktory většinou přispívají k oslabení polymerní struktury, která vede k nežádoucím změnám polymeru. Pro lepší odhad životnosti polymerních materiálů je třeba zkoumat zapojení abiotických podmínek [17].

3.2.1 Chemická degradace a abiotická hydrolýza

Chemická přeměna je jedním z nejdůležitějších parametrů abiotické degradace. Atmosférické polutanty a agrochemikálie mohou vzájemně interagovat s polymery změnou vlastností makromolekul. Kyslík patří mezi jednu z nejsilnějších látek způsobující degradaci materiálu. Atmosférické formy kyslíku (např. O_2 nebo O_3) napadají kovalentní vazby za vzniku volných radikálů. Stejně tak jako produkty Norrish reakcí, peroxylové radikály z oxidativní degradace mohou způsobit zesíťování nebo štěpení řetězců [6, 17].

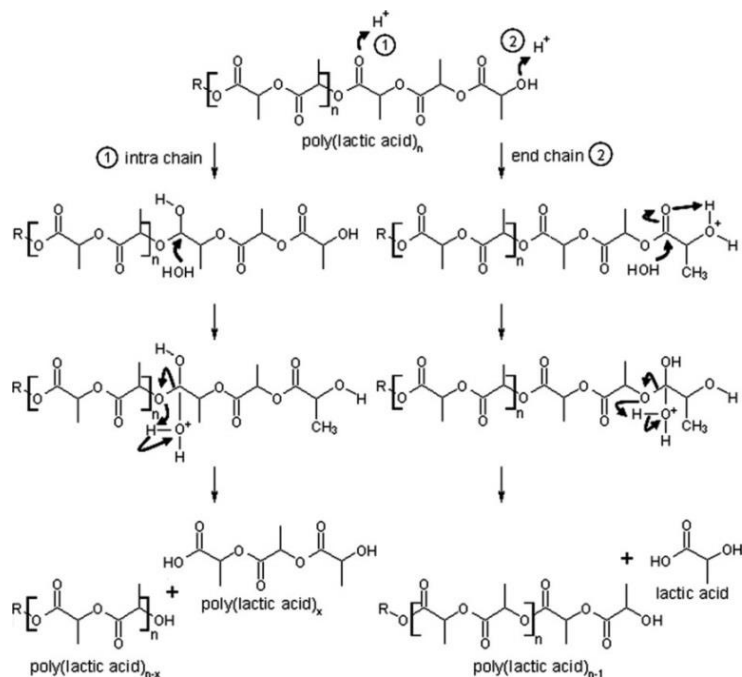
Jedním z dalších způsobů chemické degradace je abiotická hydrolýza, která je závislá na parametrech jako je hydrofilita polymeru, teplota, pH prostředí a čas. Aby došlo ke štěpení polymerních řetězců, musí polymer obsahovat hydrolyzovatelné kovalentní vazby, které se nacházejí ve skupinách esterových, etherových, anhydridových, amidových, karbamidových (močovina), esteramidových (uretan), aj. Pro návrh materiálů s kontrolovanou životností je zapotřebí volba specifických monomerů k získání kopolymeru s požadovanými hydrofilními vlastnostmi. Dobře organizované molekulární oblasti (krystalické části) zabraňují difuzi O_2 a H_2O , a tímto způsobem je omezena chemická degradace. Naopak oxidativní a hydrolytické degradace probíhají snadněji v neorganizovaných molekulárních oblastech (v amorfních částech) [6, 17].

De Jong a kol., pozorovali depolymerizaci PLA postupným uvolňováním dimerů v alkalickém prostředí (Obr. 4.). Degradace koncového řetězce může být vysvětlena intramolekulární transesterifikací. Nukleofilní atak na koncové hydroxylové skupiny na druhé karboxylové skupině vede k vytvoření stabilního šestičlenného kruhu jako meziprojektu. Tato reakce je katalyzována bází, neboť báze může vzájemně reagovat s koncovou hydroxylovou skupinou, čímž se zvyšuje nukleofilicita atomu kyslíku. Polymer je zkrácen hydrolýzou výsledného laktidu. Ve druhém kroku je volný laktid hydrolyzován na dvě molekuly kyseliny mléčné. K intramolekulární degradaci dochází náhodným alkalickým útokem na uhlík esterové skupiny a následnou hydrolýzou esterové vazby [6, 20].



Obr. 4. Hydrolýza PLA v alkalickém prostředí [6]

V kyselém prostředí protonace hydroxylové koncové skupiny vytváří intramolekulární vodíkovou vazbu. Hydrolýza esterové skupiny umožňuje uvolnění molekuly kyseliny mléčné, což vede ke snížení stupně polymerace PLA. Intramolekulární náhodná protonace uhlíku v esterové skupině přispívá také k hydrolýze esterových vazeb. Tato hydrolýza poskytuje různé fragmenty o nižší molekulové hmotnosti, jak je vidět na následujícím obrázku (Obr. 5.) [6].



Obr. 5. Hydrolýza PLA v kyselém prostředí [6]

3.2.2 Tepelná degradace

Teplo poskytuje potřebnou energii pro podporu oxidace uhlíku v polymerním řetězci molekul, které tvoří plasty. K tepelné degradaci termoplastických polymerů dochází při teplotě tání, kdy je polymer transformován z pevného do kapalného skupenství. Například u PLA dochází k termální degradaci při teplotě 159 - 178 °C v závislosti na molekulové hmotnosti a krystalizaci. Nicméně zvýšená teplota nižší než teplota tání může také urychlit jiné formy degradace, jako jsou oxidativní a hydrolytické degradace [6].

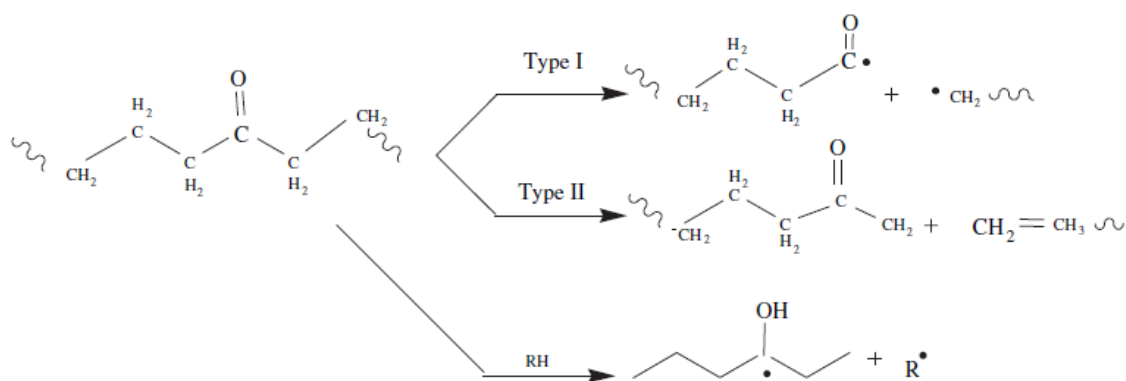
Yu a kol. [20], zkoumali změnu molekulové hmotnosti PLLA a index polydisperzity. Tepelná degradace byla provedena ve čtyřech válcových skleněných reakčních nádobách o objemu 100 ml, vybaveny N₂ průtokoměrem s rozsahem od 30 do 300 ml.min⁻¹. Nádoby byly naplněny 3,0 až 5,0 g PLLA prekurzoru s teplotou od 180 do 220°C v závislosti na teplotě tání vzorků PLLA. Proces tepelné degradace byl prováděn po dobu 0,5 - 6 hodin. Poté bylo v určeném čase (0,5; 1; 2; 4; 5 h) odebráno 0,5 g vzorku PLLA polymeru. Tyto vzorky byly poté podrobeny analýze pomocí gelové permeační chromatografie (GPC) se čtyřmi kolonami Microstyrogelu® a tetrahydrofuranem jako mobilní fází, ke zjištění molekulové hmotnosti a indexu polydisperzity. Experimentální data ukázaly, že jak průměrná molekulová hmotnost, tak i index polydisperzity čištěného PLLA polymeru jsou citlivé na zvýšení nebo snížení teploty, a tepelné degradace dosáhne rovnováhy za 2 hodiny od začátku experimentu [20].

Zhang a kol. [21], studovali syntézu a termální stabilitu PDLLA. PDLLA nemá ostrý bod tání, protože se jedná spíše o amorfní polymer. Teplota tání PDLLA je závislá na molekulové hmotnosti polymeru. Čím vyšší je molekulová hmotnost, tím vyšší je teplota tání. Vysrážená PDLLA z rekrystalizovaného monomeru s nízkou koncentrací iniciátoru, ztratila 25% své molekulové hmotnosti během desetiminutového zahřívání na teplotu 200 °C. Zatímco vysrážená PDLLA připravená z rekrystalizovaného monomeru, ale s vysokou koncentrací iniciátoru ztratila 65% své molekulové hmotnosti při stejném časovém intervalu. Nevysrážená PDLLA získaná z nerekrystalizovaného monomeru s nízkou koncentrací iniciátoru, naopak ukázala největší ztrátu molekulové hmotnosti a to 85% během deseti minut. Bylo zjištěno, že klíčovými faktory, které mají vliv na molekulovou hmotnost PDLLA byly obsah iniciátoru použitý při polymerizaci, rekrystalizace monomeru. Výsledky pro PDLLA naznačily, že ideální reakční doba je přibližně 30 hodin pro syntézu vysokomolekulární PDLLA ($M_w = 50104$) [21].

3.2.3 Světelná degradace

V abiotické degradaci, je působení světelného záření jedním z nejdůležitějších parametrů. Obecně platí, že většina polymerních materiálů podléhá degradaci, když jsou vystaveny světelnému záření, což má za následek odbarvení, anebo křehkost a lámavost materiálu. Je to dáno tím, že chemické vazby v řetězci polymeru nebo sloučeniny s nízkou molekulovou hmotností v matici absorbují světelnou energii, což způsobuje chemické reakce jako štěpení hlavního řetězce, zesíťování, oxidaci, štěpení vazeb [6, 12].

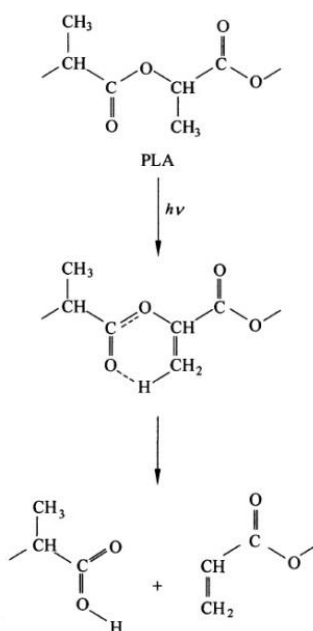
Fotodegradace polymerních materiálů je urychlena zejména ve venkovním prostředí vzhledem k silné intenzitě světla ze Slunce, které ve skutečnosti zahrnuje neviditelnou nižší vlnovou délku a vyšší energii UV záření. Mechanismus fotodegradace zahrnuje tvorbu nestabilních radikálů absorpcí energie fotonu, což může následně vést k rozštěpení řetězce, a to buď přes Norrish I, anebo Norrish II mechanismus, oxidativní procesy, anebo síťovací reakce v důsledku rekombinace volných radikálů vytvořených z Norrish I mechanismu [12, 22].



Obr. 6. Schéma Norrish I a Norrish II mechanismů a abstrakce atomu vodíku [23].

Ikada provedl studii, která se týkala chování alifatických polyesterů při fotodegradaci. Tento experiment byl proveden za pomoci FT-IR, UV-VIS spektroskopie a měřením viskozity. K analýze byly použity vzorky kyselina polymléčné a polykaprolaktonu. Tyto fólie byly připraveny litím. Licími rozpouštědly byly chloroform a toluen. Bylo zjištěno, že průměrná molekulová hmotnost PLA rychle klesla již po první hodině ozáření. Takový rapidní pokles lze vysvětlit náhodným rozštěpením hlavního řetězce v chemických vazbách v hlavním řetězci kostry absorpcí fotonu. Dále bylo také zjištěno, že degradace u PLA byla zvýšena změnou atmosféry ze vzduchu na dusík. Na základě zvýšení dvojně vazby C = C a

OH skupin u PLA v jejich IR spektru, Ikada rozhodl, že degradace probíhá reakcí typu Norrish II. Mechanismus reakce je znázorněn na obrázku (Obr. 7.) [24].



Obr. 7. Fotodegradace PLA přes Norrish II mechanismus podle Ikady [24]

Na pracovišti Ústavu inženýrství ochrany životního prostředí na Fakultě technologické, UTB ve Zlíně byla provedena experimentální studie zaměřená na posouzení vzájemných vztahů mezi fotooxidací a biodegradací vybraných polyesterů při umělém stárnutí. Vybranými polyesterů byly tři komerčně dostupné biodegradabilní polymery, z toho dva různé aromaticko-alifatické kopolyestery (Ecoflex a PBAT) a kyselina polymléčná. V průběhu fotooxidace, která simulovala vystavení materiálů slunečnímu záření po dobu 100 dnů, byly v materiálu zaznamenány hluboké změny na molekulární úrovni. Tyto procesy vedly k přesmyku polymerních řetězců, přičemž v případě obou kopolyesterů tyto procesy vedly k zesíťování a tvorbě nerozpustného polymerního gelu. U kyseliny polymléčné nebyly fotochemické reakce doprovázeny zesíťováním, ale místo toho došlo k rozštěpení řetězců. Biodegradační experiment dokázal, že fotooxidace nebyla rozhodujícím faktorem, která by zásadním způsobem ovlivnila rychlost biodegradace u všech třech zkoumaných materiálů, i přes výrazné změny v jejich struktuře. Na základě výše uvedených zjištění bylo konstatováno, že fotooxidace např. zemědělských mulčovacích fólií, vyrobených ze zkoumaných materiálů by neměla představovat problém pro jejich následnou biodegradaci v prostředí kompostu [25].

3.2.4 Mechanická degradace

K mechanické degradaci může docházet v důsledku působení komprese, napětí, anebo smykových sil. Tyto síly vznikají např. vlivem zatížení, vzduchovými a vodními turbulencemi, tlakem sněhu a poškozením živočichy (ptáky, aj.). Mechanické faktory nejsou v průběhu biodegradace převládající, ale mohou tento proces aktivovat nebo urychlit. V terénních podmínkách působí spolu s ostatními abiotickými parametry (teplota, sluneční záření a chemické látky) [17].

4 FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ BIODEGRADACI POLYMERŮ

Biodegradace polymerů je ovlivněna mnoha různými faktory. Chemické a fyzikální vlastnosti polymerů ovlivňují mechanismus biodegradace. Povrchové podmínky (plocha povrchu, hydrofilní a hydrofobní vlastnosti), primární struktury (chemická struktura, molekulová hmotnost, distribuce molekulové hmotnosti), sekundární struktury (teplota skelného přechodu, teplota tání, modul pružnosti, krystalinita a krystalová struktura) hrají důležitou roli při biodegradacích procesech [26].

Environmentální faktory také ovlivňují biodegradabilitu polymeru. Mají zásadní vliv na mikrobiální populaci a na aktivitu různých druhů mikroorganismů. Parametry jako je vlhkost, teplota, pH, salinita, přítomnost nebo absence kyslíku, dodávání různých nutrientů ovlivňují na biodegradabilitu polymerů, proto musí být tyto podmínky zohledněny při testování biodegradace polymerů [27].

V následujících kapitolách jsou uvedeny hlavní faktory, které ovlivňují biodegradaci polymerů, pozornost je především kladena na materiálové vlastnosti, které mají vliv na biodegradaci kyseliny polymléčné.

4.1 Molekulová hmotnost

Molekulová hmotnost a distribuce molekulové hmotnosti jsou důležitými faktory ovlivňující rychlost biodegradace. Biodegradabilita makromolekul závisí na jejich velikostech a větvení. Zvýšením molekulové hmotnosti se snižuje biodegradabilita polymeru má za následek zvýšení teploty skelného přechodu (T_g) a vede k pomalejší degradaci sklovitých polymerů než kaučukovitých. Rozvětvené polymery bývají odolnější k napadení mikroorganismy než ty lineární, protože enzymy působí specificky vůči konfiguraci a chemické struktuře řetězce polymeru. Rozklad polymerních jednotek, které jsou tvořeny opakujícími se jednotkami monomerů, probíhá od konců polymeru postupně po řetězci. Produkty degradace jsou tvořeny odštěpenými monomery nebo jinými nízkomolekulárními fragmenty. Obsahuje-li polymer vazby, které jsou rozkládány enzymaticky katalyzovanou hydrolýzou, dochází ke štěpení pouze těchto vazeb [28, 29].

Vliv molekulové hmotnosti na degradaci mikročastic PDLLA byl porovnán v následující studii [30]. Tyto částice byly připraveny ve dvou různých molekulových hmotnostech, a to jako nízkomolekulární a vysokomolekulární ($M_w = 17000$ a 41000). Míra degradace byla kvantitativně stanovena pomocí gelové permeační chromatografie (GPC), kterou bylo stanoveno celkové množství ve vodě rozpustných degradačních produktů uvolněných do vodního média. Degradační chování mikročastic PDLLA během 53 dní inkubace bylo do značné míry ovlivněno molekulovou hmotností. Nízkomolekulární PDLLA vykazovaly významnou degradaci s nižší teplotou skelného přechodu, zatímco vysokomolekulární nevykazovaly žádnou detekovatelnou změnu v rozkladu do 53. dní inkubace. Bylo zjištěno, že vodní hydratace nízkomolekulárních mikročastic PDLLA bezprostředně umožňuje polymeru přejít ze skelného do kaučukového stavu snížením teploty skelného přechodu pod inkubační teplotu, tedy $37\text{ }^\circ\text{C}$.

4.2 Krystalinita a pohyblivost polymerních řetězců

Pohyblivost polymerních řetězců je hlavním a obecným kontrolním faktorem pro biodegradaci polyesterů. Pohyblivost neboli mobilita polymerních řetězců je schopnost segmentů řetězce dočasně uniknout na určitou vzdálenost od ze „začleněného krystalu“. Vzhledem ke zjištění, že enzymy vyloučené mikroorganismy k rozkladu polyesterů jsou lipázového typu, řetězce polymerů musí být dostatečně pohyblivé, aby dosáhly aktivnímu místu tohoto katalytického centra, které je obvykle umístěno hluboko v dutině proteinové struktury [31].

Pohyblivost polymerních řetězců je úzce spjata s krystalinitou polymerů a je určena rozdílem mezi teplotou degradace a teplotou tání krystalických struktur. Zatímco v amorfních částech polymeru nad teplotou skelného přechodu jsou řetězce polymerů vysoce mobilní, jsou tedy rychleji degradovány, polyesterové segmenty v krystalických oblastech jsou velmi pevné a zde probíhá degradace výrazněji pomalu. Tento pomalý rozklad určuje celkovou rychlost biodegradace celého semikrystalického materiálu [32]. Dobře organizované molekulární struktury (krystalické části) také zabraňují šíření O_2 a H_2O a omezují tímto způsobem chemickou degradaci. Oxidativní a hydrolytické degradace na daném materiálu se snadněji provádí v rámci neuspořádaných molekulární regionů, tedy u amorfních částí [17].

Řada studií se zabývala vlivem krystalinity na biodegradaci kyseliny polymléčné.

Například Reeve a kolegové připravili různé PLA stereokopolymery ze směsí (D) a (L) laktidu. Vzniklé materiály byly vystaveny houbové proteáze a vykazovaly rychlost degradace závislou na opakující se „L“ jednotce. V novější studii titíž autoři ukázali, že stupeň krystalinity fólií, stereochemické složení řetězců, a opakující se rozložení sekvence jednotek jsou ovlivněny vzájemným působením PLA fólií a proteinázy K [33].

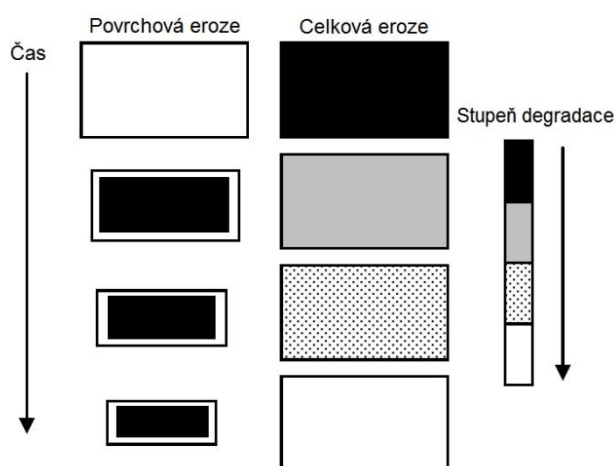
Cai a kolegové studovali vliv morfologie na degradaci PLLA ve vodném prostředí. Zjistili, že vysoce krystalické rezidua se jeví jako velmi odolné při biodegradaci [33].

V následující práci byla zkoumána degradace PLA, jak při řízeném kompostování, tak i hydrolyze při teplotě 58 °C. PLA vzorky s odlišnou morfologií byly připraveny vstřikováním a následně žiháním při vysoké teplotě. Jak se dalo očekávat, bylo zjištěno, že krystalinita polymerů vedla ke snížení degradační rychlosti PLA, a zároveň bylo také zjištěno, že krystalinita ovlivňuje pouze částečně difuzi vody do polymerní matrice, zatímco má významný vliv na konečné zvětšení objemů vzorků a na rychlost biodegradace. Autoři došli k závěru, že hustší struktura původně krystalického vzorku byla méně přístupná pro uchycení enzymů a difuzi oligomeru. To také svědčí o tom, že jakmile došlo ke zmenšení charakteristického rozměru krystalického vzorku, degradace se začala zrychlovat a přibližovala se rychlosti degradace amorfního vzorku [33].

4.3 Specifický povrch

Obecně platí, že vyšší specifický povrch má za následek rychlejší biodegradaci a bylo zjištěno, že tento efekt může mít větší vliv na biodegradaci polymerů, než krystalinita. Bylo také pozorováno, že hrubší povrchy jsou více náchylné k mikrobiálnímu napadení, pravděpodobně v důsledku schopnosti enzymů vázat se lépe na povrch [34].

Pro biodegradabilní polymery jsou navrženy dva různé erozní mechanismy, a to homogenní neboli ceková eroze a povrchová eroze. Rozdíl mezi těmito dvěma mechanismy je znázorněn na obrázku (Obr. 8.). Polymery jsou při celkové erozi degradovány v celém svém průřezu, jelikož pronikání vody do polymeru je rychlejší, než jeho povrchová degradace. U polymerů při povrchové erozi je na rozdíl od celkové eroze degradace rychlejší, než pronikání vody do polymeru. V důsledku toho jsou polymery narušeny především na jejich povrchu. Nicméně pro většinu polymerů má eroze rysy obou mechanismů. Specifický povrch hraje důležitou roli u obou zmíněných mechanismů eroze [35].



Obr. 8. Povrchová a celková eroze polymeru [36]

Yang a kol. provedli studii biodegradčních testů na polymerních materiálech při řízeném kompostování. Byl prozkoumán vliv plochy povrchu plastů na jejich výslednou biologickou rozložitelnost. Jako substrát bylo použito krmivo pro zvířata (Korea), které bylo složeno z vlákniny, tuku a bílkovin a toto složení bylo obdobné odpadu z potravin. Krmivo pro zvířata bylo kompostováno pod striktně regulovaným způsobem k získání reprodukovatelných výsledků biodegradability, která byla hodnocena měřením množství CO_2 vyprodukovaného při degradaci. Kompostování trvalo 50 – 60 dní za termofilních podmínek při 58 °C při udržování obsahu vlhkosti na 65 %. PLLA byla degradována velmi pomalu, a to proto, že musí být nejprve abioticky hydrolyzována na nízkomolekulární substance, za účelem mineralizace na CO_2 pomocí mikroorganismů vzhledem k tomu, že jen málokteré mikroorganismy jsou schopny degradovat PLLA přímo. Biodegradace PLLA fólie nebyla ovlivněna její velikostí. Nicméně PLLA ve formě prášku byla degradována rychleji, než PLLA ve formě fólie nejen v raném, ale i pozdějším stádiu biologického rozkladu [37].

4.4 Aditiva

Polymerní aditiva a modifikátory (např. kondenzační činidla, změkčovadla, plniva, katalyzátory, barviva, pigmenty, aj.) hrají důležitou roli při zlepšení vlastností polymerních materiálů, ale mohou mít také zásadní vliv na biodegradabilitu materiálů [38].

Zlepšení vlastností polymeru aditivou hraje podstatnou roli v rozvoji plastických hmot. Na počátku výroby plastů byly aditiva použity zejména k udržování vlastností polymeru a pomáhaly polymerním materiálům „přežít“ tepelné zpracování při transformačních proce-

sech. Následující generace aditiv poskytovala prodloužení životnosti, jakož i změny mechanických a fyzikálních vlastností. Tyto osvědčené aditiva zahrnovaly antioxidanty, tepelné stabilizátory, světelné stabilizátory a jiné, zabývající se úpravou standardních plastů a dnešních masových aplikací. Nejnovější vývoj vysoce výkonných aditiv řeší přísnější nebo nové požadavky na zpracování a podmínky použití, anebo otázky týkající se životního prostředí, nicméně hlavním účelem stále zůstává zachování požadovaných polymerních vlastností [6].

Vliv anorganických aditiv zlepšující fyzikální a mechanické vlastnosti PLA jako například silikátů nebo uhličitanu vápenatého na biodegradaci získaného materiálu byl předmětem mnoha studií. Dobrá dispergace vrstevnatých silikátů v celém objemu polymeru může zvýšit rychlost hydrolytických procesů díky přítomnosti koncových hydroxylových skupin silikátů nebo přebytku hydroxylových skupin v některých organických modifikátorech používaných pro lepší dispergaci jílu [39].

U CaCO_3 probíhá zásaditá reakce, která snižuje kyselost karboxylových skupin vytvořených v průběhu tepelné degradace a může katalyzovat hydrolýzu esterových vazeb v průběhu zpracování, a tím snížit degradaci. Tato výhoda při zpracování však může snížit následnou rychlost biodegradace. Vert a kolegové dokázali, že přídavek CaCO_3 (60% hm.) k PDLA mění chování degradace v důsledku neutralizace karboxylových koncových skupin, vytvořených v průběhu hydrolýzy [40].

Rasmus Renstad a kol. sledovali vliv těchto dvou aditiv na degradaci lisovaných fólií PLA. Fólie bez přísad, s CaCO_3 a SiO_2 byly vystaveny působení čisté houbové kultury *Aspergillus fumigatus* a procesu kompostování při maximální teplotě 58°C. Během prvních 14-ti dnů probíhala degradace nejrychleji, po uplynutí této doby nastalo snížení rychlosti způsobené krystalizací. PLA fólie podrobeny kompostování vykazovaly přibližně stejné snížení molekulové hmotnosti jako fólie vystavené kultuře *A. fumigatus* po dobu 90 dní. Přidáním CaCO_3 (2% hm.) k PLA bylo sníženo štěpení řetězců v důsledku termální degradace při zpracovávání. Nicméně tímto přídavkem došlo ke snížení rychlosti biodegradace. Přidání SiO_2 (5% hm.) k čisté PLA nevyvolává dodatečnou tepelnou degradaci, ani nesnižuje rychlost biodegradace v porovnání s čistou PLA bez aditiv, která ukázala největší změnu hmotnosti a molekulové hmotnosti [40].

Několik autorů se zabývalo urychleným rozkladem PLA vlivem přísad nanojílových plniv v prostředí kompostu ve srovnání s čistou PLA. Autoři přisuzovali rozdíl především vzhledem k vysoké hydrofilicitě nanojílů, která by mohla zlepšit difuzi vody do polymerní matrice vedoucí k rychlejší aktivaci hydrolytického degradačního procesu. Mezi nejčastěji studovanou skupinou jílových materiálů patří Montmorillonity, které se přidávají jako aditiva ke kyselině polymléčné. Jejich modifikace s organickými sloučeninami poskytuje vyšší kompatibilitu s polymerem [39].

Na pracovišti Ústavu Inženýrství ochrany životního prostředí byl studován vliv různých nanojílových plniv na biodegradaci PLA. V této práci byla studována rychlost degradace PLA fólií obsahující různé typy Montmorillonitů (5% hm.), organicky modifikované a nemodifikované připravené mícháním taveniny za kompostovacích podmínek a při abiotické hydrolýze a porovnány s čistým PLA. Během míchání, i následné přípravy fólií nebylo pozorováno výrazné snížení molekulové hmotnosti, což naznačilo správné nastavení procesních parametrů vzhledem ke špatné tepelné stabilitě PLA. Bylo zjištěno, že přísada nanojílů zvyšuje biodegradabilitu kyseliny polymléčné ve srovnání s čistou PLA zejména zkrácením lagové fáze na začátku procesu. Vzhledem k tomu, že se je abiotická hydrolýza navrhována jako hlavní depolymerizační mechanismus, zkrácení nástupu mineralizace může být způsobeno urychlením hydrolytického štěpení PLA řetězců v přítomnosti jílu, zejména těch organicky modifikovaných. Míra zrychlení závisí na vlastnostech nanočástic, zejména jejich hydrofilicitě, úrovni interkalace a exfoliace [39].

V poslední době se využívají i výhodné vlastnosti a bioaktivní chování keramických nanočástic oxidu titaničitého a proto jsou PLA/TiO₂ kompozity využívány v biomedicínských a ekologických aplikacích [41].

Luo YB a kol., se zabývali přípravou PLA/TiO₂ nanokompozitů a následnou studií hydrolytické degradace v období delším než jeden rok. Nanokompozity byly studovány v roztoku fosfátového pufru o hodnotě pH = 7,4, při teplotě 37 °C, aby byl objasněn účinek nanojílů na degradační vlastnosti PLA. Výsledky ukázaly změnu opacity PLA během degradace, která je připisována jak vývoji v krystalinitě polymerní matrice, tak i vytvoření dírek ve vzorcích. Morfologická pozorování naznačila hromadnou erozi a heterogenní degradační mechanismus vzorků ve fosfátovém pufru. Po degradaci byly na povrchu nanokompozitů patrné vysoké koncentrace pórů. Degradace PLA byla urychlena přísadou nanojílů TiO₂ a snížena rychle rostoucí krystalinitou PLA matrice. Hydrolytická degradace nano-

kompozitů začala na pomezí mezi polymerní matricí a nanoplňivy a byla ovlivněna obsahem a dispergací nanoplňiv [41].

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE, ROZTOKY A PŘÍSTROJE

5.1 Chemikálie

NaN_3	Azid sodný
$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$	Celulóza mikrokrystalická
KH_2PO_4	Dihydrogenfosforečnan draselný
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Dusičnan kobaltnatý hexahydrát
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	Hydrogenfosforečnan sodný dodekahydrát
NaOH	Hydroxid sodný
NH_4Cl	Chlorid amonný
NaCl	Chlorid vápenatý
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Chlorid vápenatý dihydrát
H_3BO_3	Kyselina boritá
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	Molybdenan amonný tetrahydrát
$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	Síran hořečnatý heptahydrát
$\text{MnSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	Síran manganatý pentahydrát
$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	Síran měďnatý pentahydrát
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	Síran zinečnatý pentahydrát
$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Síran železnato – amonný hexahydrát
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	Tetrahydrofuran (THF)

Všechny použité chemikálie v laboratorních testech byly čistoty p. a.

5.2 Roztoky

Roztok A

Pro přípravu 100 ml roztoku bylo třeba navážít 0,9 g KH_2PO_4 a poté doplnit na požadovaný objem destilovanou vodou. Výsledná koncentrace roztoku byla 9 g.l^{-1} .

Roztok B

Pro přípravu 100 ml roztoku bylo třeba navážit 2,4 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ a poté doplnit na požadovaný objem destilovanou vodou. Výsledná koncentrace roztoku byla 24 g.l^{-1} .

Roztok stopových prvků

Na přípravu 1000 ml roztoku stopových prvků bylo použito:

$\text{MnSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	0,043 g
H_3BO_3	0,057 g
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	0,043 g
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$	0,037 g
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	0,025 g
$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	0,040 g

Příslušné navážky byly rozpuštěny v 1000 ml destilované vody a poté důkladně promíchány.

Roztoky solí pro přípravu minerálního média**Roztok $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$**

Pro přípravu 100 ml roztoku bylo třeba navážit 1,0 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ a poté doplnit na požadovaný objem destilovanou vodou. Výsledná koncentrace roztoku byla 10 g.l^{-1} .

Roztok $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

Pro přípravu 100 ml roztoku bylo třeba navážit 0,3 g $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ a poté doplnit na požadovaný objem destilovanou vodou. Výsledná koncentrace roztoku byla 3 g.l^{-1} .

Roztok $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Pro přípravu 100 ml roztoku bylo třeba navážit 0,1 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ a poté doplnit na požadovaný objem destilovanou vodou. Výsledná koncentrace roztoku byla 1 g.l^{-1} .

Roztok NaCl

Pro přípravu 100 ml roztoku bylo třeba navážit 5,0 g NaCl a poté doplnit na požadovaný objem destilovanou vodou. Výsledná koncentrace roztoku byla 50 g.l^{-1} .

Roztok NH_4Cl

Pro přípravu 100 ml roztoku bylo třeba navážit 3,0 g NH_4Cl a poté doplnit na požadovaný objem destilovanou vodou. Výsledná koncentrace roztoku byla 30 g.l^{-1} .

Minerální médium (MM)

Pro přípravu 100 ml MM bylo použito:

Roztok A	2,0 ml
Roztok B	8,0 ml
Roztok $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	1,0 ml
Roztok $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	1,0 ml
Roztok $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,0 ml
Roztok NaCl	1,0 ml
Roztok NH_4Cl	1,0 ml
Roztok stopových prvků	0,2 ml

Jednotlivé složky byly nadávkovány pipetami, smíchány a doplněny destilovanou vodou na celkový objem 100 ml. Poté byla provedena sterilizace v autoklávu při $125 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 30 minut.

Fosforečnanový pufr

Pro přípravu 1000 ml roztoku fosforečnanového pufru bylo třeba navážit 13,61 g KH_2PO_4 a poté doplnit na požadovaný objem destilovanou vodou. Na laboratorním pH metru s kombinovanou elektrodou byla hodnota pH upravena pomocí hydroxidu sodného na hodnotu $\text{pH} = 7$ a po zneutralizování do něj byly nadávkovány 2 g NaN_3 k potlačení růstu mikroorganismů.

5.3 Přístrojové vybavení a zařízení

- Analytické váhy KERN 770, Německo;
- Analyzátor uhlíku TOC-5000 A Shimadzu;
- Aseptický laminární box Bio II A;
- Diferenční skenovací kalorimetr DSC1 Mettler Toledo;
- Gelový permeační chromatograf PL-GPC220 Agilent;
- Chladnička Samsung CALEX 200;
- Laboratorní autokláv LaM-3-20-MCS;
- Laboratorní pH metr *inoLab pH WTW*;
- Laboratorní předvážky KERN 440-47;
- Laboratorní předvážky KERN EW 1500-2M;
- Plynotěsná injekční mikrostříkačka *Hamilton*;
- Plynový chromatograf Agilent 7890 A s programem ChemStation;
- Tedlarový vak o objemu 0,5 l;
- Trouba MORA 524;
- Vakuová sušárna Memmert UFP 800

6 TESTOVANÉ POLYMERNÍ MATERIÁLY

1. PLA ve formě fólií lišící se charakteristickými vlastnostmi (Tab. 2.) byly poskytnuty partnerským pracovištěm na Blaise Pascal University ve Francii
2. PLA (PLA 2003D) byla pořízena firmou NatureWorks® Ingeo™, USA a dodány ve formě granulí

6.1.1 Příprava fóliových vzorků na pracovišti Blaise Pascal University

Z dodaných polymerních materiálů PLA byly na pracovišti Blaise Pascal Univerzity připraveny fólie o tloušťce cca 100 μm . Tyto fólie byly připraveny lisováním na etážovém lisu při pracovní teplotě 190 $^{\circ}\text{C}$. Od každého vzorku PLA byly připraveny dva typy fólií, jedna neozařovaná a druhá ozařovaná po dobu 100h (viz Tab. 1). Ozařované fólie byly foto-degradovány v zařízení SEPAP 12/24 pomocí rtuťové výbojky. V tomto zařízení byly vzorky vystaveny teplotě 60 $^{\circ}\text{C}$ a intenzivnímu záření, které simuluje vystavení fólií na přímém Slunci. Kalibrace přístroje byla nastavena tak, že 100 hodin ozařování odpovídá tříměsíčnímu vystavení fólií na Slunci v evropských zeměpisných šířkách v období od měsíce března do října. V tomto přístroji je využito podobné spektrum záření jako má sluneční záření dopadající na zemský povrch.

Tab. 2. Vlastnosti vzorků PLA

Typ polylaktidu	Ozáření (SEPAP 12/24)	Izomer D [%]
PLLA	0 h	0
	100 h	
PDLA	0 h	100
	100 h	
PLA 2002D	0 h	6
	100 h	
PLA 4042D	0 h	6
	100 h	
PLA 6202D	0 h	5
	100 h	

6.1.2 Příprava fóliových vzorků v Centru polymerních materiálů ve Zlíně

Směsi PLA (PLA 2003D) s danými aditivami (perlit, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, CaCO_3) byly připraveny pomocí dvoušnekového poloprovodního extrudéru ZSK 25 (Coperion GmbH, Stuttgart, Německo) při teplotě 180°C na pracovišti Montanuniversitaet Leoben v Rakousku. Z dodaných granulí čistého PLA a PLA s aditivami byly dále připraveny fólie na ručním etážovém lisu v laboratoři Centra polymerních materiálů. Lisování probíhalo při teplotě 180°C po dobu tří minut. Poté byly fólie chlazeny pod tlakem za laboratorní teploty. Výsledná tloušťka těchto fóliových vzorků byla cca $100\ \mu\text{m}$.

Vzorky byly označeny následovně:

- PLA;
- PLA + perlit;
- PLA + $\text{Al}(\text{OH})_3$;
- PLA + $\text{Mg}(\text{OH})_2$;
- PLA + CaCO_3

7 SLEDOVÁNÍ AEROBNÍ BIODEGRADACE V PROSTŘEDÍ KOMPOSTU

7.1 Příprava bioreaktorů pro aerobní biodegradaci

Jako bioreaktor byla použita skleněná láhev o vlastním objemu 500 ml a objemu plynné fáze 580 ml. Každá z těchto lahví byla opatřena umělohmotným uzávěrem s otvorem, ve kterém byla umístěna patrona se septem pro odběr plynné fáze. Před vlastním testováním byly láhve důkladně umyty a poté vysušeny v sušárně při teplotě 105 °C. Uzávěry byly sterilizovány v aseptickém laminárním boxu pod UV zářením po dobu 30 minut.

7.1.1 Obsah bioreaktorů

- Substrát (kompost);
- Perlit;
- Minerální médium (MM);
- Vzorek fólie PLA (viz Tab. 2.)

7.1.2 Příprava substrátu

Jako substrát pro biodegradační testování byl použit kompost, který obsahoval parametry uvedené v tabulce (Tab. 3.).

Tab. 3. Charakteristika zkoušeného kompostu

pH [-]	Obsah vlhkosti [%]	Obsah org. látek [%]	Celkový dusík [%]	Celkový fosfor [%]	Velikost částic [mm]
7,2	52	47	0,6	0,4	≤ 3

7.1.3 Příprava perlitu

Perlit je tepelně zpracovaná vulkanická hornina, používá se k vylehčení kompostu a k udržení vlhkosti. Použitý perlit firmy AGRO CS a.s. byl před použitím 3x propláchnutý destilovanou vodou a následně vysušen v sušárně při teplotě 105 °C.

7.1.4 Příprava minerálního média

Minerální médium je používáno jako zdroj živin a zároveň slouží k zvlhčení prostředí v laboratorních podmínkách. Příprava MM je popsána v kapitole 5.2.

7.2 Praktické provedení aerobní biodegradace

Testování aerobní biodegradace bylo provedeno v prostředí kompostu. Vzorky PLA ve formě tenkých fólií o tloušťce cca 100 μm byly nastříhány na kousky o rozměrech zhruba 4x8 mm. Do 37 bioreaktorů byl navážen kompost v množství 5 g \pm 0,01 g, perlit o hmotnosti 5 g \pm 0,01 g a foliované vzorky PLA 0,05 g navážených na analytických vahách s přesností \pm 0,0001 g. Obsahy bioreaktorů byly zvlhčeny minerálním médiem o objemu 5 ml. Měření biodegradace bylo provedeno paralelně 3x vedle sebe pro každý vzorek. Dále byly měřeny slepé pokusy stejným způsobem, jen bez obsahu testovaného materiálu 4x paralelně vedle sebe a 3x pokusy s mikrokrystalickou celulózu, která sloužila jako pozitivní kontrola. Inkubace připravených reaktorů probíhala ve tmě při teplotě 58 \pm 2°C.

7.3 Analýza CO₂ pomocí plynové chromatografie

Produkce CO₂ i produkce O₂ byly stanoveny metodou plynové chromatografie na plynovém chromatografu GC Agilent 7890 A. Analýza byla provedena na dvou skleněných náplňových kolonách délky 1,829 m zapojených do série. Nejdříve se analyzoval CO₂ na koloně s náplní Porapak Q (velikost částic 80/100 MESH) a až poté došlo k přepnutí ventilu na druhou kolonu s molekulovým sítem (velikost částic 60/80 MESH), kde docházelo k analýze O₂, který sloužil jako kontrola aerobních podmínek. K přepínání ventilů mezi kolonami docházelo pomocí tlakového dusíku resp. vzduchu. Jako nosný plyn sloužilo helium (He) čistoty 4,6. K detekci složek byl použit tepelně vodivostní detektor (TCD). K vyhodnocení signálů byl použit program Agilent ChemStation. Vyhodnocení bylo prováděno metodou přímé kalibrace použitím plynného standardu.

7.4 Postup měření

Před odběrem plynu byly nejprve láhve se vzorky ochlazeny na laboratorní teplotu a poté byl vzorek plynu odebírán z láhve přes septum pomocí injekční mikrostříkačky, o objemu 100 μl , a poté nastříknut do plynového chromatografu. Láhve s obsahem kompostu byly použity k měření až po vychladnutí na laboratorní teplotu. Po analýze byly vzorky provzdušněny. Měření vzorků probíhalo zpočátku v týdenních intervalech, aby byl důsledně zaznamenán nástup biodegradace a ke konci experimentu po 14 denních intervalech.

7.5 Provzdušňování bioreaktorů

Bioreaktory byly provzdušňovány vzduchem, jenž byl vháněn pomocí silikonových hadiček napojených na čerpadlo. Pomocí čerpadla byl vzduch vháněn přes promývací láhev s 5M roztokem NaOH, kde docházelo k záchytu atmosférického CO_2 . Za absorbér s NaOH byl zapojen absorbér s 0,05 M $\text{Ba}(\text{OH})_2$ jako pojistka při vyčerpání veškerého roztoku hydroxidu sodného. Provzdušňování bylo prováděno po dobu 20 min.

7.6 Zpracování naměřených dat

Ke zpracování naměřených dat byly použity vzorce z diplomové práce [42]:

A. Denní produkce uhlíku ve formě CO₂

Denní produkci CO₂ můžeme vyjádřit následující rovnicí:

$$m_{(d)C} = \frac{M_C \cdot p}{R \cdot T} \cdot \frac{V_g}{1000} \cdot w(\text{CO}_2) \cdot \frac{V_{St}}{S_{St}} \cdot \frac{S_{Vz}}{V_{Vz}} \quad (1)$$

Kde:

$m_{(d)C}$	množství vyprodukovaného uhlíku ve formě CO ₂	[mg]
M_C	atomární hmotnost uhlíku	[g·mol ⁻¹]
p	tlak v okamžiku provzdušování	[kPa]
R	molární plynová konstanta	[J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹]
T	termodynamická teplota v okamžiku provzdušování	[K ⁻¹]
V_g	plynný objem biometrické láhve	[ml]
$w(\text{CO}_2)$	množství CO ₂ v kalibračním plynu	[%]
V_{St}	dávkovaný objem plynné fáze standardu	[μl]
S_{St}	signál detektoru pro standard	[μV·s]
V_{Vz}	dávkovaný objem plynné fáze vzorku	[mg]
S_{Vz}	signál detektoru pro vzorek	[mg]

B. Kumulativní produkce uhlíku ve formě CO₂

Kumulativní produkce je dána následujícím vztahem a platí pouze v případě provzdušňování lahví. Pokud nejsou provzdušňovány, pak je kumulativní produkce shodná s produkcí denní.

$$m_{(k)C}(2) = m_{(k)C}(1) + m_{(d)C}(2) \quad (2)$$

Kde:

$m_{(k)C}(2)$	kumulativní produkce uhlíku z aktuálního měření	[mg]
$m_{(k)C}(1)$	kumulativní produkce uhlíku z předchozího měření	[mg]
$m_{(d)C}$	denní produkce uhlíku z aktuálního měření	[mg]

C. Substrátová produkce uhlíku ve formě CO₂

Substrátová produkce je vyjádřena jako kumulativní produkce CO₂ v lahvích se vzorky a je snížena o produkci CO₂ ze slepých stanovení (bez vzorků).

D. Procentuální mineralizace uhlíku z hlediska produkce CO₂

Mineralizace vyjadřuje přeměnu vzorku na CO₂, nejčastěji se vyjadřuje v procentech podle následující rovnice:

$$D_C = \frac{n_{(s)C}}{m_C \cdot TC} \quad (3)$$

Kde:

D_C	procentuální mineralizace uhlíku z hlediska produkce CO ₂	[%]
$n_{(s)C}$	substrátová produkce uhlíku ve formě CO ₂	[mg]
m_C	hmotnost testovaného materiálu	[mg]
TC	obsah celkového uhlíku v testovaném materiálu	[kPa]

8 ABIOTICKÁ HYDROLÝZA

8.1 Sledování rozpuštěného organického uhlíku

8.1.1 Příprava láhví pro abiotickou hydrolýzu

Abiotická hydrolýza probíhala ve skleněných láhvích o objemu 100 ml. Každá z těchto lahví byla opatřena umělohmotným nebo kovovým uzávěrem. Před vlastním testováním byly lahve důkladně umyty a poté vysušeny v sušárně při teplotě 105 °C. Uzávěry byly sterilizovány v aseptickém laminárním boxu pod UV zářením po dobu 30 minut.

Obsah bioreaktorů

- Fosforečnanový pufr (viz kap. 5.2.);
- Vzorek fólie PLA (viz Tab. 2.).

8.1.2 Praktické provedení abiotické hydrolýzy

Abiotická hydrolýza byla provedena v prostředí fosforečnanového pufru o pH = 7. Vzorky PLA ve formě tenkých fólií o tloušťce cca 100 μm byly nastříhány na kousky o rozměrech zhruba 4x8 mm o hmotnosti 0,04 g ± 0,0001 g. Do lahví byl napipetován pufr o objemu 40 ml. Pokusy s bioreaktory se vzorkem byly provedeny paralelně 3x vedle sebe. Inkubace připravených reaktorů probíhala ve tmě při teplotě 58 ± 2°C.

8.1.3 Analýza CO₂ pomocí TOC analyzátoru

1,5 ml alikvotní podíl byl odebírán v pravidelných časových intervalech pro každý vzorek, a to jednou týdně. Obsah celkového a anorganického uhlíku ve vzorcích byl poté analyzován na TOC analyzátoru (TOC 5000A Analyser, Shimadzu) metodou kalibrační křivky. Obsah vzorku byl podle potřeby ředěn tak, aby byla koncentrace uhlíku v rozmezí vhodném ke stanovení na TOC. Celkový organický uhlík pocházející z nízkomolekulárních produktů PLA byl poté vypočítán, tak, že se odečetl od celkového uhlíku anorganický uhlík.

8.2 Zpracování naměřených dat

Procentuální hydrolýza vzorků

$$\text{Hydrolýza} = \frac{c_c \cdot \frac{V}{1000}}{m_c \cdot w} \cdot f_r \cdot 100 \quad (4)$$

Kde:

c_c	koncentrace uhlíku ve vzorku	[mg.l ⁻¹]
V	objem fosforečnanového pufru	[ml]
m_c	hmotnost testovaného materiálu	[mg]
w	hmotnostní procenta uhlíku ve vzorku	[%]
f_r	faktor ředění	[-]

8.3 Sledování změn molekulové hmotnosti materiálu

Paralelně byly pozorovány změny v materiálech na molekulární úrovni způsobené hydrolýzou pomocí gelové permeační chromatografie. Každý materiál o hmotnosti 0,5 g ± 0,0001 g byl suspendováno v 1,5 ml fosforečnanového pufru v Eppendorfových zkumavkách šestkrát vedle sebe pro každý vzorek. V každém týdnu byl jeden vzorek od každého materiálu promyt, vysušen a analyzován na GPC.

8.3.1 Gelová permeační chromatografie (GPC)

Molekulární hmotnosti vzorků PLA byly analyzovány metodou gelové permeační chromatografie (GPC) na přístroji HT-GPC 220 vybavené duálním systémem detekce (refraktometrický a viskozimetrický detektor). Průměrné molekulové hmotnosti M_w , průměrné molární hmotnosti M_n a index polydisperzity byly vypočteny z „polystyrenové“ univerzální kalibrační křivkou. Vzorky byly rozpuštěny v THF (~2 mg.ml⁻¹) přes noc. Separace a detekce se konala na sérii smíšených kolon (1xB, 1xD, 1xE) (300 × 7.8 mm). Analýzy byly prováděny při teplotě 40 °C v THF.

Průtok činil $1,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ a vstříknutý objem činil $100 \text{ } \mu\text{l}$. Systém GPC byl kalibrován polystyrenovými standardy v rozmezí od 580 do $3000000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Veškeré zpracování dat provedeno pomocí softwaru Cirrus.

9 DIFERENČNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE

Tato metoda byla použita, pro zjištění termálních vlastností vzorku, jako je krystalinita, teplota tání a teplota skelného přechodu vzorků.

9.1 Princip metody a postup měření

Vzorky byly měřeny ve formě fólií, navážka vzorků se pohybovala kolem $2 \text{ mg} \pm 0,01 \text{ mg}$. Vzorky byly uzavřeny v hliníkových pánvičkách a poté vloženy do kalorimetru Mettler Toledo DSC1 STAR. Měření byla prováděna v proudu dusíku ($20 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$).

V prvním kroku byly vzorky zahřívány v teplotním rozsahu od $0 \text{ }^\circ\text{C}$ do $190 \text{ }^\circ\text{C}$ s rychlostí $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, poté následovalo žíhání při $190 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 1 min. Další krok zahrnoval chladičí skenování od teploty $190 \text{ }^\circ\text{C}$ ($10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$), izotermický krok od $0 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 1 min a nakonec další ohřev z teploty $0 \text{ }^\circ\text{C}$ do $190 \text{ }^\circ\text{C}$ ($10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$). Teploty tání (T_m), jakožto exotermické odezvy, související s teplotou studené krystalizace (T_c), byly získány z prvního zahřívacího cyklu. Teploty skelného přechodu (T_g) byla stanovena z druhého ohřevu.

Stupeň krystalinity (X_c) byl vypočten z naměřeného tepla tání (ΔH) a krystalizace (ΔH_c) podle následující rovnice:

$$X_c = \frac{\Delta H - \Delta H_c}{\Delta H^0_m} \cdot 100 \% \quad (5)$$

Kde ΔH^0_m je entalpie tání pro 100% krystalické PLA ($93,1 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$).

III VÝSLEDKY A DISKUZE

10 SLEDOVÁNÍ VLIVU MATERIÁLOVÝCH VLASTNOSTÍ PLA NA JEHO BIODEGRADACI

Cílem této studie bylo komplexní sledování vlivu materiálových vlastností PLA poskytnutých Blaise Pascal univerzitou, jako jsou krystalinita, takticitu a molekulová hmotnost na rychlost jeho biodegradace v prostředí kompostu a rychlost abiotické hydrolyzy. Taktéž byl studován vliv fotooxidace na následnou rychlost degradačních procesů.

10.1 Studium aerobní biodegradace v prostředí kompostu a abiotické hydrolyzy

Vzorky pro testování byly připraveny dle kapitoly 6.1.1. Praktické provedení tohoto testu je uvedeno v kap. 7.2 a zpracování naměřených dat je popsáno v kap. 7.6. Charakteristické vlastnosti sledovaných materiálů, které mohou být podstatné pro vyhodnocení degradačních experimentů, jsou uvedeny v tabulce (Tab. 4.).

Tab. 4. Charakteristiky zkoumaných polylaktidů

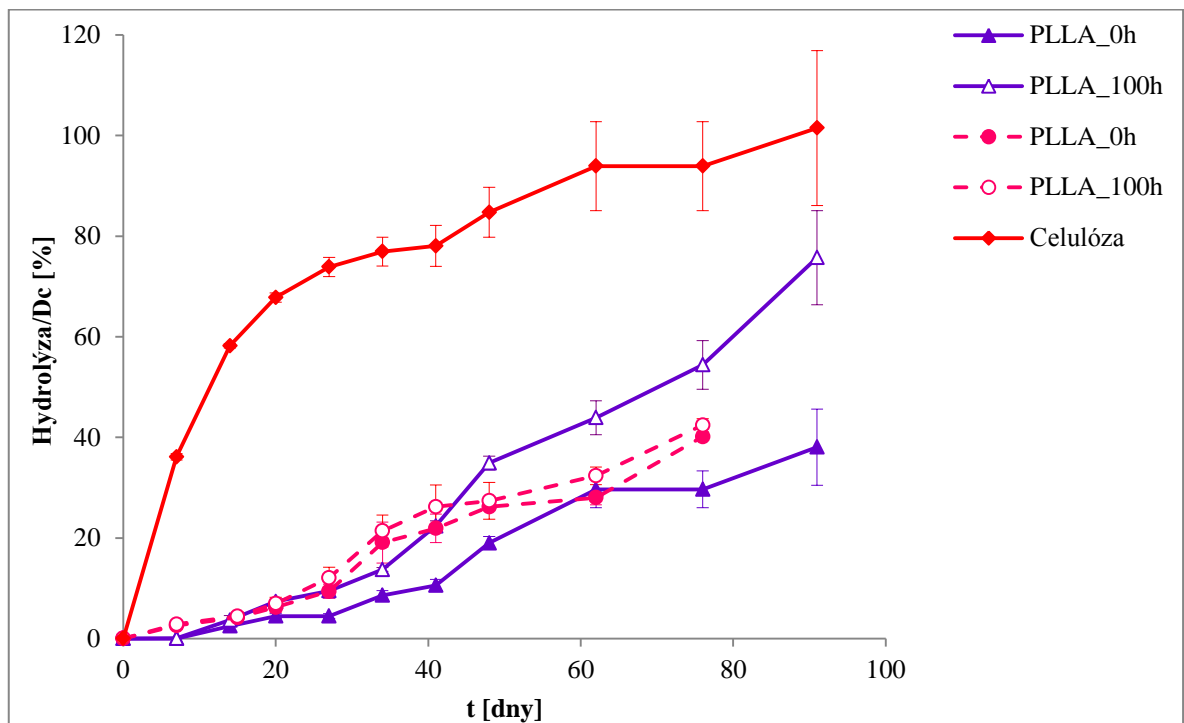
Typ polylaktidu	Ozáření (SEPAP 12/24)	Izomer D [%]	T _m ^a [°C]	T _g ^b [°C]	X _c ^c [%]	M _w ^d [g.mol ⁻¹]
PLLA	0 h	0	174,21	59,78	43,37	58388
	100 h		174,60	60,18	61,92	217903
PDLA	0 h	100	174,58	60,36	41,90	50002
	100 h		173,92	60,60	51,76	41199
PLA 2002D	0 h	6	147,51	58,77	1,77	89294
	100 h		148,90	59,43	2,34	147512
PLA 4042D	0 h	6	147,51	59,10	2,12	208891
	100 h		147,52	58,65	1,02	164377
PLA 6202D	0 h	5	163,51	61,14	13,45	197527
	100 h		166,03	59,82	31,83	122741

^a Teplota tání; ^b Teplota skelného přechodu; ^c Krystalinita ^d Molekulová hmotnost

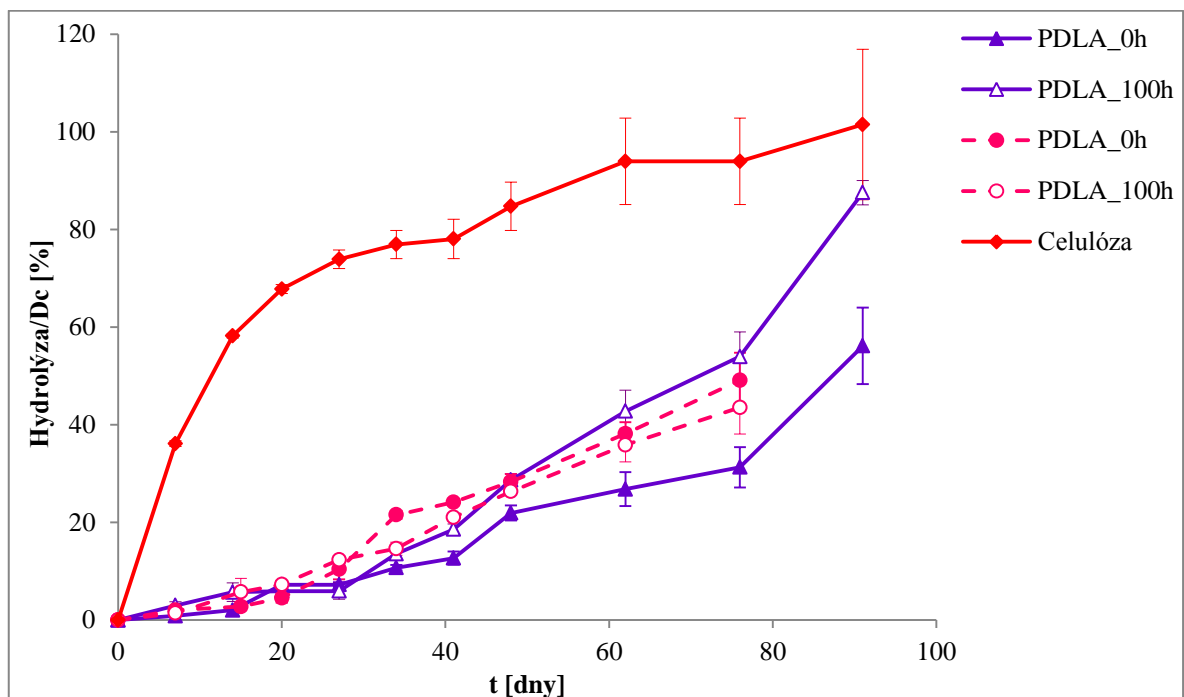
Z tabulky (Tab. 4.) vyplývá, že čisté formy PLA (PLA a PDLA) mají skutečně značně vyšší krystalinitu než směsné formy (PLA 2002D, PLA 4042D a PLA 6202D). Molekulová hmotnost (M_w) čistých materiálů je v porovnání se směsnými materiály nižší. V případě ozářených vzorků je M_w přibližně stejná nebo nižší, než v případě neozářených, což je způsobeno štěpením řetězců během fotooxidace. V tomto případě je zajímavá anomálie v případě ozařované PLLA, které dosáhlo mnohonásobného nárůstu molekulové hmotnosti, což by mohlo být vysvětleno rekombinací řetězců PLA během ozařování.

Na následujících grafech (Obr. 9. – 13.) jsou zobrazeny výsledky biodegradčních experimentů v prostředí kompostu a abiotické hydrolýzy.

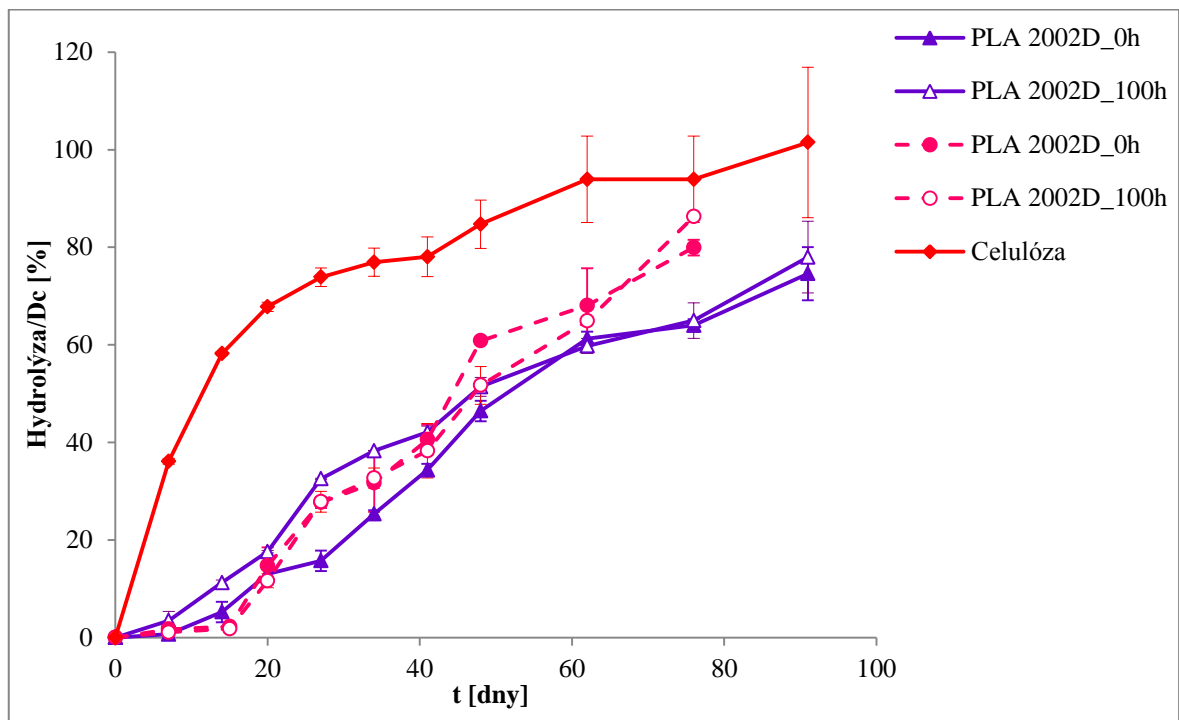
Abiotická hydrolýza v tomto případě vyjadřuje množství nízkomolekulárních produktů rozpuštěných ve vodném prostředí. Jelikož je abiotická hydrolýza považována za hlavní depolymerizační mechanismus řídící rychlost biodegradace v prostředí kompostu jsou výsledky těchto dvou experimentů pro stejné vzorky srovnány v jednom grafu. Jak je patrné ze všech grafů, abiotická hydrolýza skutečně do jisté míry odpovídá rychlosti degradace v prostředí kompostu obzvláště v prvních fázích experimentů. Na základě toho může být tedy řečeno, že abiotická hydrolýza hraje skutečně významnou roli v procesu biodegradace PLA.



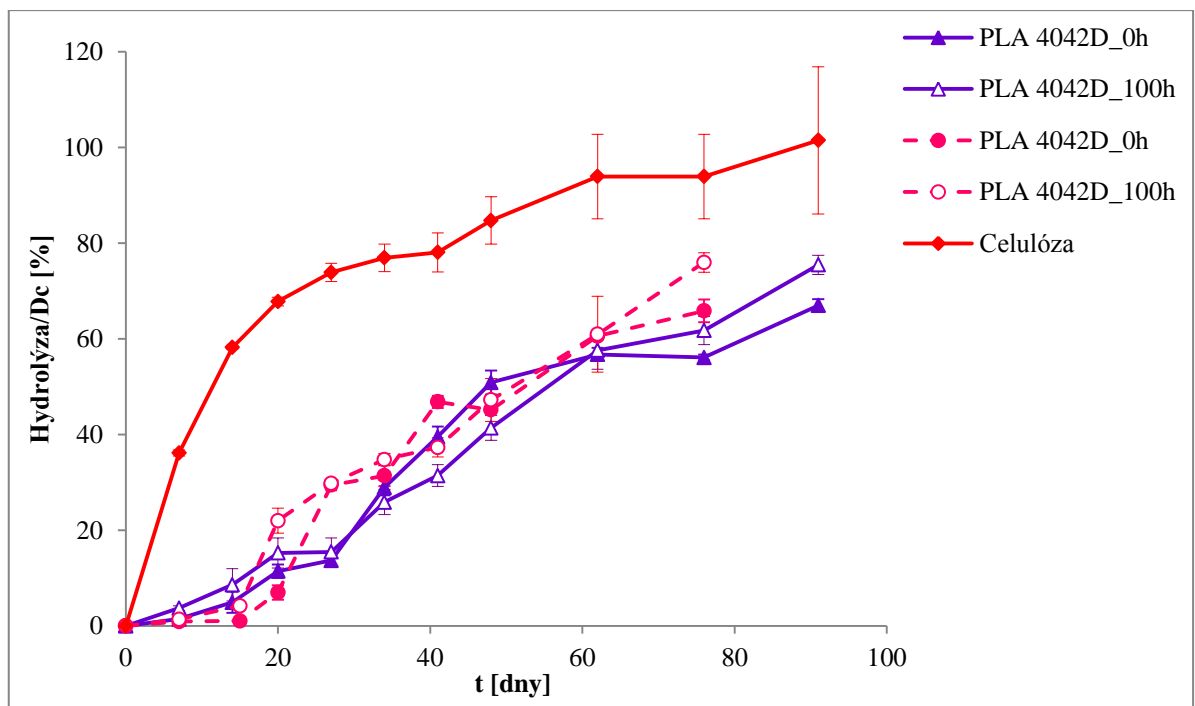
Obr. 9. Biodegradace vzorku PLLA v prostředí kompostu u 100 hodin ozářeného a neozářeného vzorku (fialová barva) a abiotická hydrolyza 100 hodin ozářeného a neozářeného vzorku PLLA (růžová barva) v závislosti na čase



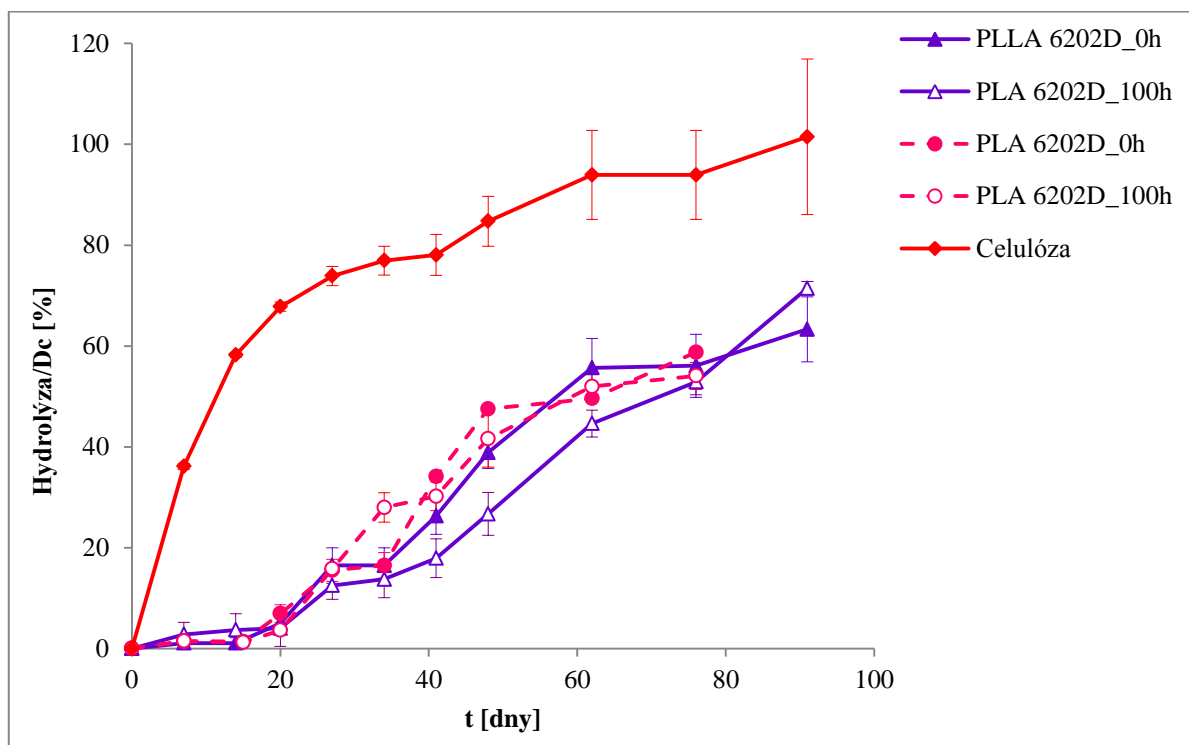
Obr. 10. Biodegradace vzorku PDLA v prostředí kompostu u 100 hodin ozářeného a neozářeného vzorku (fialová barva) a abiotická hydrolyza 100 hodin ozářeného a neozářeného vzorku PDLA (růžová barva) v závislosti na čase



Obr. 11. Biodegradace vzorku PLA 2002D v prostředí kompostu u 100 hodin ozářeného a neozářeného vzorku (fialová barva) a abiotická hydrolyza 100 hodin ozářeného a neozářeného vzorku PLA 2002D (růžová barva) v závislosti na čase



Obr. 12. Biodegradace vzorku PLA 4042D v prostředí kompostu u 100 hodin ozářeného a neozářeného vzorku (fialová barva) a abiotická hydrolyza 100 hodin ozářeného a neozářeného vzorku PLA 4042D (růžová barva) v závislosti na čase



Obr. 13. Biodegradace vzorku PLA 6202D v prostředí kompostu u 100 hodin ozářeného a neozářeného vzorku (fialová barva) a abiotická hydrolyza 100 hodin ozářeného a neozářeného vzorku PLA 6202D (růžová barva) v závislosti na čase

Ve výsledných grafech aerobní biodegradace jsou testované vzorky porovnány s celulózą, jakožto pozitivní kontrolou, jelikož je tato látka dobře biologicky rozložitelná. Jak je možné vidět, biologický rozklad celulózy dosáhl přibližně 100 % mineralizace, což značí dobrou aktivitu termofilních mikroorganismů přítomných v kompostu při teplotě 58 °C.

Z grafů vyplývá, že vzorky PLA vykazují jistou míru zdržení mineralizace, tzv. lag fázi, která je typická pro biodegradaci vysokomolekulárních PLA. Během lag fáze dochází ke štěpení polymerních řetězců na nízkomolekulární fragmenty, které jsou až poté mikroorganismy schopny vstřebat a mineralizovat [16].

U čistých vzorků PLLA a PDLA je lag fáze delší, než u směsných forem PLA, což je pravděpodobně způsobeno nižší difuzivitou vody do struktury polymeru, díky vyššímu zastoupení krystalické fáze (viz Tab. 4.). U čistých forem PLA byl tedy nástup mineralizace až kolem 27. dne experimentu.

U směsných forem vzorků PLA je zastoupení krystalické fáze nižší, tudíž difuze vody do struktury polymeru není takto omezena, proto již kolem 15. - 20. dne experimentu začaly

směsné vzorky PLA, obsahující L+ a D- laktidové jednotky, vykazovat určitý stupeň mineralizace. Nejrychlejší nástup mineralizace PLA byl zaznamenán u 100 hodin ozářeného vzorku PLA 2002D, jelikož jeho molekulová hmotnost byla nejmenší v porovnání s ostatními směsnými vzorky.

Z grafů lze také pozorovat vliv fotooxidace na následnou rychlost biodegradace. Ovlivnění fotooxidace při biodegradaci bylo prokázáno pouze u čistých forem PLA pravděpodobně díky vyššímu zastoupení krystalické fáze. K urychlení biodegradace u ozařovaných vzorků fólií PLLA a PDLA ve srovnání s neozářenými, mohlo dojít díky vzniku nízkomolekulárních produktů zapříčiněného štěpením řetězců během procesu fotooxidace. Nicméně u vzorku PLLA byla po ozáření naměřena vyšší hodnota molekulové hmotnosti, což by spíše odpovídalo rekombinaci řetězců během ozařování. Konečná mineralizace u 100 hodin ozařovaného vzorku PLLA dosahovala během 91 dní biodegradace hodnotu 75,73 % a u neozářovaného vzorku byla tato hodnota téměř o polovinu nižší, a to 38,05 %, což je dáno tím, že pravděpodobně nedošlo ke štěpení řetězců, jak tomu bylo při ozařování. Konečná mineralizace u 100 hodin ozařovaného vzorku PDLA dosahovala během 91 dní biodegradace o něco vyšší hodnoty, a to 87,53 % a u neozářovaného vzorku a 56,16 % u vzorku neozářovaného.

Dle předpokladu se ozařovaná fólie u čistých forem PLA mineralizovala rychleji, než neozářovaná, proto lze říci, že ozářené čisté formy PLA ve formě fólií se budou rozkládat v prostředí kompostu rychleji než neozářené PLA fólie.

Výsledky mineralizace během 91 dní biodegradace u směsných vzorků PLA podrobených 100 hodin ozařování a neozářovaných vzorků PLA se od sebe výrazně neliší. U 100 hodin ozařovaného vzorku PLA 2002D dosahovala tato mineralizace 75,45 % a u neozářovaného 66,96 %; u 100 hodin ozařovaného vzorku PLA 4042D byla konečná mineralizace 75,95 % a u neozářovaného vzorku 65,84 % a ozařovaný vzorek PLA 6202D dosahoval hodnoty 54,09 % a u neozářovaného vzorku 58,77 %. Tyto výsledky jsou dány tím, že směsné vzorky PLA mají spíše amorfní strukturu, tudíž biodegradace probíhá snadněji v rámci neuspořádaných molekulární regionů, tedy u amorfních částí, jak je zmíněno výše [17].

Jak je patrné ze všech grafů (Obr. 9. - 13) abiotická hydrolýza skutečně do jisté míry odpovídá rychlosti degradace v prostředí kompostu obzvláště v prvních fázích experimentů. Lag fáze u abiotické hydrolýzy je tedy do značné míry obdobná lag fázím při biodegradacím experimentu. Na rozdíl od biodegradace, která probíhala 91 dní, byl pokus s abiotickou hydrolýzou ukončen po 76 dnech z časových důvodů. Konečné výsledky abiotické hydrolýzy během jsou uvedeny v tabulce (Tab. 5.)

Z grafů je zřejmé, že v době ukončení pokusu byla výsledná hydrolýza vyšší u směsných vzorků PLA, jak je vidět v tabulce (Tab. 5.) oproti čistým formám PLA. Rozdílná rychlost abiotické hydrolýzy je pravděpodobně opět dána výrazným rozdílem krystalinit čistých a směsných vzorků PLA. U čistých vzorků vykazující vyšší krystalinitu (Tab. 4.) je, jak již bylo řečeno difuze molekul vody do krystalických frakcí omezena a tudíž probíhá štěpení řetězců v menším rozsahu, než je tomu u téměř amorfních vzorků.

Vliv fotodegradace na rychlost abiotické hydrolýzy nebyl prokázán, jelikož výsledné hodnoty abiotické hydrolýzy si byly do jisté míry podobné, jak u ozářených, tak neozářených vzorků.

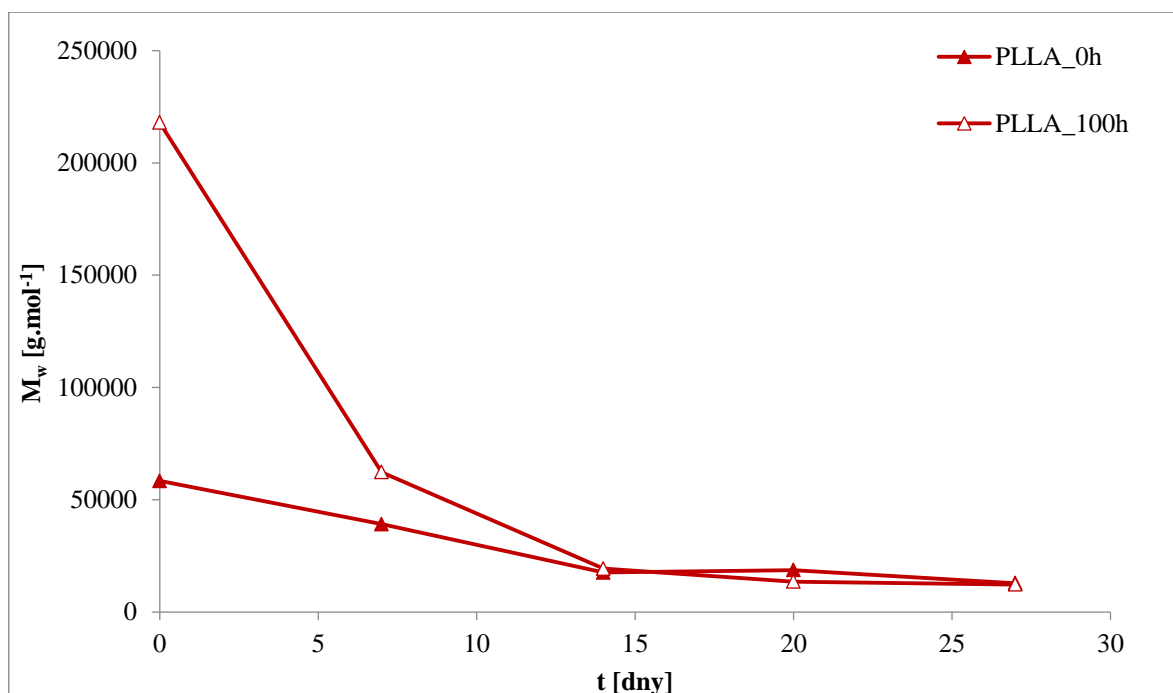
U biodegradace čistých forem PLA mohly sehrát větší roli extracelulární enzymy vylučované mikroorganismy a tudíž zvýšit biodegradaci v kompostu oproti abiotické hydrolýze.

Tab. 5. Souhrn výsledků abiotické hydrolýzy pro jednotlivé vzorky

Typ polyaktidu	Ozáření (SEPA 12/24)	Doba inkubace [dny]	Hydrolýza [%]
PLLA	0 h	76	40,13
	100 h	76	42,42
PDLA	0 h	76	49,12
	100 h	76	43,54
PLA 2002D	0 h	76	79,93
	100 h	76	86,26
PLA 4042D	0 h	76	65,84
	100 h	76	75,95
PLA 6202D	0 h	76	58,77
	100 h	76	54,09

10.2 Vývoj molekulové hmotnosti během abiotické hydrolyzy

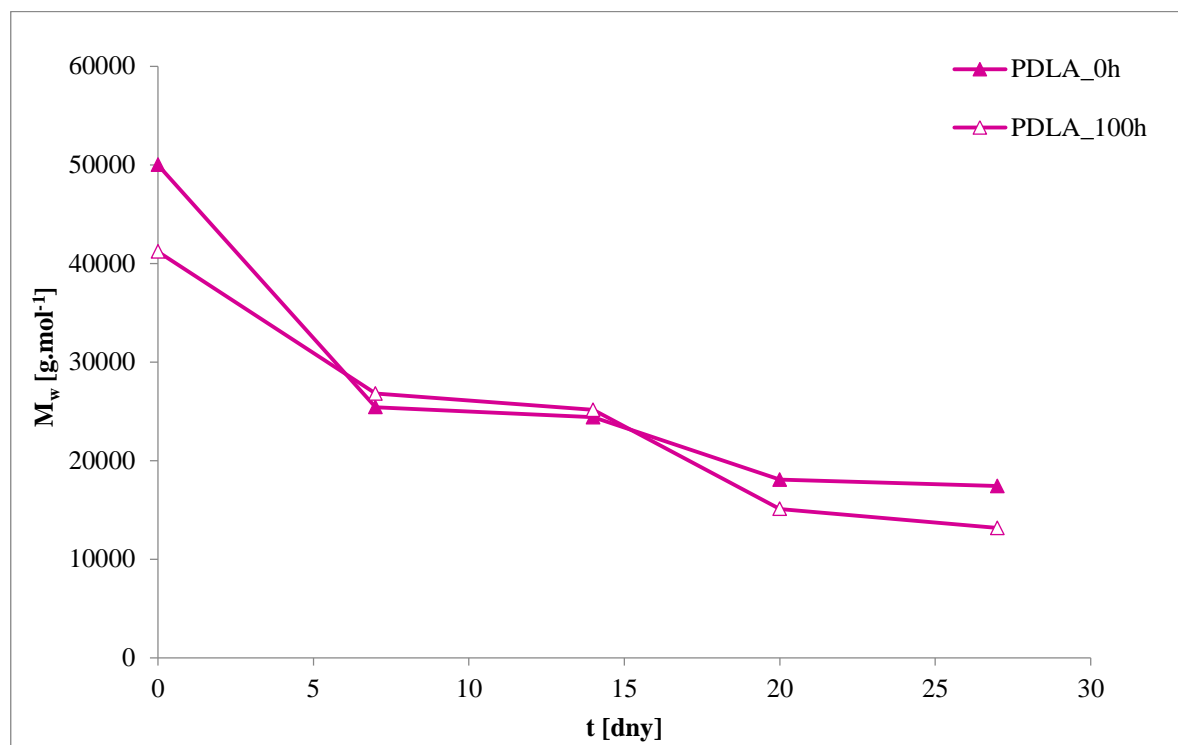
Měření molekulových hmotností ve vzorcích pomocí GPC během hydrolyzy bylo provedeno, aby bylo možné zachytit změny v materiálu na molekulární úrovni, které nebylo možné odhalit pomocí analýzy rozpuštěného organického uhlíku, zejména v průběhu lag fáze procesu hydrolyzy. Vývoj molekulových hmotností vzorků v průběhu prvních 27 dnů hydrolyzy jsou uvedené grafech (Obr. 14. – 18.) a hodnoty jsou uvedeny v tabulkách (Tab. 6. – 10.).



Obr. 14. Změna molekulové hmotnosti pro 100 hodin ozářený a neozářený vzorek PLLA v průběhu abiotické hydrolyzy

Tab. 6. Změna molekulové hmotnosti u neozářeného a 100 hodin ozařovaného PLLA

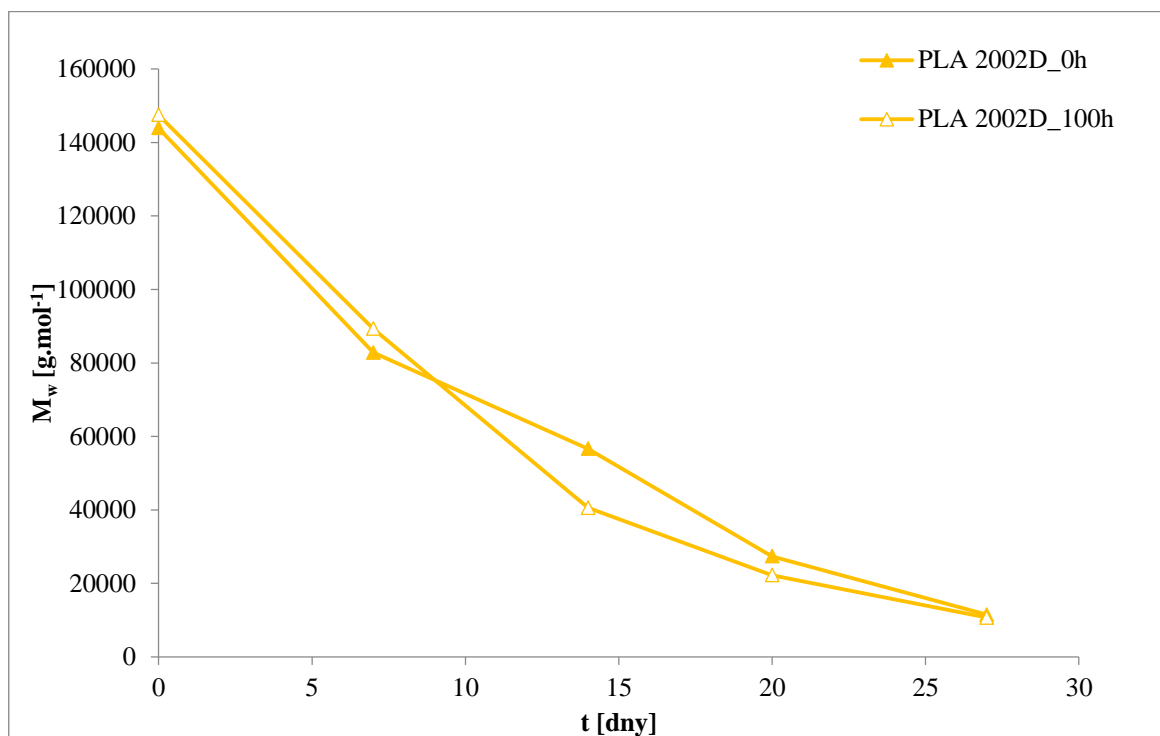
Vzorky	PLLA_0h	PLLA_100h
Inkubace [dny]	M_w [g.mol ⁻¹]	M_w [g.mol ⁻¹]
0	58388	217903
7	39173	62339
14	17674	19405
20	18756	13603
27	12888	12315



Obr. 15. Změna molekulové hmotnosti pro 100 hodin ozářený a neozářený vzorek PDLA v průběhu abiotické hydrolyzy

Tab. 7. Změna molekulové hmotnosti u neozářeného a 100 hodin ozařovaného PDLA

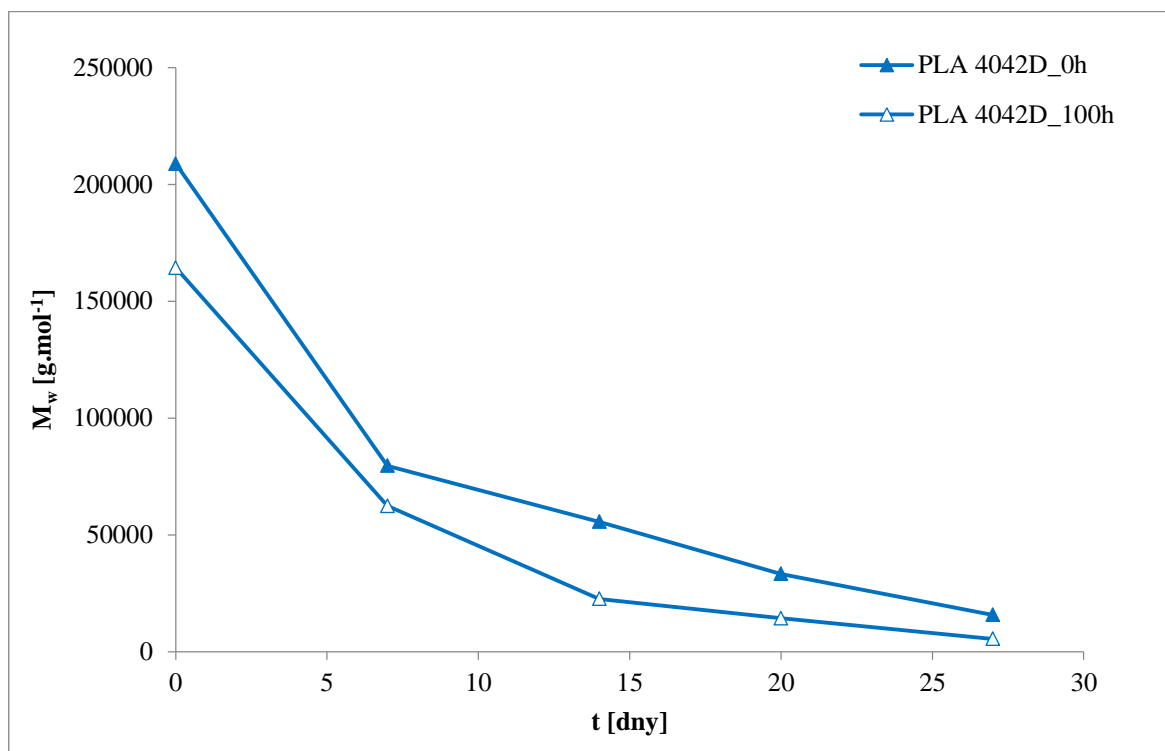
Vzorky	PDLA_0h	PDLA_100h
Inkubace [dny]	M_w [g.mol ⁻¹]	M_w [g.mol ⁻¹]
0	50002	41199
7	25428	26807
14	24404	25147
20	18065	15088
27	17412	13165



Obr. 16. Změna molekulové hmotnosti pro 100 hodin ozářený a neozářený vzorek PLA 2002D v průběhu abiotické hydrolýzy

Tab. 8. Změna molekulové hmotnosti u neozářeného a 100 hodin ozařovaného PLA 2002D

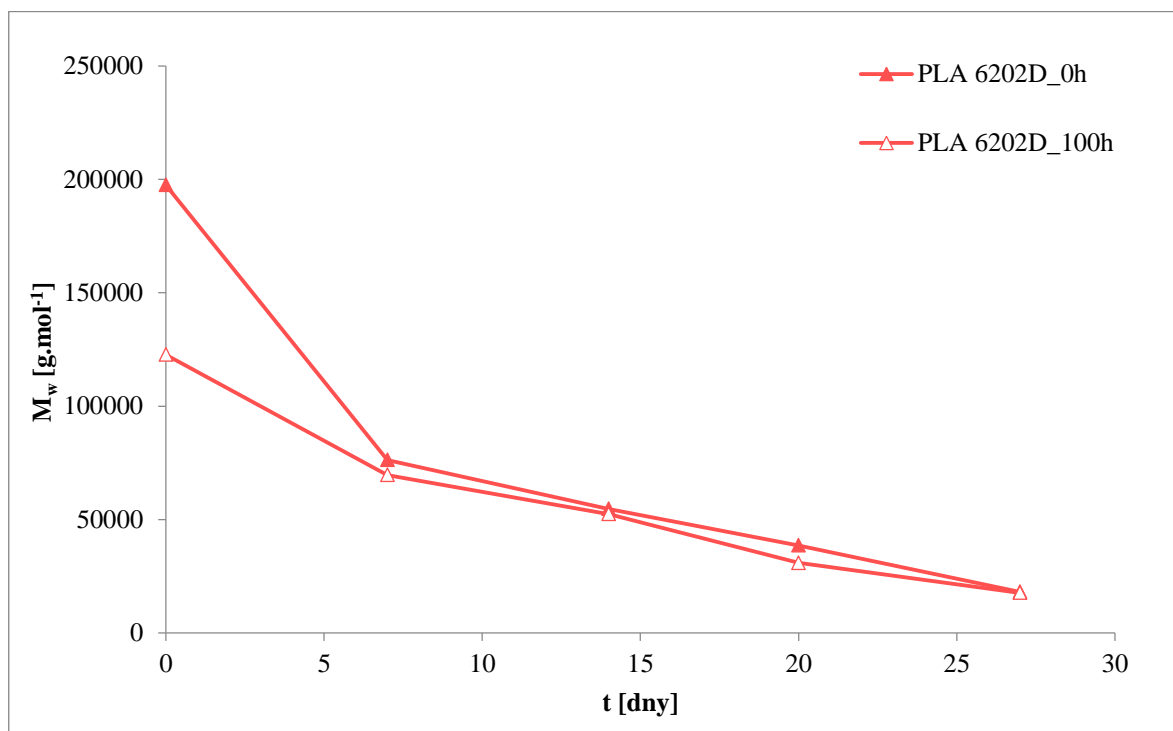
Vzorky	PLA 2002D_0h	PLA 2002D_100h
Inkubace [dny]	M_w [g.mol ⁻¹]	M_w [g.mol ⁻¹]
0	143910	147512
7	82806	89294
14	56639	40572
20	27394	22247
27	11497	10686



Obr. 17. Změna molekulové hmotnosti pro 100 hodin ozářený a neozářený vzorek PLA 4042D v průběhu abiotické hydrolýzy

Tab. 9. Změna molekulové hmotnosti u neozářeného a 100 hodin ozařovaného PLA 4042D

Vzorky	PLA 4042D_0h	PLA 4042D_100h
Inkubace [dny]	M_w [g.mol ⁻¹]	M_w [g.mol ⁻¹]
0	208891	164377
7	79640	62446
14	55612	22616
20	33347	14336
27	15810	5496



Obr. 18. Změna molekulové hmotnosti pro 100 hodin ozářený a neozářený vzorek PLA 6202D v průběhu abiotické hydrolýzy

Tab. 10. Změna molekulové hmotnosti u neozářeného a 100 hodin ozařovaného PLA 6202D

Vzorky	PLA 6202D_0h	PLA 6202D_100h
Inkubace [dny]	M _w [g.mol ⁻¹]	M _w [g.mol ⁻¹]
0	197527	122741
7	76300	69610
14	54667	52396
20	38573	30868
27	18117	17696

Původní molekulové hmotnosti (M_w) čistých materiálů jsou v porovnání se směsnými materiály nižší, pouze v případě ozařovaného PLLA došlo k mnohonásobnému nárůstu molekulové hmotnosti, který byl pravděpodobně způsoben rekombinací řetězců PLLA během ozařování. Tato zvýšená hodnota byla potvrzena dvojím měřením.

Jak již bylo řečeno, lag fáze u čistých forem PLA je delší, než u směsných forem PLA. U směsných vzorků byla zaznamenána kratší lag fáze, která trvala do 15. – 20. dne testování hydrolyzy, což vidíme v grafech (Obr. 16 – 18) jako prudší pokles molekulové hmotnosti oproti čistým formám PLA.

10.3 Změna tepelných vlastností po degradaci

Cílem této analýzy bylo jednak určit tepelné vlastnosti materiálů k posouzení jejich vlivu na biodegradaci různých forem PLA, jak směsných, tak čistých materiálů a dále zhodnotit jejich změnu po 27 dnech biodegradace.

Teplota tání se zmenšila díky štěpení řetězců a vzniku nízkomolekulárních produktů, které mají pravděpodobně také plastifikační efekt. V důsledku toho došlo i ke snížení teploty skelného přechodu, což může mít za následek další urychlení degradačních procesů.

Tab. 11. Změna tepelných vlastností po 27 dnech biodegradace

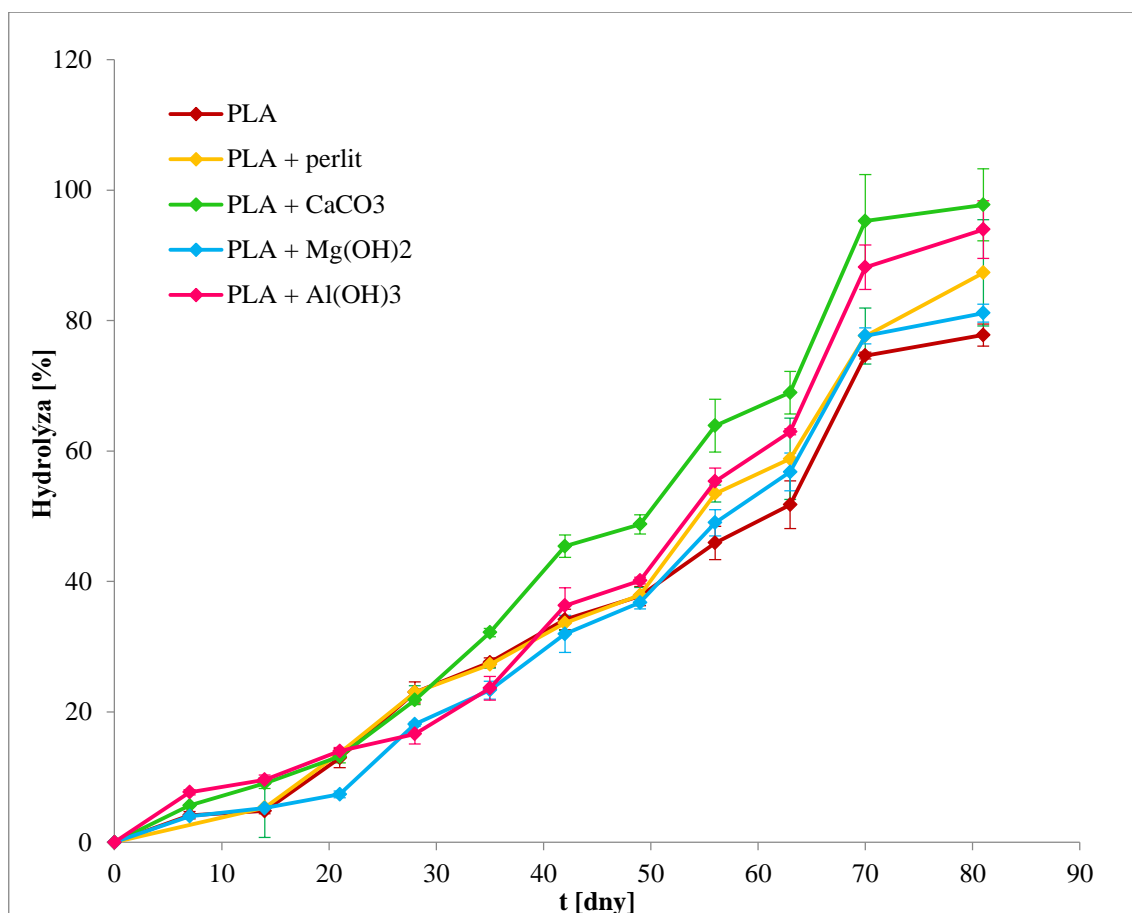
Označení vzorku	Ozáření	Před biodegradací			27. den biodegradace		
		T _m [°C]	T _g [°C]	X _c [%]	T _m [°C]	T _g [°C]	X _c [%]
PLLA	0 h	174,21	59,78	43,37	161,63	53,85	63,10
	100 h	174,60	60,18	61,92	168,66	-	58,75
PDLA	0 h	174,58	60,36	41,90	160,23	-	61,12
	100 h	173,92	60,60	51,76	164,52	55,55	63,07
PLA 2002D	0 h	147,51	58,77	1,77	145,86	51,05	41,98
	100 h	148,90	59,43	2,34	145,55	52,09	47,26
PLA 4042D	0 h	147,51	59,10	2,12	139,55	51,30	41,49
	100 h	147,52	58,65	1,02	-	-	-
PLA 6202D	0 h	163,51	61,14	13,45	159,47	55,24	54,17
	100 h	166,03	59,82	31,83	158,15	55,22	74,83

Zvýšení krystalické fáze potvrzují již dříve publikované závěry, že amorfni fáze je degradována přednostně, před fází krystalickou. Během degradace může také docházet k částečnému uvolnění a dokrystalizaci polymerních řetězců.

U čistých forem PLLA a PDLA tento jev není tak znatelný, a to z toho důvodu, že v materiálech už pravděpodobně neprobíhá dokrystalizace během biodegradace. U směsných vzorků byl tento nárůst markantnější a to vyplývá především z amorfni struktury těchto polymerních materiálů.

11 ABIOTICKÁ HYDROLÝZA U PLA A PLA SMĚSÍ

Cílem této studie bylo sledovat vliv polymerních aditiv na rychlost abiotické hydrolýzy. Daná aditiva byla vybrána s ohledem na jejich vlastnosti, jelikož by mohly urychlovat proces hydrolýzy. Vzorky pro testování byly připraveny dle kapitoly 6.1.2. Praktické provedení tohoto testu je uvedeno v kap. 8.1 a výpočet procentuální hydrolýzy je uveden v kap. 8.2.



Obr. 19. Abiotická hydrolýza u PLA a PLA směsí v závislosti na čase

Experiment s abiotickou hydrolýzou trval 81 dní. Podle studie [40] dochází přidavkem CaCO₃ ke snížení biodegradční rychlosti, díky štěpení řetězců polymerů, což v této studii nebylo potvrzeno. Z grafů je zřejmé, že hydrolýza probíhala právě nejrychleji u směsi vzorku PLA s CaCO₃ a v době ukončení pokusu byla výsledná hydrolýza nejvyšší a dosahovala dokonce 97,75 %.

Nicméně dle předpokladů z grafů na obrázku (Obr. 19.) bylo zjištěno, že čistá forma PLA byla hydrolyzována nejpomaleji a na konci hydrolyzy dosahovala 77,79 %. Závěrem lze říci, že přidavkem každého z těchto aditiv dochází ke zvýšení degradační rychlosti v průběhu abiotické hydrolyzy. V tabulce (Tab. 12.) jsou výsledné hodnoty hydrolyzy seřazeny od aditiv, která nejvíce urychlují degradační rychlost po čistou PLA.

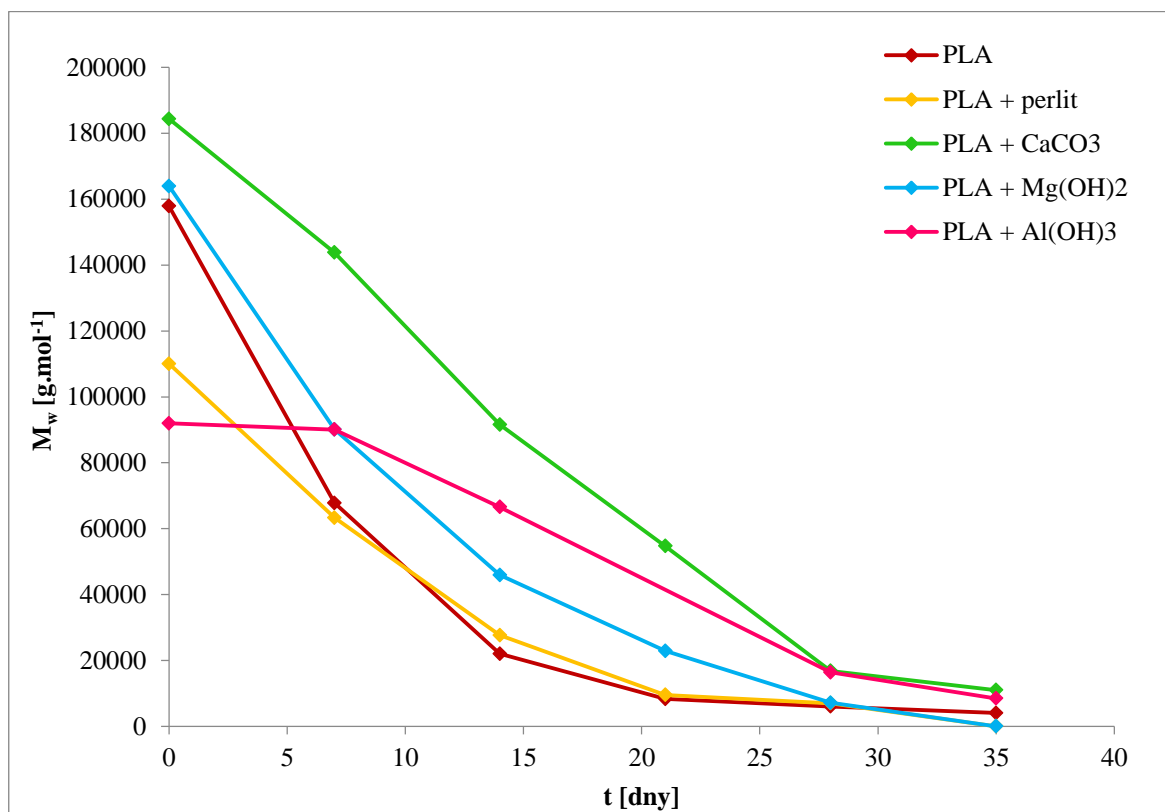
Tab. 12. Souhrn výsledků abiotické hydrolyzy u PLA a směsí PLA

PLA a směsi PLA	Doba inkubace [dny]	Hydrolyza [%]
PLA + CaCO ₃	81	97,75
PLA + Al(OH) ₃	81	93,96
PLA + perlit	81	87,34
PLA + Mg(OH) ₂	81	81,14
PLA	81	77,80

11.1 Změna molekulových hmotností u PLA a směsí PLA

Měření molekulových hmotností ve vzorcích pomocí GPC během hydrolyzy byla provedeno, aby bylo možné zachytit změny v materiálu na molekulární úrovni, které nebylo možné odhalit pomocí analýzy rozpuštěného organického uhlíku, zejména v průběhu lag fáze procesu hydrolyzy.

Vývoj molekulových hmotností vzorků v průběhu prvních 35 dnů hydrolyzy jsou uvedené grafech (Obr. 20).



Obr. 20. Změny molekulových hmotností v průběhu 35 dní abiotické hydrolyzy

Tab. 13. Změna molekulové hmotnosti u PLA a směsí s PLA

Inkubace [dny]	PLA	PLA + perlit	PLA + CaCO ₃	PLA + Mg(OH) ₂	PLA + Al(OH) ₃
0	157894	110032	184352	163952	91946
7	67780	63285	143806	90126	90095
14	22004	27662	91596	45920	66550
21	8306	9511	54706	22913	-
28	6029	6997	16807	7146	16393
35	4034	-	10993	-	8477

Z grafu na obrázku (Obr. 20) můžeme vidět, že při přidavku CaCO₃ k PLA došlo k pomalejšímu poklesu molekulové hmotnosti ve srovnání s ostatními vzorky, což mohlo být z části způsobeno vyšší počáteční M_w vzorku. Nicméně, rychlost hydrolytické degradace tohoto vzorku byla i přes jeho vysokou počáteční molekulovou hmotnost v pozdější fázi nejvyšší, a to pravděpodobně díky katalytickému efektu CaCO₃.

ZÁVĚR

Cílem této studie bylo komplexní sledování vlivu materiálových vlastností PLA folií poskytnutých Blaise Pascal univerzitou, na rychlost jejich biodegradace v prostředí kompostu a rychlost abiotické hydrolýzy. Taktéž byl sledován vliv fotooxidace na následnou rychlost degradačních procesů.

Biodegradace byla sledována pomocí produkce oxidu uhličitého na plynovém chromatografu. Vzorky PLA vykazovaly jistou míru zdržení mineralizace, tzv. lag fázi, která je typická pro biodegradaci vysokomolekulárních PLA.

Ovlivnění fotooxidace při biodegradaci bylo prokázáno pouze u čistých forem PLA. Dle předpokladu se ozařovaná fólie u čistých forem PLA mineralizovala rychleji, než neozařovaná, proto lze říci, že ozářené čisté formy PLA ve formě folií se budou rozkládat v prostředí kompostu rychleji, než neozařené PLA fólie.

Dále bylo patrné, že abiotická hydrolýza skutečně do jisté míry odpovídá rychlosti degradace v prostředí kompostu obzvláště v prvních fázích experimentu. Na základě toho může být tedy řečeno, že abiotická hydrolýza hraje skutečně významnou roli v procesu biodegradace PLA.

Původní molekulová hmotnost (M_w) čistých materiálů je v porovnání se směsnými materiály nižší, pouze v případě ozařované PLLA, která dosáhla mnohonásobného nárůstu molekulové hmotnosti, což mohlo být způsobeno rekombinací řetězců PLLA během ozařování. Lag fáze u čistých forem PLA je delší, než u směsných forem PLA, což bylo pravděpodobně způsobeno nižší difuzivitou vody do struktury polymeru, díky vyššímu zastoupení krystalické fáze.

Teplota tání se zmenšila díky štěpení řetězců a vzniku nízkomolekulárních produktů, které mají pravděpodobně také plastifikační efekt. V důsledku toho došlo i ke snížení teploty skelného přechodu, což může mít za následek další urychlení degradačních procesů. Zvýšení krystalické fáze potvrzují již dříve publikované závěry, že amorfní fáze je degradována přednostně, před fází krystalickou. Během degradace může také docházet k dokrystalizaci.

Dále byl sledován vliv polymerních aditiv na rychlost abiotické hydrolýzy. Dané aditiva byly vybrány s ohledem na jejich vlastnosti, jelikož by mohly urychlovat proces hydrolýzy.

Dle předpokladů bylo zjištěno, že čistá forma PLA byla hydrolyzována nejpomaleji. Dále bylo zjištěno, že při přidavku CaCO_3 došlo k pomalému úbytku molekulové hmotnosti. Nicméně je zajímavé, že rychlost hydrolytické degradace byla největší vzhledem k vysoké počáteční molekulové hmotnosti.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] KYRIKOU, Ioanna a Demetres BRIASSOULIS. Biodegradation of Agricultural Plastic Films: A Critical Review. *Journal of Polymers and the Environment* [online]. 2007-4-25, vol. 15, issue 2, s. 125-150 [cit. 2014-05-06]. DOI: 10.1007/s10924-007-0053-8. Dostupné z: <http://lib.gen.in/aa9608222d9bd783f338e5f8fdbcc0de.pdf>
- [2] RUDNIK, Ewa. *Compostable polymer materials* [online]. 1st ed. Boston: Elsevier, c2008, xii, 211 p. [cit. 2014-05-06]. ISBN 00-804-5371-6. Dostupné z: <http://libgen.org/get?md5=6EC12A6F5D465C09FB5AF72E51681FDB&open=0>
- [3] SONG, J. H., R. J. MURPHY, R. NARAYAN a G. B. H. DAVIES. Biodegradable and compostable alternatives to conventional plastics. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*. 2009-06-14, vol. 364, issue 1526, s. 2127-2139. DOI: 10.1098/rstb.2008.0289. Dostupné z: <http://lib.gen.in/79a355dbac88cc49ec7df2e42fde34b9.pdf>
- [4] AVÉROUS, Luc. Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: A Review. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews* [online]. 2004-12-30, vol. 44, issue 3, s. 231-274 [cit. 2014-05-06]. DOI: 10.1081/MC-200029326. Dostupné z: <http://lib.gen.in/238fc192d469f4aad2c3ad99c8cd0b7.pdf>
- [5] LASPRILLA, Astrid J.R., Guillermo A.R. MARTINEZ, Betânia H. LUNELLI, André L. JARDINI a Rubens Maciel FILHO. Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices — A review. *Biotechnology Advances* [online]. 2012, vol. 30, issue 1, s. 321-328 [cit. 2014-04-30]. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2011.06.019. Dostupné z: http://faculty.mercer.edu/bubacz_m/Links/PLA%20biomedical.pdf
- [6] REN, Jie. *Biodegradable poly (lactic acid) synthesis, modification, processing and applications*. Beijing: Tsinghua University Press, 2011. [cit. 2014-05-06]. ISBN 978-364-2175-961. Dostupné z: <http://libgen.org/get?md5=1AC2CD408F42CB4DD3CE921CFFE79053&open=0>

- [7] KRICHELDORF, Hans R. Syntheses and application of polylactides. *Chemosphere* [online]. 2001, vol. 43, issue 1, s. 49-54 [cit. 2014-05-01]. DOI: 10.1016/s0045-6535(00)00323-4. Dostupné z: <http://libgen.org/scimag/get.php?doi=10.1016%2Fs0045-6535%2800%2900323-4>
- [8] JACOBSEN, S., H. G. FRITZ, Ph. DEGÉE, Ph. DUBOIS a R. JÉRÔME. Polylactide (PLA)-a new way of production. *Polymer Engineering* [online]. 1999, vol. 39, issue 7, s. 1311-1319 [cit. 2014-05-01]. DOI: 10.1002/pen.11518. Dostupné z: <http://libgen.org/scimag/get.php?doi=10.1002%2Fpen.11518>
- [9] MADHAVAN NAMPOOTHIRI, K., Nimisha Rajendran NAIR a Rojan Pappy JOHN. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresource Technology* [online]. 2010, vol. 101, issue 22, s. 8493-8501 [cit. 2014-05-06]. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.05.092. Dostupné z: http://faculty.mercer.edu.sci-hub.org/bubacz_m/Links/PLA%20research.pdf
- [10] BOUAPAO, Leevameng, Hideto TSUJI, Kohji TASHIRO, Jianming ZHANG a Makoto HANESAKA. Crystallization, spherulite growth, and structure of blends of crystalline and amorphous poly(lactide)s. *Polymer* [online]. 2009, vol. 50, issue 16, s. 4007-4017 [cit. 2014-05-06]. DOI: 10.1016/j.polymer.2009.06.040. Dostupné z: <http://libgen.org/scimag/get.php?doi=10.1016%2Fj.polymer.2009.06.040>
- [11] Enviweb. *Biologicky odbouratelné obaly z kukuřice*. [online]. [cit. 2014-01-15] Dostupné z: <http://www.enviweb.cz/clanek/odpady/48862/biologicky-odbouratelne-obaly-z-kukurice>
- [12] AURAS, Rafael. *Poly(lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications/ edited by Rafael Auras ... [et al.]* [online]. Hoboken, N.J.: Wiley, c2010, xxiii, 499 p. [cit. 2014-05-06]. ISBN 978-047-0293-669. Dostupné z: <http://libgen.org/get?md5=6ac2e78a42746277961ba180b6c59468&open=0>
- [13] SIN, Lee Tin, Abdul R RAHMAT a Wan A RAHMAN. *Polylactic acid* [online]. Oxford: Elsevier Science [distributor], 2012, 1 v. [cit. 2014-05-06]. ISBN 14-377-4459-1. Dostupné z: <http://libgen.org/get?md5=8b42b9d8735b0580d7b3a2771265e465&open=0>

- [14] AVÉROUS, Luc, Eric POLLET a Wan A RAHMAN. *Environmental silicate nano-biocomposites* [online]. Oxford: Elsevier Science [distributor], 2012, vi, 447 pages [cit. 2014-05-06]. ISBN 978-144-7141-013. Dostupné z: <http://libgen.org/get?md5=383691ff5e6566167324de8fcd58e9f&open=0>
- [15] LEJA, Katarzyna a Grażyna LEWANDOWICZ. Polymer Biodegradation and Biodegradable Polymers – a Review: Department of Biotechnology and Food Microbiology [online]. 2009 [cit. 2014-05-06]. Dostupné z: <http://www.pjoes.com/pdf/19.2/255-266.pdf>
- [16] SHAH, Aamer Ali, Fariha HASAN, Abdul HAMEED a Safia AHMED. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnology Advances* [online]. 2008, vol. 26, issue 3, s. 246-265 [cit. 2014-05-06]. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2007.12.005. Dostupné z: <http://libgen.org/scimag/get.php?doi=10.1016%2Fj.biotechadv.2007.12.005>
- [17] LUCAS, Nathalie, Christophe BIENAIME, Christian BELLOY, Michèle QUENEUDEC, Françoise SILVESTRE a José-Edmundo NAVA-SAUCEDO. Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques – A review. *Chemosphere* [online]. 2008, vol. 73, issue 4, s. 429-442 [cit. 2014-05-06]. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2008.06.064. Dostupné z: <http://lib.gen.in/2e66c65a49fda76d86914f1e944a29e5.pdf>
- [18] PILLA, Srikanth. *Handbook of bioplastics*. Salem, Mass., 2011, 588 p. ISBN 978-047-0626-078. Dostupné z: <http://libgen.org/get?md5=033E906617B09C47DC19180D9F01F65F&open=0>
- [19] DE JONG, S.J, E.R ARIAS, D.T.S RIJKERS, C.F VAN NOSTRUM, J.J KETTENES-VAN DEN BOSCH a W.E HENNINK. New insights into the hydrolytic degradation of poly(lactic acid): participation of the alcohol terminus. *Polymer*. 2001, vol. 42, issue 7, s. 2795-2802. [cit. 2014-02-05] DOI: 10.1016/S0032-3861(00)00646-7. Dostupné z: <http://libgen.org/scimag/get.php?doi=10.1016%2Fs0032-3861%2800%2900646-7>
- [20] YU, Hengxing, Nanxun HUANG, Chaosheng WANG a Zhilian TANG. Modeling of poly(L-lactide) thermal degradation: Theoretical prediction of molecular weight and polydispersity index. *Journal of Applied Polymer Science*. vol. 88, issue 11, s. 2557-2562. DOI: 10.1002/app.12093. Dostupné z: <http://libgen.org/scimag/get.php?doi=10.1002%2Fapp.12093>

- [21] ZHANG, Xichen, Urs P. WYSS, David PICHORA a Mattheus F. A. GOOSEN. An investigation of the synthesis and thermal stability of poly(dl-lactide). *Polymer Bulletin*. 1992, vol. 27, issue 6. DOI: 10.1007/BF00297431. Dostupné z: <http://libgen.org/scimag/get.php?doi=10.1007%2Fbf00297431>
- [22] KIJCHAVENGKUL, Thitisilp, Rafael AURAS, Maria RUBINO, Edgar ALVARADO, José Roberto CAMACHO MONTERO a Jorge Mario ROSALES. Atmospheric and soil degradation of aliphatic–aromatic polyester films. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2010, vol. 95, issue 2, s. 99-107 [cit. 2014-05-06]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.11.048. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/sci-hub.org/science/article/pii/S014139100900411X>
- [23] SINGH, Baljit, Nisha SHARMA, Maria RUBINO, Edgar ALVARADO, José Roberto CAMACHO MONTERO a Jorge Mario ROSALES. Mechanistic implications of plastic degradation. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2008, vol. 93, issue 3, s. 561-584 [cit. 2014-05-06]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2007.11.008. Dostupné z: <http://libgen.org/scimag/get.php?doi=10.1016%2Fj.polymdegradstab.2007.11.008>
- [24] IKADA, Eiji. Photo- and Bio-degradable Polyesters. Photodegradation Behaviors of Aliphatic Polyesters. *Journal of Photopolymer Science and Technology* [online]. 1997, vol. 10, issue 2, s. 265-270 [cit. 2014-02-19]. DOI: 10.2494/photopolymer.10.265. Dostupné z: <http://joi.jlc.jst.go.jp/JST.Journalarchive/photopolymer1988/10.265?from=CrossRef>
- [25] STLOUKAL, Petr, Vincent VERNEY, Sophie COMMEREUC, Josef RYCHLY, Lyda MATISOVA-RYCHLÁ, Vladimír PIS a Marek KOUTNY. Assessment of the interrelation between photooxidation and biodegradation of selected polyesters after artificial weathering. *Chemosphere* [online]. 2012, vol. 88, issue 10, s. 1214-1219 [cit. 2014-05-06]. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.03.072. Dostupné z: <http://libgen.org/scimag/get.php?doi=10.1016%2Fj.chemosphere.2012.03.072>
- [26] TOKIWA, Yutaka, Buenaventurada P. CALABIA, Charles U. UGWU a Seiichi AIBA. Biodegradability of Plastics. *International Journal of Molecular Sciences* [online]. 2009, vol. 10, issue 9, s. 3722-3742 [cit. 2014-02-20]. DOI:

- 10.3390/ijms10093722. Dostupné z:
<http://libgen.org/scimag/get.php?doi=10.3390%2Fijms10093722>
- [27] ARTHAM, Trishul a Mukesh DOBLE. Biodegradation of Aliphatic and Aromatic Polycarbonates. *Macromolecular Bioscience*[online]. 2008-01-09, vol. 8, issue 1, s. 14-24 [cit. 2014-02-20]. DOI: 10.1002/mabi.200700106. Dostupné z:
<http://libgen.org/scimag/get.php?doi=10.1002%2Fmabi.200700106>
- [28] SIRACUSA, Valentina, Pietro ROCCULI, Santina ROMANI a Marco Dalla ROSA. Biodegradable polymers for food packaging: a review. *Trends in Food Science* [online]. 2008, vol. 19, issue 12, s. 634-643 [cit. 2014-05-06]. DOI: 10.1016/j.tifs.2008.07.003. Dostupné z:
<http://lib.gen.in/03efe696e7d52303bf42142e5f9ad5f9.pdf>
- [29] ZICHOVÁ, Miroslava. Možnosti odbourávání syntetických makromolekulárních látek se zaměřením na biodegradaci. Brno, 2008. [cit. 2014-05-06]. Dostupné z:
https://dspace.vutbr.cz/bitstream/handle/11012/7373/BP_Zichov%C3%A11.pdf?sequence=1. Bakalářská práce. VUT v Brně. Vedoucí práce Ing. Libor Babák Ph.D.
- [30] PARK, Tae Gwan. Degradation of poly(D,L-lactic acid) microspheres: effect of molecular weight. *Journal of Controlled Release* [online]. 1994, vol. 30, issue 2, s. 161-173 [cit. 2014-05-06]. DOI: 10.1016/0168-3659(94)90263-1. Dostupné z:
<http://libgen.org/scimag/get.php?doi=10.1016%2F0168-3659%2894%2990263-1>
- [31] MARTEN, Elke, Rolf-Joachim MÜLLER a Wolf-Dieter DECKWER. Studies on the enzymatic hydrolysis of polyesters. II. Aliphatic–aromatic copolyesters: effect of molecular weight. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2005, vol. 88, issue 3, s. 371-381 [cit. 2014-05-06]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2004.12.001. Dostupné z:
<http://libgen.org/scimag/get.php?doi=10.1016%2Fj.polymdegradstab.2004.12.001>
- [32] HERZOG, K., R.-J. MÜLLER a W.-D. DECKWER. Mechanism and kinetics of the enzymatic hydrolysis of polyester nanoparticles by lipases. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2006, vol. 91, issue 10, s. 2486-2498 [cit. 2014-05-06]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2006.03.005. Dostupné z:
<http://libgen.org/scimag/get.php?doi=10.1016%2Fj.polymdegradstab.2006.03.005>
- [33] SORRENTINO. Influence of crystallinity on the biodegradation rate of injection-moulded poly(lactic acid) samples in controlled composting conditions. *Polymer*

- Degradation and Stability* [online]. 2013, vol. 98, issue 5, s. 1089-1096 [cit. 2014-05-06]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.01.005. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/sci-hub.org/retrieve/pii/S0141391013000086>
- [34] SAUNDERS, G. F. Moore and S. M. *Advances in biodegradable polymers* [online]. Shawbury, Shrewsbury: Rapra Technology Ltd, 1997 [cit. 2014-02-24]. ISBN 978-185-9571-187. Dostupné z: <http://books.google.cz/books?id=75h7riUYxokC&printsec=frontcover&hl=cs#v=onepage&q&f=false>
- [35] WINZENBURG, Gesine, Carsten SCHMIDT, Stefan FUCHS. Biodegradable polymers and their potential use in parenteral veterinary drug delivery systems. *Advanced Drug Delivery Reviews* [online]. 2004, vol. 56, issue 10, s. 1453-1466 [cit. 2014-05-06]. DOI: 10.1016/j.addr.2004.02.008. Dostupné z: <http://libgen.org/scimag/get.php?doi=10.1016%2Fj.addr.2004.02.008>
- [36] BURKERSRODA, Friederike von, Luise SCHEDL, Achim GÖPFERICH Why degradable polymers undergo surface erosion or bulk erosion. *Biomaterials* [online]. 2002, vol. 23, issue 21, s. 4221-4231 [cit. 2014-05-06]. DOI: 10.1016/S0142-9612(02)00170-9. Dostupné z: <http://libgen.org/scimag/get.php?doi=10.1016%2Fs0142-9612%2802%2900170-9>
- [37] YANG, Hea-Sun, Jin-San YOON, Mal-Nam KIM, YANG. Dependence of biodegradability of plastics in compost on the shape of specimens. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2005, vol. 87, issue 1, s. 131-135 [cit. 2014-05-06]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2004.07.016. Dostupné z: <http://libgen.org/scimag/get.php?doi=10.1016%2Fj.polymdegradstab.2004.07.016>
- [38] Biodegradable plastics developments and environmental impacts / prepared by Nolan-ITU Pty Ltd in association with ExcelPlas Australia. [online]. Canberra, 2002 [cit. 2014-05-06]. Dostupné z: <http://www.europeanplasticfilms.eu/docs/AustralianReportonBiodegradablePlastics.pdf>
- [39] STLOUKAL, Petr, Alena KALEDOVA, Hannelore MATTAUSCH, Stephan LASKE, Clemens HOLZER, Livia CHITU, Sabine BODNER, Guenther MAIER a Marek KOUTNY. Influence of various nanoclay fillers on the biodegradation of polylactic acid. s. 29 [cit. 2014-05-06]

- [40] RENSTAD, Rasmus, Sigbritt KARLSSON, Åsa SANDGREN a Ann-Christine ALBERTSSON. Influence of Processing Additives on the Degradation of Melt-Pressed Films of Poly(ϵ -Caprolactone) and Poly(Lactic Acid). *Journal of Polymers and the Environment* [online]. vol. 6, issue 4, s. 209-221 [cit. 2014-05-06]. DOI: 10.1023/A:1021829816140. Dostupné z: <http://lib.gen.in/4985c0b43a40c81a97f5e85b41c554dd.pdf>
- [41] LUO, Yan-Bing, Xiu-Li WANG a Yu-Zhong WANG. Effect of TiO₂ nanoparticles on the long-term hydrolytic degradation behavior of PLA. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2012, vol. 97, issue 5, s. 721-728 [cit. 2014-05-06]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.02.011. Dostupné z: <http://lib.gen.in/4303a47530e9b6a71f9e72e1310cf1cb.pdf>
- [42] KONČÁKOVÁ, Zdeňka. Studium biodegradace polyethylenu s novými kombinacemi prooxidantů. Zlín, 2009. [cit. 2014-05-06]. Dostupné z: https://dspace.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/9730/kon%20c4%208d%20c3%20a1kov%20c3%20a1_2009_dp.pdf?sequence=1. Diplomová práce. UTB ve Zlíně.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

ASTM	Americká společnost pro testování a materiály
CEN	Evropský výbor pro normalizaci
FDA	Úřad pro kontrolu potravin a léčiv
FT-IR	Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací
IR	Infračervené záření
ISO	Mezinárodní organizace zabývající se tvorbou norem
PBAT	Poly(butylem adipát tereftalát)
PDLA	Kyselina poly(D-mléčná)
PLA	Kyselina polymléčná
PLLA	Kyselina poly(L-mléčná)
ROP	Polymerace za otevření laktidového kruhu („ring opening polymerization“)
UTB	Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
UV-VIS	Ultrafialovo-viditelná spektroskopie

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1. Chemické struktury různých biodegradabilních polymerů [4]</i>	5
<i>Obr. 2. Strukturální vzorec kyseliny polymléčné [2]</i>	16
<i>Obr. 3. Způsoby výroby PLA [8]</i>	17
<i>Obr. 4. Hydrolýza PLA v alkalickém prostředí [6]</i>	23
<i>Obr. 5. Hydrolýza PLA v kyselém prostředí [6]</i>	5
<i>Obr. 6. Schéma Norrish I a Norrish II mechanismů a abstrakce atomu vodíku [23]. ...</i>	25
<i>Obr. 7. Fotodegradace PLA přes Norrish II mechanismus podle Ikady [24]</i>	26
<i>Obr. 8. Povrchová a celková eroze polymeru [36]</i>	31
<i>Obr. 9. Biodegradace vzorku PLLA v prostředí kompostu u 100 hodin ozářeného a neozářeného vzorku (fialová barva) a abiotická hydrolýza 100 hodin ozářeného a neozářeného vzorku PLLA (růžová barva) v závislosti na čase</i>	55
<i>Obr. 10. Biodegradace vzorku PDLA v prostředí kompostu u 100 hodin ozářeného a neozářeného vzorku (fialová barva) a abiotická hydrolýza 100 hodin ozářeného a neozářeného vzorku PDLA (růžová barva) v závislosti na čase</i>	5
<i>Obr. 11. Biodegradace vzorku PLA 2002D v prostředí kompostu u 100 hodin ozářeného a neozářeného vzorku (fialová barva) a abiotická hydrolýza 100 hodin ozářeného a neozářeného vzorku PLA 2002D (růžová barva) v závislosti na čase</i>	56
<i>Obr. 12. Biodegradace vzorku PLA 4042D v prostředí kompostu u 100 hodin ozářeného a neozářeného vzorku (fialová barva) a abiotická hydrolýza 100 hodin ozářeného a neozářeného vzorku PLA 4042D (růžová barva) v závislosti na čase</i>	56
<i>Obr. 13. Biodegradace vzorku PLA 6202D v prostředí kompostu u 100 hodin ozářeného a neozářeného vzorku (fialová barva) a abiotická hydrolýza 100 hodin ozářeného a neozářeného vzorku PLA 6202D (růžová barva) v závislosti na čase</i>	57
<i>Obr. 14. Změna molekulové hmotnosti pro 100 hodin ozářený a neozářený vzorek PLLA v průběhu abiotické hydrolýzy</i>	60
<i>Obr. 15. Změna molekulové hmotnosti pro 100 hodin ozářený a neozářený vzorek PDLA v průběhu abiotické hydrolýzy</i>	61

- Obr. 16. Změna molekulové hmotnosti pro 100 hodin ozářený a neozářený vzorek PLA 2002D v průběhu abiotické hydrolyzy 62*
- Obr. 17. Změna molekulové hmotnosti pro 100 hodin ozářený a neozářený vzorek PLA 4042D v průběhu abiotické hydrolyzy 63*
- Obr. 18. Změna molekulové hmotnosti pro 100 hodin ozářený a neozářený vzorek PLA 6202D v průběhu abiotické hydrolyzy 64*
- Obr. 19. Abiotická hydrolyza u PLA a PLA směsí v závislosti na čase 67*
- Obr. 20. Změny molekulových hmotností v průběhu 35 dní abiotické hydrolyzy 69*

SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1. Rozdíly ve vlastnostech jednotlivých polylaktidů [5]</i>	<i>18</i>
<i>Tab. 2. Vlastnosti vzorků PLA</i>	<i>40</i>
<i>Tab. 3. Charakteristika zkoušeného kompostu</i>	<i>42</i>
<i>Tab. 4. Charakteristiky zkoumaných polylaktidů.....</i>	<i>53</i>
<i>Tab. 5. Souhrn výsledků abiotické hydrolýzy pro jednotlivé vzorky.....</i>	<i>59</i>
<i>Tab. 6. Změna molekulové hmotnosti u neozářeného a 100 hodin ozařovaného PLLA. 60</i>	
<i>Tab. 7. Změna molekulové hmotnosti u neozářeného a 100 hodin ozařovaného PDLA 61</i>	
<i>Tab. 8. Změna molekulové hmotnosti u neozářeného a 100 hodin ozařovaného PLA 2002D</i>	<i>62</i>
<i>Tab. 9. Změna molekulové hmotnosti u neozářeného a 100 hodin ozařovaného PLA 4042D</i>	<i>63</i>
<i>Tab. 10. Změna molekulové hmotnosti u neozářeného a 100 hodin ozařovaného PLA 6202D.....</i>	<i>64</i>
<i>Tab. 11. Změna tepelných vlastností po 27 dnech biodegradace</i>	<i>65</i>
<i>Tab. 12. Souhrn výsledků abiotické hydrolýzy u PLA a směsí PLA.....</i>	<i>68</i>
<i>Tab. 13. Změna molekulové hmotnosti u PLA a směsí s PLA.....</i>	<i>69</i>