Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Studium biologického rozpadu a degradace na povětrnosti polymerů na bázi kyseliny polymléčné a LDPE

Bc. Tomáš Janda

Diplomová práce

2018

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: **2017/2018**

2018

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení:	**Bc. Tomáš Janda**
Osobní číslo:	**C16519**
Studijní program:	**N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor:	**Technologie výroby a zpracování polymerů**
Název tématu:	**Studium biologického rozpadu a degradace na povětrnosti polymerů na bázi kyseliny polymléčné a LDPE**
Zadávající katedra:	**Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární rešerši na téma rozložitelnosti LDPE a biologického rozpadu polymerů na přírodní bázi (PLA, škrob) a zpracování fólií z těchto materiálů.
2. Z komerčně dostupných polymerních granulátů připravte zkušební tělíska dle normy (ČSN EN ISO 527) vstřikováním. Dále připravte normované (ASTM D1708) zkušební tělíska z komerčně dodaných fólií.
3. Takto připravené vzorky podrobte testování zrychlené povětrnostní zkoušce v QUV-panelu, kterou porovnejte s reálným povětrnostním stárnutím v podmínkách střední Evropy. Současně otestujte rozložitelnost vzorků v prostředí definovaného kompostu vlivem mikro a makro organismů přítomných přirozeně v tomto prostředí.
4. Proveďte zkoušky mechanických a strukturních vlastností testovaných tělísek.
5. Výsledky změn ve vlastnostech a struktuře polymerů potvrďte dostupnými analytickými metodami (FTIR, DMA, TMA).
6. Porovnejte a diskutujte výsledky a jejich změny ve vlastnostech vzorků.
7. Diplomovou práci zpracujte v souladu se Směrnicí UPa č. 9/2012 "Pravidla pro zveřejňování závěrečných prací a jejich základní jednotnou formální úpravu".

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Miroslav Večeřa, CSc.**
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Konzultant diplomové práce: **Ing. Kateřina Puková**
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Datum zadání diplomové práce: **2. prosince 2017**

Termín odevzdání diplomové práce: **11. května 2018**

L.S.

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

Ing. David Veselý, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2018

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.
Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů,
a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 11. května 2018

Bc. Tomáš Janda

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval Ing. Miroslavu Večeřovi, CSc. a Ing. Kateřině Pukové za čas a úsilí strávené nad touto prací. Dále také firmě Radka s.r.o. za možnost využít jejich vybavení ke zpracování granulátu a Centru materiálů a nanotechnologií za provedená měření na elektronovém mikroskopu, jmenovitě projektům ED4.10011.0251 a LM2015082.

Kromě výše zmíněných bych rád poděkoval celé své rodině a mnohým přátelům za velkou morální podporu.

ANOTACE

V teoretické části této diplomové práce jsou ve formě rešerše zpracována témata zabývající se problematikou degradace a biodegradace vybraných polymerních materiálů, jako jsou polyethylen, kyselina polymléčná a kasein. Dále je popsáno i téma zpracování fólií z polymerních materiálů. Experimentální část se nejprve zaměřuje na charakterizaci výchozích materiálů a přípravu zkušebních tělísek z komerčně dostupných polymerů. Další část je věnována charakterizaci degradačních prostředí. V poslední části práce jsou popsány a vyhodnoceny změny vlastností způsobené degradačními procesy.

KLÍČOVÁ SLOVA:

degradace, kyselina polymléčná, polyethylen, škrob, mechanické vlastnosti, kompostování

TITLE

Study of biological degradation and weather degradation of polymers based on polylactic acid and LDPE

ANNOTATION

In the theoretical part of this master thesis, the topics dealing with degradation and biodegradation of selected polymeric materials such as polyethylene, polylactic acid and casein are processed in the form of research. The topic of polymeric film processing is also described. The experimental part first focuses on the characterization of starting materials and the preparation of test specimens from commercially available polymers. Second part is devoted to the characterization of degradation environments. The last part of the thesis describes and evaluates the changes in properties caused by degradation processes.

KEYWORDS

degradation, polylactic acid, polyethylene, starch, mechanical properties, composting

Obsah

Úvod **14**

1. Teoretická část **16**

1.1. Ropné obalové materiály 16

1.1.1. Polyethylen 16

1.1.1.1. Nízkohustotní polyethylen 17

1.1.1.2. Vysokohustotní polyethylen 17

1.1.1.3. Lineární nízkohustotní polyethylen 18

1.1.2. Polypropylen 19

1.2. Alternativní obalové materiály 20

1.2.1. Kyselina polymléčná 20

1.2.2. Škrob 21

1.2.3. Kasein 22

1.2.4. Polykaprolakton 23

1.3. Degradace 24

1.3.1. Degradace versus desintegrace 25

1.3.2. Degradace polyethylenu 26

1.3.2.1. Termická oxidace 26

1.3.2.2. Degradace hlavního řetězce 27

1.3.2.3. Fotooxidační degradace 28

1.3.2.4. Degradace gamma zářením 28

1.3.2.5. Chemická degradace 28

1.3.2.6. Mikrobiální degradace 29

1.4. Biodegradace 29

1.4.1. Kompostování 29

1.4.2. Biodegradace PLA 31

1.4.3. Biodegradace škrobu 32

1.5. Technologie výroby fólií 33

1.5.1. Vyfukování 34

1.5.2. Vytlačování − úzká štěrbina 35

1.5.3. Válcování 35

2. Experimentální část **36**

2.1. Použité polymery 36

2.2. Charakterizace výchozích materiálů 37

2.2.1. Index toku taveniny (ITT) 37
2.2.2. Stanovení spalitelných látek 38
2.2.3. Absorpce vody 38
2.2.4. Molekulová hmotnost (MH) 38
2.2.4.1. Stanovení MH DOW LDPE 312E 38
2.2.4.2. Stanovení MH PLA, Purapol LX175 38
2.2.5. Identifikace aditiv 39
2.2.6. Identifikace polymerních řetězců 39
2.2.6.1. Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) 39
2.2.6.2. Stanovení glykolu alkalickou hydrolýzou 39
2.3. Zpracování polymerů 40
2.3.1. Příprava polymerních vzorků vstřikováním do formy 40
2.4. Charakterizace kompostu 41
2.4.1. Stanovení vlhkosti 41
2.4.2. Stanovení pH 41
2.4.3. Stanovení teploty 41
2.5. Prostředí degradace vzorků 42
2.5.1. Kompost 42
2.5.2. Povětrnost 43
2.5.3. QUV−panel 44
2.6. Metody pro stanovení míry degradace 44
2.6.1. Skenovací elektronová mikroskopie 44
2.6.2. Tvrdost dle Brinella 45
2.6.3. Zkouška v tahu 45
2.6.4. Rázová houževnatost metodou Charpy 45
2.6.5. Dynamická termomechanická analýzy (DMA) 46

3. Výsledky a diskuze 47

3.1. Charakterizace výchozích materiálů 47
3.1.1. Index toku taveniny 47
3.1.2. Stanovení spalitelných látek 48
3.1.3. Absorpce vody 48
3.1.4. Molekulová hmotnost 48
3.1.5. Aditiva 49
3.1.6. Struktura polymerního řetězce Mater−Bi DF05S 49
3.2. Výsledky charakterizace kompostu 50

3.2.1. Průběh teploty kompostu 50
3.2.2. Průběh vlhkosti kompostu 51
3.2.3. Průběh pH kompostu 51
3.3. Degradace polymerních tělísek v kompostu 53
3.3.1. Hodnocení míry degradace za použití metody SEM 55
3.3.2. Hodnocení míry degradace pomocí FTIR spektroskopie 59
3.3.3. Hodnocení míry degradace měřením tvrdosti dle Brinella 61
3.3.4. Hodnocení míry degradace po kompostování zkouškou tahem 62
3.3.5. Hodnocení míry degradace měřením rázové houževnatosti 63
3.3.6. Zkouška polymerních vzorků metodou DMA 64
3.4. Degradace na povětrnosti 65
3.4.1. Hodnocení míry degradace pomocí FTIR spektroskopie 65
3.4.2. Hodnocení míry degradace měřením tvrdosti dle Brinella 67
3.4.3. Hodnocení míry degradace na povětrnosti zkouškou tahem 68
3.4.4. Hodnocení míry degradace měřením rázové houževnatosti 69
3.5. Degradace v QUV−panelu 70
3.5.1. Hodnocení míry degradace za použití metody SEM 72
3.5.2. Hodnocení míry degradace pomocí FTIR spektroskopie 74
3.5.3. Hodnocení míry degradace měřením tvrdosti dle Brinella 76
3.5.4. Hodnocení míry degradace v QUV−panelu zkouškou tahem 77
3.5.5. Hodnocení míry degradace měřením rázové houževnatosti 78
3.5.6. Zkouška polymerních vzorků metodou DMA 79
3.6. Degradace fólií 81

4. Závěr 83

Literatura 85

Seznam použitých zkratek

LDPE	polyethylen s nízkou hustotou
PE	polyethylen
PS	polystyren
PP	polypropylen
PB	polybuta-1,4-dien
HDPE	polyethylen s vysokou hustotou
LLDPE	lineární polyethylen s nízkou hustotou
PLA	kyselina polymléčná
PHA	polyhydroxyalkanoát
OPE	oxidovaný polyethylen
PHBV	poly(hydroxybutyrát-*co*-valerát)
PCL	polykaprolakton
PVC	polyvinylchlorid
IUPAC	mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
PLLA	L forma kyseliny polymléčné
PA	polyamid
PETP	polyethylentereftalát
ITT	index toku taveniny
GPC	gelová permeační chromatografie
MALS	víceúhlový rozptyl světla
THF	tetrahydrofuran
GC−MS	plynová chromatografie spojená s hmotnostní spektrometrií
UV	ultrafialové záření
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
DMA	dynamická termomechanická analýza

Seznam obrázků a schémat

Obrázek 1 Struktura LDPE....17
Obrázek 2 Struktura HDPE....18
Obrázek 3 Struktura LLDPE....18
Obrázek 4 Struktura amylózy (nahoře) a amylopektinu (dole)....21
Obrázek 5 Teplotní průběh kompostování....31
Obrázek 6 Struktura amylózy....33
Obrázek 7 Vyfukování s horním odtahem....34
Obrázek 8 Typy čtyřválcových kalandrů....35
Obrázek 9 Vstřikovací lis NEO 80....40
Obrázek 10 Kompostový záhon se zkušebními tělísky.....43
Obrázek 11 Systém uchycení vzorků pro degradaci na povětrnosti....43
Obrázek 12 Umístění vzorků na jižní stranu domu....44
Obrázek 13 Vývoj nasákavosti polymerních materiálů....48
Obrázek 14 Transmisní spektrum čistého pojiva (červená), Referenční spektrum tereftalového polyesteru (modrá).....49
Obrázek 15 Hodnoty teplot kompostu stanovené v průběhu kompostování....50
Obrázek 16 Vývoj hodnot vlhkosti kompostu stanovené v průběhu kompostování....51
Obrázek 17 Vývoj hodnot pH kompostu stanovené v průběhu kompostování....52
Obrázek 18 Optické srovnání tělísek LDPE po 0, 3, 6 a 9 měsících v kompostu....53
Obrázek 19 Optické srovnání tělísek PLA po 0, 3, 6 a 9 měsících v kompostu....54
Obrázek 20 Optické srovnání tělísek Mater−Bi po 0, 3, 6 a 9 měsících v kompostu....54
Obrázek 21 Hrana vzorku PLA bez degradace při zvětšení 100 μm....55
Obrázek 22 Hrana vzorku PLA po 3 měsících v kompostu při zvětšení 100 μm....56
Obrázek 23 Hrana vzorku PLA po 6 měsících v kompostu při zvětšení 100 μm....56
Obrázek 24 Hrana vzorku LDPE bez degradace při zvětšení 400 μm....57
Obrázek 25 Hrana vzorku LDPE po 3 měsících v kompostu při zvětšení 400 μm....57
Obrázek 26 Hrana vzorku Mater−Bi bez degradace při zvětšení 20 μm....58
Obrázek 27 Hrana vzorku Mater−Bi po 3 měsících v kompostu při zvětšení 20 μm....58
Obrázek 28 Hrana vzorku Mater−Bi po 6 měsících v kompostu při zvětšení 20 μm....59
Obrázek 29 Srovnání FTIR spekter PLA po 0 a 9 měsících kompostování....59
Obrázek 30 Srovnání FTIR spekter LDPE po 0 a 9 měsících kompostování....60
Obrázek 31 Srovnání FTIR spekter Mater−Bi po 0 a 9 měsících kompostování....60

Obrázek 32 Optické srovnání tělísek Mater−Bi po 0, 4 a 6 měsících na povětrnosti 65
Obrázek 33 Srovnání FTIR spekter PLA po 0 a 6 měsících degradace na povětrnosti 66
Obrázek 34 Srovnání FTIR spekter LDPE po 0 a 6 měsících degradace na povětrnosti 66
Obrázek 35 Srovnání FTIR spekter Mater−Bi po 0 a 6 měsících degradace na povětrnosti .67
Obrázek 36 Optické srovnání tělísek PLA po 0, 440 a 726 hodinách v QUV-panelu 70
Obrázek 37 Optické srovnání tělísek LDPE po 0, 440 a 726 hodinách v QUV-panelu.....71
Obrázek 38 Optické srovnání tělísek Mater−Bi po 0, 440 a 726 hodinách v QUV-panelu ...71
Obrázek 39 Praskliny na povrchu vzorku LDPE 726 hodin v QUV−panelu.....72
Obrázek 40 Snímek lomové hrany materiálu PLA vystavený 726 hodin degradačním vlivům QUV–panelu při zvětšení 200 μm.....73
Obrázek 41 Snímek lomové hrany materiálu LDPE vystavený 726 hodin degradačním vlivům QUV–panelu při zvětšení 150 μm.....73
Obrázek 42 Snímek lomové hrany materiálu Mater−Bi vystavený 726 hodin degradačním vlivům QUV–panelu při zvětšení 20 μm.....74
Obrázek 43 Srovnání FTIR spekter PLA po 0, 440 a 726 hodinách v QUV-panelu 75
Obrázek 44 Srovnání FTIR spekter LDPE po 0, 440 a 726 hodinách v QUV-panelu.....75
Obrázek 45 Srovnání FTIR spekter Mater−Bi po 0, 440 a 726 hodinách v QUV−panelu 76
Obrázek 46 Optické srovnání fólií z PLA zleva: bez degradace, po 7 a 14 dnech na povětrnosti, po 7 a 24 hodinách v QUV-panelu 81
Obrázek 47 Optické srovnání fólií z LDPE zleva: bez degradace, po 7 a 14 dnech na povětrnosti, po 7 a 24 hodinách v QUV−panelu 81
Obrázek 48 Optické srovnání fólií z Mater−Bi zleva: bez degradace, po 7 a 14 dnech na povětrnosti, po 7 a 24 hodinách v QUV−panelu 82

Schéma 1 Výroba polyethylenu 16
Schéma 2 Výroba polypropylenu.....19
Schéma 3 Možnosti výroby PLA z kyseliny mléčné a laktidu 20
Schéma 4 Výroba Galalitu 23
Schéma 5 Výroba polykaprolaktonu.....24
Schéma 6 Možnosti tvorby radikálů na polymerním řetězci 26
Schéma 7 Možnosti následných reakcí vzniklých radikálů na polymerním řetězci 27

Seznam tabulek

Tabulka 1 Nastavení teplot jednotlivých sekcí vstřikovacího lisu pro všechny studované polymerní materiály 41

Tabulka 2 Základní vlastnosti použitého kompostu 42

Tabulka 3 Porovnání garantovaných a experimentálních hodnot ITT studovaných materiálů 47

Tabulka 4 Hodnoty zkoušky tvrdosti dle Brinella pro PLA, LDPE a Mater−Bi po 0, 3, 6 a 9 měsících uložení v kompostu 61

Tabulka 5 Výsledné hodnoty tahové zkoušky pro PLA, LDPE a Mater−Bi po 0, 3, 6 a 9 měsících uložení v kompostu 62

Tabulka 6 Výsledné hodnoty rázové houževnatosti materiálů PLA, LDPE a Mater−Bi po 0, 3, 6 a 9 měsících uložení v kompostu 63

Tabulka 7 Výsledky modulu pružnosi, T_g a T_m stanovené pomocí DMA u PLA, LDPE a Mater–Bi před degradací a po 9 měsících degradace v kompostu 64

Tabulka 8 Hodnoty zkoušky tvrdosti dle Brinella pro PLA, LDPE a Mater−Bi po 0, 4 a 6 měsících degradace na povětrnosti 67

Tabulka 9 Výsledné hodnoty tahové zkoušky u PLA, LDPE a Master–Bi po 0, 4 a 6 měsících degradace na povětrnosti 68

Tabulka 10 Výsledky rázové houževnatosti materiálů PLA, LDPE a Mater–Bi po 0, 4 a 6 měsících degradace na povětrnosti 69

Tabulka 11 Výsledné hodnoty zkoušky tvrdosti dle Brinella u PLA, LDPE a Mater–Bi po 0, 440 a 726 hodinách degradace v QUV–panelu 77

Tabulka 12 Výsledné hodnoty tahové zkoušky LA, LDPE a Mater–Bi po 0, 440 a 726 hodinách v QUV–panelu 78

Tabulka 13 Výsledné hodnoty rázové houževnatosti PLA, LDPE a Mater–Bi po 0, 440 a 726 hodinách v QUV–panelu 79

Tabulka 14 Výsledky modulu pružnosi, T_g a T_m stanovené pomocí DMA u PLA, LDPE a Mater–Bi před degradací a po 726 hodinách v QUV–panelu 79

Úvod

V dnešní době snad již na celém světě není místo, kde by se nevyskytovaly plastové obaly či jejich fragmenty v jakékoliv formě. Téměř veškeré zboží ze všech průmyslových odvětví se v životě setká s plastovým obalem, ať už při výrobě či sběru, přes dopravu až po skladování u koncového spotřebitele. Snad nejpatrnější je tento jev v oblasti potravin, kdy kromě několika druhů ovoce a zeleniny je vše zabaleno v obalu z polymerního materiálu. V některých zemích se však i takové potraviny, jež obal nevyžadují, balí do plastů, např. v USA se v roce 2016 začaly pomeranče prodávat oloupané a zabalené v plastových kelímcích [1].

Není tedy divu, že světová produkce obalových materiálů přesahuje stovky miliónů tun ročně. Jen v roce 2013 bylo v Asijsko-Pacifické oblasti vyrobeno více než 7,1 miliónů tun jednoho z nejběžněji používaných obalových materiálů − nízkohustotního polyethylenu (LDPE) [2]. V České republice bylo dle Českého statistického úřadu v roce 2015 vyrobeno přes 36 tun polyethylenu (PE), který byl následně použit na pytle a sáčky [3]. Takové množství materiálu s velkou dobou rozložitelnosti musí zákonitě někde skončit svoji užitnou cestu. Nejčastější případ je s již zmíněnými nebalenými potravinami. Sáček, do kterého se v obchodě potravina zabalí, se po spotřebě potraviny v drtivé většině případů stává odpadem. Použitý materiál se pak dostane do spalovny či na skládku, kde zůstane stovky let. Ani jedna z těchto variant není optimální, a proto je snaha o nahrazení těchto klasických obalových materiálů (PE, PS, PP) materiály degradovatelnými za podstatně kratší čas.

Optimální by byl materiál přírodní, lehce zpracovatelný a v přírodě snadno rozložitelný − biodegradovatelný. Tato vlastnost činí z takových materiálů ideální náhražku klasických polymerních obalů. Problém nastává při jejich zpracování. Do většiny se přidávají různá aditiva, kvůli zlepšení jejich zpracovatelnosti a výsledným vlastnostem, např. snížení křehkosti, zvýšení odolnosti vůči vybraným typům vnějšího působení, a v neposlední řadě i barviva a pigmenty. V momentě, kdy se pak takový biodegradovatelný obal rozkládá, uvolňuje tyto látky do přírody [4]. Otázkou však nadále zůstává, jak rychle a za jakých podmínek tato biodegradace nastane a jakým způsobem se promítne do vlastností takového odpadu.

Právě pro tyto účely byly vybrány dva komerčně dostupné materiály deklarované výrobcem jako biodegradovatelné a jeden jako kontrolní, s minimální schopností biodegradace. Aby test měl co nejvyšší vypovídající hodnotu vzhledem k reálným podmínkám, byly vzorky vloženy do prostředí bohatého na mikroorganismy (kompostu) a podmínky, ve kterých testování probíhalo, nebyly nijak ovlivňovány. Pouze vlhkost kompostu se uměle upravovala, pokud hrozilo, že by míra vlhkosti klesla pod kritickou hodnotu a mikroorganismy by nepřežily. Po dobu 9 měsíců byly každý týden měřeny hodnoty pH, vlhkosti a teploty a vždy po 3 měsících byla odebrána série vzorků k testování. Z důvodu reálných situací, při kterých zůstane plastový odpad odhozen na zemi, byla tělíska vystavena vlivům v QUV−panelu a v reálných podmínkách na povětrnosti. Zvolené zkoušky byly zaměřeny na změny mechanických, termomechanických a strukturních vlastností a výsledky byly vzájemně porovnány.

1. Teoretická část

1.1. Ropné obalové materiály

Historie plastových obalů se začala psát v roce 1898, kdy německý chemik Hans von Pechmann omylem syntetizoval polyethylen (PE) v rámci svého výzkumu diazometanu. Než se PE začal průmyslově vyrábět a používat, trvalo to dalších 41 let. První využití PE, resp. LDPE (low−density polyethylene) se týkalo izolace drátů v radiopřijímačích a radarech během 2. světové války.

Roku 1951 byl objeven první katalyzátor − CrO_3 (Robert Banks a J.Paul Hogan) a o rok později objevil Karl Ziegler katalyzátor na bázi halogenů titanu. Tento objev odhalil společnosti Montecatini Company, pro kterou v té době Giulio Natta pracoval jako konzultant. Díky spolupráci Zieglera a Natty byly vynalezeny katalyzátory k přípravě stereoregulárních alfaolefinů. V roce 1963 pak za tyto objevy dostali Nobelovu cenu za chemii [5].

Polyolefiny jsou makromolekulární látky vzniklé polymerací molekul s alespoň jednou dvojnou vazbou mezi dvěma sousedními uhlíky. Nejznámějšími a nejvýznamnějšími zástupci v oblasti obalových materiálů jsou polyethylen, polypropylen a poly-1-buten (PE, PP a PB).

1.1.1. Polyethylen

Základní strukturní jednotkou PE je ethen (ethylen), jenž se přirozeně vyskytuje v přírodě jako rostlinný hormon, který způsobuje zrání ovoce. Každoročně se ve světě vyrobí přes 150 miliónů tun ethenu jako základní suroviny pro mnoho dalších chemických výrob a toto množství roste o více než 3 % za rok. Více než polovinu z tohoto objemu ethenu se spotřebuje v polymerním průmyslu [6]. Přeměnu ethenu na polyethylen zobrazuje Schéma 1.

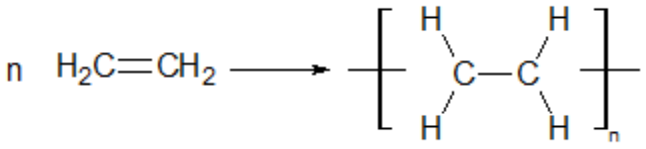


Schéma 1 Výroba polyethylenu

Dnes je známo a vyráběno několik druhů PE, které vznikají použitím rozdílných podmínek při výrobě. Hlavními produkty podstatnými pro obalový průmysl jsou HDPE (high−density polyethylene), LLDPE (linear low−density polyethylene) a LDPE (low−density polyethylene).

1.1.1.1. Nízkohustotní polyethylen

Nízkohustotní, vysokotlaký či rozvětvený polyethylen − to vše jsou názvy pro tentýž polymer. První technologický postup je zaznamenám již v roce 1933 britskou společnosti Imperial Chemical Industries (ICI). Vyrábí se radikálovou řetězovou polymerací v trubkových či vsádkových reaktorech (autoklávech) za vysokých tlaků (150 až 300 MPa) a teploty až 300 °C. Jako iniciátory se používají organické peroxidy např. tercbutylhydroperoxid.

Výsledná struktura polymeru je rozvětvená (Obrázek 1) a to kvůli inter- a intramolekulárnímu přenosu radikálu − tzv. backbitingu. Takto rozvětvená struktura je příčinou typických vlastností LDPE jako jsou měkkost, ohebnost, nízká hustota (0,915 − 0,935 $g \cdot cm^{-3}$), pevnost a snadnost zpracování [7]. Jeho široká škála využití je dána jeho poddajností. V dnešní době se používá především na fólie (včetně bublinkových), hadice, pěnový PE a na pytle a sáčky [8].

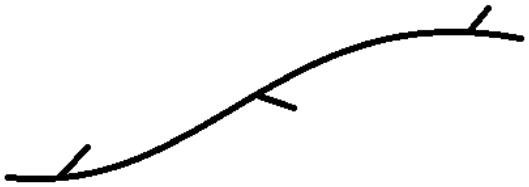
Obrázek 1 Struktura LDPE

1.1.1.2. Vysokohustotní polyethylen

Tento typ PE má díky minimálnímu větvení (Obrázek 2) a uspořádanějším molekulám větší hustotu než LDPE a to vždy více než 0,940 $g \cdot cm^{-3}$. HDPE lze vyrábět dvěma způsoby − suspenzně či v plynné fázi. Při výrobě se využívají obvykle katalyzátory Ziegler-Nattova nebo Phillipsova typu. V poslední době se používají též metalocenové katalyzátory.

Pro kontrolu hustoty se do řetězce zabudovávají komonomery but-1-enu a hex-1-enu a k řízení molekulové hmotnosti se přidává vodík.

Linearita řetězců je příčinou vysoké krystalinity (přibližně 70 %), která dává HDPE jeho charakteristickou vlastnost − tvrdost. Díky tomu se HDPE často využívá jako základ potrubí a dalších produktů, na které je kladen vysoký nárok na tvrdost a odolnost (kanystry a přepravní nádoby). [7]

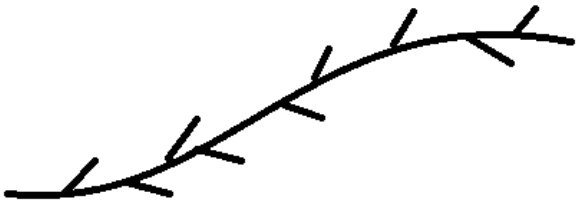


Obrázek 2 Struktura HDPE

1.1.1.3. Lineární nízkohustotní polyethylen

Linear low-density polyethylene je nejmladší typ PE a kombinuje vlastnosti obou předchozích typů. Díky linearitě řetězců je pevný a kvůli častému větvení způsobujícímu nízkou hustotu je spíše ohebný než tvrdý (Obrázek 3). Často se používá ve směsi s HDPE či LDPE k dosažení tenčích filmů při zachování požadovaných vlastností. [7]

V rámci obalových materiálů se LLDPE využívá hlavně na smrštitelné fólie − tzv. stretch fólie. Známější varianta těchto fólií je teplocitlivá tzn. po obalení produktu a zahřátí se fólie díky uvolnění napětí a reorganizaci molekul smrští. Druhá varianta funguje díky tvarové paměti materiálu. Po silovém roztažení a následném uvolnění napětí se fólie vrátí do stavu co nejpodobnějšího počátečnímu. [9]



Obrázek 3 Struktura LLDPE

1.1.2. Polypropylen

Stejně jako PE patří polypropylen (PP) do skupiny nasycených uhlovodíků. Ve světě se každoročně vyrobí přes 60 miliónů tun PP [10]. Základní strukturní jednotkou je propen (propylen), který se průmyslově vyrábí pyrolýzou zemního plynu, ropy či černouhelného dehtu. Radikálová i kationová polymerace vedou pouze k nízkomolekulárním produktům, tzv. propylenovým olejům. Až katalyzátory Zieglerova typu umožnily Giuliu Nattovi v roce 1954 připravit vysokomolekulární stereoregulární polypropylen. Polymeraci propylenu zobrazuje Schéma 2.

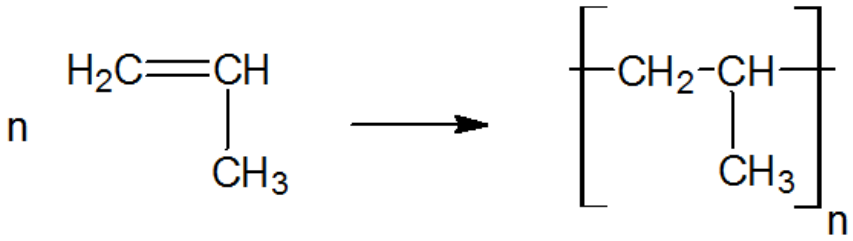


Schéma 2 Výroba polypropylenu

Podle prostorového umístění methylenové skupiny nad či pod rovinou základního řetězce může být PP ve třech konfiguracích. Ataktický (statistická distribuce konfigurací) ani syndiotaktický (pravidelné střídání konfigurací) PP nemají v průmyslu však takové využití jako izotaktický PP (všechny methylenové skupiny jsou nad či pod rovinou řetězce). U izotaktického PP způsobuje methylenová skupina zvýšení teploty tání (T_m) zhruba o 30 °C oproti HDPE. Na druhé straně je methylenová skupina místo vhodné pro oxidační procesy, proto je PP méně stabilní a vhodný pro venkovní aplikace než PE. Jelikož má PP teplotu skelného přechodu (T_g) okolo 0 °C, stává se v zimním období křehkým. [11]

Krystalinita PP dosahuje až 75 %, což způsobuje jeho neprůhlednost. Hustota se pohybuje v rozmezí od 0,80 až do 0,94 $g \cdot cm^{-3}$ podle typu takticity. Polypropylen je možné zpracovávat jakoukoliv technikou vhodnou pro termoplasty. Nejčastěji se používají techniky vstřikování a vyfukování.

Z polypropylenu se dnes nejčastěji vyrábí lahve, potrubí, elektroizolace, skladovací nádoby, vlákna, vláknové kompozity a jiné vlákenné produkty. [12]

1.2. Alternativní obalové materiály

Od počátku 50. let 20. století se lidé začali zabývat též bioplasty, jež jsou založené na polymerech běžných v přírodě − škrob, celulóza, kyselina mléčná. Avšak tento druh plastů nemohl nahradit v té době již průmyslově vyráběné obalové materiály vycházející z ropy. Teprve na přelomu tisíciletí se zájem o bioplasty výrazně zvýšil.

I když je kyselina polymléčná (PLA) známá již od roku 1932 (objevena Carothersem), až v roce 2004 japonská firma NEC dokázala vytvořit termoplastickou PLA s dostatečně velkou molekulovou hmotnosti bez použití toxických chemikálií, jako jsou halogeny či fosfor.

V dnešní době je již i tato oblast obalových materiálů natolik rozšířená a aktuální, že jsou snahy vyrobit bioplasty z mnohem více látek než jen škrobu a PLA. Mezi ně patří například kuřecí peří (pro USA problémový odpad obsahující velké množství keratinu), mléko (protein kasein), celulóza (estery celulózy) a polyhydroxyalkanoáty (PHA) produkované bakteriemi fermentujícími cukry či lipidy [13].

1.2.1. Kyselina polymléčná

Kyselina polymléčná je dnes jedním z nejběžněji používaných biodegradovatelných obalových materiálů. Kromě biodegradability je velkou výhodou i to, že je získávána z přírodních obnovitelných zdrojů a to především z kukuřice, manioku či pšeničných otrub.

Na výrobu PLA je možné využít dvě výchozí suroviny − kyselinu mléčnou (kyselina 2−hydroxypropanová) a laktid − cyklický diester kyseliny mléčné, viz Schéma 3.

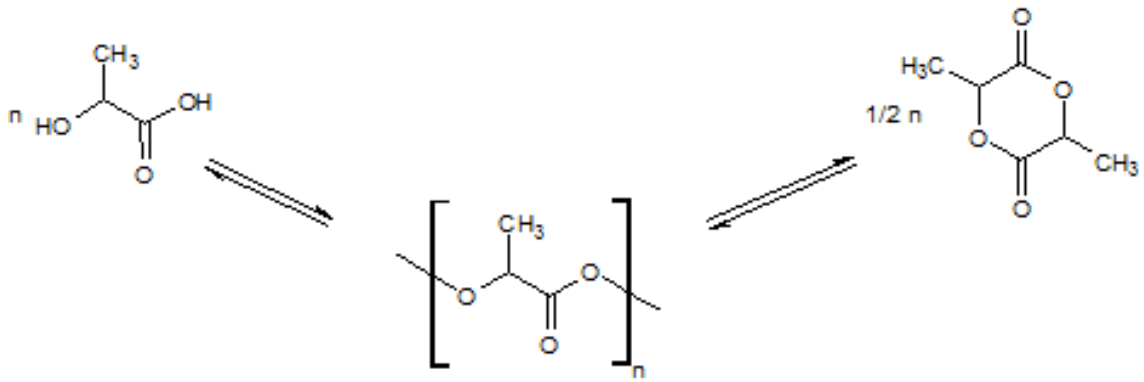


Schéma 3 Možnosti výroby PLA z kyseliny mléčné a laktidu

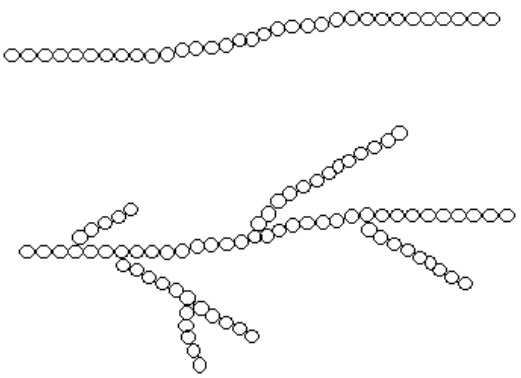
Kyselina mléčná je konečným produktem fermentace přírodních polysacharidů, např. škrobu, bakteriemi rodu *Lactobacillus.* Pro výrobu PLA jsou možné tři způsoby: přímá polykondenzace, polykondenzace v azeotropní směsi a polykondenzace po katalyzovaném otevření kruhu laktidu. Polykondenzací laktidu se získává PLA o vysoké molekulové hmotnosti. [14]

Dalšími důvody pro využití PLA jako obalového materiálu jsou i její dobré mechanické vlastnosti, průhlednost a biokompatibilita. Jelikož je PLA termoplast, lze ji zpracovávat dle potřeby pro konečné produkty − vstřikováním, extruzí, vyfukováním, litím filmů, zvlákňováním a tvarováním za tepla. Nevýhodou je její relativně velká křehkost a teplotní nestabilita, která při příliš dlouhém zdržení PLA nad její teplotou tání způsobuje rapidní pokles molekulové hmotnosti.

1.2.2. Škrob

Tato směs amylózy a amylopektinu je již tisíce let cíleně využívána pro nejrůznější účely. Mezi nejznámější technické využití patří škrobení prádla, bělení a lepení papíru. Avšak až od roku 1811 je škrob využíván i v modifikované formě. Rozmícháním škrobu v kyselém prostředí vznikla sladká látka − sirup.

Důvodem, proč se škrob dostal do hledáčku vědců, je jeho obnovitelnost, celosvětová rozšířenost a především snadná biodegradabilita. Od momentu, kdy si lidé začali uvědomovat problematiku takřka nerozložitelných plastových obalů vycházejících z ropy, je velká snaha využít škrob k tvorbě materiálů − od snadněji rozložitelných až po zcela degradovatelné. Jelikož je škrob složen ze dvou polysacharidů (Obrázek 4), biodegradace je snadná. Naproti tomu je však problém se zpracováním a zapracováním škrobu do polymerní matrice.



Obrázek 4 Struktura amylózy (nahoře) a amylopektinu (dole)

Nejstarší způsob zapracování je prosté smíchání vysušeného škrobu s daným plastem a další zpracování dle potřeb matrice. Omezením při zpracování těchto materiálů je teplota 230 °C, která odpovídá termickému rozkladu škrobu [15]. Například u takto vytvořených polyuretanových pěn se sice sníží pevnost v tlaku, avšak jsou samozhášivé při zapálení a využívají obnovitelných zdrojů [16]. Tento způsob je však nevhodný pro hydrofobní materiály jako jsou PE, PP či PS. Jelikož nedochází k velkým energetickým interakcím uhlíkového řetězce plastu a volných hydroxylových skupin na řetězci škrobu, výsledný produkt má mnohem horší mechanické vlastnosti než čistá matrice. Jednou z možných variant, jak zlepšit výsledné vlastnosti, je předupravit povrch škrobu nebo matrice, aby došlo k energetickým interakcím či přímo spojení pomocí vazby [17]. Dalším způsobem je odseparovat rozvětvené řetězce amylopektinu a pracovat pouze s lineárními řetězci amylózy. Tím se sice nevyřeší energetické problémy, ale výsledné vlastnosti se výrazně zlepší.

Nejlepším způsobem jak zlepšit mechanické vlastnosti konečného produktu je zkombinovat povrchové ošetření, modifikaci škrobu i matrice. Pokud se například použije vysokomolekulární oxidovaný PE (OPE), dojde k interakci karboxylových skupin OPE s hydroxylovými skupinami škrobu a výsledné vlastnosti se výrazně zlepší [18]. Jinou variantou modifikace je přidání oxidativních prodegradantů, které urychlují rozklad matrice. Modifikovat lze kromě povrchu i samotnou strukturu matrice. Kopolymerací ethylenu s akryláty a smícháním se škrobem je možno dosáhnout velkého obsahu škrobu a zlepšení vlastností výsledného filmu [19].

Škrob nemusí být jediná biodegradabilní složka v materiálu. Například při použití biodegradabilního a netoxického polyesteru poly(hydroxybutyrátu-co-valerátu) (PHBV) se škrob stává pouze plnivem pro jinak velmi drahou matrici. Díky přítomnosti polysacharidu v PHBV se míra hydrolyzovatelnosti zvýšila přes široké rozmezí pH a teplot [20]. Směs acetátu celulózy s 25 % škrobu a 19 % propylenglykolu má dokonce podobné vlastnosti jako základní PS [21].

1.2.3. Kasein

Jako kasein se označuje skupina fosfoproteinů, jež se běžně vyskytují v mateřském mléce savců. Lidské mléko je tvořeno přibližně z 30 % kaseinem, zatímco v mléce kravském dosahuje obsah kaseinu až 80 %. Kasein se používal již ve starém Egyptě jako pojivo pro barvy používané na nástěnné malby a jako lepidlo. Svého využití jako pevný polymer se

dočkal až na konci 19. století, kdy rakouský chemik Adolph Spitteler využil šťastné náhody a optimalizoval reakci mléka, resp. kaseinu, a formaldehydu. Vznikl tak ve vodě nerozpustný, bílý, tvrdý, biodegradabilní a snadno opracovatelný materiál ve světě známý jako Galalit. [22]

Galalit (z řečtiny: mléčný kámen) vzniká reakcí mezi molekulou formaldehydu a dvěma proteiny. Jelikož jsou proteiny tvořeny řetězci pospojovaných aminokyselin, formaldehyd s přítomnými dusíky vytvoří skupinu $-N-(CH_2)-N-$ a dojde k odštěpení molekuly vody, viz Schéma 4. Tím vzniká materiál, který se vytvaruje dle potřeby a před finálním dotvarováním a barvením se ponechá několik dní v roztoku formaldehydu. Z takto vytvrzeného polymeru se vyrábí především knoflíky a spony. Díky snadné tvarovatelnosti a barvitelnosti se využívá jako imitace želvoviny či slonoviny na výrobu klavírních kláves. [23]

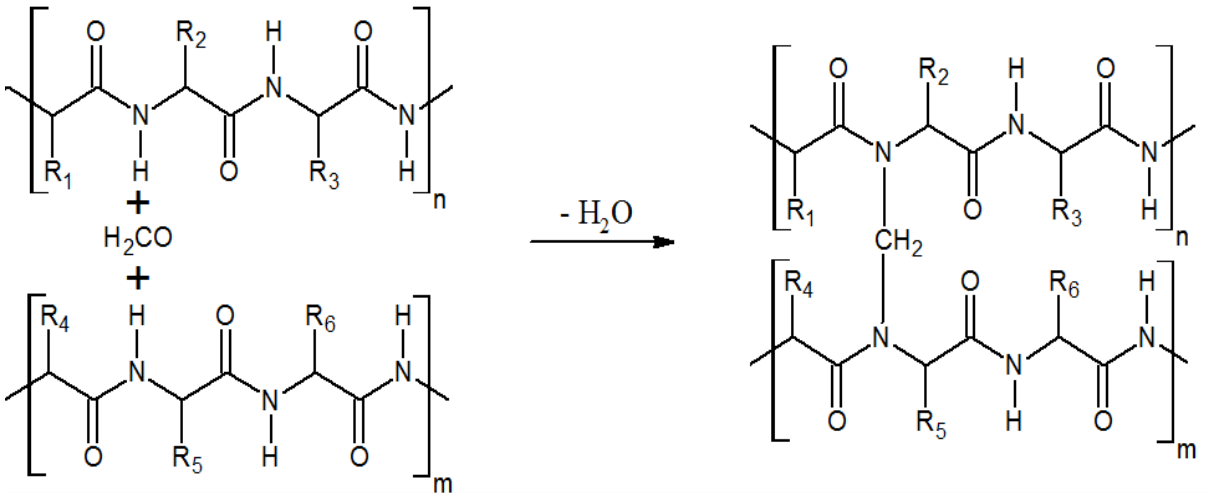


Schéma 4 Výroba Galalitu

1.2.4. Polykaprolakton

Polykaprolakton (PCL) je lineární termoplastický polyester s relativně nízkou teplotou tání okolo 60 °C. Vzniká katalytickou polymerací ε-kaprolaktonu (Schéma 5), který je průmyslově vyráběn oxidací cyklohexanonu kyselinou peroxooctovou. Jako katalyzátor se nejčastěji používá oktoát cínatý.

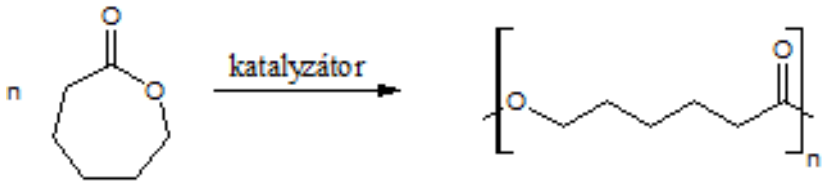


Schéma 5 Výroba polykaprolaktonu

Tento synteticky připravený biodegradabilní polymer se hojně využíval mezi lety 1970 − 1980 jako biomateriál v medicínských aplikacích. Důvodem jeho nahrazení byla příliš dlouhá doba degradace 3 až 4 roky. Až zvýšený zájem o biodegradovatelné a snadno zpracovatelné materiály způsobil, že se PCL začal opět používat. V dnešní době se PCL využívá kromě medicínských aplikací hlavně jako plastifikátor do měkčeného PVC a jako polyol v polyuretanech. Díky své nízké teplotě tání a dobrým mechanickým vlastnostem, podobným nylonu, je velmi oblíbený jako jednoduše modelovatelný a voděodolný materiál.

Bylo zjištěno, že PCL je možno kompletně rozložit ve vhodných podmínkách již za 6 dní působením houby rodu *Aspergillus*. [24]

1.3. Degradace

Podle definice pro degradaci polymeru dle Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii (IUPAC) : "*Chemical changes in a polymeric material that usually result in undesirable changes in the in-use properties of the material*." [25] je za degradaci polymeru považována jakákoliv chemická změna vedoucí k jiným užitným vlastnostem. Nejběžnějšími změnami jsou pokles molekulové hmotnosti v důsledku štěpení řetězce a změna chemické struktury. V některých případech může být síťování, většinou užitečné, bráno za nevhodné.

Degradace nemusí být vždy považována za negativní jev. U polymerních matricí nesoucích například léčivé látky je degradace podstatnou vlastností, bez které by tyto léky nebyly účinné. Tím se degradace jako proces rozkladu může stát i pozitivním a velmi důležitým jevem.

Obecně lze dělit příčiny a procesy degradace na:

- štěpení hlavního řetězce − energetický rozpad za vzniku volných radikálů, přeuspořádání vazeb a iontové štěpení

- sekundární chemické procesy − reakce makroradikálů, adiční reakce, depolymerizace a reakce zahrnující kyslík (O_2 a $^1O_2$)
- kovem katalyzované degradační procesy − termickou oxidaci a fotooxidaci
- síťování a větvení
- působení ozonu
- mechanickou degradaci
- ionizační štěpení
- biodegradaci

Důsledky degradačních procesů se liší dle polymeru, avšak typickými projevy jsou: zkřehnutí, křídování, změna barvy či přímo rozklad materiálu.

1.3.1. Degradace versus desintegrace

Přestože jsou podstaty těchto pojmů rozdílné, degradační i desintegrační procesy vedou ke stejnému výsledku. Projevy těchto procesů jsou optické, mechanické a další změny polymerního materiálu. V některých aplikacích primárně nezáleží na způsobu rozpadu, avšak pokud má být materiál zcela rozložen (nosiče léčiva), musí být alespoň degradovatelný. Jestliže se mohou projevit oba typy rozkladných procesů, kompletní rozklad bývá výrazně urychlen.

U materiálů složených ze dvou a více složek (fází) probíhají destruktivní procesy vždy v té složce (fázi), jenž je náchylná na přítomné vlivy. Pokud se materiál nachází v prostředí, ve kterém degraduje pouze jedna jeho složka či fáze, takový materiál se pouze rozpadá a je tudíž jen desintegrovatelný [26]. Podle složení a homogenity se po rozpadu vytvoří částice různých velikostí, jež v prostředí zůstávají, dokud se neprojeví degradující mechanismy. Mohou tak nenávratně znečistit přírodu či dokonce způsobit zdravotní problémy různých živočichů.

Takzvané mikroplasty, vznikající oběma typy procesů, jsou přítomny v obrovském množství (více než 6400 tun) v mořích a oceánech a vodní živočichové se jimi živí v domnění, že jde o jejich přirozenou potravu. Dalším způsobem, kterým se mikroplasty mohou dostat do těla živočichů, může být i jejich nezáměrné pozření v důsledku znečištění vody. Přes tyto živočichy se dostanou do těla predátorů, jako jsou žraloci a medvědi [27].

Nejčastější desintegrovatelné výrobky vycházejí ze směsi snadno (škrob, PLA) a obtížně (polyolefiny) biodegradovatelných složek. V takových případech bývá snadno degradovatelná složka zastoupena pouze několika procenty.

1.3.2. Degradace polyethylenu

Jelikož se PE řadí do skupiny polyolefinů, produkty z něj jsou náchylné především na termickou a fotooxidační degradaci. Mezi méně známá avšak potenciální degradační média patří i gamma záření, silně kyselé prostředí a působení mikroorganismů. Míru degradace lze ovlivnit několika faktory a to především obsahem krystalické fáze, která je k degradaci mnohem méně náchylná.

1.3.2.1. Termická oxidace

Tento typ degradace se vyskytuje jak při výrobě používaného granulátu tak během následného zpracování na výsledný produkt. Primárním krokem termické degradace je vytvoření volného páru radikálů (Schéma 6).

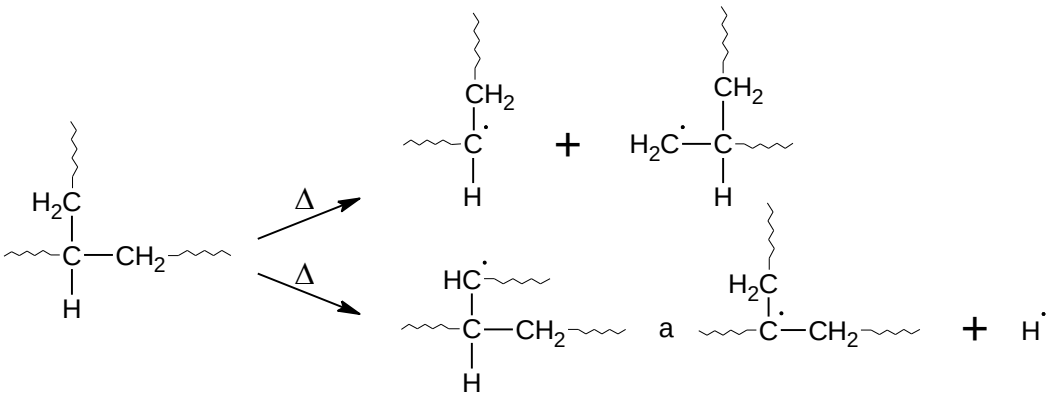


Schéma 6 Možnosti tvorby radikálů na polymerním řetězci

Dále následuje několik reakcí zahrnujících navázání kyslíku a tvorbu kyslíkatých produktů (hydroperoxidů a peroxidů) a další štěpení uhlíkatého řetězce, viz Schéma 7. Jedním z možných produktů degradace termickou oxidací je karbonylová skupina. Tato skupina může být následně použita při hodnocení změn pomocí FTIR spektroskopie.

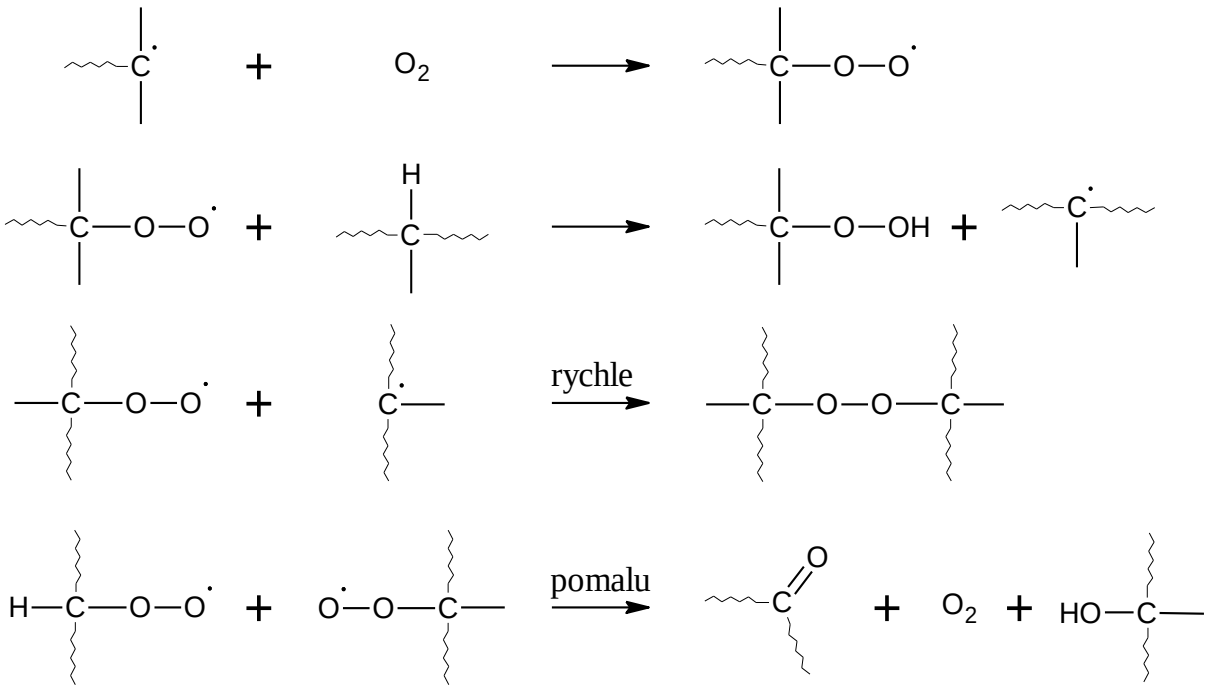


Schéma 7 Možnosti následných reakcí vzniklých radikálů na polymerním řetězci

Tento typ degradace může být urychlen částicemi TiO_2, které napomáhají rozkladu peroxidů [28]. Úmyslné přidání peroxidů při zpracování lze využít k úpravě molekulové hmotnosti podle použití produktu. Promotory termického rozkladu mohou být například stearáty přechodných kovů.

1.3.2.2. Degradace hlavního řetězce

Ačkoliv může být štěpení hlavního řetězce způsobeno termickým rozkladem C−C vazeb, důležitějším způsobem bývá β-štěpení makroalkoxylových radikálů. Tyto radikály vznikají štěpením hydroperoxidů teplem či světlem. Tento typ rozkladu probíhá pouze v oxidační amorfní fázi, která je nezbytná pro rozprostření zatížení mezi fázemi krystalickými. Akumulace štěpných procesů má za následek dramatické snížení dosažitelného prodloužení.

Každé štěpení je následováno restrukturalizací nových konců podle toho, jak jsou připojeny ke krystalickým fázím. Takto nově uspořádaný systém má větší hustotu a na povrchu praskliny, jež jsou koncentračními centry při mechanickém namáhání jako je protahování či ohýbání. Pokud množství oxidačních míst v poměru k původním řetězcům dosáhne poměru zhruba 1 : 100, všechny polyolefiny se stávají velmi křehkými. Důvodem je právě omezení oxidačních procesů na amorfní fáze. [29]

1.3.2.3. Fotooxidační degradace

Jelikož je PE nasycený uhlovodík, nemělo by záření s vlnovou délkou větší než 180 nm způsobovat degradaci, avšak přítomnost chromoforů (hydroperoxidy, karbonylová skupina, dvojná vazba a jiné) degradaci umožňuje. Množství vzniklých hydroperoxidů při termických procesech koreluje s vlastní fotosenzitivitou LDPE [30]. Na základě fotodegradace byly vyvinuty zemědělské mulče a povětrnostně degradabilní materiály.

Vystavením PE slunečnímu záření se na povrchu vytvářejí především karbonylové skupiny. V menší míře jsou zastoupeny i hydroxylové skupiny. Hlavním důvodem je menší množství štěpení v místě sekundárních C−H vazeb peroxyradikály v porovnání s místy s terciárními C−H vazbami a rychlejší terminací sekundárního peroxyradikálu oproti radikálu terciárnímu. [29]

Je známo, že degradace polyolefinů probíhá v přesně lokalizovaných oblastech, takže proces absorpce záření karbonylovou skupinou a následné předání excitační energie hydroperoxidu za vzniku dvou radikálů je pravděpodobný. Kromě karbonylové skupiny mohou degradaci způsobit i některé formy TiO_2 [31].

1.3.2.4. Degradace gamma zářením

Kvůli praktickému využití polyolefinů jako sterilního zdravotnického vybavení, síťované vysokonapěťové izolace, pro litografii a tepelně smrštitelné PE hadice byla zkoumána degradace gamma zářením.

V nepřítomnosti O_2 je preferováno štěpení vazeb C−H před vazbami C−C v poměru 14 : 1. Příčinou je schopnost odvést energii přes C−C řetězec, zatímco energie v C−H vazbě je lokalizovaná. Průmyslové elektronové paprsky způsobují, že se veškerý O_2 rozpuštěný v PE rozpadne na kyslíkaté radikály a započne degradační procesy kromě oblastí velmi blízko k povrchu. [29]

1.3.2.5. Chemická degradace

Polyolefiny jsou pomalu nabourávány silnými koncentrovanými kyselinami s oxidačními účinky. Pokud je přítomno oxidační činidlo, rychlost reakce se zvýší. Při teplotě nad 100 °C je PE rozkládán koncentrovanou H_2SO_4 za vzniku CO_2 a SO_2 [32]. Kyselina chromová pomalu degraduje PE už za pokojové teploty. Produktem jsou karbonylové skupiny, které zvyšují smáčivost povrchu.

1.3.2.6. Mikrobiální degradace

Jelikož je polyethylen hydrofobní, mikrobiální degradace je velmi obtížná. Aby mohl být řetězec rozštěpen jakýmkoliv enzymem, je nutné, aby došlo ke vzájemnému styku. Enzymy (produkty mikroorganismů) jsou příliš velké na to, aby pronikly do hloubky materiálu, a proto je mikrobiální degradace omezena pouze na povrch. Proces rozkladu PE pomocí enzymů se dá rozdělit na 5 kroků [33]:

1. tvorba karbonylové skupiny
2. konverze karbonylu na alkohol pomocí enzymu monooxygenázy
3. oxidace alkoholu na aldehyd alkoholdehydrogenázou
4. oxidace aldehydu na mastnou kyselinu aldehyddehydrogenázou
5. β-oxidace mastné kyseliny uvnitř buněk

Problematika biodegradace polyethylenu má celosvětové měřítko. Je dostupné velké množství studií, ve kterých byly zkoumány některé druhy mikroorganismů rozkládající vždy jeden z dobře známých polymerů (většinou celulózu a její deriváty) s potenciálem rozkládat uměle připravené polymery. Mezi mikroorganismy, u kterých bylo zjištěno, že za určitých podmínek rozkládají PE, patří některé bakterie rodu *Pseudomonas*, *Streptococcus*, *Staphylococcus* a *Micrococcus* a houby rodu *Aspergillus* a *Trichoderma*. Druh *Aspergillus clavatus* je schopen již za 90 dní při laboratorních podmínkách rozložit téměř 25 % LDPE. [34]

1.4. Biodegradace

Dle definice IUPAC: "*Breakdown of a substance catalysed by enzymes in vitro or in vivo.*" je biodegradace proces katalyzovaný enzymy [35]. Americká asociace pro testování a materiály (ASTM) považuje za biodegradabilní plast takový, který degraduje působením přírodních mikroorganismů, jako jsou bakterie, houby a řasy. Kompostovatelný plast je pak takový, který je rozkládán biologickými procesy během kompostování za vzniku CO_2, H_2O, anorganických sloučenin a biomasy a nezanechává žádné viditelné či toxické zbytky.

1.4.1. Kompostování

Při procesu kompostování dochází k působení mikroorganismů na organické látky, které jsou následně rozloženy a přeměněny na jednodušší, stabilnější sloučeniny. To je doprovázeno snížením hmotnosti a objemu substrátu, obsahu vody a potlačením nežádoucích druhů mikroorganismů. Celý proces kompostování lze zjednodušeně zapsat následovně:

$$Organické\ látky + O_2 + mikroorganismy \rightarrow kompost + teplo + CO_2 + H_2O$$

Stejně jako u všech reakcí je i zde nejdůležitějším parametrem reakční rychlost a rozsah reakce. Reakční rychlost odpovídá rychlosti rozkladu organických látek a rozsah určuje stupeň stabilizace.

Pro zajištění optimálních rozkladných podmínek je třeba dodržet několik technologických předpokladů. Technologickými faktory významně ovlivňujícími kvalitu výsledného kompostu jsou:

1. technologie kompostování
2. příprava kompostovaných surovin
3. doba kompostování
4. chemické, fyzikální a mikrobiologické vlastnosti kompostovaných surovin

Kromě těchto faktorů je nutné dodržet poměr mezi povrchem a objemem tělesa kompostu. Tento poměr by měl být v rozsahu $1 - 2$ m^2 na 1 m^3. Tím je zajištěn difúzní tok kyslíku a mohou tak probíhat aerobní degradační procesy [36]. Dalšími vlastnostmi kompostu přímo ovlivňujícími rozkladné procesy jsou:

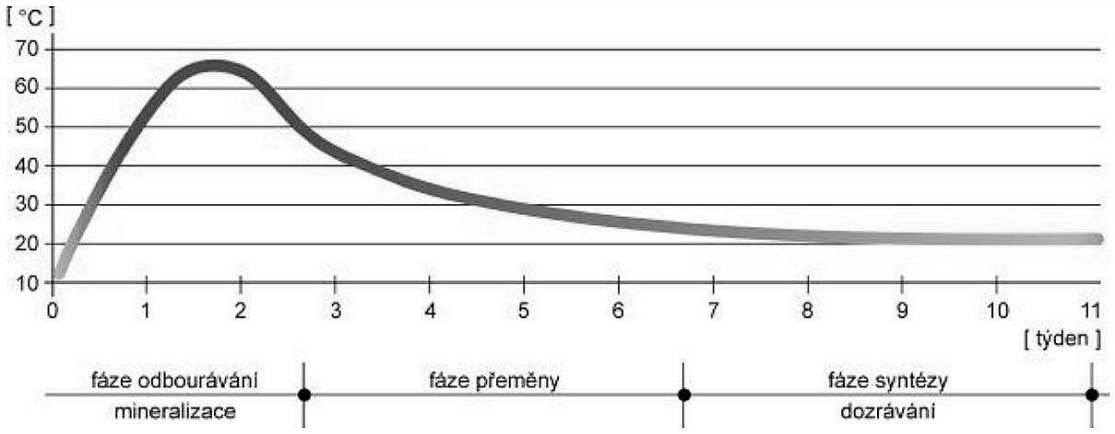
1. teplota
2. vlhkost
3. hodnota pH
4. mikrobiální aktivita
5. obsah živin

Nejdůležitějším z těchto faktorů je teplota kompostu. Vývoj tepla je způsoben aktivitou mikroorganismů. Teplotní průběh kompostování zobrazuje Obrázek 5 [36].

První fáze (mineralizace) trvá přibližně 3 týdny a během ní je dosahováno teplot i přes 65 °C. Mikroorganismy nejdříve odbourávají snadno rozložitelné látky − sacharidy, bílkoviny a lipidy. Následují celulóza a dřevní hmota, jakožto hůře degradovatelné materiály.

Fáze přeměny trvá následujících 6 týdnů a teplota postupně klesá k teplotě okolí. Termofilní bakterie jsou nahrazeny mikroorganismy aktivními při nižších teplotách.

Poslední fáze kompostování (syntéza) se vyznačuje především teplotou blízkou teplotě okolí a mírně zásaditým pH. Podle těchto ukazatelů je možné rychle určit přibližné stáří a kvalitu kompostu. [37]



Obrázek 5 Teplotní průběh kompostování

Druhým faktorem ovlivňujícím kompostování je vlhkost. Ta je zásadní pro život mikroorganismů, transport živin a chod chemických reakcí. Vlhkost kompostu by se měla pohybovat v rozmezí 50 − 60 %. Pokud klesne pod 40 %, mikrobiální procesy se zpomalují. Při vysušení kompostu může dojít i k zastavení veškeré biologické aktivity. Jestliže je hodnota vlhkosti příliš nad 60 %, začínají převládat nežádoucí hnilobné procesy − anaerobní degradace.

Třetím nejdůležitějším a snadno měřitelným faktorem je pH. To by mělo být přibližně neutrální. Z počátku je prostředí mírně kyselé z důvodu stoupajícího zastoupení organických kyselin (octová, mravenčí, máselná). Pokud pH v dalších fázích klesne pod hodnotu 6, většina mikroorganismů umírá, což způsobí velké zpomalení rozkladných procesů. Nastane-li druhý extrém (pH stoupne nad 8,5), dusíkaté sloučeniny se přeměňují na amoniak. Ten následně uniká z kompostu a snižuje obsah dusíku v kompostu. [36]

1.4.2. Biodegradace PLA

Schopnost biodegradace činí z kyseliny polymléčné potenciální náhradu za klasické ropné materiály. Díky tomu, že je PLA biokompatibilní, může být využívána jako nosič léčiva.

Ten je v lidském či živočišném těle rozkládán hydrolyticky na rozpustné oligomery, jež jsou následně metabolizovány buňkami. [14]

Biodegradace PLA je závislá na mnoha faktorech a to především vlastnostech okolního prostředí (pH, teplota, vlhkost, přítomné mikroorganismy). Primární hydrolýza vedoucí ke snížení molekulové hmotnosti probíhá až při 58 °C, což je přibližně teplota skelného přechodu PLA [38]. V přírodě je proces biodegradace PLA náročnější kvůli rezistenci na působící mikroorganismy v půdě za vnějších podmínek. Dalším faktorem ovlivňující rozklad je optická čistota PLA. Čím opticky čistší, tím je pokles molekulové hmotnosti pomalejší. [14]

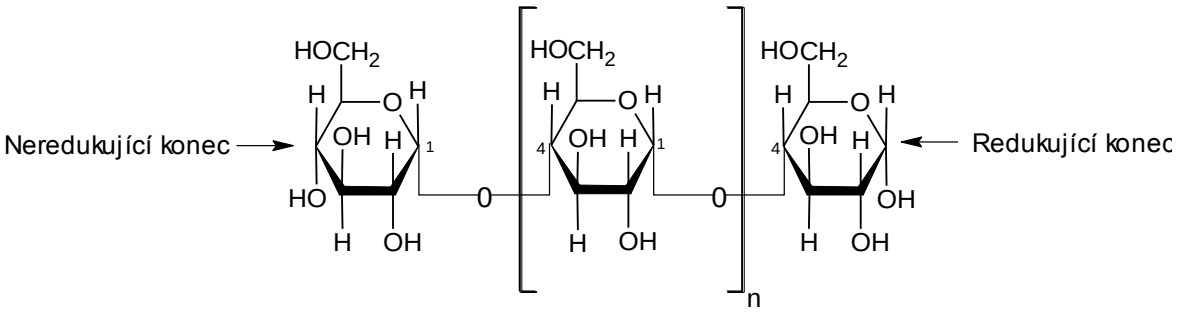
První enzym rozkládající PLLA (L forma PLA), proteináza K z *Tritirachium album*, byl objeven roku 1981. Bakterie rodu *Amycolatopsis* jsou schopny při optimálních podmínkách (pH = 6, T = 37 − 45 °C) za 14 dní depolymerovat až 60 % PLLA fólie. Tento organismus také hydrolyzuje kasein a hedvábná vlákna [39]. Enzymatická degradace alifatických polyesterů hydrolýzou je dvoustupňový proces. Nejdříve se enzym naadsorbuje na povrch substrátu a ve druhém kroku probíhá hydrolýza esterové vazby. Tím vznikají oligomery, které jsou následně mineralizovány přítomnými mikroorganismy na CO_2 a H_2O [14].

V průmyslu je možno rozkládat PLA hydrolyticky (nad teplotou tání probíhá hydrolýza velmi efektivně i bez přítomnosti katalyzátorů) či solvolyticky na kyselinu mléčnou a depolymerizací na laktid. [14]

1.4.3. Biodegradace škrobu

Obrázek 6 zobrazuje strukturu řetězce amylózy. Amylopektin má kromě α (1→4) glykosidických vazeb, na rozdíl od amylózy, navíc vazby α (1→6), jež způsobují větvení. Tento rozdíl ve struktuře má za následek, že amylopektin není ve vodě rozpustný, zatímco amylóza ano.

Degradace škrobu je dvoustupňový proces zahrnující v prvním kroku náhodné štěpení nerozpustných částí amylopektinu (tzv. zkapalnění škrobu) a ve druhém kroku rozklad rozpustných oligomerů na jednotlivé sacharidy (tzv. zcukernatění). Typ štěpení závisí na druhu enzymu amylázy. Mikrobiální amylázy obvykle obsahují několik typů těchto enzymů.



Obrázek 6 Struktura amylózy

Prvním typem je α-amyláza, produkovaná bakteriemi a houbami. Je nazývána endoglukanázou, protože štěpí vnitřní α (1→4) glykosidické vazby. Díky tomu může působit kdekoliv na řetězci. Je proto rychleji rozkládající enzym než β-amyláza. Jejím působením vznikají mono-, di- a trisacharidy (glukóza, maltóza a maltotrióza). [40]

Druhým typem je β-amyláza, která se primárně vyskytuje v rostlinách, ale může být produkována i bakteriemi. Vždy odštěpí disacharid maltózu z neredukujícího konce řetězce, a proto je nazývána exoglukanáza.

Mezi třetí typ enzymů patří tzv. izoamylázy a pollulanázy, které jsou schopny štěpit i α (1→6) glykosidické vazby amylopektinu. Tyto enzymy využívá například houba druhu *Aspergillus niger* (Kropidlák černý). Štěpení probíhá na neredukujících koncích amylózy či amylopektinu. Produktem může být monosacharid glukóza nebo disacharid maltóza. Na rozdíl od ostatních je pro tento typ amyláz optimální hodnota pH = 3. [41]

Vliv na degradaci mají i další faktory − například světlo, vlhkost či teplota. Každý z těchto faktorů má své optimum působnosti pro přítomné mikroorganismy.

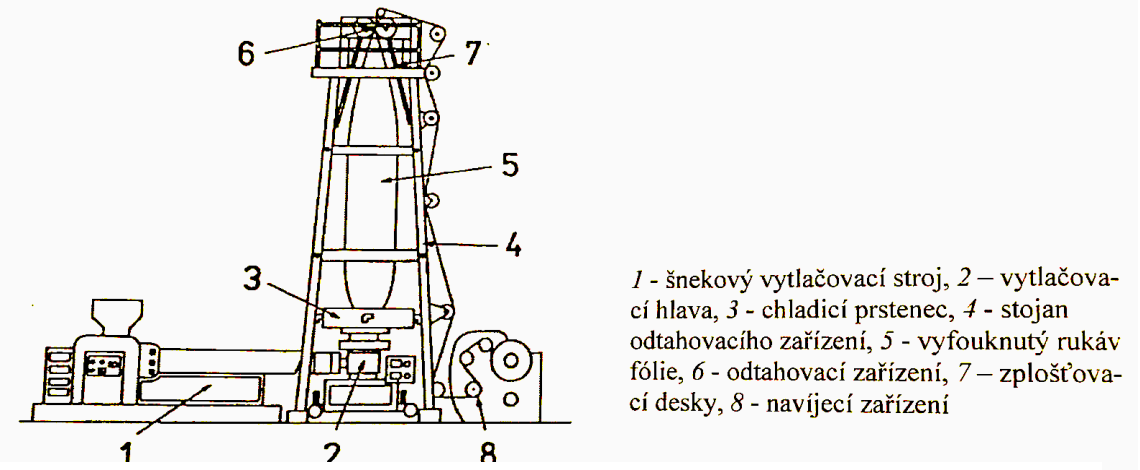
1.5. Technologie výroby fólií

Pojem fólie pochází z latinského slova *folium* − list. Jedná se o velmi tenkou blánu z plastu či kovu. Nejčastěji se fólií využívá jako obalového materiálu, avšak mohou sloužit i jako dekorativní prvek (pozlacení soch) nebo jako nosič informace (filmová páska).

1.5.1. Vyfukování

V současnosti je výroba fólií vyfukováním jedním z nejběžnějších způsobů. Vyfukování lze dělit na výtlačné a vstřikovací, avšak pro výrobu fólií se používá pouze výtlačné. Materiál se nejprve v extrudéru roztaví na co nejnižší teplotu taveniny. Pomocí vytlačovací hlavy je pak vytvořena trubka o tloušťce stěny 0,50 až 2,00 mm. Následným vyfukováním stlačeným vzduchem vzniká rukáv, který je odtahován a prodlužován válci a přes systém dalších válců navíjen do role. Podle druhu materiálu má pak výsledná fólie tloušťku od jednotek až do stovek μm. Podle směru odtahu lze dělit výtlačné vyfukování na tři druhy.

Obrázek 7 (převzato z [42]) zobrazuje vyfukování s horním odtahem, které je nejrozšířenějším typem. Vytlačená trubka je nafukována stlačeným vzduchem proudícím otvorem z trnu hlavy a roztažena dle požadavků až na čtyřnásobek. Odtahováním je rukáv podélně prodloužen až šestkrát. Největší výhodou tohoto typu je, že extrudér i navíjecí zařízení jsou pro obsluhu snadno dostupné. Nevýhodou tohoto uspořádání je, že odtahovaný rukáv je ohříván stoupajícím vzduchem a zavádění fólie je komplikovanější než u ostatních typů.



1 - šnekový vytlačovací stroj, *2* – vytlačovací hlava, *3* - chladicí prstenec, *4* - stojan odtahovacího zařízení, *5* - vyfouknutý rukáv fólie, *6* - odtahovací zařízení, *7* – zplošťovací desky, *8* - navíjecí zařízení

Obrázek 7 Vyfukování s horním odtahem

Při výrobě fólií vyfukováním s dolním odtahem je princip zachován. Díky tomu, že chlazení probíhá směrem dolů, může k němu být využita voda. Problematickým bývá protažení vytlačené trubky a vyfouknutého rukávu vlastní tíhou. Z tohoto důvodu se tento typ používá pouze pro úzké rukávy odtahované velkými rychlostmi.

Posledním typem je vyfukování s vodorovným odtahem. Tímto způsobem se mohou vyrábět pouze fólie s dostatečnou tuhostí, např. z neměkčeného PVC. Rukáv není ohříván vzduchem z hlavy a je tedy intenzivněji chlazen. Díky tomu se může zkrátit vzdálenost mezi extrudérem

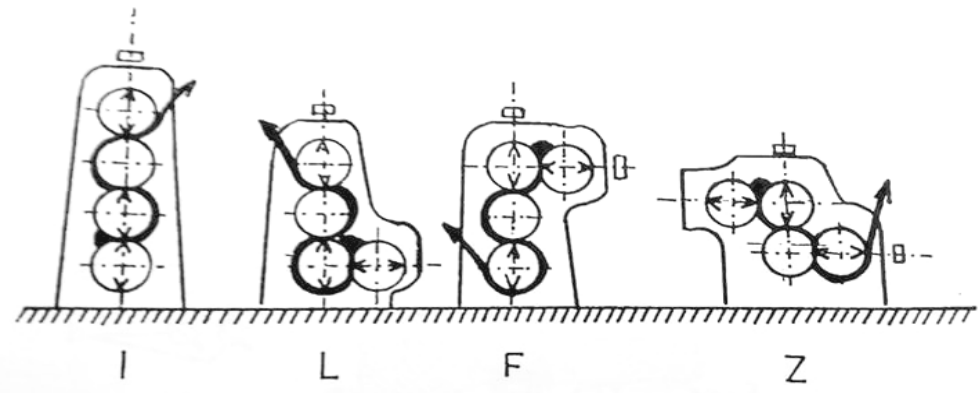
a odtahovými válci nebo zvýšit odtahovací rychlost. Kvůli nerovnoměrnému vertikálnímu chlazení a nutnosti podpírat rukáv válečky je udržování stejné tloušťky fólie obtížné. Speciálním případem vyfukování je příprava vícevrstvých fólií. Od ostatních typů se liší upravenou hlavou ve vytlačovacím stroji. Vícevrstvé fólie z LDPE a HDPE se využívají zejména při balení mléka. [42]

1.5.2. Vytlačování − úzká štěrbina

Pokud má vytlačovací stroj dostatečně úzkou širokoštěrbinovou hlavu a taveniny termoplastů jsou nízkoviskózní (PE, PP, PA a PETP), je možné vyrábět fólie i na stroji určeném pro výrobu desek. Polymer ve formě granulátu či prášku je vsypán do extrudéru. Ve vyhřívaném prostoru je pomocí jednoho resp. dvou šneků tavenina homogenizována a vytlačována přes hlavu, která určuje výslednou šířku a tloušťku. Následuje systém válců, který fólii rychle zchladí a zachová tak její amorfní strukturu. Podle rychlosti ochlazování se výsledné vlastnosti mohou měnit. Aby bylo chlazení co nejrychlejší, je potřeba styčnou plochu co nejvíce zvětšit. Toho se dosáhne odsáváním vzduchu z pod fólie nebo jejím přitlačením proudem vzduchu či válečkem. [42]

1.5.3. Válcování

Válcování je proces tváření polymerů na fólie a desky využívající soustavu vyhřívaných válců neboli kalandrů. Do prostoru první štěrbiny mezi válci je přiváděn pásek polymerního materiálu. Část z něj prochází přímo mezi válci v téměř nezměněné formě a zbytek je znovu hněten v tzv. roličce. Ta se vytváří před každým průchodem mezi válci a kvalita výsledné fólie se tedy odvíjí od počtu průchodů mezi válci. Systémy válců můžeme dělit podle jejich počtu na dvou až pětiválcové a podle jejich prostorového uspořádání. Obrázek 8 zobrazuje typy čtyřválcových kalandrů. Typ I se dnes už příliš nepoužívá z důvodu obtížného nastavení vzdáleností mezi válci. [43]

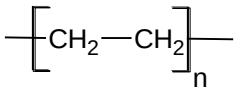


Obrázek 8 Typy čtyřválcových kalandrů

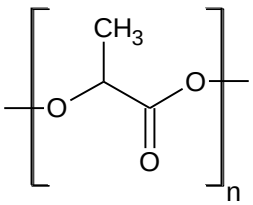
2. Experimentální část

2.1. Použité polymery

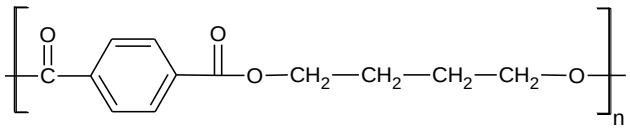
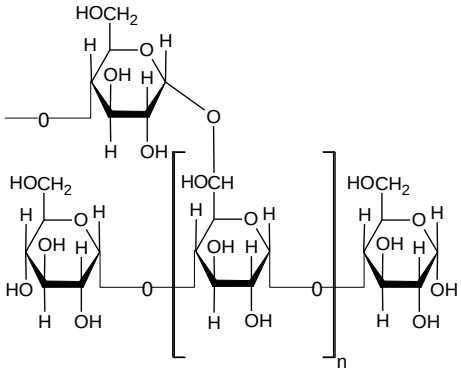
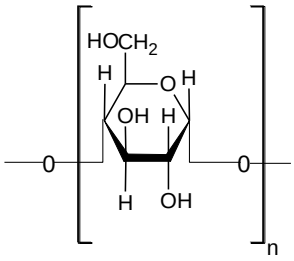
DOW LDPE 312E

Složení	polyetylen (LDPE)
Vzorec	
Popis	speciálně upravený pro výrobu fólií vyfukováním
Použití	zdravotnické a hygienické fólie, pytle a sáčky, balící a laminovací fólie
Dodavatel	TART s.r.o.
Teplota tání (DMA)	110 − 120 °C

PLA, Purapol LX175

Složení	kyselina polymléčná (PLA)
Vzorec	
Popis	vysoce viskózní, amorfní, transparentní materiál pro výrobu fólií a vláken
Použití	fólie pro styk s jídlem, kompostovatelné obaly
Dodavatel	TART s.r.o.
Teplota tání (DMA)	150 − 170 °C

Mater−Bi DF05S

Složení	směs 95 % polybutylentereftalátu, 5 % škrobu (amylóza, amylopektin)
Vzorec	polybutylentereftalát   amylopektin  amylóza
Popis	100% kompostovatelný, propustný pro vodní páru
Použití	fólie pro styk s jídlem, kompostovatelné obaly
Dodavatel	TART s.r.o.
Teplota tání (DMA)	125 − 135 °C

2.2. Charakterizace výchozích materiálů

Před zpracováním komerčně dostupného polymerního granulátu na testovací tělíska byly provedeny základní testy k jejich charakterizaci.

2.2.1. Index toku taveniny (ITT)

Podstatou měření indexu toku taveniny je vytlačování taveniny termoplastu kapilárou s definovanými rozměry při dané teplotě a pod zatížení zvoleným závažím. Měření ITT byla provedena v souladu s normou ISO 1133. Hodnoty teplot a hmotnosti závaží byly nastaveny podle technických listů dodaných s polymerními granuláty. Měření bylo opakováno pětkrát

pro každý z polymerních materiálů a proběhlo na Výtlačném plastometru VMP 201 firmy EKOTEZ spol. s.r.o.

2.2.2. Stanovení spalitelných látek

Do předem vyžíhaného a zváženého porcelánového kelímku byl navážen 1 ± 0,0002 g polymerního granulátu. Žíhání porcelánových kelímků proběhlo v muflové peci při teplotě 600 °C po dobu 4 hodin. Vzorek se zvolna spálil a vyžíhal v elektrické peci při teplotě 600 ± 10 °C do konstantní hmotnosti. Následně byl kelímek po vychladnutí v exsikátoru zvážen.

2.2.3. Absorpce vody

Testování nasákavosti polymerních materiálů je založeno na zjišťování zvýšení hmotnosti polymerů v důsledku jejich schopnosti absorbovat vodu. Stanovení bylo prováděno dle normy ČSN EN ISO 62 a probíhalo po dobu 2000 hodin při laboratorní teplotě. Zvážená polymerní tělíska byla ponořena do destilované vody a průběžně v pravidelných intervalech vážena. Maximální množství vody, která se absorbovala do studovaných matriálů, bylo vypočítáno jako rozdíl mezi hmotností vzorku po 2000 hodinách v destilované vodě a hmotností vysušeného vzorku.

2.2.4. Molekulová hmotnost (MH)

Z důvodu různorodosti složení studovaných materiálů nebylo možno vzorky ke stanovení molekulové hmotnosti rozpustit ve stejném rozpouštědle. Kvůli tomu jsou k této charakterizaci využity odlišné metody.

2.2.4.1. Stanovení MH DOW LDPE 312E

Molekulová hmotnost LDPE byla stanovena na Ústavu makromolekulární chemie Akademie věd ČR pomocí vysokoteplotní gelové permeační chromatografie (GPC) na přístroji firmy PolymerChar s viskozitním detektorem a infračerveným detektorem. Jako mobilní fáze byl použit 1,2,4-trichlorbenzen při nastavené teplotě 150 °C. Pomocí GPC byly stanoveny číselně a hmotnostně střední molekulové hmotnosti Mn a Mw.

2.2.4.2. Stanovení MH PLA, Purapol LX175

Pro stanovení molekulové hmotnosti PLA byl použit kapalinový chromatograf Waters Alliance 2695 s detekcí MALS a detektorem HELEOS od firmy Wyatt Technology a refraktometrem Optilab T-rEX od téže firmy. K separaci byly použity kolony PolyPore

s mobilní fází skládající se z dimethyl formamidu s 2 % kyseliny trifluorooctové a 0,1 % LiBr. Měření byla provedena firmou SYNPO a.s.

2.2.5. Identifikace aditiv

Pro zjištění zpracovatelských aditiv obsažených ve studovaných polymerech byly polymerní granuláty PLA a LDPE ponořeny sedm dní v THF za konstantního míchání. Takto vzniklé roztoky s vylouhovanými aditivy byly zahuštěny odpařením THF a měřeny metodou plynové chromatografie spojené s hmotnostním spektrometrem (GC−MS). Aditiva byla separována na přístroji Agilent Technologies GC 6890N a stanovena na detektoru MS 5975B Inert XL MSD. Pro stanovení aditiv byla použita kolona označení HP−5ms s nepolární stacionární fází, o délce 30 m, průměru 0,25 mm a tloušťce filmu 0,25 μm. Jako mobilní fáze bylo použito helium s čistotou 99,999 %. Měření metodou GC−MS byla provedena firmou SYNPO a.s.

2.2.6. Identifikace polymerních řetězců

V obdržených technických listech materiálů DOW LDPE 312E a PLA Purapol LX175 byly řetězce polymerů dostatečně definovány, avšak u materiálu Mater−Bi DF05S tato informace chyběla. Z tohoto důvodu byl řetězec charakterizován pomocí FTIR a po alkalické hydrolýze metodou GC−MS.

2.2.6.1. Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)

Tato analytická metoda je založena na absorpci specifického infračerveného záření sledovaným vzorkem a poskytuje především kvalitativní informace o složení materiálu. Ze získaných spekter je možno usuzovat i kvantitu uskutečněných změn. FTIR spektra byla získána měřením na zařízení FTIR Nicolet iS50 (Thermo Scientific). Měření probíhalo v rozsahu vlnových délek 4 000 - 500 cm^{-1} (32 skenů ve spektru) se spektrálním rozlišením 2 cm^{-1}. Touto metodou byly charakterizovány vzorky před degradací a následně i jejich změny po působení degradačních prostředí na zkušební tělíska.

2.2.6.2. Stanovení glykolu alkalickou hydrolýzou

Pro zjištění chemického složení glykolu jako alkoholové složky esteru bylo využito alkalické hydrolýzy polymerního granulátu dle pracovního postupu 410/APP4/2008 firmy SYNPO, a.s. Navážka 0,2 g granulátu byla rozpuštěna v roztoku 10 ml 1 M KOH v ethanolu. Takto vzniklý roztok byl hydrolyzován 2 hodiny pod zpětným chladičem při teplotě 120 °C. Po dokončení hydrolýzy byl přebytečný ethanol oddestilován a do vychlazené baňky byl přidán 1 ml koncentrované HCl a 9 ml acetanhydridu. Směs byla zahřívána na 120 °C po dobu 2 hodin. Po ochlazení směsi bylo přidáno 9 ml destilované vody a směs byla krátce povařena.

Po vychladnutí byly vzniklé acetáty glykolů extrahovány do 1 ml benzenu. Takto připravené vzorky byly měřeny firmou SYNPO a.s. metodou GC−MS na stejném přístroji jako výše zmíněná aditiva, viz odstavec 2.2.5.

2.3. Zpracování polymerů

Ke všem zvoleným testovacím metodám bylo potřeba nejdříve z polymerního granulátu připravit zkušební tělíska odpovídající normám ČSN EN ISO 527 a ČSN EN ISO 179. Kromě granulátu byla ke studiu degradace využita i tělíska dle normy ASTM D1708 z fólií dodaných stejnou firmou.

2.3.1. Příprava polymerních vzorků vstřikováním do formy

Zkušební tělíska byla vyrobena ve firmě Radka s.r.o. za použití vstřikovacího lisu NEO 80 firmy Woojin Selex (Obrázek 9).

Obrázek 9 Vstřikovací lis NEO 80

Tabulka 1 uvádí teploty jednotlivých sekcí vstřikovacího lisu. Pro všechny typy materiálů byl použit vstřikovací tlak 30,0 bar s následným dotlakem 40,0 bar, aby byla zajištěna kompenzace tepelného smrštění tělísek. Doba chlazení takto vyrobených tělísek byla v rozmezí 30 − 50 s podle typu použitého materiálu. Forma byla chlazena na 22 °C.

Tabulka 1 Nastavení teplot jednotlivých sekcí vstřikovacího lisu pro všechny studované polymerní materiály

Materiál	Teplota 1. sekce (°C)	Teplota 2. sekce (°C)	Teplota 3. sekce (°C)	Teplota 4. sekce (°C)	Teplota 5. sekce (°C)
DOW LDPE 312E	180	185	190	195	200
Mater−Bi DF05S	185	190	195	200	205
PLA, Purapol LX175	175	180	185	190	195

2.4. Charakterizace kompostu

Na charakterizaci kompostu byla použita upravená metodika dle ČSN 465735 Průmyslové komposty. V připraveném kompostovacím prostředí byla vytvořena pomyslná vzorkovací síť, podle které byla v jednotlivých sekcích zjišťována teplota a odebírány vzorky na průběžná měření vlhkosti a pH.

2.4.1. Stanovení vlhkosti

Do předem vysušené a zvážené váženky bylo naváženo 20 ± 0,05 g přesátého kompostu přes normované síto s oky o velikosti 5 mm. Váženka i s kompostem byla sušena při 105 ± 5 °C do konstantní hmotnosti a po vychladnutí v exsikátoru zvážena.

2.4.2. Stanovení pH

Do skleněné kádinky bylo naváženo 10 ± 0,05 g kompostu a přelito 50 ml destilované vody zbavené oxidu uhličitého (podle normy ČSN 684061). Směs byla 10 minut míchána mechanickým míchadlem. Hodnota pH byla měřena nejpozději během jedné hodiny při teplotě 20 ± 2 ºC. Dle normy ČSN EN ISO 14855-1 musí být pH kompostu v rozmezí 7,0 − 9,0.

2.4.3. Stanovení teploty

Měření teploty probíhalo každý týden po dobu devíti měsíců, pro zjištění teplotního profilu kompostu v průběhu celého experimentu. Sonda digitálního teploměru byla zasunuta do

kompostu vždy do hloubky, ve které se nacházely zúžené části svisle umístěných testovacích tělísek.

2.5. Prostředí degradace vzorků

Připravená zkušební tělíska byla vystavena účinkům tří různých prostředí s odlišnými mechanismy degradace − kompost, povětrnost a QUV−panel. Pro studium degradace v prostředí kompostu byla zvolena časová období 3, 6 a 9 měsíců. Ke zjištění průběhu degradace na povětrnosti byla tělíska vystavena venkovním vlivům po dobu 4 a 6 měsíců a v rámci zrychlené zkoušky v QUV−panelu po dobu 440 a 726 hodin.

2.5.1. Kompost

Pro studium biologické degradace polymerů mikroorganismy byl zvolen kompost z městské kompostárny v Dražkovicích. Tabulka 2 uvádí základní vlastnosti kompostu garantované výrobcem. Vlastnosti kompostu nebyly nijak upravovány, aby byla zajištěna maximální shoda s kompostovacími procesy, které se vyskytují v prostředí jakéhokoliv jiného kompostu. Pouze v případě, kdy hrozilo jeho vyschnutí a tím pádem úhyn mikroorganismů, byl kompost zalit čistou vodou.

Tabulka 2 Základní vlastnosti použitého kompostu

Vlhkost (%)	35,0 − 65,0
Spalitelné látky ve vysušeném vzorku (%)	20,0
Hodnota pH	6,0 − 8,5
Maximum nerozložitelných příměsí (%)	5,0
Poměr C : N	30,0 : 1,0

Testování probíhalo v místě univerzitní loděnice v ohraničeném "záhonu" s rozměry 2 x 1 x 0,35 m. Rozložení zkušebních tělísek v kompostu ukazuje Obrázek 10. Tělíska byla po zdokumentování vtlačena do kompostu tak, aby byla kompletně zahrnuta a degradace mohla probíhat na celé jejich ploše. Testování v tomto prostředí probíhalo od 8. 8. 2017 a vždy po 90 dnech byla odebrána série tělísek na testování jejich vlastností. Tělíska byla

umyta v destilované vodě a ponechána volně k vyschnutí. Pro zjištění podmínek, při kterých probíhala degradace, byly každý týden zjišťovány tyto veličiny: pH, teplota a vlhkost kompostu. Vzorky pro určení hodnot pH byly odebírány v každé sekci vždy v okolí zkušebního tělíska v úrovni jeho zúženého místa. Prázdná sekce sloužila jako kontrolní prostředí nezatížené vlivem rozkladu polymerního materiálu.

Obrázek 10 Kompostový záhon se zkušebními tělísky.

2.5.2. Povětrnost

Vzorky polymerních materiálů byly testovány na povětrnosti po dobu 4 a 6 měsíců resp. 120 a 180 dnů. Jako nejvhodnější dostupné místo byla zvolena jižní strana rodinného domu v Letovicích (Jihomoravský kraj). Tak bylo maximalizováno působení všech povětrnostních faktorů − teplota, vlhkost, sluneční záření, vítr a prachové částice. Způsob vystavení tělísek povětrnostním vlivům zobrazují Obrázek 11 a Obrázek 12.

Obrázek 11 Systém uchycení vzorků pro degradaci na povětrnosti

Obrázek 12 Umístění vzorků na jižní stranu domu

2.5.3. QUV−panel

Ke studiu degradace na povětrnosti bylo použito tzv. urychlené stárnutí v QUV−panelu podle normy ASTM G154. Tomuto testování byla podrobena připravená tělíska dle normy ČSN EN ISO 527 a tělíska z fólií dle normy ASTM D1708. Během testování stability polymerních vzorků byly použity tyto cykly: 8 hodin UV záření při teplotě 60 °C následované 4 hodinami kondenzace vody při teplotě 40 °C. Použitá vlnová délka UV záření byla 340 nm. Vzorky byly ponechány v QUV−panelu po dobu 440 a 726 hodin. Podle přepočtu na základě empirických dat dlouhodobého pozorování odpovídají tyto hodnoty působení povětrnosti v délce 4 a 6 měsícům resp. 120 a 180 dnů v oblasti střední Evropy.

2.6. Metody pro stanovení míry degradace

Ke zjištění rozsahu degradace bylo zvoleno několik metod. Jako nedestruktivní byly vybrány skenovací elektronová mikroskopie (SEM), FTIR spektroskopie, jejíž mechanismus a průběh je popsán v odstavci 2.2.6.1, a tvrdost dle Brinella. Z destruktivních metod byly vybrány zkouška tahem, rázová houževnatost a dynamická mechanická analýza (DMA).

2.6.1. Skenovací elektronová mikroskopie

Optická mikroskopie poskytuje základní informaci o míře degradace exponovaného povrchu vzorku. Již z použití optického mikroskopu lze usuzovat, jakým způsobem se degradace na vzorcích projevuje. Jejím velkým limitem je možnost pouze malého zvětšení obrazu. Mnohem většího zvětšení i rozlišení lze dosáhnout použitím elektronové mikroskopie ve skenovacím módu. Použitím této metody se získají informace o topologii povrchu vzorku,

a lze ji proto využít k určení míry jeho následné degradace. Proud urychlených primárních elektronů dopadá na povrch vzorku, ze kterého vyráží elektrony sekundární. Tyto elektrony jsou přitahovány na detektory, které vytváří signál upravený pro zpracování v zobrazovacím systému. Vzorky byly připraveny zlomením tělísek v kapalném dusíku, aby byly zachovány veškeré známky degradace. Pro měření metodou SEM byl využit mikroskop model LYRA 3 od společnosti Tescan.

2.6.2. Tvrdost dle Brinella

Podstatou zkoušky je vtlačování normované ocelové či karbidové kuličky do vzorku. Podle typu vzorku se zvolí vhodné závaží. Odečet hodnot hloubky vtlačení probíhá vždy po 10 a 60 sekundách a výsledky se zaznamenávají smluvním způsobem ve tvaru např. HK/5/15,6/60. První číslo udává průměr kuličky v milimetrech, druhé číslo vypovídá o zatížení v kilogramech a třetí číslo udává čas působení zatížení na vzorek v sekundách. Měření byla provedena dle normy ČSN EN ISO 2039−1. K měření byl použit Tvrdoměr HP 250 firmy Werkstoffprűfmaschinen.

2.6.3. Zkouška v tahu

Informace získané ze zkoušky tahem umožňují vyhodnotit, k jakým účelům je materiál nejvhodnější. Mezi nejdůležitější veličiny získané touto zkouškou patří mez pevnosti v tahu a maximální protažení při přetržení. Vzorky pro tuto zkoušku byly vyrobeny tak, aby splňovaly normu ČSN EN ISO 527. Zkouška byla provedena na přístroji MTS® 4/M se snímačem síly do 20 kN. Upínací délka byla zvolena 100 mm a rychlost posuvu příčníku byla nastavena na 20 mm/min. Této zkoušce byly podrobeny všechny materiály i časové řady a měření bylo prováděno vždy patnáctkrát u každého typu vzorku.

2.6.4. Rázová houževnatost metodou Charpy

Tato dynamická metoda hodnotí materiály z hlediska jejich křehkosti resp. houževnatosti. Principem metody je přeražení tělíska kladivem v jeho středu. Vzorek je umístěn na dvou podpěrách a výsledná energie potřebná k jeho přeražení se vypočítá jako rozdíl energií mezi kyvem bez (tzv. nulový kyv) a s tělískem, které je nárazem přeraženo nebo porušeno. Pro zajištění maximální porovnatelnosti mezi všemi materiály byly všechny vzorky upraveny vrubem. Měření byla provedena v souladu s normou ČSN EN ISO 8256. K měření bylo použito kladivo s energií 4 J od firmy Werkstoffprűfmaschinen a bylo vždy testováno 10 tělísek od každého druhu zkoušeného materiálu.

2.6.5. Dynamická termomechanická analýzy (DMA)

Podstatou metody DMA je sledování deformační odezvy materiálu na vložené mechanické namáhání za různých teplotních podmínek. Z termomechanických křivek lze získat závislosti modulu pružnosti a ztrátového úhlu daného materiálu na teplotě nebo čase, velikosti deformace a informace o frekvenci působící síly. Díky těmto datům lze charakterizovat materiály z hlediska stupně krystalizace, míry orientace řetězců polymeru a hodnotu teploty skelného přechodu (T_g) nebo teploty tání (T_m). Měření byla provedena firmou SYNPO a.s. na přístroji DMA DX04T (RMI) podle normy ISO 6721-5 metodou tříbodového ohybu na tělískách o rozměrech 48 x 4 x 10 mm. Frekvence ohybu byla 1 Hz a rychlost ohřevu byla nastavena na 2 °C/min.

3. Výsledky a diskuze

Po celou dobu kompostování byly sledovány hodnoty teploty, vlhkosti a pH kompostu. Přestože měření bylo prováděno jednou týdně, výsledky velmi dobře charakterizují podmínky, při kterých kompostování probíhalo. Pro lepší orientaci ve výsledcích byl zaveden systém popisu vzorků kombinující zkratky materiálů a doby, po kterou byly vzorky degradovány. Zkratky materiálů jsou PLA pro Purapol LX175, LDPE pro DOW LDPE 312E a Mater−Bi pro Mater−Bi DF05S. Délka degradace je značena následovně: pro kompostování číslicemi 0, 3, 6 a 9, které odpovídají měsícům uložení vzorků v kompostu; pro povětrnost označením P4 a P6, jež odpovídají době vystavení vzorků na povětrnosti a pro QUV−panel čísly 440 a 726, které odpovídají hodinám, po které byly vzorky vystaveny účinkům zrychlené zkoušky.

3.1. Charakterizace výchozích materiálů

Výsledky charakterizačních zkoušek materiálů před jejich samotnou degradací jsou uvedeny a popsány níže.

3.1.1. Index toku taveniny

Výsledky měření ITT pro jednotlivé materiály poskytuje Tabulka 3. Před vlastním měřením byly vzorky granulátu vždy sušeny po dobu jednoho týdne při 50 °C.

Tabulka 3 Porovnání garantovaných a experimentálních hodnot ITT studovaných materiálů

Materiál	**Podmínky měření**		**Garantovaná hodnota** (g/10 minut)	**Experimentální hodnota** (g/10 minut)
	Teplota (°C)	**Závaží** (kg)		
PLA, Purapol LX175	190	2,16	8,00	9,30
DOW LDPE 312E	190	2,16	0,75	0,90
Mater−Bi DF05S	160	5,00	4,00	5,35

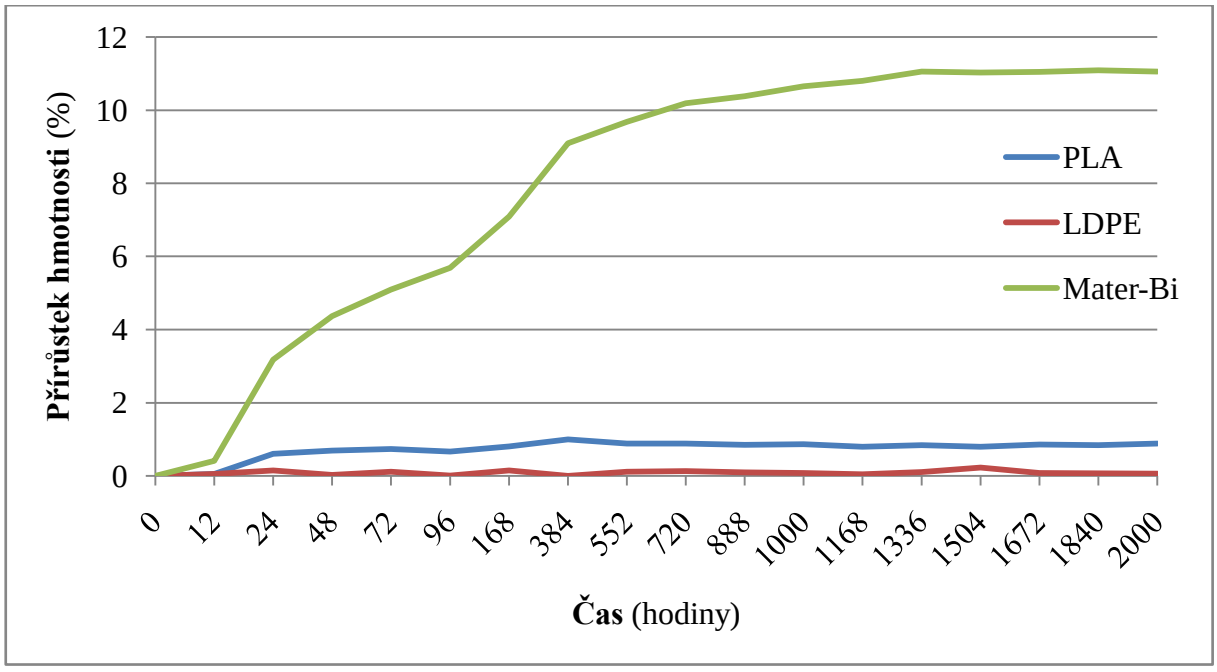
Hodnoty ITT jednotlivých polymerních materiálů se většinou pohybují v charakteristickém rozmezí. V technických listech přiložených ke granulátům byly udány přesné hodnoty. Experimentálně naměřené ITT jednotlivých materiálů se od garantovaných výrazně neliší.

3.1.2. Stanovení spalitelných látek

Po zvážení vychladnutých porcelánových kelímků bylo zjištěno, že jejich váha se shoduje s váhou kelímků před naválením polymerních materiálů a také nebyly v kelímcích patrné žádné zbylé zuhelnatělé zbytky polymerů. Z toho lze usuzovat, že všechny studované materiály jsou kompletně a beze zbytku spalitelné.

3.1.3. Absorpce vody

Stanovení absorpce vody zkoušených polymerních vzorků bylo průběžně hodnoceno po dobu 2000 hodin. Nasákavost materiálu Mater–Bi dosáhla maxima absorbované vody těsně před ukončením testu a to v čase 1800 hodin. Po této době materiál absorboval přibližně 11 hm. % vody. Materiály LDPE a PLA dosáhly maxim absorbované vody přibližně po 400 hodinách. Do PLA bylo absorbováno přibližně 1 hm. % vody, přičemž LDPE absorbovalo vody ještě méně a to pouze 0,3 hm. %. Z výsledků je patrné, že největší množství vody je schopný absorbovat materiál Mater–Bi a nejméně naopak LDPE, jelikož jeho povaha je hydrofóbní. Vývoj této veličiny v čase pro všechny materiály znázorňuje Obrázek 13.



Obrázek 13 Vývoj nasákavosti polymerních materiálů

3.1.4. Molekulová hmotnost

Pro materiál LDPE byly stanoveny průměrné hodnoty molekulových hmotností M_n = 13 000 g /mol a M_w = 175 000 g/mol s indexem polydisperzity Đ = 13,5. V případě PLA byly průměrné molekulové hmotnosti určeny následovně: M_n = 205 000 g/mol a M_w = 317 000 g/mol. Index polydisperzity materiálu PLA je Đ = 1,5.

3.1.5. Aditiva

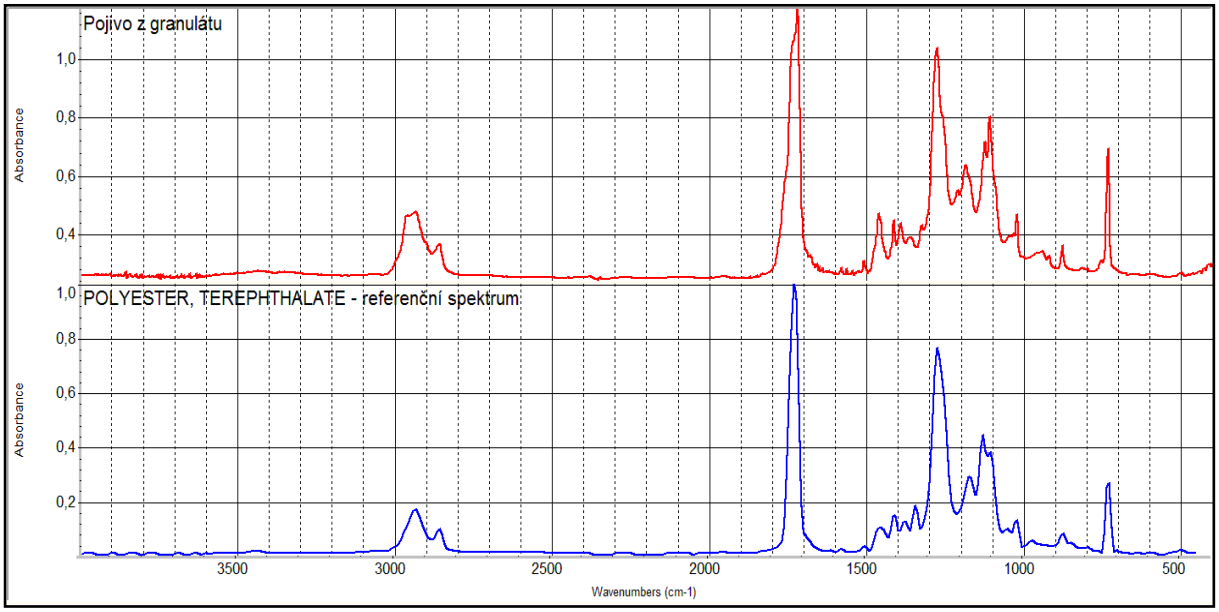
V materiálech PLA a LDPE byla stanovena aditiva metodou GC−MS. V granulátu PLA byly zjištěny tři látky: oleamid, butylhydroxytoluen a 3,6-dimethyl-2,5-dioxo-1,4-dioxan. Oleamid je do polymerních materiálů běžně přidáván pro úpravu tokových vlastností a butylhydroxytoluen plní úlohu antioxidantu. Poslední identifikovaná látka není aditivum ale cyklická forma dvou molekul kyseliny mléčné neboli laktid.

V granulátu LDPE byla identifikována celkem 4 aditiva. Pro zlepšení toku je do LDPE přidán 13-docosenamid. Ke kontrole a zachytávání radikálů (antioxidanty) byly přidány butylhydroxytoluen, 6-di-tercbutylbenzochinon. Jako retardér hoření je přidán 3-chloro-1-fenylpropen.

V materiálu Mater−Bi byl metodou FTIR zjištěn stearamid sloužící jako separátor granulí zabraňující jejich slepení při skladování granulátu či jako případné antistatikum.

3.1.6. Struktura polymerního řetězce Mater−Bi DF05S

Pro zjištění struktury polymerního řetězce materiálu Mater−Bi DF05S byla nejdříve použita FTIR spektroskopie. Obrázek 14 poskytuje porovnání naměřeného a databázovaného spektra. Naměřené spektrum se v charakteristických vlnočtech shoduje se spektrem kyseliny tereftalové z databáze.



Obrázek 14 Transmisní spektrum čistého pojiva (červená), Referenční spektrum tereftalového polyesteru (modrá).

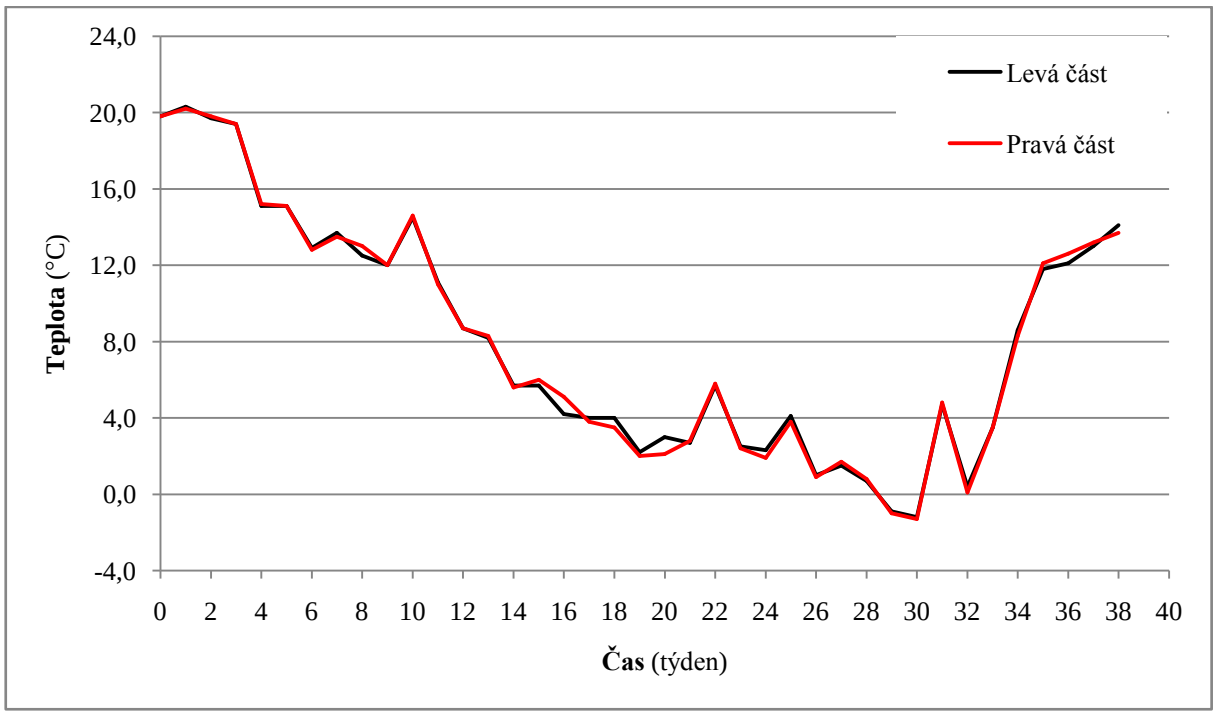
K určení alkoholové složky bylo nutno řetězec alkalicky rozložit a produkt podrobit GC − MS. Ze zjištěných výsledků bylo určeno, že přítomným alkoholem je butan-1,4-diol. Mater−Bi DF05S je tedy složen z polybutylentereftalátu ve směsi se škrobem.

3.2. Výsledky charakterizace kompostu

Po celou dobu kompostování byly vyhodnocovány základní charakteristiky kompostu − teplota, vlhkost a pH.

3.2.1. Průběh teploty kompostu

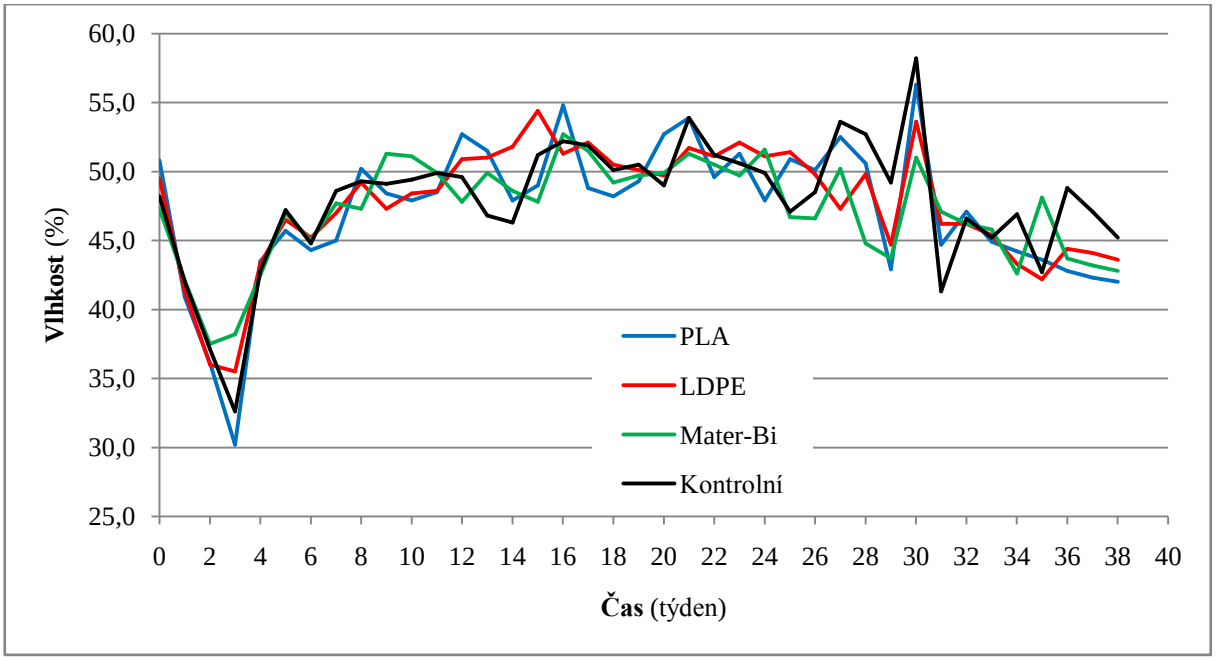
Teplotní průběh kompostování ukazuje Obrázek 15. Vyobrazené křivky odpovídají průměrným hodnotám získaným několika měření vždy v dané části kompostu. Křivka s názvem Levá část reprezentuje vzorky PLA a LDPE z Levé části „záhonu“. Pravá část pak vzorky Mater−Bi a kontrolní část kompostu bez polymerních tělísek. Jak je vidět, během 12. týdne klesla teplota kompostu pod 10 °C a následující týden byla odebrána první série tělísek na testování. Tento pokles se tedy mohl projevit až na následujících dvou zkoušených sérií. V průběhu 29. týdne klesla teplota v kompostu dokonce pod 0 °C. Nejnižších teplot bylo dosaženo následující 30. týden. Jelikož měl kompost malý objem, nemohlo v něm dojít k ideálnímu vývoji průběhu teploty, jak popisuje kapitola 1.4.1. Z tohoto důvodu odpovídá teplotní profil teplotám okolního prostředí.



Obrázek 15 Hodnoty teplot kompostu stanovené v průběhu kompostování

3.2.2. Průběh vlhkosti kompostu

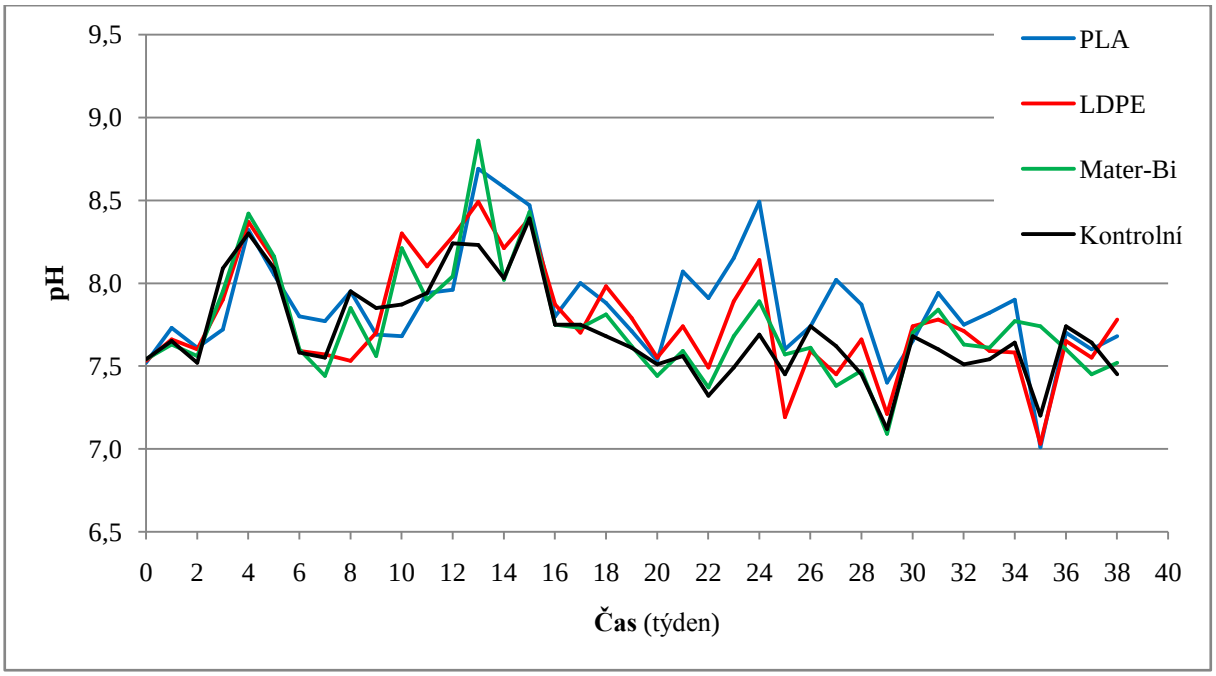
Vývoj hodnot vlhkosti kompostu v průběhu celé doby testování graficky znázorňuje Obrázek **16**. Z důvodu relativně malého objemu kompostu je každá sekce vzorků hodnocena zvlášť. Je zde vidět, že hned 3. týden byla úroveň vlhkosti kritická a bylo nutno ji uměle zvýšit. Po zbytek času jsou hodnoty již na optimální úrovni, protože by neměly klesnout pod 40 %.



Obrázek 16 Vývoj hodnot vlhkosti kompostu stanovené v průběhu kompostování

3.2.3. Průběh pH kompostu

Jedním z kontrolních faktorů průběhu kompostování je hodnota pH. Tu pro každý materiál zobrazuje Obrázek 17. Hodnoty v týdnech 0 až 5 jsou téměř nerozlišené. Tento jev byl pravděpodobně způsoben tím, že produkty kompostovacích procesů nebyly zastoupeny v dostatečné míře.

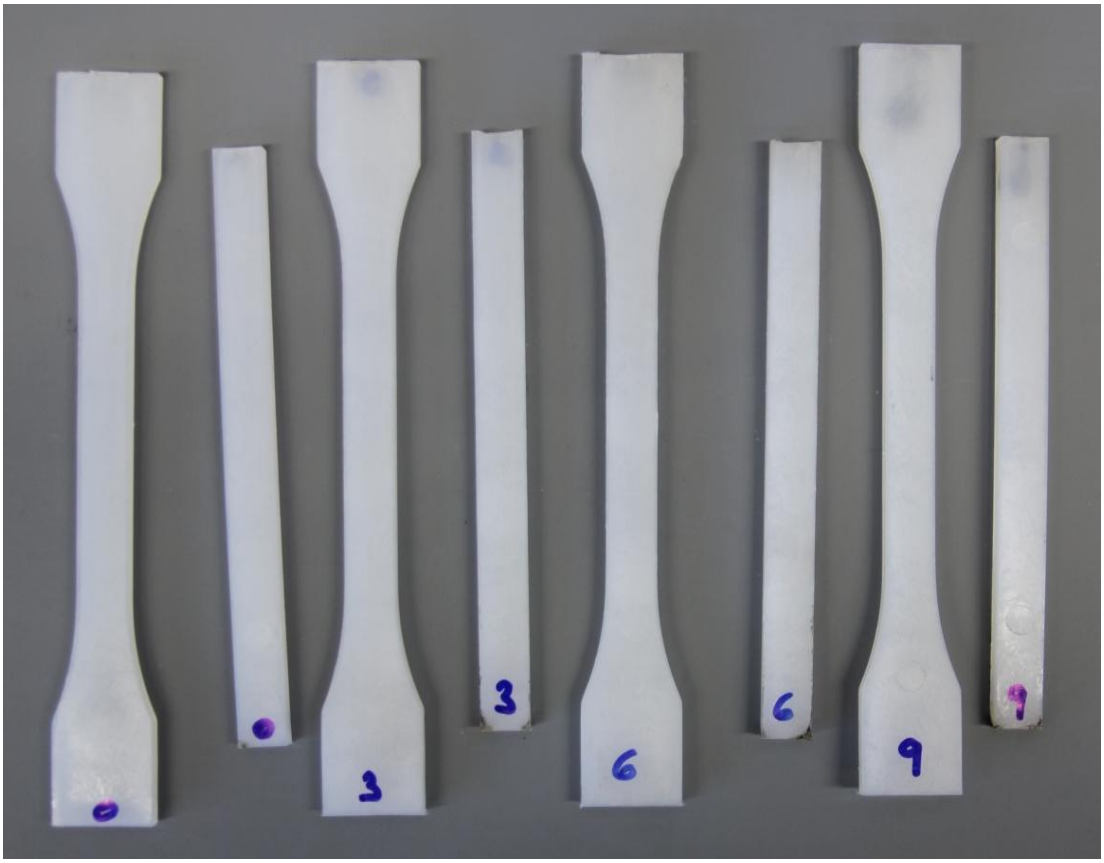


Obrázek 17 Vývoj hodnot pH kompostu stanovené v průběhu kompostování

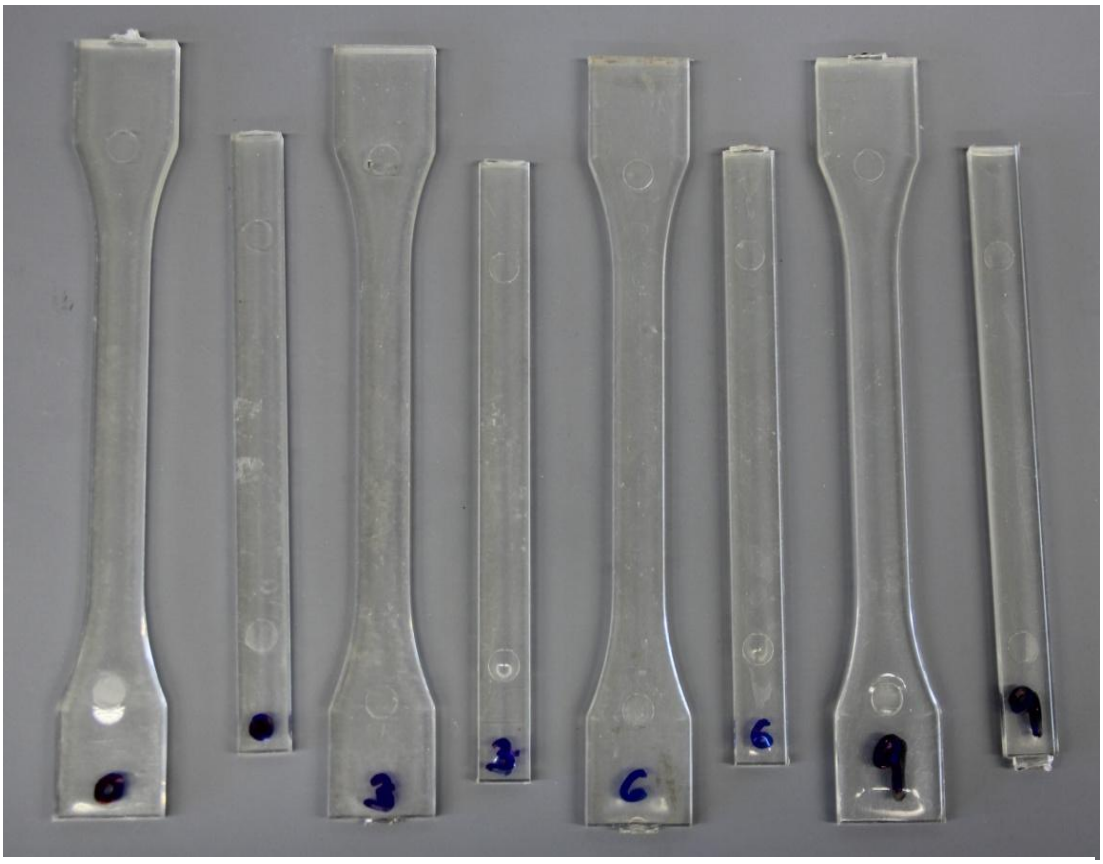
Výkyvy naměřených hodnot pH, které jsou viditelné po zbytek měření, mohou být způsobené náhodným složením odebíraných vzorků. Jediný trend, který je z grafu znatelný, je celkový pokles pH pod hodnotu 8 od 28. týdne. To je pravděpodobně dané tím, že kompostování poskytuje kyselé produkty − CO_2, případně rozložené části polymerních řetězců na oligomery až monomery výchozích látek.

3.3. Degradace polymerních tělísek v kompostu

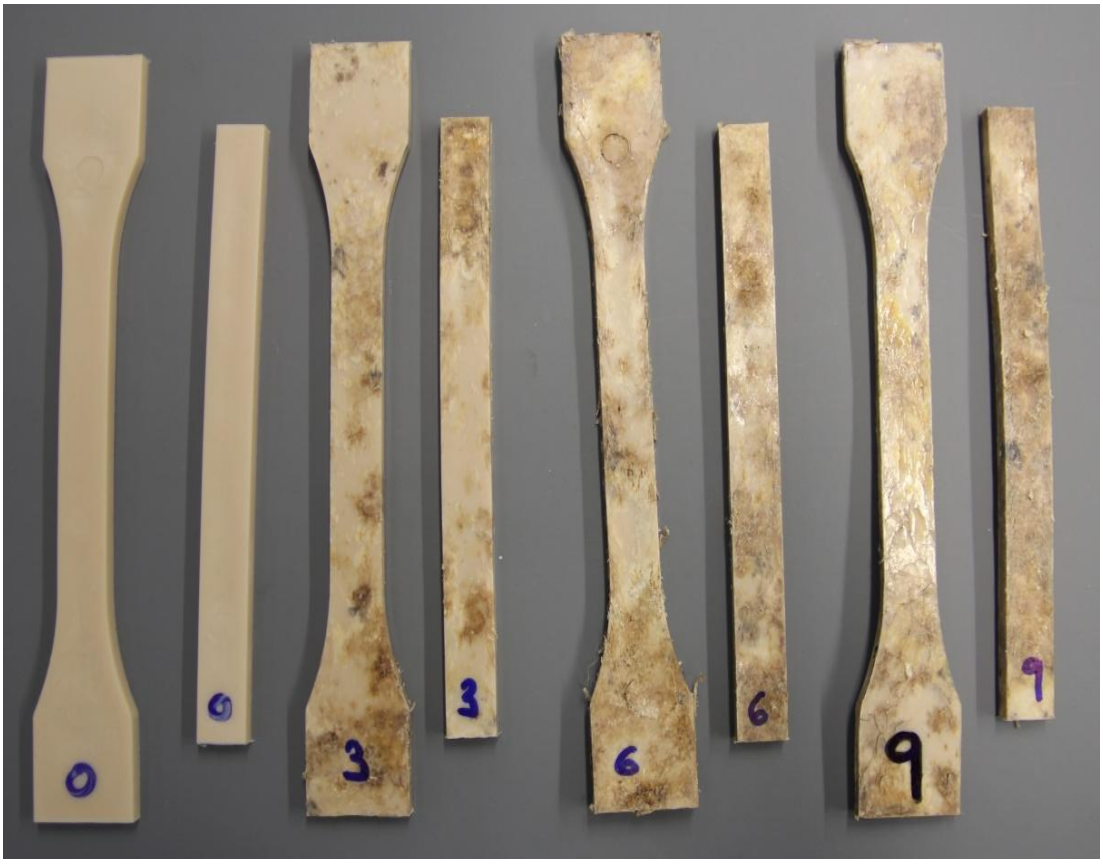
Optické srovnání míry degradace zkušebních tělísek poskytují Obrázek 18 − Obrázek 20. Již z těchto obrázků je patrné, že nejvíce se projevila degradace na tělískách z materiálu Mater−Bi. U některých tělísek Mater−Bi, zejména po 9 měsících, byla degradace tak pokročilá, že nebylo možno změřit jejich mechanické vlastnosti. Vzorky LDPE a PLA vizuálně nevykazují žádnou míru degradace ani po 9 měsících uložení v kompostu.



Obrázek 18 Optické srovnání tělísek LDPE po 0, 3, 6 a 9 měsících v kompostu



Obrázek 19 Optické srovnání tělísek PLA po 0, 3, 6 a 9 měsících v kompostu

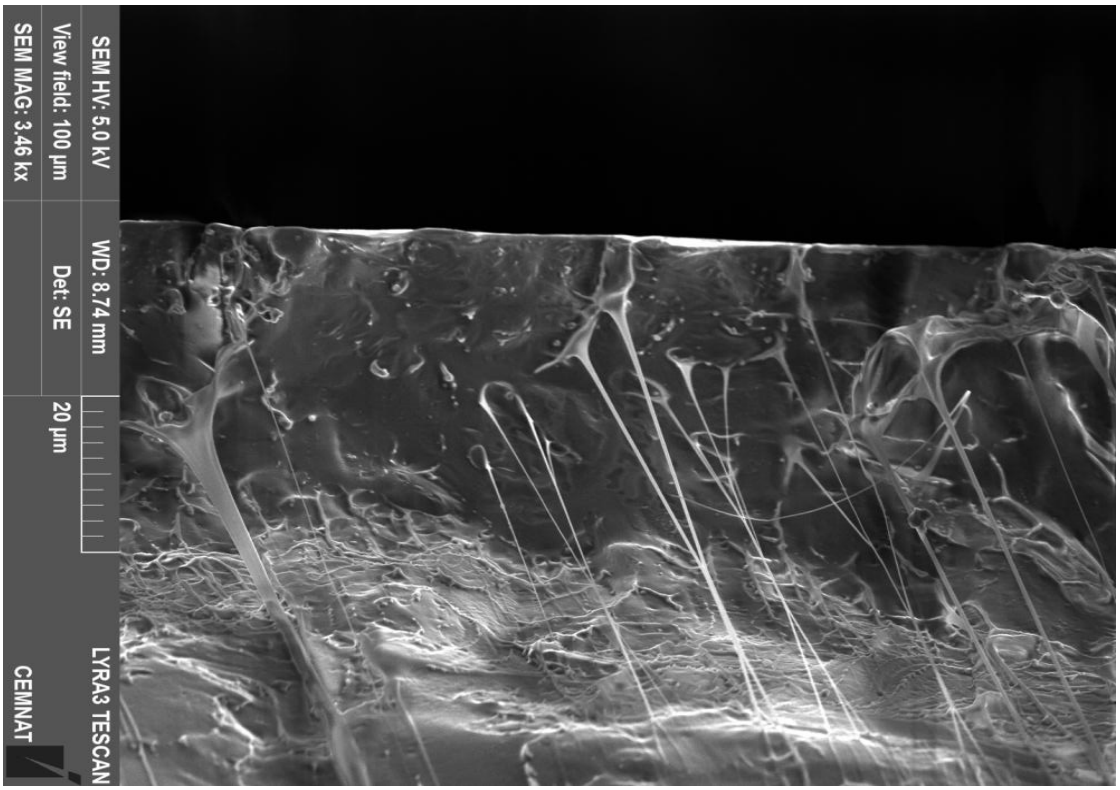


Obrázek 20 Optické srovnání tělísek Mater−Bi po 0, 3, 6 a 9 měsících v kompostu

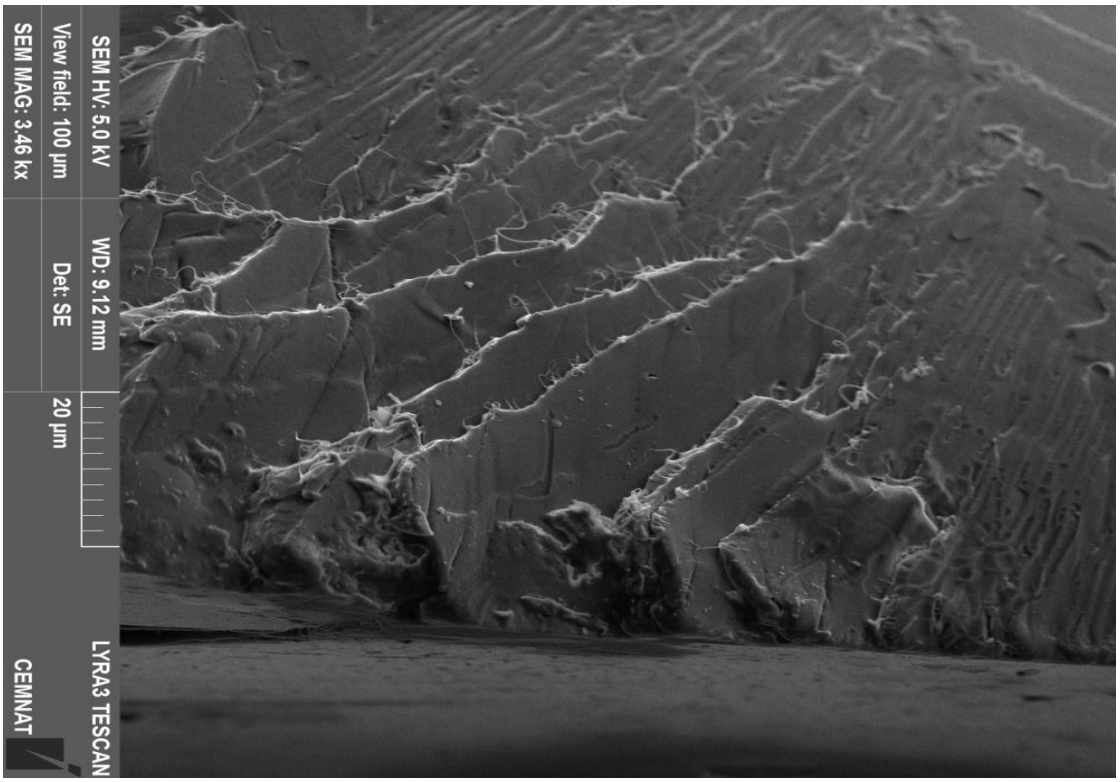
3.3.1. Hodnocení míry degradace za použití metody SEM

Pro přesnější určení dopadu kompostování na tělíska byla využita metoda SEM. Vzorky se před vlastním měřením musely pokrýt vrstvou uhlíku, jelikož ani jeden vzorek není složen z vodivého materiálu. Obrázek 21 − Obrázek 28 vyobrazují hrany lomových ploch tělísek při použití SEM.

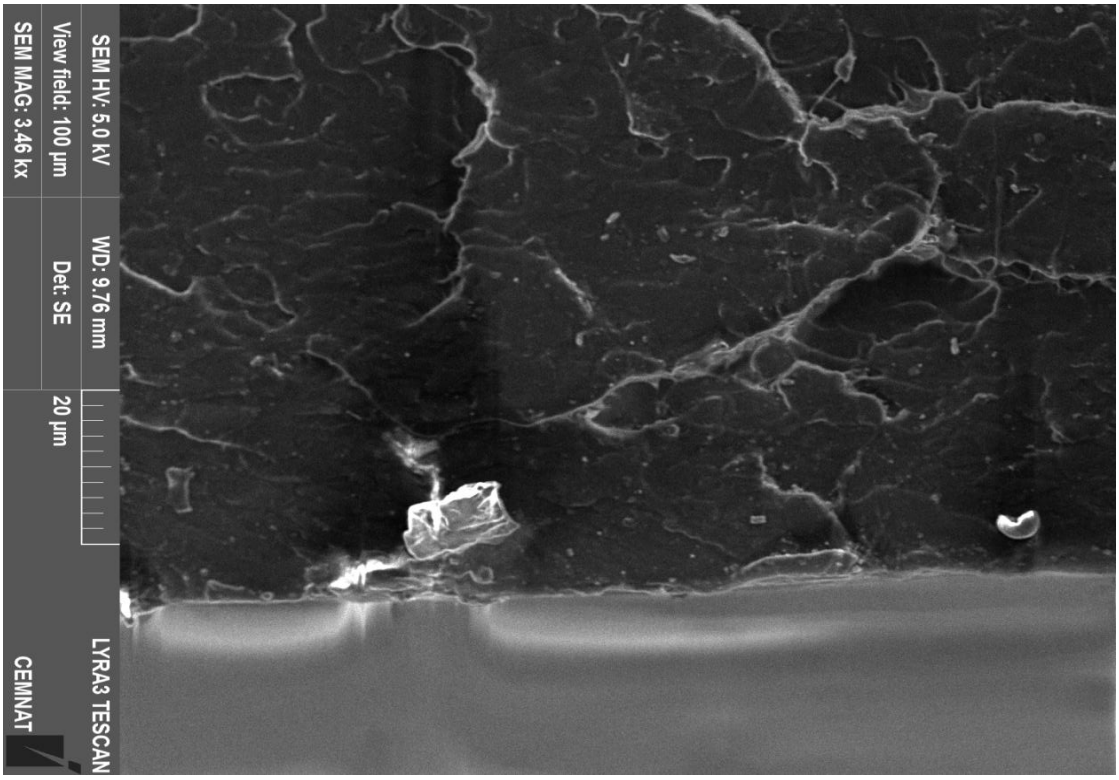
Je zřejmé, že degradace u PLA není nijak pokročilá a hrany vzorků podléhají rozkladným procesům pouze pomalu. Degradace se však projeví na výsledcích mechanických zkoušek. I přes to, že LDPE byl vybrán jako téměř nedegradující materiál, je patrné, že k narušení hrany došlo již po 3 měsících. Vzorek LDPE 6, tedy po 6 měsících uložení v kompostu, se nepodařilo z důvodu příliš velkého šumu změřit. Z porovnání snímků Mater−Bi 0 a 3 je zřejmé, že již po 3 měsících podléhá materiál degradaci v relativně velkém rozsahu. Důvodem je rozklad obou složek − polyesteru i škrobu. Vzorky po 9 měsících v kompostu nebylo možno z technických důvodů změřit.



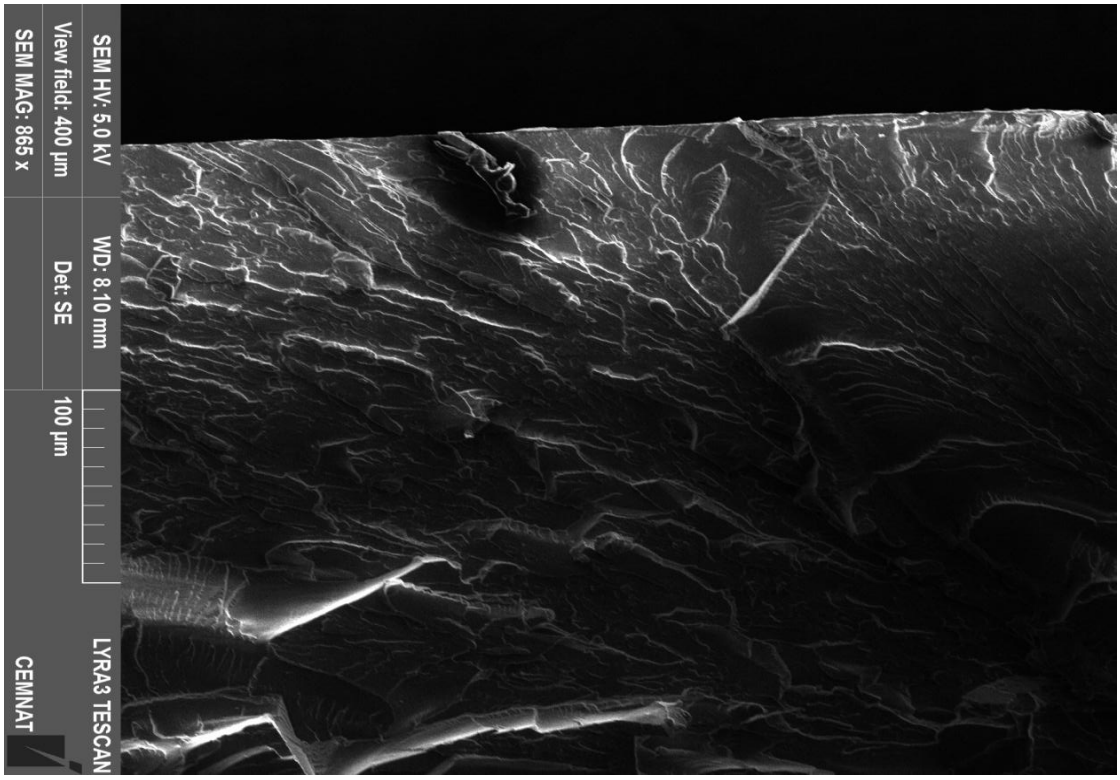
Obrázek 21 Hrana vzorku PLA bez degradace při zvětšení 100 µm



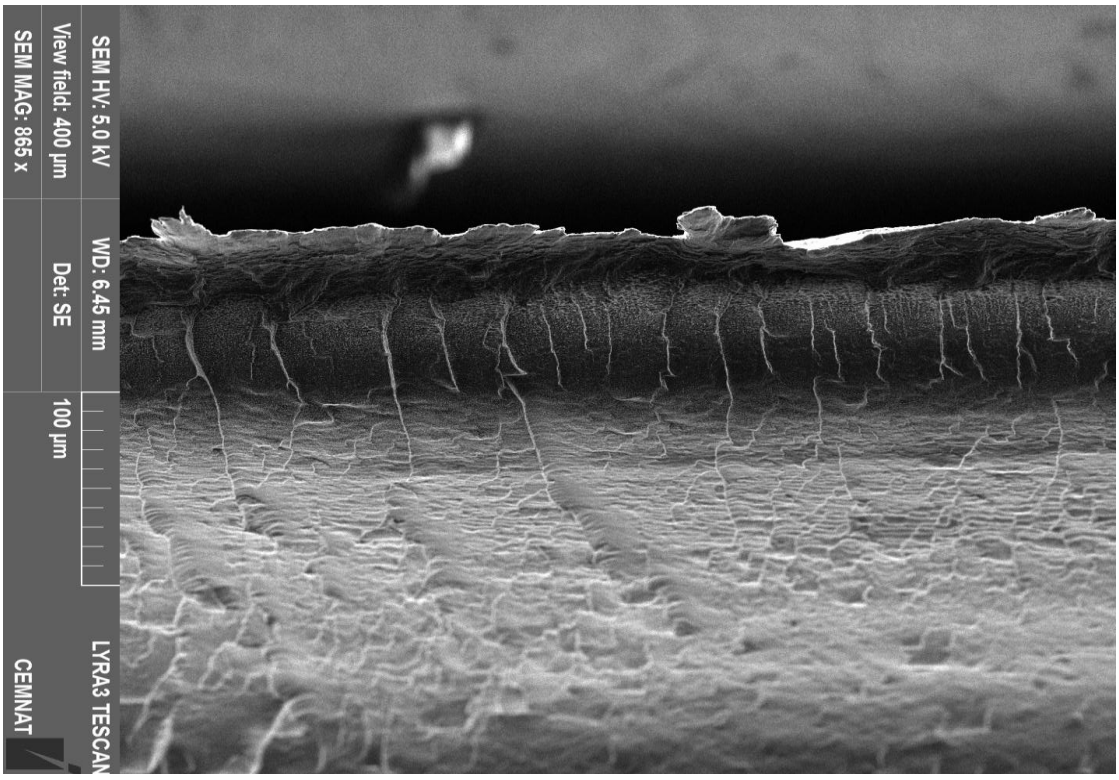
Obrázek 22 Hrana vzorku PLA po 3 měsících v kompostu při zvětšení 100 µm



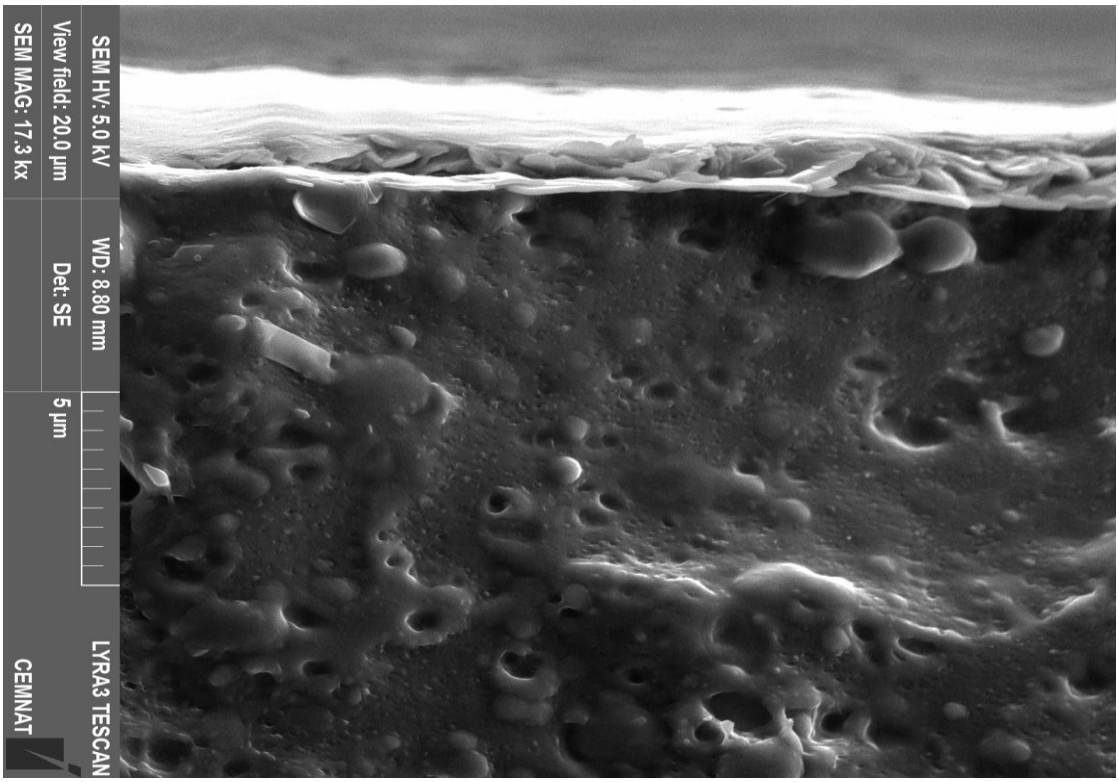
Obrázek 23 Hrana vzorku PLA po 6 měsících v kompostu při zvětšení 100 µm



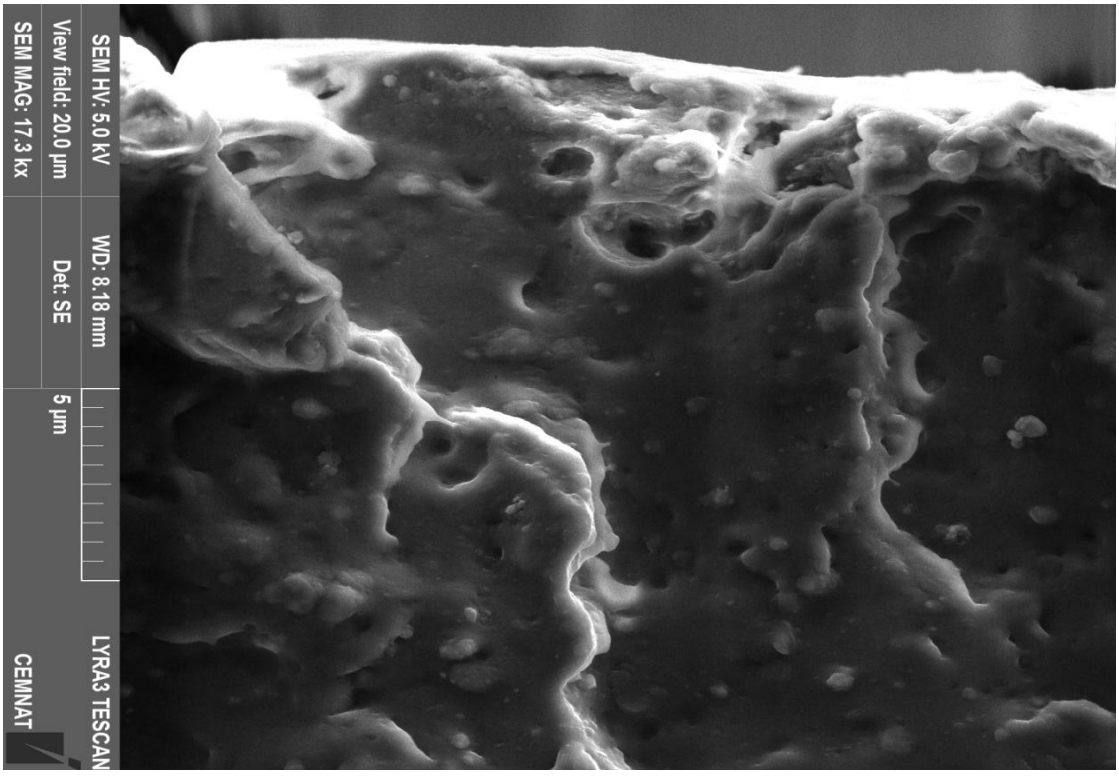
Obrázek 24 Hrana vzorku LDPE bez degradace při zvětšení 400 µm



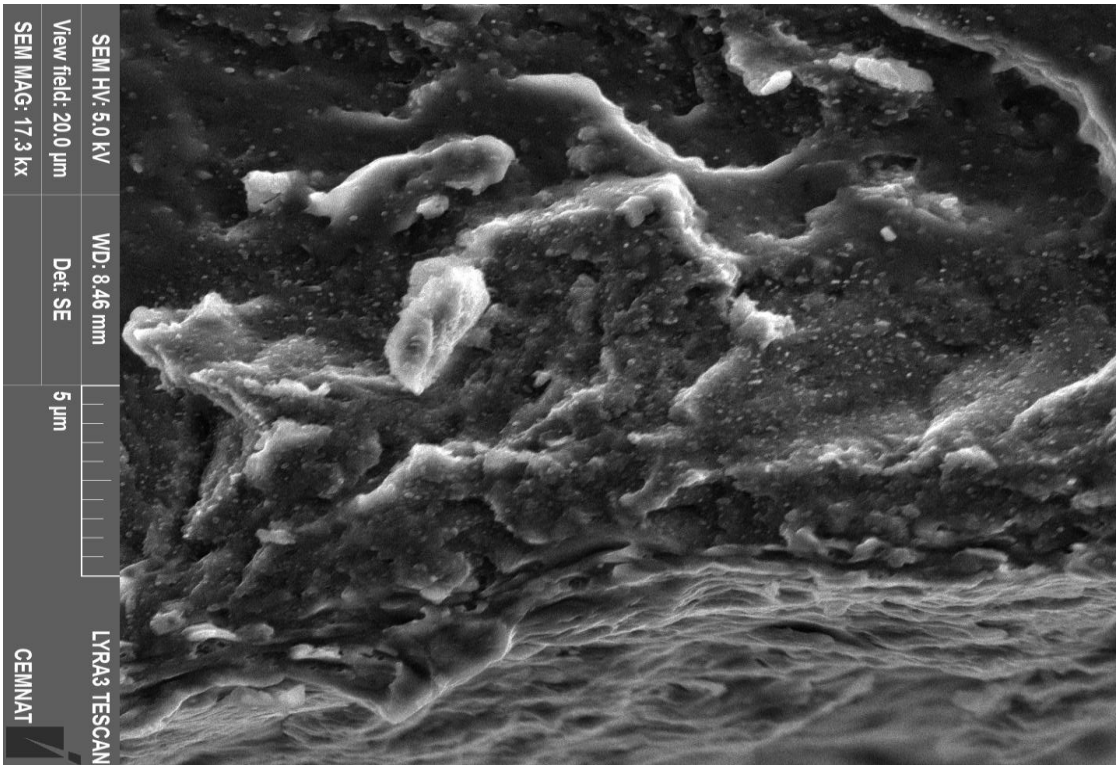
Obrázek 25 Hrana vzorku LDPE po 3 měsících v kompostu při zvětšení 400 µm



Obrázek 26 Hrana vzorku Mater−Bi bez degradace při zvětšení 20 µm



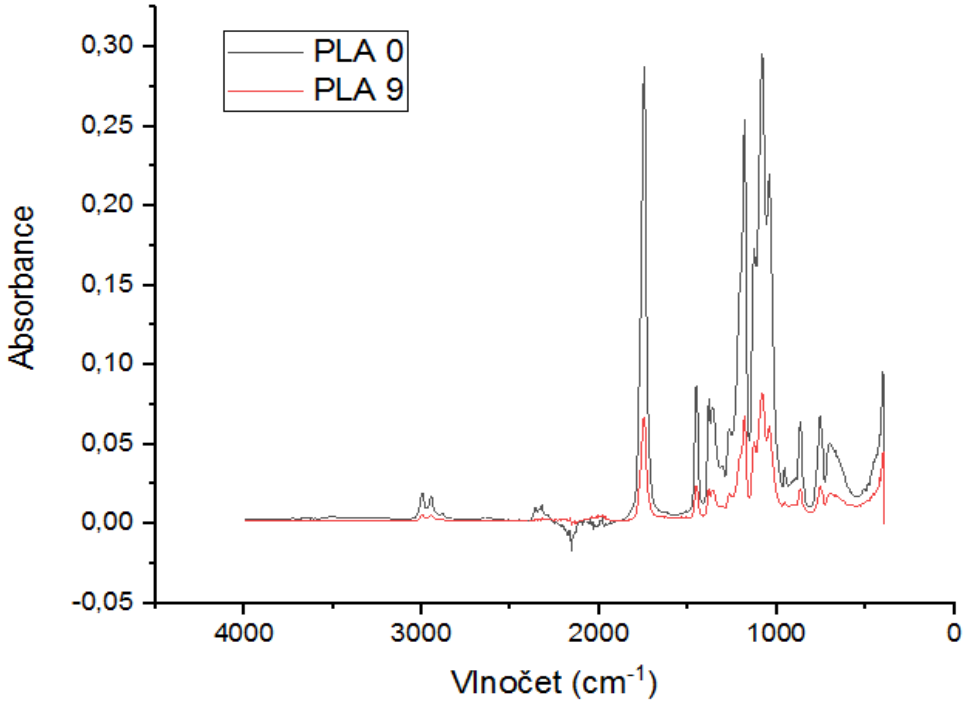
Obrázek 27 Hrana vzorku Mater−Bi po 3 měsících v kompostu při zvětšení 20 µm



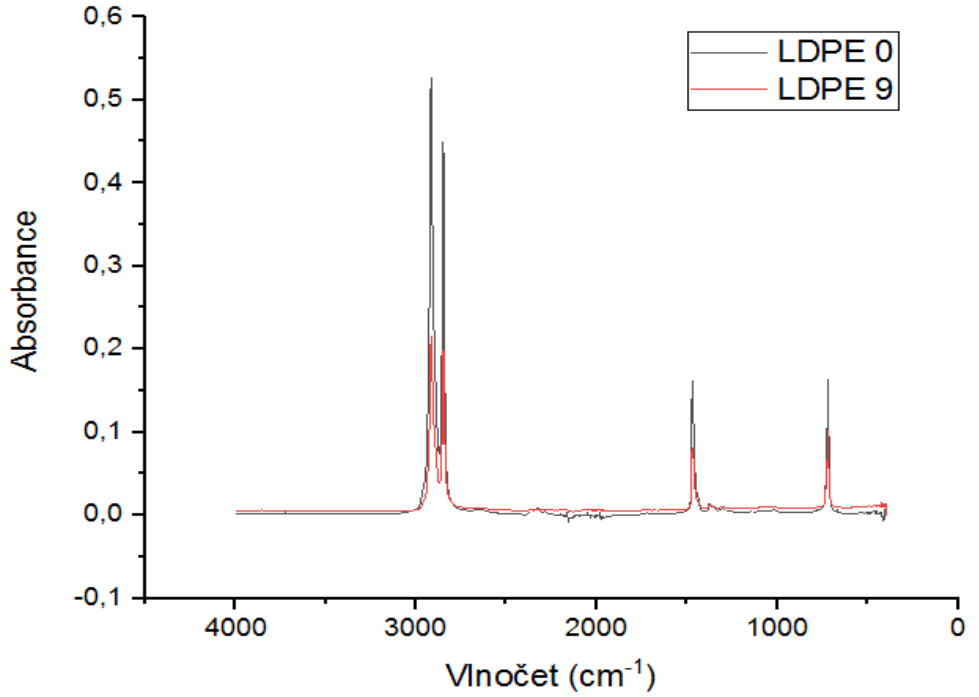
Obrázek 28 Hrana vzorku Mater−Bi po 6 měsících v kompostu při zvětšení 20 µm

3.3.2. Hodnocení míry degradace pomocí FTIR spektroskopie

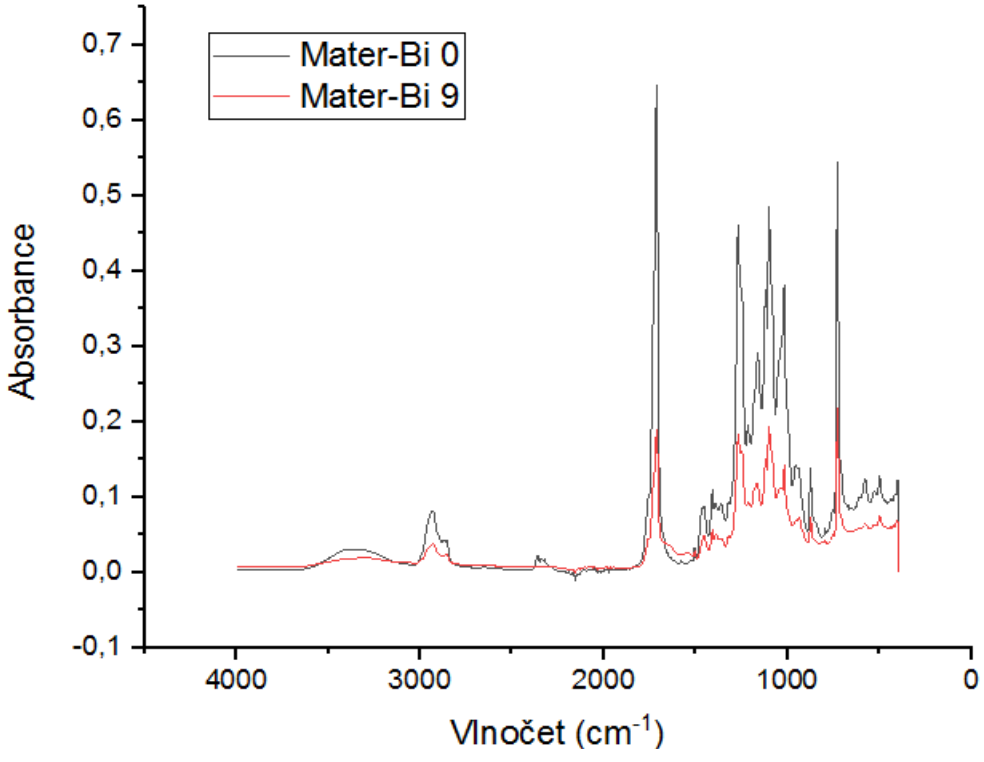
Změny ve složení tělísek po 3, 6, a 9 měsících kompostování byly zkoumány metodou FTIR. Jelikož s délkou kompostování by měly být změny více znatelné, byla pro porovnání vybrána spektra nedegradovaných vzorků a vzorků po 9 měsících v kompostu. Obrázek **29** − Obrázek **31** tato spektra poskytují.



Obrázek 29 Srovnání FTIR spekter PLA po 0 a 9 měsících kompostování



Obrázek 30 Srovnání FTIR spekter LDPE po 0 a 9 měsících kompostování



Obrázek 31 Srovnání FTIR spekter Mater−Bi po 0 a 9 měsících kompostování

Spektra všech vzorků po kompostování vykazují silné snížení intenzit všech absorpčních pásů charakteristických pro jednotlivé vazby funkčních skupin polymerů, avšak celkově vykazují stejné trendy se spektry nedegradovaných vzorků. Z této shody lze usuzovat úbytek

charakteristických skupin jednotlivých polymerů a tudíž degradaci, nikoliv však změnu chemické povahy studovaných polymerů.

3.3.3. Hodnocení míry degradace měřením tvrdosti dle Brinella

Zkouška tvrdosti byla provedena na zkušebních tělískách jednotlivých polymerních materiálů bez degradace a po 3, 6 a 9 měsících uložení v kompostu a výsledek je brán jako průměr z deseti měření. Výsledky shrnuje Tabulka 4.

Tabulka 4 Hodnoty zkoušky tvrdosti dle Brinella pro PLA, LDPE a Mater−Bi po 0, 3, 6 a 9 měsících uložení v kompostu

Vzorek	**HK/5/15,6/10** (MPa)	**HK/5/15,6/60** (MPa)
PLA 0	322,0 ± 33,2	288,2 ± 25,9
PLA 3	288,7 ± 29,9	260,9 ± 21,8
PLA 6	272,1 ± 29,8	245,7 ± 24,6
PLA 9	292,6 ± 14,1	251,5 ± 7,7
LDPE 0	50,9 ± 4,3	37,7 ± 2,0
LDPE 3	49,1 ± 1,9	38,8 ± 1,2
LDPE 6	48,7 ± 3,8	37,9 ± 2,7
LDPE 9	46,0 ± 3,4	36,0 ± 2,2
Mater−Bi 0	39,3 ± 6,7	33,3 ± 5,2
Mater−Bi 3	49,0 ± 5,3	42,0 ± 4,5
Mater−Bi 6	38,7 ± 3,9	31,9 ± 3,6
Mater−Bi 9	33,6 ± 2,5	28,5 ± 2,3

U všech materiálů je viditelný trend snižování tvrdosti s delší dobou kompostování. Nejvíce tvrdost klesá u PLA a to zhruba o 16 %. Zároveň však vzorky PLA vykazují největší odchylky při jednotlivých měření tvrdosti. To je pravděpodobně způsobeno nerovnostmi povrchu vzniklými působením degradačních procesů. LDPE vykazuje pouze velmi malé změny tvrdosti v průběhu kompostování a veškeré jeho odchylky při měření jsou pod 10 %. Jako nejméně tvrdý byl touto zkouškou určen materiál Mater−Bi, což je nejspíše způsobené přidáním škrobu do polymerní matrice.

3.3.4. Hodnocení míry degradace po kompostování zkouškou tahem

Testování proběhlo na tělískách vytvořených v souladu s normou ČSN EN ISO 527. Naměřené hodnoty uvádí Tabulka 5. Největší meze pevnosti v tahu dosahují obecně vzorky PLA. To je pravděpodobně způsobeno tuhostí strukturních jednotek PLA. Nejvíce mez pevnosti klesá v průběhu kompostování u vzorků Mater−Bi a to až o polovinu výchozí hodnoty již za 6 měsíců. Rozdíly mezí pevnosti u tělísek z LDPE jsou jen velmi malé. Vzorky LDPE dosahovaly po celou dobu průběhu kompostování téměř stejného prodloužení, zatímco hodnoty prodloužení u PLA mírně klesaly. Největší pokles vykazovaly vzorky z materiálu Mater−Bi, u kterých se již po 3 měsících snížilo prodloužení o 92 % původní hodnoty. Modul pružnosti vzorků PLA se nacházel řádově výše než u ostatních materiálů a vykazoval průběžný pokles s dobou kompostování stejně jako u LDPE. Ve vzorcích Mater−Bi mohlo již po 3 měsících dojít lokálně k rozsáhlé degradaci škrobu a měřeny tak byly pouze PBT řetězce, které v následujících měsících taktéž degradovaly a způsobily tak opětovné snížení modulu pružnosti. Hodnoty u vzorků LDPE jsou téměř beze změny.

Tabulka 5 Výsledné hodnoty tahové zkoušky pro PLA, LDPE a Mater−Bi po 0, 3, 6 a 9 měsících uložení v kompostu

Vzorek	**Mez pevnosti** (MPa)	**Prodloužení při porušení** (%)	**Modul pružnosti** (MPa)
PLA 0	62,4 ± 3,6	6,6 ± 2,0	3049,3 ± 21,7
PLA 3	59,8 ± 3,6	6,5 ± 1,9	3004,4 ± 70,8
PLA 6	56,6 ± 6,3	5,0 ± 0,9	3023,6 ± 64,0
PLA 9	61,3 ± 1,2	4,5 ± 0,9	2984,6 ± 33,1
LDPE 0	13,8 ± 0,1	69,3 ± 2,6	115,7 ± 2,9
LDPE 3	13,5 ± 0,1	70,8 ± 2,2	110,0 ± 2,9
LDPE 6	12,9 ± 0,5	69,6 ± 2,5	104,1 ± 4,2
LDPE 9	13,6 ± 0,3	70,7 ± 2,0	95,0 ± 2,2
Mater−Bi 0	13,8 ± 0,6	365,6 ± 60,6	20,0 ± 5,9
Mater−Bi 3	8,0 ± 0,7	23,4 ± 5,6	165,1 ± 14,5
Mater−Bi 6	6,5 ± 0,6	16,6 ± 3,0	163,2 ± 11,3
Mater−Bi 9	4,6 ± 0,4	29,7 ± 8,8	53,1 ± 14,6

3.3.5. Hodnocení míry degradace měřením rázové houževnatosti

Výsledky měření rázové houževnatosti uvádí Tabulka 6. Degradační procesy nejvíce působily na materiál PLA. Rázová houževnatost tělísek z tohoto materiálu klesla již po třech měsících kompostování téměř na polovinu hodnoty zjištěné u nedegradovaných tělísek. U LDPE byl rozdíl mezi nedegradovanými tělísky a vzorky po 9 měsících v kompostu přes 25 %. I přes úpravu tělísek vrubováním nedošlo u série tělísek degradovaných pouze 3 měsíce k porušení při měření. Tělíska z Mater−Bi sice vykazovala největší optickou degradaci, avšak tělíska ani z jedné série vzorků degradovaných v kompostu nemohly být po zkoušce vrubové houževnatosti považovány za porušené. Působením degradačních procesů se stala tělíska mnohem houževnatějšími, což po úderu kladiva vedlo pouze k vysmeknutí tělíska z podpěr a nedošlo k jejich porušení.

Tabulka 6 Výsledné hodnoty rázové houževnatosti materiálů PLA, LDPE a Mater−Bi po 0, 3, 6 a 9 měsících uložení v kompostu

Materiál	**Čas degradace** (měsíce)	**Rázová houževnatost** (kJ/m^2)
PLA	0	6,1 ± 0,2
	3	3,4 ± 0,3
	6	3,5 ± 0,4
	9	3,3 ± 0,1
LDPE	0	86,7 ± 1,5
	3	–––
	6	68,5 ± 4,1
	9	64,0 ± 4,8
Mater−Bi	0	87,5 ± 6,8
	3	–––
	6	–––
	9	–––

3.3.6. Zkouška polymerních vzorků metodou DMA

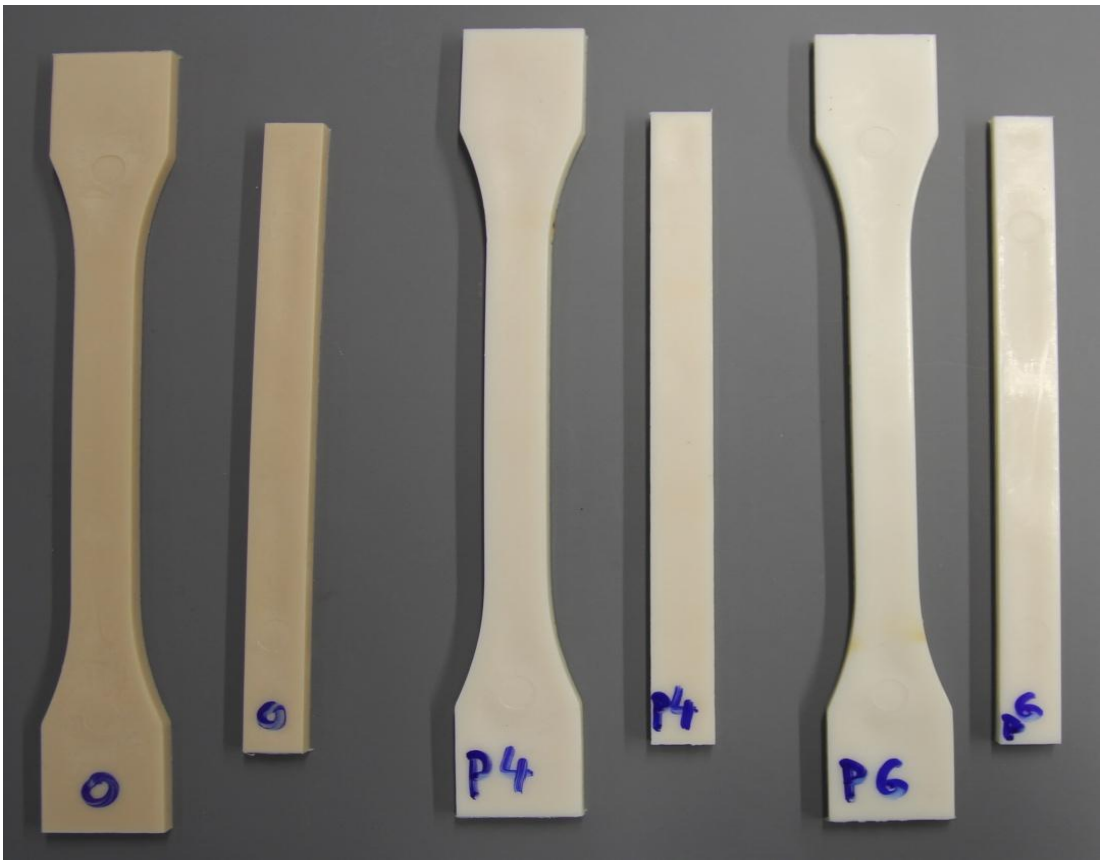
Pro vyhodnocení míry degradace jednotlivých materiálů byly metodou DMA měřeny vzorky bez degradace a po 9 měsících uložení v kompostu. Jak uvádí Tabulka 7, hodnoty modulu pružnosti vzorků PLA 0 i PLA 9 se shodují s výsledky získanými z tahové zkoušky a dokládají tak působení degradačních procesů. Hodnota teploty tání obou druhů vzorků PLA nebyla stanovena, jelikož vzorky byly ve vysokých teplotách neelastické, zůstávaly ohnuté a tudíž nebyly oscilačně deformovány. Hodnoty modulů pružnosti získaných u vzorků LDPE byly trojnásobné oproti výsledkům získaným z tahové zkoušky, avšak i zde lze vidět mírný pokles. Hodnoty T_g byly v rozmezí všeobecně udávaných hodnot pro PE -125 až -20 °C. Takto vysoké hodnoty naznačují, že během zpracování granulátu mohlo dojit ke krystalizaci polymerních řetězců. Teplota tání T_m se ani po 9 měsících nezměnila a odpovídá tabelovaným hodnotám pro LDPE [44]. Vzorky Mater−Bi vykazovaly více než desetinásobný modul pružnosti než při zkoušce tahem, tento jev lze přisuzovat nevhodností metody DMA ke stanovení modulu pružnosti. Hodnoty T_g odpovídaly oběma složkám obsaženým v polymerní matrici − PBT i škrobu. V důsledku postupné degradace obou složek klesla i teplota tání Mater−Bi 9.

Tabulka 7 Výsledky modulu pružnosi, T_g a T_m stanovené pomocí DMA u PLA, LDPE a Mater–Bi před degradací a po 9 měsících degradace v kompostu

Vzorek	**Modul pružnosti** (MPa)	$\boldsymbol{T_g}$ (°C)	$\boldsymbol{T_m}$ (°C)
PLA 0	3053,0	65,0	-
PLA 9	2910,0	63,0	-
LDPE 0	378,0	-23,0	117,0
LDPE 9	358,0	-22,0	117,0
Mater−Bi 0	268,0	52,0	132,0
Mater−Bi 9	204,0	52,0	120,0

3.4. Degradace na povětrnosti

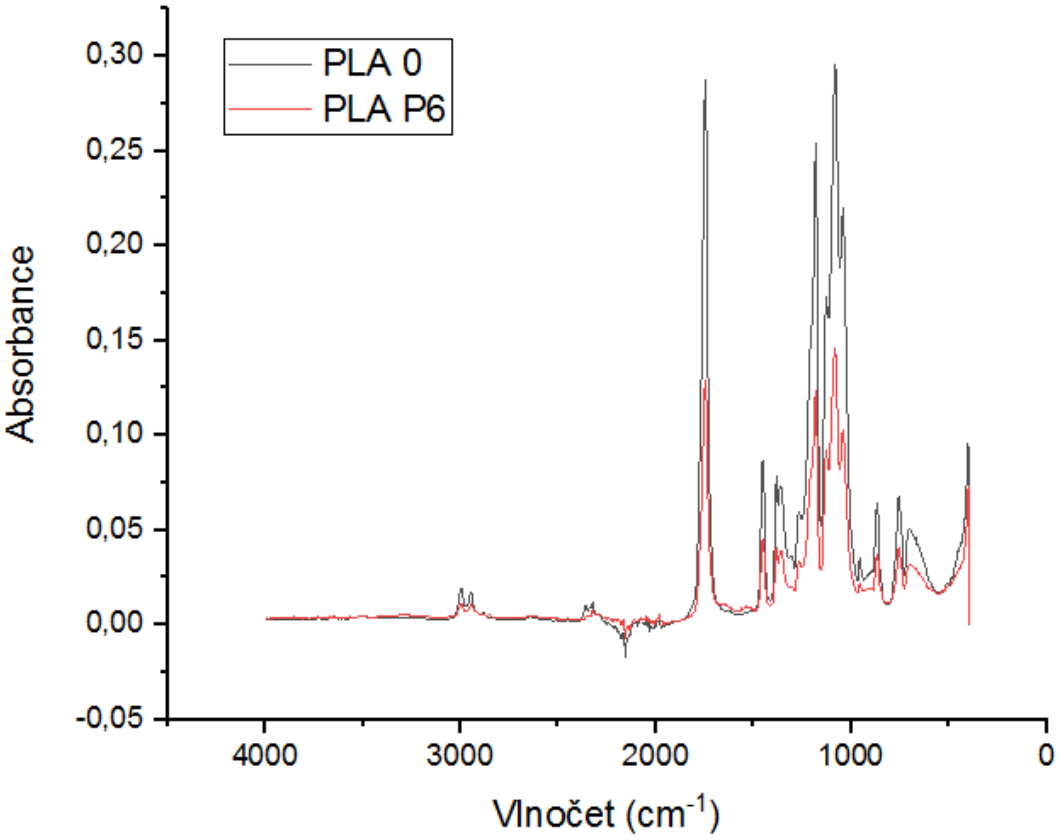
Tělíska z polymerního materiálu byla vystavena po dobu 4 a 6 měsíců povětrnostním vlivům střední Evropy. Vzorky z PLA a LDPE nevykazovaly žádné vizuální změny a jejich fotografie tudíž nejsou přiloženy. Viditelná změna proběhla u materiálu Mater−Bi, u kterého došlo k vybělení oproti původním tělískům, viz Obrázek 32.



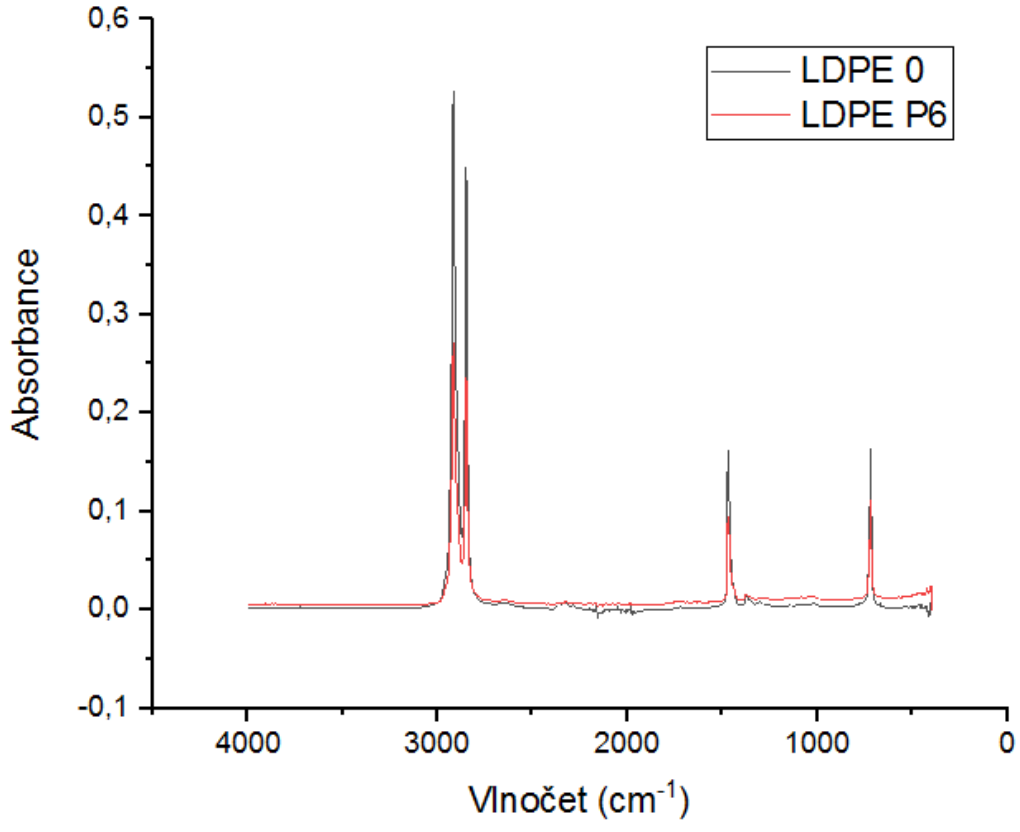
Obrázek 32 Optické srovnání tělísek Mater−Bi po 0, 4 a 6 měsících na povětrnosti

3.4.1. Hodnocení míry degradace pomocí FTIR spektroskopie

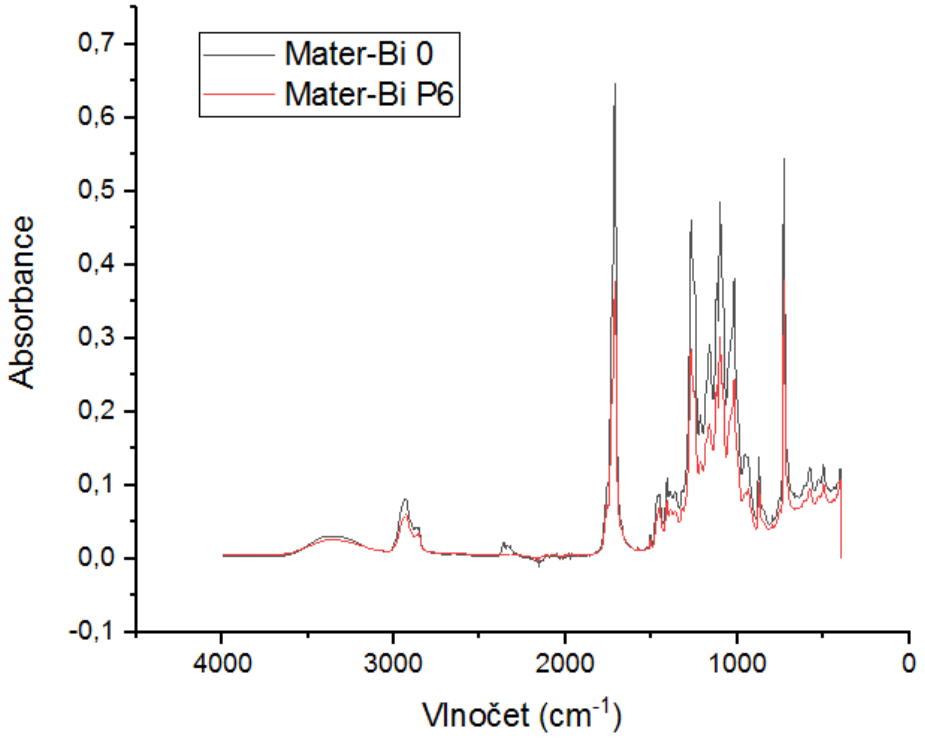
Měření metodou FTIR proběhlo na vzorcích všech materiálů bez degradace a po 6 měsících degradace na povětrnosti. Obrázek 33 − Obrázek 35 poskytují vizuální srovnání změn u sledovaných materiálů. Jak lze vidět, kromě snížení intenzit jednotlivých charakteristických absorpčních pásů, neproběhla ve vzorcích žádná výrazná změna ve složení, protože absorpční pásy jednotlivých vazeb odpovídají stejným vlnočtům, které byly zjištěny u nedegradovaných materiálů, jejich intenzita pouze klesla. Díky této shodě lze usuzovat, že degradací na povětrnosti ubyly charakteristické skupiny jednotlivých polymerů, avšak ke změně chemické povahy studovaných polymerů nedošlo.



Obrázek 33 Srovnání FTIR spekter PLA po 0 a 6 měsících degradace na povětrnosti



Obrázek 34 Srovnání FTIR spekter LDPE po 0 a 6 měsících degradace na povětrnosti



Obrázek 35 Srovnání FTIR spekter Mater−Bi po 0 a 6 měsících degradace na povětrnosti

3.4.2. Hodnocení míry degradace měřením tvrdosti dle Brinella

Výsledky hodnot měření tvrdosti poskytuje Tabulka 8. Ani jeden materiál nevykazuje čistě

Tabulka 8 Hodnoty zkoušky tvrdosti dle Brinella pro PLA, LDPE a Mater−Bi po 0, 4 a 6 měsících degradace na povětrnosti

Vzorek	**HK/5/15,6/10** (MPa)	**HK/5/15,6/60** (MPa)
PLA 0	322,0 ± 33,2	288,2 ± 25,9
PLA P4	299,9 ± 42,1	263,9 ± 34,5
PLA P6	308,3 ± 44,7	275,4 ± 38,6
LDPE 0	50,9 ± 4,3	37,7 ± 2,0
LDPE P4	50,7 ± 2,2	39,3 ± 1,3
LDPE P6	47,3 ± 2,0	37,4 ± 1,3
Mater−Bi 0	39,3 ± 6,7	33,3 ± 5,2
Mater−Bi P4	37,2 ± 1,5	29,0 ± 0,9
Mater−Bi P6	43,3 ± 3,6	37,3 ± 3,0

zvyšující nebo snižující se trend ve vývoji tvrdosti. Hodnoty naměřené u vzorků PLA a Mater−Bi po 4 měsících klesly oproti původním hodnotám před započetím degradace. Za další dva měsíce však hodnoty obou materiálů opět vzrostly. Vzorky Mater−Bi P6 dokonce přesáhly původní hodnotu nedegradovaného materiálu, nejspíše v důsledku vzniku příčných vazeb způsobené UV zářením. Povětrnost měla na tvrdost tělísek z LDPE pouze malý vliv.

3.4.3. Hodnocení míry degradace na povětrnosti zkouškou tahem

Tělíska vystavená působení 4 a 6 měsíců povětrnostním vlivům byla testována tahovou zkouškou a získané hodnoty byly porovnány s hodnotami získanými u nedegradovaných materiálů. Výsledky zkoušek shrnuje Tabulka 9. Mez pevnosti v tahu se snížila u všech studovaných materiálů v čase degradace. Nejvíce hodnoty klesly v řadě vzorků z PLA a to až o 19 %. Hodnoty prodloužení při porušení poklesly u všech tělísek oproti hodnotám naměřeným u nedegradovaných vzorků. Nejvíce se změnily hodnoty u řady vzorků z materiálu Mater−Bi, kdy nejprve došlo ke snížení hodnot prodloužení o 11 % a následně k jejich zvýšení nad hodnotu, která byla naměřena u Mater−Bi 0. Podobný trend vykazuje i modul pružnosti řady u tělísek z řady PLA. V ostatních sériích došlo celkově ke snížení modulu pružnosti.

Tabulka 9 Výsledné hodnoty tahové zkoušky u PLA, LDPE a Master−Bi po 0, 4 a 6 měsících degradace na povětrnosti

Vzorek	**Mez pevnosti** (MPa)	**Prodloužení při porušení** (%)	**Modul pružnosti** (MPa)
PLA 0	62,4 ± 3,6	6,6 ± 2,0	3049,3 ± 21,7
PLA P4	61,0 ± 2,4	6,9 ± 1,5	2998,8 ± 24,3
PLA P6	50,6 ± 8,4	5,7 ± 1,4	3051,6 ± 47,6
LDPE 0	13,8 ± 0,1	69,3 ± 2,6	115,7 ± 2,9
LDPE P4	12,1 ± 0,6	68,2 ± 2,0	106,2 ± 7,5
LDPE P6	11,6 ± 0,5	64,0 ± 1,7	107,5 ± 7,1
Mater−Bi 0	13,8 ± 0,6	365,6 ± 60,6	20,0 ± 5,9
Mater−Bi P4	13,5 ± 0,2	325,4 ± 21,3	23,8 ± 2,6
Mater−Bi P6	12,9 ± 0,7	372,5 ± 17,5	18,1 ± 1,4

3.4.4. Hodnocení míry degradace měřením rázové houževnatosti

Tabulka 10 shrnuje výsledky zkoušky rázové houževnatosti polymerních tělísek vystavených povětrnosti po dobu 0, 4 a 6 měsíců. U všech materiálů došlo působením povětrnostních vlivů ke snížení rázové houževnatosti s prodlužující se dobou expozice na povětrnosti. Materiál PLA již po čtyřech měsících dosahoval pouze 60 % počáteční hodnoty. Následující dva měsíce degradace na povětrnosti už nezpůsobily další markantní snižování hodnot rázové houževnatosti. Hodnoty naměřené u vzorků LDPE konstantně klesaly v celé době působení povětrnostních degradačních vlivů, zatímco hodnoty získané u vzorků Mater−Bi po počátečním snížení (4 měsíce) opět vzrostly, avšak stále byly nižší než počáteční stav.

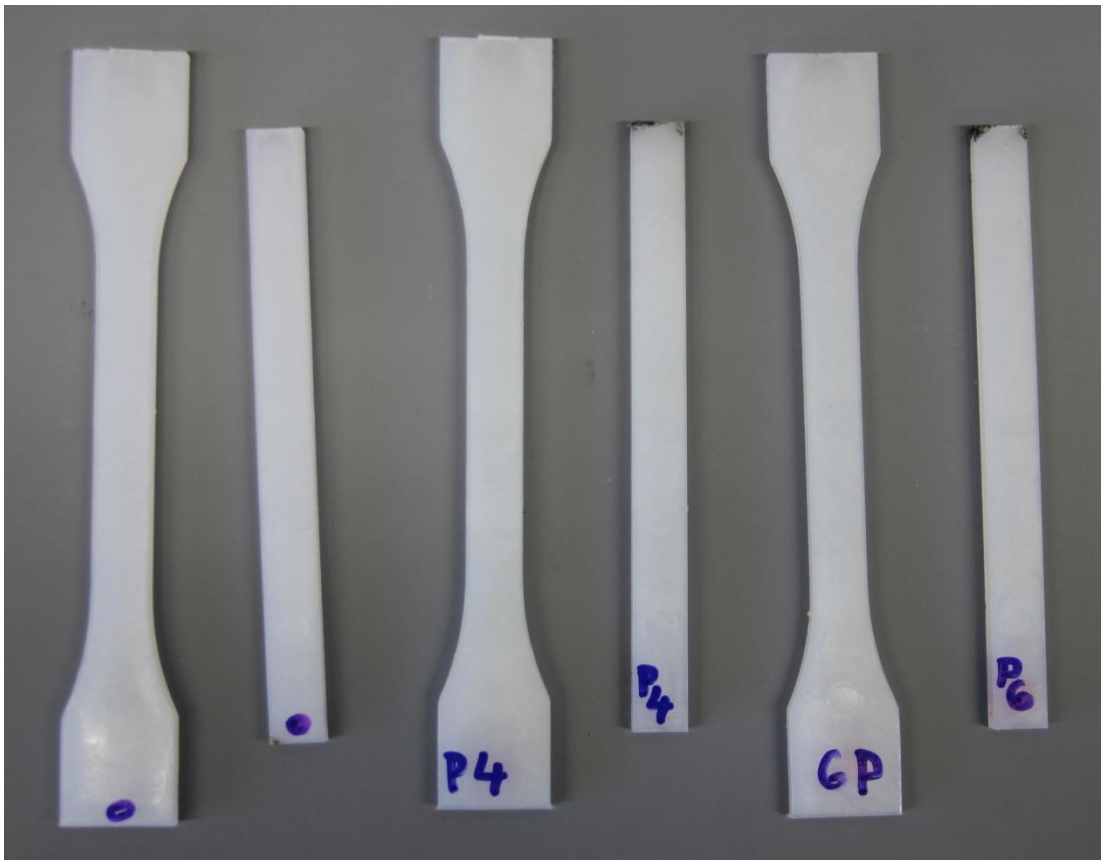
Tabulka 10 Výsledky rázové houževnatosti materiálů PLA, LDPE a Mater−Bi po 0, 4 a 6 měsících degradace na povětrnosti

Materiál	**Měsíce degradace**	**Rázová houževnatost** (kJ/m^2)
PLA	0	6,1 ± 0,2
	4	3,6 ± 0,3
	6	3,6 ± 0,3
LDPE	0	86,7 ± 1,5
	4	73,2 ± 5,5
	6	69,0 ± 3,6
Mater−Bi	0	87,5 ± 6,8
	4	62,9 ± 5,9
	6	78,7 ± 8,7

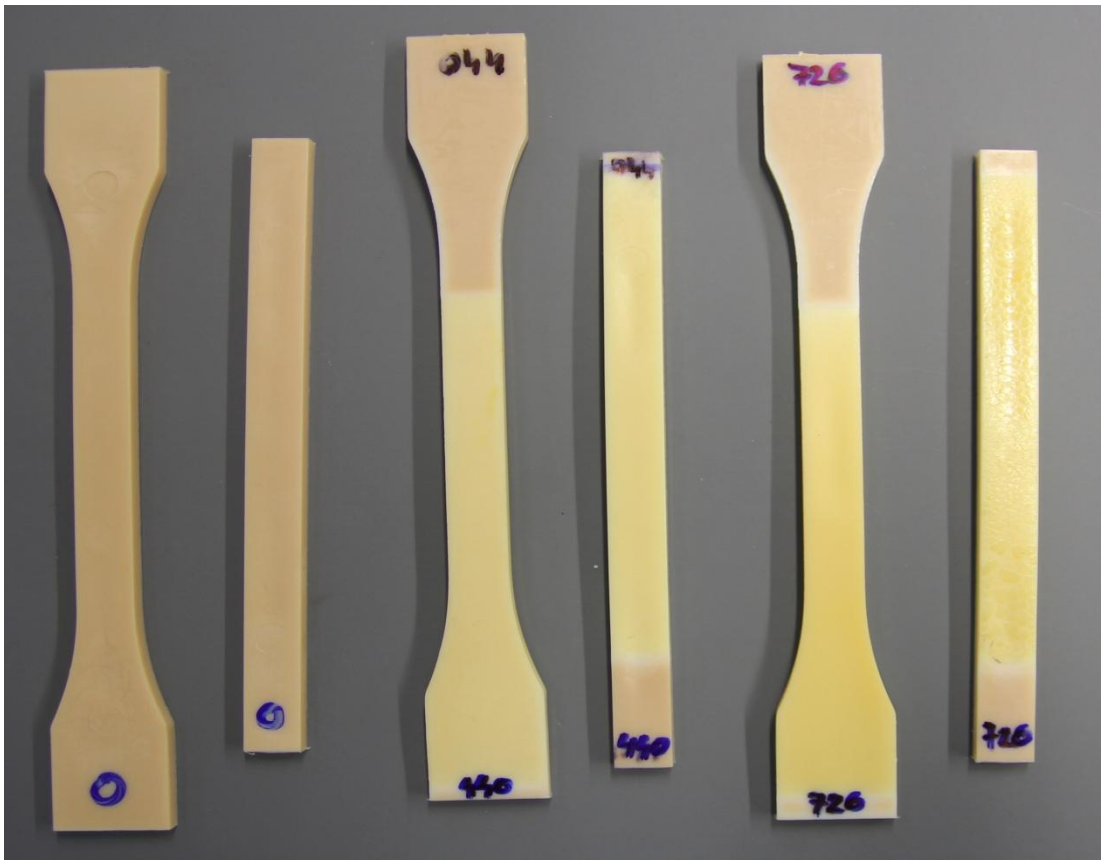
3.5. Degradace v QUV−panelu

Pro porovnání působení degradačních vlivů na povětrnosti byla tělíska všech studovaných materiálů vystavena zrychlené degradační zkoušce po dobu 440 a 726 hodin v QUV−panelu. Obrázek 36 − Obrázek 38 poskytují vizuální srovnání hodnocených tělísek před a po 440 a 726 hodinách degradace v QUV−panelu. Všechny takto testované materiály vykazovaly známky degradace. Materiál PLA po vystavení v QUV−panelu "zmléčněl". Tento jev byl zřejmě způsoben působením UV záření a zvýšené teploty a vedl ke krystalizaci polymerních řetězců. Vzorky LDPE na povrchu popraskaly (Obrázek 39) a to až do hloubky stovek mikrometrů. Materiál Mater−Bi v místech působení UV záření zežloutnul a na povrchu se utvořily stopy "vytěsněného" škrobu tento předpoklad byl potvrzen jodovou zkouškou.

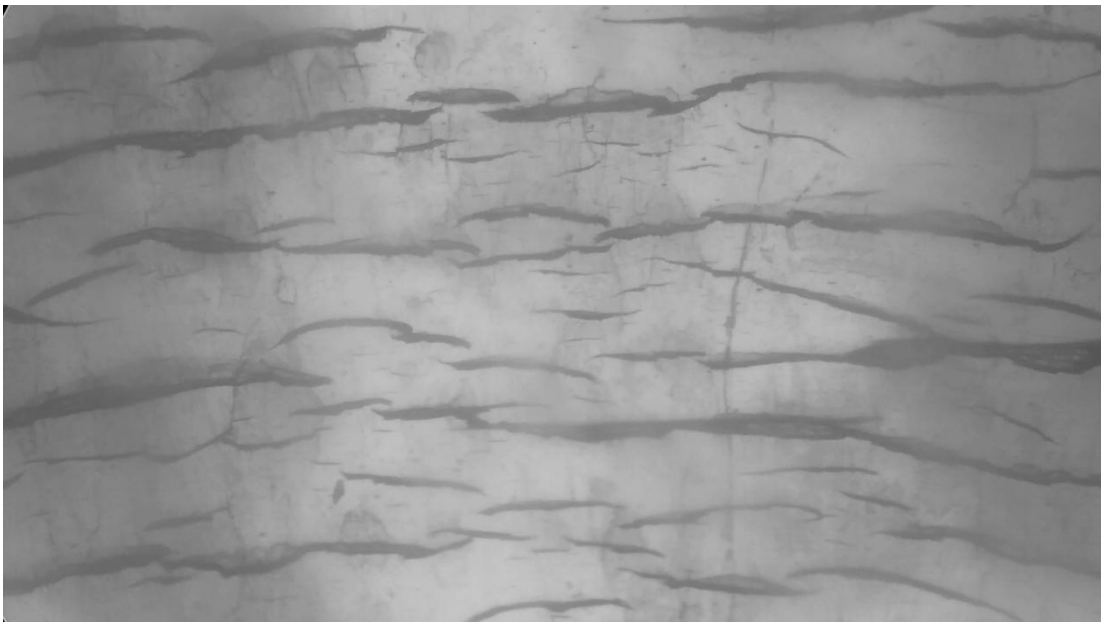
Obrázek 36 Optické srovnání tělísek PLA po 0, 440 a 726 hodinách v QUV-panelu



Obrázek 37 Optické srovnání tělísek LDPE po 0, 440 a 726 hodinách v QUV-panelu



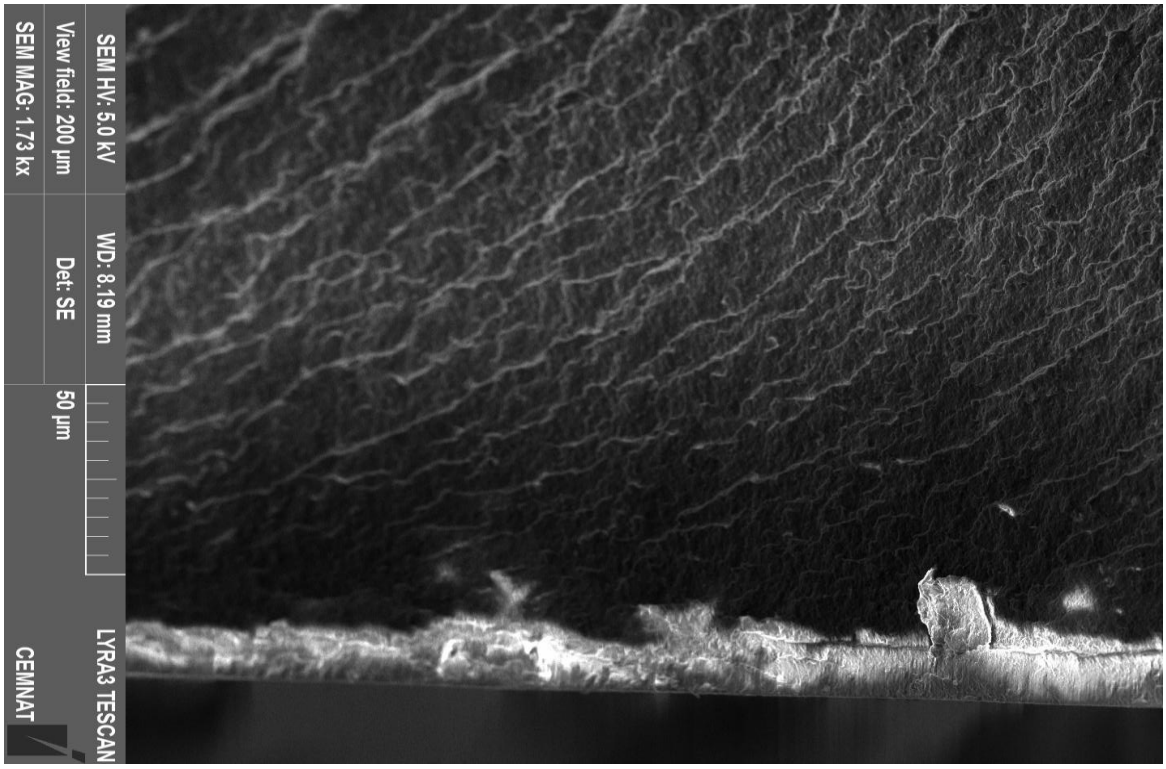
Obrázek 38 Optické srovnání tělísek Mater−Bi po 0, 440 a 726 hodinách v QUV-panelu



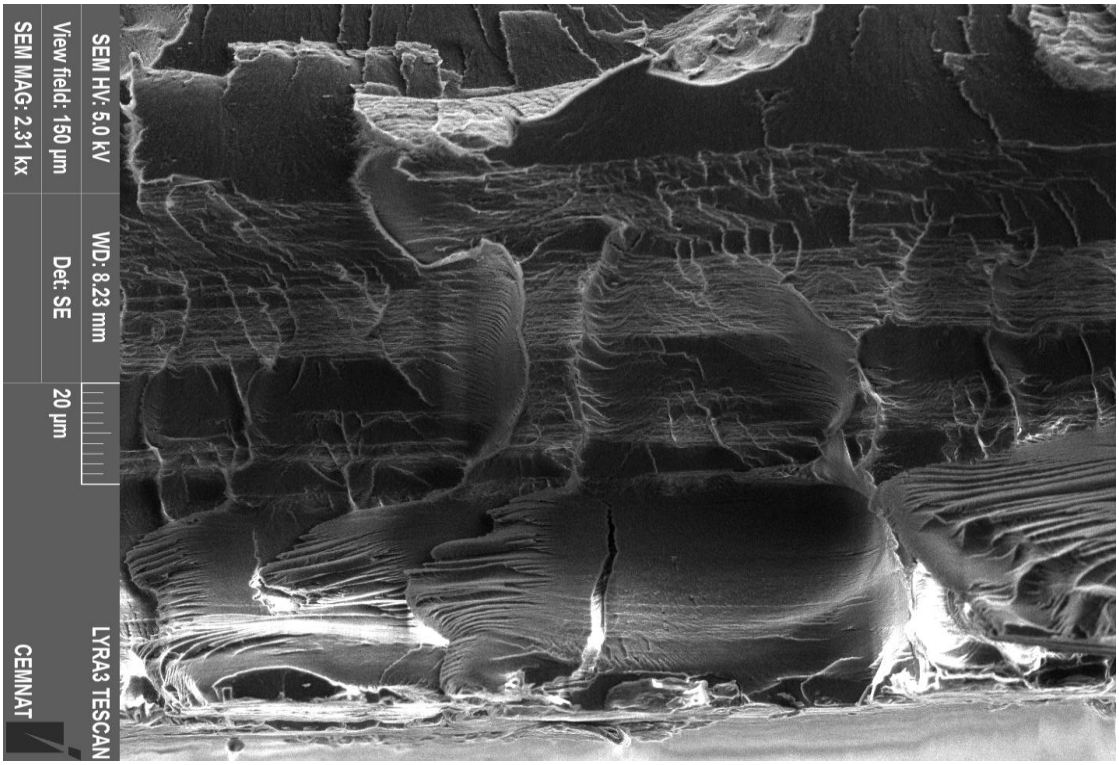
Obrázek 39 Praskliny na povrchu vzorku LDPE 726 hodin v QUV−panelu

3.5.1. Hodnocení míry degradace za použití metody SEM

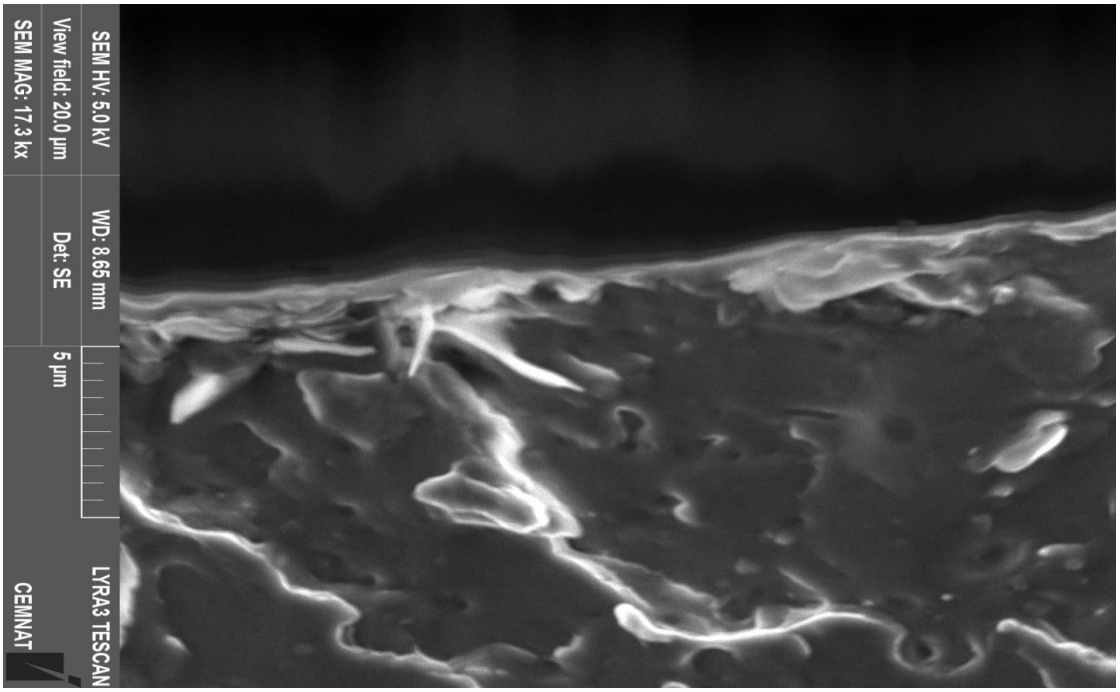
K detailnějšímu zmapování míry degradace po provedení zrychlené zkoušky v QUV−panelu byla použita metoda SEM. Obrázek 40 − Obrázek 42 dokumentují změny degradace na lomových hranách zkušebních tělísek. Pro lepší charakterizaci změn byly vybrány pouze snímky tělísek po 726 hodinách v QUV−panelu. Z důvodu zřetelnějšího zachycení vzniklých změn, bylo pro každý materiál vybráno jiné zvětšení. Vzorky PLA vykazovaly změnu v horních vrstvách materiálu, maximálně do hloubky 20 − 25 μm.. Na hraně vzorku LDPE lze vidět prasklinu hlubokou okolo 30 μm. Jelikož byl tento vzorek připravován stejným způsobem jako ostatní sledované vzorky (pro zachování konzistence a porovnatelnosti), hrana na obrázku Obrázek 41 je orientovaná ve směru prasklin. Tato prasklina tudíž nereprezentuje skutečnou míru popraskání materiálu v důsledku degradace tělísek LDPE. Obrázek 42 znázorňuje vzorek materiálu Mater−Bi, kterému se vlivem kombinace UV záření a zvýšené teploty změnila nejen hrana ale i struktura samotného polymerního materiálu až do hloubky desítek μm. Pro porovnání těchto jevů je vhodný Obrázek 26 v kapitole 3.3.1, který má stejné zvětšení a na němž jsou velmi dobře viditelná škrobová zrna.



Obrázek 40 Snímek lomové hrany materiálu PLA vystavený 726 hodin degradačním vlivům QUV–panelu při zvětšení 200 µm



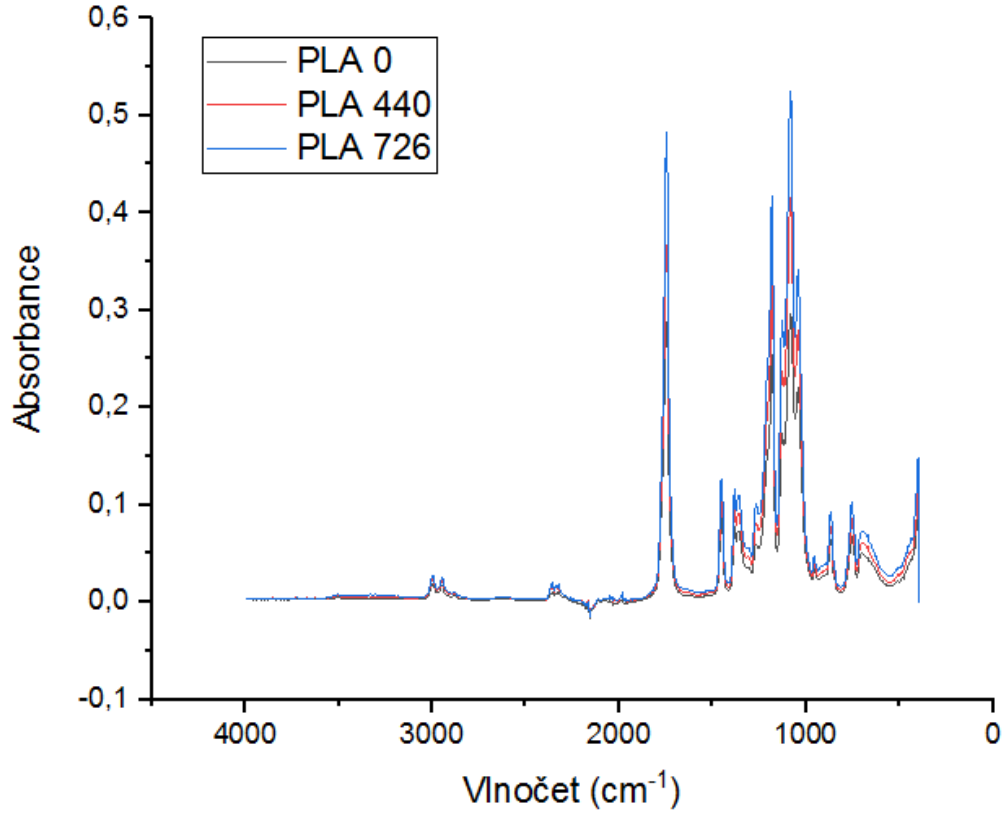
Obrázek 41 Snímek lomové hrany materiálu LDPE vystavený 726 hodin degradačním vlivům QUV–panelu při zvětšení 150 µm



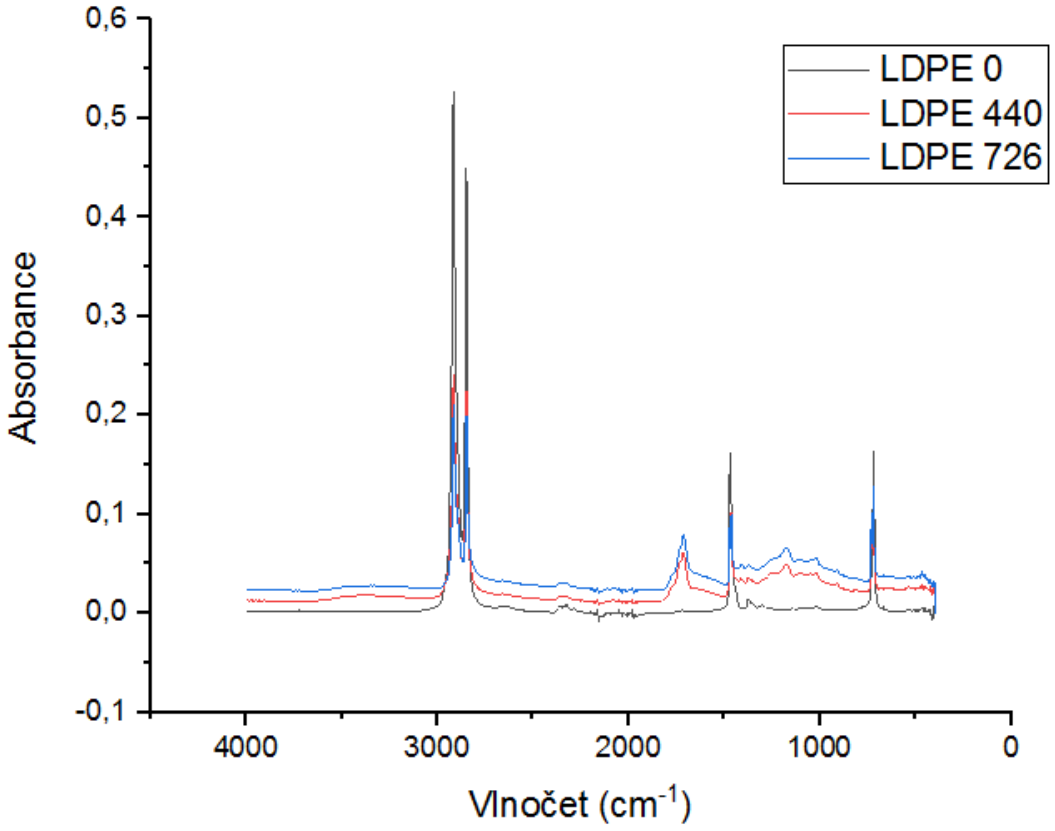
Obrázek 42 Snímek lomové hrany materiálu Mater−Bi vystavený 726 hodin degradačním vlivům QUV–panelu při zvětšení 20 µm

3.5.2. Hodnocení míry degradace pomocí FTIR spektroskopie

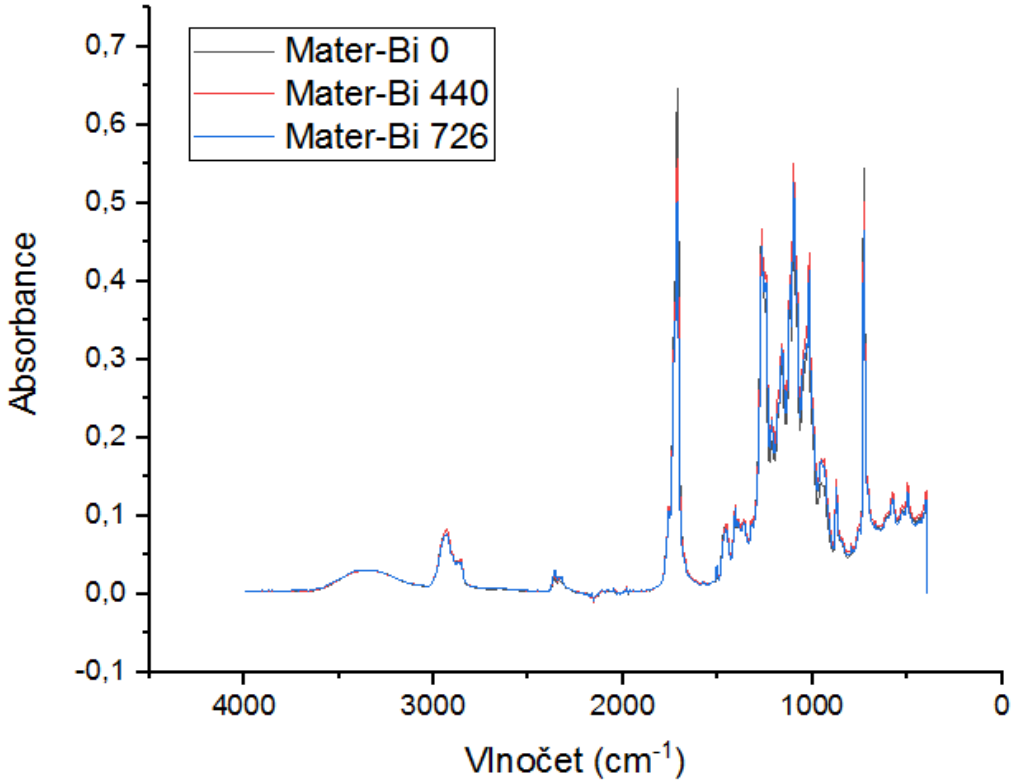
K identifikaci změn v důsledku urychlené degradační zkoušky ve struktuře polymerních vzorků byla využita metoda FTIR. Obrázek 43 − Obrázek 45 vystihují změny vzniklé u sledovaných polymerních materiálů po degradaci 440 a 726 hodin v QUV−panelu. Jak ukazuje Obrázek 43, působením UV záření, vlhkosti a zvýšené teploty nedošlo ve struktuře polymerních tělísek PLA k žádným identifikovatelným strukturním změnám. Vzorky LDPE již po 440 hodinách vykazovaly vznik karbonylové skupiny (C=O) absorbující infračervené záření při vlnočtu 1800 − 1500 cm^{-1}. Tento jev lze využít jako indikátor změn ve složení materiálu v důsledku degradace. Dále byl také zaznamenán vznik skupiny C−O−C (z esterové vazby) absorbující infračervené záření při vlnočtu 1260 − 1150 cm^{-1}. Kromě těchto dvou absorpčních pásů výše zmíněných skupin lze vidět mírný nárůst absorbance okolo vlnočtu 3400 cm^{-1}. Tento vlnočet odpovídá hydroxylové skupině. Infračervená spektra tělísek Mater−Bi 440 i 726 hodin v QUV−panelu vykazovala naprostou shodu intenzit jednotlivých absorpčních pásů se spektrem nedegradovaného materiálu.



Obrázek 43 Srovnání FTIR spekter PLA po 0, 440 a 726 hodinách v QUV-panelu



Obrázek 44 Srovnání FTIR spekter LDPE po 0, 440 a 726 hodinách v QUV-panelu



Obrázek 45 Srovnání FTIR spekter Mater−Bi po 0, 440 a 726 hodinách v QUV−panelu

3.5.3. Hodnocení míry degradace měřením tvrdosti dle Brinella

Na tělískách po degradaci 440 a 726 hodin v QUV−panelu byla měřena tvrdost dle Brinella a získaná data byla porovnána s hodnotami tvrdostí nedegradovaných tělísek těchto materiálů. Tabulka 11 tyto hodnoty shrnuje. Tvrdosti materiálů PLA i LDPE shodně nejdříve po 440 hodinách vystavení v QUV–panelu vzrostly a následně v čase 726 hodin v QUV−panelu poklesly. Tento trend zřejmě potvrzuje teoretický průběh degradace, kdy v první fázi degradace dochází v malé míře ke štěpení řetězců a k následnému zesítění způsobující zvýšení tvrdosti materiálu a později v další fázi dochází k již tak rozsáhlému štěpení, že tvrdost klesne i přes stále probíhající síťování. Tvrdost tělísek Mater−Bi vzrostla s delší dobou působení UV záření. V důsledku tepelného namáhání tělísek (teplota v QUV−panelu velmi blízká T_g PBT) mohly částice škrobu migrovat k povrchu, kde se vyloučily a způsobily rostoucí tvrdost sledovaných polymerních tělísek.

Tabulka 11 Výsledné hodnoty zkoušky tvrdosti dle Brinella u PLA, LDPE a Mater–Bi po 0, 440 a 726 hodinách degradace v QUV–panelu

Vzorek	**HK/5/15,6/10** (MPa)	**HK/5/15,6/60** (MPa)
PLA 0	322,0 ± 33,2	288,2 ± 25,9
PLA 440	346,3 ± 42,5	320,6 ± 39,6
PLA 726	293,8 ± 32,1	273,9 ± 28,7
LDPE 0	50,9 ± 4,3	37,7 ± 2,0
LDPE 440	52,9 ± 3,3	40,7 ± 1,9
LDPE 726	49,5 ± 2,3	38,2 ± 1,5
Mater−Bi 0	39,3 ± 6,7	33,3 ± 5,2
Mater−Bi 440	44,3 ± 2,9	38,4 ± 2,2
Mater−Bi 726	49,4 ± 1,5	42,5 ± 1,3

3.5.4. Hodnocení míry degradace v QUV−panelu zkouškou tahem

Po působení UV záření v rámci zrychlené degradační zkoušky byla tělíska podrobena zkoušce tahem, jejíž výsledky shrnuje Tabulka 12. Jak je vidět, mez pevnosti v tahu klesla u všech materiálů s prodlužující se dobou degradace. Nejvýrazněji se pak vliv degradace projevil u Mater−Bi, kde pokles činil 47 % od původních hodnot naměřených před degradací. Stejný trend vykazovaly hodnoty prodloužení při porušení. Degradace zde byla tak pokročilá, že prodloužení tělíska dosáhlo pouze necelého 1,5 % původní hodnoty. Modul pružnosti vzrůstal u všech sledovaných materiálů s delší dobou osvitu. Nejvíce se modul pružnosti zvýšil u tělísek Mater−Bi 726 a to na třináctinásobek hodnoty nedegradovaného tělíska.

Tabulka 12 Výsledné hodnoty tahové zkoušky LA, LDPE a Mater−Bi po 0, 440 a 726 hodinách v QUV−panelu

Vzorek	**Mez pevnosti** (MPa)	**Prodloužení při porušení** (%)	**Modul pružnosti** (MPa)
PLA 0	62,4 ± 3,6	6,6 ± 2,0	3049,3 ± 21,7
PLA 440	62,3 ± 5,5	2,5 ± 0,6	3109,5 ± 46,6
PLA 726	36,6 ± 7,4	1,2 ± 0,3	3355,8 ± 81,5
LDPE 0	13,8 ± 0,1	69,3 ± 2,6	115,7 ± 2,9
LDPE 440	9,9 ± 0,2	29,7 ± 3,5	163,8 ± 5,2
LDPE 726	8,0 ± 0,6	23,8 ± 3,9	168,8 ± 8,2
Mater−Bi 0	13,8 ± 0,6	365,6 ± 60,6	20,0 ± 5,9
Mater−Bi 440	10,0 ± 0,6	9,5 ± 1,6	204,9 ± 3,5
Mater−Bi 726	7,4 ± 0,3	4,7 ± 0,3	268,1 ± 7,1

3.5.5. Hodnocení míry degradace měřením rázové houževnatosti

Tabulka 13 poskytuje srovnání výsledků rázové houževnatosti tělísek po 440 a 726 hodinách v QUV−panelu s hodnotami nedegradovaných tělísek. Působením UV záření po dobu 440 hodin se hodnoty rázové houževnatosti tělísek PLA snížily, avšak další působení degradačního prostředí nevedlo k dalšímu poklesu. Vzorky LDPE vykazovaly stálý pokles rázové houževnatosti s délkou osvitu. Rozdíl mezi počáteční a koncovou hodnotou energie potřebné k porušení tělíska činí 19 %. V případě tělísek z Mater−Bi byl tento rozdíl ještě větší a to 27 %. Celkově je u všech testovaných materiálů zřejmé, že křehnou po vystavení účinkům UV záření.

Tabulka 13 Výsledné hodnoty rázové houževnatosti PLA, LDPE a Mater–Bi po 0, 440 a 726 hodinách v QUV–panelu

Materiál	**Hodiny v QUV-panelu**	**Rázová houževnatost** (kJ/m^2)
PLA	0	6,1 ± 0,2
	440	5,5 ± 0,6
	726	5,5 ± 0,5
LDPE	0	86,7 ± 1,5
	440	72,6 ± 4,4
	726	70,1 ± 2,6
Mater−Bi	0	87,5 ± 6,8
	440	69,8 ± 2,5
	726	63,8 ± 2,0

3.5.6. Zkouška polymerních vzorků metodou DMA

Ke zjištění vlivu degradačních procesů v QUV−panelu na tělíska byla provedena zkouška DMA. Pro porovnání byly zkoumány vzorky bez degradace a po 726 hodinách v QUV−panelu. Výsledky shrnuje Tabulka 14.

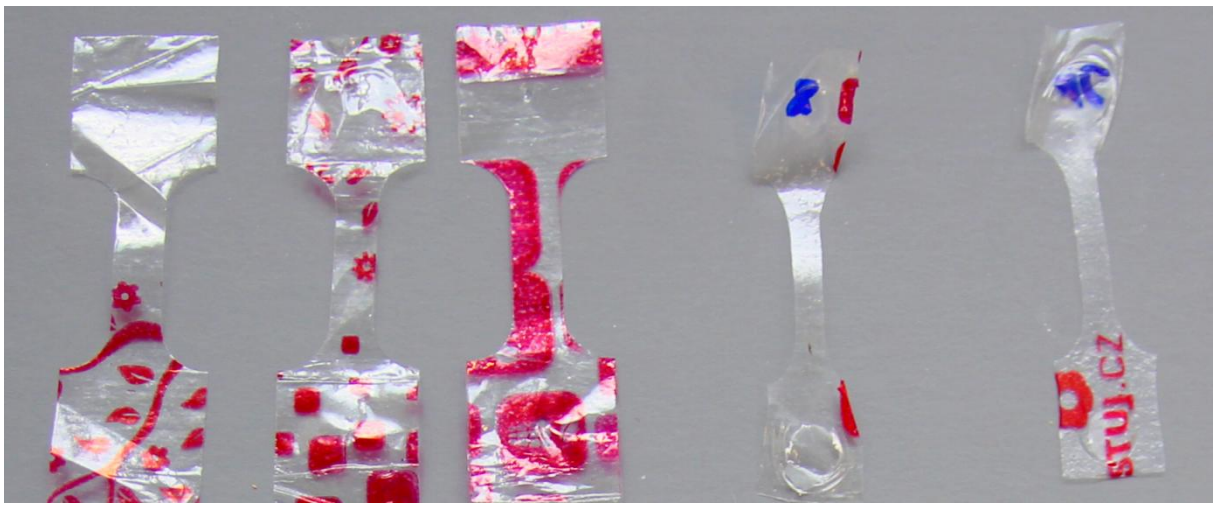
Tabulka 14 Výsledky modulu pružnosi, T_g a T_m stanovené pomocí DMA u PLA, LDPE a Mater–Bi před degradací a po 726 hodinách v QUV–panelu

Vzorek	**Modul pružnosti** (MPa)	$\boldsymbol{T_g}$ (°C)	$\boldsymbol{T_m}$ (°C)
PLA 0	3053,0	65,0	-
PLA 726	3258,0	64,0	166,0
LDPE 0	378,0	-23,0	117,0
LDPE 726	443,0	-20,0	119,0
Mater-Bi 0	268,0	-29,0	132,0
Mater-Bi 726	336,0	-31,0	130,0

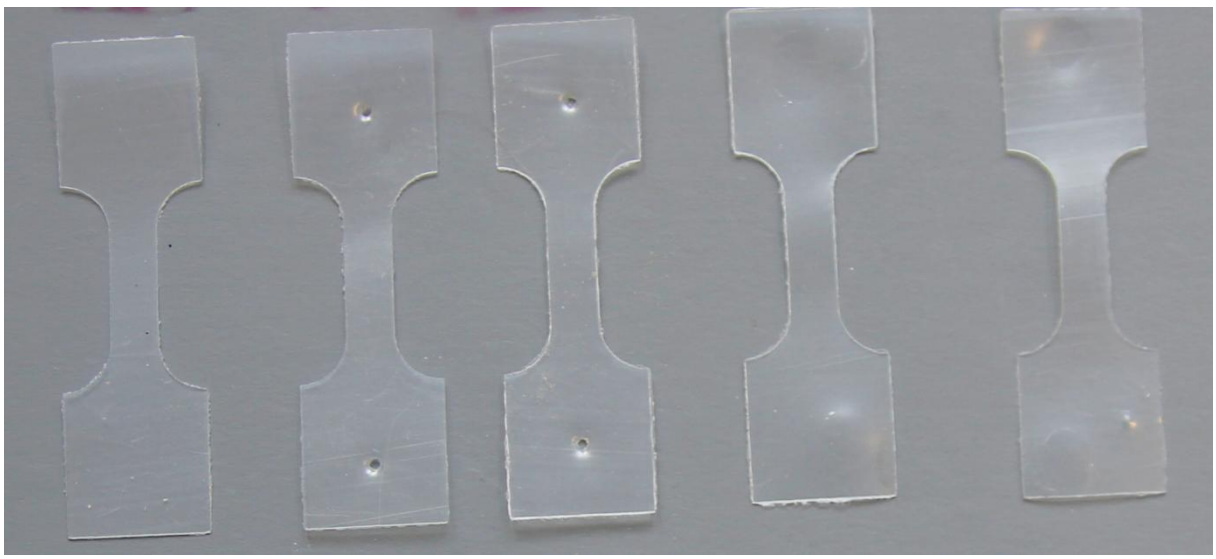
Modul pružnosti u degradovaného vzorku PLA 726 hodin v QUV−panelu vzrostl oproti neexponovanému vzorku PLA 0 se stejným trendem jako při tahové zkoušce. Hodnota T_g se téměř nezměnila. Teplota tání odpovídá tabelovaným hodnotám. Zvýšení modulu pružnosti proběhlo i u vzorku LDPE 726 hodin v QUV−panelu oproti původním hodnotám před degradací. Teploty T_g i T_m všech materiálů se téměř nezměnily. Vzorky Mater−Bi taktéž vykazovaly zvýšení modulu pružnosti, avšak ne v takové míře jako tomu bylo při zkoušce tahem.

3.6. Degradace fólií

Jelikož se z vybraných materiálů průmyslově vyrábí primárně fólie a sáčky, byla zkušební tělíska z těchto fólií vystavena účinkům povětrnosti a zrychlené zkoušce v QUV−panelu. Délka trvání těchto expozic byla zvolena tak, aby tělíska zůstala celistvá po celou dobu provádění zrychlené degradační zkoušky a mohlo následně dojít k jejich vyjmutí a porovnání. Protože měla fólie z LDPE desetkrát větší tloušťku než fólie z PLA a Mater−Bi a po zrychlené degradační zkoušce se fólie z PLA smrštila, byla zkušební tělíska z těchto fólií zhodnocena pouze po stránce vizuální. Obrázek 46 − Obrázek 48 vystihují změny způsobené vystavením fólií vlivům na povětrnosti a v QUV−panelu.



Obrázek 46 Optické srovnání fólií z PLA zleva: bez degradace, po 7 a 14 dnech na povětrnosti, po 7 a 24 hodinách v QUV-panelu



Obrázek 47 Optické srovnání fólií z LDPE zleva: bez degradace, po 7 a 14 dnech na povětrnosti, po 7 a 24 hodinách v QUV−panelu

Obrázek 48 Optické srovnání fólií z Mater−Bi zleva: bez degradace, po 7 a 14 dnech na povětrnosti, po 7 a 24 hodinách v QUV−panelu

Největší změna byla pozorována u fólií z PLA, které se působením teploty v QUV−panelu smrštily, avšak vizuální změny způsobené degradací nevykazovaly. Fólie z LDPE se po vystavení účinkům povětrnosti a QUV−panelu staly méně transparentními. Tělíska z Mater−Bi nevykazovala žádnou vizuální změnu.

4. Závěr

Tato práce se zabývá studiem degradace vybraných komerčně dostupných polymerů, využívaných především k výrobě fólií a jiných obalových materiálů, v různých degradačních prostředích a jejich vlivu na optické a mechanické vlastnosti těchto materiálů. Jelikož se obalové materiály ve formě fólií a sáčků velmi často objevují volně pohozené v přírodě nebo zcela úmyslně umístěné na skládku, byla pro studium degradace vybrána prostředí kompostu (biodegradace), povětrnosti a zrychlené zkoušky QUV−panelu.

Z komerčně dostupných polymerních granulátů byla nejprve zhotovena normovaná zkušební tělíska. Následně byla tato tělíska umístěna do příslušných degradačních prostředí. V prostředí kompostu byla tělíska ponechána po dobu 3, 6 a 9 měsíců. Pro zajištění maximálně reálných podmínek nebyl tento průmyslově vyrobený kompost nijak upravován. Dále byla tělíska vystavena po dobu 4 a 6 měsíců vlivům povětrnosti na jižní straně domu v Letovicích v Jihomoravském kraji. Pro porovnání vlastností získaných na povětrnosti byla tělíska ponechána 440 a 726 hodin v QUV−panelu, který simuloval reálné podmínky.

Degradace v kompostu se vizuálně projevila pouze na tělískách Mater−Bi, která po 9 měsících změnila barvu a jejich povrch byl velmi narušený. Metoda SEM prokázala, že již po 3 měsících kompostování se povrch tělísek změnil u všech materiálů, nejvíce pak u materiálu Mater−Bi. Metodou infračervené spektroskopie nebyly prokázány žádné změny ve složení materiálů vlivem degradace. Všechny mechanické zkoušky prokázaly, že materiály degradují při umístění do prostředí kompostu. Tělíska zhotovená z materiálu PLA vykazovala snížení všech sledovaných mechanických vlastností. Materiál LDPE, vybraný jako hůře degradovatelný, byl v prostředí kompostu narušen a došlo ke snížení jeho tvrdosti, modulu pružnosti a rázové houževnatosti. Největší míru degradace vykazovala tělíska z Mater−Bi, u kterých poklesly všechny mechanické vlastnosti až na rázovou houževnatost. Degradace způsobila, že tělíska se stala více houževnatými než původní nedegradovaný materiál a i přes to, že tělíska byla opatřena vrubem, nedošlo k jejich porušení během rázové zkoušky. Degradací v kompostu došlo ke snížení teploty tání u jediného materiálu, a to byl materiál Mater−Bi.

Vizuálně se degradace na povětrnosti projevila pouze na tělískách z Mater−Bi, u kterých došlo ke zbělení. Vliv povětrnostních podmínek se na FTIR spektrech všech materiálů

projevil pouze snížením všech intenzit absorpčních pásů. V řadě PLA došlo ke snížení veškerých mechanických vlastností, zejména rázové houževnatosti, která klesla až na polovinu původní hodnoty. Po provedení veškerých mechanických zkoušek, došlo vlivem degradace k poklesu jejich výsledných hodnot. Vystavení povětrnostním vlivům se na tělískách Mater−Bi projevilo zvýšením tvrdosti a prodloužení při porušení, avšak ostatní vlastnosti se mírně snížily.

Degradací v QUV−panelu došlo ke "zmléčnění" vzorků PLA, popraskání povrchu tělísek LDPE a zežloutnutí vzorků Mater−Bi. Skenovací elektronová mikroskopie prokázala změnu povrchu všech vzorků vystavených vlivům zrychlené degradační zkoušky. Pomocí infračervené spektroskopie byla zjištěna přítomnost C=O a C−O−C skupin v tělískách LDPE. Tělíska z PLA vykazovala snížení všech mechanických vlastností, kromě hodnot modulu pružnosti, které vzrostly. U vzorků z LDPE došlo pouze k třetinovému prodloužení při přetržení oproti nedegradovaným materiálům, ale nárůstu modulu pružnosti. Ostatní mechanické vlastnosti LDPE se snížily. Působení UV záření, zvýšené teploty a vlhkosti způsobilo, že tělíska z materiálu Mater−Bi dosahovala vyšší tvrdosti a modulu pružnosti, zatímco jejich prodloužení v tahu kleslo téměř o 99 %.

Fólie po vystavení vlivům na povětrnosti a v QUV−panelu vykazovala minimální změny oproti fóliím bez degradace. Již po 7 hodinách působení vlivů v QUV−panelu došlo ke smrštění fólií vzorku PLA téměř na polovinu původní šířky a ke změně transparentnosti vzorku LDPE. Po dalších 17 hodinách došlo k dalšímu zhoršení transparentnosti vzorků LDPE. Tělíska Mater−Bi zůstala po celou dobu degradační zkoušky vizuálně beze změny.

Literatura

[1] PECHÁČKOVÁ, Alena. Oloupané pomeranče v plastu: pro někoho vrchol lenosti, pro jiného záchrana života. *Lidovky.cz*, Praha: MAFRA, a.s., 8.3.2016. ISSN 1213-1385. Dostupné z: https://www.lidovky.cz/oloupane-pomerance-v-plastu-pro-nekoho-vrchol-lenosti-pro-jineho-zachrana-zivota-gic-/dobra-chut.aspx?c=A160308_104840_dobra-chut_ape.

[2] Market Study: Polyethylene - LDPE. [online]. 2nd Edition. Constance, Germany: Ceresana, [vid. 23.3.2018], Dostupné z: https://www.ceresana.com/en/market-studies/plastics/polyethylene-ldpe/

[3] ŠABATKOVÁ, Jana. Oddíl 22 - Pryžové a plastové výrobky. *Výroba vybraných výrobků v průmyslu* [online]. Praha: Český statistický úřad, 31.10.2016. Dostupné z: https://www.czso.cz/csu/czso/vyroba-vybranych-vyrobku-v-prumyslu-2015#.

[4] VERONIKA PAROULKOVÁ, Ondřej Čihák. Budoucnost není v recyklaci, ale ve výrobě přírodních materiálů, věří odbornice. *Magazín Leonardo,* Praha: Český rozhlas, 27.2.2018. Dostupné z: http://www.rozhlas.cz/leonardo/magazinleonardo/_zprava/budoucnost-neni-v-recyklaci-ale-ve-vyrobe-prirodnich-materialu-veri-odbornice--1788592.

[5] The Nobel Prize in Chemistry 1963. [online]. [Nobelprize.org]: Nobel Media AB 2014, [vid. 21.4.2018]. Dostupné z: https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1963/.

[6] Global Supply and Demand of Petrochemical Products relied on LPD as Feedstock. [online]. Japan: Mitsubishi Chemical Techno-Research, 7.3.2017, Dostupné z: http://www.lpgc.or.jp/corporate/information/program5_Japan2.pdf

[7] Polyolefiny - polyethylen, polypropylen: Výroba, vlastnosti, použití. [online]. Ústí nad Labem: univerzita J. E. Purkyně - Katedra chemie, Dostupné z: http://chemistry.ujep.cz/userfiles/files/PE%20a%20PP2013.pdf

[8] PE Fólie. [online]. [Brno]: TART, s.r.o., 2011 [vid. 22.3.2018]. Dostupné z: http://www.tart.cz/folie-pe/.

[9] Fixační fólie (stretch fólie). [online]. [Brno]: TART, s.r.o., 2011 [vid. 22.3.2018]. Dostupné z: http://www.tart.cz/fixacni-prutazne-stretch-folie/.

[10] Global Propylene Market Outlook. Samruk-Kazyna JSC, 24.2.2017. Dostupné z: https://www.sk.kz/upload/iblock/713/713c4a54b6fdb2183807bba0dc84cbb3.pdf.

[11] HINDLE, Colin. Polypropylene (PP). [online]. [Londýn]: British Plastics Federation, [vid. 20.3.2018]. Dostupné z: http://www.bpf.co.uk/plastipedia/polymers/pp.aspx.

[12] JOHNSON, Todd. Understanding Polypropylene Plastics. [online]. ThoughtCo., 8.9.2017 [vid. 20.3.2018]. Dostupné z: https://www.thoughtco.com/what-are-pp-plastics-820355.

[13] GIUGGIO, Maria Trimarchi & Vicki M. Top 10 Eco-friendly Substitutes for Plastic. [online]. HowStuffWorks.com, 18.5.2009 [vid. 21.3.2018]. Dostupné z: https://science.howstuffworks.com/environmental/green-tech/sustainable/5-plastic-substitutes.htm.

[14] JAMSHIDIAN, Majid, Elmira Arab TEHRANY, Muhammad IMRAN, et al. Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 2010, **9**(5), p. 552-571.

[15] CHIU, Chung-wai and Daniel SOLAREK. Chapter 17 - Modification of Starches. *Starch (Third Edition).* San Diego: Academic Press, 2009, p. 629-655. ISBN 978-0-12-746275-2.

[16] BENNETT, Florence L., F.H. OTEY, and C.L. MEHLTRETTER. Rigid Urethane Foam Extended with Starch. *Journal of Cellular Plastics*. 1967, **3**(8), p. 369-373.

[17] Yukong Limited. Biodegradable polyethylene composition chemically bonded with starch and a process for preparing thereof YOO Y-D, Kim Y-W, Cho W-Y. Patent US 5 461 093.

[18] Iowa State University Research Foundation, Inc. . Biodegradable starch plastics incorporating modified polyethylene. JAY-LIN JANE, Alan W. Schwabacher, Sam N. Ramrattan, Jeffrey A. Moore. Patent US 5115000 (A).

[19] FULLY COMPOUNDED PLASTICS INC. Biodegradable plastics. WILLETT, Julious L. Patent US 5087650 (A).

[20] YASIN, M., S. J. HOLLAND, A. M. JOLLY, et al. Polymers for biodegradable medical devices. VI. Hydroxybutyrate-hydroxyvalerate copolymers: accelerated degradation of blends with polysaccharides. *Biomaterials*. Aug1989, **10**(6), p. 400-412. ISSN 0142-9612 (Print); 0142-9612.

[21] MAYER, J. M., G. R. ELION, C. M. BUCHANAN, et al. BIODEGRADABLE BLENDS OF CELLULOSE-ACETATE AND STARCH - PRODUCTION AND PROPERTIES. *Journal of Macromolecular Science-Pure and Applied Chemistry*. 1995, **A32**(4), p. 775-785. ISSN 1060-1325.

[22] ARNEY, Kat. Casein. [online]. ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, 28.6.2017 [vid. 23.3.2018]. Dostupné z: https://www.chemistryworld.com/podcasts/casein/3007625.article.

[23] ROBINSON, R. *Robinson: Modern Dairy Technology: Volume 1 Advances in Milk Processing*. Springer US, 2012. ISBN 9781461520573.

[24] SANCHEZ, James G., Akio TSUCHII, and Yutaka TOKIWA. Degradation of polycaprolactone at 50 °C by a thermotolerant Aspergillus sp. *Biotechnology Letters*. May 012000, **22**(10), p. 849-853. ISSN 1573-6776.

[25] IUPAC. Polymer degradation. *Compendium of Chemical Terminology* [online]. 2nd. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997, ISBN 0-9678550-9-8. Dostupné z: https://goldbook.iupac.org/html/P/PT07144.html.

[26] PALMISANO, Anna C. and Charles A. PETTIGREW. Biodegradability of Plastics. *BioScience*. 1992, **42**(9), p. 680-685. ISSN 0006-3568.

[27] LEBRETON, L., B. SLAT, F. FERRARI, et al. Evidence that the Great Pacific Garbage Patch is rapidly accumulating plastic. *Scientific Reports*. 2018/03/222018, **8**(1), p. 4666. ISSN 2045-2322.

[28] HOLMSTRÖM, Arne, Arne ANDERSSON, and Ealing M. SÖRVIK. Thermo-oxidative degradation of polyethylene—III: The effect of titanium dioxide pigments on low-density polyethylene. *European Polymer Journal*. 1977/01/01/1977, **13**(6), p. 483-487. ISSN 0014-3057.

[29] HERMAN F. MARK, Norbert M. Bikales, Charles G. Overberger and George Menges. Degradation. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering.* 2nd. John Wiley & Sons, Inc., 1986, p. 832. ISBN 0-471-88099-X.

[30] SCOTT, Gerald. The Effect of Thermal Processing History on the Photooxidation of Polymers. *Stabilization and Degradation of Polymers.* AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1978, p. 30-55. ISBN 0-8412-0381-4.

[31] LEMAIRE, J., R. ARNAUD, and J. L. GARDETTE. THE ROLE OF HYDROPEROXIDES IN PHOTO-OXIDATION OF POLYOLEFINS, POLYAMIDES AND POLYURETHANE ELASTOMERS. *Pure and Applied Chemistry*. 1983, **55**(10), p. 1603-1614. ISSN 0033-4545.

[32] GORDON CAMERON, G. and Brian R. MAIN. The action of concentrated sulphuric acid on polyethylene and polypropylene: Part 1—Evolution of sulphur dioxide and carbon dioxide. *Polymer Degradation and Stability*. 1983/05/01/1983, **5**(3), p. 215-225. ISSN 0141-3910.

[33] KATARZYNA LEJA, Grażyna Lewandowicz. Polymer Biodegradation and Biodegradable Polymers – a Review. *Polish Journal of Environmental Studies*. 2010, **19**, p. 255-266.

[34] GAJENDIRAN, Anudurga, Sharmila KRISHNAMOORTHY, and Jayanthi ABRAHAM. Microbial degradation of low-density polyethylene (LDPE) by Aspergillus clavatus strain JASK1 isolated from landfill soil. *3 Biotech*. 2016, **6**(1), p. 52. ISSN 2190-572X, 2190-5738.

[35] IUPAC. Biodegradation. *Compendium of Chemical Terminology* [online]. 2nd. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997, ISBN 0-9678550-9-8. Dostupné z: https://goldbook.iupac.org/html/B/B00656.html.

[36] MIROSLAV, K. *Kompostování a péče o půdu: (2., upravené vydání)*. 2004. ISBN 9788024764344.

[37] PLÍVA PETR, Blahout Jan, Habart Jan et al. *Zakládání, průběh a řízení kompostovacího procesu*. Praha: Výzkumný ústav zemědělské techniky, červen 2006. ISBN 80-86884-11-2.

[38] AL., Yosita Rudeekit; Jaruayporn Numnoi; Monchai Tajan et. Determining Biodegradability of Polylactic Acid under Different Enviroments. *Journal of Metals*. 10.2.2009, **18**, p. 83-87.

[39] PRANAMUDA, H., Y. TOKIWA, and H. TANAKA. Polylactide Degradation by an Amycolatopsis sp. *Applied and Environmental Microbiology*. 1997, **63**(4), p. 1637-1640. ISSN 0099-2240, 1098-5336.

[40] TAKAYA, T., Y. SUGIMOTO, H. FUWA, et al. Degradation of Starch Granules by Alpha-Amylase of Streptomyces precox NA-273. *Starch - Stärke*. 1979, **31**(6), p. 205-208.

[41] AMIRA EL-FALLAL, Mohammed Abou Dobara, Ahmed El-Sayed and Noha Omar. Starch and Microbial α-Amylases: From Concepts to Biotechnological Applications. *Carbohydrates.* IntechOpen, 21.11.2012.

[42] KUTA, Antonín. *Technologie a zařízení pro zpracovávání kaučuků a plastů*. 1. Praha: VŠCHT, 1999. 203 p. ISBN 978-80-7080-367-7.

[43] DUCHÁČEK, Vratislav. Válcování. *POLYMERY: Výroba, vlastnosti, zpracování, použití.* 3. Praha: VŠCHT, 2011, p. 276. ISBN 978-80-7080-788-0.

[44] MLEZIVA, Josef and Jaromír ŠŇUPÁREK. *Polymery*. 2., přeprac. vyd. Praha: Sobotáles, 2000. 537 p. ISBN 80-85920-72-7 (váz.).