

Abiotická hydrolýza směsí kyseliny polymléčné (PLA) a kompatibilizátoru EGMA

Marek Mikeska

Bakalářská práce
2021

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Akademický rok: 2020/2021

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Marek Mikeska**
Osobní číslo: **T18545**
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství ochrany životního prostředí**
Forma studia: **Prezenční**
Téma práce: **Abiotická hydrolýza směsí kyseliny polyléčné (PLA) a kompatibilizátoru EG-MA**

Zásady pro vypracování

1. Proveďte literární studii na téma biodegradace směsí kyseliny polyléčné(PLA) a kompatibilizátoru EGMA.
2. Připravte směsi PLA s různým zastoupením EGMA .
3. Proveďte test abiotické hydrolýzy těchto směsí za teploty 58°C.
4. K posouzení strukturních změn materiálů v průběhu hydrolýzy použijte DSC, FTIR, popřípadě dalších dostupných metod.
5. Získané výsledky kriticky vyhodnotte a zpracujte v diplomové práci.

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

Seznam doporučené literatury:

1. J.B.Lee et al.: Compatibilizing effects for improving mechanical properties of biodegradable poly (lactic acid) and polycarbonate blends. *Polymer Degradation and Stability* 96 (2011), 553-560.
2. R. Muthuraj, M. Misra, A.K. Mohanty, Hydrolytic degradation of biodegradable polyesters under simulated environmental conditions, *J Appl Polym Sci* 132 (27) (2015).
3. A. Bonartsev et al., Hydrolytic Degradation of Poly(3-hydroxybutyrate), Polylactide and their Derivatives: Kinetics, Crystallinity, and Surface Morphology, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 556(1): (2012), 288-300.

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Marie Dvořáčková, Ph.D.**
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Datum zadání bakalářské práce: **31. prosince 2020**

Termín odevzdání bakalářské práce: **21. května 2021**

L.S.

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

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

Ve Zlíně dne 12. února 2021

PROHLÁŠENÍ AUTORA BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

- bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užít své dílo – 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);
- pokud bylo k vypracování bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Prohlašuji,

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

Ve Zlíně, dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....
podpis studenta

ABSTRAKT

Bakalářská práce je zaměřena na testování abiotické hydrolýzy folií vyrobených ze směsi kyseliny polyléčné (PLA), polyhydroxybutyrátu (PHB) a ethylenokten kopololymeru (EOC) s kompatibilizátorem polyethylen glycidyl methakrylátem (EGMA).

Hydrolýza probíhala ve vodném pufovaném prostředí (pH 7,02) při teplotě 58 °C po dobu 77 dní. Zvolená teplota hydrolýzy odpovídá teplotě, při které se provádí test biodegradace v kompostu.

Abiotická hydrolýza byla vyhodnocena na základě celkového organického uhlíku rozpuštěného v kapalné fázi po hydrolýze, z hlediska hmotnostního úbytku vzorků po hydrolýze a pomocí ATR-FTIR spektroskopie.

Klíčová slova: kyselina polyléčná (PLA), polyhydroxybutyrát (PHB), kompatibilizátor EGMA, abiotická hydrolýza, biodegradace

ABSTRACT

The bachelor thesis is focused on testing abiotic hydrolysis of films made from mixtures of polylactic acid (PLA), polyhydroxybutyrate (PHB) and ethylene octene copololymer (EOC) with compatibilizer polyethylene glycidyl methacrylate (EGMA).

The hydrolysis was performed in an aqueous buffered medium (pH 7.02) at 58 °C for 77 days. The selected hydrolysis temperature corresponds to the temperature at which the biodegradation test in the compost is performed.

Abiotic hydrolysis was evaluated on the basis of total organic carbon dissolved in the liquid phase after hydrolysis, in terms of weight loss of samples after hydrolysis and by ATR-FTIR spectroscopy.

Keywords: polylactic acid (PLA), polyhydroxybutyrate (PHB), EGMA compatibilizer, abiotic hydrolysis, biodegradation

Můj největší dík patří mé vedoucí bakalářské práce, paní Ing. Marii Dvořáčkové, Ph.D., za odborné vedení, cenné a užitečné rady a hlavně za trpělivost. Dále bych chtěl poděkovat doktorandce Ing. Dagmar Šašinkové za pomoc při stanovení rozpuštěného uhlíku a při měření vzorků na spektrometr. Poděkování patří také paní laborantce a celému Ústavu životního prostředí. V neposlední řadě bych rád poděkoval své rodině a známých za podporu při studiu.

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

OBSAH

ÚVOD.....	9
I TEORETICKÁ ČÁST	10
1 BIODEGRADABILNÍ POLYMERY	11
1.1 KYSELINA POLYMLÉČNÁ (PLA)	11
1.2 POLYHYDROXYBUTYRÁT (PHB)	12
1.3 SMĚSI PLA A PHB	13
1.4 KOMPATIBILIZÁTORY	13
1.4.1 Kompatibilizátor EGMA – polyethylen glycidyl methakrylát.....	14
1.5 ETHYLEN OKTEN KOPOLYMER (EOC)	16
2 ABIOTICKÁ HYDROLÝZA.....	17
2.1 FAKTORY, KTERÉ OVLIVŇUJÍ ABIOTICKOU HYDROLÝZU:.....	17
2.2 ABIOTICKÁ HYDROLÝZA VYBRANÝCH POLYESTERŮ	20
3 CÍLE PRÁCE	21
II PRAKTICKÁ ČÁST	22
4 MATERIÁLY A METODIKA.....	23
4.1 PŘÍSTROJE A POMŮCKY.....	23
4.2 CHEMIKÁLIE.....	23
4.3 TESTOVANÉ MATERIÁLY	23
4.3.2 Příprava folií směsí polymerů na mechanickém lisu:	24
4.4 POUŽITÉ METODY	25
4.4.1 Příprava pufry.....	25
4.4.2 Abiotická hydrolýza	25
4.4.3 Stanovení úbytku hmotnosti materiálů během abiotické hydrolýzy	25
4.4.4 Stanovení rozpuštěného uhlíku	26
4.5 VYHODNOCENÍ STUPNĚ ABIOTICKÉ HYDROLÝZY	28
4.5.1 Procentuální hmotnostní úbytek vzorků PLA po hydrolýze	28
4.5.2 Výpočet stupně hydrolýzy vzorků PLA (analýza TOC rozpuštěného v kapalně fázi po hydrolýze)	28
5 VÝSLEDKY A DISKUSE	29
5.1 STANOVENÍ STUPNĚ ABIOTICKÉ HYDROLÝZY	29
5.2 BIODEGRADACE SMĚSNÝCH MATERIÁLŮ PLA V KOMPOSTU – VÝSLEDKY PRÁCE Bc. LUKÁŠE IRGLA (2020)	32
5.3 VIZUÁLNÍ ZHODNOCENÍ VLASTNOSTÍ MATERIÁLŮ BĚHEM ABIOTICKÉ HYDROLÝZY	34
5.4 ANALÝZA ATR-FTIR VZORKŮ SMĚSÍ PŘED A PO ABIOTICKÉ HYDROLÝZE	35
ZÁVĚR	40

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	41
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	45
SEZNAM OBRÁZKŮ	46
SEZNAM TABULEK.....	47

ÚVOD

V dnešní době, ve 21.století, si neumíme představit život bez plastů. Ty jsou díky svým užitečným vlastnostem čím dál více využívány. Mezi jejich kladné vlastnosti řadíme pevnost, tvarovatelnost, pružnost a další.

V posledních letech začíná být kladen důraz na polymery, které se vyrábí z obnovitelných zdrojů a jsou snadno degradovatelné v přírodě. Tyto materiály bývají označovány jako bioplasty. Mezi ně se řadí kyselina polyléčná (PLA), polyhydroxybutyrát (PHB) a polybutylen sukcinát (PBS). V současné době je známo více jak 300 bioplastů, které jsou směsí jednotlivých biopolymerů a různých komponentů.

Vstupními surovinami pro výrobu bioplastů jsou rostliny a rostlinné zbytky. Z těch se jednotlivými procesy vyrábí bioplasty. Můžeme se ptát, zda raději z hlediska životního prostředí je lepší vyrobit plast z neobnovitelných zdrojů, který lze recyklovat nebo bioplast z obnovitelných zdrojů, na který je potřeba hnojená a obsahující pesticidy biomasa.

Biodegradovatelné plasty se v dnešní době používají pro výrobu materiálu na obaly, nákupní tašky, plniva a výplně. (Kizlink, 2014)

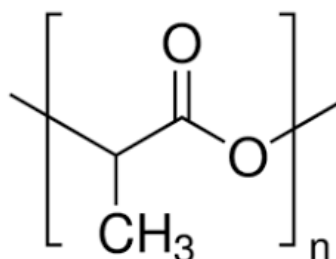
Degradace bioplastů probíhá v prostředí mikroorganismů nebo bez něj. Cílem uvedené bakalářské práce je zjistit, jak se chovají jednotlivé směsi biodegradabilních polymerů v prostředí bez mikroorganismů a porovnat je s výsledky z prostředí s mikroorganismy.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 BIODEGRADABILNÍ POLYMERY

1.1 Kyselina polymléčná (PLA)

Kyselina polymléčná je biodegradabilní polymer, který se získává z obnovitelných zdrojů. Monomerem je kyselina mléčná, která se vyrábí mléčným kvašením například z kukuřice či cukrové řepy.



Obrázek 1 Chemická struktura kyseliny polymléčné

PLA je bezbarvý, napohled lesklý polymer s dobrými mechanickými vlastnostmi. Teplota tání je 150 °C až 160 °C, teplota skelného přechodu se pohybuje v rozmezí 45–65 °C.

PLA je řazena mezi polymery polyesterového typu, patřící do termoplastů. Má dobrou tepelnou stabilitu, vysoké mechanické vlastnosti a dobrou zpracovatelnost.

Velkou výhodou kyseliny polymléčné je její vysoký modul pružnosti v tahu, který dosahuje až 3,5 GPa. Tak vysoký modul pružnosti umožňuje z PLA vyrábět pevné, lehké a hlavně tenkostěnné produkty. Nevýhodou PLA je její křehkost a nižší houževnatost, což omezuje její praktické využití. Má také nižší teplotu měknutí, tudíž nelze plnit za vysokého tepla.

Hlavní využití PLA nachází jako obalový materiál. Vyrábí se z ní jednorázové kelímky, potravinové fólie a obaly pro balení čerstvých potravin. Díky své pevnosti a bioabsorbovatelnosti má v poslední době velké použití v biomedicíně.

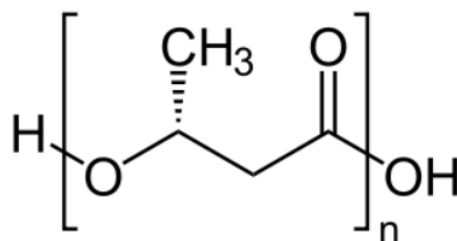
K dnešnímu dni bylo vyvinuto mnoho technik pro zlepšení houževnatosti PLA, včetně plastifikace pomocí kopolymerace, míchání s jinými polymery, tvrzení pomocí nanokompozitů, jako je jííl atd. Mezi polymery vhodnými pro zlepšení houževnatosti pro PLA patří polyamid, poly (butylen sukcinát-co-adipát), poly (hydroxyalkanoáty).

Vysoká biodegradabilita spočívá v narušení esterových vazeb kyseliny polymléčné při hydrolytické reakci, za zvýšené teploty. Například při teplotě 25 °C a relativní vlhkosti 25

% trvá úplný rozklad asi 4,8 roku, při 60 °C a stejné relativní vlhkosti jen 2,5 měsíce. (Abdelwahab, *et al*, 2012).

1.2 Polyhydroxybutyrát (PHB)

Polyhydroxybutyrát (PHB) je termoplast patřící do polyhydroxyalkanoátů (PHA), které se řadí do polyesterů. Vzhledem k výrobě polyhydroxyalkanoátů biotechnologickou cestou, bývají řazeny mezi biopolymery. Polyhydroxyalkanoáty řadíme do skupiny polyesterů. PHA jsou produkovány některými druhy bakterií. Například polyhydroxybutyrát vytváří bakterie z rodu *Bacillus megaterium*. Bakterie vytváří PHA pro případ zásob uhlíku a energie při nepříznivých životních podmínkách.



Obrázek 2 Chemická struktura polyhydroxybutyrátu

PHB se vyrábí z mikroorganismů fermentací obnovitelných uhlovodíků.

Teplota tání PHB je kolem 160 - 180°C. Teplota skelného je přechodu je 5 - 9°C. Polyhydroxybutyrát má vysokou krystalinitu (55–80 %), což způsobuje polymeru tuhost a křehkost. Podobně jako u kyseliny polymléčné je modul pružnosti v tahu velmi vysoký - 3,5 GPa. Vlastnostmi je velmi podobný polypropylenu (PP). Oproti PP je PHB lépe odolný vůči UV záření, ale méně vůči rozpouštědlům. (J. Asrar, *et al.*)

PHB se v aerobních podmínkách rozkládá na vodu a oxid uhličitý, v anaerobních podmínkách na methan a oxid uhličitý.

Polyhydroxybutyrát se primárně používá jako obalový materiál. Vyrábí se z něj jednorázové kelímky, přístroje a fólie. Dalším využitím PHB je výroba biopaliv, hnojiv, insekticidů a herbicidů. (Raza *et al.*, 2018)

1.3 Směsi PLA a PHB

Samotné PLA a PHB mají vynikající parametry pevnosti, ale nízkou houževnatost a jsou relativně křehké při pokojové teplotě, což omezuje jejich použití. Pokud jde o směsi, uvádí se, že PLA je mísitelná s PHB, ale studie směsí PLA/PHB ukázaly, že mísitelnost PLA s PHB silně závisí na molekulové hmotnosti obou složek.

Vlastnosti směsí PLA/PHB závisí na složení, interakcích mezi složkami na fázových rozhraní a podmínkách zpracování. Například směs PLA/PHB (75:25w/w) vykazuje zlepšené mechanické vlastnosti. Síla v tahu i Youngův modul se snižují a ke snížení dochází také u teploty skelného přechodu s rostoucím množstvím PHB ve směsi (Abdelwahab, *et al*, 2012).

Biodegradace PHB probíhá ve srovnání s PLA rychleji, pravděpodobně kvůli vyšší stabilitě PLA vůči enzymatické hydrolýze. Během primární degradační fáze prochází PLA chemickou hydrolýzou, která je závislá jak na teplotě, tak na vlhkosti a pravděpodobně nezahrnuje žádné biologické faktory. Jak počet molekulárních hmotností M_n klesá na 10 000–20 000, mikroorganismy přítomné v půdě začínají utilizovat oligomery s nízkou molekulovou hmotností a kyselinu mléčnou. Tento dvoustupňový proces se podstatně liší od mnoha jiných biologicky odbouratelných polymerů, které se degradují jednostupňovým procesem zahrnujícím přímý bakteriální útok na polymer. V přírodních prostředích, jako je půda nebo voda, degradace PLA probíhá pomalu, ale rovnoměrně, což je výhodná vlastnost pro použití v zemědělství, zahradnictví a geotextiliích. U biologicky odbouratelných aplikací je upřednostňovanou cestou likvidace kompostování. Při teplotě kompostování (50–70 °C) a vysoké vlhkosti za aerobních nebo termofilních anaerobních podmínek prochází PLA relativně rychlým biologickým rozkladem a mineralizací na oxid uhličitý a vodu (Karamanlioglu, *et al*, 2017). Rychlost biodegradace PHA závisí na mnoha faktorech souvisejících s prostředím (teplota, vlhkost, pH) i faktorech souvisejících s materiálem samotným.

1.4 Kompatibilizátory

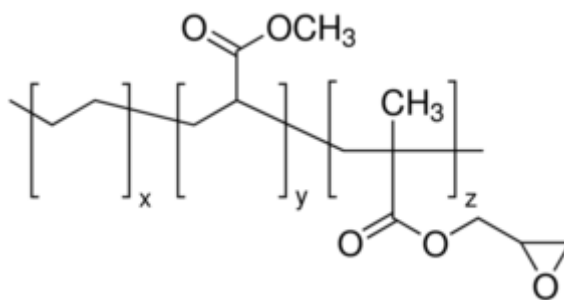
Kompatibilizátory mají pozitivní vliv na mísitelnost nemísitelných polymerních směsí. Mimo jiné ovlivňují i fázovou morfologii. Kompatibilizace jako proces, který má za cíl dosažení stabilní a homogenní disperze směsi polymerů. Umožňují tím snížení mezifázového napětí, čímž dojde ke zlepšení soudržnosti a celkové morfologii materiálu.

Kompatibilizace se často provádí za účelem zmenšení velikosti disperzní fáze anebo stabilizace morfologie směsí.

Mnohé biologicky rozložitelné polymery snadno reagují s anhydridem, epoxidem, a izokyanáty, protože obsahují funkční skupiny hydroxylové a karboxylové. (Muthuraj *et al*, 2017).

1.4.1 Kompatibilizátor EGMA – polyethylen glycidyl methakrylát

Ve struktuře kompatibilizátoru EGMA je reaktivní epoxidová vazba.

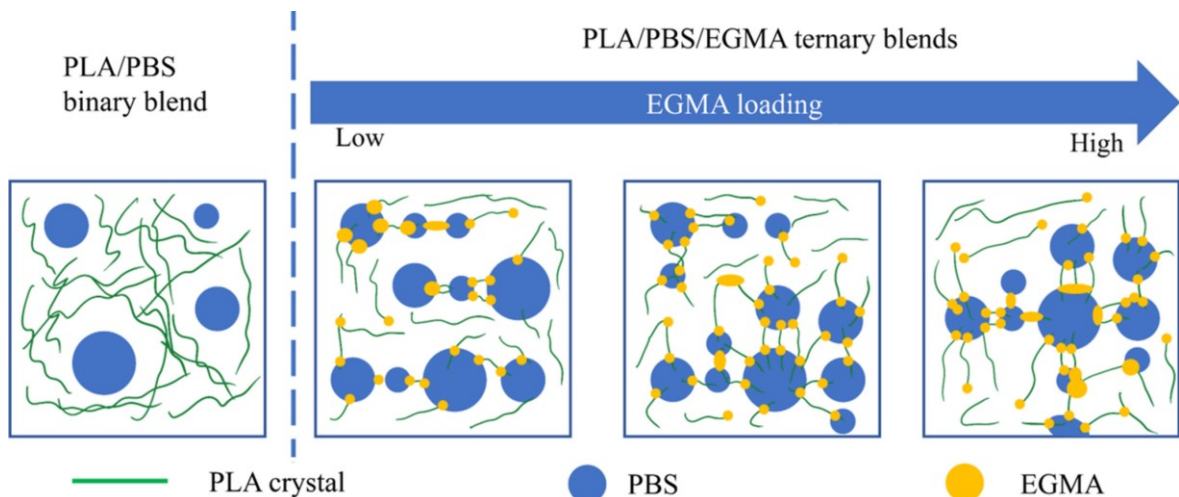


Obrázek 3 *Struktura EGMA (polyethylen glycidyl methakrylátu)*

1.4.2 Využití kompatibilizátorů pro směsi polymerů

Xue studoval ternární směsi PLA/PBS a kompatibilizátoru EGMA. V uvedené studii uvádí, že se předpokládá, že epoxidová skupina je začleněna do EGMA bude během míchání v tavenině reagovat jak s karboxylovými skupinami, tak s hydroxylovými skupinami umístěnými na koncích řetězce PLA. V důsledku reakce se roubované kopolymery vytvářejí *in situ* na rozhraní. Na obrázku 4 je znázorněno provázání jednotlivých složek směsi v důsledku působení kompatibilizátoru EGMA. (Xue *et al*, 2020)

Hydroxylové a karboxylové skupiny na koncích řetězce PLA mohou reagovat s epoxidovými skupinami v EGMA a vytvářet dostatečnou mezifázovou adhezi mezi EGMA vrstvou a PLA maticí.



Obrázek 4 Schéma tvorby binární směsi PLA/PBS a ternární směsi s využitím kompatibilizátoru EGMA (Xue 2020)

Lee a spol. se zabývali o směsi biologicky rozložitelných PLA a technických plastů, jako je polykarbonát (PC), které mají průmyslové aplikace, jako jsou mobilní telefony. Tyto směsi vyžadují vysokou mechanickou pevnost a také biologickou rozložitelnost kvůli odpadům po použití. Ke zlepšení mechanické pevnosti nebo mezifázové adheze směsí se ke kontrole morfologie směsí používají kompatibilizátory. Kompatibilizace může zajistit jemnou disperzi snížením mezifázového napětí, stabilizací morfologie a zlepšením mezifázové adheze mezi fázemi. V práci zkoumali vliv tří typů kompatibilizátorů (poly(styrene-g-acrylonitrile)-maleic anhydride (SAN-g-MAH), poly(ethylene-co-octene) rubber-maleic anhydride (EOR-MAH) a EGMA) ve směsích s PC/PLA (70/30). Bylo zjištěno, že kompatibilizátor SAN-g-MAH má velký dopad na tahovou pevnost, ohybovou pevnost i rázovou pevnost. (Lee *et al*, 2011).

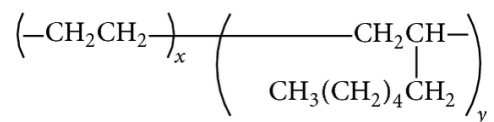
Guduri a spol. zkoumali vliv kompatibilizátorů ethylen glycidyl methakrylát (EGMA) a polypropylen roubovaný maleinanhydridem (PP-g-MAH) na strukturní, morfologické, mechanické a další vlastnosti. Byly použity pro nanokompozity ethylen-vinylacetátu a jílu. EGMA v nanokompozitech způsobil silnou exfoliaci jílu v polymerní matrici. Exfoliace ovšem podstatně neovlivnila tahové vlastnosti. Tepelná stabilita nanokompozitů se zlepšila v přítomnosti EGMA. (Guduri *et al*, 2007)

Aróstegui a Nazábal provedli testy kompatibilizace na super tuhých směsích PBT s 20 hm. % poly(etylen-okten) kopolymeru (PEO) a s EGMA jako kompatibilizátor. Reakce a následná kompatibilizace vedla ke snížení velikosti částic a ke zlepšení adheze mezi

složkami. 2 % z celkové hmotnosti směsi byl minimální obsah potřebný k dosažení maximální houževnatosti a tažnosti. (Aróstegui *et al*, 2003)

1.5 Ethylen okten kopolymer (EOC)

Jedná se o relativně nový polyolefinový elastomer, vyvinutý společností Dow Chemical Company. Je zajímavý svými vlastnostmi a přitahuje velkou pozornost v oblasti výzkumu i průmyslu. Jedná se o elastomer na bázi etylenu přinášející vynikající kompatibilitu s polyolefiny, jako je PE a PP. Přítomnost oktenového komonomeru v EOC má za následek nižší úroveň krystalinity a vyšší flexibilitu v kopolymeru. Můžeme jej považovat za elastomerní polymer. Obsah oktenu v EOC se obvykle pohybuje po 20 hm. %. Směsi s EOC mohou poskytovat zlepšené rázové vlastnosti. Peletizovaný EOC vykazuje snadnou manipulaci, míchání i zpracovatelnost. Na základě těchto vlastností se v současné době používá jako modifikátor rázové houževnatosti PP a jako náhrada etylen propylendienového kaučuku (EPDM) (Tesaříková 2016)



Obrázek 5 Chemická struktura ethylektenkopolymeru (EOC)

2 ABIOTICKÁ HYDROLÝZA

Hydrolýza je štěpení vazeb polymeru ve funkčních skupinách reakcí s vodou. K této reakci dochází hlavně u polymerů, které mají hydrolyzovatelné kovalentní vazby jako estery, ethery, anhydridy, amidy, karbamidy (močovina), ester amidy (urethan) atd. (Lucas *et al*, 2008) Je obecně známo, že polymery s esterovými vazbami mohou být za přírodních podmínek degradovány hydrolýzou, protože se štěpí jejich esterové vazby hydrolytickými procesy. (Eubeler *et al*, 2009)

K hydrolýze semikrystalických polymerů, jako jsou estery, amidy a anhydridy, dochází obvykle ve dvou stupních. V první fázi dochází k degradaci pronikáním vody do amorfních částí s následnou hydrolýzou. Druhá fáze začíná pronikáním vlhkosti do krystalické oblasti.

Abiotickou hydrolýzou se rozumí rozklad látky bez přítomnosti mikroorganismů. Pro potlačení růstu mikroorganismů se používá azid sodný (NaN_3). Tento proces probíhá ve vodném prostředí. Vzhledem k tomu, že dochází ke štěpení řetězců polymerních látek, dochází ke snižování molekulové hmotnosti daného polymeru. Polymer se rozkládá na jednodušší látky (organické kyseliny a alkoholy).

2.1 Faktory, které ovlivňují abiotickou hydrolýzu:

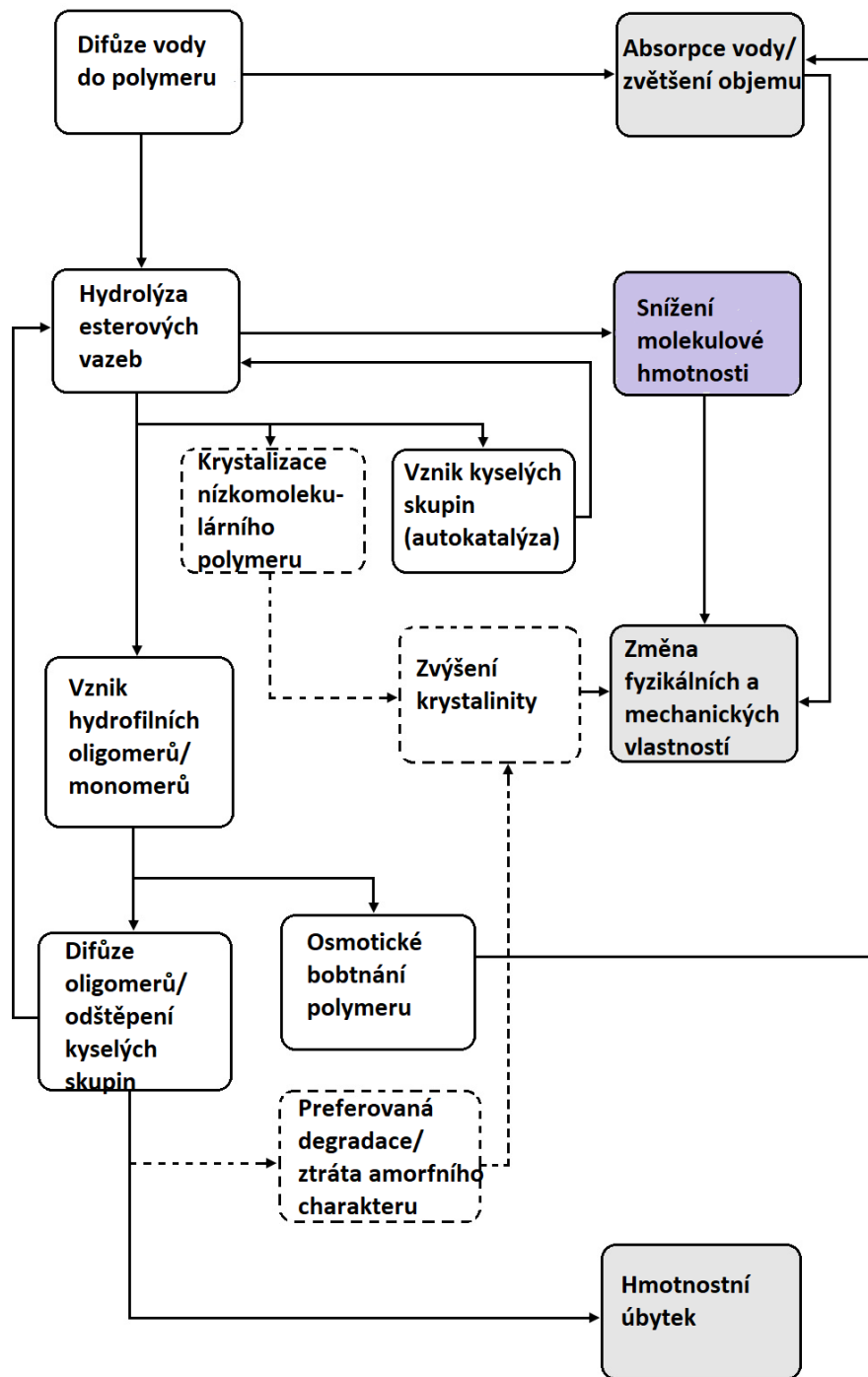
- *polarita polymeru* – čím více je molekula polární, tím snadněji podléhá hydrolýze, naopak nepolární polymery, např. PE, PP jsou vůči hydrolýze odolné
- *krystalický podíl polymerní látky ve vzorku* – rostoucí krystalický podíl zvyšuje odolnost polymeru. Naopak polymerní řetězce, které se vyskytují v amorfní části jsou více pohyblivé a tím pádem snadněji podléhají hydrolýze. Amorfní struktura umožňuje snadnější průnik molekul vody do polymerní matrice
- *molekulová hmotnost polymeru* – čím vyšší je molekulová hmotnost, tím obtížněji probíhá hydrolýza
- *rozměry vzorku polymeru* – pro snadnější hydrolýzu je potřeba malé kousky vzorku
- *chemická struktura polymeru* – má velmi podstatný vliv na průběh hydrolytické degradace. Hydrolýze téměř nepodléhají polyestery, které obsahují ve své molekule aromatické jádro (např. PBT). Naproti tomu alifatické polyestery typu PBS nebo PBSA podléhají procesu hydrolytické degradace výrazně snadněji (Haider *et al*, 2019).

- *pórovitost polymeru* – pórovitost hraje významnou roli při hydrolýze, lepší rozložení polymeru je při nižší pórovitosti
- *hydrofilita/hydrofobita vzorku* ovlivňuje difuzi vody a tím i míru eroze
- *pH* je jedním z nejdůležitějších faktorů, protože kyselost nebo zásaditost působí jako katalyzátor, a to znamená, že výrazně urychlují proces degradace. (Polymerdatabase, © 2015). Práce Polyáka *et al* (2017) potvrzuje závislost celkové rychlosti degradace na pH a ukazuje, že se zvyšujícími se hodnotami pH roste i rychlost hydrolýzy. Rychlost hydrolýzy se může zvýšit několiknásobně při změně hodnoty pH o jednu jednotku. V případě pH kolem 7 může být rychlost hydrolýzy malá. (Haider *et al*, 2019)
- *teplota při hydrolýze* – obecně při zvýšené teplotě dochází k lepšímu hydrolytickému rozkladu. Zvýšení teploty podporuje rychlost hydrolýzy a mění se hodnota pH. (Haider *et al*, 2019) Rychlost hydrolytické reakce a biodegradace polymeru se rychle zvyšuje, pokud teplota překročí teplotu skelného přechodu T_g polymeru. (Thakur *et al*, 2018)

Hydrolýza chemických vazeb, která vede k odštěpení řetězce a snížení molekulové hmotnosti, je spojena se ztrátou mechanických vlastností polymerů.

Pokud tento proces probíhá vzdušnou vlhkostí nebo ve vodě při neutrálním pH, je rychlost hydrolýzy nízká.

Časovou závislost hydrolytické degradace lze sledovat různými metodami. Jednou z nejjednodušších a nejčastěji používaných je gravimetrická analýza, stanovení úbytku hmotnosti jako funkce času. (Polyák *et al*, 2017)



Obrázek 6 Schéma hydrolyzy (Laycock et al, 2017).

2.2 Abiotická hydrolýza vybraných polyesterů

2.2.1 Abiotická hydrolýza PLA

PLA je alifatický polyester a na rozdíl od aromatických polyesterů, které mají aromatické kruhy, je PLA náchylná k hydrolýze díky esterovým skupinám.

Po náhodném neenzymatickém štěpení esterových skupin následuje hydrolýza na konci řetězce způsobující snížení molekulové hmotnosti. Koncové skupiny karboxylové kyseliny PLA a její oligomery mohou katalyzovat esterové vazby, protože pKa koncové skupiny karboxylové kyseliny PLA a jejích oligomerů je nižší (~ 3) než většina skupin karboxylové kyseliny (4,5–5), což vede k rychlejší rychlosti degradace (autokatalýza). Amorfni řetězce PLA jsou mnohem náchylnější k hydrolýze ve srovnání s krystalickými, které naopak hydrolýze podléhají pomaleji (Stloukal *et al*, 2017).

Mnoho studií považuje abiotickou hydrolýzu za hlavní krok degradace, protože vysoká vlhkost a teplota umožňuje štěpení esterových vazeb absorpcí vody, což způsobuje snížení molekulové hmotnosti; Následně mikroorganismy asimilují kyselé mléčné oligomery, uvolňující oxid uhličitý a vodu. (Karamanliogu *et al*, 2017)

2.2.2 Abiotická hydrolýza PHB

Abiotická hydrolýza PHB je relativně pomalý proces, při kterém je rychlost ovlivněna faktory jako je teplota, pH nebo krystalinita.

PHB lze hydrolyzovat v zásaditém i v kyselém prostředí, přičemž dochází k náhodnému štěpení esterových vazeb, tvorbou rozpustných oligomerů a koncovými produkty rozkladu nebo monomerními kyselinami. (Yu *et al*, 2005). V pufované abiotickém prostředí pH 7 bez přítomnosti mikroorganismů PHB degradaci nepodléhá nebo tento proces je velmi zdlouhavý.

3 CÍLE PRÁCE

Cílem práce je otestovat abiotickou hydrolýzu materiálů, vyrobených ze směsí PLA s reaktivním kompatibilizátorem EGMA při teplotě 58 °C, která odpovídá teplotě, při které probíhá test biodegradace v kompostu. Abiotickou degradaci těchto směsí dále porovnat s degradací za přítomnosti mikroorganismů, a to s biodegradací těchto materiálů v kompostu, kterou prováděl v roce 2019/2020 Bc. Lukáš Irgl.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 MATERIÁLY A METODIKA

4.1 Přístroje a pomůcky

4.1.1 Přístroje

- Váhy KERN WEW 1500-2M, Německo
- Analytické váhy KERN ABJ 220-4NM, Německo
- Elektrická sušárna UM 100 MEMMERT, Německo
- Lednička Zanussi ZC255R, Česká republika
- Vakuová sušárna MEMMERT UFP800, Německo
- Analyzátor celkového organického uhlíku TOC – L Shimadzu (Japonsko)
- PH metr InoLab pH 720 WTW (Německo)
- spektroskop Nicolet iS10 pomocí programu OMNIC.
- 40 kusů biometrických skleněných lahví objem 250 ml

4.1.2 Pomůcky

- kádinky, pinzeta, nůžky, láhve se šroubovacím uzávěrem, odměrné baňky, odměrné válce

4.2 Chemikálie

dodekahydrát hydrogenfosforečnanu sodného - $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}_{(s)}$,

dihydrát dihydrogenfosforečnanu sodného - $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(s)}$,

azid sodný - $\text{NaN}_3_{(s)}$

4.3 Testované materiály

Vzorky polymerních směsí byly připraveny na Ústavu inženýrství polymerů dle níže uvedeného postupu: Pro přípravu folií byly použity níže uvedené materiály.

PLA

Ingeo biopolymer 2003D, a NatureWorks LLC

PHB byl použit PHBV jako práškový homopolymer kyseliny 3-hydroxybutyrátové z fermentace D-glukózy pomocí *Cupriavidus necator* od firmy TIANAN BIOLOGIC

MATERIALS COMPANY LTD., China. Nerozpustný ve vodě, rozpustný v chloroformu a methylen chloridu.

EOC

Kopolymer ethylen-oktan vzorek dodaný společností Dow Chemicals. Obsah oktenu je 40%. Molekulová hmotnost M_N 228 000 g/mol.

EGMA kopolymer poly(ethylenglycidylmethakrylát) (EGMA) s 12 hmotnostních procent glycidyl methakrylátu (GMC) byl dodán od společnosti Sumitomo Chemical Co. Ltd.

4.3.1 Příprava směsi polymerů

Granuláty polymerů byly nejprve vysušeny v sušárně při teplotě 60 °C po 16 h. Navážené množství polymerů bylo smícháno v přístroji Brabender Plasticorder při teplotě 180 °C, frekvence otáčení 50 otáček / minutu po dobu 10 minut. Po dokončení míchání bylo vždy nutné komůrku řádně vyčistit ocelovým kartáčem.

Samotná PLA se po tavicím procesu odlepovala z míchací komůrky obtížněji než směs PLA/EGMA. Takto připravené směsi polymerů se nechaly vychladnout na laboratorní teplotu a následně vylisovány do folií

Tabulka 1 Navážky polymerů pro přípravu směsí

Směs	PLA (g)	PHB (g)	EGMA (g)	EOC (g)	Procentuální zastoupení (%)
PLA	50	-	-	-	100
PLA/EGMA	45	-	5	-	90/10
PHB/EGMA	-	45	5	-	90/10
PLA/PHB/EGMA	30	15	5	-	60/30/10
PLA/EOC/EGMA	30	-	5	15	60/30/10

4.3.2 Příprava folií směsí polymerů na mechanickém lisu:

Na kovovou desku mechanického lisu byl položen pečící papír a na něj 5 gramů směsi a lisovací deska. Lisování probíhalo při teplotě 180 °C po dobu 2 minut (směs PLA/PHB/EGMA) při 190 °C. Po vylisování se fólie nechaly vychladnout. Vylisované fólie měly tloušťku cca 100 až 340 μm. Fólie PLA/EOC/EGMA měla nejčistší bílou barvu, byla neprůhledná, ostatní fólie byly nažloutlé a průhledné.

4.4 Použité metody

4.4.1 Příprava pufru

Bylo naváženo 71,64g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ a rozpuštěno v odměrné baňce o objemu 1 l v destilované vodě a doplněno po rysku.

Dále bylo naváženo 31,12g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a rozpuštěno v odměrné baňce o objemu 1 l v destilované vodě a doplněno po rysku.

Pro přípravu pufrů bylo smícháno 720ml roztoku Na_2HPO_4 , 280ml roztoku NaH_2PO_4 a 4 g NaN_3 ve dvoulitrové odměrné baňce a doplněno po rysku destilovanou vodou. Tento pufr byl připraven poté ještě jednou, jelikož bylo potřeba celkem 4 l.

Byla zkontrolována hodnota pH připraveného pufru pomocí pH-metru. Pufr měl hodnotu pH 7,2, což vyhovuje pro danou hydrolýzu.

4.4.2 Abiotická hydrolýza

Do biometrických lahví o objemu 250 ml bylo přesně na analytických vahách naváženo cca 100 mg vzorku folií, bylo přidáno 100 ml pufru pH 7,2 a obsah láhve s pufrém důkladně promíchán.

Po uzavření víčkem, pečlivém popsání jednotlivých testů, byly lahve přemístěny do vakuové sušárny s teplotou 58 ± 2 °C. Obsah lahví byl občas promícháván. Ve stanovených časových intervalech byly lahve vyjmuty z termostatu, ochlazeny na pokojovou teplotu. Vzorky folií byly vyjmuty z lahví, vysušeny do konstantní hmotnosti a zváženy. Celková doba abiotické hydrolýzy trvala 77 dní.

4.4.3 Stanovení úbytku hmotnosti materiálů během abiotické hydrolýzy

Fólie byly po uplynutí určené doby pro dané lahve, vyjmuty z lahví na Petriho misky a vysušeny v sušárně při 50 ± 2 °C. Po vysušení do konstantní hmotnosti byly zváženy na analytických vahách ($d = 0,0001$ g). Z rozdílu hmotnosti fólie před a po proběhnutí abiotické hydrolýzy byl následně vypočítán jeho úbytek hmotnosti a jeho procentuální hmotnostní úbytek (4.5.1.). V případech, když už docházelo v důsledku proběhlé hydrolýzy k destrukci (drolení) folií, byl obsah biometrické láhve přefiltrován přes vysušený papírový filtr ve vakuovém filtračním zařízení. Filtrační papír byl s obsahem zbytku materiálu vysušen do konstantní hmotnosti. Z rozdílu hmotností filtru před a po vysušení byla pak vypočítána hmotnost folie po proběhlé hydrolýze a vypočítán procentuální hmotnostní úbytek.

4.4.4 Stanovení rozpuštěného uhlíku

Pro zjištění celkového obsahu uhlíku, které přešlo do kapalné fáze bylo odebráno kapátkem 9 ml vzorku pufru do vialky nebo do plastové zkumavky. Po odebrání filtrátů byly zkumavky uloženy v mrazáku, kde byly zamrazeny do doby, než byly analyzovány na přístroji SHIMADZU. Před vlastní analýzou byly rozmrazeny a po promíchání nadávkovány do vialek určených do přístroje k analýze organického uhlíku.

Analýza TOC nám umožňuje stanovení celkového organického uhlíku, který vzniká při hydrolyze vzorků. Během hydrolyzy dochází ke štěpení řetězců makromolekul polyesterů, následně vznikají produkty o nižší molekulové hmotnosti (oligomery, popř. monomery), které přechází do kapalné fáze.

4.4.5 Stanovení rozpuštěného uhlíku analyzátozem uhlíku TOC – L Shimadzu.

Principem stanovení obsahu celkového uhlíku tímto přístrojem je katalytická oxidace kapalného vzorku obsahující organické látky při 680 °C na oxid uhličitý. Kapalný vzorek je vstříknut do spalovací trubice s obsahem platinového katalyzátoru a při teplotě 680 °C spálen (převeden na oxid uhličitý) v prostředí bohatém na kyslík. Oxid uhličitý generovaný oxidací je detekován pomocí infračerveného analyzátoru plynů (NDIR). V detektoru je absorbováno záření příslušné vlnové délky a zaregistrováno jako pík. Výška píku je přímo úměrná celkové koncentraci uhlíku TC ve vzorku.

Ke stanovení anorganického uhlíku IC byl tentýž vzorek pufru nastříknut do kyseliny fosforečné v proudu kyslíku. Tím došlo k vytěsnění CO₂, který byl detekován v NDIR detektoru a vyhodnocen stejně jako TC.

Celkový organický uhlík (TOC) byl zjištěn z rozdílu mezi TC a IC. Pokud by byla koncentrace IC výrazně vyšší než koncentrace TOC, lze pro stanovení organického uhlíku využít analýzy tzv. netěkavého organického uhlíku NPOC. Vzorek se před nástřikem okyselí kyselinou chlorovodíkovou a probublá kyslíkem, tímto dojde k vytlačení anorganického uhlíku a současně i těkavého organického uhlíku.

4.4.6 Analýza FTIR

Plánovaná analýza ATR-FTIR (zeslabený úplný odraz) byla provedena 29.4.2021 na spektroskopu Nicolet iS10 pomocí programu OMNIC.

Principem analýzy FTIR je snížení celkové odrazivosti paprsků infračerveného záření s Fourierovou transformací procházející přes vzorek. Vzorek materiálu fólie byl položen na spektrometr, poté byl vzorek upevněn pod diamantový nástavec. Takto připravený vzorek byl analyzován. Měření probíhalo ve vlnové délce o rozsahu 500 až 4000 cm^{-1} . Po několika minutách byl zobrazen na počítači výsledek, kterým bylo spektrum závislosti absorbance na vlnové délce. Pro určitý interval vlnové délky je charakterizována funkční skupina vzorku materiálu. Pro porovnání je potřeba udělat také analýzu FTIR vzorku po hydrolýze, aby bylo možné posoudit změny materiálu.

4.5 Vyhodnocení stupně abiotické hydrolýzy

4.5.1 Procentuální hmotnostní úbytek vzorků PLA po hydrolýze

$$\Delta m = \frac{m_{\text{počáteční}} - m_{\text{konečná}}}{m_{\text{počáteční}}} \cdot 100$$

Δm ...hmotnostní úbytek vzorku po hydrolýze [%]

$m_{\text{počáteční}}$...hmotnost vzorku před hydrolýzou [g]

$m_{\text{konečná}}$...hmotnost vzorku po hydrolýze [g]

4.5.2 Výpočet stupně hydrolýzy vzorků PLA (analýza TOC rozpuštěného v kapalně fázi po hydrolýze)

$$H = \frac{C_{\text{TOC}} * V_l}{m * w_c} \cdot 100$$

H ...stupeň hydrolýzy [%]

C_{TOC} ...koncentrace celkového organického uhlíku obsaženého v kapalně fázi po hydrolýze [mg.l⁻¹]

m ...hmotnost vzorku polyesteru použitého při hydrolýze [mg]

w_c ...obsah uhlíku v testované polyesterové folii [%]

V_l ...celkový objem kapalně fáze v inkubační lahvi (tj. 100 ml) [l]

5 VÝSLEDKY A DISKUSE

V rámci bakalářské práce byly sledovány změny vzorků fólií PLA a PHB s modifikátorem EGMA v průběhu abiotické hydrolýzy pomocí vizuálního hodnocení, úbytku hmotnosti materiálů, přírůstku organického uhlíku ve vodné fázi a ATR-FTIR. Experiment probíhal celkem 77 dní.

5.1 Stanovení stupně abiotické hydrolýzy

Při přípravě fólií PLA za použití kompatibilizátoru EGMA byla snaha o získání materiálu, který bude biodegradabilní, ale současně získá výborné mechanické vlastnosti. Použití kompatibilizátoru EGMA pro přípravu houževnatých materiálů bylo již studováno (XUE 2020), ale v uvedených pracích není testováno změna biologické degradace PLA. Jelikož biodegradaci PLA předchází abiotická hydrolýza, při které dochází k hydrolýze v esterových vazbách, tak tato práce studuje právě průběh samotné abiotické hydrolýzy PLA ve směsích s PHB a EOC. PHB jako zástupce snadno biodegradovatelných materiálů, vyráběných z obnovitelných zdrojů a ethylenokten kopolymer (EOC) jako zástupce syntetických etylenových polymerů.

Samotný synteticky připravený PHB podléhá rychlé biodegradaci, v řádu několika dní, a proto takový biodegradabilní polymer není využitelný pro praktické aplikace. Proto se využívá hlavně ve směsích s dalšími látkami, polymery, aditivy, kompatibilizátory apod. V této práci byla připravena směs PHB, obsahující 10 % EGMA a směs PLA/PHB/EGMA a to v procentuálním zastoupení 60/30/10.

Na obrázku 7 jsou znázorněny procentuálně úbytky hmotnosti testovaných vzorků v čase. Hydrolýza materiálů probíhala v abiotickém prostředí, kterým byl fosforečnanový pufr o hodnotě pH 7,2 a při kompostovací teplotě 58 °C. Z průběhu úbytku hmotnosti v čase lze na první pohled vidět, že směs PHB/EGMA v abiotickém prostředí vůbec nedegraduje, což potvrzuje známou skutečnost, že k biodegradaci PHB je zapotřebí přítomnost mikroorganismů. Dokonce i při několikanásobném sušení odebraných vzorků PHB/EGMA po biotické hydrolýze (pobytu v pufrovaném vodném prostředí) vykazovaly spíše nepatrný nárůst, což je v grafu potom vidět jako záporný stupeň úbytek hmotnosti. Viz tabulka 2

Nicméně z obrázku 8, kde je vyhodnocena hydrolytická degradace na základě nárůstu organického uhlíku ve fosfátovém pufru, ve kterém probíhala hydrolýza, není zřejmý žádný

nárůst koncentrace TOC u vzorku PHB/EGMA. Tato skutečnost odpovídá očekávanému předpokladu. V čem tedy spočívá nárůst hmotnosti vzorku?

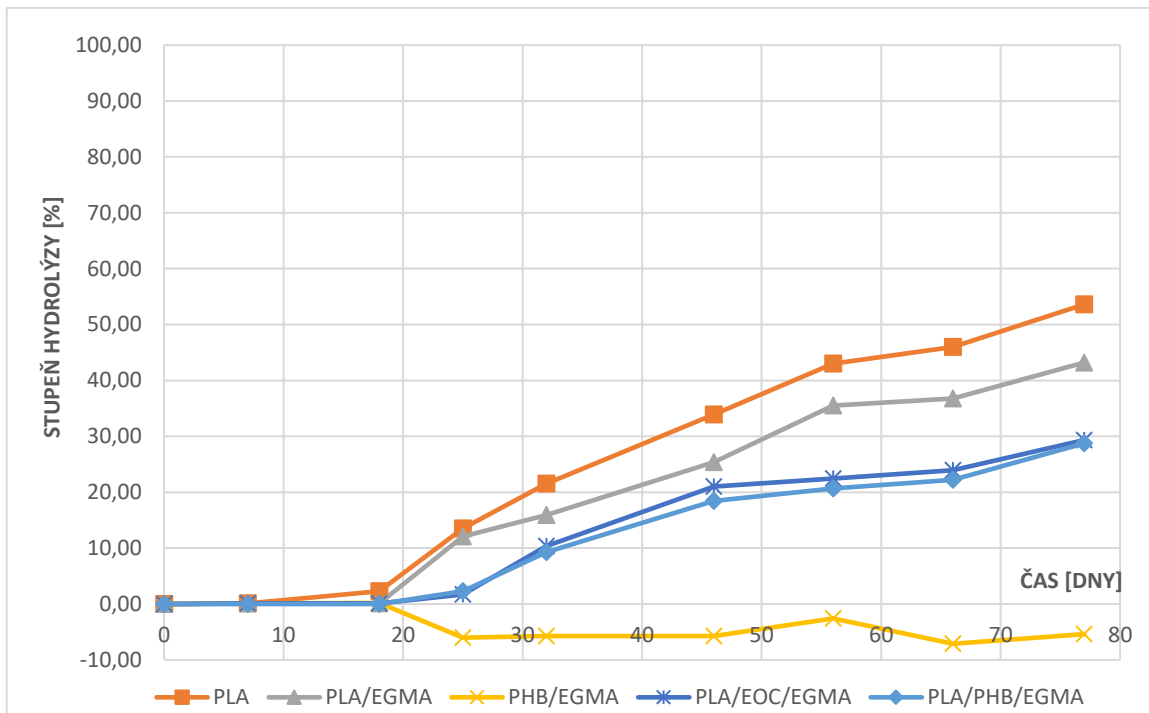
Tabulka 2 Stanovení změn hmotnosti fólie PHB/EGMA v čase

PHB/EGMA	$m_{\text{před}}$ [mg]	m_{po} [mg]	hmotnostní úbytek [mg]	hmotnostní úbytek [%]
7 dní	103,0	102,9	0,1	0,10
18 dní	102,3	102,1	0,2	0,20
25 dní	103,2	109,4	-6,2	-6,01
32 dní	101,0	106,8	-5,8	-5,74
46 dní	102,5	108,4	-5,9	-5,76
56 dní	103,8	106,5	-2,7	-2,60
66 dní	101,2	108,4	-7,2	-7,11
77 dní	102,5	108,0	-5,5	-5,37

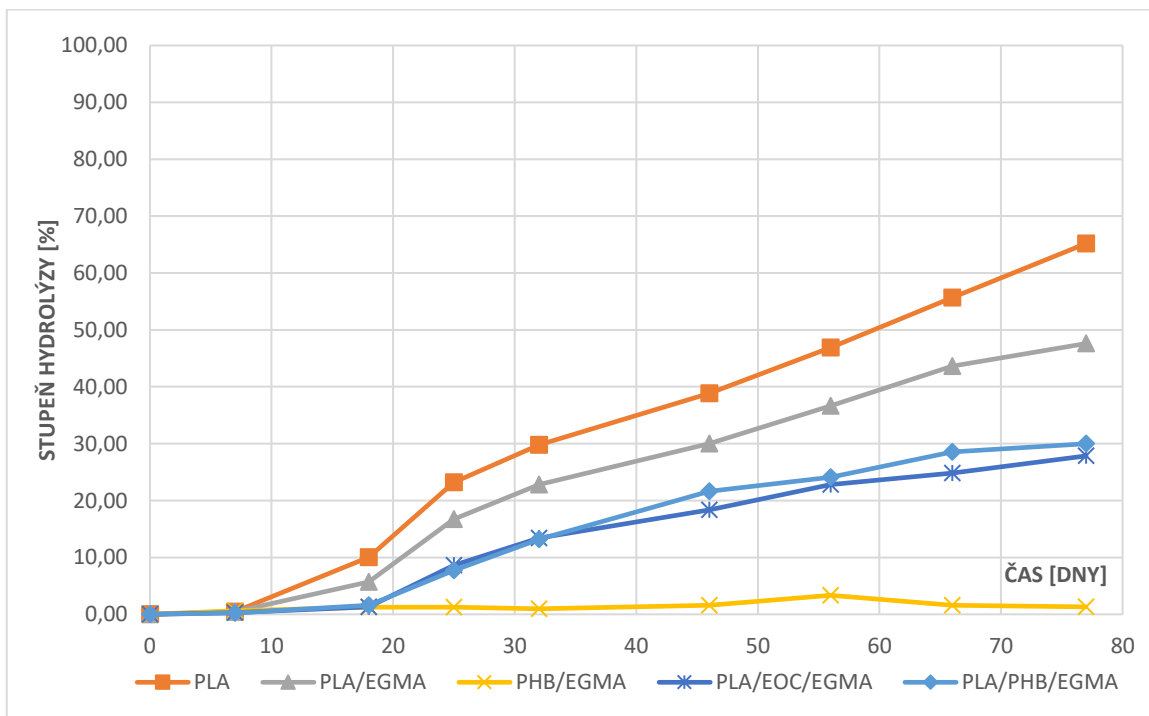
Největší stupeň degradace z testovaných vzorků je u čisté PLA (obrázek 7 a 8). Z hlediska úbytku hmotnosti vzorků se jedná o hodnotou 53,6 %, z hlediska vyhodnocení na základě nárůstu koncentrace organického uhlíku ve vodném prostředí, ve kterém probíhala hydrolyza jde o 65, 2 %, což koresponduje s výsledky naměřenými na ústavu ochrany životního prostředí v roce 2014 Ing. Terezou Koudelkovou.

Další tři směsi PLA, které obsahují reaktivní kompatibilizátor EGMA, vykazují nižší stupeň abiotické hydrolyzy. Vzorek obsahující 90 % PLA a 10 % EGMA dosáhl stupně hydrolyzy 43,2 % dle úbytku hmotnosti vzorku a 47,6 % dle nárůstu koncentrace organického uhlíku ve vodném prostředí. Tyto výsledky odpovídají předpokladu, že EGMA je schopen reagovat jak s karboxylovými skupinami, tak s hydroxylovými skupinami umístěnými na koncích řetězce PLA. Výsledný kopolymer je vůči hydrolyze odolnější.

Vzorky směsí, které obsahují pouze 60 % PLA (PLA/EOC/EGMA a PLA/PHB/EGMA) degradují téměř podobně. Po 77 dnech je hydrolytická degradace vzorku dle úbytku hmotnosti u vzorku PLA/EOC/EGMA 29,34 % a vzorku PLA/PHB/EGMA 28,75 %. Z hlediska nárůstu koncentrace organického uhlíku ve vodném prostředí jsou hodnoty téměř shodné (29,9 % a 27,8 %). To odpovídá skutečnosti, že jak EOC, tak PHB za daných podmínek nepodléhají hydrolytické degradaci a EGMA reaguje s koncovými skupinami PLA za vzniku hydrolyze odolnějších kopolymerů.



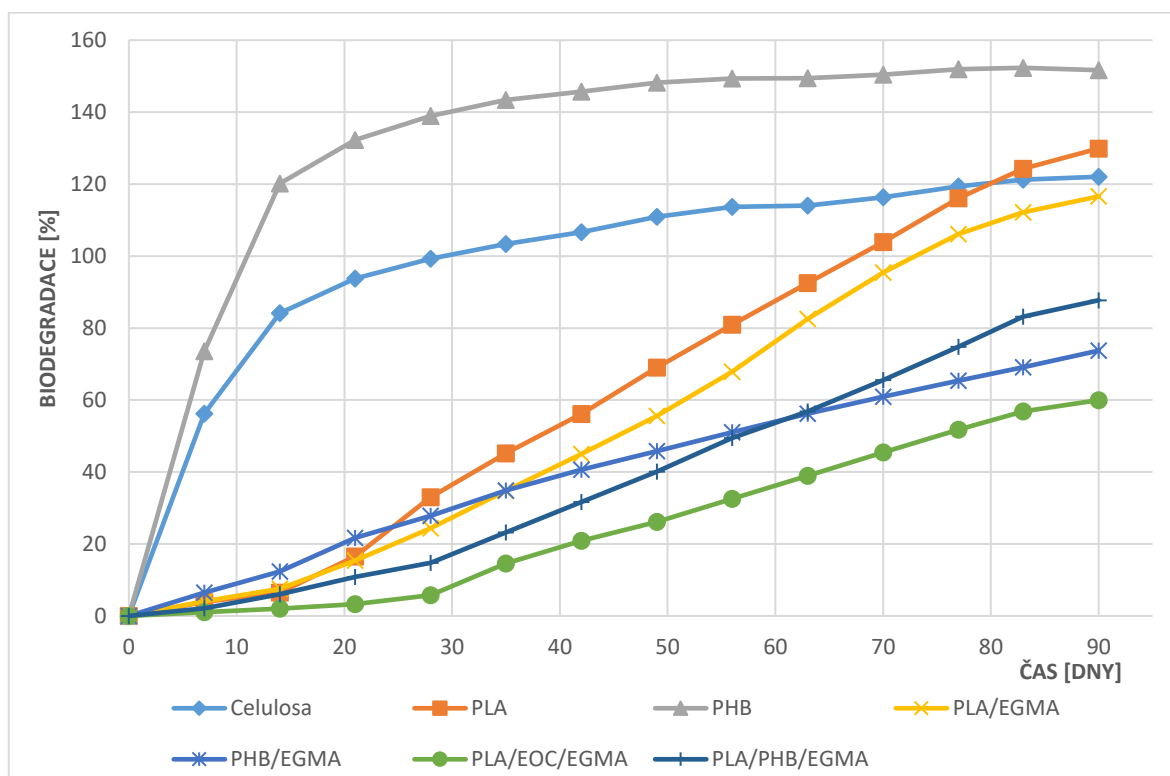
Obrázek 7 Stupeň hydrolýzy jednotlivých vzorků vyhodnocený na základě úbytků hmotnosti vzorků v čase



Obrázek 8 Stupeň hydrolytické degradace jednotlivých vzorků vyhodnocený na základě nárůstu koncentrace rozpuštěného organického uhlíku v pufru

5.2 Biodegradace směsných materiálů PLA v kompostu – výsledky práce Bc. Lukáše Irgla (2020)

V roce 2020 bylo prováděno testování biodegradace materiálů v prostředí kompostu. Práci prováděl Bc. Lukáš Irgl, který ovšem studium nedokončil. V této kapitole jsou prezentovány výsledky z jeho testu z důvodů porovnání biotické a abiotické hydrolyzy, která byla naplní této bakalářské práce.



Obrázek 9 Průběh biodegradace vzorků v kompostu při 58 °C stanovený na základě produkce oxidu uhličitého (Irgl 2020)

Kompostovací test probíhal ve vyzrálém kompostu po dobu 90 dní, při teplotě 58°C. Vzorky folií (cca 100 mg), kompost 2,5g, perlit 2,5g, biomedium 3,0g byly naváženy do 580 ml biometrických lahví, opatřených septem pro odběr oxidu uhličitého, vždy 3x vedle sebe. Stupeň biodegradace byl vyhodnocován na základě vyprodukovaného oxidu uhličitého, jehož koncentrace byla stanovena pomocí hmotnostního analyzátoru UGA 300.

Jak je vidět z obrázku 9 v prostředí kompostu testovány byly stejné materiály jako v této práci, navíc jako standardy nebo tzv. kontroly, byla použita celulóza a práškový PHB. Ten slouží jako přirozený zdroj energie pro mikroorganismy a tím přispívá k rozšíření jejich populace a tím zvýšené produkce oxidu uhličitého proto ta vysoká procenta v porovnání se

slepým pokusem, kde ke kompostu nebyl dodán žádný externí substrát. Produkce oxidu uhličitého narůstá velmi rychle a během týdne se ustaluje. Mírně pomaleji se spotřebovává celulóza.

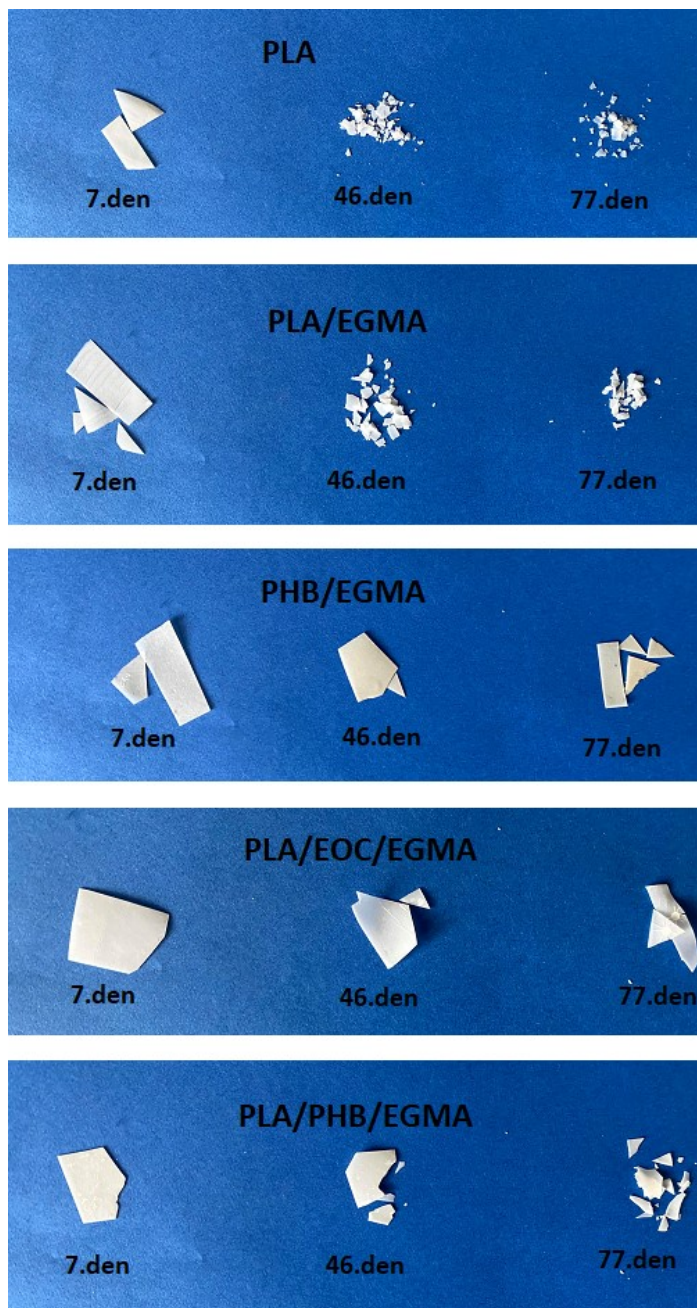
Nicméně i ostatních vzorků je vidět jakási nadprodukce oxidu uhličitého, takže jsou hodnoty biologického rozkladu poněkud nadhodnoceny. PLA i směs PLA/EGMA dosahují hodnoty biodegradace více jak 100 %.

Pokud srovnáme výsledky biotické a abiotické degradace směsných folií v čase, je vidět jak u abiotické hydrolýzy, tak u kompostovacích testů lagovou fází, u samotného PLA 10 dní, u vzorku PLA/EOC/EGMA téměř 20 dní. Během lagovy fáze dochází ke štěpení polymerních řetězců na nízkomolekulární fragmenty, které následně mikroorganismy vstřebají, což se mimo jiné projeví produkcí oxidu uhličitého.

Vzorek směsi PHB/EGMA, která nepodléhá v abiotickém prostředí hydrolýze, v prostředí kompostu dochází k plné mineralizaci. Toto jednoznačně potvrzuje známou skutečnost, že PHB potřebuje ke své mineralizaci mikroorganismy. V případě vzorků směsí PLA koresponduje biodegradace vzorků s abiotickou hydrolýzou, což potvrzuje skutečnost, že tady hraje abiotická hydrolýza významnou roli.

5.3 Vizuální zhodnocení vlastností materiálů během abiotické hydrolýzy

Během abiotické hydrolýzy vzorky podléhaly viditelným změnám. Většinou se postupně stávaly křehčími, takže se následně se drotily, ztrácely průhlednost apod. Zakalení filmu PLA folie během abiotické hydrolýzy ve fosfátovém pufru bývá způsobena zvyšováním stupně krystalinity, která se zvyšuje, protože primárně hydrolýze podléhají amorfnní části polymeru (TSUJI *et al*, 2000)



Obrázek 10 Fotografie vzorků během abiotické hydrolýzy 7., 46. a 77. den

Na obrázku 10 se jsou snímky vzorků fólií pořízené za účelem vizuálního zhodnocení postupu hydrolýzy a to 7., 46. a 77. den pobytu ve fosfátovém pufru pH 7,1 a při teplotě 58°C. Z příložených fotek lze vidět, že folie PLA (obsahující 100 % PLA) a PLA/EGMA (90 % PLA, 10 % EGMA) podléhají destrukci během abiotické hydrolýzy nejrychleji ze všech vzorků, kromě změny průhlednosti, se postupně drolí.

Vzorek fólií PHB/EGMA (90 % PHB, 10 % EGMA) po celou dobu hydrolýzy, tj. 77 dní neměnil viditelně vlastnosti, ani při dotyku nevykazoval změnu v houževnatosti. Jinak řečeno, nějak se na něm viditelně neprojevil vliv vody a teploty během 77 dní. Což také koresponduje s úbytkem hmotnosti vzorků.

Folie ze směsi PLA/PHB/EGMA, která obsahuje 60 % PLA, 30 % PHB, 10 % EGMA, již na rozdíl od předchozí směsi PHB/EGMA přece jenom podléhá hydrolýze. Časem se drolí, což lze přisoudit poměrně vysoké koncentraci PLA ve vzorku, které není hydrolýze za podmínek pokusu odolné.

Naprostě nejlepší vlastnosti z hlediska odolnosti hydrolýze ve vodném pufovaném prostředí při poměrně vysoké teplotě 58 °C jednoznačně vykazovaly folie ze směsi PLA/EOC/EGMA (60 % PLA, 30 % EOC, 10 % EGMA), což je zajisté dané 30% zastoupením polyolefinového elastomeru EOC.

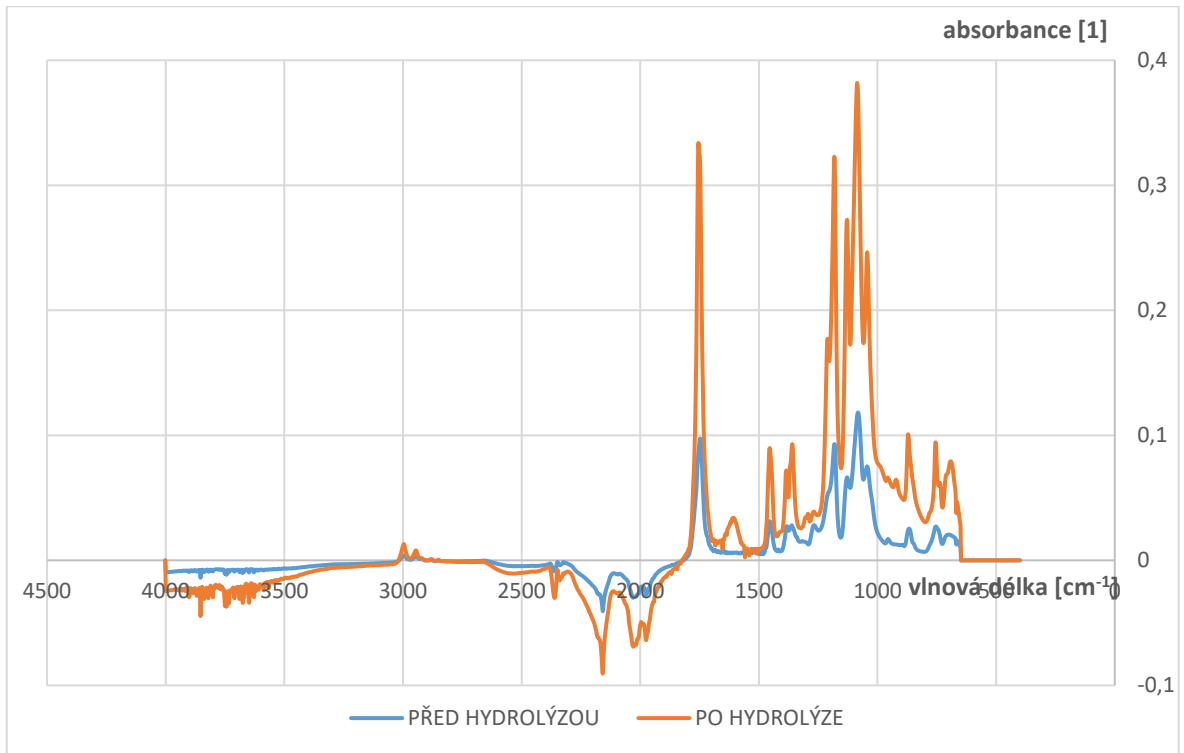
Kromě vizuálního hodnocení by bylo velmi vhodné doplnit posouzení vlivu hydrolýzy na změnu užitných vlastností směsí o vyhodnocení mechanických vlastností fólií, což ovšem nebylo náplní této bakalářské práce

5.4 Analýza ATR-FTIR vzorků směsí před a po abiotické hydrolýze

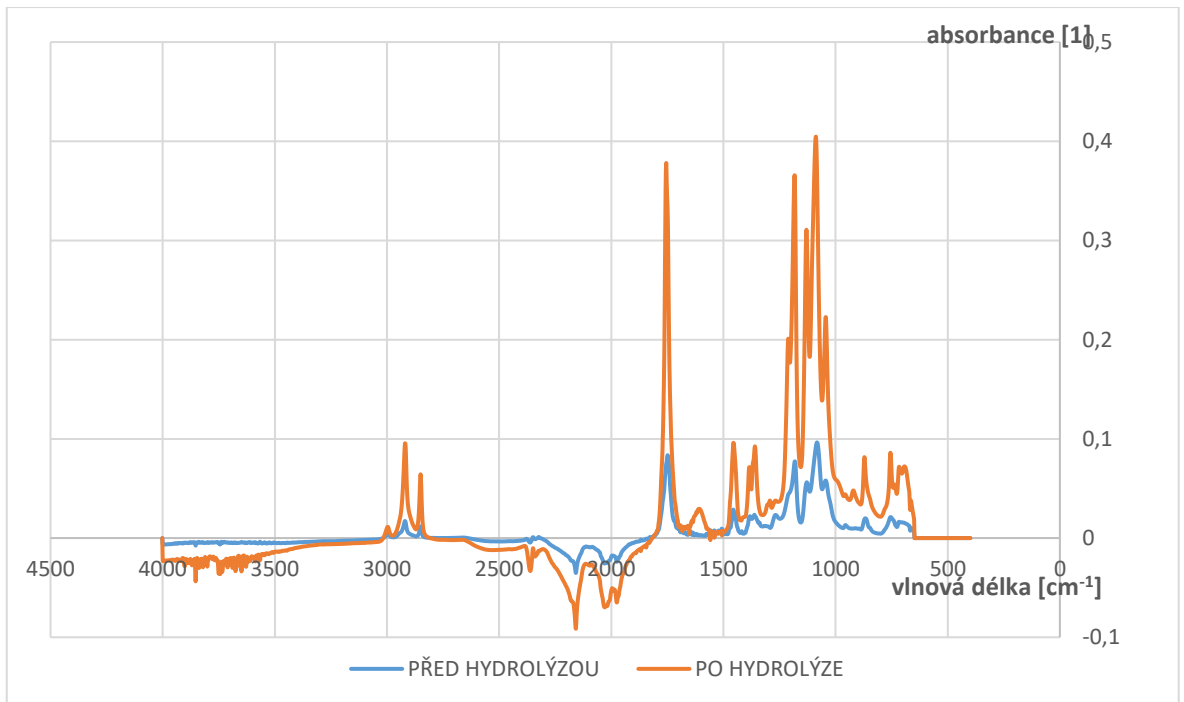
K posouzení změn během hydrolýzy byly změřeny povrchy fólií pomocí ATR-FTIR. K testování byly použity původní folie (vyrobeny v roce 2020) a tytéž folie vystavené abiotické degradaci ve fosfátovém pufru při teplotě 58 °C po dobu 77 dní. Spektra byla měřena v rozsahu vlnové délky 4000 – 500 cm⁻¹.

Na obrázku 11 je FTIR spektrum folie PLA před hydrolýzou a po hydrolýze. Ve spektru PLA odpovídá charakteristický pík 1751 cm⁻¹ tahovým vibracím C=O. Píky 1047, 1085 a 1129 cm⁻¹ jsou způsobeny vazbou C–O ve skupině –O– C=O. Ostrý pík 1185 cm⁻¹ (vazba C – O ve strukturách –CH – O- nebo –CH – OH), pík 1452 cm⁻¹ (ohybové vibrace -CH₃) a dvojitý pík 1372 cm⁻¹ (–CH– ohybové vibrace) Tato interpretace je převzata z odborné

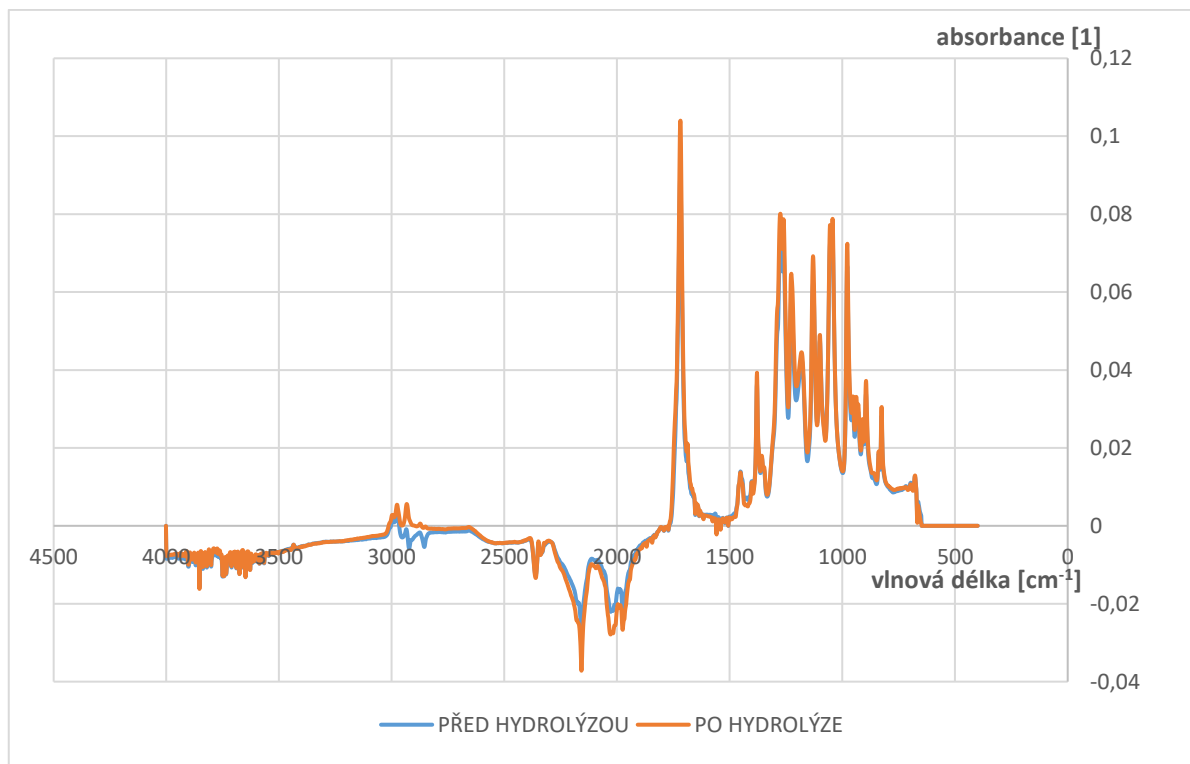
publikace (Garlota *et al*, 2001). Podobné píky nalezneme ve všech směsích PLA (obrázky 12, 14, 15, 16)



Obrázek 11 FTIR fólie PLA před hydrolyzou a po hydrolyze



Obrázek 12 FTIR fólie PLA/EGMA před hydrolyzou a po hydrolyze

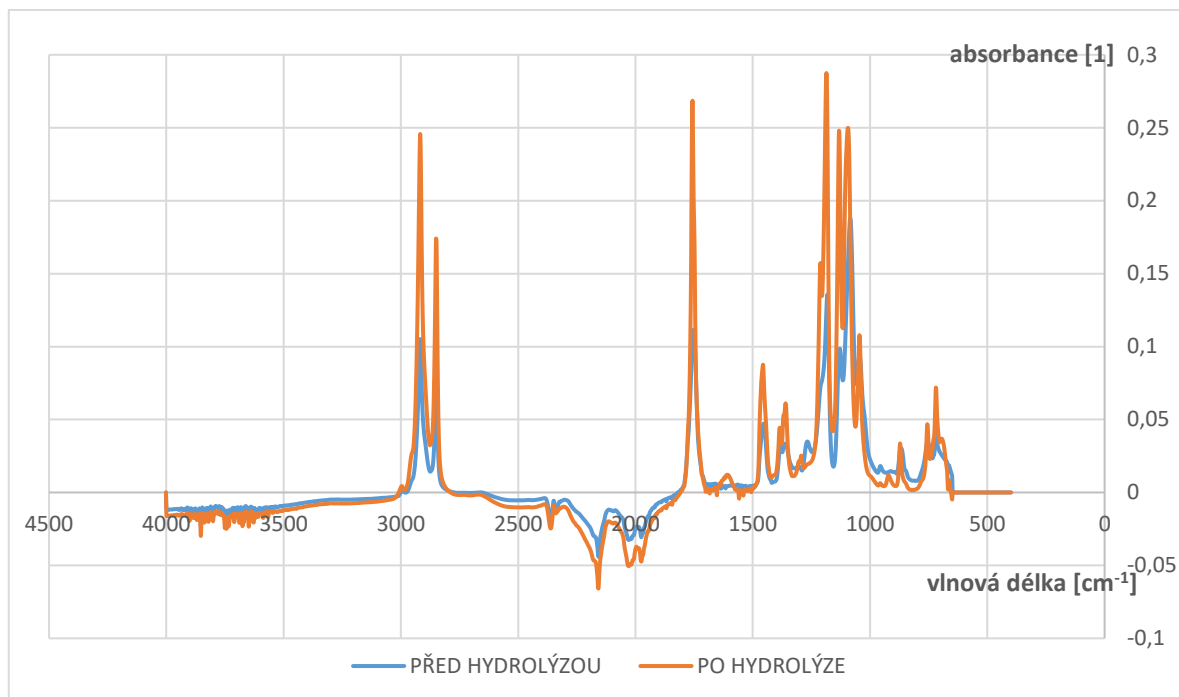


Obrázek 13 FTIR fólie PHB/EGMA před hydrolyzou a po hydrolyze

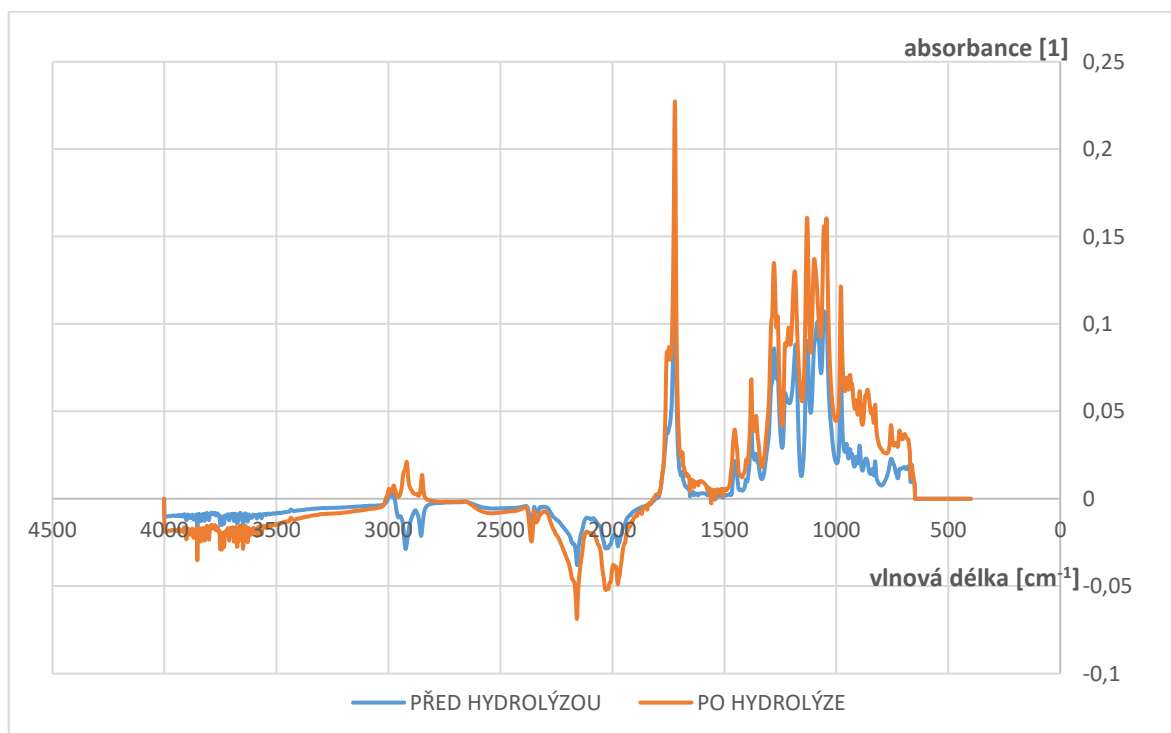
Po hydrolyze vzorků obsahujících PLA se ve FTIR spektru objevuje nová vibrace 1598 cm^{-1} . Ta je ostatně vidět i u vzorku PLA/EGMA i PLA/EOC/EGMA po hydrolyze. U vzorku PHB/EGMA (obrázek 13) se nevyskytuje vůbec. U vzorku směsi PLA/PHB/EGMA je výrazně nižší než u předchozích vzorků. Musí tedy souviset se změnou strukturou PLA. Uvedená vibrace by mohla souviset s nárůstem COO^- skupin po hydrolyze PLA v esterových vazbách. Tato interpretace odpovídá příručce vydané na VŠCHT Praha (Kania Patrik Infračervená spektroskopie, VŠCHT Praha, Tabulka I Vlnočty charakteristických vibrací některých vazeb a skupin).

Obrázek 13 znázorňuje závislost absorbance na vlnové délce vzorku PHB/EGMA před a po 77 dnech expozice ve fosfátovém pufru. Slabé píky 2964 cm^{-1} , 2971 cm^{-1} a vyšší pík 1378 cm^{-1} označují přítomnost alkylové skupiny $-\text{CH}_3$ a $-\text{CH}_2-\text{CH}$.

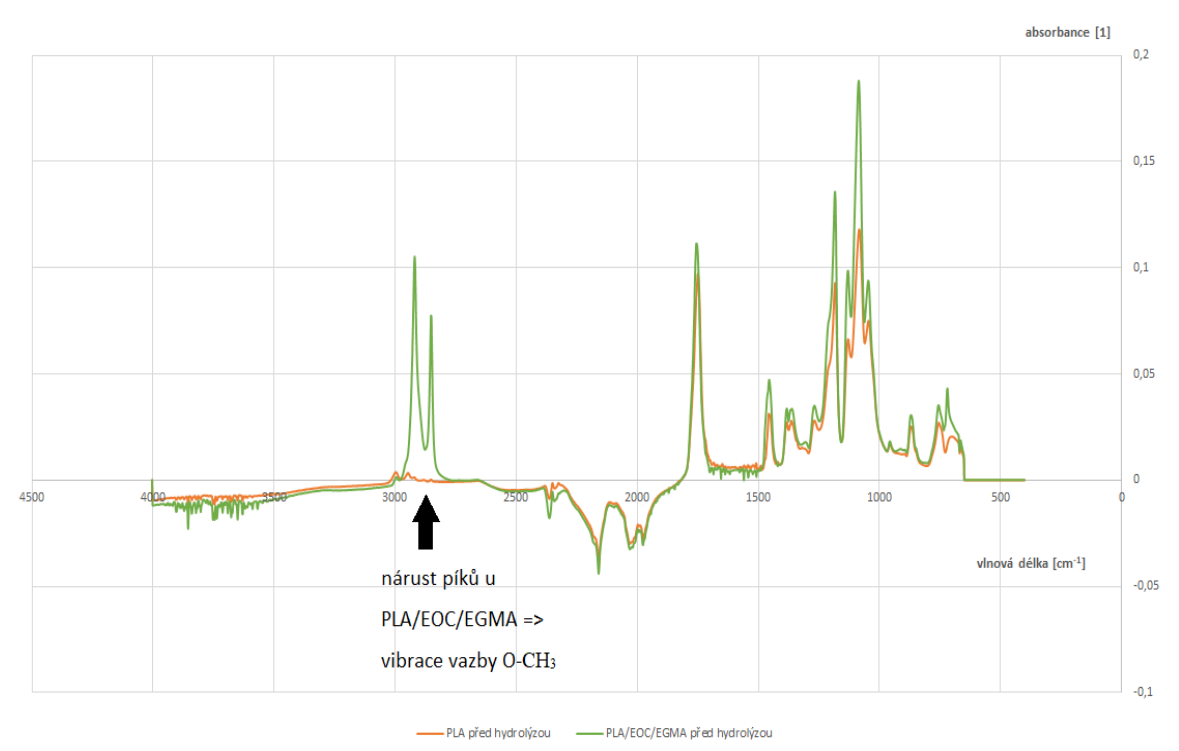
Hlavní píky na 1718 cm^{-1} a 1262 cm^{-1} označuje karbonylovou skupinu $\text{C}=\text{O}$ a asymetrickou $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ protahovanou vibraci charakteristickou pro esterovou vazbu v PHB molekule. Absorpční pásy kolem 1130 až 825 cm^{-1} naznačují $\text{C}-\text{O}$ a $\text{C}-\text{C}$ protažené vibrace (Pi *et al* (2016)). Jak je vidět z obrázku 13 k žádné změně struktury vzorků PHB/EGMA během hydrolyzy nedochází.



Obrázek 14 FTIR fólie PLA/EOC/EGMA před hydrolyzou a po hydrolyze



Obrázek 15 FTIR fólie PLA/PHB/EGMA před hydrolyzou a po hydrolyze



Obrázek 16 FTIR materiálů PLA a směsi PLA/EOC/EGMA

Na obrázku 13 je porovnáno absorpční spektrum PLA a směsi PLA/EOC/EGMA (60 % PLA, 30 % EOC, 10 % EGMA). Po přidání 30% ethylenokten kopolymeru EOC se objevují dva absorpční pásy s jejich valenčních vibrací s maximy 2848 cm^{-1} a 2917 cm^{-1} , které mohou souviset s přítomnost $-(\text{C})-\text{CH}_2-$ skupin, obsažených v EOC, ale současně i v EGMA. Uvedené vibrační pásy se objevují u všech vzorků směsí PLA s EGMA (ve všech vzorcích je EGMA v 10% zastoupení), ale ve vzorku PLA/EOC/EGMA jsou tyto pásy výraznější.

ZÁVĚR

V této bakalářské práci byl testován vliv kompatibilizátoru polyethylen glycidyl methakrylátu (EGMA) na abiotickou hydrolýzu směsí PLA/PHB, PLA/EOC i samotné PLA a PHB. EGMA byl v koncentraci 10 % přidán ke zlepšení kompatibility při přípravě směsí.

Reaktivní kompatibilizátor EGMA obsahuje epoxidové skupiny, které mohou reagovat s hydroxylovými skupinami jednotlivých polymerů. Zlepšuje vzájemné promíchávání jednotlivých složek směsí, ale také jejich mechanické vlastnosti. Dochází k chemickému proreagování složek, zvýšení houževnatosti, ale současně je zachována schopnost látek podléhat hydrolýze a také biodegradaci.

Pro srovnání biotické a abiotické degradace probíhala abiotická hydrolýza za teploty 58 °C. Doba expozice trvala 77 dní v sodnofosfátovém pufru o pH 7,2.

Abiotická hydrolýza fólie vyrobené z čisté PLA proběhla s největším stupněm hydrolýzy z testovaných materiálů. To dokazuje jak úbytek hmotnosti vzorku a přírůstek organického uhlíku v pufru, ale také vizuální změna vzorku fólie. Stupeň hydrolýzy činil 53,6 % z úbytku hmotnosti a 65,2 % z přírůstku organického uhlíku.

Vzorek PLA/EGMA měl menší úbytek hmotnosti vzorku a také menší přírůstek organického uhlíku v pufru oproti čisté PLA, avšak vizuální změna by se dala srovnat k čisté PLA. Stupeň hydrolýzy dosahoval 43,2 % z úbytku hmotnosti a 47,6 % z nárůstu organického uhlíku.

Fólie PLA/EOC/EGMA dosahovala hodnot stupně hydrolýzy 29,34 % z úbytku hmotnosti a 29,9 % z nárůstu organického uhlíku a fólie PLA/PHB/EGMA 28,75 % z úbytku hmotnosti a 27,8 % z nárůstu organického uhlíku. Vizuální srovnání obou fólií je podobné, po 77 dnech lze pozorovat křehnutí materiálu.

Poslední testovanou fólií byl PHB/EGMA. Ta z hlediska abiotické hydrolýzy vůbec nedegradovala. Nárůst rozpuštěného organického uhlíku v pufru byl zanedbatelný, vizuální změny nebyly žádné. Neproběhl ani hmotnostní úbytek, ba naopak malý přírůstek. Ten mohl být způsoben navázáním pufru na fólii.

Závěrem bylo potvrzeno, že polyhydroxybutyrát (PHB) abioticky nehydrolyzuje a kyselina polymléčná (PLA) ano. Kompatibilizátor zlepšuje mechanické a výrobní vlastnosti materiálu, ale materiál nepřestává být degradabilní, jen degraduje pomaleji.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

ABDELWAHAB M., A.FLYNN, B-S. CHIOU, S. IMAM, W. ORTS, E. CHIELLINI. Thermal, mechanical and morphological characterization of plasticized PLA–PHB blends. *Polym. Degrad. Stab.*, 2012, 97 (9), 1822-1828

ARÓSTEGUI, Asier a Jon NAZÁBAL. Compatibilization of Poly(butylene terephthalate)/Metallocenic Poly(ethylene-octene) Blends by Means of Poly(ethylene-co-glycidyl methacrylate). *Polymer Journal* [online]. Španělsko, 2003, 35(1), 56-63 [cit. 2020-02-11]. Dostupné z: <https://www.nature.com/articles/pj20037.pdf>

ASRAR J., K.J. Gruys, Biodegradable polymer (Biopol®)

DOI Y. A Steinbüchel (Eds.), *Biopolymers*, Vol. 4: Polyesters III, Applications and Commercial Products, Wiley-VCH, Weinheim (2002)

ARMENTATOI, E.FORTUNATI, N.BURGOS, F.Dominici, F. LUZI, S. FIORI, A. Jiménez, K. YOON, J. AHN, S. KANG, J.M. KENNY. *Processing and characterization of plasticized PLA/PHB blends for biodegradable multiphase systems*. *Express Polym Lett*, 2015 9 (7), pp. 583-596

GARLOTA Donald. A literature review of poly(lactic)acid. *Journal Polymer and Environment* 2001, 9(2) 63-68. ISSN 15662543. Dostupné z: doi:10.1023/A:1020200822435

GUDURI, B. R. a A. S. LUYT. Effect of ethylene glycidyl methacrylate compatibilizer on the structure and mechanical properties of clay nanocomposites modified with ethylene vinyl acetate copolymer. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2007, 103(6), 4095-4101. DOI: 10.1002/app.25512. ISSN 00218995. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.25512>

HAIDER, Tobias P., Carolin VÖLKER, Johanna KRAMM, Katharina LANDFESTER a Frederik R. WURM. *Plastics of the Future? The Impact of Biodegradable Polymers on the Environment and on Society*. *Angewandte Chemie International Edition*. 2019, 58(1) DOI: 10.1002/anie.201805766. ISSN 14337851. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/anie.201805766>

HIDETO, Akira MIZUNO, Yoshito IKADA. Properties and morphology of poly(L-lactide). III. Effects of initial crystallinity on long-term in vitro hydrolysis of high molecular weight poly(L-lactide) film in phosphate-buffered solution. *Journal of Applied Polymer Science*.

2000, 77, 1452-1464, DOI: /10.1002/1097-4628(20000815)77:7<1452::AID-APP7>3.0.CO;2-S

KIZLINK, Juraj. *Odpady: sběr, zpracování, využití, zneškodnění, legislativa*. 3., upr. a rozš. vyd., V Akademickém nakl. CERM 1. vyd. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2014. ISBN 978-80-7204-884-7

LAYCOCK, Bronwyn, Melissa NIKOLIĆ, John M. COLWELL, Emilie GAUTHIER, Peter HALLEY, Steven BOTTLE a Graeme GEORGE. Lifetime prediction of biodegradable polymers. *Progress in Polymer Science*. 2017, **71**, 144-189. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2017.02.004. ISSN 00796700. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670017300540>

LEE, Jae Bok, Yun Kyun LEE, Gi Dae CHOI, Sang Wook NA, Tae Sung PARK a Woo Nyon KIM. Compatibilizing effects for improving mechanical properties of biodegradable poly (lactic acid) and polycarbonate blends. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2011, **96**(4), 553-560. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.12.019. ISSN 01413910. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391011000139>

LUCAS, Nathalie, Christophe BIENAIME, Christian BELLOY, Michèle QUENEUDEC, Françoise SILVESTRE a José-Edmundo NAVA-SAUCEDO. Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques – A review. *Chemosphere*. 2008, **73**(4), 429-442. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2008.06.064. ISSN 00456535. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653508008333>

KARAMANLIOGLU Mehlika, Richard PREZIOSI, Geoffrey D. ROBSON. Abiotic and biotic environmental degradation of the bioplastic polymer poly(lactic acid): A review, *Polymer Degradation and Stability*, 2017, 137, 122-130, ISSN 0141-3910, <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.01.009>

MUTHURAJ, Rajendran, Manjusri MISRA a Amar Kumar MOHANTY. Biodegradable compatibilized polymer blends for packaging applications: A literature review. *Journal of Applied Polymer Science*. 2017, **135**(24) DOI: 10.1002/app.45726. ISSN 0021-8995

PI, Fuwei, Jiping WANG, Nattaporn SUTTIWIJITPUKDEE, Xing CHEN a Jianming ZHANG. Dependence of poly(3-hydroxybutyrate) crystal modifications on film thickness as revealed by reflection-absorption infrared spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy*.

2016, **86**, 35-39. DOI: 10.1016/j.vibspec.2016.05.009. ISSN 09242031. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0924203116300959>

POLYÁK, Péter, Dóra SZEMERSZKI, György VÖRÖS a Béla PUKÁNSZKY. Mechanism and kinetics of the hydrolytic degradation of amorphous poly(3-hydroxybutyrate). *Polymer Degradation and Stability*. 2017, **140**, 1-8. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2017.03.021. ISSN 01413910. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391017300824>, s. 1

POLYMERDATABASE, © 2015. Hydrolysis of condensation polymers. *Polymerdatabase.com*. [online]. Dostupné z: <https://polymerdatabase.com/polymer%20chemistry/Hydrolysis.html>

RAZA, Zulfiqar Ali, Shahina RIAZ a Ibrahim M. BANAT. Polyhydroxyalkanoates: Properties and chemical modification approaches for their functionalization. *Biotechnology Progress*. 2018, **34**(1), 29-41. DOI: 10.1002/btpr.2565. ISSN 87567938. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/btpr.2565>

STLOUKAL Petr, Pavel KUCHARCZYK. Acceleration of polylactide degradation under biotic and abiotic conditions through utilization of a new, experimental, highly compatible additive, *Polymer Degradation and Stability*, 2017, **142**, 217-225. ISSN 0141-3910, <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.06.024>.

TESARIKOVA, Alice, Dagmar MERINSKA, Jiri KALOUS a Petr SVOBODA. Ethylene-Octene Copolymers/Organoclay Nanocomposites: Preparation and Properties. *Journal of Nanomaterials* [online]. 2016, **2016**, 1-13. DOI: 10.1155/2016/6014064. ISSN 1687-4110. Dostupné z: <http://www.hindawi.com/journals/jnm/2016/6014064/>

THAKUR, Sourbh, Jyoti CHAUDHARY, Bhawna SHARMA, Ankit VERMA, Sigita TAMULEVICIUS a Vijay Kumar THAKUR. Sustainability of bioplastics: Opportunities and challenges. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. 2018, **13**, 68-75. DOI: 10.1016/j.cogsc.2018.04.013. ISSN 24522236. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2452223618300233>

XUE Bin, Hezhi He, Zhiwen Zhu, Jiqian Li, Zhaoxia Huang, Guozhen Wang, Ming Chen and Zhiming Zhan. A Facile Fabrication of High Toughness Poly(lactic Acid) via Reactive Extrusion with Poly(butylene Succinate) and Ethylene-Methyl Acrylate-Glycidyl Methacrylate. *Polymers* 2018 12 10 Article Number: 1401

XUE Bin, He-Zhi He, Zhaoxia Huang, Zhiwen Zhu , Jiqian Li Zhiming Zhan, Ming Chen, Guozhen Wang .Morphology evolution of poly(lactic acid) during in situ reaction with poly(butylenesuccinate) and ethylene-methyl acrylate-glycidyl methacrylate: The formation of a novel 3D star-like structure *Journal of Applied Polymers* 2020, 137 DOI: 10.1002/app.49201 Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/app.49201>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PLA	kyselina polyléčná
PHA	polyhydroxyalkanoáty
PHB	polyhydroxybutyrát
PP	polypropylen
PBS	polybutylen sukcinát
EOC	ethylen okten kopolymer
EGMA	ethylen glycidyl methakrylát
PC	polykarbonát
EPDM	etylen propylendienového kaučuku
TOC	celkový organický uhlík
FTIR	Fourier transform infrared

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 <i>Chemická struktura kyseliny polymléčné</i>	11
Obrázek 2 <i>Chemická struktura polyhydroxybutyrátu</i>	12
Obrázek 3 <i>Struktura EGMA (polyethylen glycidyl methakrylátu)</i>	14
Obrázek 4 <i>Schéma tvorby binární směsi PLA/PBS a ternární směsi s využitím kompatibilizátoru EGMA (Xue 2020)</i>	15
Obrázek 5 <i>Chemická struktura ethyleoktenkopolymeru (EOC)</i>	16
Obrázek 6 <i>Schéma hydrolyzy (Laycock et al, 2017).</i>	19
Obrázek 7 <i>Stupeň hydrolyzy jednotlivých vzorků vyhodnocený na základě úbytků hmotnosti vzorků v čase</i>	31
Obrázek 8 <i>Stupeň hydrolytické degradace jednotlivých vzorků vyhodnocený na základě nárůstu koncentrace rozpuštěného organického uhlíku v pufu</i>	31
Obrázek 9 <i>Průběh biodegradace vzorků v kompostu při 58 °C stanovený na základě produkce oxidu uhličitého (Irgl 2020)</i>	32
Obrázek 10 <i>Fotografie vzorků během abiotické hydrolyzy 7., 46. a 77. den</i>	34
Obrázek 11 <i>FTIR fólie PLA před hydrolyzou a po hydrolyze</i>	36
Obrázek 12 <i>FTIR fólie PLA/EGMA před hydrolyzou a po hydrolyze</i>	36
Obrázek 13 <i>FTIR fólie PHB/EGMA před hydrolyzou a po hydrolyze</i>	37
Obrázek 14 <i>FTIR fólie PLA/EOC/EGMA před hydrolyzou a po hydrolyze</i>	38
Obrázek 15 <i>FTIR fólie PLA/PHB/EGMA před hydrolyzou a po hydrolyze</i>	38
Obrázek 16 <i>FTIR materiálů PLA a směsi PLA/EOC/EGMA</i>	39

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 <i>Navážky polymerů pro přípravu směsí</i>	24
Tabulka 2 <i>Stanovení změn hmotnosti fólie PHB/EGMA v čase.....</i>	30