

Příprava polymerních směsí s kontrolovanou dobou životnosti a testování jejich biorozložitelnosti

Bc. Martin Seidl

Diplomová práce
2015



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí
akademický rok: 2014/2015

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Martin Seidl**
Osobní číslo: **T13646**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství ochrany životního prostředí**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Příprava polymerních směsí s kontrolovanou dobou životnosti a testování jejich biorozložitelnosti**

Zásady pro vypracování:

1. Připravit vzorky směsí PLA a vhodných aditiv o různé koncentraci.
2. Provést experiment abiotické hydrolýzy a biodegradace v prostředí kompostu.
3. Pomocí různých technik sledovat rychlost degradace.
4. 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:

20. ledna 2015

Termín odevzdání diplomové práce:

15. května 2015

Ve Zlíně dne 10. února 2015


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




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

Příjmení a jméno: Seidl Martin

Obor: Inženýrství ochrany životního prostředí

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 obhajoby¹⁾;
- 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. 3²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ 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 § 60³⁾ odst. 2 a 3 mohu užit 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, považuji 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^{14.5.2015}

.....


³¹⁾ 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 nevydělečně 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.

³²⁾ 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 vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

³³⁾ 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 přihlídně k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývala možnostmi přípravy polymerních materiálů na bázi kyseliny polymléčné (PLA) s kontrolovanou dobou životnosti a následným sledováním rychlosti rozkladu v abiotickém a biotickém prostředí. Určité doby životnosti materiálu může být dosaženo aditivem na bázi karbodiimidu, které přednostně reaguje s molekulou vody pronikající do polymeru, čímž zabraňuje hydrolytickému štěpení esterových vazeb v PLA. V rámci práce byly připraveny fólie ze směsí PLA a zmíněného aditiva o různých koncentracích, charakterizovány jejich fyzikální a mechanické vlastnosti a následně sledován průběh a mechanismus abiotické hydrolýzy a biodegradace v prostředí kompostu. V průběhu abiotické degradace byl také zkoumán mechanismus stabilizace PLA. Identické materiály bez aditiva byly použity jako referenční materiál. Tepelné vlastnosti a krystalinita připravených materiálů před a během hydrolýzy stejně tak jako změna molekulových hmotností byly sledovány pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) a gelové permeační chromatografie (GPC), respektive. Mechanismus stabilizace byl sledován a vyhodnocen pomocí infračervené spektrometrie (FTIR - ATR).

Získané výsledky ukazují, že přídavek anti-hydrolyzačního aditiva na bázi karbodiimidu k PLA významně zpomalil rozklad PLA ve všech testovaných degradačních procesech. Konkrétně byl zaznamenán velmi silný stabilizační účinek ve směsi s nejvyšší koncentrací karbodiimidu (2 hm. %), která zcela potlačila hydrolýzu po dobu 119 dní. Naproti tomu u čistého nestabilizovaného PLA byl počátek degradace zřejmý už po 7 dnech od začátku experimentu a po 112 dnech experimentu dosáhl téměř 70 %. Stejných stabilizačních účinků bylo dosaženo v případě biodegradace v prostředí kompostu. Stabilizační účinek se projevil také na zachování mechanických vlastností jako je pevnost v tahu. Měření FTIR spekter během hydrolýzy prokázalo stabilizační efekt karbodiimidu, kdy s reakcí s vodou dochází k tvorbě amidových skupin.

Klíčová slova: Hydrolýza, Antihydrolyzační aditiva, Kyselina polymléčná, Biodegradace, Karbodiimidy

ABSTRACT

This master thesis deals with the possibility of the preparation of polymeric materials based on polylactic acid (PLA) with controlled lifetime, and subsequent investigation of the rate of decomposition in abiotic and biotic environment. Certain life time of the material can be achieved by an additives based on carbodiimide which preferentially reacts with molecules of water penetrating into the polymer, thereby preventing the hydrolytic cleavage of ester bonds in the PLA. In this work, mixtures of PLA and carbodiimide additive in various concentration were prepared, then their physical and mechanical properties were characterized, and finally the course and mechanism of abiotic hydrolysis and biodegradation in the compost environment was observed. Stabilization mechanism of PLA was also investigated during the abiotic degradation. Identical materials without additives were used as reference material. The thermal properties and crystallinity of the prepared materials before and during hydrolysis as well as the changes in molecular weight were monitored by differential scanning calorimetry (DSC) and gel permeation chromatography (GPC), respectively. Stabilization mechanism was monitored and evaluated by infrared spectroscopy (FTIR - ATR).

Obtained results showed that the addition of anti-hydrolysis carbodiimide-based additive decreased the rate of PLA degradation significantly in all tested degradation processes. Significantly strong stabilizing effect was observed especially in the mixture with the highest concentration of carbodiimide (2 wt.%) that completely suppressed hydrolysis for 119 days. In contrast, for pure unstabilized PLA the onset of hydrolysis was evident already after 7 days from the start of the experiment and reached almost 70% after 112 days of the experiment. The same stability results were obtained in the case of biodegradation in a compost environment. The stabilizing effect was also reflected in maintaining mechanical properties such as tensile strength. Measurement of the infrared spectra during the hydrolysis confirmed a stabilizing effect of carbodiimide, when the reaction with water led to formation of amide groups.

Keywords: Hydrolysis, Antihydrolytic additives, Polylactic acid, Biodegradation, Carbodiimides

Na tomto místě bych chtěl poděkovat vedoucímu mé diplomové práce panu Ing. Petru Stloukalovi, Ph.D. za cenné rady, věcné připomínky a odborné vedení při zpracování této diplomové práce. Navíc bych chtěl poděkovat za vytvoření příjemného pracovního prostředí a ochotu podělit se o své znalosti a zkušenosti se mnou, a také za mou účast na studijní stáži v zahraničí.

Financováno z prostředků programu AKTION Česká republika - Rakousko, spolupráce ve vědě a vzdělávání v rámci projektu "Vliv zpracovatelských přísad na sensitivitu PLA k degradaci" č. projektu 70p8 (2014/2015).



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

OBSAH

ÚVOD	12
I TEORETICKÁ ČÁST	14
1 KYSELINA POLYMLÉČNÁ	15
1.1 STRUKTURA	15
1.2 VÝROBA	16
1.3 VLASTNOSTI.....	16
1.4 MODIFIKACE	17
1.4.1 Provedení.....	18
2 MECHANISMUS BIODEGRADACE	19
2.1 BIODETERIORACE	19
2.2 DEPOLYMERIZACE.....	19
2.3 ASIMILACE	20
2.4 MINERALIZACE	20
2.5 VLIV ABIOTICKÝCH FAKTORŮ	20
2.5.1 Mechanická degradace	20
2.5.2 Světelná degradace.....	21
2.5.3 Tepelná degradace.....	21
2.5.4 Chemická degradace	21
3 ABIOTICKÁ HYDROLÝZA	22
3.1 ZAŘAZENÍ.....	22
3.2 PRINCIP	22
3.2.1 Kyselí katalyzovaná hydrolýza.....	23
3.2.2 Zásaditě katalyzovaná hydrolýza	24
3.3 FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ HYDROLYTICKOU DEGRADACI	26
3.4 TYPY HYDROLÝZY.....	28
3.4.1 Nerovnoměrné rozrušení povrchové struktury polymeru (heterogenní, povrchová eroze).....	31
3.4.2 Rovnoměrné rozrušení polymeru v celém jeho objemu (homogenní, objemová eroze).....	31
3.5 AUTOKATALYTICKÝ JEV.....	33
3.6 VLIV OSMOTICKÉHO TLAKU	34
4 ANTIHYDROLYZAČNÍ ADITIVA	35
4.1 KARBODIIMIDY	36
4.2 SYNTÉZA KARBODIIMIDŮ	36
4.3 STABILIZAČNÍ MECHANISMUS KARBODIIMIDŮ.....	37
4.4 OSUD KARBODIIMIDU V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ	39
4.5 STUDIE ZABÝVAJÍCÍ SE STABILIZACÍ PLA PROTI HYDROLÝZE.....	40
II PRAKTICKÁ ČÁST	43
5 POUŽITÉ PŘÍSTROJE, CHEMIKÁLIE, VZORKY A JEJICH PŘÍPRAVA	44

5.1	POUŽITÉ PŘÍSTROJE	44
5.2	POUŽITÉ CHEMIKÁLIE	45
5.2.1	Příprava fosfátového pufu.....	45
5.2.2	Příprava minerálního média	46
5.3	POUŽITÉ MATERIÁLY A PŘÍPRAVA VZORKŮ	48
5.3.1	Použité materiály.....	48
5.3.2	Příprava PLA/CDI směsi.....	48
5.3.3	Příprava filmů.....	48
6	METODY PRO CHARAKTERIZACI VZORKŮ	50
6.1	GELOVÁ PERMEAČNÍ CHROMATOGRFIE	50
6.2	INFRAČERVENÁ SPEKTROMETRIE S FOURIEROVOU TRANSFORMACÍ	50
6.3	ABIOTICKÁ HYDROLÝZA	50
6.3.1	Vyhodnocení naměřených dat.....	51
6.4	BIOTICKÁ DEGRADACE	52
6.4.1	Instrumentace	52
6.4.2	Vyhodnocení naměřených dat.....	53
6.5	DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE.....	54
6.6	MECHANICKÉ VLASTNOSTI.....	55
6.7	KONTAKTNÍ ÚHEL	56
III	VÝSLEDKY A DISKUZE	57
7	ČÁST I.....	58
7.1	CHARAKTERIZACE VZORKŮ.....	58
7.1.1	Kontaktní úhel.....	59
7.2	HYDROLÝZA.....	59
7.3	SLEDOVÁNÍ ZMĚN MOLEKULOVÉ HMOTNOSTI	61
7.4	INDEX POLYDISPERZITY.....	62
7.5	INFRAČERVENÁ SPEKTRA (FTIR – ATR).....	63
7.6	DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE (DSC)	66
8	ČÁST II.....	68
8.1	CHARAKTERIZACE VZORKŮ.....	68
8.1.1	Kontaktní úhel.....	68
8.2	HYDROLÝZA.....	69
8.3	SLEDOVÁNÍ ZMĚN MOLEKULOVÉ HMOTNOSTI	70
8.4	INDEX POLYDISPERZITY.....	72
8.5	INFRAČERVENÁ SPEKTRA (FTIR - ATR)	73
8.6	DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE (DSC)	75
9	MECHANICKÉ VLASTNOSTI.....	76
10	BIODEGRADACE POLYMERNÍCH SMĚSÍ NA BÁZI PLA	82
	ZÁVĚR	84
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	86
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	97
	SEZNAM OBRÁZKŮ	99

SEZNAM TABULEK.....	102
SEZNAM PŘÍLOH.....	103

ÚVOD

Obnovitelné zdroje se dostávají do popředí zájmu lidské společnosti. Děje se tak v důsledku obav, které panují ať už z neustále stoupajících koncentrací emisí skleníkových plynů vedoucí ke globálnímu oteplování či z legislativního omezení skládkování odpadů. Jednou z komodit, které zatěžují životní prostředí, jsou i polymerní materiály z ropných zdrojů. Problém pro životní prostředí představuje již samotná těžba ropy, kdy se ropná ložiska často nacházejí v nepřístupných lokalitách. Při těžbě dochází k narušení biotopů, ekosystémů a nevratné devastaci krajiny. Po skončení životnosti plastového výrobku vyvstává otázka co s takovým odpadem. V životním prostředí může setrvat až několik set let. Při jejich spalování dochází ke vzniku skleníkových, ale i toxických plynů. Ve společnosti je proto snaha o zavedení polymerů, které jsou produkovány z přírodních zdrojů.

V posledních dvaceti letech dochází k rozmachu pravděpodobně nejrozšířenějšího zástupce polymeru z obnovitelných zdrojů, kterým je kyselina polymléčná (PLA). Mohou za to její vlastnosti příznivé pro životní prostředí (podléhá biodegradaci, dá se kompostovat), ale také dobrá zpracovatelnost. Kyselina mléčná, monomer pro výrobu kyseliny polymléčné, je biologický metabolit běžně se vyskytující v lidském těle. Proto kyselina polymléčná měla v minulosti uplatnění převážně v lékařství. Pokud se podíváme na oblasti využití kyseliny polymléčné v dnešní době najdeme zde výrobky, které jsou určeny zejména pro jednorázové použití. Patří sem nápojové láhve, kuchyňské nádobí, hygienické potřeby, ale i obalový materiál v potravinářském průmyslu.

Samotná kyselina polymléčná nemá vhodné vlastnosti pro výrobky, u kterých je vyžadována dlouhá životnost. Podléhá jak abiotické, tak i biotické degradaci. Tento problém se řeší přidávkem široké škály aditiv, upravujících materiálové vlastnosti tak, aby došlo právě ke zvýšení odolnosti vůči tepelné, abiotické či biotické degradaci. V úvahu by měly být brány i případné toxické vlastnosti daného aditiva, kdy by se z environmentálně nezávadné látky stala látka škodlivá. Mezi metody stabilizace PLA patří kromě již výše zmíněných aditiv, také kopolymerace (např. s PEG), dále míchání s jinými polymery (např. polypropylen). Vhodný stabilizační účinek vykazují také nanokompozity PLA na bázi vrstevnatých silikátů (např. slída). V oblasti stabilizace kyseliny polymléčné probíhá stále intenzivní výzkum.

Cílem této diplomové práce bylo připravit směsi PLA s vhodným aditivem, pomocí kterého by bylo možné řídit rychlost biodegradace PLA. Jako vhodné aditivum bylo vybráno

antihydrolyzační aditivum, které stabilizuje kyselinu polymlečnou proti abiotické hydrolýze a biodegradaci v prostředí kompostu. Byl sledován vliv koncentrace aditiva na kinetiku a mechanismus abiotické hydrolýzy pomocí různých technik. Rovněž byl sledován vliv aditiva na zachování mechanických vlastností během degradace.

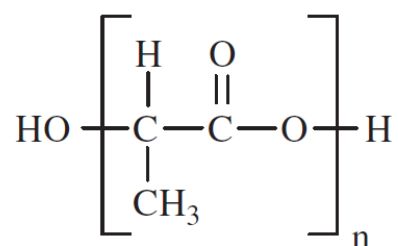
I. TEORETICKÁ ČÁST

1 KYSELINA POLYMLÉČNÁ

Polymery získané z obnovitelných zdrojů (např. kukuřice, cukrová třtina) se dostávají do středu pozornosti lidské společnosti. Děje se tak v důsledku obav o kvalitu životního prostředí se zachováním trvale udržitelného rozvoje. Tímto polymerem je mimo jiné i kyselina polymléčná. Někdy se však setkáme s označením polylaktid nebo PLA, což je zkratka pro anglický název kyseliny polymléčné - polylactic acid. Historie PLA spadá do 19. století konkrétně do roku 1845, kdy byla poprvé syntetizována a to kondenzací kyseliny mléčné. V roce 1932 byla vyvinuta metoda polymerace laktidu (cyklický ester kyseliny mléčné) k výrobě kyseliny polymléčné, která byla patentována teprve roku 1952 firmou DuPont. Využití kyseliny polymléčné bylo omezeno především kvůli nízké molekulové hmotnosti polymeru ($1000 - 5000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) a také vysoké ceně a to až do počátku 90. let 20. století. Tehdy byla vyvinuta cenově dostupná metoda polymerace za otevření laktidového kruhu (Cargill, Inc.). Tímto postupem byla získána PLA o vysoké molekulové hmotnosti ($> 100\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) v důsledku čehož se rozšířilo spektrum aplikací tohoto polymeru, způsobující prudký nárůst ve využití a spotřebě PLA [1].

1.1 Struktura

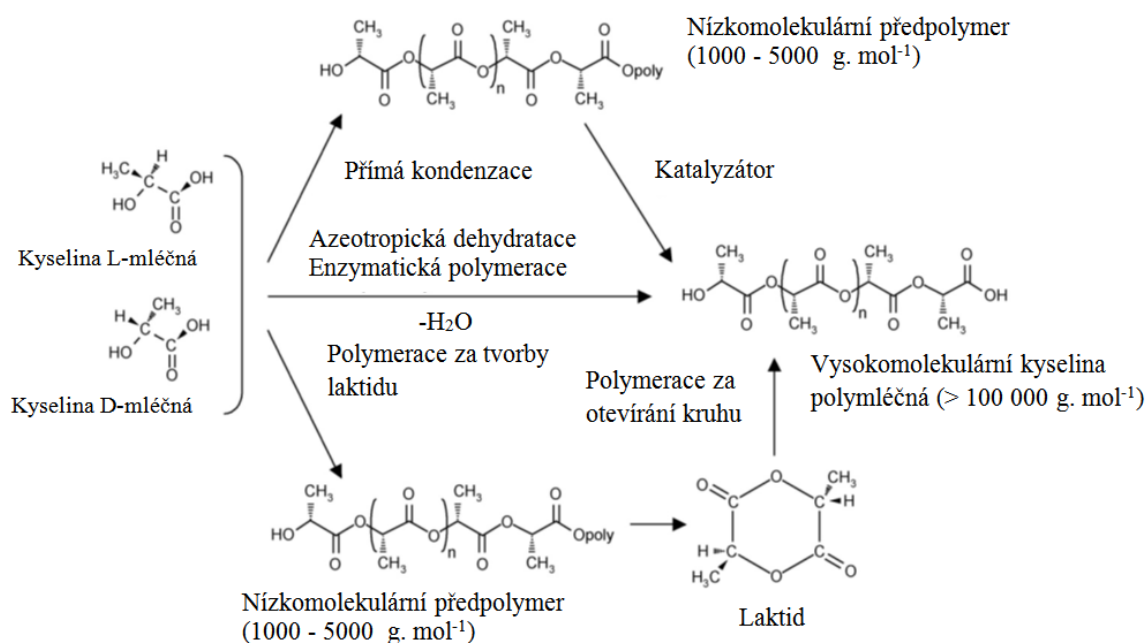
Kyselina polymléčná (Obr. 1.) je chirální polymer. Existuje ve formě L+ a D- izomerů. V důsledku toho rozeznáváme tři typy stereoizomerů: čistá kyselina poly(L-mléčná) (PLLA), čistá kyselina poly(D-mléčná) (PDLA) a kyselina poly(D,L mléčná) (PDLLA). L izomer je v kyselině polymléčné zastoupen nejvíce, protože se jedná o biologický metabolit odvozený z obnovitelných zdrojů. PLLA a PDLA jsou semikrystalické, opticky aktivní polymery s izotaktickou konfigurací řetězce. Naproti tomu PDLLA je spíše amorfni, opticky inaktivní polymer s ataktickou konfigurací řetězce. Komerčně dostupná PLA představuje kopolymer PLLA a PDLLA [2, 3].



Obr. 1. Strukturní vzorec kyseliny polymléčné [2].

1.2 Výroba

Kyselina mléčná (2-hydroxypropanová kyselina) patří mezi nejrozšířenější karboxylové kyseliny v přírodě. Její průmyslová výroba se uskutečňuje dvěma způsoby. Prvním způsobem je aerobní či anaerobní fermentace sacharidů (např. glukóza, fruktóza nebo sacharóza) pomocí mikroorganismů (rod *Lactobacillus*). Druhým způsobem je chemická syntéza kyseliny mléčné. Principem této metody je hydrolýza laktonitrilu silnou kyselinou. Produktem je racemická směs kyseliny mléčné obsahující L+ a D- enantiomery. Kyselina mléčná je monomer pro výrobu kyseliny polymléčné. Mezi způsoby polymerace (Obr. 2) kyseliny mléčné patří polykondenzace, polymerace za otevření kruhu, azeotropická dehydratace a enzymatická polymerace [4, 5].



Obr. 2. Způsoby polymerace PLA [5].

1.3 Vlastnosti

Kyselina polymléčná je čirý, bezbarvý, lineární alifatický polyester. V mnoha ohledech podobný syntetickým polymerům jako je polystyren (PS) či poly(ethylen tereftalát) (PET). Výsledné vlastnosti PLA závisí na stereochemii řetězce, molekulové hmotnosti a teplotě zpracování, která ovlivňuje výslednou krystalinitu polymeru. V závislosti na obsahu L+ a D- enantiomerů vykazuje PLA amorfní a semikrystalickou strukturu (kap. 1.1). Stupeň krystalinity je u PLLA 37 %, teplota skelného přechodu mezi 50 - 80 °C a teplota tání v rozmezí 173 - 178 °C. Všechny tři izomery kyseliny polymléčné jsou nerozpustné ve vo-

dě. Jako rozpouštědlo se obecně používá 1,4-dioxan, acetonitril, chloroform, methylenchlorid, 1,1,2-trichlorethan a kyselina dichlorooctová. Vybrané parametry (vlastnosti) komerčně dostupné kyseliny polymlečné (PLA 2002D) a PET jsou pro srovnání uvedeny v následující tabulce (Tab. 1.) [6 - 8].

Tab. 1. Vybrané parametry pro PLA a PET [8].

Parametr	PLA	PET
Hustota ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1,25	1,38
Teplota skelného přechodu ($^{\circ}\text{C}$)	61	77
Teplota tání ($^{\circ}\text{C}$)	151	252
Tepelná degradace ($^{\circ}\text{C}$)	345	435
Limitní viskózní číslo ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	1,02	1,04
Pevnost v tahu (MPa)	60	52
Kontaktní úhel ($^{\circ}$)	81	76

1.4 Modifikace

Modifikace jakéhokoliv polymeru se využívá hlavně pro potlačení či odstranění negativních vlastností, které omezují požadované typy aplikací konkrétního polymeru. Mezi negativní vlastnosti kyseliny polymlečné patří špatná houževnatost, pomalá rychlost degradace při běžné teplotě, hydrofobita a nedostatek reaktivních skupin v postranním řetězci. Zároveň je snaha o zlepšení mechanických vlastností vedoucí ke zvýšení konkurenceschopnosti biodegradovatelných polymerů mezi polymery získanými z petrochemického průmyslu [9].

Modifikaci vlastností polymerů lze provádět mnoha způsoby. Patří zde kopolymerace, míchání s dalšími polymery nebo aditivou a využití nanokompozitů pro zlepšení vlastností PLA. Aditiva respektive přídatné látky jsou v dnešní době již nezbytnou součástí polymerů, které zachovávají a/nebo upravují jejich vlastnosti, provedení a umožňují dlouhodobé používání výrobku. Aditiva rozšiřují vlastnosti polymerů, čímž rozšiřují spektrum jejich využití. Mezi tyto látky patří například antioxidanty, tepelné stabilizátory, světelné stabili-

zátory, změkčovadla, retardéry hoření a mnohé jiné, zaručující masovou produkci polymerů [9].

Obvykle se setkáváme s komerčním názvem daného aditiva, kdy si mezinárodní korporace chrání svoje tzv. "know - how". Tak například pro zlepšení houževnatosti se používá kopolymer ethylenu pod obchodním názvem Biomax[®] Strong 100 (fy. DuPont). Pro zvýšení tepelné odolnosti PLA až do 95 °C při obsahu 2 - 4 hm. % se používá aditivum Biomax[®] Thermal 300. Pro zlepšení zpracovatelnosti PLA se využívají přísady na bázi akrylátových kopolymerů (např. Biostrength[®] 700, fy. Arkema). U některých aplikací je vyžadována dlouhá životnost polymerního výrobku. K tomuto účelu slouží aditiva s komerčním označením BioAdimide[®] 100 (fy. RheinChemie). Což jsou sloučeniny obsahující karbodiimidovou funkční skupinou [9 - 13].

1.4.1 Provedení

Vlastní provedení modifikace zahrnuje sled kroků vedoucích k polymeru o požadovaných vlastnostech. Prvním krokem je sušení polymeru, kdy dochází k odstranění vlhkosti. V případě kyseliny polymléčné, by vlhkost způsobila pokles molekulové hmotnosti v průběhu vytlačování taveniny, v důsledku hydrolytické degradace. Obecně se sušení PLA provádí v rozmezí teplot od 80 °C do 100 °C. Doba sušení se odvíjí od zvolené teploty. Druhý krok představuje míchání PLA s různými aditivami, kdy je polymer převeden do taveniny v komoře míchacího stroje s následným přidavkem aditiva. Míchací stroj (hnětič, kom-pounder) se obvykle skládá ze dvou šnekových šroubů, které se otáčejí proti sobě nebo souběžně a zajišťují vysoký stupeň homogenity připravované směsi. Ta je vytlačována z komory míchacího stroje ve formě tenké struny, která bývá zpravidla převedena do podoby granulí pomocí granulačních nožů. V tomto kroku je získána homogenní polymerní směs, jejíž tvar určují technologické procesy jako vytlačování, vstřikování nebo vyfukování [14].

2 MECHANISMUS BIODEGRADACE

Biodegradace je proces, při kterém dochází k biochemickému rozkladu organických látek pomocí přirozeně se vyskytujících bakterií a mikroskopických hub na jednodušší produkty. Je obecně známo, že polymerní materiály jsou tvořeny velkými a ve vodě nerozpustnými molekulami, takže nemohou proniknout do mikrobiálních buněk. Proto musí být přeměněny na nízkomolekulární ve vodě rozpustné frakce pomocí procesu nazývaném depolymerizace. Přeměna se uskutečňuje za přítomnosti extracelulárních enzymů vylučovaných mikroorganismy nebo působením některého z abiotických faktorů a probíhá mimo mikrobiální buňky. Následně dochází k asimilaci (začlenění do mikrobiálních cyklů) nízkomolekulárních frakcí a mineralizaci na oxid uhličitý, vodu a novou biomasu. V souladu s ISO (mezinárodní organizace pro normalizaci) a CEN (Evropský výbor pro normalizaci) je definice biodegradace následující: biodegradace je degradace způsobená biologickou aktivitou, zejména enzymatickou činností, což vede k výrazné změně chemické struktury materiálu. Dochází k produkci oxidu uhličitého, vody, minerálních solí a nové mikrobiální biomasy. Biodegradace představuje komplex pochodů mezi které patří: biodeteriorace, depolymerizace, asimilace a mineralizace. V přírodě pak biotické i abiotické faktory působí společně při rozkladu organické hmoty [15 - 17].

2.1 Biodeteriorace

Biodeteriorace je proces, při kterém dochází k rozkladu materiálů podléhajících biodegradaci. Jedná se o kombinované působení mikrobiálních komunit a/nebo abiotických faktorů. Dochází k rozkladu materiálů o vysoké molekulové hmotnosti na menší, jednodušší fragmenty. Samotný rozklad pak závisí na složení a vlastnostech polymerních materiálů, kdy mikroorganismům slouží jako zdroj uhlíku a dusíku. Důležité jsou také podmínky životního prostředí, jako jsou například vlhkost, počasí nebo přítomnost atmosférických polutantů. Mezi mikroorganismy, které se podílejí na biodeterioraci patří bakterie, prvoci, řasy a mikroskopické houby [18 - 21].

2.2 Depolymerizace

Při depolymerizaci dochází k výraznému úbytku molekulové hmotnosti materiálu, kdy dochází k postupnému štěpení polymerního řetězce. Výslednými produkty jsou monomery, dimery a oligomery. Děje se tak jednak pomocí extracelulárních enzymů nebo volných radikálů vylučovaných mikroorganismy nebo vlivem některého z abiotických faktorů jako

je např. foto a termooxidace nebo abiotická hydrolýza (kap. 3.). Enzymy, které se podílejí na depolymerizaci, se obecně nazývají depolymerázy. Celý název těchto enzymů je doplněn předponou příslušné zkratky polymeru [15, 22].

2.3 Asimilace

Během procesu nazývaného asimilace dochází k začlenění nízkomolekulárních fragmentů do metabolických drah mikroorganismů. Principem je penetrace ve vodě rozpustných oligomerních a monomerních molekul přes buněčnou cytoplazmatickou membránu, kdy mikroorganismy získávají nezbytné zdroje energie a prvky (např. uhlík, dusík, kyslík, fosfor, síru) pro tvorbu nové biomasy [23, 24].

2.4 Mineralizace

Jednoduché i složité metabolity mohou být vylučovány pomocí mikroorganismů do okolního prostředí (např. organické kyseliny, aldehydy, terpeny, antibiotika). Mezi jednoduché metabolity patří látky jako CO_2 , N_2 , CH_4 (v případě anaerobní biodegradace), H_2O . Principem tohoto procesu je oxidace intracelulárních metabolitů a jejich uvolnění do okolního prostředí [24].

2.5 Vliv abiotických faktorů

Abiotické faktory představují reálné podmínky životního prostředí. Napomáhají nebo zahajují samotný proces biodegradace polymeru. Uplatňují se především v procesech biodeteriorace a depolymerizace. Mezi abiotické faktory patří: mechanická degradace, světelná degradace, tepelná degradace a chemická degradace. Sledování vlivu abiotických faktorů na polymerní materiály, v podobě různých výrobků, je důležité z hlediska délky jejich životnosti [24].

2.5.1 Mechanická degradace

Zahrnuje procesy, které vedou k rozpadu polymeru. Mechanická degradace je reprezentována fyzikálními veličinami, kdy dochází k využití tlaku, napětí a smykových sil. Za současné redukce velikosti vzorku. Tyto síly vznikají vlivem počasí, uplatňuje se zde například proudění vzduchu či srážkový úhrn. Mohou vznikat také v důsledku poškození zvířaty nebo stárnutím materiálu. Mechanické síly nejsou převažující v procesu biodegradace, ale

vlivem mechanického poškození (např. trhlinky v povrchu materiálu) může dojít k iniciaci nebo urychlení samotného procesu [25].

2.5.2 Světelná degradace

Světelná degradace se projevuje prostřednictvím UV záření (290 - 400 nm) a viditelného světla. U fotosenzitivních materiálů dochází k tvorbě nestabilních stavů na molekulární úrovni pomocí absorbované energie záření obsažené ve fotonech (částice reprezentující UV a viditelné záření). Světelné záření je jedním z hlavních příčin degradace polymeru v přírodních podmínkách [26, 27].

2.5.3 Tepelná degradace

Tepelná degradace značně závisí na teplotě. Obecně se platí, že se zvyšující se teplotou se rychlost degradace zvyšuje. Tepelná degradace polymerů nastává při teplotě tání příslušného polymeru, kdy dochází k fázovému přechodu z pevné látky na taveninu. Některé polymery mají teplotu tání při teplotách blízkých termofilní fázi kompostovacího procesu (např. polykaprolakton $T_m = 60$ °C). Principem tepelné degradace polymerů je oxidace atomů uhlíku v řetězci pomocí tepelné energie. Mechanismus i produkty tepelné oxidace jsou podobné produktům získaným při světelné degradaci [28, 29].

2.5.4 Chemická degradace

Chemická degradace patří spolu se světelnou degradací mezi nejdůležitější abiotické faktory. Mezi nejsilnější látky způsobující chemickou degradaci polymerů, patří atmosférické formy kyslíku (tj. O_2 , O_3). Dochází k napadání kovalentních vazeb polymerů pomocí kyslíku nebo ozonu za vzniku volných radikálů. Nicméně ke změnám vlastností polymeru může dojít také po interakci polymeru s agrochemikáliemi a atmosférickými polutanty. Jednou z metod chemické degradace je i abiotická hydrolýza (kap. 3.), které podléhají biodegradovatelné polymery. Ukázalo se, že abiotická hydrolýza hraje rozhodující roli v případě depolymerizace PLA během biotické degradace v prostředí kompostu [30, 31].

3 ABIOTICKÁ HYDROLÝZA

Abiotická hydrolýza představuje náhodné štěpení hydrolyticky nestabilních kovalentních vazeb. Jedná se o hlavní způsob depolymerizace PLA (štěpení esterových vazeb). Abiotická hydrolýza zahajuje první krok při biodegradaci kyseliny polymléčné v prostředí kompostu. Uplatňuje se zde působení abiotických faktorů bez přítomnosti mikroorganismů. Abiotická hydrolýza je rovněž rychlost určujícím krokem následné biodegradace, protože mikroorganismy jsou schopny asimilovat pouze látky o nízké molekulové hmotnosti. Rozsah hydrolýzy závisí mimo jiné (kap. 3.3.) na teplotě a vlhkosti. Studium vlivu abiotické hydrolýzy na polymerní materiály je důležité z hlediska délky jejich životnosti a setrvání v životním prostředí [31, 32].

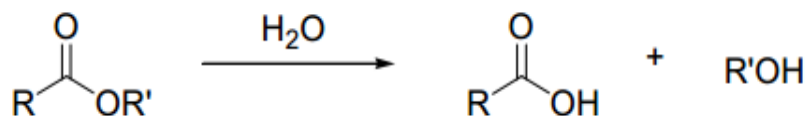
3.1 Zařazení

Hydrolýza patří do skupiny solvolytických reakcí. Solvolýza je speciální typ nukleofilní substituce nebo eliminace kde nukleofilem je molekula rozpouštědla. Podle druhu rozpouštědla rozlišujeme: voda (hydrolýza), alkoholy (alkoholýza), kyseliny (acidolýza), glykoly (glykolýza), methanol (methanolýza), aminy (aminolýza). Obecně se solvolýza definuje jako reakce s rozpouštědlem za přítomnosti kyselých či bazických katalyzátorů [33, 34].

3.2 Princip

Degradační mechanismus polyesterů je založen na náhodném štěpení řetězců, v důsledku čehož dochází k pozvolnému poklesu molekulové hmotnosti polymeru. Rozpad polymerní matrice začíná v momentě, kdy se molekulová hmotnost sníží na určitou kritickou úroveň, a zároveň se začnou tvořit ve vodě rozpustné degradační produkty. Mechanismus degradace je ovlivněn těmito parametry: rychlostní konstantou reakce, množstvím absorbované vody v polymeru, difuzním koeficientem fragmentů v polymerním řetězci a rozpustnosti degradačních produktů [35, 36].

Při abiotické hydrolýze dochází k rozkladu výchozí látky na jednodušší produkty (např. karboxylové kyseliny nebo alkoholy). Hydrolýzu můžeme využít pro rozklad sloučenin obsahujících esterové, amidové a acetalové funkční skupiny. Ve vodném prostředí můžeme hydrolýzu esterové funkční skupiny popsat následující rovnicí [37]:

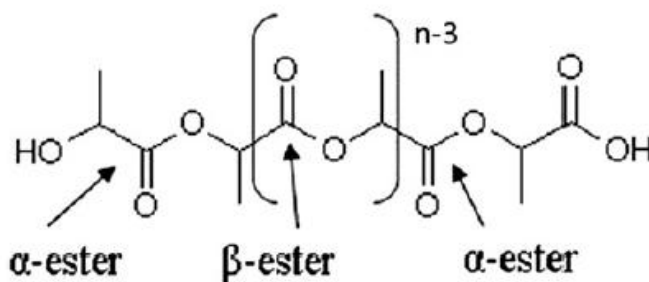


Obr. 3. Obecná rovnice hydrolýzy esterové funkční skupiny (R a R' jsou alkylové řetězce) [37].

Z obrázku (Obr. 3.) vyplývá, že při hydrolýze sloučenin, které obsahují esterové skupiny vzniká karboxylová kyselina a alkohol. Hydrolýza probíhá v kyselém, zásaditém i neutrálním prostředí. Čím delší je polymerní řetězec, tím obsahuje více vazeb, které se budou štěpit, to vede k prodloužení lagové fáze při ztrátě molekulové hmotnosti, v důsledku velkého množství oligomerů, které vznikly štěpením polymerního řetězce [38].

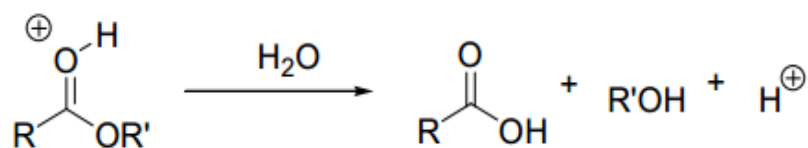
3.2.1 Kyselá katalyzovaná hydrolýza

V kyselém pH dochází ke štěpení koncových skupin polymeru. U kyseliny polymléčné hydrolyzují přednostně α -estery, tedy ty které se vyskytují na konci polymerního řetězce, oproti těm, které se vyskytují uvnitř řetězce β -estery (Obr. 4.). Tento mechanismus je znám jako preferenční štěpení koncových skupin polymeru [39].



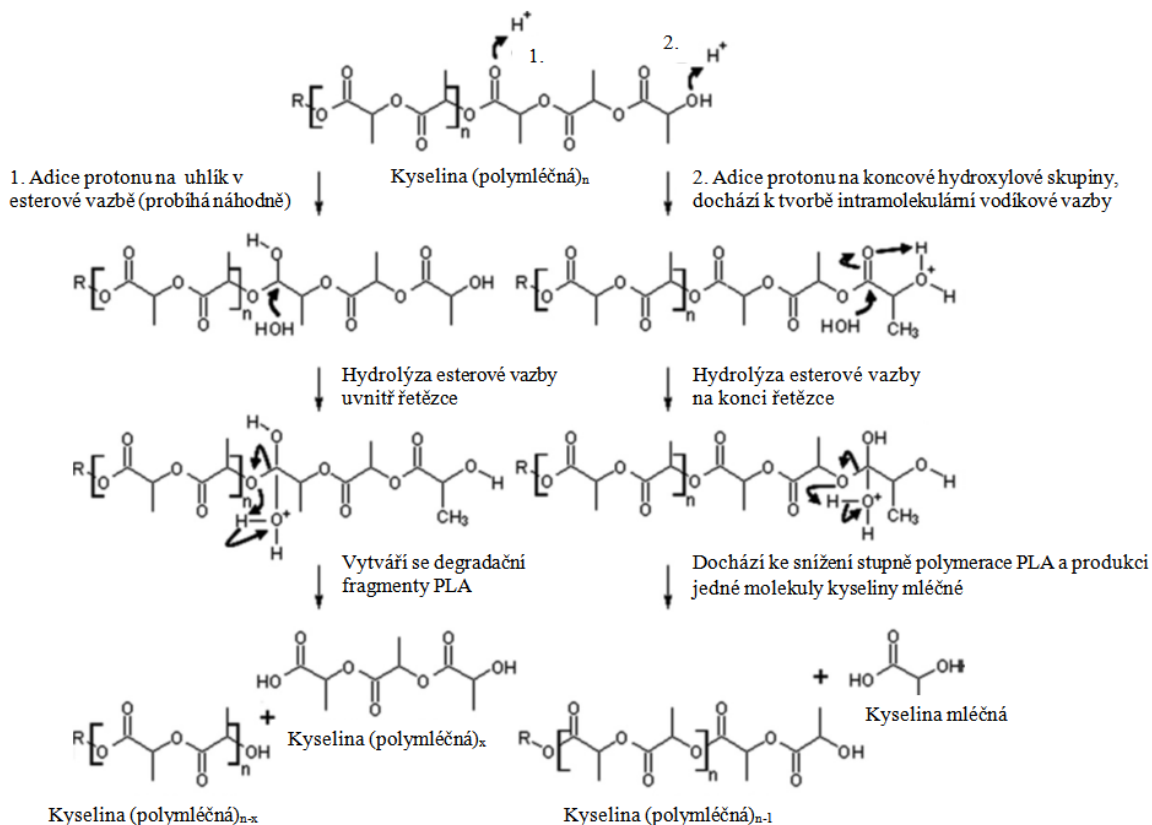
Obr. 4. Kyselina polymléčná a rozdělení α a β esterových skupin uvnitř molekuly [40].

V kyselém vodném prostředí dochází k adici protonu (vodíkový kation, H^+) na esterovou funkční skupinu a vytváří se tzv. protonovaný ester (Obr. 5.) a díky tomu voda snadněji difunduje do polymeru. Reakce je vratná a alkohol i karboxylová kyselina mohou reagovat za vzniku esterů [37].



Obr. 5. Obecná rovnice hydrolýzy esterové funkční skupiny v kyselém prostředí [37].

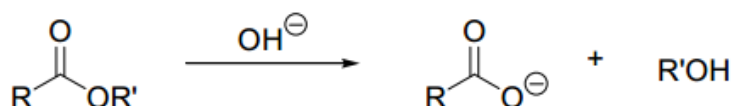
Hydrolýza esterové vazby v kyselém prostředí způsobí uvolnění jedné molekuly kyseliny mléčné, čímž se sníží stupeň polymerace kyseliny polymléčné. Uvnitř řetězce dochází k adici protonu na libovolnou esterovou vazbu a tento fakt přispívá k hydrolýze esterové vazby (Obr. 6.). Dochází k produkci dimerů kyseliny mléčné [41].



Obr. 6. Hydrolýza kyseliny polymléčné v kyselém prostředí [32].

3.2.2 Zásaditě katalyzovaná hydrolýza

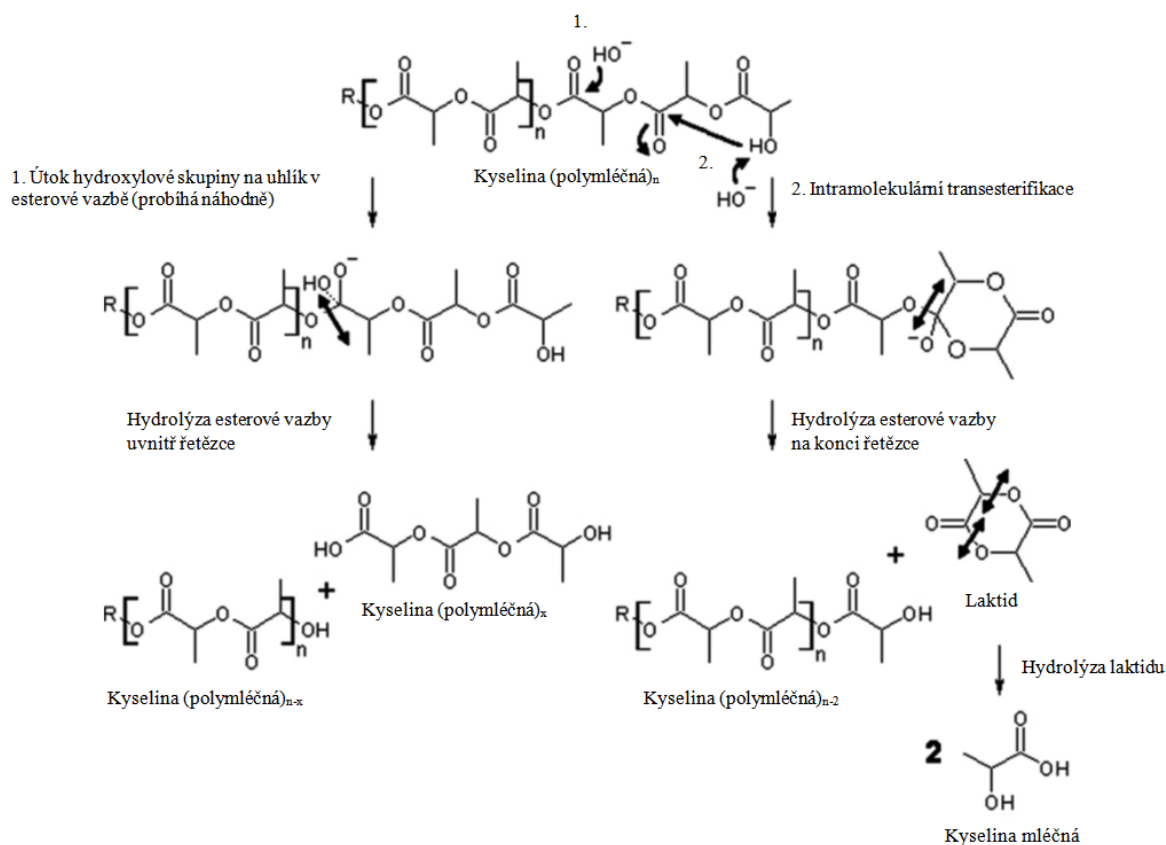
V zásaditém prostředí hydrolýza probíhá pomocí reaktivních hydroxidových iontů. Opět vzniká alkohol a karboxylová kyselina, která je deprotonovaná, čili bez vodíkového protonu (Obr. 7.). Reakce je nevratná a alkohol i karboxylová kyselina nemohou tvořit estery [37].



Obr. 7. Obecná rovnice hydrolýzy esterové funkční skupiny v zásaditém prostředí [37].

Degradace kyseliny polymléčné v zásaditém a neutrálním prostředí probíhá zejména díky tzv. katalyzované transesterifikaci (známé také pod názvem back - biting reakce, Obr. 8.). U těchto reakcí dochází k tvorbě cyklických sloučenin (laktidů), prostřednictvím intramolekulárních reakcí mezi hydroxylovou skupinou na konci polymerního řetězce a esterovou vazbou obsaženou v polymerním řetězci. Částečně bylo zaznamenáno také náhodné štěpení řetězců uvnitř molekuly [40].

Kyselina polymléčná depolymeruje za tvorby dimerů, kdy se na degradaci podílejí konce polymerního řetězce. Principem intramolekulárních transesterifikací je elektrofilní útok (katalyzován bazickým prostředím) hydroxylové funkční skupiny (nukleofil) na konci řetězce kyseliny polymléčné na druhou karbonylovou skupinu (elektrofil) uvnitř řetězce. Jestliže nukleofil poskytne volný elektronový pár elektrofilu, dochází u kyseliny polymléčné k tvorbě cyklických sloučenin. Při hydrolýze dochází ke zkracování polymerního řetězce v důsledku tvorby laktidu, ten následně hydrolyzuje za tvorby dvou molekul kyseliny mléčné, intramolekulární reakce probíhají spontánním útokem hydroxylových funkčních skupin na uhlík v esterové vazbě, poté dochází k hydrolýze esterové vazby. Tímto způsobem se vytváří nové nízkomolekulární sloučeniny, jak naznačuje obrázek (Obr. 8.) [32].



Obr. 8. Hydrolyza kyseliny polymléčné v zásaditém prostředí [32].

3.3 Faktory ovlivňující hydrolytickou degradaci

Mezi faktory, které ovlivňují hydrolytickou degradaci biologicky odbouratelných polyesterů patří [41]:

- rychlost absorpce vody a rozpustnost (*hydrofilita/hydrofobita*)

Absorpci vody lze vysvětlit jako rozdíl mezi parametrem rozpustnosti (δ) vody a polymeru, čím je tento rozdíl větší, tím absorpce vody klesá. Voda v PLA působí buď jako hydrolyzační činidlo nebo jako změkčovadlo. V pozdějších fázích hydrolyzy dochází k poklesu teploty skelného přechodu (T_g), což je způsobeno zvýšenou mobilitou polymerních řetězců o nízké molekulové hmotnosti [42].

- chemická struktura

PLA je chirální polymer se spirálovou strukturou obsahující asymetrické atomy uhlíku. Degradace je pak ovlivněna složením polymerního řetězce. Konkrétně poměrem L+ ku D-izomeru kyseliny mléčné, které ovlivňují morfologii materiálu [43].

- *morfologie (krystalická, amorfní struktura)*

Opticky aktivní formy kyseliny polymléčné, PLLA a PDLA s izotaktickým uspořádáním substituentů a semikrystalickou strukturou podléhají hydrolýze hůře, ve srovnání s opticky inaktivními kopolymery PDLLA tvořenými spíše amorfní strukturou, které podléhají hydrolýze snadněji. Amorfní struktura s izotakticky a atakticky uspořádanými substituenty umožňuje molekulám vody snadnější penetraci do materiálu [44, 45].

- *teplota skelného přechodu (T_g)*

Teplota skelného přechodu kyseliny polymléčné závisí na morfologii polymerního řetězce. U amorfní PDLLA se T_g udává v rozmezí 50 - 60 °C a pro semikrystalické PLLA a PDLA se udává teplota tání (T_m) v rozmezí 130 - 180 °C. Polymerní řetězce, které se vyskytují v amorfní části polymeru, vykazují vysokou pohyblivost nad teplotou skelného přechodu a tudíž jsou snadno degradovány. V krystalickém stavu mají řetězce pravidelné a neměnné uspořádání. Mobilita řetězců je velmi omezená a degradace probíhá velmi pozvolna. Teplota skelného přechodu u kyseliny polymléčné je ovlivněna také přítomností vody v polymeru, kdy dochází k její absorpci převážně ze vzdušné vlhkosti. Voda v PLA působí jako změkčovadlo a snižuje teplotu skelného přechodu. [46, 47].

- *mechanismus hydrolýzy (nekatalyzovaná, autokatalyzovaná, enzymatická)*

Nekatalyzovaná hydrolýza nastává výjimečně. Bývá považována za krajní, málo se vyskytující jev. Většinou se vyskytuje hydrolýza kyselce autokatalyzovaná případně enzymatická. Mezi enzymy, které se podílejí na degradaci patří pronáza, proteináza K a bromelain. Kyselina polymléčná a její kopolymery degradují prostřednictvím autokatalýzy (kap. 3.5.). Doba degradace polymeru se pohybuje v řádu měsíců až maximálně dvou let a značně závisí na rozměrech vzorku [48 - 50].

- *rozměry vzorku (velikost, tvar, poměr povrchu k objemu)*

Je rozhodujícím parametrem, který určuje průběh degradace (kap. 3.4.). Tvar a velikost materiálu určují rychlost rozkladu. Například malé rozměry vzorku umožní snadnou difuzi vzniklých oligomerů do okolního prostředí, což vede ke snížení autokatalytického účinku resp. nižší rychlosti rozkladu [51].

- *přidané aditiva (kyselé nebo zásadité povahy, monomery, rozpouštědla, léky)*

Látky, které mohou být do polymeru přidány během míchání taveniny, pro zlepšení vlastností výsledného produktu a/nebo k usnadnění zpracování. Mají značný vliv i na samotnou degradaci polymeru. Mezi aditiva patří například tepelné stabilizátory, antioxidanty, pigmenty. Dále to mohou být zbytky katalyzátorů polymerace nebo transformační produkty aditiv [52].

- *pórovitost*

Velký vliv na velikost pórů a pórovitost má teplota zpracování polymeru. Bylo prokázáno, že se snižující se pórovitostí se rychlost degradace zvyšuje, jelikož rychlost difuze vznikajících nízkomolekulárních fragmentů do okolního prostředí je omezena. To vede ke kyselé katalyzované hydrolýze [53].

- *molekulová hmotnost a distribuce molekulové hmotnosti*

Dva klíčové faktory pro degradaci PLA, přičemž platí, že čím větší je molekulová hmotnost PLA, tím je polymer hůře rozložitelný. Způsob syntézy zásadně ovlivní výslednou molekulovou hmotnost PLA, kdy je možno získat polymer o vysoké či nízké molekulové hmotnosti [52].

- *fyzikálně-chemické faktory (iontová síla, pH)*

Vliv iontové síly se projevil především při degradaci izomerů PLLA a PDLLA v zásaditém prostředí, kdy dochází ke zrychlení degradace těchto izomerů. Hodnota pH abiotického prostředí určuje mechanismus, kterým bude PLA štěpena (kap. 3.2.) [54, 55].

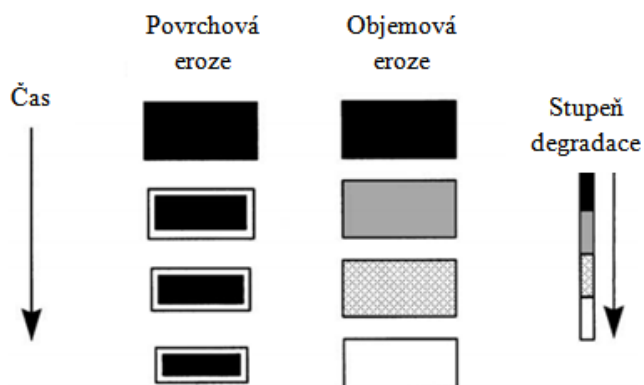
3.4 Typy hydrolýzy

Kromě náhodného štěpení řetězců se ještě uplatňují při hydrolýze tyto dva degradační mechanismy (Obr. 9.) [36]:

1. nerovnoměrné rozrušení povrchové struktury polymeru (heterogenní, povrchová eroze),
2. rovnoměrné rozrušení polymeru v celém jeho objemu (homogenní, objemová eroze).

V případě, že je rychlost difuze vody do polymeru nižší než rychlost hydrolýzy esterových vazeb dochází k tzv. povrchové erozi. Jinými slovy polymer degraduje rychleji na povrchu,

protože voda stihne difundovat pouze do povrchových vrstev [36]. V případě, že je rychlost difuze vody do polymeru vyšší než rychlost hydrolýzy esterových vazeb dochází k tzv. objemové erozi. Jinak řečeno polymer degraduje v celém objemu, jelikož má voda dostatek času difundovat skrz celý materiál [36].



Obr. 9. Průběh změn v polymerní matrici v závislosti na typu degradačního mechanismu [56].

Tabulka (Tab. 2.) uvádí některé polymery a degradační mechanismus, kterému podléhají [57].

Tab. 2. Předpokládaný typ degradačního mechanismu u různých polymerů [57].

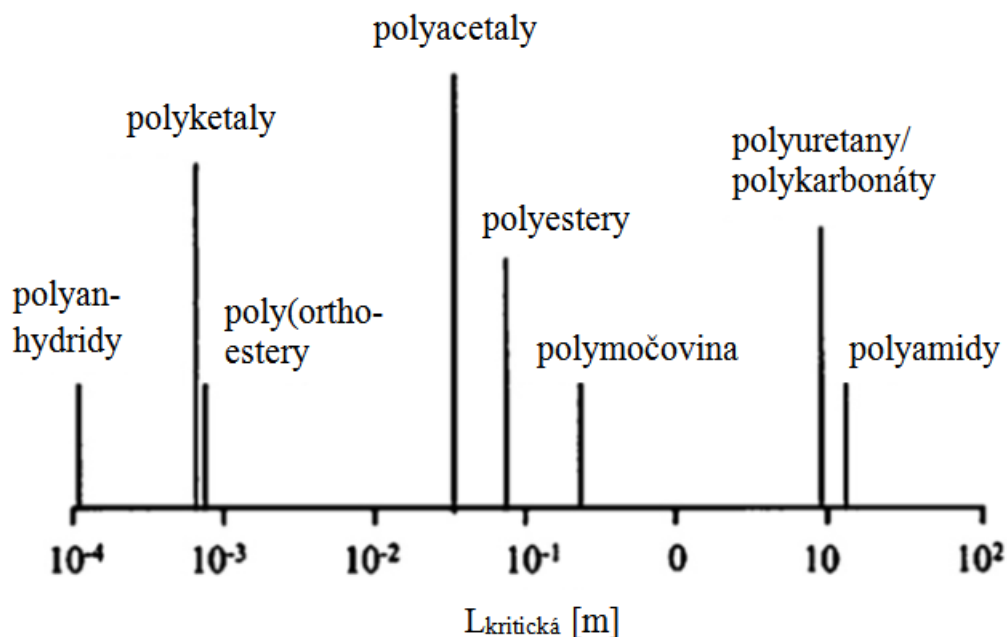
Polymer	Typ degradačního mechanismu
Kyselina polymléčná (PLA)	2. rovnoměrné rozrušení polymeru v celém jeho objemu (homogenní, objemová eroze).
Kyselina polyglykolová (PGA)	
Poly- ϵ -kaprolakton	
Polyamidy	
Proteiny	
Celulóza (a její deriváty)	
Poly(ortho estery) (POEs)	1. nerovnoměrné rozrušení povrchové struktury polymeru (heterogenní, povrchová eroze).
Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs)	
Polykarbonáty (PCs)	

Na počátku procesu hydrolýzy dochází u semikrystalické kyseliny polymléčné k rozrušování povrchové vrstvy polymerní matrice po celém povrchu materiálu, protože rychlost penetrace vody do polymeru je větší než rychlost hydrolýzy esterové vazby. Ve vodném prostředí probíhá hydrolýza ve dvou krocích. Prvním krokem je difuze molekul vody do amorfni části látky, zde jsou řetězce neuspořádané, což umožní snadnou difuzi molekul vody do polymeru. Druhý krok začne, jakmile je většina amorfni části zdegradovaná. Hydrolýza pak pokračuje od okraje látky do jejího středu, kde se nacházejí krystalické řetězce, reakce značně závisí na teplotě, obecně platí, čím vyšší je teplota tím rychleji reakce resp. hydrolýza probíhá [58].

Velmi důležitým faktorem je zde rychlost tvorby difundujících oligomerů, protože ta určuje, zda bude probíhat rozrušení povrchové struktury polymeru nebo rozrušení polymeru v celém jeho objemu. Nicméně typ degradačního mechanismu také závisí na rozměrech testovaných vzorků. U polymerů, které degradují přednostně prostřednictvím povrchové eroze může dojít ke změně typu degradace a to na objemovou erozi. V závislosti na změně rozměrů testovaných vzorků, které nastávají v průběhu degradačních procesů [38].

3.4.1 Nerovnoměrné rozrušení povrchové struktury polymeru (heterogenní, povrchová eroze)

Ke štěpení polymeru dochází nerovnoměrně v povrchových vrstvách (Obr. 9.). Tato vrstva je v přímém kontaktu s vodou, jádro polymerní matrice zůstává prakticky beze změny. Na obrázku (Obr. 10.) je uvedena kritická tloušťka polymerů, při které bude probíhat pouze povrchová eroze [36, 57, 59].



Obr. 10. Kritická tloušťka pro různé druhy polymerů, při které bude probíhat pouze povrchové rozrušení polymeru [59].

3.4.2 Rovnoměrné rozrušení polymeru v celém jeho objemu (homogenní, objemová eroze)

Rychlost s jakou voda proniká do polymeru je mnohem vyšší než rychlost jakou polymer degraduje, dochází k hydrataci polymeru a štěpení vazeb v celém objemu. Vznikají fragmenty, které jsou rozpustné ve vodě, což vede ke ztrátě molekulové hmotnosti [36, 57, 59].

Schematický model: homogenní objemové eroze

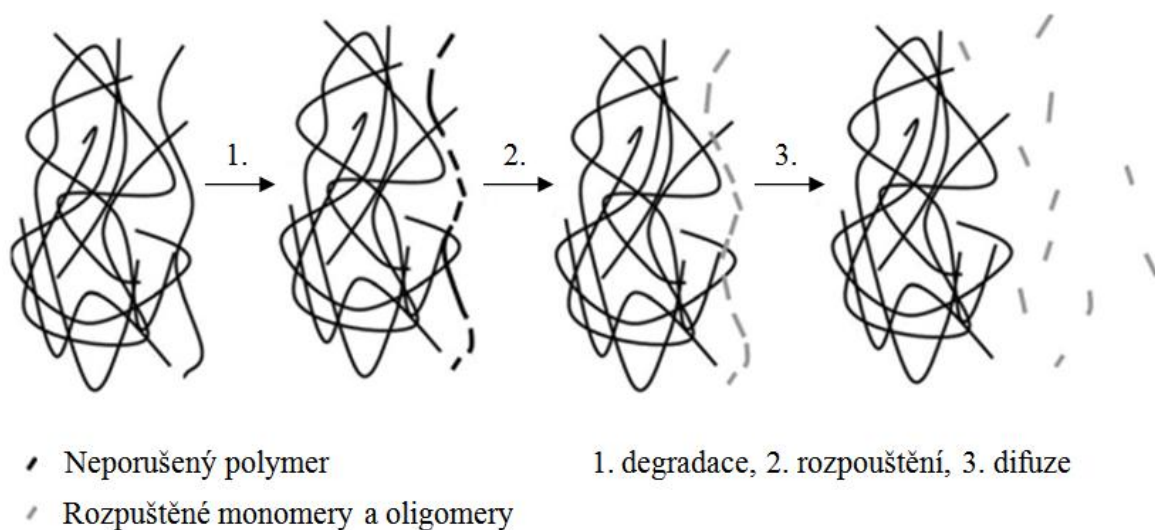
Jinými slovy homogenní, objemovou erozi lze rozdělit na tři fáze. První fáze začíná, když do polymeru začne difundovat voda, ale nedochází k úplné saturaci. Druhá fáze začíná, když je polymer zcela saturován, během této fáze je koncentrace vody v polymeru téměř konstantní. Třetí fáze začíná, jakmile je polymer natolik hydrolyzován, kdy dochází k úniku fragmentů polymeru do okolního vodného prostředí. Představme si polymer, např. kyselinu polymléčnou, jako dvojrozměrnou mřížku (Obr. 11.) ta obsahuje reaktivní esterové vazby (označme R) a vazby C-C a C-H, které jsou inertní (označme N) oba dva typy vazeb (R i N) jsou pevně připevněny k mřížce. Ve vodném prostředí k těmto mřížkám přistupují molekuly vody (označme W), pokud se molekula vody dostane do mřížky obsahující R, může dojít k difuzi vody do mřížky N nebo molekula vody reaguje s R, což způsobí štěpení řetězců kyseliny polymléčné. Samozřejmě molekula vody může difundovat do další mřížky obsahující R nebo zůstane v původní mřížce. Pokud se molekula vody dostane do mřížky N nedochází k reakci, voda může odsud difundovat pryč. Při polymerních degradacích tyto mechanismy na sebe navazují a doplňují se, nepůsobí odděleně [36, 57, 59].

N	N	R	R	N	R	^W N
R	N	N	R	N	R	R
N	N	^W N	N	R	N	N
R	N	N	R	N	R	R
N	N	R	N	R	^W N	N
N	^W R	N	N	N	R	N
R	N	R	R	N	N	N

Obr. 11. Schematický model homogenní, objemové eroze [20].

U kyseliny polymléčné probíhá hydrolýza přednostně prostřednictvím degradace v celém objemu, to je způsobeno přítomností esterových vazeb v polymerní matici, a zároveň se

uplatňuje autokatalytický jev (kap. 3.5.). Obrázek (Obr. 12.) zobrazuje kroky, které se účastní procesu hydrolýzy polymeru [36,59].

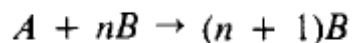


Obr. 12. Proces rozrušování polymeru, mezi které patří degradace, rozpouštění a difuze [59].

3.5 Autokatalytický jev

Biodegradace kyseliny polymléčné není ovlivněna pouze rychlostí tvorby nízkomolekulárních fragmentů vznikajících na základě náhodného štěpení řetězců, ale je zde spojitost s koncovými skupinami, které do jisté míry ovlivňují průběh degradace. Tento jev bývá označován jako autokatalýza, to znamená, že jako katalyzátor působí látka, která vytvoří v průběhu degradace. V případě degradace kyseliny polymléčné dochází k autokatalýze pomocí karboxylových funkčních skupin, které se tvoří v průběhu hydrolýzy. Tyto funkční skupiny urychlují hydrolýzu polymeru. Dalším faktorem, který ovlivňuje autokatalýzu jsou oligomery kyseliny polymléčné, jež se vytváří při hydrolýze. Oligomery, které jsou rozpustné ve vodném prostředí hydrolýzy, se mohou uvolnit z polymerní matrice. To však platí pouze pro oligomery, které jsou blízko povrchu materiálu. Oligomery, které se vytvoří v jádru polymerní matrice, nemají možnost se uvolnit do okolního prostředí a zůstávají v matrici zachyceny. To vede ke změně pH do kyselé oblasti v degradujícím polymeru, což způsobuje zvýšení rychlosti degradace [35, 36].

Hydrolýza esterových funkčních skupin je autokatalytická reakce, jako katalyzátory zde slouží karboxylové funkční skupiny (R-COOH) na konci řetězce. Autokatalýzu lze popsat následující rovnicí (Obr. 13.):



Obr. 13. Schematická rovnice autokatalytického jevu [60].

kde A a B jsou reaktanty, tedy esterová a karboxylová funkční skupina, s narůstající koncentrací reaktantu resp. produktu B, dochází ke zvyšování rychlosti reakce čili k autokatalýze. Z obrázku (Obr. 13.) vyplývá, že autokatalytický jev vykazuje charakter geometrické posloupnosti 2^n . To znamená, že při štěpení jedné esterové vazby obsažené v PLA vzniká jedna karboxylová skupina navíc. Tudíž, při štěpení dalších esterových vazeb vzniká vždy dvojnásobek předchozího počtu karboxylových skupin. Dochází tak k tvorbě koncentračního gradientu karboxylových skupin uvnitř polymeru [58, 60, 61].

3.6 Vliv osmotického tlaku

Oligomery vznikající při hydrolýze kyseliny polymléčné mohou vytvářet osmotický tlak mezi vzorkem a okolním vodným prostředím. Dochází k urychlení degradace ve vnitřních vrstvách polymeru v důsledku, čerpání vody do polymerní matrice, kde vnější vrstva polymeru funguje jako semipermeabilní membrána. Vzniklé oligomery mohou uniknout do okolního vodného prostředí [38].

4 ANTIHYDROLYZAČNÍ ADITIVA

Aditiva tvoří důležitou součást polymerních materiálů. Upravují a zlepšují vlastnosti čistého polymeru, a tak umožňují jeho využití v konkrétních aplikacích. Tato skutečnost se týká i kyseliny polymléčné. Jak již bylo popsáno výše, kyselina polymléčná obsahuje esterové vazby, které ji činí nestabilní při zvýšené teplotě, kdy dochází k jejich hydrolýze. Proto se s výhodou využívá modifikace čisté kyseliny polymléčné pomocí skupiny látek nazývaných jako antihydrolyzační aditiva. Jsou to látky, které by měly při začlenění mezi polymerní řetězce zabránit jinak nevyhnutelné hydrolýze, již během zpracování polymeru v tavenině nebo při jeho využívání v podobě výrobku. Hydrolýzu lze potlačit nebo alespoň oddálit změnou konkrétních vlastností polymeru za použití celé řady specifických anorganických či organických sloučenin [14, 62].

Mezi anorganická aditiva, která ovlivňují vlastnosti polymerů a současně působí proti hydrolýze patří například skelná vlákna, křemičitan vápenatý nebo mastek, které slouží jako nukleační činidlo. Tyto aditiva zlepšují krystalizační chování daného polymeru, protože krystalická struktura degraduje pomaleji než struktura amorfni. Další anorganická aditiva jako jílové nanomateriály nebo slída ovlivňují bariérové vlastnosti polymeru. Vzniklá bariéra pak omezuje migraci vody do polymeru. Pro zvýšení stability pH se využívá sloučenin jako např. fosforečnan vápenatý, který ve směsi s PLA dokáže zabránit tvorbě kyselých degradačních produktů [14, 63].

Mezi organická aditiva pak patří např. karbodiimidy, ketonimidy nebo cyklické acetaly. Karbodiimidy jsou látky, které vychytávají molekuly vody penetrující do materiálu. V případě více funkčních polykarbodiimidů je jedním z principů činnosti těchto látek vytvoření příčných vazeb (cross - links) v polymeru. Dochází k tvorbě pevné trojrozměrné sítě, která omezuje difuzi molekul vody do materiálu. Příčné vazby také omezují počet koncových skupin polymeru náchylných k hydrolýze. Předpokládá se, že tyto vazby potlačují hydrolýzu materiálů na bázi kyseliny polymléčné. Další princip spočívá v navázání karbodiimidové skupiny do koncové skupiny polymeru. V případě kyseliny polymléčné by mělo dojít ke zvýšení stability esterových vazeb proti hydrolýze (kap. 4.3.). Nástup hydrolýzy by měl být značně oddálen popřípadě až vyloučen v závislosti na koncentraci aditiva v polymeru. V tomto případě se jedná o tzv. oligomerní karbodiimidy. V diplomové práci jsou popsány pouze karbodiimidy, protože jsou součástí testovaných polymerních směsí [14, 62, 64].

4.1 Karbodiimidy

Karbodiimidy ($R-N=C=N-R$) byly poprvé syntetizovány v 60. letech 20. století. Jsou to reaktivní organické látky, substituent R může být alkyl, aryl, acyl, aroyl, imidoyl nebo sulfonyl, ale také mohou ve své molekule obsahovat dusík, křemík, fosfor nebo kov (např. cín, olovo). Karbodiimidy jsou formálně považovány za diimidy oxidu uhličitého nebo anhydridy 1,3-substituované močoviny. Nejpoužívanější karbodiimidy jsou uvedeny v tabulce (Tab. 3.) [64 - 66].

Tab. 3. Nejrozšířenější zástupci karbodiimidů [65].

Typ karbodiimidu	Povaha řetězce	Použití
Dicyklohexylkarbodiimid	Cyklická sloučenina	Syntéza peptidů
Diisopropylkarbodiimid	Alifatická sloučenina	Syntéza peptidů
Di-t-butylkarbodiimid	Alifatická sloučenina	Molekulární dehydratace
Bis[[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolyl)]methyl]karbodiimid	Alifatická sloučenina	Kopulační reakce aminokyselin
N-ethyl-N-(3-dimethylaminopropyl)karbodiimid	Alifatická sloučenina	Alkylační činidlo
N,N-di- <i>o</i> -tolylkarbodiimid	Cyklická sloučenina	Stabilizátor pro PUR

Karbodiimidy tvoří symetrické i nesymetrické molekuly. Tuto vlastnost určují dva postranní dusíkaté řetězce. Tyto sloučeniny nacházejí uplatnění např. v biochemii jako přenašeče. Další možností využití jsou dehydratační činidla, protože karbodiimidy mohou tvořit stabilní a nerozpustné močoviny. Je možné je také použít jako přísady do polymerů, pro syntézu heterocyklů, k inhibici enzymů permeáz, a také k cykloadičním reakcím [65].

4.2 Syntéza karbodiimidů

Příprava karbodiimidů spočívá v kopulaci primárních aminů za přítomnosti např. fosgenu, kdy vznikají obecně 1,3-substituované močoviny s následnou dehydratací, od této metody se postupně upouští, protože fosgen je prudce jedovatý plyn a reakce má malou výtěžnost. Další možností syntézy karbodiimidů spočívá v reakci izoakynátových sloučenin s katalyzátory na bázi fosforu. Tato reakce je výhodnější, protože zde není potřeba rozpouštědlo, syntéza dosahuje vysoké výtěžnosti, protože dochází k produkci oxidu uhličitého, který

urychluje reakci. Poslední možností je syntéza thiomocovin s následným odsířením pomocí oxidu rtuťnatého [67].

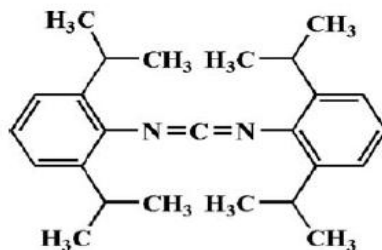
4.3 Stabilizační mechanismus karbodiimidů

Pro tepelnou stabilizaci polymerních materiálů na bázi polyesterů se využívá oligomerních karbodiimidů (např. bis(2,6-diizopropylfenyl) karbodiimid, Obr. 14.). V polyesterových polymerních směsích reagují karbodiimidy s karboxylovými skupinami uvnitř i na konci řetězce. Karbodiimid v polymerech zabraňuje hydrolyze úplně nebo oddaluje její nástup, ta je způsobena katalytickým účinkem karboxylových skupin. Oligomerní karbodiimidy jsou komerčně dostupné pod obchodním názvem Stabaxol, zástupci jsou uvedeny v tabulce (Tab. 4.), např. od společnosti RheinChemie (Německo). Mezi vlastnosti oligomerních karbodiimidů patří: netěkavost, odolnost vůči extrakci a dobrá se slučitelnost s polymery na bázi polyesteru nebo polykarbonátu. [65]

Tab. 4. Přehled oligomerních karbodiimidů [65].

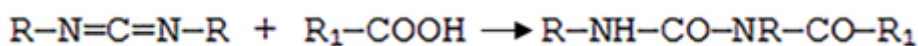
Chemický název	Obchodní označení	Skupenství
Bis-o-tolylkarbodiimid	Stabaxol E-443	Kapalina
2,2'-6,6'- tetraisopropyldifenylkarbodiimid	Stabaxol M	Pevná látka
2,6-diisopropylfenyl izokyanát	Stabaxol-P	Prášek v pevném skupenství
2,4,6-triisopropylfenyl izokyanát	Stabaxol-P100	Prášek v pevném skupenství

Karbodiimidy představují nový způsob jakým lze stabilizovat kyselinu polymléčnou, pokud vytvoříme směs těchto dvou látek, měl by karbodiimid snížit nebo úplně odstranit vlhkost, kyselinu mléčnou nebo aktivní hydroxylové nebo karboxylové koncové skupiny, které jsou přítomny v PLA [66].

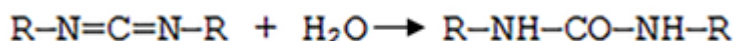


Obr. 14. Chemická struktura bis(2,6-diizopropylfenyl) karbodiimidu [68].

Ve vodném prostředí abiotické hydrolýzy dochází k vychytávání volných karboxylových skupin a molekul vody pomocí karbodiimidu a tím pádem k potlačení hydrolýzy. Mechanismus reakce je naznačen na následujících obrázcích (Obr. 15. a Obr. 16.) [69].



Obr. 15. Reakce karbodiimidu s karboxylovou skupinou [69].

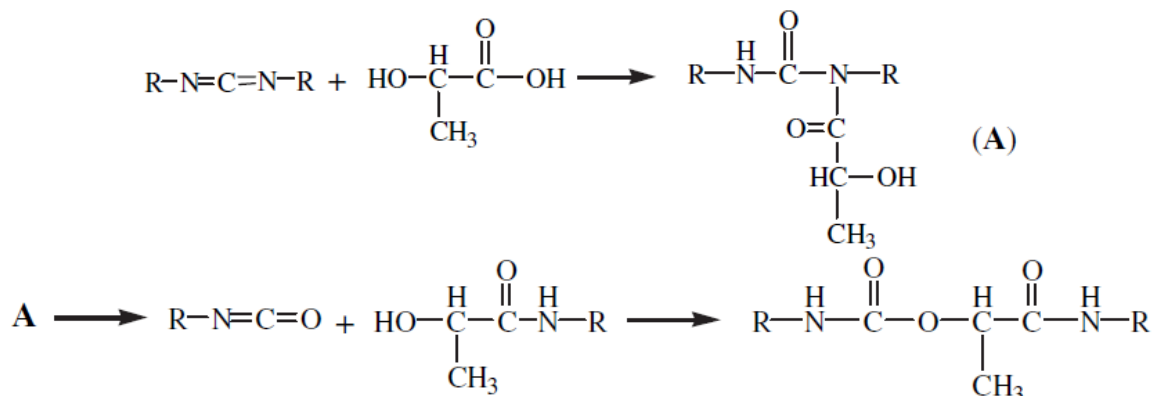


Obr. 16. Reakce karbodiimidu s vodou [69].

Karbodiimidy podléhají nukleofilním reakcím v případě kyseliny polymléčné dochází k nukleofilní adici karbodiimidu do karboxylové skupiny (Obr. 15.). Ta je kyselé povahy a proto dojde k jejímu odstranění, produktem reakce je N-acyl močovina [65, 66].

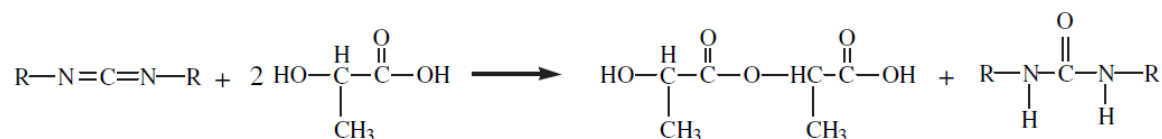
Stabilizační účinek karbodiimidů spočívá v zabránění přístupu vlhkosti do polymeru, odstranění kyseliny mléčné a koncové hydroxylové a karboxylové skupiny, které podporují hydrolýzu. Vysvětlení reakčního mechanismu mezi karbodiimidy a kyselinou polymléčnou není jednoduché, protože koncentrace (zastoupení) koncových skupin v PLA je velmi nízká. Mezi koncové skupiny patří hydroxylová (R-OH) a karboxylová (R-COOH) funkční skupina. Reakční mechanismus je možno také vysvětlit například pomocí strukturního izomeru kyseliny L-mléčné [65, 66].

Předpokládaný mechanismus reakce kyseliny L-mléčné s karbodiimidovou funkční skupinou je uveden na obrázku (Obr. 17.). Mechanismus byl experimentálně potvrzen měřením kapalných vzorků (karbodiimid rozpuštěný v chloroformu, následně byla přidána kyselina L-mléčná) pomocí infračervené spektroskopie. Došlo k tvorbě funkčních skupin jako je amidová a esterová funkční skupina, kterou tvoří kyselina L-mléčná. Meziprodukt, který při této reakci vzniká je nestabilní a rozpadá se za vzniku izokyanátové funkční skupiny, která dále reaguje s R-OH skupinou kyseliny L-mléčné, je pravděpodobné, že kyselina L-mléčná je navázána do karbodiimidové funkční skupiny. [66]



Obr. 17. Reakce mezi karbodiimidovou funkční skupinou a kyselinou L-mléčnou, za tvorby nestabilního meziprojektu [66].

Další možností (Obr. 18.) jak vysvětlit reakční mechanismus mezi kyselinou polymléčnou a karbodiimidem je kondenzace dvou molekul kyseliny L-mléčné s karbodiimidovou funkční skupinou. Při reakci dochází k eliminaci dvojných vazeb a odštěpení atomů vodíku a jejich následná adice na atomy dusíku v karbodiimidové skupině. Produkty jsou kyselina polymléčná a derivát močoviny.



Obr. 18. Kondenzace dvou molekul kyseliny L-mléčné s karbodiimidovou skupinou [66].

V případě polykarbodiimidů je nutno podotknout, že jedna molekula sloučeniny s karbodiimidovou skupinou může obsahovat několik karbodiimidových skupin, a proto pokud se tato skupina naváže do molekuly kyseliny polymléčné, dochází k zesíťování PLA. Tato skutečnost může způsobovat změnu v pohyblivosti molekul, krystalizaci a relaxačním chování kyseliny polymléčné [66].

4.4 Osud karbodiimidu v životním prostředí

Degradace polymerní směsi (kyselina polymléčná/karbodiimid) probíhá především v půdním prostředí za přítomnosti abiotických i biotických faktorů. Proto je nutno zabývat se osudem těchto látek v životním prostředí. Degradními produkty kyseliny polymléčné jsou dobře známé, vznikají kyselina mléčná a její oligomery. Tedy látky, které nejsou bez-

prostředně nebezpečné pro životní prostředí a lidské zdraví. Naproti tomu karbodiimidy jsou látky poměrně nové a jejich environmentální dopad není zcela prozkoumán.

V případě uvolnění do ovzduší bude karbodiimid existovat pouze ve formě par. Tyto jsou odstraňovány pomocí reaktivních hydroxylových radikálů (fotolýza). Poločas této reakce se odhaduje na 3,5 dne. Druhou možností odstranění karbodiimidu z ovzduší je reakce s vodou. Kdy dochází k jeho vymývání pomocí srážek nebo při kontaktu s vodní parou [70].

V půdách se předpokládá nízká mobilita karbodiimidu. Nicméně zde může reagovat s vodou. Dochází k jeho hydrolýze (hydrataci) a tvorbě substituované močoviny. V závislosti na tlaku par a půdním adsorpčním koeficientu může docházet k vypařování karbodiimidu ze suchých půd do ovzduší [70].

Ve vodách dochází k absorpci karbodiimidu do sedimentů popřípadě nerozpuštěných látek opět za tvorby substituované močoviny. V závislosti na podmínkách prostředí se poločas hydratace může pohybovat od jedné hodiny do několika dnů [70].

4.5 Studie zabývající se stabilizací PLA proti hydrolýze

Paula E.-L. a kol., se zabývali vlivem celulóзовých nanovláken na hydrolýzu izomeru kyseliny polymléčné (PDLLA). Hydrolýza probíhala ve fosfátovém pufru o $\text{pH} = 7,4$ a teplotě $37\text{ }^{\circ}\text{C}$, po dobu 3 měsíců. Ukázalo se, že celulózová nanovlákná silně oddálily nástup hydrolýzy a to již při koncentraci 1 hm. %. Nanokrystaly celulózy oddalují nástup degradace, protože působí jako fyzikální bariéra. Brání vstřebávání a/nebo difúzi vody mezi polymerní řetězce. V důsledku toho mění kinetiku procesu hydrolýzy. Může za to vysoký stupeň krystalinity nanokrystalů celulózy, které zlepšují bariérové vlastnosti materiálu. Dochází k vytvoření labyrintové dráhy pro pronikání vody. Přítomnost celulóзовých nanokrystalů v PDLLA, také dělá polymer více tepelně stabilní. To způsobí vyšší počáteční teplotu potřebnou pro začátek degradace, ale i pro její průběh. Kromě toho, čím vyšší je koncentrace nanovláken v materiálu, tím vyšší je teplota skelného přechodu (T_g) v důsledku čehož dochází k omezení pohyblivosti řetězců v důsledku přítomnosti nanokrystalů. Výsledky ukázaly, že celulózové nanovlákná jsou efektivní biomateriál, který je schopen i při malých koncentracích prodloužit životnost PDLLA biopolymeru [71].

Cicero A.-J. a kol., zkoumali stabilizaci molekulové hmotnosti a její vliv na mechanické vlastnosti PLA vláken během její přípravy. Jako stabilizátor byl použit tris(nonylfenyl) fosfid (TNPP). Takto byly získány PLA vlákna o koncentraci stabilizátoru 0,11 hm. % a 0,8 hm. %. Z výsledků studie vyplývá, že molekulová hmotnost kyseliny polymléčné zpra-

cované vytlačováním může být stabilizována. Ke stabilizaci PLA stačí poměrně malé množství stabilizátoru (méně než 1 hm. %). Mechanismus stabilizace je připisován prodloužení polymerního řetězce. Po přidavku TNPP k PLA došlo ke zlepšení mechanických vlastností (pevnost i pružnost v tahu) a stabilizaci molekulové hmotnosti oproti nestabilizovaným vláknům. Krystalinita byla přibližně stejná pro stabilizovaná i nestabilizovaná vlákna. Zlepšení mechanických vlastností bylo více zřetelné u PLA stabilizované 0,8 hm. % TNPP oproti přidavku 0,11 hm. %. [72].

Najafi N. a kol., studovali tepelnou degradaci PLA a nanokompozitů na bázi PLA obsahující 2 hm. % jílu (Cloisite®30B) během zpracování. Oba typy materiálů byly stabilizovány pomocí tepelných stabilizátorů: polykarbodiimid (PCDI), tris(nonylfenyl) fosfid (TNPP) a Joncryl® ADR 4368. Byly zkoumány tepelné a reologické vlastnosti PLA a nanokompozitů PLA s přidavkem tepelného stabilizátoru i bez něj během zpracování (vytlačování) a při různých teplotách. Z reologických měření vyplynulo, že u PLA modifikované organickými jíly (Cloisite®30B) je tepelná degradace výrazně urychlena. Bylo zjištěno, že přidavek tepelného stabilizátoru do nanokompozitů PLA, při vhodné koncentraci a teplotě umožňuje kontrolovat samotnou degradaci. Zároveň došlo ke zvýšení molekulové hmotnosti polymeru, čímž se zvýšila jeho viskozita. Na základě reologických dat a spektroskopických měření FTIR u reakčních produktů byl mechanismus stabilizace s největší pravděpodobností prodloužení řetězce. U nanokompozitů na bázi PCDI a TNPP prodloužení řetězce vedlo k vytvoření delších lineárních řetězců. U nanokompozitů s přidavkem Joncrylu došlo k vytvoření dlouhého rozvětveného řetězce. Tyto řetězce pak ovlivňují takové vlastnosti, jako jsou nulová smyková viskozita a ztrátový úhel polymeru. Tepelná gravimetrická analýza ukázala, že přidavek jílu do PLA snižuje její tepelnou stabilitu, ale u nanokompozitu PLA s 2 hm. % jílu byla zjištěna vyšší teplota pro nástup degradace. Bylo zjištěno, že Joncryl je nejúčinnější tepelný stabilizátor, který ve směsi s PLA silně ovlivňuje její reologické vlastnosti. Zároveň dochází k řízené degradaci při širokém rozsahu teplot zpracování [73].

Stloukal P. a kol., zkoumali vliv antihydrolyzačních aditiv (Bioadimide®100, Cloisite®Na⁺, Cloisite®10A) na biotickou a abiotickou degradaci PLA a jejich nanokompozitů. Dále byla testována tepelná stabilita kyseliny polymléčné během zpracování (190 °C, v intervalech 5, 10, 15 minut). Koncentrace oxidu uhličitého byla měřena pomocí plynové chromatografie (headspace metoda). Abiotická hydrolyza probíhala při teplotě 58 °C. Polymer byl suspendován ve fosfátovém pufru (0,1 mol. l⁻¹, pH = 7) s přidavkem látky inhibující růst mikroorganismů (NaN₃). S následnou analýzou supernatantu na rozpuštěný organický uhlík. Pevné

vzorky byly analyzovány metodou gelové permeační chromatografie. PLA a nanokompozity PLA na bázi montmorillonitů (organických i přírodních) s antihydrolyzačním aditivem byly připraveny mícháním taveniny. Z výsledků studie vyplývá, že antihydrolyzační aditiva se ukázala jako efektivní stabilizátor PLA při teplem zpracování. Pozitivní stabilizační účinek byl zaznamenán také v případě nanokompozitů. Obecně však platí, že PLA ve směsi s jíly podléhá tepelnému rozkladu snáze oproti čisté PLA. Antihydrolyzační aditiva výrazně zpomalila průběh biodegradace i abiotické hydrolýzy u vzorků PLA, ve srovnání s nestabilizovanými nanokompozity. Překvapivě PLA nanokompozity s organicky modifikovanými montmorillonity, včetně antihydrolyzačního aditiva byla stabilizace zaznamenána pouze při zpracování v tavenině. Později bylo zjištěno, že tento vzorek podléhá biodegradaci i abiotické hydrolýze. Závěrem lze říci, že je možné stabilizovat PLA během zpracování v tavenině, kdy máme na výběr vyrobit polymer odolný biodegradaci nebo snadno degradovatelný [69].

Jak je patrné z předcházejících odstavců na poli výzkumu stabilizace kyseliny polymléčné proti abiotické hydrolýze a biodegradaci bylo vykonáno značné množství práce. Rovněž bylo publikováno mnoho vědeckých článků na toto téma. Kyselina polymléčná tak již byla připravena ve směsi s téměř všemi aditivami, které jsou uvedeny v kapitole antihydrolyzační aditiva (kap. 4.). Na druhou stranu existují i aditiva, které pro stabilizaci PLA zatím využity nebyly. Mezi taková aditiva patří i sloučeniny s karbodiimidovou funkční skupinou. Po inkorporaci karbodiimidu do kyseliny polymléčné by mělo dojít k výraznému oddálení nástupu degradace materiálu, již během zpracování v tavenině, a také k prodloužení životnosti výrobku. Karbodiimidy dostávají do středu pozornosti na poli výzkumu stabilizace PLA.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 POUŽITÉ PŘÍSTROJE, CHEMIKÁLIE, VZORKY A JEJICH PŘÍPRAVA

5.1 Použité přístroje

- Analytické váhy RADWAG XA 82/220.R2;
- Analytické váhy RADWAG XA 52/X;
- Analyzátor uhlíku TOC-L, Shimadzu;
- Chladnička Whirlpool kombi WBE 34162 W;
- Chladnička Zanussi ZC 255R;
- Diferenciální skenovací kalorimetr Mettler Toledo DSC1 STAR System;
- Gelový permeační chromatograf HT-GPC 220, Agilent Technologies;
- Infračervený spektrometr Nicolet IS 10 vybaveného zinek/selenidovým krystalem (Thermo Fisher Scientific, Waltham, Spojené státy americké);
- Inkubátor Memmert INB 400;
- Laboratorní autokláv LaM-3-20-MCS;
- Laboratorní pH metr WTW Multi 340i vybavený elektrodou SenTix HW;
- Laboratorní předvážky KERN EW 1500-2M;
- Manuální lis;
- Mikrokomponenter DSM Xplore, Geleen, Nizozemí;
- Plynotěsná laboratorní injekční stříkačka Hamilton, Bonaduz, Švýcarsko;
- Plynový chromatograf 7890 A, Agilent Technologies;
- See System E, Advex Instruments, s.r.o., Česká republika, pro měření kontaktního úhlu;
- Sušárna Memmert UFB 400;
- Stroj zkušební pro tahové zkoušky, M350-5CT Testometric, Velká Británie;
- Trouba Mora 524;
- Tedlarový vak o objemu 0,5 l;
- Vakuová sušárna Memmert UFP 800;
- Vysekávací lis

Ostatní pomůcky, běžně dostupné v každé chemicko-analytické laboratoři.

5.2 Použité chemikálie

NaN_3	Azid sodný
$\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{N}_2$	Bis(2,6-diisopropylfenyl)karbodiimid (CDI)
H_2O	Destilovaná voda
KH_2PO_4	Dihydrogenfosforečnan draselný
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Dusičnan kobaltnatý hexahydrát
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	Ethanol
He	Helium
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	Hydrogenfosforečnan sodný dodekahydrát
NaOH	Hydroxid Sodný
NH_4Cl	Chlorid amonný
NaCl	Chlorid sodný
$\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Chlorid vápenatý dihydrát
H_3BO_3	Kyselina boritá
$(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2)_n$	Kyselina polymléčná
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	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 heptahydrát
$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Síran železnato - amonný hexahydrát
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	Tetrahydrofuran (THF)

Všechny použité chemikálie v laboratorních testech byly čistoty p.a. od společnosti PENTA s.r.o.

5.2.1 Příprava fosfátového pufru

Bylo potřeba navážít 13,61 g KH_2PO_4 a 2 g NaN_3 pro přípravu 1000 ml fosfátového pufru, nejprve byl dihydrogenfosforečnan draselný rozpuštěn v 500 ml destilované vody, následovala úprava pH pomocí hydroxidu sodného na $\text{pH} = 7$ a poté byly do roztoku přidány 2 g NaN_3 , pro jeho biocidní účinky.

5.2.2 Příprava minerálního média

Pro přípravu minerálního média byla připravena série následujících zásobních roztoků.

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

Do odměrné baňky o objemu 100 ml bylo naváženo 0,1 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a doplněno destilovanou vodou po rysku.

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

Do odměrné baňky o objemu 100 ml bylo naváženo 0,3 g $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a doplněno destilovanou vodou po rysku.

Roztok KH_2PO_4

Do odměrné baňky o objemu 100 ml bylo naváženo 0,9 g KH_2PO_4 a doplněno destilovanou vodou po rysku.

Roztok $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

Do odměrné baňky o objemu 100 ml bylo naváženo 0,1 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a doplněno destilovanou vodou po rysku.

Roztok NaCl

Do odměrné baňky o objemu 100 ml bylo naváženo 5 g NaCl a doplněno destilovanou vodou po rysku.

Roztok $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

Do odměrné baňky o objemu 100 ml bylo naváženo 2,4 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ a doplněno destilovanou vodou po rysku.

Roztok NH_4Cl

Do odměrné baňky o objemu 100 ml bylo naváženo 3 g NH_4Cl a doplněno destilovanou vodou po rysku.

Roztok stopových prvků

Pro přípravu zásobního roztoku o objemu 1 l bylo naváženo:

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	0,025 g
$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	0,040 g
H_3BO_3	0,057 g
$\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,043 g
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	0,037 g
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	0,043 g

Všechny navážky byly nejprve rozpuštěny v příslušném množství destilované vody a promíchány.

Minerální médium

Pro přípravu 200 ml minerálního média bylo pipetováno:

Roztok $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	2 ml
Roztok $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	2 ml
Roztok KH_2PO_4	4 ml
Roztok $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	2 ml
Roztok NaCl	2 ml
Roztok $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	16 ml
Roztok NH_4Cl	2 ml
Roztok stopových prvků	0,4 ml

Jednotlivé roztoky byly nejprve smíchány a poté doplněny destilovanou vodou na požadovaný objem 200 ml. Následovala sterilizace roztoku v autoklávu při teplotě 125 °C po dobu 30 minut.

5.3 Použité materiály a příprava vzorků

5.3.1 Použité materiály

Kyselina polymléčná, PLA 2002D, byla zakoupena u NatureWorks® Ingeo™, USA.

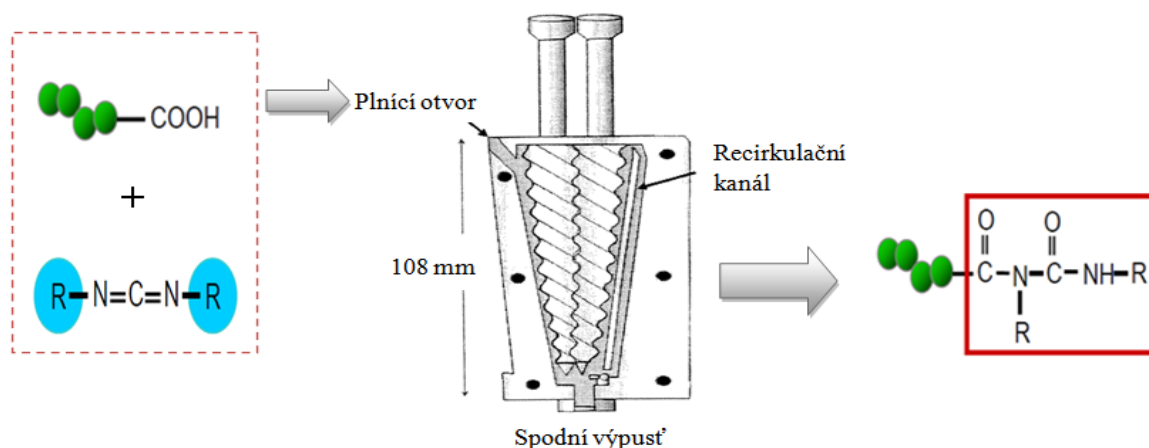
Antihydrolyzační aditivum ZIKA-AH362, bis(2,6-diisopropylfenyl)karbodiimid (CDI), bylo zakoupeno u ARS International (Ziko Chemicals) Láhaur, Pákistán.

Perlit byl zakoupen u společnosti Rosteto s.r.o., Česká republika.

Kompost byl použit z domácích zdrojů z oblasti Valašského Meziříčí, Česká Republika.

5.3.2 Příprava PLA/CDI směsi

Před mícháním směsí bylo PLA sušeno při teplotě 60 °C za sníženého tlaku po dobu nejméně 24 hodin. Pro míchání směsí byl využit mikrokompounder (DSM Xplore, Geleen, Nizozemí), který je vybaven dvěma proti sobě se otáčejícími šrouby z nerezové oceli a obtokem, umožňující kontinuální recirkulaci materiálu při provozní teplotě 200 °C. Rychlost šroubů byla nastavena na 100 otáček za minutu. Nejprve byla připravena základní směs PLA s 20 hm. % CDI, kvůli lepší dispergaci aditiva. Základní směs PLA - CDI a čistá PLA byly použity pro přípravu jednotlivých směsí o různých koncentracích (Obr. 19.).



Obr. 19. Schematické znázornění přípravy polymerních filmů

5.3.3 Příprava filmů

PLA filmy o různé koncentraci aditiva (Tab. 5.) a tloušťce 100μm byly připraveny lisováním. Nejprve byla směs zahřívána po dobu jedné minuty na teplotu zpracování 200 °C.

Poté byla směs lisována po dobu 2 minut a ihned chlazená pod tlakem. A to tak, že kovová forma byla přesunuta do druhého lisu chlazeného na 20 °C.

Tab. 5. Připravené polymerní směsi.

Polymer	Obsah karbodiimidu [hm. %]
PLA	0,125
	0,25
	0,5
	1
	1,25
	1,5
	1,75
	2

6 METODY PRO CHARAKTERIZACI VZORKŮ

6.1 Gelová permeační chromatografie

Střední hmotnostní molekulová hmotnost (M_w) a distribuce molekulové hmotnosti u vzorků a její změny v průběhu degradačních testů byly analyzovány pomocí gelové permeační chromatografie (GPC) na přístroji HT - GPC 220 (Agilent), který je vybaven dvěma detektory, RI - index lomu a VIS - viskozitní detektor. Vzorky byly rozpuštěny v tetrahydrofuranu (o konc. cca $2 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$) přes noc. Separace proběhla na sérii smíšených kolon (1xB, 1xD, 1xE) ($300 \times 7.8 \text{ mm}$, Polymer Laboratories). Analýzy proběhly při teplotě $40 \text{ }^\circ\text{C}$ v THF, o průtoku $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ a analyzovaném objemu $100 \text{ } \mu\text{l}$. Průměrná molekulová hmotnost (M_w , M_n) a stupeň polydisperzity ($\text{PDI} = M_w/M_n$) byly vypočítány pomocí kalibrační křivky polystyrenových standardů. Hodnoty vnitřní viskozity η , byly získány přímo z viskozitního detektoru. Veškeré zpracování dat bylo provedeno pomocí softwaru Cirrus.

6.2 Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací

Pomocí infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) a techniky zeslabeného úplného odrazu (ATR) byly získány spektra na přístroji Nicolet IS10, vybaveného zinek/selenidovým krystalem (Thermo Fisher Scientific, Waltham, Spojené státy americké). Celkový odraz světla od povrchu byl změřen v rozsahu vlnočtu od 500 do 4000 cm^{-1} . Získaná spektra představují průměr z 64 měření při spektrálním rozlišení 4 cm^{-1} . Byly zaznamenány spektra vzorků-filmů před a po abiotické hydrolýze.

6.3 Abiotická hydrolýza

Rozsah a rychlost hydrolýzy PLA byly stanoveny při $58 \text{ }^\circ\text{C}$. Vzorky PLA fólie (50 mg) byly nastříhány na rozměry $0,5 \times 0,5 \text{ cm}$ a suspendovány v pufru fosforečnanu sodného o objemu 50 ml (o konc. $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, a pH 7), doplněného o $2 \text{ hm. } \% \text{ NaN}_3$, proti nárůstu mikroorganismů. Pokus probíhal třikrát vedle sebe pro každý vzorek. V pravidelných intervalech byly odebírány $1,5 \text{ ml}$ vzorky, které byly filtrovány a následně podrobeny analýze rozpuštěného organického uhlíku (TOC-L Analyzátor, Shimadzu). Současně byly pevné vzorky ve vhodných intervalech analyzovány pomocí GPC a FTIR - ATR.

6.3.1 Vyhodnocení naměřených dat

Skutečná koncentrace

U výsledků analýzy rozpuštěného uhlíku bylo potřeba zohlednit ředění jednotlivých vzorků.

$$C_{sk.} = C_{měř.} \cdot f \quad (1)$$

Kde:

$C_{sk.}$ skutečná koncentrace rozpuštěného organického uhlíku [$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$]

$C_{měř.}$ měřená koncentrace rozpuštěného organického uhlíku [$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$]

f faktor ředění [-]

Korekce úbytku hmotnosti při odběrech

$$m_2 = m_1 - \frac{(C_{sk.} \cdot V_{odběr})}{1000} \quad (2)$$

Kde:

m_2 hmotnost vzorku při inkubaci po korekci [mg]

m_1 hmotnost vzorku při inkubaci před korekcí [mg]

$C_{sk.}$ skutečná koncentrace rozpuštěného organického uhlíku [$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$]

$V_{odběr}$ objem roztoku odebraný pro analýzu [ml]

Rozsah hydrolýzy

$$Hydrolýza = \frac{C_{sk.} \cdot V}{m_2 \cdot w_C} \cdot 100 \quad (3)$$

Kde:

$C_{sk.}$ skutečná koncentrace rozpuštěného organického uhlíku [$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$]

V objem pufru fosforečnanu sodného [ml]

m_2 hmotnost vzorku při inkubaci po korekci [mg]

w_C hmotnostní procento uhlíku obsaženého ve vzorku [%]

6.4 Biotická degradace

Stupeň mikrobiální degradace PLA byl sledován při 58 °C v prostředí kompostu. Vzorčky PLA fólie (100 mg) byly nastříhány na rozměry přibližně 0,5 x 0,5 cm a vloženy do bioreaktoru (biometrická láhev se septem namontovaným na uzávěru) o celkovém objemu 580 ml, který se skládal z 5 g vyzrálého kompostu (velikost částic ≤ 3 mm) a 5 g promytého a vysušeného perlitu (sušeno při 105 °C). Následně bylo do bioreaktoru přidáno 5 ml minerálního média (kap. 5.2.2.). Pokus probíhal třikrát vedle sebe včetně slepého stanovení. V pravidelných intervalech byla odebírána Headspace plynná fáze (100 μ l) přes septum pomocí plynotěsné injekční stříkačky z bioreaktorů. A pak ručně vstříknuta do plynového chromatografu (Agilent 7890 A). Z naměřené koncentrace CO₂ byl vypočítán procentuální rozsah biodegradace. Endogenní produkce CO₂ kompostu při slepém stanovení byla vždy odečtena k získání hodnot, které představují čistý rozsah biodegradace.

6.4.1 Instrumentace

Plynový chromatograf Agilent 7890 A, vybaven dvěma kolonami spojenými do série z nerezové oceli o rozměrech 2 m délka, 2 mm vnitřní průměr a 1/8 vnější průměr. Kolony byly naplněny stacionárními fázemi Porapak Q (80-100 mesh, 1,829 m délka) a molekulovým sítem Molsieve 5A (60-80 mesh, 1,829 m délka). Teplota kolon byla nastavena na 60 °C. Helium o čistotě 4,6 a průtoku 53 ml·min⁻¹ bylo použito jako nosný plyn, protože má vysokou tepelnou vodivost. K detekci plynů byl použit teplotně vodivostní detektor. Koncentrace CO₂ a O₂ byly odvozeny z kalibrační křivky za použití plynné kalibračním směsí o deklarovaném složení. Zpracování veškerých naměřených dat proběhlo v programu Agilent ChemStation. Po ukončení měření byly bioreaktory provzdušňovány po dobu 20 minut za pomoci promývacích láhví s 5M NaOH (záchyt vyprodukovaného a atmosférického CO₂) a 0,05M Ba(OH)₂ (pojistný absorbér).

6.4.2 Vyhodnocení naměřených dat

Denní produkce C vyjádřená ve formě CO₂

$$m_{denní(CO_2)} = M_c \cdot \frac{p}{t + K} \cdot \frac{V_{bio}}{1000} \cdot \frac{w_{CO_2}}{100} \cdot \frac{V_{kal}}{s_{st}} \cdot \frac{s_{vz}}{V_{vz}} \cdot 1000 \quad (4)$$

Kde:

$m_{denní(CO_2)}$	hmotnostní produkce uhlíku vyjádřená jako CO ₂ [mg]
M_c	atomová hmotnost uhlíku [g·mol ⁻¹]
p	atmosférický tlak během měření [kPa]
t	laboratorní teplota během měření [°C]
K	termodynamická teplota [K]
V_{bio}	objem bioreaktoru [ml]
w_{CO_2}	množství CO ₂ v kalibračním plynu [%]
V_{kal}	objem dávkovaného kalibračního standardu pro analýzu [μl]
s_{st}	výsledný signál standardu [25 μV·s ⁻¹]
s_{vz}	výsledný signál vzorku [25 μV·s ⁻¹]
V_{vz}	objem dávkovaného vzorku pro analýzu [μl]

Kumulativní produkce C vyjádřená jako CO₂

$$m_{kumul.CO_2} = m_{kumul.CO_2}^* + m_{denní(CO_2)} \quad (5)$$

Kde:

$m_{kumul.C}$	aktuální kumulovaná produkce CO ₂ [mg]
$m_{kumul.CO_2}^*$	kumulovaná produkce CO ₂ z předchozího měření [mg]
$m_{denní(CO_2)}$	hmotnostní produkce uhlíku vyjádřená jako CO ₂ [mg]

Substrátová produkce C vyjádřená jako CO₂

$$m_{\text{substrátová}} = m_{\text{denní (CO}_2)} - \bar{\phi} m_{\text{denní (CO}_2)} \quad (6)$$

Kde:

$m_{\text{substrátová}}$	substrátová produkce uhlíku vyjádřená jako CO ₂ [mg]
$m_{\text{denní (CO}_2)}$	hmotnostní produkce uhlíku vyjádřená jako CO ₂ [mg]
$\bar{\phi} m_{\text{denní (CO}_2)}$	průměrná hmotnostní produkce uhlíku vyjádřená jako CO ₂ [mg]

Rozsah biodegradace

$$\text{Biodegradace} = \left(\frac{m_{\text{substrátová}}}{m_c \cdot TC \cdot 0,01} \right) \cdot 100 \quad (7)$$

Kde:

$m_{\text{substrátová}}$	substrátová produkce uhlíku vyjádřená jako CO ₂ [mg]
m_c	hmotnost vzorku v bioreaktoru [mg]
TC	celkový uhlík obsažený ve vzorku [%]

6.5 Diferenciální skenovací kalorimetrie

Tepelné vlastnosti vzorků byly zkoumány pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC), zkoušky byly provedeny na přístroji Mettler Toledo DSC1 STAR System. Všechna měření byla provedena v atmosféře dusíku (50 cm³·min⁻¹). Teplotní rozsah byl nastaven v rozmezí od 0 °C do 200 °C (10 K·min⁻¹), následovalo žhání vzorku při 200 °C po dobu 5 minut a ochlazení vzorku z 200 °C na 0 °C (20 K·min⁻¹), následoval izotermický děj při 0 °C po dobu 5 minut a na závěr proběhl druhý topný sken v rozmezí od 0 °C do 200 °C (10 K·min⁻¹). V prvním topném cyklu měření byly získány hodnoty, jako je teplota tání (T_m), a také exotermická odezva související se studenou krystalizací. Z druhého topného cyklu byla získána oblast pro teplotu skelného přechodu (T_g). Stupeň krystalinity χ_c byl vypočítán podle následující rovnice:

$$\chi_c = \left(\frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_m^0} \right) \times 100 \quad (8)$$

Kde:

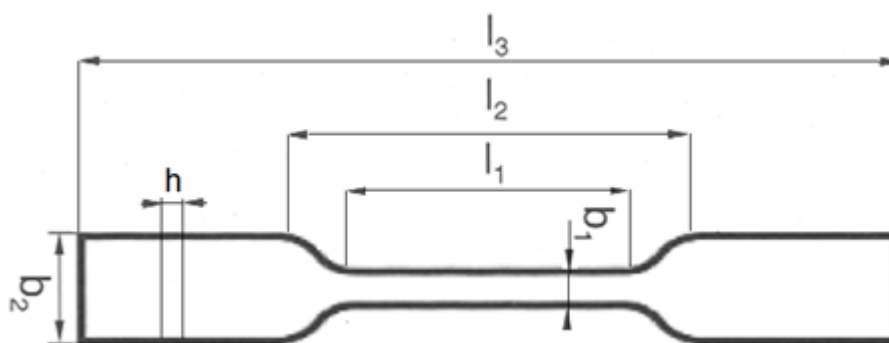
ΔH_m entalpie tání

ΔH_c entalpie studené krystalizace

ΔH_m^0 teplota tání pro 100 % krystalický homopolymer PLA [$93,1 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$]

6.6 Mechanické vlastnosti

Mechanické vlastnosti byly rovněž zkoumány za účelem charakterizace vzorků. Zkoušky byly provedeny na přístroji Testometric M350 - 5CT. Z připravených fólií byly následně vyseknuty zkušební tělesa (Obr. 20., Tab. 6.), které byly vystaveny prostředí abiotické hydrolýzy. Celkem 7 kusů testovacích tělísek pro každou koncentraci karbodiimidu bylo suspendováno v 75 ml fosfátového pufru (kap 5.2.1.) při 58 °C. Doba inkubace testovacích tělísek závisí na obsahu aditiva ve směsi. Proto byl paralelně sledován vývoj molekulové hmotnosti (kap. 6.1.) u vzorků během abiotické hydrolýzy. (kap. 6.3.). Ve vhodných intervalech byly vzorky odebírány a sušeny při laboratorní teplotě s cílem zkoumání mechanických vlastností těsně před poklesem molekulové hmotnosti. Mezi zkoumané mechanické vlastnosti patřily: mez pevnosti, napětí při přetržení, tažnost na mezi kluzu, tažnost při přetržení a Youngův modul. Pro srovnání byly měřeny také mechanické vlastnosti vzorků před hydrolýzou.



Obr. 20. Testované zkušební těleso a popis jeho rozměrů.

Tab. 6. Rozměry zkušebního tělesa.

b ₁	Šířka zúžené rovnoběžné části [mm]	4
b ₂	Šířka konců [mm]	9
h	Tloušťka [mm]	0,1
l ₁	Délka zúžené rovnoběžné části [mm]	15
l ₂	Délka počáteční vzdálenosti čelistí [mm]	30
l ₃	Celková délka [mm]	50

6.7 Kontaktní úhel

Kontaktní úhel PLA fólií byl měřen na přístroji See System E (Advex Instruments, s.r.o., Česká republika) pro stanovení smáčivosti povrchu polymerních fólií. Fólie byly nastříhány na rozměry 10 x 2 cm a opláchnuty ethanolem pro odmaštění. Na takto upravenou fólii byla nanášena kapka destilované vody (10 μ l) a následně změřen kontaktní úhel. Měření bylo provedeno pětikrát vedle sebe. Vyhodnocení získaných dat probíhalo v softwaru See-System 7.0.

III. VÝSLEDKY A DISKUZE

7 ČÁST I

V první části kapitoly výsledky a diskuze byly zkoumány vlastnosti čisté kyseliny polymléčné a její směsi s obsahem antihydrolyzačního aditiva (bis(2,6-diizopropylfenyl) karbodiimid) v koncentrační řadě 0,125, 0,25, 0,5, 1 a 2 hm. %.

7.1 Charakterizace vzorků

Je dobře známo, že PLA podléhá tepelné degradaci při zpracování, nicméně antihydrolyzační účinek karbodiimidů můžeme také očekávat při tepelném zpracování směsí PLA-CDI. Výsledky GPC uvedené v tabulce (Tab. 7.) ukazují mírný pokles v molekulové hmotnosti u většiny vzorků. Tento pokles je nejvíce zřetelný u vzorků čisté PLA, protože došlo k tepelné degradaci již během zpracování. Je zajímavé, že molekulová hmotnost PLA fólie s 2 hm. % CDI nabyla přibližně stejných hodnot oproti nezpracované čisté PLA ve formě granulí.

Zkoumané antihydrolyzační aditivum může případně působit i jako změkčovadlo. To znamená, že by mohlo dojít k poklesu teploty skelného přechodu polymeru (T_g). Velikost T_g podstatnou měrou ovlivňuje hydrolyzu materiálu a to zejména pokud se teplota experimentu blíží teplotě skelného přechodu. V tomto případě dochází k ovlivnění parametrů, které ovlivňují rychlost hydrolyzy jako je např. difuzivita vody do polymerní matrice.

Analýza diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) a získané hodnoty T_g ukázaly, že CDI nemá žádný plastifikační účinek na připravované vzorky. Krystalinita fólií byla značně nízká a přibližně srovnatelná s čistou PLA. Tato skutečnost pravděpodobně odráží relativně krátký čas potřebný na krystalizaci během přípravy fólií.

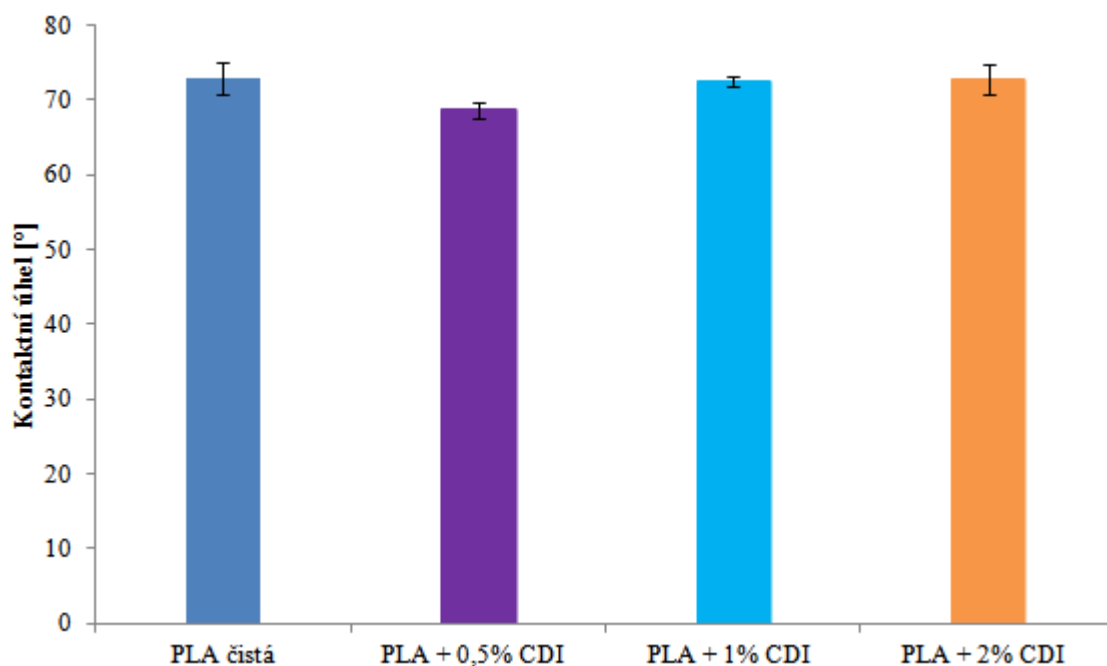
Tab. 7. Vybrané vlastnosti PLA směsí před zahájením experimentů.

Vzorek	Obsah CDI (hm. %)	M_w^a [g·mol ⁻¹]	PDI ^b	T_m^c [°C]	T_g^d [°C]	χ_c^e [%]
PLA	0	106226	2,16	150,58	52,69	0,00
PLA+0,125 % CDI	0,125	115839	2,16	151,58	52,45	0,76
PLA+0,25 % CDI	0,25	121097	2,1	150,9	53,09	1,37
PLA+0,5 % CDI	0,5	128709	2,08	150,29	53,15	3,50
PLA+1 % CDI	1	152781	2,13	150,13	52,84	4,07
PLA+2 % CDI	2	133199	1,84	150,13	52,23	2,23

Kde: ^a Průměrná molekulová hmotnost; ^b Stupeň polydisperzity; ^c Teplota tání; ^d Teplota skelného přechodu; ^e Krystalinita

7.1.1 Kontaktní úhel

Kontaktní úhel připravených polymerních filmů byl také stanoven, jelikož se předpokládá, že větší smáčivost povrchu polymerní směsi může podpořit biodegradaci a/nebo abiotickou hydrolýzu. Ze získaných výsledků (Obr. 21.) vyplývá, že množství antihydrolyzačního aditiva nemá zásadní vliv na smáčivost polymerního materiálu.



Obr. 21. Kontaktní úhel testovaných materiálů. Chybové úsečky odpovídají dvojnásobku standardní odchylky ($n = 3$).

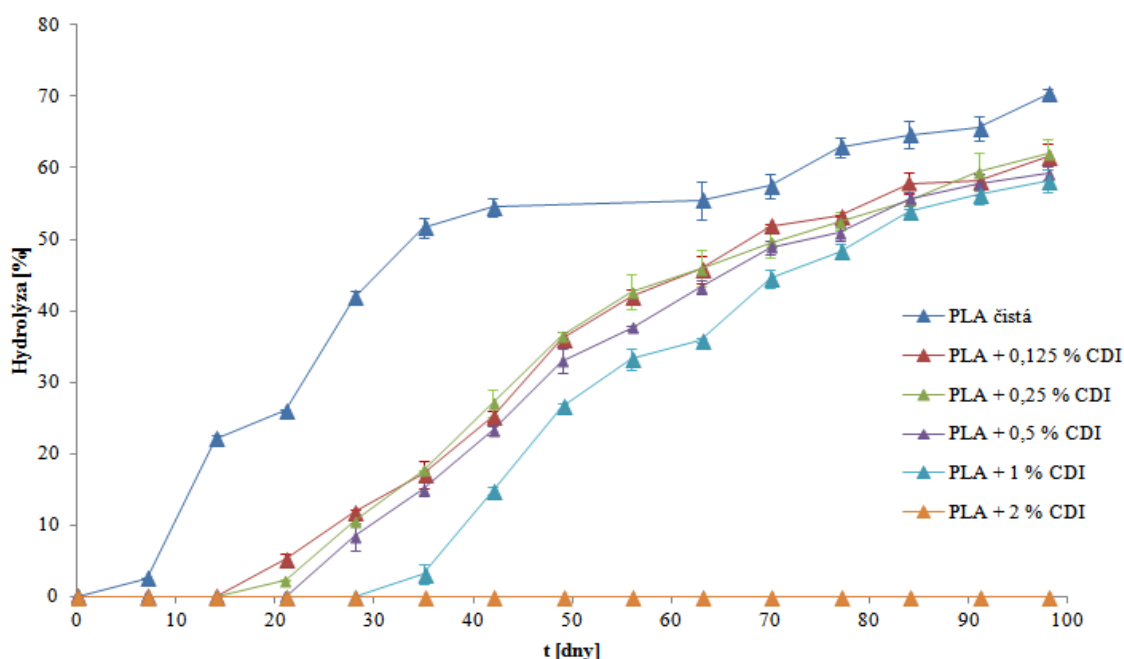
7.2 Hydrolýza

Je obecně známo, že kyselina polymléčná snadno podléhá hydrolýze, zejména při zvýšené teplotě. Ta je zároveň, limitujícím faktorem pro používání výrobků z PLA s delší dobou životnosti nebo pro jiné speciální aplikace. Pro posouzení vlivu stabilizačního účinku karbodiimidu ve směsi s PLA na rychlost abiotické hydrolýzy byl proveden experiment abiotické hydrolýzy ve vodném prostředí při teplotě 58 °C, za přítomnosti látky inhibující mikrobiální růst (NaN_3). Hydrolýza byla monitorována měřením celkového rozpuštěného organického uhlíku uvolňovaného do vodného prostředí.

Získané výsledky ukázaly velmi silný stabilizační účinek ve směsi s nejvyšší koncentrací karbodiimidu (2 hm. %), která zcela potlačila hydrolýzu po dobu 98 dní (Obr. 22.). Počátek degradace u čistého PLA bez příměsí byl zřejmý už po 7 dnech od začátku experimen-

tu, kdy po 98 dnech experimentu dosáhl 70 %. U PLA fólie stabilizované 2 hm. % karbodiimidu nedošlo po dobu 98 dní k žádným změnám z hlediska rozpustnosti nízkomolekulárních fragmentů ve vodě. Je tedy zřejmé, že karbodiimid o koncentraci 2 hm. % ve směsi PLA - CDI je schopen výrazně oddálit počátek hydrolyzy. Stabilizační účinek karbodiimidu s nejnižší koncentrací ve směsi s PLA byl méně výrazný. Je zřejmé, že s rostoucí koncentrací karbodiimidu ve směsi dochází k oddálení degradace PLA, což je prokázáno postupným rozšiřováním lagové fáze na začátku procesu hydrolyzy. Stabilizace PLA v testovaných koncentracích pod 1 hm. % byla vyhodnocena jako nedostatečná, protože hydrolyza začala probíhat již po 3 až 5 týdnech od počátku inkubace. Po 98 dnech od počátku inkubace byla hodnota hydrolyzy stanovena na přibližně 60 % u všech vzorků stabilizovaných do 1 hm. %.

Z trendu, který můžeme pozorovat na obrázku (Obr. 22.) vyplývá, že v pozdějších fázích procesu hydrolyzy docházelo ke zpomalení štěpení esterových vazeb. Může za to jednak omezený počet esterových vazeb v polymerní matici v pozdějších fázích procesu hydrolyzy. Počet esterových vazeb náchylných k hydrolyze je postupně vyčerpán a dochází ke vzniku nízkomolekulárních fragmentů. Zpomalení štěpení esterových vazeb může být také dáno zvyšující se krystalinitou polymerní směsi v průběhu hydrolyzy, protože difuze vody mezi krystalické řetězce je značně omezena.

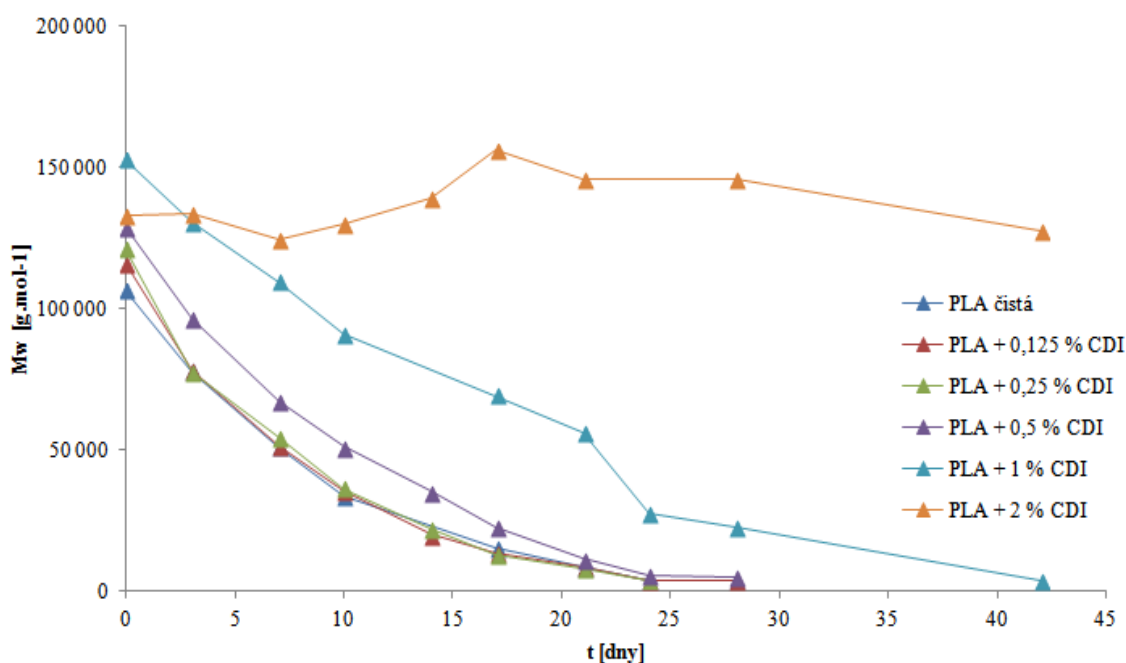


Obr. 22. Průběh abiotické hydrolyzy u vzorků ve fosfátovém pufru (pH = 7) při teplotě 58 °C. Chybové úsečky odpovídají dvojnásobku standardní odchylky (n = 3).

7.3 Sledování změn molekulové hmotnosti

Za účelem vysvětlení změn, které probíhají v materiálu na molekulární úrovni, a to zejména v počáteční fázi procesu hydrolýzy, byla provedena měření molekulové hmotnosti pomocí gelové permeační chromatografie (GPC) v průběhu hydrolýzy (Obr. 23.).

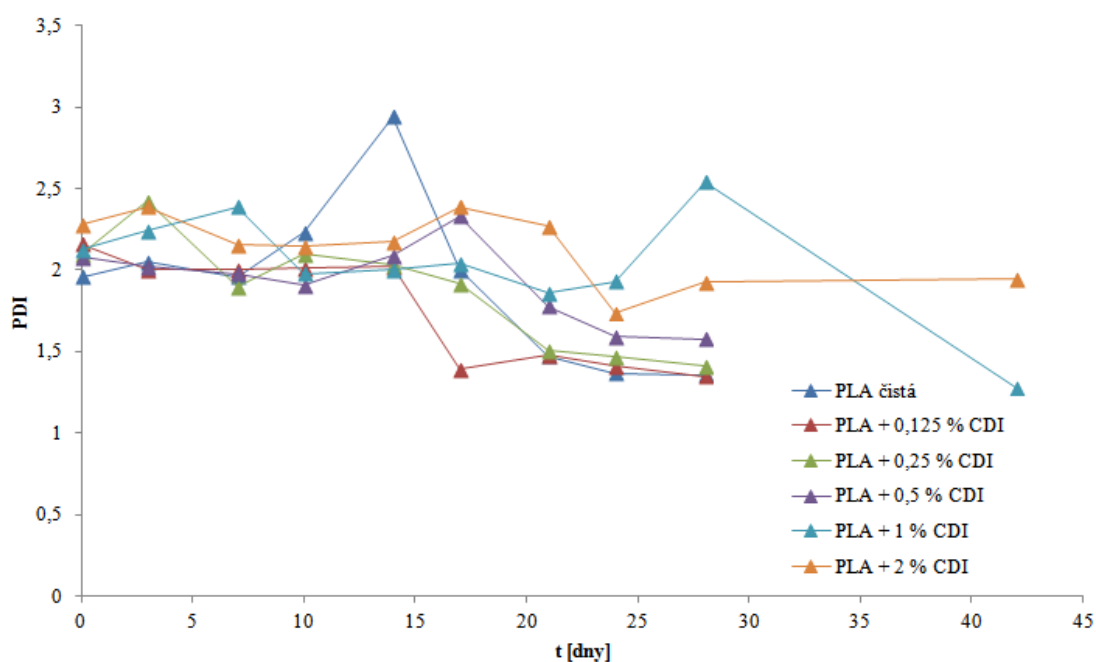
Získaná data jasně potvrzují předchozí zjištění, že štěpení řetězců u PLA fólie zcela závisí na koncentraci aditiva v polymerní směsi. Stabilizace PLA 2 hm. % CDI výrazně oddálí štěpení esterových vazeb během hydrolýzy. Molekulová hmotnost (M_w) u PLA fólií stabilizovaných 2 hm. % CDI zůstala téměř beze změny po dobu více než 40 dnů. Stabilizační účinek CDI je opět méně výrazný pro nižší koncentrace, jak je možné pozorovat ve směsích o koncentraci 1 hm. % a 0,5 hm. %. Pro nižší koncentrace nebyl stabilizační účinek pozorován. V případě čisté PLA stabilizované karbodiimidem v koncentraci 0,125 hm. % a 0,25 hm. % je možné zaznamenat prudký pokles molekulové hmotnosti již po sedmi dnech inkubace a to o více než 50 % původní molekulové hmotnosti. Pokles molekulové hmotnosti kyseliny polymléčné bez příměsí je rovněž patrný po sedmi dnech od počátku inkubace.



Obr. 23. Změny molekulové hmotnosti u čistého PLA a u vzorků na bázi PLA během abiotické hydrolýzy.

7.4 Index polydisperzity

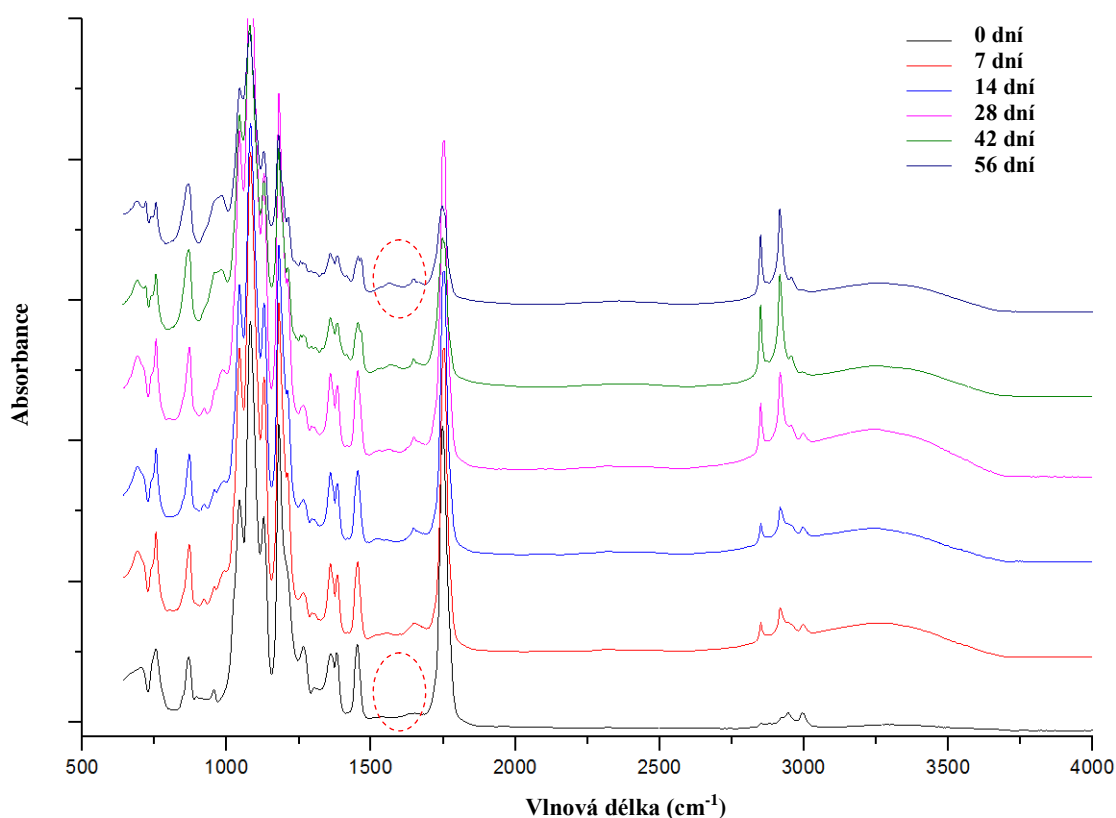
V průběhu abiotické hydrolýzy byl vyhodnocen také index polydisperzity. Z obrázku (Obr. 24.) je patrné, že zatímco u čisté PLA dochází v počátečních fázích k nárůstu PDI a později k jeho poklesu, u PLA s přidavkem CDI spíše k jeho fluktuaci a poté poklesu. Tato skutečnost by mohla napovídat, že v případě čisté PLA převládá náhodné štěpení řetězců, zatímco u stabilizovaných forem dochází spíše ke štěpení od konců řetězců. V případě PLA fólií stabilizovaných 2 hm. % CDI je v průběhu hydrolýzy patrné jisté přeskupení na molekulární úrovni, které vyplývá z kolísání M_w i PDI (Obr. 24.).



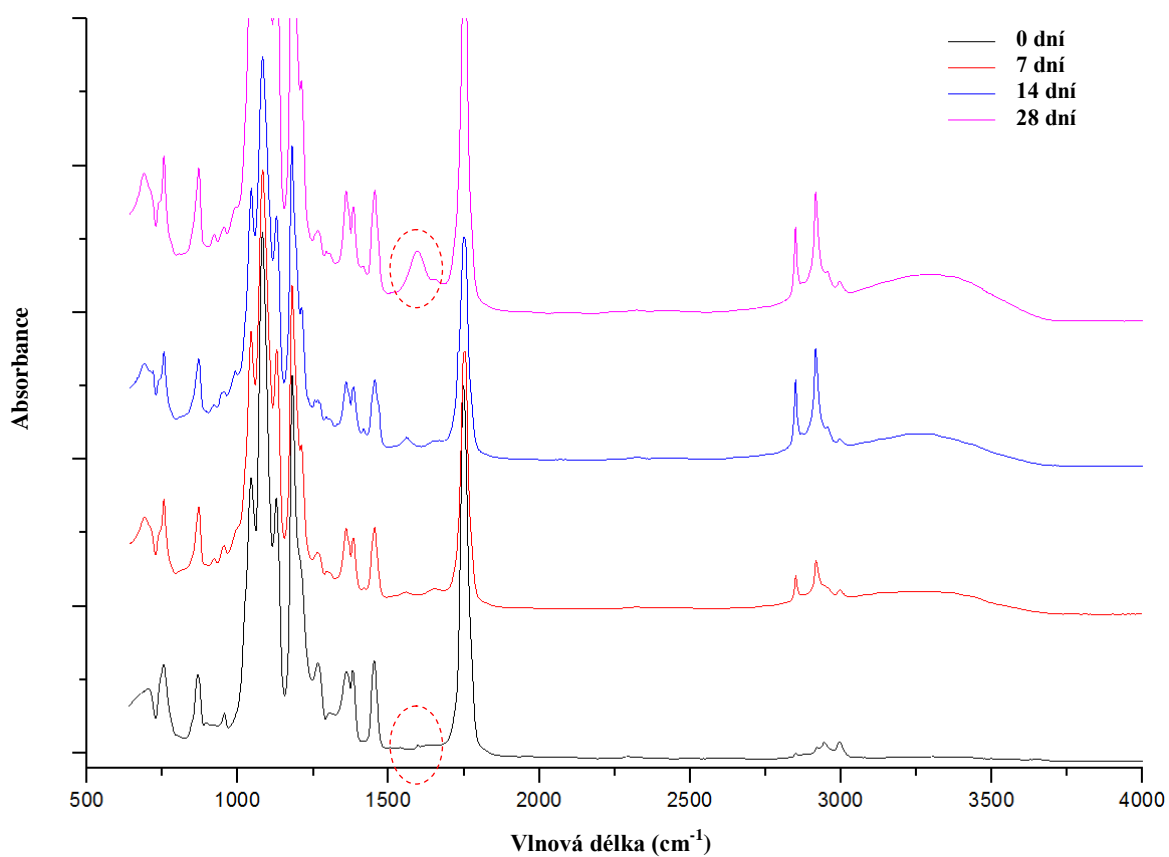
Obr. 24. Vývoj disperze molekulové hmotnosti čisté PLA a vzorků na bázi PLA během abiotické hydrolýzy.

7.5 Infračervená spektra (FTIR – ATR)

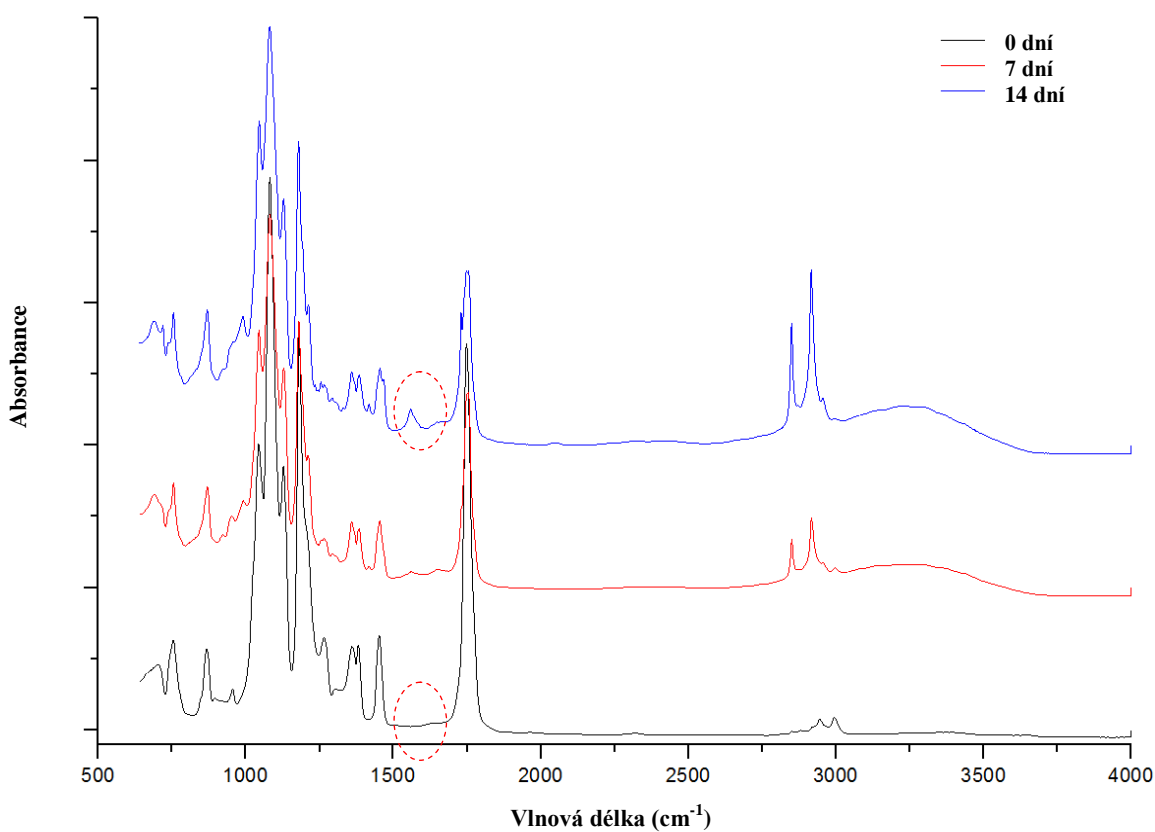
Princip účinku karbodiimidů by měl spočívat ve vychytávání volných karboxylových skupin, a také molekul vody ve směsi PLA - CDI. K ověření této myšlenky byly změřeny FTIR - ATR spektra stabilizovaných a nestabilizovaných PLA fólií během abiotické hydrolýzy (Obr. 25. - 30.). Získaná spektra potvrdila přítomnost dvou charakteristických infračervených pásů nestabilizované kyseliny polymléčné. Mezi tyto pásy patří např. esterový pík R-C-OOR při 1750 cm^{-1} nebo pík při 1460 cm^{-1} indikující přítomnost methylové funkční skupiny. Při reakci karbodiimidu s vodou dochází k tvorbě dvou amidových skupin a jedné karbonylové skupiny za vzniku močoviny. Přítomnost funkčních skupin, které tvoří vzniklé sloučeniny močoviny, může být patrná z nových infračervených píků při 1640 a 1553 cm^{-1} . Tvorba amidových skupin je patrná z píků při 1640 a 1553 cm^{-1} (červený kruh) již po 7 dnech od počátku hydrolýzy pro všechny vzorky stabilizované CDI v porovnání s nestabilizovanými PLA fóliemi.



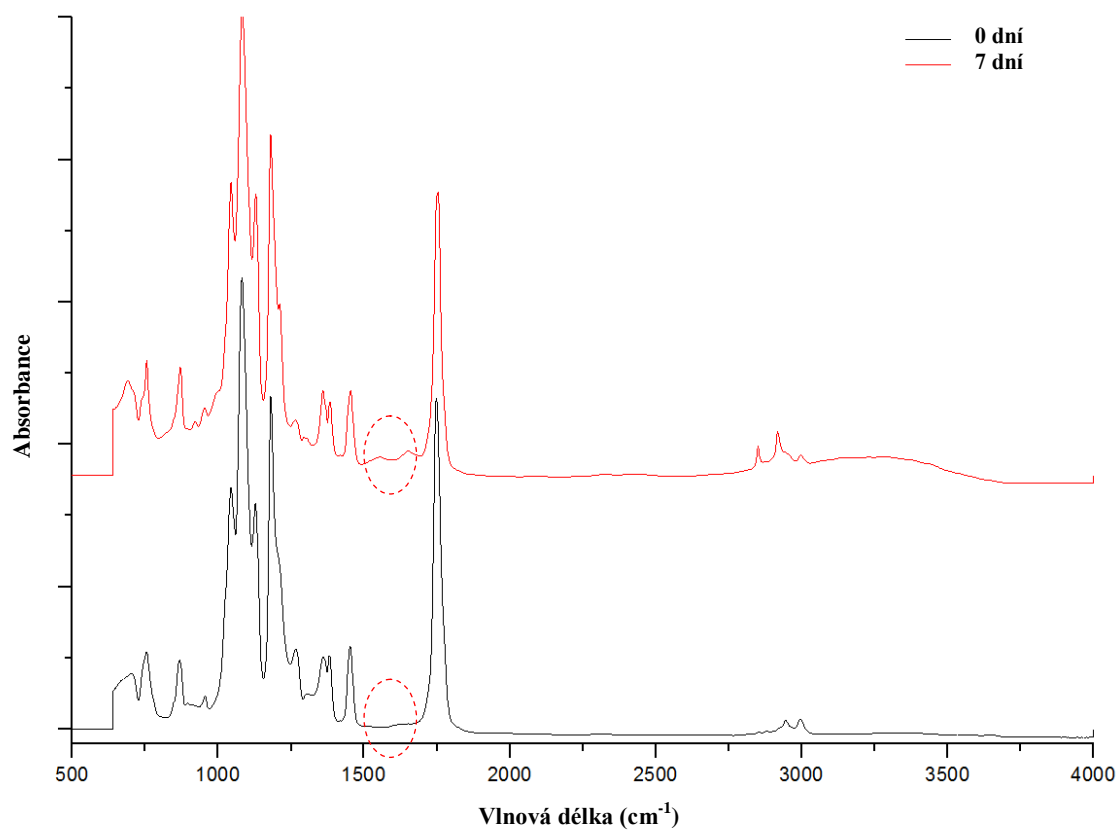
Obr. 25. FTIR - ATR spektrum PLA fólií stabilizovaných 2 hm. % CDI.



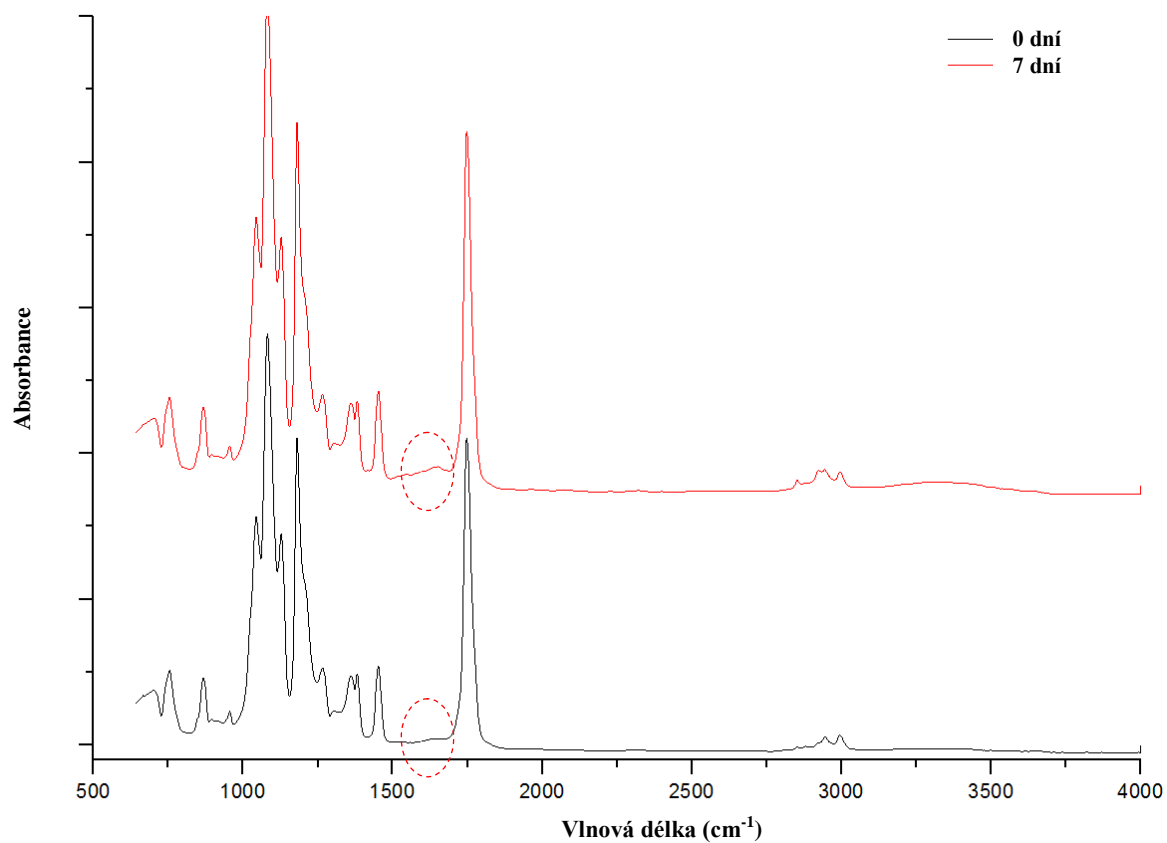
Obr. 26. FTIR - ATR spektrum PLA fólií stabilizovaných 1 hm. % CDI.



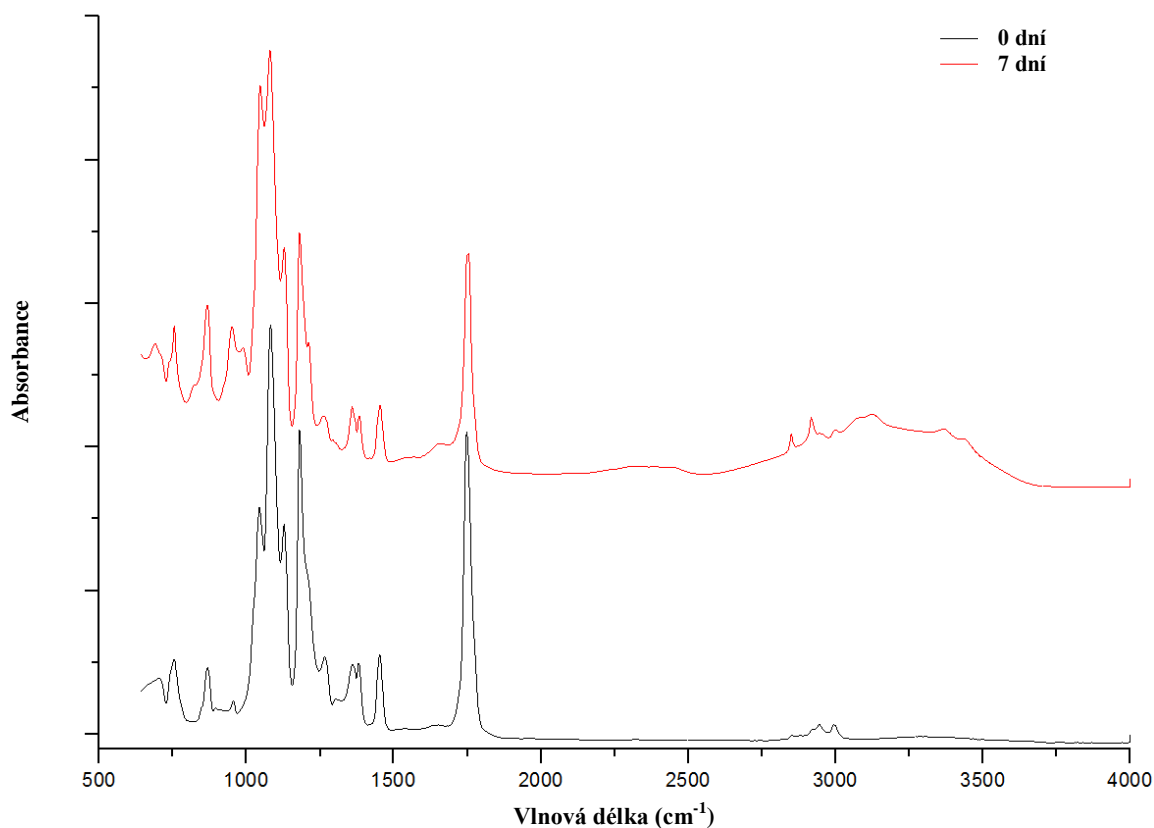
Obr. 27. FTIR - ATR spektrum PLA fólií stabilizovaných 0,5 hm. % CDI.



Obr. 28. FTIR - ATR spektrum PLA fólií stabilizovaných 0,25 hm. % CDI.



Obr. 29. FTIR-ATR spektrum PLA fólií stabilizovaných 0,125 hm. % CDI.



Obr. 30. FTIR - ATR spektrum nestabilizovaných PLA fólií.

7.6 Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)

Byly pozorovány změny tepelných vlastností vybraných vzorků, které mohou urychlit hydrolyzu (Tab. 8.). Snížením teploty tání by mohla být detekována tvorba fragmentů o nízké molekulové hmotnosti, která je způsobena štěpením esterových vazeb. V důsledku toho je pravděpodobné, že plastifikační účinek vytvořených oligomerů, by mohl také snížit teplotu skelného přechodu, což může vést k dalšímu urychlení hydrolyzy. Tyto účinky jsou výraznější pro čistou PLA fólii, kde dochází k viditelnému poklesu teploty skelného přechodu (T_g) a teploty tání (T_m). Výrazně slabší pokles tepelných vlastností je patrný u PLA fólií stabilizovaných CDI, to platí především pro PLA fólii stabilizovanou 2 hm. % CDI.

Přírůstek krystalické fáze ve vzorcích může být způsoben tím, že přednostně degradovala amorfnní fáze před krystalickou fází. Hydrolyza by také mohla vést k částečnému uvolnění polymerních řetězců, a tím zvýšit jejich mobilitu, což by mohlo umožnit jeho rekrytalizaci. Tyto účinky jsou nejzřetelnější u čisté PLA s rostoucím stupněm krystalizace v rozmezí 0 - 64 % během 28 dnů. Na rozdíl od čisté PLA se krystalinita PLA stabilizovaného 2 hm. % CDI zvýšila pouze na 25,1 do 56 dnů, což odráží nízký rozsah hydrolyzy.

Tab. 8. Tepelné vlastnosti vybraných vzorků před a během hydrolyzy.

Vzorek	Před hydrolyzou			14 Dní			28 Dní			56 Dní		
	T_m^a	T_g^b	χ_c^c	T_m	T_g	χ_c	T_m	T_g	χ_c	T_m	T_g	χ_c
	[°C]	[°C]	[%]	[°C]	[°C]	[%]	[°C]	[°C]	[%]	[°C]	[°C]	[%]
PLA	150,6	52,7	0,0	148,5	33,5	19,7	142,2	32,4	64,1	-	-	-
PLA+1 % CDI	150,1	52,8	4,1	151,0	48,7	30,2	146,5	32,0	45,8	-	-	-
PLA+2 % CDI	150,1	52,2	2,2	148,9	51,7	21,8	148,7	49,0	24,5	149,2	46,2	25,1

Kde: ^a Teplota tání; ^b Teplota skelného přechodu; ^c Krystalinita

8 ČÁST II

V pozdějších fázích byl sledován vliv stabilizace karbodiimidu (bis(2,6-diizopropylfenyl) karbodiimid) ve směsi s kyselinou polymléčnou v koncentracích 1,25, 1,5 a 1,75 hm. %. Tyto vzorky byly připraveny jako doplňkové do původní koncentrační řady, protože stabilizace PLA proti hydrolýze a biodegradaci v koncentraci 1 hm. % byla vyhodnocena jako nedostatečná. Naopak efekt stabilizace PLA 2 hm. % byl velmi výrazný.

8.1 Charakterizace vzorků

Analýza počáteční molekulové hmotnosti pomocí GPC (Tab. 9.) opět ukázala vyšší molekulové hmotnosti u všech testovaných doplňkových vzorků ve srovnání s čistou PLA po přípravě filmů. Tento nárůst značí stabilizaci kyseliny polymléčné přidávkem CDI proti tepelné degradaci již během zpracování. Výsledky analýzy teplotních vlastností vzorků také ukázaly nárůst teploty skelného přechodu nad teplotu degračních pokusů pro všechny doplňkové směsi PLA. Krystalinita fólií vykazuje stejně jako u původní koncentrační řady nízké hodnoty, což odpovídá rychlému zchlazení fólií ihned po jejich vytvarování.

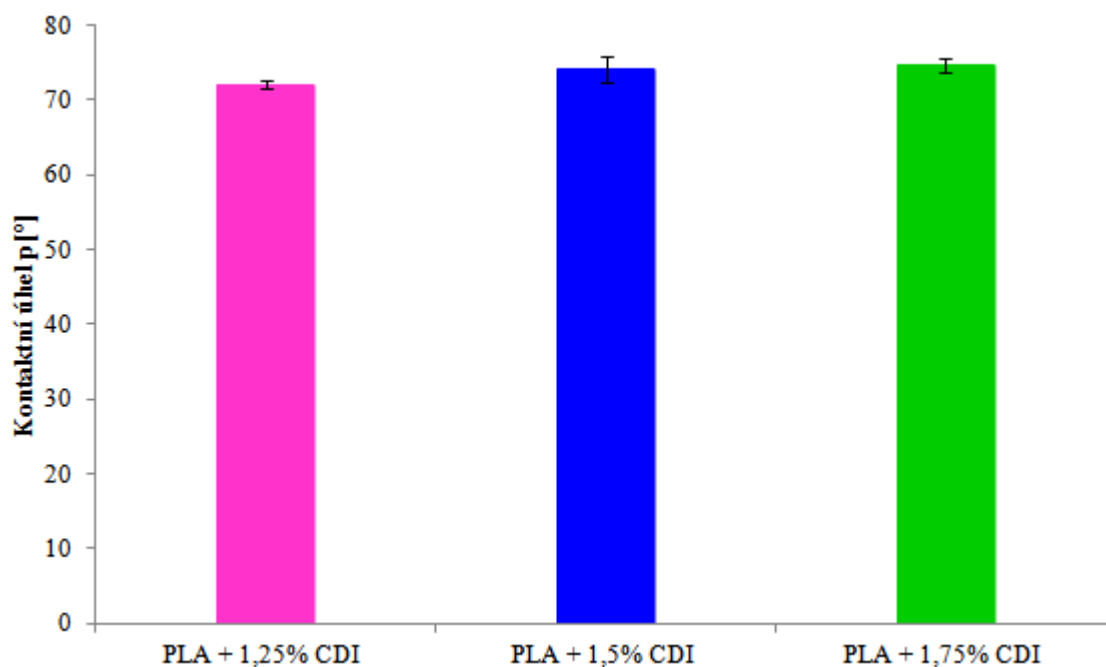
Tab. 9. Vybrané vlastnosti doplňkových PLA směsí před zahájením experimentů.

Vzorek	Obsah CDI (hm. %)	M_w^a [g·mol ⁻¹]	PDI ^b	T_m^c [°C]	T_g^d [°C]	χ_c^e [%]
PLA+1,25 % CDI	1,25	136925	2,19	152,0	59,0	9,1
PLA+1,5 % CDI	1,5	123038	2,21	152,6	58,7	2,8
PLA+1,75 % CDI	1,75	121731	2,26	151,3	58,8	7,34

Kde: ^a Průměrná molekulová hmotnost; ^b Stupeň disperzity molekulové hmotnosti; ^c Teplota tání; ^d Teplota skelného přechodu; ^e Krystalinita

8.1.1 Kontaktní úhel

Měření kontaktního úhlu u doplňkových polymerních (Obr. 31.) směsí taktéž vyvrátilo jakékoliv změny, které by mohly ovlivnit smáčivost povrchu těchto materiálů.



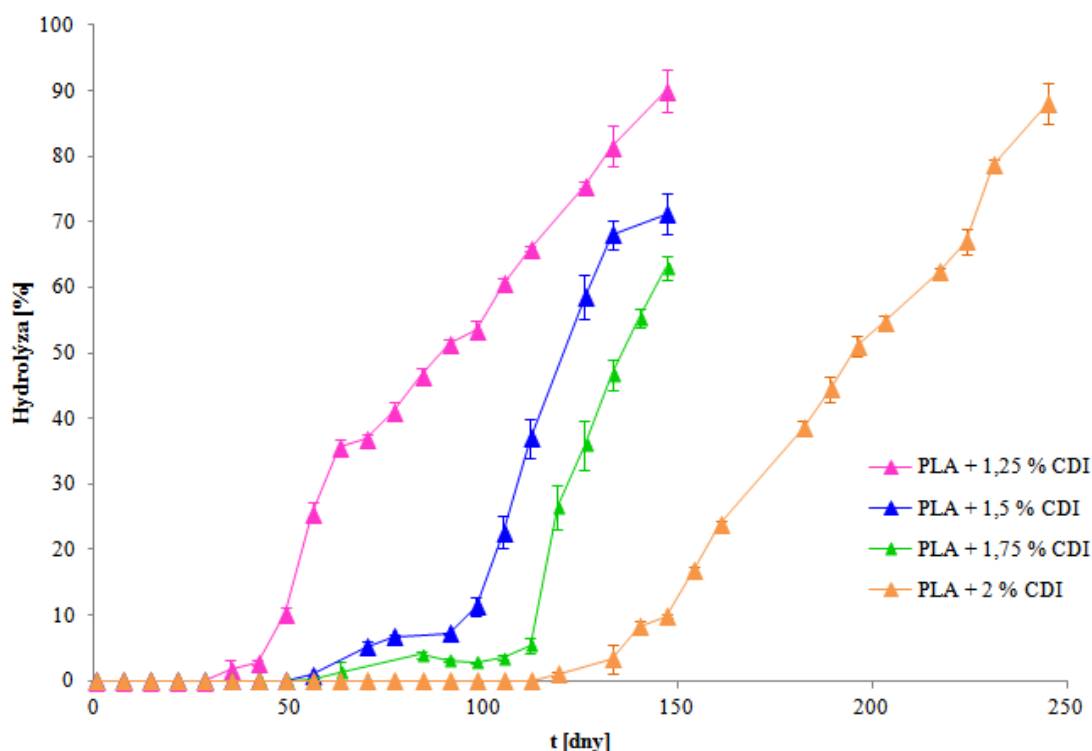
Obr. 31. Kontaktní úhel doplňkových testovaných materiálů. Chybové úsečky odpovídají dvojnásobku standardní odchylky ($n = 3$).

8.2 Hydrolýza

Výsledky hydrolýzy doplňkových PLA folií ukázaly, že podstatný stabilizační účinek nastává ve směsi s koncentrací karbodiimidu 1,5 hm. % a 1,75 hm. % (Obr. 32.). V obou případech hydrolýza nastává po 49 dnech od počátku inkubace. S tím, že po dobu dalších 42 dnů hydrolýza vykazuje pomalý nástup do 10 %. V tomto případě pravděpodobně degradovala určitá oblast amorfní části látky. Následně od 84 dne je možné pozorovat prudký vzestup rychlosti hydrolýzy. Jako jedna z možných příčin tohoto jevu je difuze molekul vody do krajních oblastí krystalické části látky, kdy je polymer štěpen v celém svém objemu a uplatňuje se zde výše popsaná objemová eroze.

Stabilizační účinek karbodiimidu je méně výrazný u polymerní směsi stabilizované 1,25 hm. % CDI. Nástup hydrolýzy je v tomto případě patrný po 28 dnech od počátku hydrolýzy. Koncentrace aditiva je v tomto případě spotřebována na reakci s vodou a produkty hydrolýzy PLA podstatně rychleji než v předcházejících případech. Proto jako vhodná koncentrace pro materiály zaručující dlouhou životnost výrobku se jeví koncentrace karbodiimidu nad 1,5 hm. %.

V první části kapitoly výsledky a diskuze byla uvedena polymerní směs stabilizovaná 2 hm. % CDI, u které po dobu 98 dnů nedošlo k tvorbě nízkomolekulárních fragmentů. Nicméně tato polymerní směs byla dále analyzována. Proto je pro srovnání uvedena níže na obrázku (Obr. 32.). Hydrolyza v tomto případě nastala po 119 dnech od počátku inkubace a po 245 dnech od počátku inkubace byl rozsah hydrolyzy stanoven na téměř 90 %.

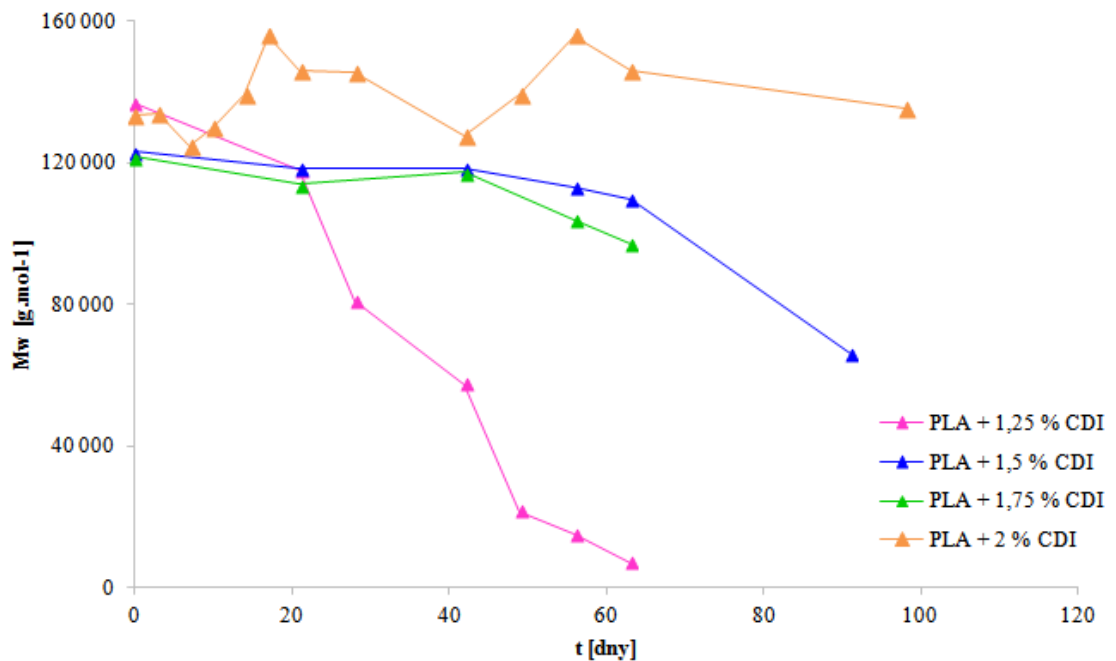


Obr. 32. Průběh abiotické hydrolyzy u doplňkových vzorků ve fosfátovém pufru (pH = 7) při teplotě 58 °C. Chybové úsečky odpovídají dvojnásobku standardní odchylky (n = 3).

8.3 Sledování změn molekulové hmotnosti

Sledování změn molekulové hmotnosti u doplňkových vzorků ukázaly (Obr. 33.), že karbodiimid v koncentraci 1,5 hm. % a 1,75 hm. % je schopen potlačit hydrolyzu po dobu téměř 63 dní. Poté byl pozorován pomalý pokles molekulové hmotnosti. V tomto případě došlo k postupnému a pomalému vyčerpání karbodiimidu. Naproti tomu polymerní směs stabilizovaná 1,25 hm. % karbodiimidu vykazuje úbytek molekulové hmotnosti již po 21 dnech od počátku inkubace o téměř 14 %. Po 63 dnech je hodnota molekulové hmotnosti stanovena na méně než $10\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Úbytek molekulové hmotnosti testovaných polymerních směsí koresponduje s rozsahem hydrolyzy.

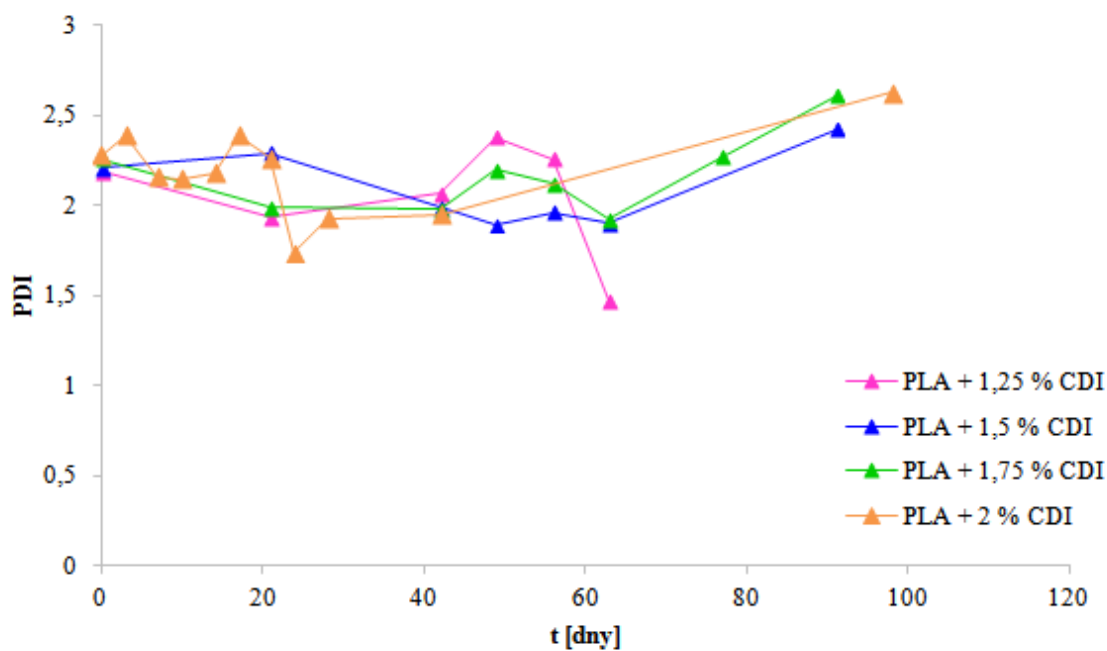
V obrázku (Obr. 33.) je pro srovnání opět uvedena polymerní směs stabilizovaná 2 hm. % CDI. Ze získaných dat vyplývá, že k poklesu molekulové hmotnosti nedošlo po 98 dnech od počátku inkubace. Je pravděpodobné, že v tomto případě došlo k určitému přeskupení na molekulární úrovni jak je to patrné z kolísání příslušné křivky M_w .



Obr. 33. Změny molekulové hmotnosti u doplňkových vzorků na bázi PLA během abiotické hydrolýzy.

8.4 Index polydisperzity

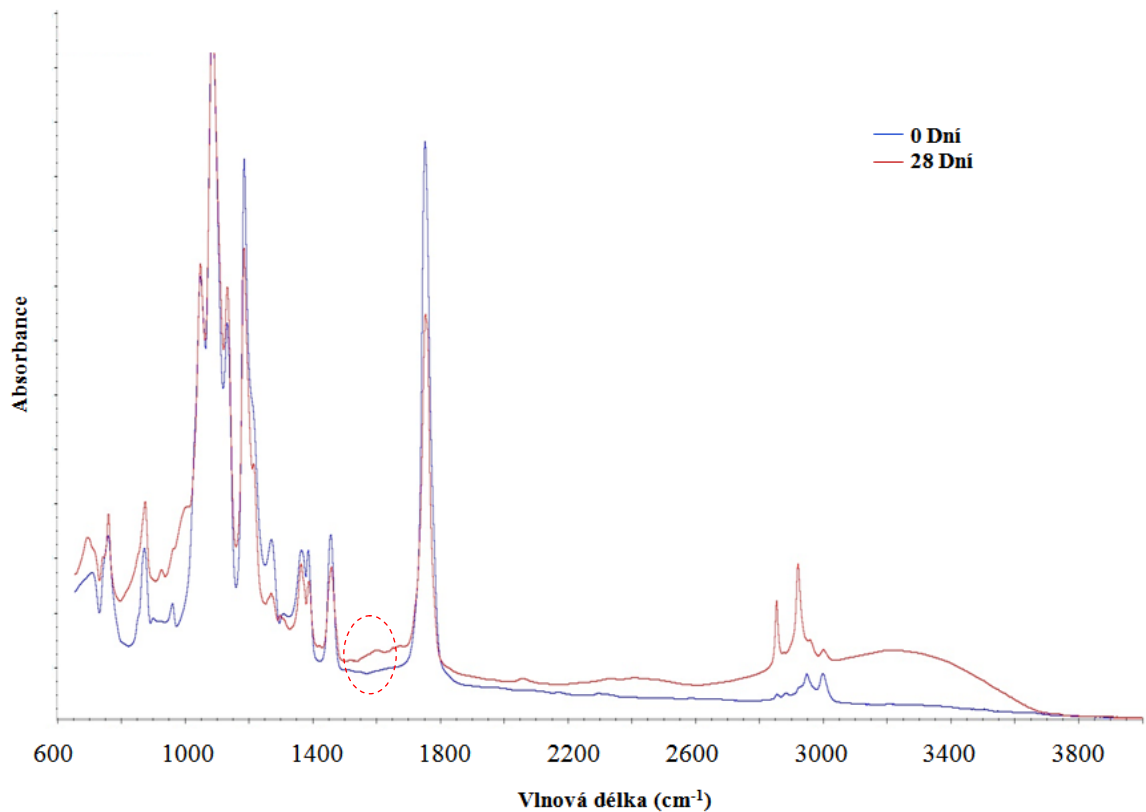
Vyhodnocení indexu polydisperity u doplňkových polymerních směsí (Obr. 34.) potvrdilo předchozí zjištění, a sice že při hydrolýze převažovalo náhodné štěpení řetězců. To se nejvíce projevilo u polymerní směsi stabilizované 1,25 hm. % CDI. Index polydisperzity u doplňkových polymerních směsí vykazuje podobný trend jako v případě hlavní koncentrační řady.



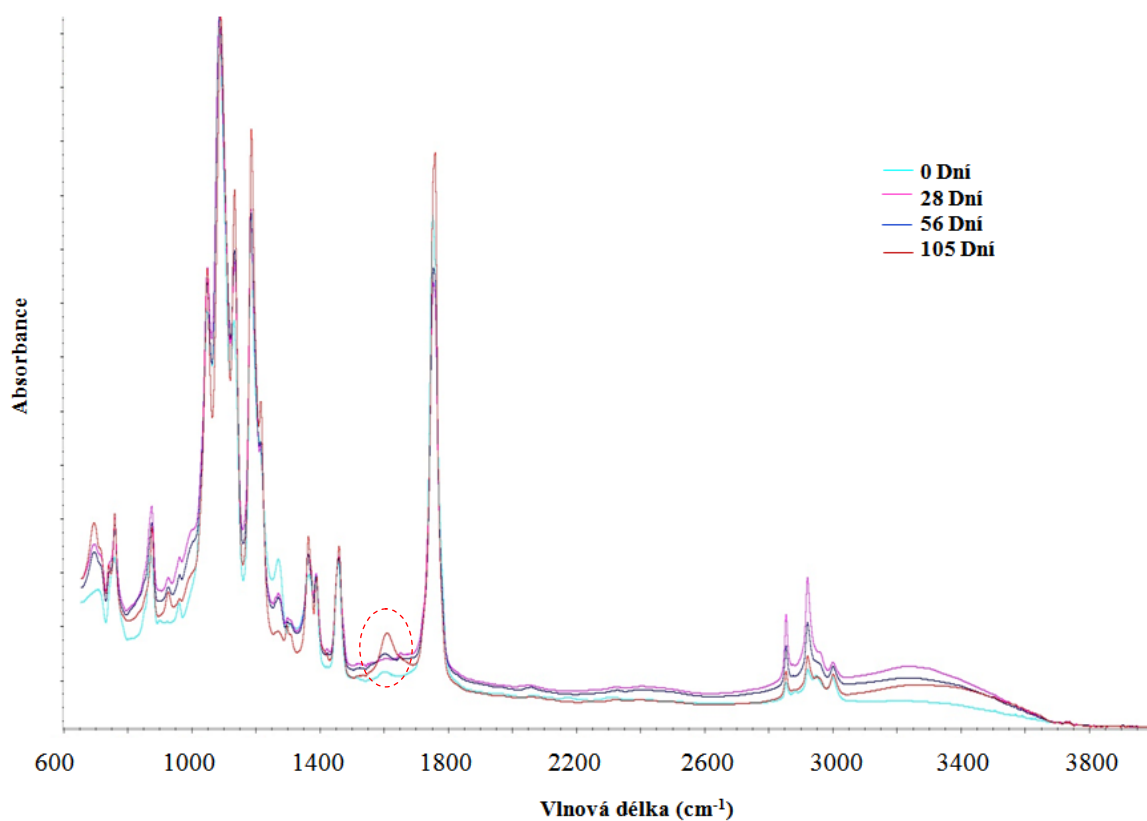
Obr. 34. Vývoj disperze molekulové hmotnosti doplňkových vzorků na bázi PLA během abiotické hydrolýzy.

8.5 Infračervená spektra (FTIR - ATR)

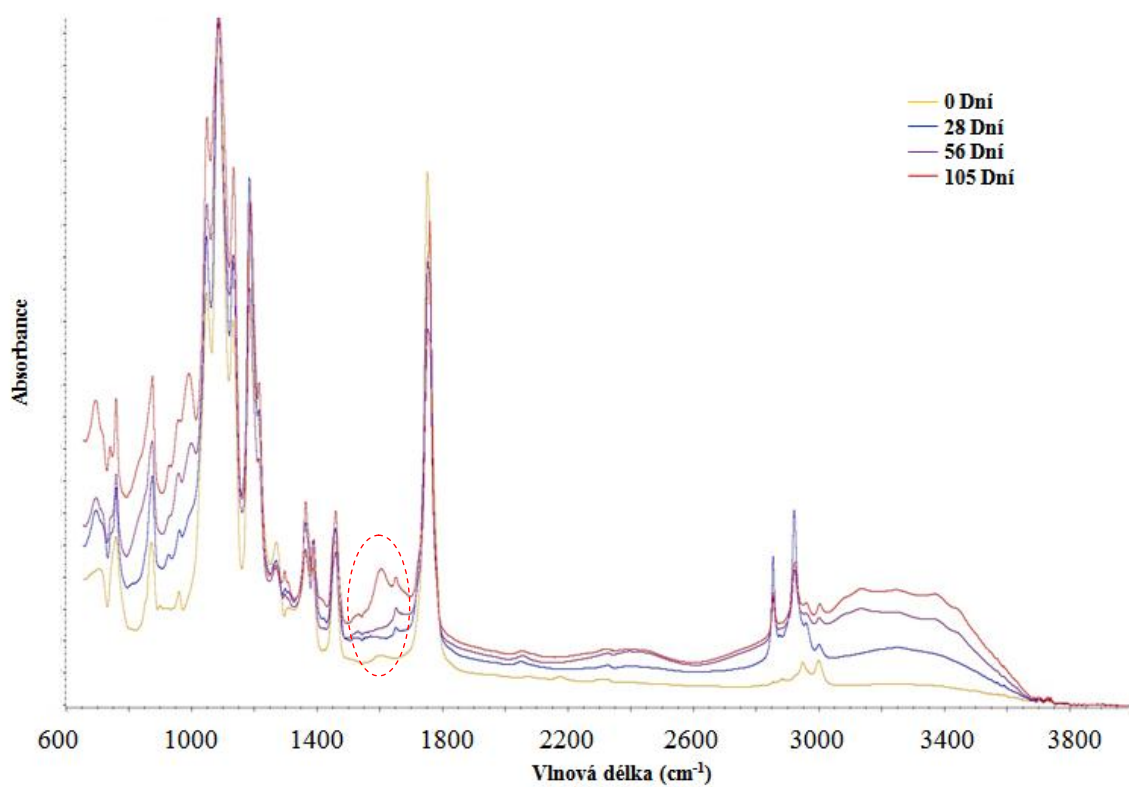
Infračervená spektra doplňkových polymerních směsí (Obr. 35. - 37.) byla změřena za účelem potvrzení stabilizačního mechanismu. Karbodiimid v prostředí abiotické hydrolyzy stabilizoval kyselinu polymléčnou. Získaná spektra potvrdila přítomnost amidových píků při 1640 a 1553 cm^{-1} (červený kruh).



Obr. 35. FTIR - ATR spektrum PLA fólií stabilizovaných 1,25 hm. % CDI.



Obr. 36. FTIR - ATR spektrum PLA fólií stabilizovaných 1,5 hm. % CDI.



Obr. 37. FTIR - ATR spektrum PLA fólií stabilizovaných 1,75 hm. % CDI.

8.6 Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)

Analýza tepelných vlastností doplňkových polymerních filmů (Tab. 10.) ukázala přibližně stejnou krystalinitu vzorků před samotným počátkem experimentů ve srovnání s hlavní koncentrační řadou. Se vzrůstajícím časem hydrolyzy dochází ke snižování hodnoty teploty tání, to znamená, že dochází k tvorbě nízkomolekulárních fragmentů v průběhu hydrolyzy. Přírůstek krystalické fáze potvrdil přednostní degradaci amorfni fáze před fází krystalickou v jinak semikrystalické směsi PLA - CDI.

Tab. 10. Tepelné vlastnosti doplňkových vzorků před a během hydrolyzy.

Vzorek	Před hydrolyzou			28 Dní			56 Dní			105 Dní		
	T_m^a	T_g^b	χ_c^c	T_m	T_g	χ_c	T_m	T_g	χ_c	T_m	T_g	χ_c
	[°C]	[°C]	[%]	[°C]	[°C]	[%]	[°C]	[°C]	[%]	[°C]	[°C]	[%]
PLA+1,25 % CDI	152,0	59,0	9,1	154,9	56,14	39,0	146,9	47,2	49,3	-	-	-
PLA+1,5 % CDI	152,6	58,7	2,8	153,4	58,09	30,4	151,4	59,5	29,4	145,3	52,0	49,5
PLA+1,75 % CDI	151,2	58,7	7,3	150,9	57,23	31,7	151,0	56,9	30,2	151,6	55,8	34,5

Kde: ^a Teplota tání; ^b Teplota skelného přechodu; ^c Krystalinita

V konečné fázi byly testovány mechanické vlastnosti všech zkoumaných polymerních směsí. Mezi měřené mechanické vlastnosti patřily: mez pevnosti, napětí při přetržení, tažnost na mezi pevnosti, tažnost při přetržení a Youngův modul.

Dále byla zkoumána biodegradace vybraných vzorků z hlavní a doplňkové koncentrační řady.

9 MECHANICKÉ VLASTNOSTI

Obecně je kyselina polymléčná biodegradovatelný polymer s relativně dobrými mechanickými vlastnostmi. Svými mechanickými vlastnostmi jako je modul pružnosti a mez pevnosti v tahu se podobá polymerům z ropných zdrojů a může je tak nahradit zejména v oblasti obalových materiálů. Avšak nízká hodnota tažnosti při přetržení (do 10 %), která je pro PLA typická, omezuje některé typy aplikací.

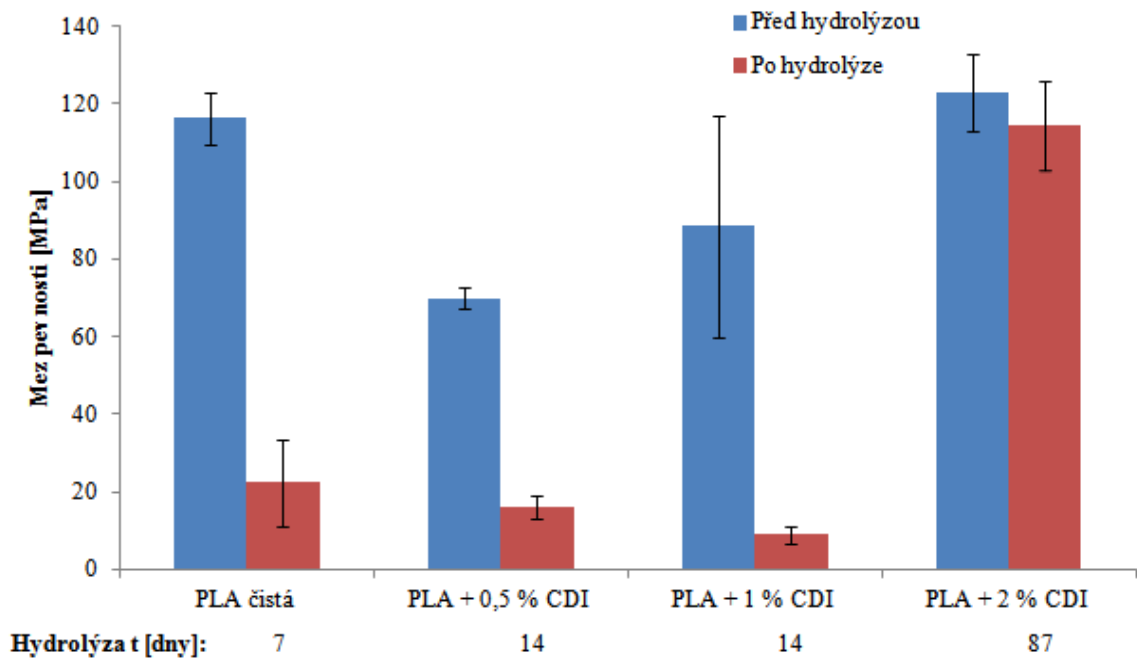
Jak již bylo zmíněno výše karbodiimid ve směsi s PLA by měl oddálit nástup abiotické hydrolyzy nebo biodegradace. Avšak doposud není známo, do jaké míry tyto sloučeniny ovlivní mechanické vlastnosti kyseliny polymléčné před a v průběhu vystavení vlivu abiotické hydrolyzy (Obr. 38. - 42.) v závislosti na koncentraci aditiva.

Získané výsledky před abiotickou hydrolyzou potvrzují předchozí tvrzení, a to sice, že hodnota tažnosti při přetržení pro čistou PLA byla stanovena na $6,90 \pm 1,05$ %. Mez pevnosti v tahu čisté PLA činila $117,3 \pm 5,78$ MPa oproti PLA stabilizované 2 hm. % CDI, která vykazovala hodnotu $122,9 \pm 9,82$ MPa. Materiály s koncentrací 1 hm. % CDI a nižší byly po hydrolyze (14 dní) velmi křehké a stabilizaci lze považovat za nedostatečnou.

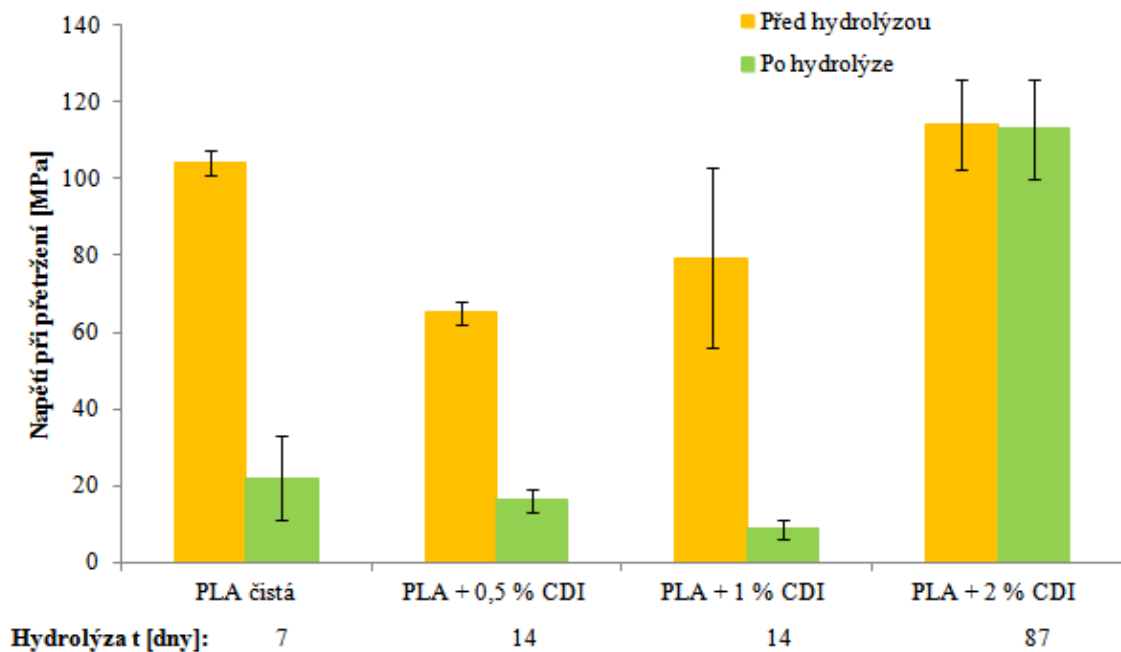
Vyhodnocení mechanických vlastností po abiotické hydrolyze ukázalo, že ke stabilizaci dochází u všech doplňkových polymerních směsí (Obr. 43. - 47.). Je zajímavé, že v koncentraci karbodiimidu 1,25 hm. % dochází po hydrolyze (28 dní) dokonce ke zlepšení všech zjišťovaných mechanických vlastností. To se nepotvrdilo u zbývajících dvou doplňkových koncentrací CDI. Nicméně je zřejmé, že karbodiimid určitým způsobem zlepšuje mechanickou odolnost materiálu v průběhu hydrolyzy. Ve srovnání s polymerními směsí do 1 hm. % CDI jsou všechny zkoumané mechanické vlastnosti relativně zachovány.

V případě PLA stabilizované 2 hm. % CDI byla hydrolyza ukončena z časových důvodů již po 87 dnech. Z naměřených výsledků bylo zjištěno, že došlo k zachování všech měřených mechanických vlastností. Pro zachování mechanických vlastností polymerní směsi PLA - CDI je vhodné volit koncentrace aditiva nad 1,25 hm. % CDI v závislosti na konkrétní aplikaci daného výrobku.

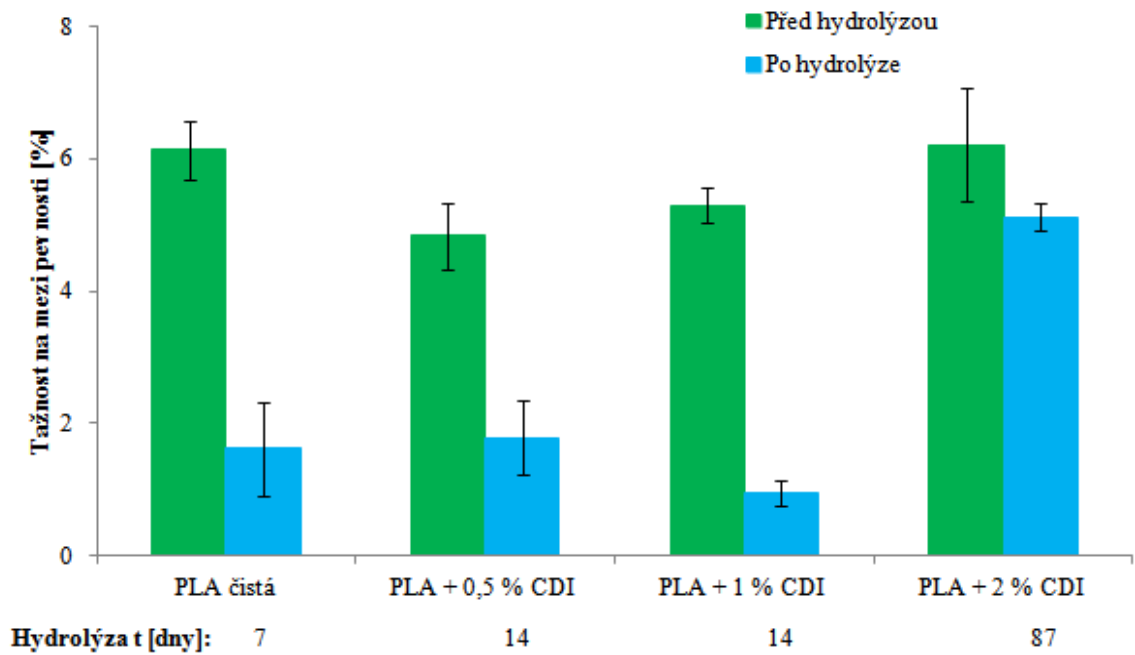
Veškeré naměřené hodnoty mechanických vlastností polymerních směsí jsou uvedeny v příloze č. 1 a naměřená data všech provedených experimentů jsou uvedeny v příloze II.



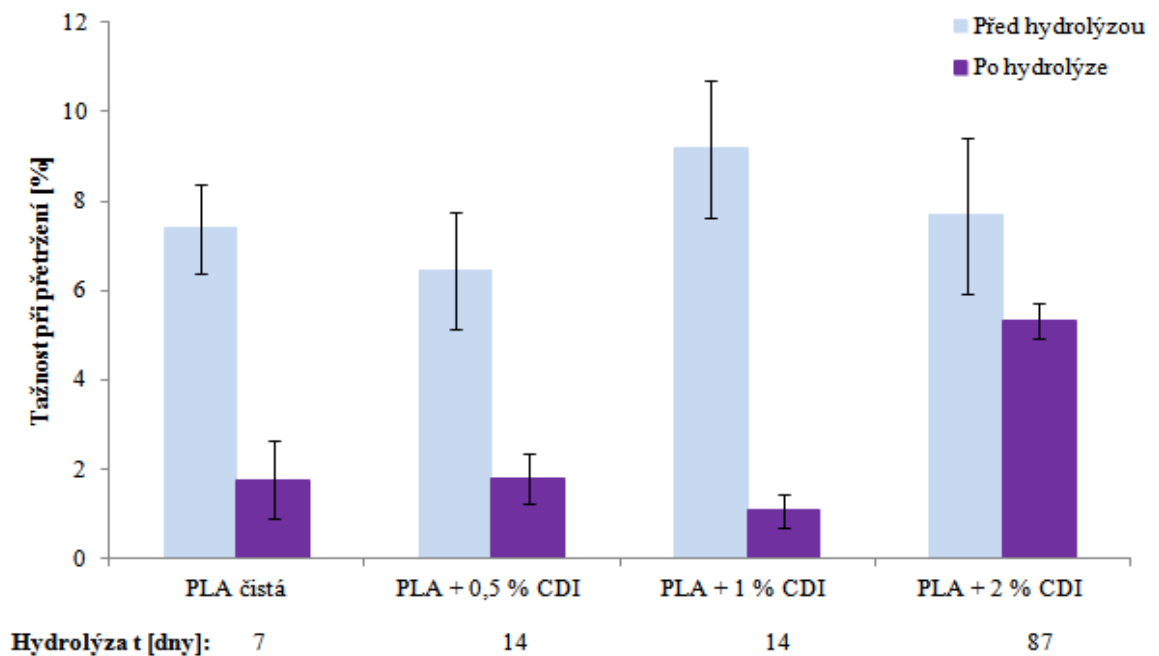
Obr. 38. Mez pevnosti u polymerních směsí, chybové úsečky odpovídají dvojnásobku standardní odchylky ($n = 3$).



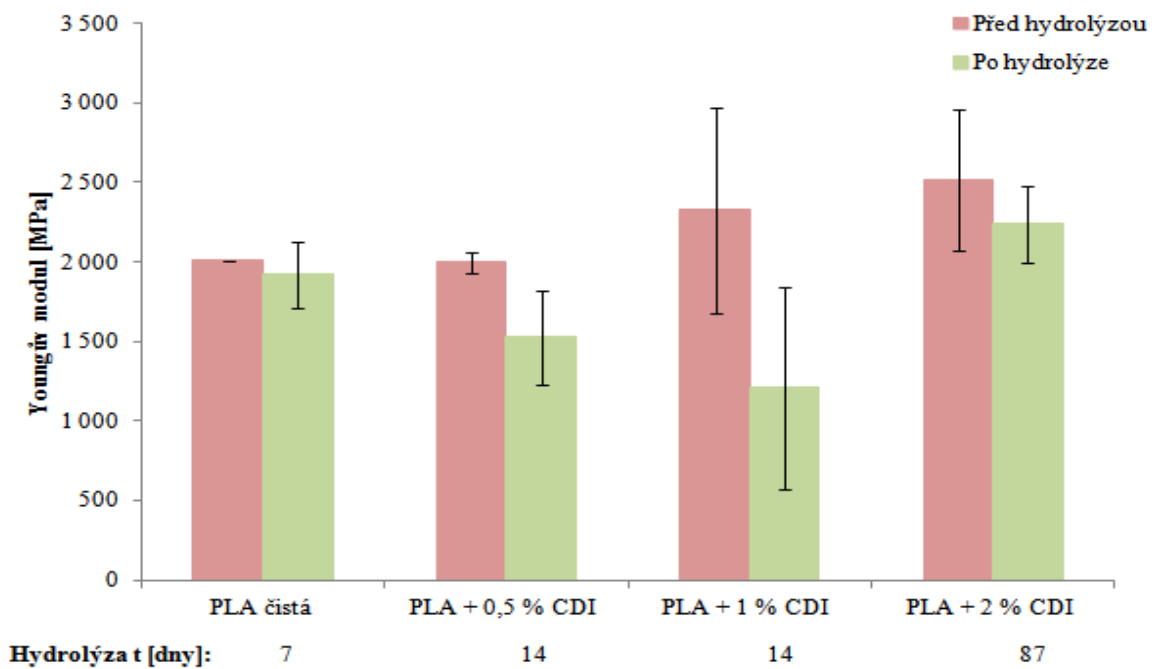
Obr. 39. Napětí při přetržení u polymerních směsí, chybové úsečky odpovídají dvojnásobku standardní odchylky ($n = 3$).



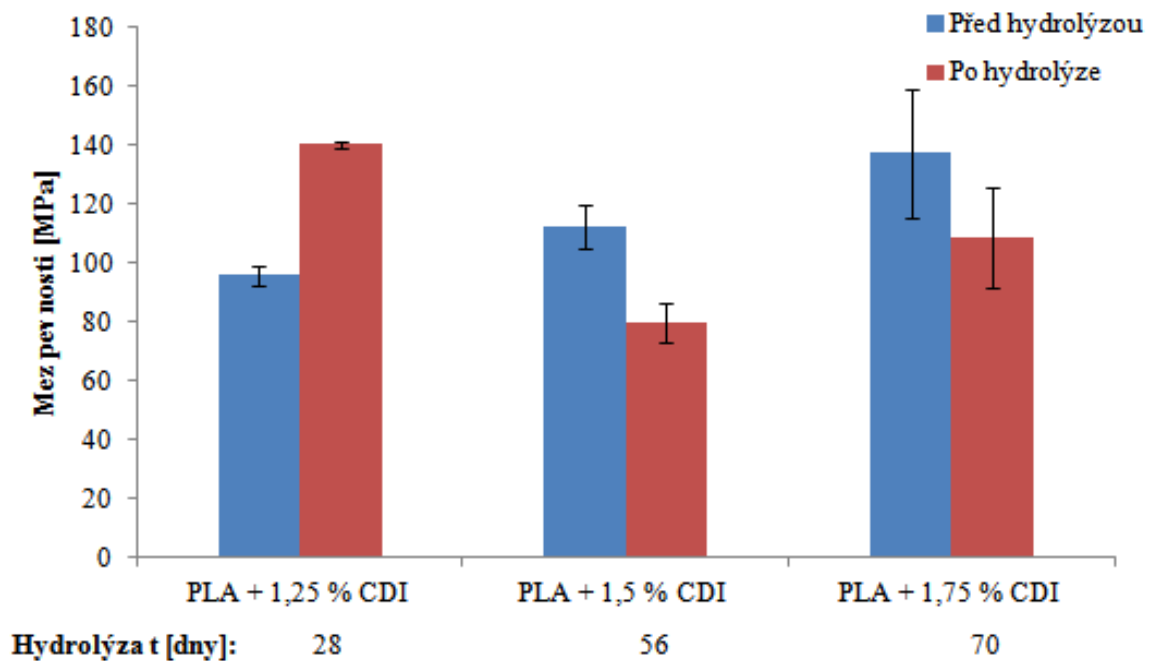
Obr. 40. Tažnost na mezi pevnosti u polymerních směsí, chybové úsečky odpovídají dvojnásobku standardní odchylky ($n = 3$).



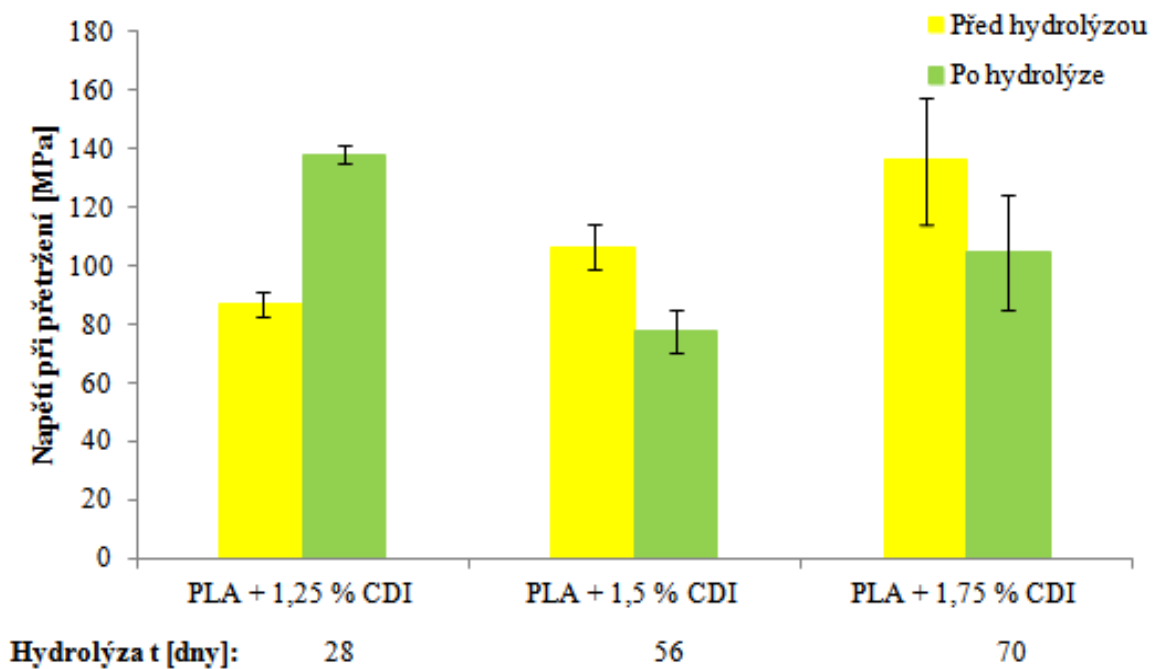
Obr. 41. Tažnost při přetržení u polymerních směsí, chybové úsečky odpovídají dvojnásobku standardní odchylky ($n = 3$).



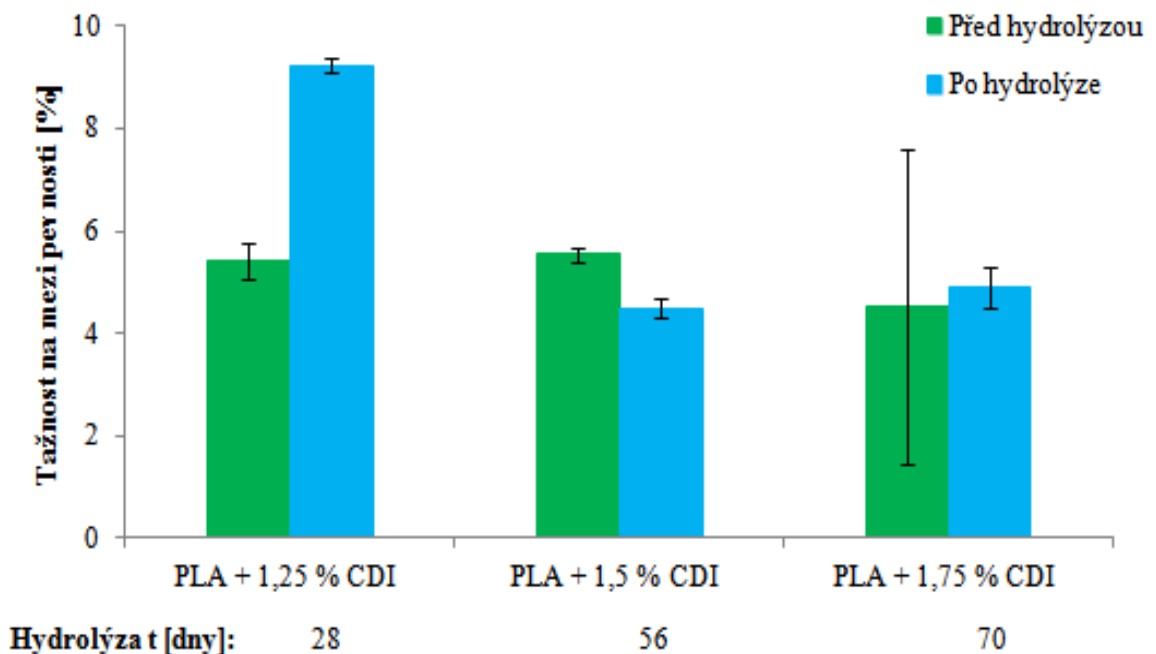
Obr. 42. Youngův modul u polymerních směsí, chybové úsečky odpovídají dvojnásobku standardní odchylky ($n = 3$).



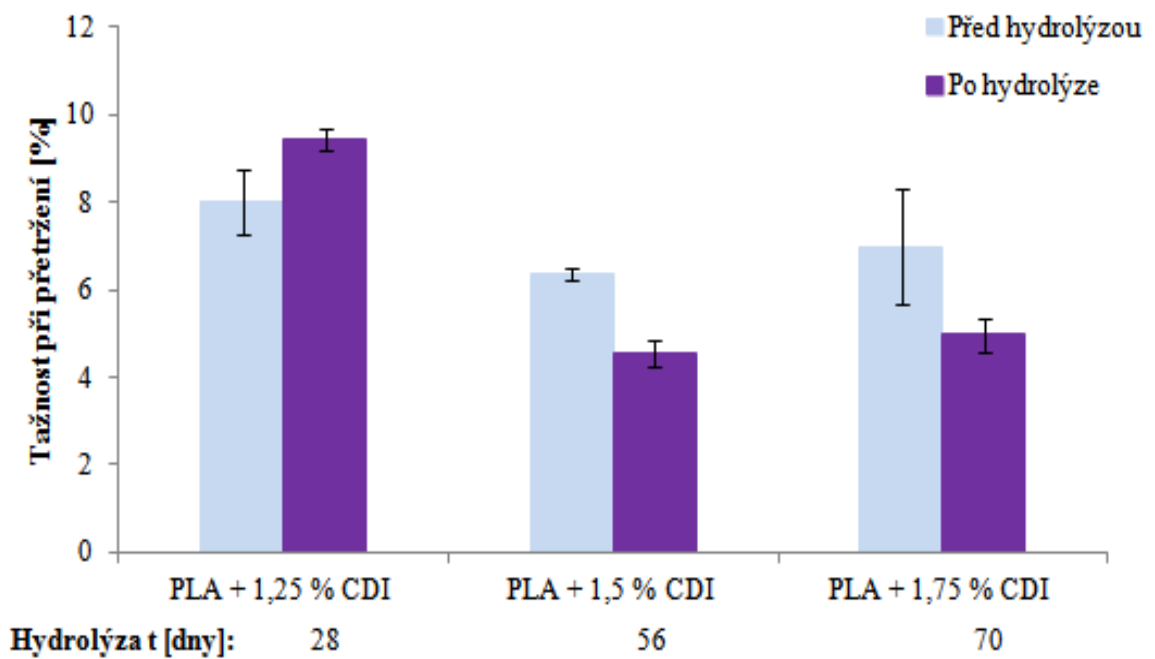
Obr. 43. Mez pevnosti u doplňkových polymerních směsí, chybové úsečky odpovídají dvojnásobku standardní odchylky ($n = 3$).



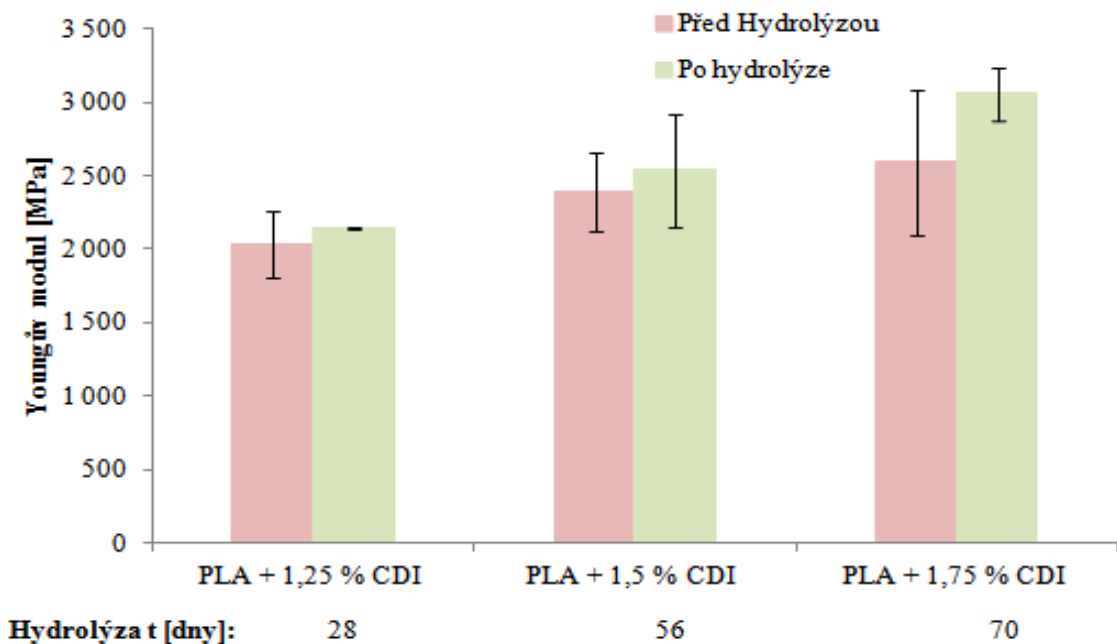
Obr. 44. Napětí při přetržení u doplňkových polymerních směsí, chybové úsečky odpovídají dvojnásobku standardní odchylky ($n = 3$).



Obr. 45. Tažnost na mezi pevnosti u doplňkových polymerních směsí, chybové úsečky odpovídají dvojnásobku standardní odchylky ($n = 3$).



Obr. 46. Tažnost při přetržení u doplňkových polymerních směsí, chybové úsečky odpovídají dvojnásobku standardní odchylky ($n = 3$).



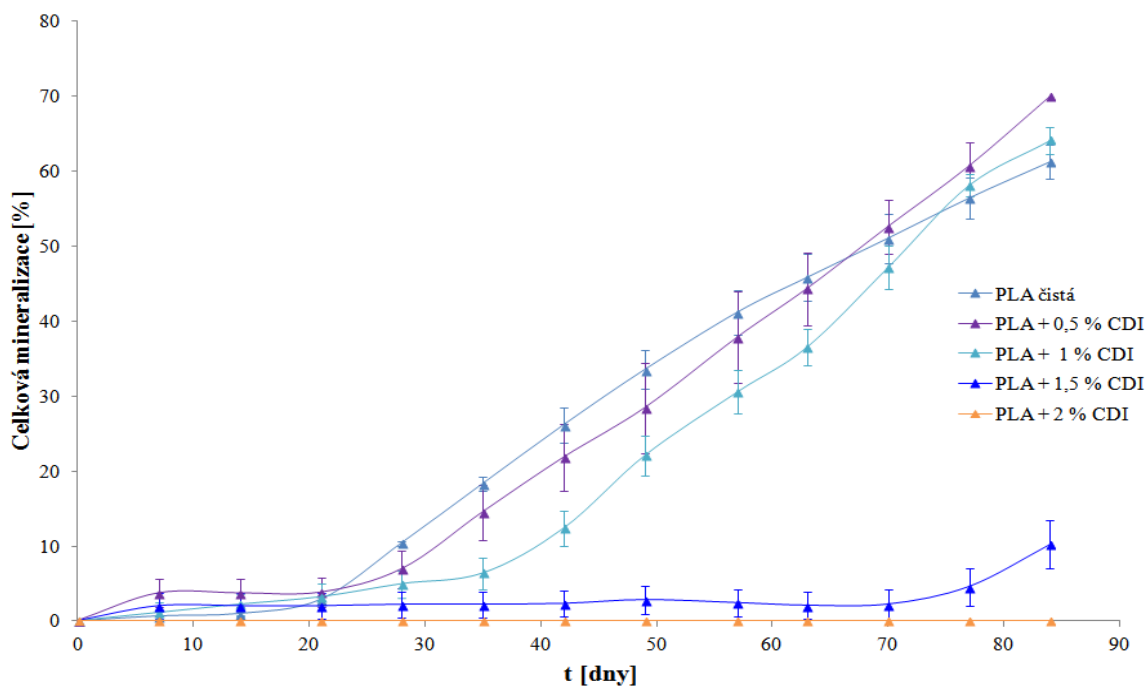
Obr. 47. Youngův modul u doplňkových polymerních směsí, chybové úsečky odpovídají dvojnásobku standardní odchylky ($n = 3$).

10 BIODEGRADACE POLYMERNÍCH SMĚSÍ NA BÁZI PLA

Připravené polymerní směsi byly podrobeny biodegradačnímu testu, který sloužil jako modelový příklad toho, jak se směsi budou rozkládat při reálných podmínkách kompostování. Jako jedna z metod jejich konečného odstranění. Na základě předchozích experimentů byly vybrány polymerní směsi o koncentraci CDI 0,5, 1, 1,5 a 2 hm. %. Získané výsledky (Obr. 48.) ukázaly velmi silný stabilizační efekt při koncentraci 2 hm. % karbodiimidu. Po dobu více než 84 dnů není u vzorku zjištěn žádný náznak mineralizace. Počátek biodegradace PLA bez příměsí je patrný již po 7 dnech a po 84 dnech dosahoval 61 % mineralizace.

Se snižující se koncentrací aditiva v polymerních směsích je efekt stabilizace méně výrazný. U polymerní směsi o koncentraci 1 hm. % CDI došlo k mineralizaci z 64 % po 84 dnech experimentu. Jako efektivní se jeví koncentrace aditiva 1,5 hm. % CDI a více, protože lagová fáze trvala 70 dnů, kdy byla hodnota mineralizace stanovena na méně než 5 %. Poté bylo možno pozorovat pozvolný nástup mineralizace této polymerní směsi.

Z obrázku (Obr. 48.) je patrné, že mineralizace polymerních směsí je retardována s vyšší koncentrací aditiva. V pozdějších fázích biodegradačního procesu (> 70 dnů) byla zaznamenána vyšší rychlost mineralizace v polymerní směsi s koncentrací 0,5 hm. % karbodiimidu. Tento jev zřejmě způsobily produkty degradace polymerní směsi PLA - CDI, zejména pak vznikající močovina. Dusík obsažený v amidových vazbách mohl sloužit jako nutrient, což zapříčinilo zvýšení rychlosti mineralizace ve srovnání s nestabilizovanou PLA.



Obr. 48. Průběh mineralizace u čisté PLA a PLA stabilizované karbodiimidem v prostředí kompostu při 58°C. Chybové úsečky odpovídají dvojnásobku standardní odchylky ($n = 3$).

Pokud porovnáme výsledky stejných vzorků abiotické hydrolýzy spolu s výsledky biodegradčních testů, dojdeme k závěru, že rychlost průběhu abiotické hydrolýzy je do jisté míry obdobná jako rychlost mineralizace testovaných vzorků. Z tohoto zjištění vyplývá, že abiotická hydrolýza je skutečně rychlost určujícím krokem celého procesu biodegradace.

ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo sledování a posuzování stabilizačního účinku karbodiimidu ve směsi s kyselinou polymléčnou. Za pomoci technik jako abiotická hydrolýza a biodegradace v prostředí kompostu byla sledována rychlost degradace. Výsledky pak byly porovnány s čistou PLA. Rovněž byl sledován mechanismus stabilizace, vliv karbodiimidu na mechanické a tepelné vlastnosti polymerních směsí.

Karbodiimid se ukázal jako účinný stabilizátor pro kyselinu polymléčnou, během abiotické hydrolýzy. Nicméně podstatný stabilizační efekt byl patrný pouze u nejvyšších koncentrací nad 1,5 hm. % CDI, u těchto koncentrací nedošlo k poklesu molekulové hmotnosti po dobu téměř 50 dnů. Anti-hydrolyzační účinek CDI byl méně výrazný pro nižší koncentrace. V případě koncentrací 0,5 hm. % a 1 hm. % CDI došlo pouze ke zpomalení hydrolýzy, resp. štěpení esterových vazeb což vedlo k prodloužení lagové fáze, ve které vznikají PLA frakce, jež jsou rozpustné ve vodě. Nižší koncentrace CDI v PLA nemají žádný prokazatelný efekt stabilizace polymerní směsi. FTIR spektra potvrdila, že stabilizační mechanismu funguje prostřednictvím vychytávání volných karboxylových kyselin a molekul vody.

Biodegradace polymerních směsí potvrdila předchozí zjištění, kdy mineralizace vzorků silně závisí na koncentraci karbodiimidu. Podstatný stabilizační efekt opět vykazovala polymerní směs v koncentraci nad 1,5 hm. %, hodnota mineralizace byla stanovena na méně než 5 % po dobu 70 dnů. V případě 2 hm. % nebyl zjištěn počátek mineralizace po stejnou dobu. U nižších koncentrací byl efekt stabilizace zanedbatelný, došlo pouze k prodloužení lagové fáze, za vzniku nízkomolekulárních fragmentů.

Molekulová hmotnost čisté kyseliny polymléčné byla v porovnání se stabilizovanou PLA podstatně nižší. Karbodiimid se v případě stabilizovaných směsí navázal do karboxylových skupin kyseliny polymléčné, kdy zabránil její tepelné degradaci již během zpracování, a také v závislosti na koncentraci oddálil nástup abiotické hydrolýzy a biodegradace v prostředí kompostu.

Analýza tepelných vlastností ukázala změny v teplotě skelného přechodu (T_g), kdy hodnota byla o přibližně 5 °C nižší než teplota při, které probíhaly degradační experimenty. Tato skutečnost usnadnila degradaci amorfní části semikrystalické polymerní směsí. Teplota tání (T_m) nabývala přibližně stejných hodnot, proto plastifikační efekt karbodiimidu byl vyloučen.

Vliv karbodiimidu na mechanické vlastnosti byl zkoumán před a po abiotické hydrolyze těsně před poklesem molekulové hmotnosti. Získané výsledky ukázaly zachování všech měřených mechanických vlastností u koncentrací nad 1,25 hm. % CDI. V případě koncentrace 1,25 hm. % CDI došlo dokonce ke zlepšení mechanických vlastností po 28 dnech hydrolyzy. Mohou za to zřejmě změny na molekulární úrovni v těchto koncentracích. U nižších koncentrací, pod 1 hm. % CDI, byly mechanické vlastnosti po hydrolyze výrazně nižší.

Závěrem lze říci, že karbodiimid se ukázal jako efektivní stabilizátor pro kyselinu polymléčnou v prostředí abiotické hydrolyzy a biodegradace v prostředí kompostu. Použití polymerní směsi PLA - CDI je vhodné pro výrobky, u kterých je vyžadována dlouhá doba životnosti.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] MASUTANI, Kazunari a Yoshiharu KIMURA. Chapter 1. PLA Synthesis. From the Monomer to the Polymer. [online]. s. 1 [cit. 2015-05-03]. DOI: 10.1039/9781782624806-00001. Dostupné z: <http://ebook.rsc.org/?DOI=10.1039/9781782624806-00001>
- [2] RUDNIK, Ewa. *Compostable polymer materials* [online]. 1st ed. Boston: Elsevier, 2008, xii, 211 p. [cit. 2015-05-03]. ISBN 00-804-5371-6. Dostupné z: http://www.sciencedirect.com.proxy.k.utb.cz/science?_ob=ArticleListURL&_method=list&_ArticleListID=-783080834&_st=13&filterType=&searchtype=a&originPage=rslt_list&_origin=&_mlktType=&md5=70c44f2d85db8cb68f63b9849237c0de
- [3] 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. 2015-05-03]. DOI: 10.1016/j.polymer.2009.06.040. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386109005412>
- [4] GARLOTTA, Donald. A Literature Review of Poly(Lactic Acid). *Journal of Polymers and the Environment* [online]. 2002, no. 2 [cit. 2015-05-03]. Dostupné z: <http://link.springer.com/article/10.1023%2FA%3A1020200822435>
- [5] AURAS, Rafael, Bruce HARTE a Susan SELKE. An Overview of Poly lactides as Packaging Materials. *Macromolecular Bioscience* [online]. 2004-09-16, vol. 4, issue 9, s. 835-864 [cit. 2015-05-03]. DOI: 10.1002/mabi.200400043. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/mabi.200400043>
- [6] AURAS, R. A., B. HARTE, S. SELKE a R. HERNANDEZ. Mechanical, Physical, and Barrier Properties of Poly(Lactide) Films. *Journal of Plastic Film and Sheeting* [online]. 2003-04-01, vol. 19, issue 2, s. 123-135 [cit. 2015-05-03]. DOI: 10.1177/8756087903039702. Dostupné z: <http://jpf.sagepub.com/cgi/doi/10.1177/8756087903039702>
- [7] 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. 2015-05-03]. DOI:

- 10.1016/j.biortech.2010.05.092. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852410009508>
- [8] BYRNE, F., P.G. WARD, D. HUGHES, J. CULLEN a D. P. DOWLING. Comparative study of the processing conditions required for PLA and PET polymers. *Proceedings of the IMF conference* [online]. 2007, č. 1 [cit. 2015-05-03]. Dostupné z: http://www.ucd.ie/mecheng/ams/news_items/Fiona%20Byrne.pdf
- [9] RASAL, Rahul M., Amol V. JANORKAR a Douglas E. HIRT. Poly(lactic acid) modifications. *Progress in Polymer Science* [online]. 2010, vol. 35, issue 3, s. 338-356 [cit. 2015-05-03]. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2009.12.003. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670009001154>
- [10] DUPONT. *Biomax® Strong 100*. 2014, 3 s. [cit. 2015-05-03]. Dostupné z: http://www.dupont.com/content/dam/dupont/products-and-services/packaging-materials-and-solutions/packaging-materials-and-solutions-landing/documents/biomax_strong_100.pdf
- [11] DUPONT. *Biomax® Thermal 300*. 2014, 5 s. [cit. 2015-05-03]. Dostupné z: http://www.dupont.com/content/dam/assets/products-and-services/packaging-materials-solutions/assets/biomax_thermal_300.pdf
- [12] ARKEMA. *Biostrength® 700*. 2013, 2 s. [cit. 2015-05-03]. Dostupné z: http://www.dupont.com/content/dam/assets/products-and-services/packaging-materials-solutions/assets/biomax_thermal_300.pdf
- [13] RHEINCHEMIE. *BioAdimide® 100*. 2014, 2 s. [cit. 2015-05-03]. Dostupné z: <https://www.rheinchemie.com/products/engineering-plastics-2/bioplastics/bioadimide?lang=en>
- [14] LIM, L.-T., R. AURAS a M. RUBINO. Processing technologies for poly(lactic acid). *Progress in Polymer Science* [online]. 2008, vol. 33, issue 8, s. 820-852 [cit. 2015-05-03]. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2008.05.004. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670008000373>
- [15] MUELLER, Rolf-Joachim. Biological degradation of synthetic polyesters—Enzymes as potential catalysts for polyester recycling. *Process Biochemistry* [online]. 2006, vol. 41, issue 10, s. 2124-2128 [cit. 2015-05-03]. DOI: 10.1016/j.procbio.2006.05.018. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359511306002200>

- [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. 2015-05-03]. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2007.12.005. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0734975008000141>
- [17] ISO 17088:2012. *Specifications for compostable plastics*. Switzerland: International Organization for Standardization, 2012 [cit. 2015-05-03]. Dostupné z: http://www.iso.org/iso/catalogue_detail.htm?csnumber=57901
- [18] GU, Ji-Dong. Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances. *International Biodeterioration* [online]. 2003, vol. 52, issue 2, s. 69-91 [cit. 2015-05-03]. DOI: 10.1016/S0964-8305(02)00177-4. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0964830502001774>
- [19] LUGAUSKAS, Albinas, Loreta LEVINSKAITE a Dalia PEČIULYTE. Micromycetes as deterioration agents of polymeric materials. *International Biodeterioration* [online]. 2003, vol. 52, issue 4, s. 233-242 [cit. 2015-05-03]. DOI: 10.1016/S0964-8305(03)00110-0. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0964830503001100>
- [20] WALLSTRÖM, S., E. STRÖMBERG a S. KARLSSON. Microbiological growth testing of polymeric materials: an evaluation of new methods. *Polymer Testing* [online]. 2005, vol. 24, issue 5, s. 557-563 [cit. 2015-05-03]. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2005.02.005. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0142941805000310>
- [21] CRISPIM, C.A. a C.C. GAYLARDE. Cyanobacteria and Biodeterioration of Cultural Heritage: A Review. *Microbial Ecology* [online]. 2005, vol. 49, issue 1, s. 1-9 [cit. 2015-05-03]. DOI: 10.1007/s00248-003-1052-5. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s00248-003-1052-5>
- [22] ZHAO, Jian-Hao, Xiao-Qing WANG, Jun ZENG, Guang YANG, Feng-Hui SHI a Qing YAN. Biodegradation of poly(butylene succinate-co-butylene adipate) by *Aspergillus versicolor*. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2005, vol. 90, issue 1, s. 173-179 [cit. 2015-05-03]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.03.006. Dostupné z:

- [23] LEJA, Katarzyna a Grażyna LEWANDOWICZ. Polymer biodegradation and biodegradable polymers - a review. *Polish J. of Environ. Stud* [online]. 2010, č. 2 [cit. 2015-05-03]. Dostupné z: <http://www.pjoes.com/pdf/19.2/255-266.pdf>
- [24] PILLA, Srikanth. *Handbook of bioplastics* [online]. Salem, Mass.: Scrivener, 2011, 588 p. [cit. 2015-05-03]. ISBN 978-047-0626-078. Dostupné z: <http://eu.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-0470626070.html>
- [25] BRIASSOULIS, D. Analysis of the mechanical and degradation performances of optimised agricultural biodegradable films. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2007, vol. 92, issue 6, s. 1115-1132 [cit. 2015-05-03]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2007.01.024. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391007000407>
- [26] SINGH, Baljit a Nisha SHARMA. Mechanistic implications of plastic degradation. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2008, vol. 93, issue 3, s. 561-584 [cit. 2015-05-03]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2007.11.008. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391007003539>
- [27] WILES, David M. a Gerald SCOTT. Polyolefins with controlled environmental degradability. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2006, vol. 91, issue 7, s. 1581-1592 [cit. 2015-05-03]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.09.010. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391005004295>
- [28] OJUMU, T. V., J. YU, B. O. SOLOMON a Guo-Qiang CHEN. English. *African Journal of Biotechnology* [online]. 2004, vol. 3, issue 1, s. 155-166 [cit. 2015-05-03]. DOI: 10.1007/978-1-4419-9240-6_11. Dostupné z: <http://www.ajol.info/index.php/ajb/article/view/14910>
- [29] AMMALA, Anne, Stuart BATEMAN, Katherine DEAN, Eustathios PETINAKIS, Parveen SANGWAN, Susan WONG, Qiang YUAN, Long YU, Colin PATRICK a K.H. LEONG. An overview of degradable and biodegradable polyolefins. *Progress in Polymer Science* [online]. 2011, vol. 36, issue 8, s. 1015-1049 [cit. 2015-05-03]. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2010.12.002. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670010001267>
- [30] DILARA, P.A. a D. BRIASSOULIS. Degradation and Stabilization of Low-density Polyethylene Films used as Greenhouse Covering Materials. *Journal of Agricultural*

- Engineering Research* [online]. 2000, vol. 76, issue 4, s. 309-321 [cit. 2015-05-03]. DOI: 10.1006/jaer.1999.0513. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021863499905139>
- [31] HUSÁROVÁ, Lucie, Silvie PEKAŘOVÁ, Petr STLOUKAL, Pavel KUCHARZCYK, Vincent VERNEY, Sophie COMMEREUC, Audrey RAMONE a Marek KOUTNY. Identification of important abiotic and biotic factors in the biodegradation of poly(l-lactic acid). *International Journal of Biological Macromolecules* [online]. 2014, vol. 71, s. 155-162 [cit. 2015-05-03]. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2014.04.050. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141813014002773>
- [32] 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. 2015-05-03]. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2008.06.064. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653508008333>
- [33] SINHA, Vijaykumar, Mayank R. PATEL a Jigar V. PATEL. Pet Waste Management by Chemical Recycling: A Review. *Journal of Polymers and the Environment* [online]. 2010, vol. 18, issue 1, s. 8-25 [cit. 2015-05-03]. DOI: 10.1007/s10924-008-0106-7. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10924-008-0106-7>
- [34] UGGERUD, Einar. Reactivity trends and stereospecificity in nucleophilic substitution reactions. *Journal of Physical Organic Chemistry* [online]. 2006, vol. 19, 8-9, s. 461-466 [cit. 2015-05-03]. DOI: 10.1002/poc.1061. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/poc.1061>
- [35] VAN NOSTRUM, Cornelus F., Theo F.J. VELDHUIS, Gert W. BOS a Wim E. HENNINK. Hydrolytic degradation of oligo(lactic acid): a kinetic and mechanistic study. *Polymer* [online]. 2004, vol. 45, issue 20, s. 6779-6787 [cit. 2015-05-03]. DOI: 10.1016/j.polymer.2004.08.001. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386104007608>
- [36] PROIKAKIS, C.S., N.J. MAMOUCZELOS, P.A. TARANTILI a A.G. ANDREOPOULOS. Swelling and hydrolytic degradation of poly(d,l-lactic acid) in aqueous solutions. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2006, vol. 91, issue 3,

- s. 614-619 [cit. 2015-05-03]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.01.060. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391005003952>
- [37] DEVILLE, Jay P. Inhibition of Hydrolytic Degradation in Ester-Based Invert Emulsion Drilling Fluids. *AADE Fluids Conference* [online]. 2010, č. 1 [cit. 2015-05-03]. Dostupné z: <http://www.aade.org/app/download/6804029904/AADE-10-DF-HO-47.pdf>.
- [38] SCHLIECKER, Gesine, Carsten SCHMIDT, Stefan FUCHS a Thomas KISSEL. Characterization of a homologous series of d,l-lactic acid oligomers; a mechanistic study on the degradation kinetics in vitro. *Biomaterials* [online]. 2003, vol. 24, issue 21, s. 3835-3844 [cit. 2015-05-03]. DOI: 10.1016/S0142-9612(03)00243-6. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0142961203002436>
- [39] CODARI, Fabio. *Poly (Lactic Acid) Polycondensation, Degradation and Nanoparticles synthesis*. Zürich, 2011. [cit. 2015-05-03]. Dostupné z: <http://e-collection.library.ethz.ch/eserv/eth:5940/eth-5940-02.pdf>. Dissertation thesis. Eidgenössische Technische Hochschule.
- [40] CODARI, F., S. LAZZARI, M. SOOS, G. STORTI, M. MORBIDELLI a D. MOSCATELLI. Kinetics of the hydrolytic degradation of poly(lactic acid). *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2012, vol. 97, issue 11, s. 2460-2466 [cit. 2015-05-03]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.06.026. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391012002510>
- [41] ANDERSON, James M. a Matthew S. SHIVE. Biodegradation and biocompatibility of PLA and PLGA microspheres. *Advanced Drug Delivery Reviews* [online]. 2012, vol. 64, s. 72-82 [cit. 2015-05-03]. DOI: 10.1016/j.addr.2012.09.004. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169409X12002645>
- [42] TSUJI, Hideto a Kimika SUMIDA. Poly(L-lactide): v. effects of storage in swelling solvents on physical properties and structure of poly(L-lactide). *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2001, vol. 79, issue 9, s. 1582-1589 [cit. 2015-05-03]. Dostupné z: [http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1097-4628\(20010228\)79:9%3C1582::AID-APP60%3E3.0.CO;2-7/abstract?deniedAccessCustomisedMessage=&userIsAuthenticated=false](http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1097-4628(20010228)79:9%3C1582::AID-APP60%3E3.0.CO;2-7/abstract?deniedAccessCustomisedMessage=&userIsAuthenticated=false)

- [43] GUPTA, A.P. a Vimal KUMAR. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – Polylactide: A critique. *European Polymer Journal* [online]. 2007, vol. 43, issue 10, s. 4053-4074 [cit. 2015-05-03]. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2007.06.045. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0014305707003850>
- [44] LI, Suming, Aurélie GIRARD, Henri GARREAU a Michel VERT. Enzymatic degradation of polylactide stereocopolymers with predominant d-lactyl contents. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2000, vol. 71, issue 1, s. 61-67 [cit. 2015-05-03]. DOI: 10.1016/s0141-3910(00)00152-x. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014139100000152X>
- [45] TSUJI, Hideto. Autocatalytic hydrolysis of amorphous-made polylactides: effects of l-lactide content, tacticity, and enantiomeric polymer blending. *Polymer* [online]. 2002, vol. 43, issue 6, s. 1789-1796 [cit. 2015-05-03]. DOI: 10.1016/s0032-3861(01)00752-2. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386101007522>
- [46] 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. 2015-05-03]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2006.03.005. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391006000905>
- [47] PASSERINI, N a D.Q.M CRAIG. An investigation into the effects of residual water on the glass transition temperature of polylactide microspheres using modulated temperature DSC. *Journal of Controlled Release* [online]. 2001, vol. 73, issue 1, s. 111-115 [cit. 2015-05-03]. DOI: 10.3403/30257999. Dostupné z: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11337064>
- [48] WANG, Ying, Jingzhe PAN, Xiaoxiao HAN, Csaba SINKA a Lifeng DING. A phenomenological model for the degradation of biodegradable polymers. *Biomaterials* [online]. 2008, vol. 29, issue 23, s. 3393-3401 [cit. 2015-05-03]. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2008.04.042. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0142961208003086>
- [49] YEW, G.H., A.M. MOHD YUSOF, Z.A. MOHD ISHAK a U.S. ISHIAKU. Water absorption and enzymatic degradation of poly(lactic acid)/rice starch composites. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2005, vol. 90, issue 3, s. 488-500 [cit.

- 2015-05-03]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.04.006. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391005001618>
- [50] SHOGREN, R.L., W.M. DOANE, D. GARLOTTA, J.W. LAWTON a J.L. WILLETT. Biodegradation of starch/polylactic acid/poly(hydroxyester-ether) composite bars in soil. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2003, vol. 79, issue 3, s. 405-411 [cit. 2015-05-03]. DOI: 10.1016/s0141-3910(02)00356-7. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391002003567>
- [51] SÖDERGÅRD, Anders a Mikael STOLT. Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition. *Progress in Polymer Science* [online]. 2002, vol. 27, issue 6, s. 1123-1163 [cit. 2015-05-03]. DOI: 10.1016/s0079-6700(02)00012-6. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670002000126>
- [52] KOUTNÝ, Marek, Tereza VÁCLAVKOVÁ, Lyda MATISOVÁ-RYCHLÁ a Jozef RYCHLÝ. Characterization of oxidation progress by chemiluminescence: A study of polyethylene with pro-oxidant additives. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2008, vol. 93, issue 8, s. 1515-1519 [cit. 2015-05-03]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2008.05.007. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391008001523>
- [53] WU, Linbo a Jiandong DING. Effects of porosity and pore size on in vitro degradation of three-dimensional porous poly(D,L-lactide-co-glycolide) scaffolds for tissue engineering. *Journal of Biomedical Materials Research Part A* [online]. 2005-12-15, 75A, issue 4, s. 767-777 [cit. 2015-05-03]. DOI: 10.1002/jbm.a.30487. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/jbm.a.30487>
- [54] HOFMANN, Dieter, Maria ENTRIALGO-CASTAÑO, Karl KRATZ a Andreas LENDLEIN. Knowledge-Based Approach towards Hydrolytic Degradation of Polymer-Based Biomaterials. *Advanced Materials* [online]. 2009-09-04, vol. 21, 32-33, s. 3237-3245 [cit. 2015-05-03]. DOI: 10.1002/adma.200802213. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.200802213>
- [55] JONG, S.J de, E.R ARIAS, D.T.S RIJKERS, C.F van NOSTRUM, J.J Kettenes-van den BOSCH, W.E HENNINK, Hideto TSUJI, Chunhui XIANG, Margaret W. FREY, Kikku FUKUSHIMA a Giovanni CAMINO. New insights into the hydrolytic degradation of poly(lactic acid): participation of the alcohol terminus. *Polymer* [online]. 2001, vol. 42, issue 7, s. 287-313 [cit. 2015-05-03]. DOI: 10.1039/9781782624806-

00287. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386100006467>
- [56] BURKERSRODA, Friederike von, Luise SCHEDL a Achim GÖPFERICH. Why degradable polymers undergo surface erosion or bulk erosion. *Biomaterials* [online]. 2002, vol. 23, issue 21, s. 4221-4231 [cit. 2015-05-03]. DOI: 10.1016/s0142-9612(02)00170-9. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142961202001709>
- [57] LYU, Suping, Randall SPARER a Darrel UNTEREKER. Analytical solutions to mathematical models of the surface and bulk erosion of solid polymers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* [online]. 2005-02-15, vol. 43, issue 4, s. 383-397 [cit. 2015-05-03]. DOI: 10.1002/polb.20340. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/polb.20340>
- [58] FUKUSHIMA, Kikku, Jose Luis FEIJOO a Ming-Chien YANG. Comparison of abiotic and biotic degradation of PDLA, PCL and partially miscible PDLA/PCL blend. *European Polymer Journal* [online]. 2013, vol. 49, issue 3, s. 706-717 [cit. 2015-05-03]. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2012.12.011. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S001430571200420X>
- [59] SACKETT, Chelsea K. a Balaji NARASIMHAN. Mathematical modeling of polymer erosion: Consequences for drug delivery. *International Journal of Pharmaceutics* [online]. 2011, vol. 418, issue 1, s. 104-114 [cit. 2015-05-03]. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2010.11.048. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378517310008975>
- [60] SIPARSKY, Georgette L., Kent J. VOORHEES a Fudu MIAO. Hydrolysis of Polylactic Acid (PLA) and Polycaprolactone (PCL) in Aqueous Acetonitrile Solutions: Autocatalysis. *Journal of environmental polymer degradation* [online]. 1998, volume 6, issue 1 [cit. 2015-05-03]. Dostupné z: <http://link.springer.com/article/10.1023/A:1022826528673>
- [61] WESTPHAL, Corinna, Clémence PERROT a Sigbritt KARLSSON. Py-GC/MS as a means to predict degree of degradation by giving microstructural changes modelled on LDPE and PLA. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2001, vol. 73, issue 2, s. 281-287 [cit. 2015-05-03]. DOI: 10.1016/s0141-3910(01)00089-1. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391001000891>

- [62] SCHEIRS, John a Timothy E LONG. *Modern polyesters: chemistry and technology of polyesters and copolyesters* [online]. Hoboken, NJ: John Wiley, 2003, 750 p. [cit. 2015-05-03]. ISBN 04-714-9856-4. Dostupné z: <http://eu.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-0471498564.html>
- [63] REN, Jie. *Biodegradable poly(lactic acid): synthesis, modification, processing and applications* [online]. New York: Springer, 2010, viii, 302 p. [cit. 2015-05-03]. ISBN 73-022-3601-1. Dostupné z: <http://link.springer.com/book/10.1007%2F978-3-642-17596-1>
- [64] HOSSEINI, Seyed Saeid, Somaye TAHERI, Ali ZADHOUSH a Arjomand MEHRABANI-ZEINABAD. Hydrolytic degradation of poly(ethylene terephthalate). *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2007-02-15, vol. 103, issue 4, s. 2304-2309 [cit. 2015-05-03]. DOI: 10.1002/app.24142. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.24142>
- [65] ULRICH, Henri. Chemistry and technology of carbodiimides. [online]. [cit. 2015-05-03]. DOI: 978-0-470-06510-5. Dostupné z: <http://eu.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-0470065109.html>
- [66] YANG, Lixin, Xuesi CHEN a Xiabin JING. Stabilization of poly(lactic acid) by polycarbodiimide. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2008, vol. 93, issue 10, s. 1923-1929 [cit. 2015-05-03]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2008.06.016. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391008002000>
- [67] KENNEMUR, Justin G. a Bruce M. NOVAK. Advances in polycarbodiimide chemistry. *Polymer* [online]. 2011, vol. 52, issue 8, s. 1693-1710 [cit. 2015-05-03]. DOI: 10.1016/j.polymer.2011.02.040. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386111001601>
- [68] ZHAO, Yin-Qiao, Song-Dong DING, You YUAN a Yu-Zhong WANG. Enhanced degradation stability of poly(p-dioxanone) under different temperature and humidity with bis-(2,6-diisopropylphenyl) carbodiimide. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2014-03-15, vol. 131, issue 6, n/a-n/a [cit. 2015-05-03]. DOI: 10.1002/app.40026. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.40026>
- [69] STLOUKAL, Petr, Alena KALEDOVA, Hannelore MATTAUSCH, Stephan LASKE, Clemens HOLZER a Marek KOUTNY. The influence of a hydrolysis-

- inhibiting additive on the degradation and biodegradation of PLA and its nanocomposites. *Polymer Testing* [online]. 2015, vol. 41, s. 124-132 [cit. 2015-05-03]. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2014.10.015. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0142941814002499>
- [70] 1,3-DIISOPROPYLCARBODIIMIDE: Hazardous Substances Databank Number:693-13-0. In: *Hazardous Substances Data Bank: Bethesda (MD): National Library of Medicine (US)* [online]. 2013 [cit. 2015-05-03]. Dostupné z:<http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/f?./temp/~P5gFLX:1>
- [71] LUIZ DE PAULA, Everton, Valdir MANO a Fabiano Vargas PEREIRA. Influence of cellulose nanowhiskers on the hydrolytic degradation behavior of poly(D,L-lactide). *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2011, vol. 96, issue 9, s. 1631-1638 [cit. 2015-05-03]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2011.06.006. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391011002102>
- [72] CICERO, John A, John R DORGAN, Steven F DEC a Daniel M KNAUSS. Phosphite stabilization effects on two-step melt-spun fibers of polylactide. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2002, vol. 78, issue 1, s. 95-105 [cit. 2015-05-03]. DOI: 10.1016/S0141-3910(02)00123-4. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391002001234>
- [73] NAJAFI, N., M.C. HEUZEY, P.J. CARREAU a Paula M. WOOD-ADAMS. Control of thermal degradation of polylactide (PLA)-clay nanocomposites using chain extenders. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2012, vol. 97, issue 4, s. 554-565 [cit. 2015-05-03]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.01.016. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391012000201>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

ATR	Technika zeslabeného úplného odrazu
CDI	Karbodiimid
CEN	Evropský výbor pro normalizaci
DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie
FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
GPC	Gelová permeační chromatografie
Hm. %	Hmotnostní procenta
INC.	Zapsaný v obchodním rejstříku (incorporated)
ISO	Mezinárodní organizace pro normalizaci
M_w	Molekulová hmotnost
MWD	Disperzita molekulové hmotnosti
PAH	Polycyklické aromatické uhlovodíky
PCDI	Polykarbodiimid
PCs	Polykarbonáty
PDLA	Kyselina poly(D-mléčná)
PDLLA	Kyselina poly(D,L-mléčná)
PET	Poly(ethylen tereftalát)
PGA	Kyselina polyglykolová
PLA	Kyselina polymléčná
PLLA	Kyselina poly(L-mléčná)
POEs	Poly(ortho estery)
PS	lystyren
SMODCH	Směrodatná odchylka
T_g	Teplota skelného přechodu

THF	Tetrahydrofuran
T_m	Teplota tání
TNPP	Tris(nonylfenyl) fosfid
UV	Ultrafialové záření
VK	Variační koeficient
δ	Parametr rozpustnosti
η	Vnitřní viskozita

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Strukturní vzorec kyseliny polymléčné [2].	15
Obr. 2. Způsoby polymerace PLA [5].	16
Obr. 3. Obecná rovnice hydrolýzy esterové funkční skupiny (R a R' jsou alkylové řetězce) [37].	23
Obr. 4. Kyselina polymléčná a rozdělení α a β esterových skupin uvnitř molekuly [40].	23
Obr. 5. Obecná rovnice hydrolýzy esterové funkční skupiny v kyselém prostředí [37].	24
Obr. 6. Hydrolýza kyseliny polymléčné v kyselém prostředí [32].	24
Obr. 7. Obecná rovnice hydrolýzy esterové funkční skupiny v zásaditém prostředí [37].	25
Obr. 8. Hydrolýza kyseliny polymléčné v zásaditém prostředí [32].	26
Obr. 9. Průběh změn v polymerní matici v závislosti na typu degradačního mechanismu [56].	29
Obr. 10. Kritická tloušťka pro různé druhy polymerů, při které bude probíhat pouze povrchové rozrušení polymeru [59].	31
Obr. 11. Schematický model homogenní, objemové eroze [20].	32
Obr. 12. Proces rozrušování polymeru, mezi které patří degradace, rozpouštění a difuze [59].	33
Obr. 13. Schematická rovnice autokatalytického jevu [60].	34
Obr. 14. Chemická struktura bis(2,6-diizopropylfenyl) karbodiimidu [68].	37
Obr. 15. Reakce karbodiimidu s karboxylovou skupinou [69].	38
Obr. 16. Reakce karbodiimidu s vodou [69].	38
Obr. 17. Reakce mezi karbodiimidovou funkční skupinou a kyselinou L-mléčnou, za tvorby nestabilního meziprojektu [66].	39
Obr. 18. Kondenzace dvou molekul kyseliny L-mléčné s karbodiimidovou skupinou [66].	39
Obr. 19. Schematické znázornění přípravy polymerních filmů	48
Obr. 20. Testované zkušební těleso a popis jeho rozměrů	55
Obr. 21. Kontaktní úhel testovaných materiálů. Chybové úsečky odpovídají dvojnásobku standardní odchylky ($n = 3$).	59

Obr. 22. Průběh abiotické hydrolýzy u vzorků ve fosfátovém pufru (pH = 7) při teplotě 58 °C. Chybové úsečky odpovídají dvojnásobku standardní odchylky (n = 3).	60
Obr. 23. Změny molekulové hmotnosti u čistého PLA a u vzorků na bázi PLA během abiotické hydrolýzy.	61
Obr. 24. Vývoj disperze molekulové hmotnosti čisté PLA a vzorků na bázi PLA během abiotické hydrolýzy.	62
Obr. 25. FTIR - ATR spektrum PLA fólií stabilizovaných 2 hm. % CDI.....	63
Obr. 26. FTIR - ATR spektrum PLA fólií stabilizovaných 1 hm. % CDI.....	64
Obr. 27. FTIR - ATR spektrum PLA fólií stabilizovaných 0,5 hm. % CDI.....	64
Obr. 28. FTIR - ATR spektrum PLA fólií stabilizovaných 0,25 hm. % CDI.....	65
Obr. 29. FTIR-ATR spektrum PLA fólií stabilizovaných 0,125 hm. % CDI.....	65
Obr. 30. FTIR - ATR spektrum nestabilizovaných PLA fólií.	66
Obr. 31. Kontaktní úhel doplňkových testovaných materiálů. Chybové úsečky odpovídají dvojnásobku standardní odchylky (n = 3).	69
Obr. 32. Průběh abiotické hydrolýzy u doplňkových vzorků ve fosfátovém pufru (pH = 7) při teplotě 58 °C. Chybové úsečky odpovídají dvojnásobku standardní odchylky (n = 3).	70
Obr. 33. Změny molekulové hmotnosti u doplňkových vzorků na bázi PLA během abiotické hydrolýzy.	71
Obr. 34. Vývoj disperze molekulové hmotnosti doplňkových vzorků na bázi PLA během abiotické hydrolýzy.	72
Obr. 35. FTIR - ATR spektrum PLA fólií stabilizovaných 1,25 hm. % CDI.....	73
Obr. 36. FTIR - ATR spektrum PLA fólií stabilizovaných 1,5 hm. % CDI.....	74
Obr. 37. FTIR - ATR spektrum PLA fólií stabilizovaných 1,75 hm. % CDI.....	74
Obr. 38. Mez pevnosti u polymerních směsí, chybové úsečky odpovídají dvojnásobku standardní odchylky (n = 3).	77
Obr. 39. Napětí při přetržení u polymerních směsí, chybové úsečky odpovídají dvojnásobku standardní odchylky (n = 3).	77
Obr. 40. Tažnost na mezi pevnosti u polymerních směsí, chybové úsečky odpovídají dvojnásobku standardní odchylky (n = 3).	78
Obr. 41. Tažnost při přetržení u polymerních směsí, chybové úsečky odpovídají dvojnásobku standardní odchylky (n = 3).	78

- Obr. 42. Youngův modul u polymerních směsí, chybové úsečky odpovídají dvojnásobku standardní odchylky ($n = 3$). 79
- Obr. 43. Mez pevnosti u doplňkových polymerních směsí, chybové úsečky odpovídají dvojnásobku standardní odchylky ($n = 3$). 79
- Obr. 44. Napětí při přetržení u doplňkových polymerních směsí, chybové úsečky odpovídají dvojnásobku standardní odchylky ($n = 3$). 80
- Obr. 45. Tažnost na mezi pevnosti u doplňkových polymerních směsí, chybové úsečky odpovídají dvojnásobku standardní odchylky ($n = 3$). 80
- Obr. 46. Tažnost při přetržení u doplňkových polymerních směsí, chybové úsečky odpovídají dvojnásobku standardní odchylky ($n = 3$). 81
- Obr. 47. Youngův modul u doplňkových polymerních směsí, chybové úsečky odpovídají dvojnásobku standardní odchylky ($n = 3$). 81
- Obr. 48. Průběh mineralizace u čisté PLA a PLA stabilizované karbodiimidem v prostředí kompostu při 58°C. Chybové úsečky odpovídají dvojnásobku standardní odchylky ($n = 3$). 83

SEZNAM TABULEK

Tab. 1. Vybrané parametry pro PLA a PET [8].....	17
Tab. 2. Předpokládaný typ degradačního mechanismu u různých polymerů [57].....	30
Tab. 3. Nejrozšířenější zástupci karbodiimidů [65].....	36
Tab. 4. Přehled oligomerních karbodiimidů [65].	37
Tab. 5. Připravené polymerní směsi.	49
Tab. 6. Rozměry zkušebního tělesa.	56
Tab. 7. Vybrané vlastnosti PLA směsí před zahájením experimentů.	58
Tab. 8. Tepelné vlastnosti vybraných vzorků před a během hydrolýzy.	67
Tab. 9. Vybrané vlastnosti doplňkových PLA směsí před zahájením experimentů.	68
Tab. 10. Tepelné vlastnosti doplňkových vzorků před a během hydrolýzy.	75

SEZNAM PŘÍLOH

- P I První příloha. Tahové zkoušky polymerních směsí
- P II Druhá příloha. Veškerá naměřená data

PŘÍLOHA P I: TAHOVÉ ZKOUŠKY

Stav vzorku:

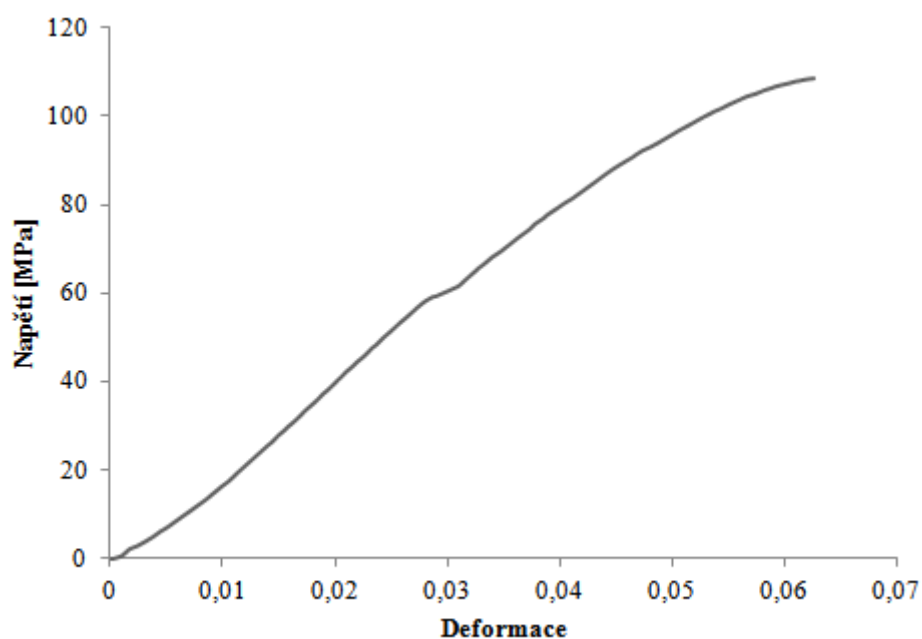
Všechny testované vzorky byly sušeny v exsikátoru při laboratorní teplotě po dobu 24 hodin. Tahové zkoušky byly provedeny za suchého stavu.

Tab. I. Charakterizace zkoušky.

Vzorek	Čistá kyselina polymléčná před hydrolyzou
Rychlost zkoušky	5 mm·min ⁻¹
Snímač síly	10 kg
Délka vzorku	15 mm

Tab. II. Tahové vlastnosti čisté kyseliny polymléčné (PLA 2002D) před hydrolyzou.

Zkouška č.	Mez pevnosti [MPa]	Napětí při přetržení [MPa]	Tažnost na mezi pevnosti [%]	Tažnost při přetržení [%]	Youngův modul [MPa]
1	123,10	102,62	5,69	6,39	2006,78
2	109,42	101,50	6,58	8,37	2011,18
3	119,45	108,57	5,09	5,94	1981,76
Průměr	117,32	104,23	5,79	6,90	1999,90
SMODCH	5,78	3,10	0,61	1,05	12,95
VK [%]	4,93	2,98	10,55	15,27	0,65



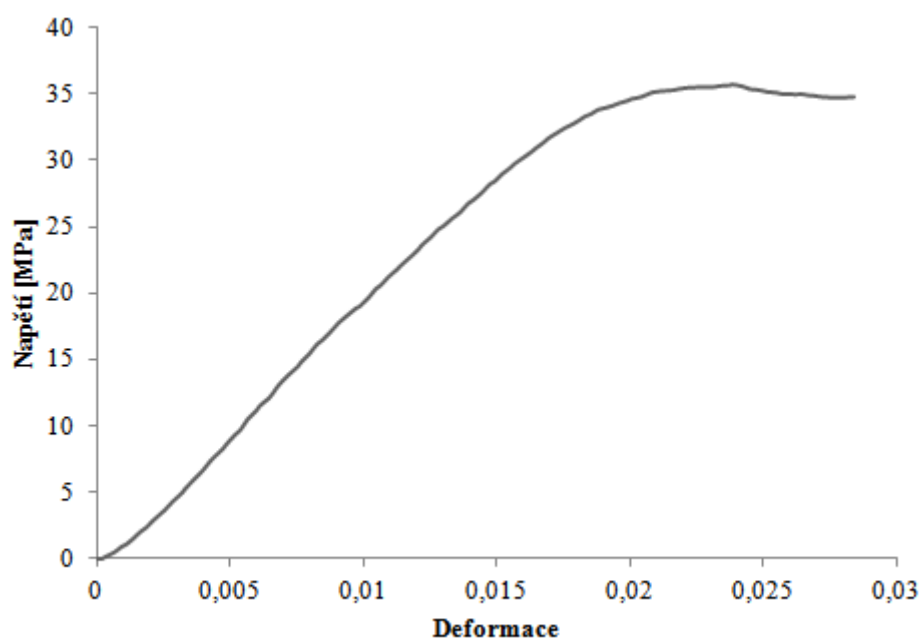
Obr. I. Charakteristická tahová křivka kyseliny polymléčné před hydrolyzou.

Tab. III. Charakterizace zkoušky.

Vzorek	Čistá kyselina polymléčná po hydrolyze
Rychlost zkoušky	5 mm·min ⁻¹
Snímač síly	10 kg
Délka vzorku	15 mm

Tab. IV. Tahové vlastnosti čisté kyseliny polymléčné (PLA 2002D) po hydrolyze.

Zkouška č.	Mez pevnosti [MPa]	Napětí při přetržení [MPa]	Tažnost na mezi pevnosti [%]	Tažnost při přetržení [%]	Youngův modul [MPa]
1	23,15	23,15	1,78	1,78	1911,94
2	35,67	34,74	2,38	2,84	2175,59
3	8,35	8,35	0,69	0,69	1674,08
Průměr	22,40	22,09	1,62	1,77	1920,54
SMODCH	11,17	10,80	0,70	0,88	204,83
VK [%]	49,87	48,91	43,26	49,49	10,67



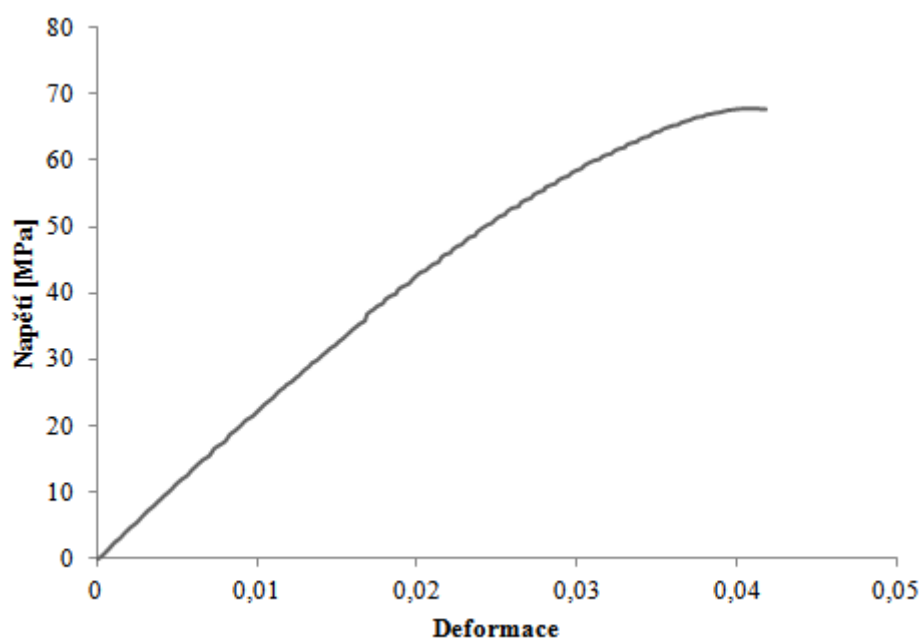
Obr. II. Charakteristická tahová křivka kyseliny polylactické po hydrolyze.

Tab. V. Charakterizace zkoušky.

Vzorek	Polymerní směs - PLA + 0,5 % CDI před hydrolyzou
Rychlost zkoušky	5 mm·min ⁻¹
Snímač síly	10 kg
Délka vzorku	15 mm

Tab. VI. Tahové vlastnosti polymerní směsi - PLA + 0,5 % CDI před hydrolyzou.

Zkouška č.	Mez pevnosti [MPa]	Napětí při přetržení [MPa]	Tažnost na mezi pevnosti [%]	Tažnost při přetržení [%]	Youngův modul [MPa]
1	67,90	63,29	4,113	4,873	2092,01
2	68,47	62,75	5,207	8,047	1938,54
3	73,67	69,30	5,187	6,407	1962,88
Průměr	70,02	65,12	4,84	6,44	1997,82
SMODCH	2,60	2,97	0,51	1,30	67,35
VK [%]	3,71	4,56	10,57	20,12	3,37



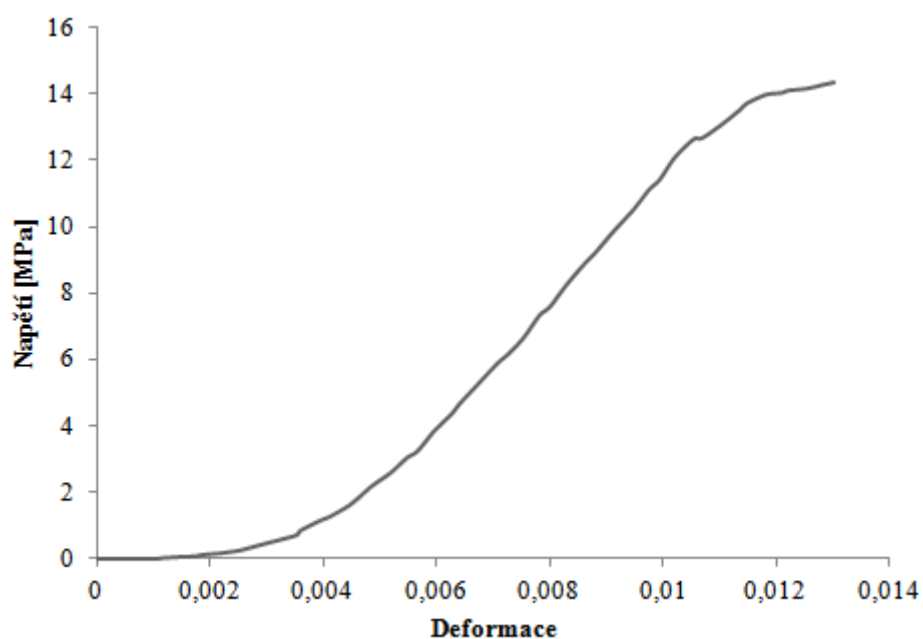
Obr. III. Charakteristická tahová křivka polym. směsi PLA + 0,5 % CDI před hydrolyzou.

Tab. VII. Charakterizace zkoušky.

Vzorek	Polymerní směs - PLA + 0,5 % CDI po hydrolyze
Rychlost zkoušky	5 mm·min ⁻¹
Snímač síly	10 kg
Délka vzorku	15 mm

Tab. VIII. Tahové vlastnosti polymerní směsi - PLA + 0,5 % CDI po hydrolyze.

Zkouška č.	Mez pevnosti [MPa]	Napětí při přetržení [MPa]	Tažnost na mezi pevnosti [%]	Tažnost při přetržení [%]	Youngův modul [MPa]
1	13,45	13,45	1,46	1,46	1226,74
2	14,78	14,78	1,32	1,32	1923,91
3	20,44	20,44	2,56	2,56	1427,70
Průměr	16,23	16,23	1,78	1,78	1526,12
SMODCH	3,03	3,03	0,56	0,56	293,00
VK [%]	18,69	18,69	31,15	31,15	19,20



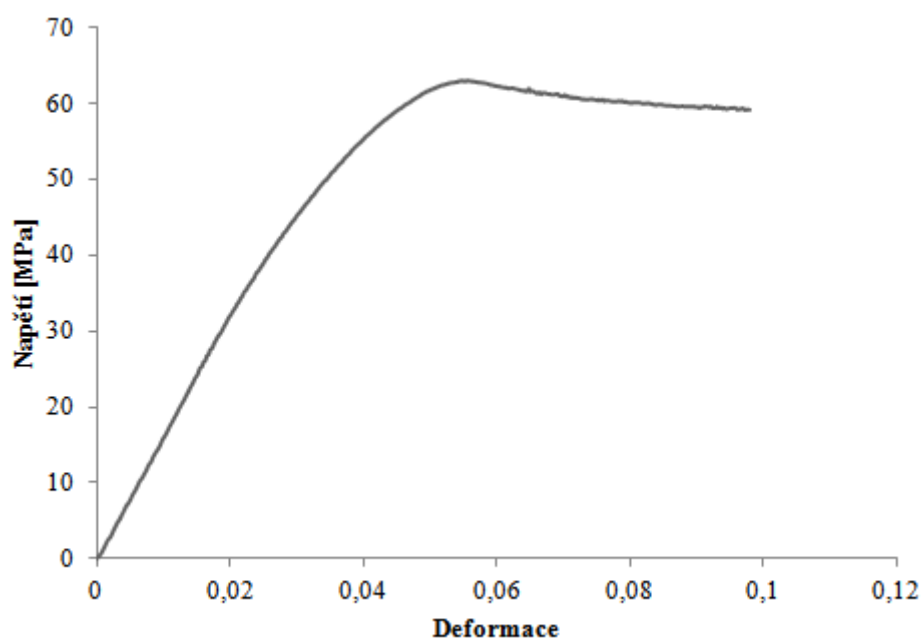
Obr. IV. Charakteristická tahová křivka polym. směsi PLA + 0,5 % CDI po hydrolyze.

Tab. IX. Charakterizace zkoušky.

Vzorek	Polymerní směs - PLA + 1 % CDI před hydrolyzou
Rychlost zkoušky	5 mm·min ⁻¹
Snímač síly	10 kg
Délka vzorku	15 mm

Tab. X. Tahové vlastnosti polymerní směsi - PLA + 1 % CDI před hydrolyzou.

Zkouška č.	Mez pevnosti [MPa]	Napětí při přetržení [MPa]	Tažnost na mezi pevnosti [%]	Tažnost při přetržení [%]	Youngův modul [MPa]
1	62,92	59,02	5,56	9,82	1648,36
2	74,42	66,97	4,94	10,647	2125,14
3	128,29	112,12	5,38	7,067	3202,11
Průměr	88,55	79,37	5,30	9,18	2325,21
SMODCH	28,50	23,38	0,26	1,53	649,90
VK [%]	32,18	29,46	4,90	16,67	27,95



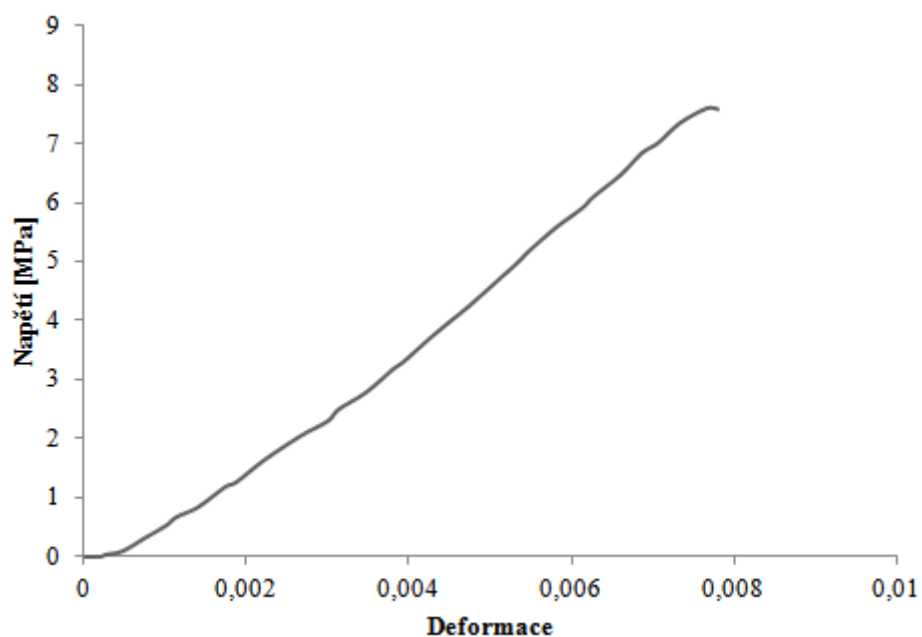
Obr. V. Charakteristická tahová křivka polym. směsi PLA + 1 % CDI před hydrolyzou.

Tab. XI. Charakterizace zkoušky.

Vzorek	Polymerní směs - PLA + 1 % CDI po hydrolyze
Rychlost zkoušky	5 mm·min ⁻¹
Snímač síly	10 kg
Délka vzorku	15 mm

Tab. XII. Tahové vlastnosti polymerní směsi - PLA + 1 % CDI po hydrolyze.

Zkouška č.	Mez pevnosti [MPa]	Napětí při přetržení [MPa]	Tažnost na mezi pevnosti [%]	Tažnost při přetržení [%]	Youngův modul [MPa]
1	6,88	6,73	1,23	1,60	462,69
2	7,61	7,59	0,77	0,78	1143,07
3	12,30	12,30	0,87	0,87	2013,82
Průměr	8,93	8,87	0,96	1,08	1206,53
SMODCH	2,40	2,45	0,20	0,37	634,83
VK [%]	26,90	27,59	20,96	33,98	52,62



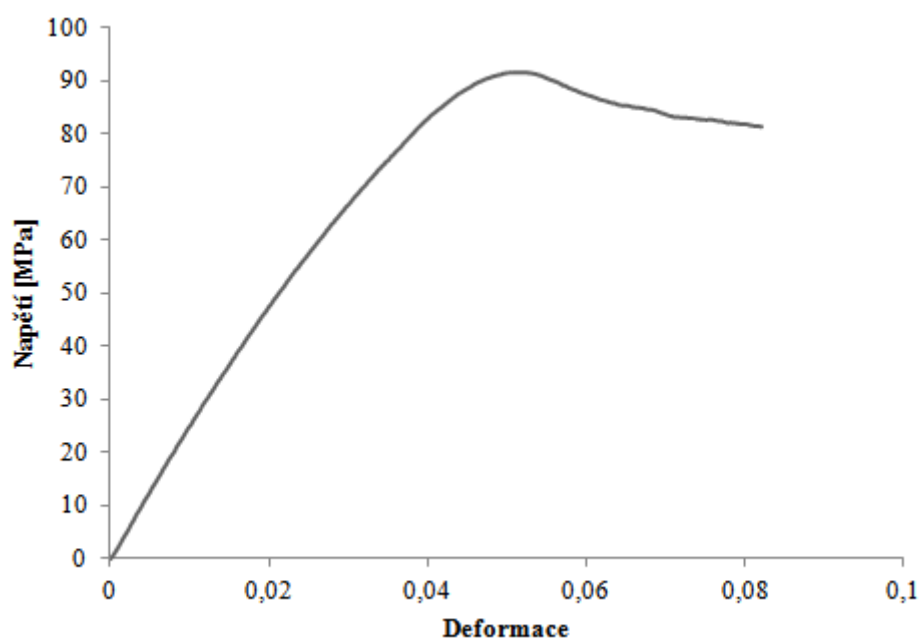
Obr. VI. Charakteristická tahová křivka polym. směsi PLA + 1 % CDI po hydrolyze.

Tab. XIII. Charakterizace zkoušky.

Vzorek	Polymerní směs - PLA + 1,25 % CDI před hydrolyzou
Rychlost zkoušky	5 mm·min ⁻¹
Snímač síly	10 kg
Délka vzorku	15 mm

Tab. XIV. Tahové vlastnosti polymerní směsi - PLA + 1,25 % CDI před hydrolyzou.

Zkouška č.	Mez pevnosti [MPa]	Napětí při přetržení [MPa]	Tažnost na mezi pevnosti [%]	Tažnost při přetržení [%]	Youngův modul [MPa]
1	100,08	91,10	5,21	7,04	2019,21
2	91,42	81,23	5,15	8,22	2322,56
3	95,87	88,83	5,93	8,77	1757,52
Průměr	95,79	87,05	5,43	8,01	2033,09
SMODCH	3,53	4,22	0,35	0,72	230,89
VK [%]	3,69	4,85	6,53	9,00	11,36



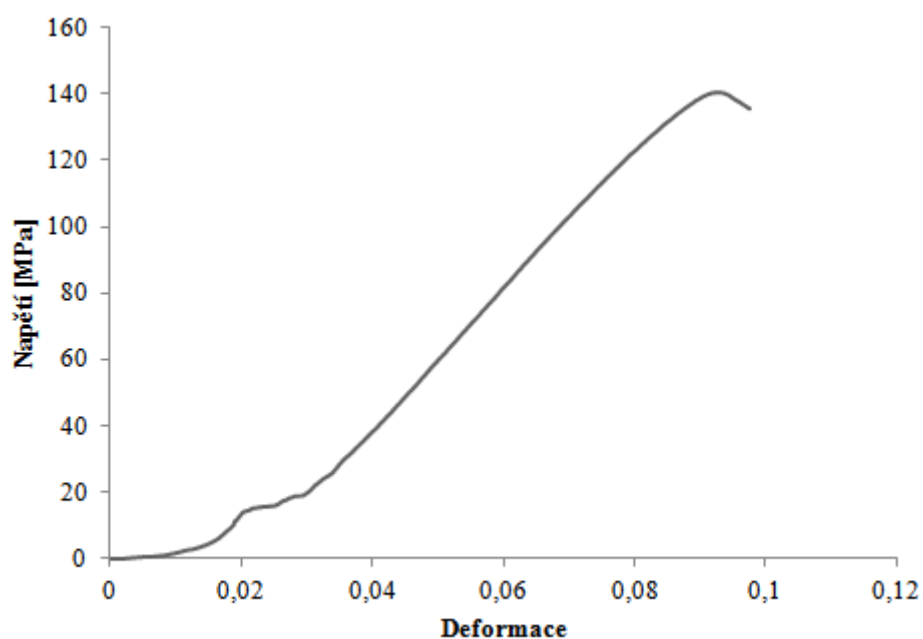
Obr. VII. Charakteristická tahová křivka polym. směsi PLA + 1,25 % CDI před hydrolyzou.

Tab. XV. Charakterizace zkoušky.

Vzorek	Polymerní směs - PLA + 1,25 % CDI po hydrolyze
Rychlost zkoušky	5 mm·min ⁻¹
Snímač síly	10 kg
Délka vzorku	15 mm

Tab. XVI. Tahové vlastnosti polymerní směsi - PLA + 1,25 % CDI po hydrolyze.

Zkouška č.	Mez pevnosti [MPa]	Napětí při přetržení [MPa]	Tažnost na mezi pevnosti [%]	Tažnost při přetržení [%]	Youngův modul [MPa]
1	140,18	134,75	9,28	9,79	2150,08
2	138,55	137,85	9,03	9,16	2131,82
3	141,85	141,85	9,35	9,35	2154,61
Průměr	140,19	138,15	9,22	9,43	2145,50
SMODCH	1,35	2,91	0,14	0,26	9,85
VK [%]	0,96	2,10	1,48	2,78	0,46



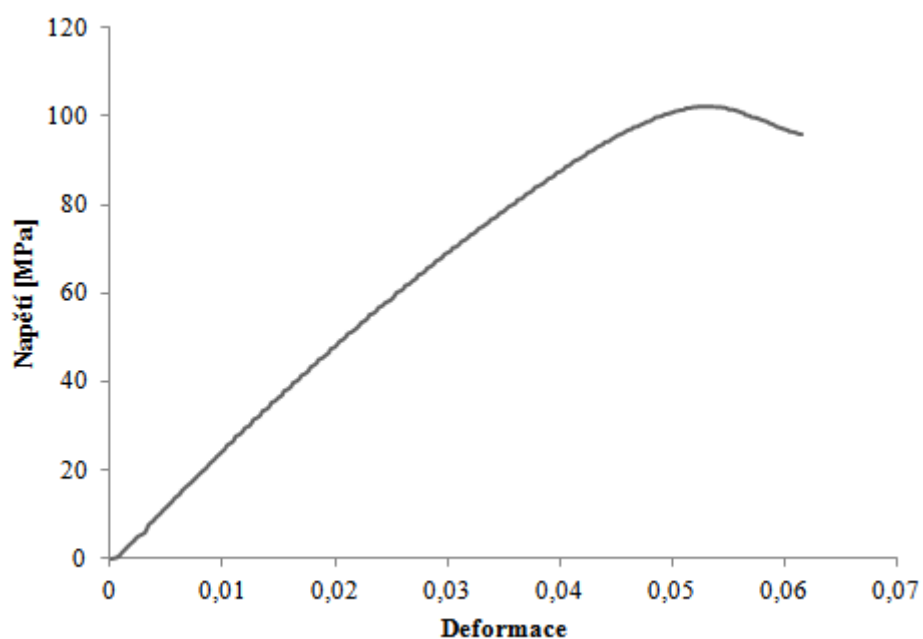
Obr. VIII. Charakteristická tahová křivka polym. směsi PLA + 1,25 % CDI po hydrolyze.

Tab. XVII. Charakterizace zkoušky.

Vzorek	Polymerní směs - PLA + 1,5 % CDI před hydrolyzou
Rychlost zkoušky	5 mm·min ⁻¹
Snímač síly	10 kg
Délka vzorku	15 mm

Tab. XVIII. Tahové vlastnosti polymerní směsi - PLA + 1,5 % CDI před hydrolyzou.

Zkouška č.	Mez pevnosti [MPa]	Napětí při přetržení [MPa]	Tažnost na mezi pevnosti [%]	Tažnost při přetržení [%]	Youngův modul [MPa]
1	102,02	95,45	5,31	6,16	2372,04
2	117,47	112,00	5,61	6,54	2721,50
3	118,10	112,25	5,67	6,37	2071,24
Průměr	112,53	106,57	5,53	6,36	2388,26
SMODCH	7,44	7,86	0,16	0,16	265,71
VK [%]	6,61	7,38	2,83	2,45	11,13



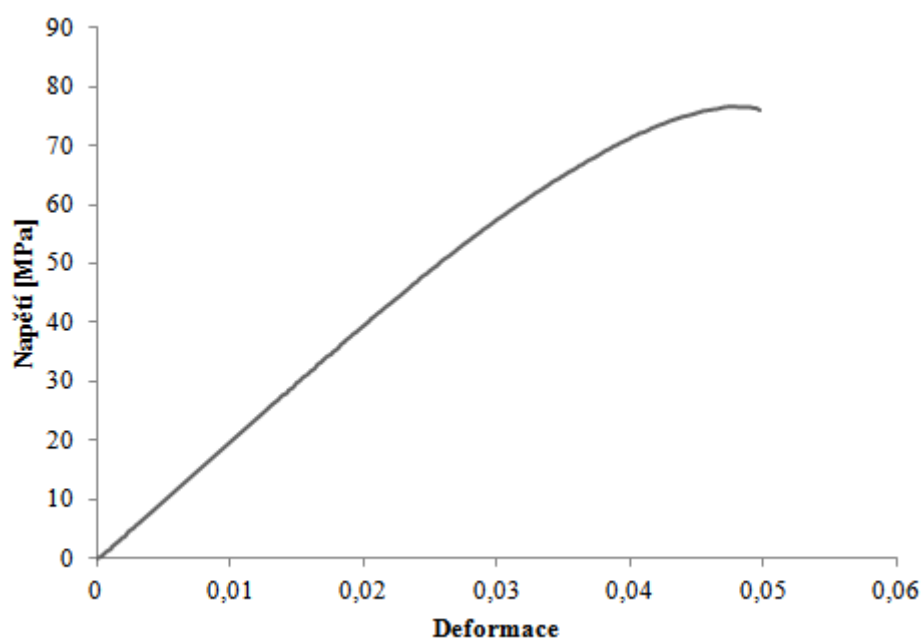
Obr. IX. Charakteristická tahová křivka polym. směsi PLA + 1,5 % CDI před hydrolyzou.

Tab. XIX. Charakterizace zkoušky.

Vzorek	Polymerní směs - PLA + 1,5 % CDI po hydrolyze
Rychlost zkoušky	5 mm·min ⁻¹
Snímač síly	10 kg
Délka vzorku	15 mm

Tab. XX. Tahové vlastnosti polymerní směsi - PLA + CDI 1,5 % po hydrolyze.

Zkouška č.	Mez pevnosti [MPa]	Napětí při přetržení [MPa]	Tažnost na mezi pevnosti [%]	Tažnost při přetržení [%]	Youngův modul [MPa]
1	76,60	76,00	4,76	4,97	1997,01
2	74,15	70,13	4,47	4,34	2808,85
3	88,63	87,70	4,26	4,34	2808,85
Průměr	79,79	77,94	4,50	4,55	2538,24
SMODCH	6,33	7,31	0,20	0,30	382,71
VK [%]	7,93	9,37	4,55	6,56	15,08



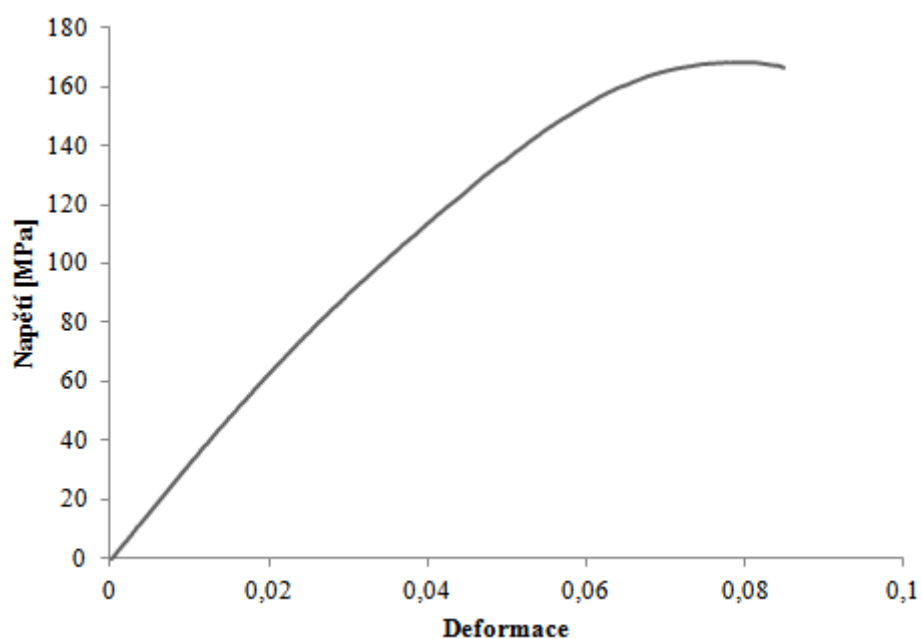
Obr. X. Charakteristická tahová křivka polym. směsi PLA + 1,5 % CDI po hydrolýze.

Tab. XXI. Charakterizace zkoušky.

Vzorek	Polymerní směs - PLA + CDI 1,75 % před hydrolýzou
Rychlost zkoušky	5 mm·min ⁻¹
Snímač síly	10 kg
Délka vzorku	15 mm

Tab. XXII. Tahové vlastnosti polymerní směsi - PLA + 1,75 % CDI před hydrolýzou.

Zkouška č.	Mez pevnosti [MPa]	Napětí při přetržení [MPa]	Tažnost na mezi pevnosti [%]	Tažnost při přetržení [%]	Youngův modul [MPa]
1	123,70	122,87	0,52	7,25	1901,16
2	119,70	118,65	5,11	5,23	2843,94
3	168,17	166,37	7,97	8,49	3032,37
Průměr	137,19	135,97	4,54	6,99	2592,49
SMODCH	21,97	21,57	3,07	1,34	494,86
VK [%]	16,01	15,86	67,69	19,21	19,09



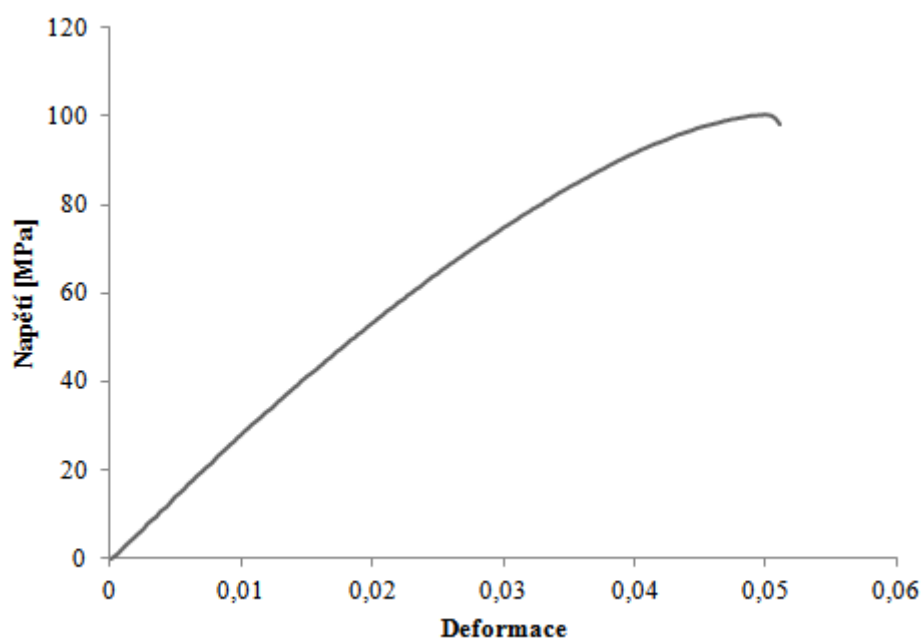
Obr. XI. Charakteristická tahová křivka polym. směsi PLA + 1,75 % CDI před hydrolyzou.

Tab. XXIII. Charakterizace zkoušky.

Vzorek	Polymerní směs - PLA + 1,75 % CDI po hydrolyze
Rychlost zkoušky	5 mm·min ⁻¹
Snímač síly	10 kg
Délka vzorku	15 mm

Tab. XXIV. Tahové vlastnosti polymerní směsi - PLA + 1,75 % CDI po hydrolyze.

Zkouška č.	Mez pevnosti [MPa]	Napětí při přetržení [MPa]	Tažnost na mezi pevnosti [%]	Tažnost při přetržení [%]	Youngův modul [MPa]
1	93,58	93,10	4,35	4,45	2996,29
2	132,75	132,60	5,35	5,37	3301,99
3	100,35	89,13	4,99	5,12	2878,72
Průměr	108,89	104,94	4,90	4,98	3059,00
SMODCH	17,10	19,62	0,41	0,39	178,40
VK [%]	15,70	18,70	8,40	7,81	5,83



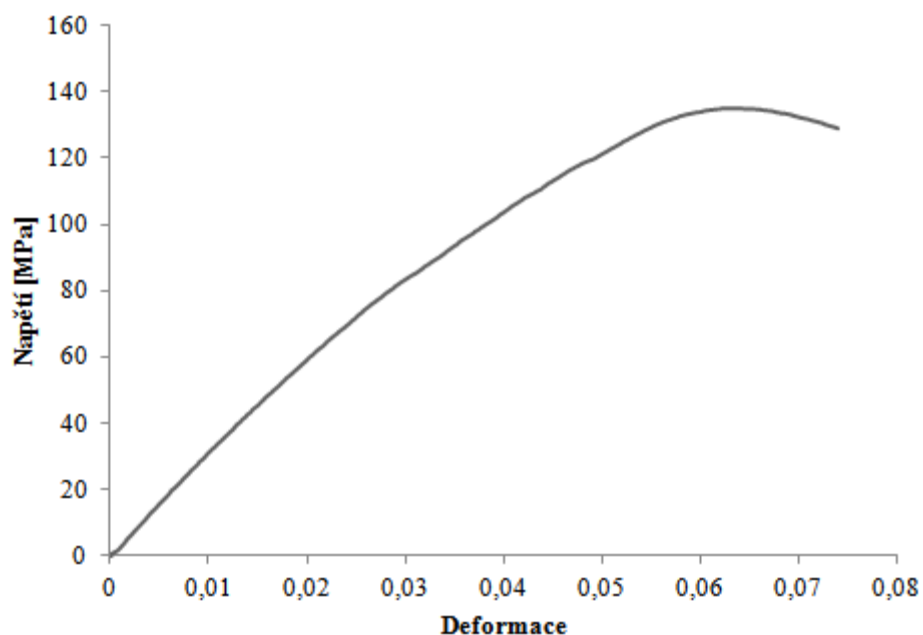
Obr. XII. Charakteristická tahová křivka polym. směsi PLA + 1,75 % CDI po hydrolyze.

Tab. XXV. Charakterizace zkoušky.

Vzorek	Polymerní směs - PLA + 2 % CDI před hydrolyzou
Rychlost zkoušky	5 mm·min ⁻¹
Snímač síly	10 kg
Délka vzorku	15 mm

Tab. XXVI. Tahové vlastnosti polymerní směsi - PLA + 2 % CDI před hydrolyzou.

Zkouška č.	Mez pevnosti [MPa]	Napětí při přetržení [MPa]	Tažnost na mezi pevnosti [%]	Tažnost při přetržení [%]	Youngův modul [MPa]
1	135,18	129,08	6,36	7,39	2855,33
2	122,40	112,28	5,11	5,69	2795,42
3	111,13	100,93	7,18	9,93	1894,62
Průměr	122,90	114,09	6,22	7,67	2515,12
SMODCH	9,82	11,56	0,85	1,74	439,44
VK [%]	7,99	10,14	13,71	22,74	17,47



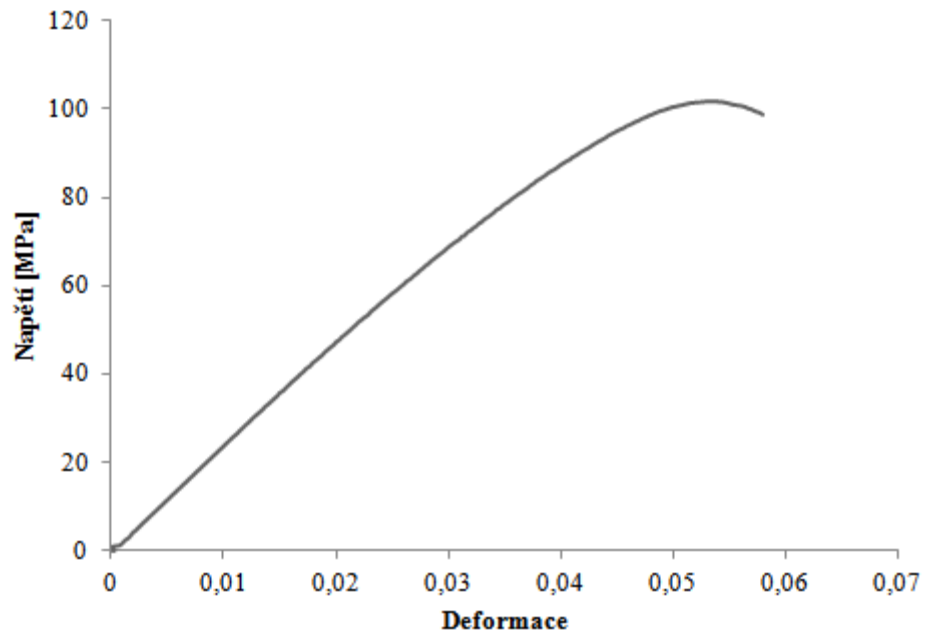
Obr. XIII. Tahové vlastnosti polymerní směsi - PLA + 2 % CDI před hydrolyzou.

Tab. XXVII. Charakterizace zkoušky.

Vzorek	Polymerní směs - PLA + 2 % CDI po hydrolyze
Rychlost zkoušky	5 mm·min ⁻¹
Snímač síly	10 kg
Délka vzorku	15 mm

Tab. XXVIII. Tahové vlastnosti polymerní směsi - PLA + 2 % CDI po hydrolyze.

Zkouška č.	Mez pevnosti [MPa]	Napětí při přetržení [MPa]	Tažnost na mezi pevnosti [%]	Tažnost při přetržení [%]	Youngův modul [MPa]
1	101,90	97,83	5,32	5,83	1915,41
2	112,00	111,55	4,83	4,88	2317,24
3	129,58	129,55	5,23	5,24	2479,11
Průměr	114,49	112,98	5,13	5,32	2237,26
SMODCH	11,43	12,99	0,21	0,39	236,98
VK [%]	9,99	11,50	4,11	7,34	10,59



Obr. XIV. Tahové vlastnosti polymerní směsi - PLA + 2 % CDI po hydrolyze.

PŘÍLOHA P II: VEŠKERÉ NAMĚŘENÉ HODNOTY

Tab. I. Souhrnné výsledky abiotické hydrolýzy pro PLA čisté a PLA stabilizované karbodiimidem

Vzorek	Doba inkubace [Dny]	Hydrolýza [%]
PLA čistá	98	70,34 ± 0,66
PLA + 0,125 % CDI		61,50 ± 1,81
PLA + 0,25 % CDI		62,06 ± 1,91
PLA + 0,5 % CDI		59,24 ± 0,93
PLA + 1 % CDI		58,16 ± 1,60
PLA + 2 % CDI		0,0 ± 0

Tab. II. Souhrnné výsledky molekulové hmotnosti u čisté PLA a u vzorků na bázi PLA během abiotické hydrolýzy.

Vzorky	PLA Čistá	PLA + 0,125 % CDI	PLA + 0,25 % CDI	PLA + 0,5 % CDI	PLA + 1 % CDI	PLA + 2 % CDI
Doba inkubace [Dny]	M_w [g·mol ⁻¹]					
0	106226	115839	121097	128709	152781	133199
3	77811	78399	77294	96481	130502	133783
7	51027	51277	54156	67280	109525	124552
10	33636	35384	36397	51257	90972	130226
14	-	20042	21805	35256	-	139112
17	15139	13794	13166	22756	69319	155950
21	8558	8573	8235,09	11600	55980	146148
24	3727	3884	3929	5633	27681	-
28	3692	3867	-	5166	22606	145662
42	-	-	-	-	3574	127687

Tab. III. Souhrnné výsledky disperze molekulové hmotnosti čisté PLA a vzorků na bázi PLA během abiotické hydrolýzy.

Vzorek	PLA Čistá	PLA + 0,125 % CDI	PLA + 0,25 % CDI	PLA + 0,5 % CDI	PLA + 1 % CDI	PLA + 2 % CDI
Doba inkubace	PDI					
0	1,96	2,16	2,1	2,08	2,13	2,28
3	2,05	2,0	2,42	2,02	2,24	2,39
7	1,96	2,0	1,9	1,98	2,39	2,16
10	2,23	2,01	2,1	1,91	1,98	2,15
14	2,94	2,02	2,03	2,09	2,0	2,18
17	2,0	1,39	1,92	2,33	2,04	2,39
21	1,47	1,48	1,50	1,77	1,85	2,26
24	1,37	1,41	1,47	1,59	1,93	1,74
28	1,36	1,35	1,41	1,58	2,54	1,93
42	-	-	-	-	1,28	1,95

Tab. IV. Souhrnné výsledky abiotické hydrolýzy pro PLA čisté a PLA stabilizované CDI

Vzorek	Doba inkubace [Dny]	Hydrolýza [%]
PLA + 1,25 % CDI	147	89,98 ± 3,14
PLA + 1,5 % CDI		71,21 ± 3,11
PLA + 1,75 % CDI		63,08 ± 1,82
PLA + 2 % CDI	245	88,06 ± 3,00

Tab. V. Souhrnné výsledky molekulové hmotnosti u doplňkových vzorků na bázi PLA během abiotické hydrolyzy.

Vzorek	PLA + 1,25 % CDI	PLA + 1,5 % CDI	PLA + 1,75 % CDI
Doba inkubace [Dny]	Mw [g·mol⁻¹]		
0	136925	123038	121731
21	118004	118522	113831
28	80993	-	-
42	57483	118444	117298
49	21676	-	-
56	15068	112896	103812
63	7095	109478	97022
77	-	-	122249
91	-	65866	-

Tab. VI. Výsledky disperze molekulové hmotnosti doplňkových vzorků na bázi PLA během abiotické hydrolyzy.

Vzorek	PLA + 1,25 %	PLA + 1,5 % CDI	PLA + 1,75 % CDI
Doba inkubace [Dny]	PDI		
0	2,19	2,21	2,26
21	1,94	2,29	1,99
28	4,63	-	-
42	2,07	1,99	1,98
49	2,38	1,89	2,2
56	2,26	1,96	2,12
63	1,47	1,9	1,92
77	-	-	2,27
91	-	2,42	2,61

Tab. VII. Souhrnné výsledky biodegradace pro PLA čisté a PLA stabilizované karbodiimidem

Vzorek	Doba inkubace [Dny]	Mineralizace uhlíku [%]
PLA čistá	84	61,27 ± 2,28
PLA + 0,5 % CDI		70,00 ± 0,0
PLA + 1 % CDI		64,13 ± 1,77
PLA + 1,5 % CDI		10,24 ± 3,24
PLA + 2 % CDI		0,0 ± 0

Tab. VIII. Kontaktní úhel testovaných materiálů.

Vzorek	Kontaktní úhel [°]
PLA čistá	72,9 ± 2,1
PLA + 0,5% CDI	68,6 ± 0,9
PLA + 1% CDI	72,5 ± 0,7
PLA + 1,25% CDI	72,1 ± 0,5
PLA + 1,5% CDI	74,2 ± 1,7
PLA + 1,75% CDI	74,5 ± 0,9
PLA + 2% CDI	72,7 ± 1,9