

Vliv biodegradace na fázový přechod II - I isotaktického polybutenu - 1

Adam Smetana

Bakalářská práce
2022



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická
Ústav výrobního inženýrství

Akademický rok: 2021/2022

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: Adam Smetana
Osobní číslo: T19243
Studijní program: B3909 Procesní inženýrství
Studijní obor: Technologická zařízení
Forma studia: Prezenční
Téma práce: Vliv biodegradace na fázový přechod II – I isotaktického polybutenu -1

Zásady pro vypracování

1. Vypracujte literární rešerši na zadané téma
2. Připravte vzorky isotaktického polybutenu – 1 a vystavte je dlouhodobému působení půdních bakterií
3. Stanovte vybrané charakteristiky vzorků a analyzujte fázový přechod II – I pomocí RTG analýzy
4. Vyhodnoťte naměřené hodnoty a zpracujte závěry

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

Seznam doporučené literatury:

1. ALEXANDER, L. E. *X-ray diffraction methods in polymer science*. New York: Wiley-Interscience, 1969. ISBN 04-710-2183-0.
2. KASZONYIOVA, M, RYBNIKAR F., a GEIL P.H. Crystallization and Transformation of Polybuten-1, *Journal of Macromolecular Science: Part B – Physics*, 2004, 43(5), 1095-1114
3. KASZONYIOVA, M, RYBNIKAR F., a GEIL P.H. Polymorphism of Isotactic Poly(Butene-1), *Journal of Macromolecular Science: Part B – Physics*, 2005, 44(3), 377-396

Vedoucí bakalářské práce: **doc. Ing. Martina Hřibová, Ph.D.**
Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce: **3. ledna 2022**
Termín odevzdání bakalářské práce: **20. května 2022**

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D. v.r.
děkan

L.S.

prof. Ing. Berenika Hausnerová, Ph.D. v.r.
ředitel ústavu

PROHLÁŠENÍ AUTORA BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

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

Prohlašuji,

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

Ve Zlíně, dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....
podpis studenta

ABSTRAKT

V bakalářské práci byl studován vliv biodegradace na vzorky čistého isotaktického polybutenu-1. Vylisované vzorky byly uloženy do půdního reaktoru, kde byly dlouhodobě vystaveny půdním podmínkám. Každý měsíc byla z půdy vyjmuta sada vzorků, která byla podrobena analýzám: Fluorescenční mikroskopie, RTG, FTIR a DSC. Pomocí fluorescenční mikroskopie byla pozorována aktivita mikroorganismů na povrchu vzorku, která s časem výrazně klesala. Při měření vzorků po biodegradaci pomocí RTG analýzy v průchodovém a odrazovém režimu bylo pozorováno, že biodegradace projevující se snížením amorfního podílu měla vliv pouze na vnější povrch vzorků. Rychlost fázové přechodu II \rightarrow I s dobou stárnutí vzorků klesala. FTIR analýza prokázala, že nedošlo k tvorbě karbonylových skupin, které se zobrazují jako vibrace v oblasti 1750 cm^{-1} . Pomocí DSC analýzy byl zaznamenán pokles teplot tání obou fází a nárůst teploty krystalizace.

Klíčová slova: isotaktický polybuten-1, fázová transformace II \rightarrow I, degradace, biodegradace

ABSTRACT

In the bachelor thesis the effect of biodegradation on samples of pure isotactic polybutene-1 was studied. The pressed samples were placed in a soil reactor where they were exposed to soil conditions for a long time. Each month a set of samples was removed from the soil and subjected to Fluorescence microscopy, X-ray, FTIR and DSC analyses. Using fluorescence microscopy, the activity of microorganisms on the surface of the sample was observed and decreased significantly with time. When the samples were measured after biodegradation using X-ray analysis in pass-through and reflectance mode, it was observed that biodegradation manifested by a decrease in the amorphous fraction affected only the outer surface of the samples. The rate of phase transition II \rightarrow I decreased with the aging time of the samples. FTIR analysis showed that there was no formation of carbonyl groups, which appear as vibrations in the 1750 cm⁻¹ region. Using DSC analysis, a decrease in melting temperatures of both phases and an increase in crystallization temperature were observed.

Keywords: isotactic polybutene-1, phase transformation, degradation, biodegradation

Rád bych poděkoval své vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Martině Hřibové, Ph.D. za ochotu, trpělivost, čas a cenné rady. Rovněž bych chtěl poděkovat doc. Ing. Markétě Julinové, Ph.D. za rady a pomoc.

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

OBSAH

ÚVOD	11
I TEORETICKÁ ČÁST	12
1 DEGRADACE POLYMERŮ	13
1.1 TERMODEGRADACE.....	14
1.1.1 Mechanismus termodegradace	15
1.1.2 Termooxidace.....	17
1.2 FOTODEGRADACE.....	17
1.2.1 Fotooxidace	18
1.3 CHEMODEGRADACE	18
1.4 MECHANODEGRADACE.....	19
1.5 BIODEGRADACE	20
2 FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ STÁRNUTÍ A DEGRADACI POLYMERŮ	22
2.1 VLIV TEPLoty	22
2.2 VLIV SVĚTLA.....	22
2.3 VLIV KYSLÍKU	23
2.4 VLIV VODY	24
2.5 VLIV OZONU	24
2.6 VLIV PLYNNÝCH NEČISTOT V OVZDUŠÍ.....	25
2.7 VLIV TUHÝCH NEČISTOT PŘÍTOMNÝCH V OVZDUŠÍ.....	25
2.8 VLIV MIKROORGANISMŮ	26
2.9 VLIV CHEMICKÉ STRUKTURY POLYMERŮ	26
2.10 VLIV PŘÍRAD V POLYMERNÍCH SMĚSÍCH	27
3 POLYMERY	29
3.1 POLYMERY NEPODLÉHAJÍ DEGRADACI	29
3.2 SNADNO DEGRADUJÍCÍ POLYMERY	29
3.3 POLYMERY S ŘÍZENOU DEGRADACÍ	29
3.4 EKOLOGICKY ROZLOŽITELNÉ POLYMERY (EDP)	30
4 POLYOLEFINY	32
4.1 ISOTAKTICKÝ POLYBUTEN-1 (IPB-1).....	32
4.1.1 Historie isotaktického polybutenu-1	32
4.1.2 Vlastnosti isotaktického polybutenu-1	33
4.1.3 Polymorfismus isotaktického polybutenu-1	34
5 STÁRNUTÍ POLYMERNÍCH SYSTÉMŮ	35
5.1 POVĚTRNOSTNÍ STÁRNUTÍ	35

5.1.1	Přirozené povětrnostní stárnutí	35
5.1.2	Umělé povětrnostní stárnutí	35
II	PRAKTICKÁ ČÁST	37
6	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	38
6.1	PŘÍSTROJOVÉ VYBAVENÍ A POMŮCKY	38
6.2	POUŽITÝ MATERIÁL	38
6.2.1	PB 0110M	38
6.2.2	Příprava vzorků	39
6.3	BIOLOGICKÝ MATERIÁL	39
6.3.1	Stanovení fyzikálních charakteristik kompostu	40
6.5	BIODEGRADACE – ZKOUŠKA ZAHRABÁVÁNÍ PŮDY	41
6.5.1	Složení vrstev reaktoru	42
6.6	METODY MĚŘENÍ VZORKŮ	43
6.6.1	Fluorescenční mikroskopie	43
6.6.2	RTG – Rentgenová difrakce	44
6.6.3	FTIR – Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací	45
6.6.4	DSC – Diferenciální skenovací kalorimetrie	46
7	VÝSLEDKY ANALÝZ	48
7.1	VÝSLEDKY BIODEGRADACE	48
7.1.1	Vizuální zhodnocení vzorků PB 110M po biodegradaci	48
7.1.2	Výsledky fluorescenční mikroskopie	48
7.2	VÝSLEDKY RENTGENOVÉ ANALÝZY	52
7.2.1	Charakteristika vzorků po biodegradaci	52
7.2.2	Vliv biodegradace na fázový přechod II → I iBP-1	54
7.2.3	Příklad fázového přechodu II → I u referenčního (čistého) vzorku PB 0110M	56
7.3	VÝSLEDKY FTIR ANALÝZY	56
7.4	VÝSLEDKY DSC ANALÝZY	57
7.4.1	Příklad vyhodnocení vzorku uloženého v půdě 1. měsíc v softwaru STARe Evaluation Software	58
7.4.2	Vzorek PB 0110M uložený v půdě 2 měsíce	58
7.4.3	Vzorek PB 0110M uložený v půdě 3 měsíce	59
7.4.4	Vzorek PB 0110M uložený v půdě 4 měsíce	59
7.4.5	Vzorek PB 0110M uložený v půdě 5 měsíců	59
7.4.6	Vzorek PB 0110M uložený v půdě 6 měsíců	60
8	DISKUZE	61
	ZÁVĚR	63
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	65
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	69
	SEZNAM OBRÁZKŮ	71

SEZNAM TABULEK.....	72
----------------------------	-----------

ÚVOD

V současné době se produkce polymerních materiálů stále navyšuje, protože se již vyrábí polymery, které jsou se svými specifickými vlastnostmi schopny nahradit jiné druhy materiálů. Mezi nerozšířenější skupinu průmyslově vyráběných polymerních materiálů patří polyolefiny. Jejich široké využití je dáno díky cenové dostupnosti a jednoduché zpracovatelnosti. Na druhou stranu s tak velkou spotřebou těchto materiálů dochází k hromadění plastového odpadu ve volné přírodě, což má nepříznivý vliv na životní prostředí. Proto by stálo za prozkoumání do jaké míry ovlivňuje půdní prostředí rychlost rozkladu tohoto odpadu.

Teoretická část bakalářské práce se věnuje jednotlivým typům degradačních procesů probíhajících u polymerních materiálů, dále jednotlivými faktory které mohou degradační procesy urychlit. A v poslední řadě se věnuje isotaktickému polybutenu-1, který patří do skupiny polyolefinů a je schopen se nacházet až v pěti různých krystalických modifikacích.

Cílem bakalářské práce je dlouhodobé vystavení vzorků isotaktického polybutenu-1 půdním podmínkám a pozorování jejich povrchových změn v průběhu šesti měsíců. Dalším bodem je prozkoumání vlivu biodegradace na rychlost fázového přechodu isotaktického polybutenu II \rightarrow I.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 DEGRADACE POLYMERŮ

Polymerní materiály se v průběhu času neustále mění, dotvářejí se nebo stárnou. V průběhu času jsou polymery vystaveny široké škále podmínek prostředí, která vede k samovolné a nezvratné změně struktury. Změny se dají označovat jako degradace, odbourávání, stárnutí, koroze, znehodnocení nebo porušení. Význam změn se může navzájem překrývat, ale neznamenají totéž. Pojmem degradace se dá označit změna struktury a vlastností způsobenou vlivem rozkladných procesů. Naopak pojem stárnutí zdůrazňuje životnost výrobku, při které ale nemusí docházet ke zhoršování vlastností. Životnost výrobku je závislá na vlastnostech materiálu a na podmínkách, za kterých je výrobek používán. Pro zvýšení doby životnosti se používají prostředky proti stárnutí, které proces stárnutí zpomalují. U znehodnocování dochází ke zhoršování užitečných vlastností působením agresivních chemických činidel. Odbouráváním lze charakterizovat eliminaci nízkomolekulárních látek z makromolekuly. Koroze označuje znehodnocení materiálu vzájemným chemickým nebo fyzikálněchemickým působením okolního prostředí. [1], [2]

Proces degradace probíhá ve dvou etapách:

1. Degradace materiálu při vlastním zpracování
2. Degradace finálního výrobku

První etapa degradace

Probíhá přímo ve zpracovatelském stroji, kdy je polymerní tavenina zároveň vystavena vysokým teplotám a mechanickému namáhání. Proces nemusí být nutně ovlivněn kyslíkem, pokud se provádí v uzavřeném prostředí. Výsledkem této části degradace může být uvolňování plynných zplodin, odbourání makromolekulárních řetězců, popřípadě štěpení řetězců, které vede ke snížení molární hmotnosti. Štěpení probíhá ve střední části polymerního řetězce, kde jsou chemické vazby namáhány největším tahem, a vede ke vzniku kratších polymerních řetězců. Nově vzniklé řetězce mají v porovnání s původními řetězci menší molární hmotnost, která negativně ovlivňuje mechanické vlastnosti polymerního materiálu. Proto se doporučuje polymerní materiál v průběhu zpracování chránit vhodně zvolenými stabilizátory. [1]

Druhá etapa degradace

Její průběh je až v konečném stavu, kdy je hotový výrobek v průběhu času ovlivněn vnějšími a vnitřními vlivy. Do vnějších vlivů spadá sluneční záření, teplota, vzdušný kyslík, vlhkost,

ozon, dusík, agresivní média (plyny, kapaliny, páry), mikroorganismy, popřípadě mohou být taky vystaveny fyzikálnímu manipulaci, jako je tahání, ohýbání nebo nárazy cizích předmětů. K vnitřním vlivům patří termodynamická nerovnováha.

Každý z těchto vlivů pracuje na jiném mechanismu a ovlivňuje materiál v různých hloubkách struktury, dochází ke zhoršení užitečných vlastností. Degradace se projevuje na začátku pouze na vnějším povrchu výrobku, ale postupem času začne pronikat do vnitřních vrstev materiálu. [1],

Podle způsobu působení vnějších vlivů rozeznáváme různé druhy degradací:

- Termodegradace
- Fotodegradace
- Chemodegradace
- Mechanodegradace
- Degradace povětrnostními vlivy
- Biodegradace

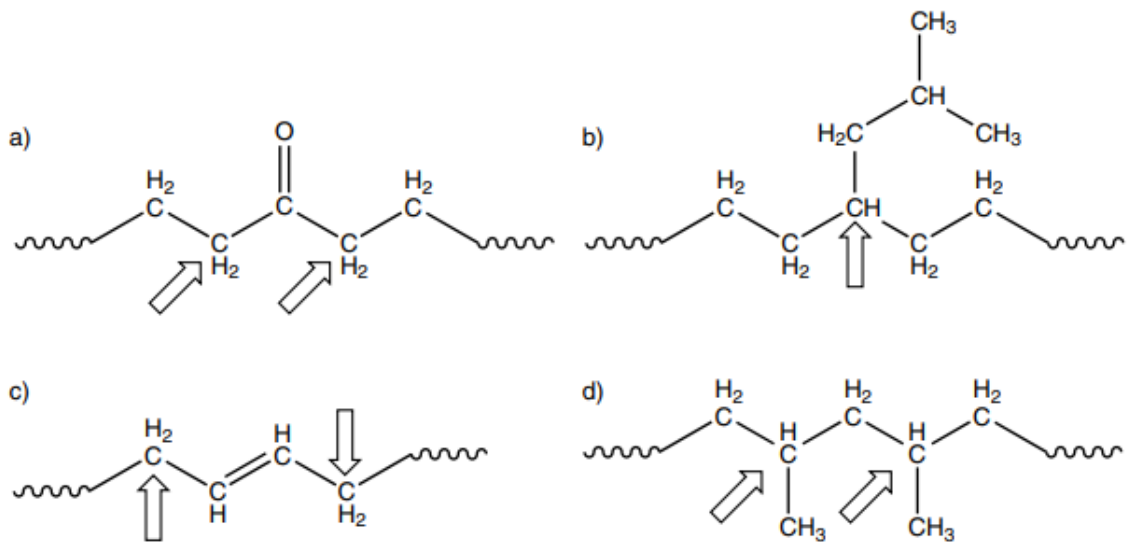
1.1 Termodegradace

Termodegradace je proces, při kterém dochází k rozkladu polymeru, který je vyvolán účinkem tepelné energie, jestliže probíhá v inertní atmosféře nebo ve vakuu. Průběh je charakterizován vznikem těkavých produktů o rozdílném chemickém složení a uhlíkového zbytku, jehož složení se nedá definovat. Polymer při zvýšených teplotách začíná podléhat chemickým změnám bez současného působení dalších degradačních vlivů. Termodegradace nejčastěji probíhá v průběhu zpracování, kdy jsou polymery vystaveny zpracovatelským teplotám 200 – 300 °C. Rozklad, se průběhu zpracování nemusí výrazně projevit, ale vznikají poruchová centra, která jsou příčinou pro vytvoření následujících reakcí např. oxidace. Tento proces má důležitou roli při zpracování některých druhů polymerů obsahující substituenty v tavenině např. PVC, u kterého při termodegradaci dochází k eliminační reakci (dehydrochloraci) za současného vzniku dvojných vazeb. Při těchto reakcích materiál žloutne a odštěpující se chlorovodík koroduje zpracovatelské zařízení. K odštěpování dochází u polymerů obsahující chlor – PVC, chlorovaný polyetylen, polychloropren,

chlorkaučuk a taky u polymerů jako je polyvinylacetát (odštěpování kyseliny octové) a polyvinylalkohol (odštěpování vody). [2]

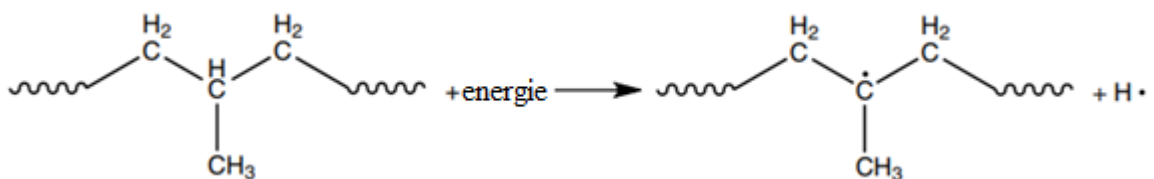
1.1.1 Mechanismus termodegradace

Mechanismy degradace polymerů s růstem řetězců se řídí stejnými kroky, které se dají pozorovat při polymeraci. Termodegradace se skládá z následujících kroků: iniciace, propagace, větvení a terminace. V průběhu iniciace začíná degradace na místech polymeru, která jsou náchylná na nukleofilní substituce. Tato reaktivní místa jsou většinou spojena s blízkými elektronegativními skupinami, které zvyšují reaktivitu atomů uhlíku. Při iniciaci vznikají volné radikály, které mohou reagovat s dalšími místy v polymerním řetězci, což vede k přenosu radikálů z jednoho řetězce na druhý. [3], [4]



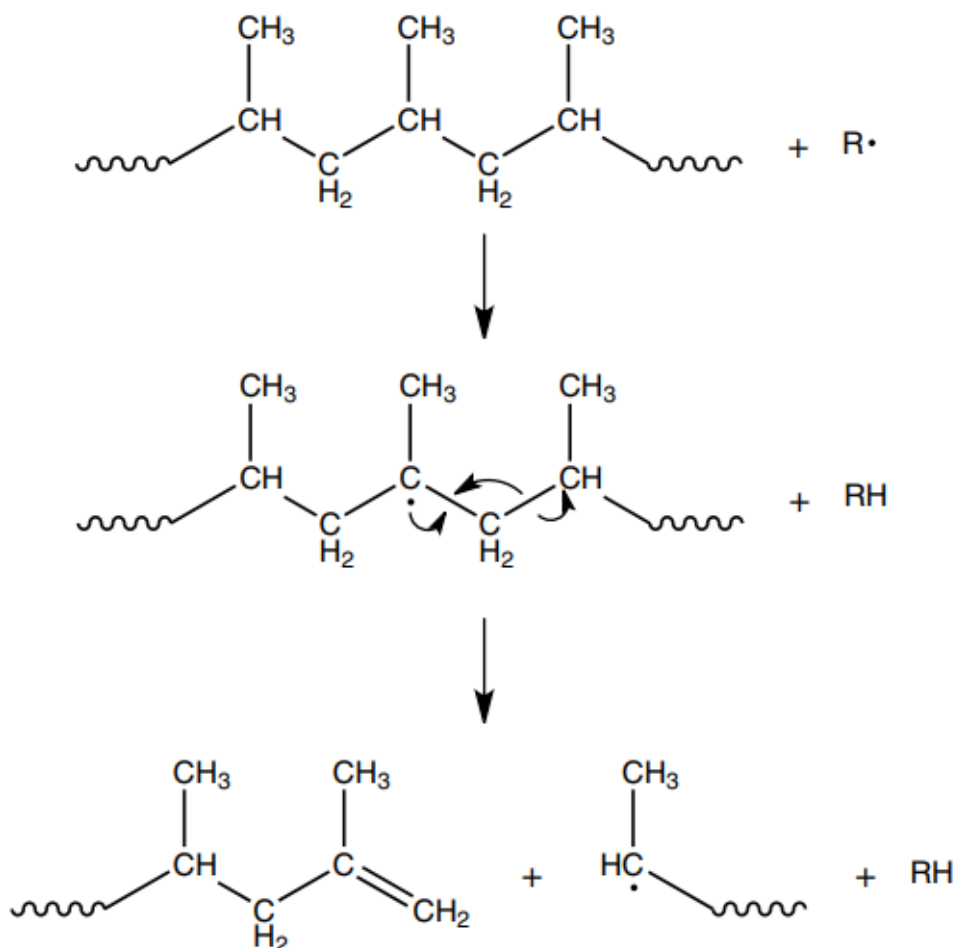
Obrázek 1 Příklady atomů uhlíku aktivovaných okolními elektrofilními skupinami. [3]

- Methylenové skupiny sousedící s karbonylovou skupinou
- Terciární atom uhlíku v bodě větvení
- Atomy uhlíku sousedící s dvojnou vazbou
- Terciární atomy uhlíku sousedící s methylovými skupinami v polypropylenu [3]



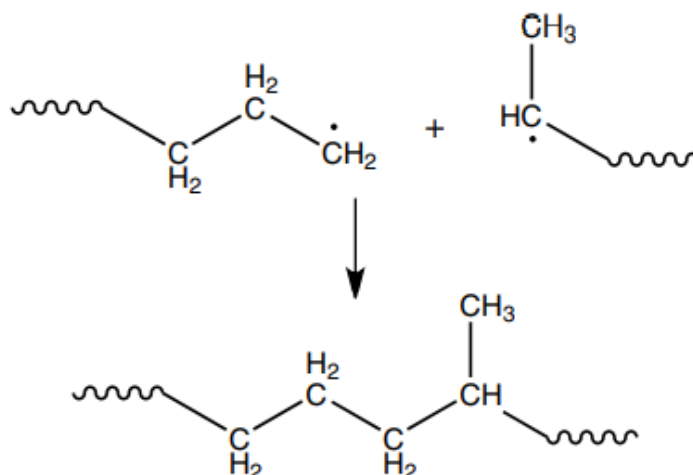
Obrázek 2 Štěpení terciálního uhlíku v polypropylenu. [3]

Během propagace zůstává počet přítomných radikálů v polymeru konstantní. Větvením vznikají další radikály rozkladem produktů iniciační reakce. Tyto reakce jsou většinou spojovány s místy obsahujícími kyslík zavedenými během iniciace. [3], [4]



Obrázek 3 Příklady štěpení řetězců v polypropyleny. [3]

Terminace nastává v momentě, když se dva radikály setkají a reagují za vzniku vazby. Proces snižuje počet radikálů v materiálu, čímž se snižuje rychlost degradace. Na počátcích degradace je terminace velmi vzácná, neboť požaduje dva radikály, které jsou z počátku v nízkých koncentracích. [3], [4]



Obrázek 4 Terminace dvou radikálů. [3]

1.1.2 Termooxidace

Pokud je polymer vystaven atmosféře obsahující kyslík, dochází při zvýšených teplotách k termooxidaci, která probíhá při výrazně nižších teplotách než termolýza. V průběhu oxidačních reakcí se hromadí produkty vzniklé oxidací a v důsledku jejich kumulace se rychlost reakce zvyšuje, proto se tento proces obvykle označuje jako autooxidace. Dochází ke štěpení řetězců, jejich větvení, popřípadě síťování. Reakce mohou probíhat současně a dle podmínek může některá z nich převládat. Při oxidaci vznikají hydroperoxy, které jsou nestabilní a rozpadají se na radikály nebo vznikají produkty s vázaným kyslíkem, ty jsou poměrně stabilní. [2]

1.2 Fotodegradace

Sluneční záření je částečně absorbováno vrstvami atmosféry a na zemský povrch tak dopadá záření s vlnovou délkou nad 290 nm. Polymery absorbují světelné záření pouze v určitých oblastech vlnových délek, jen toto absorbované světelné záření vyvolává změny v polymerech. Dochází k síťování, štěpení řetězců a k aktivaci oxidačních reakcí. Rychlost degradace je závislá na typu polymeru a dostupnosti kyslíku v okolní atmosféře nebo v polymeru. [3], [4], [5]

Aby proces fotodegradace mohl probíhat, musí být polymerní materiál schopen absorbovat světelné záření. Pohlcené světelné kvantum musí být větší nebo alespoň stejně velké jako disociační energie vazeb. Po pohlcení světelného kvanta přechází molekula do excitovaného

stavu. Do původního stavu může přejít emitací fotonu nebo se excitace mění na vibrační energii.

Při absorpci světla mohou vznikat chemické reakce způsobující degradaci (fotolýza) nebo dochází během absorpce světla k tvorbě radikálů (fotooxidace). [3], [4], [5]

1.2.1 Fotooxidace

Fotooxidace vzniká vlivem absorpce světla za přítomnosti kyslíku, která vede k tvorbě radikálů, které vyvolávají oxidaci materiálu a urychlují degradaci.

Při fotooxidační reakci jsou důležitým zdrojem radikálů rozkladové produkty hydroperoxidů a karbonylové skupiny, které mohou v polymeru vzniknout již v průběhu polymerace nebo jeho zpracování. Po absorpci záření se karbonylové skupiny mohou štěpit dvěma způsoby, a to za vzniku radikálů nebo neradikálových produktů.

Působení ultrafialového záření dochází u polymerních materiálů k povrchovým změnám (vznik trhlin) a barevným změnám. [3], [4], [5]



Obrázek 5 Porovnání degradovaného lana vlivem fotooxidace s novým lanem. [6]

1.3 Chemodegradace

Chemodegradace je proces, který využívá prostředí jako zdroj chemicky účinných látek indukujících degradaci polymeru, často v kombinaci s nějakým dalším vlivem (fyzikálním, biologickým). Využívají se základní chemické reakce mezi polymerem a činidlem.

V polymerech se vyskytují dva typy vazeb, je to vazba primární – chemická a vazba sekundární. Přetržení sekundárních vazeb bývá obvykle vratné, zatímco přetržení vazeb primárních většinou nevratné. [2]

Působením chemikálií může dojít k síťování, trhání řetězců a k adici. Jednotlivé reakce se mohou různě kombinovat. Chemické reakce jsou závislé taky na teplotě, pokud teplota narůstá reakce probíhají rychleji. Se stoupající koncentrací chemikálie odolnost polymerů výrazně klesá. [2]

Kromě těchto faktorů chemodegradaci dále ovlivňují také přísady, které se do polymerních směsí přidávají při jejich zpracování. Jedná se o změkčovadla, plniva, pigmenty atd. Tyto přísady mohou zvýšit bobtnání a tím taky urychlit degradační reakce. Velká část změkčovadel není odolná proti kyselinám nebo zásadám. Některé typy změkčovadel mohou být citlivé vůči kyslíku. [2]

1.4 Mechanodegradace

Tento typ degradace vzniká v důsledku působení mechanického namáhání. Při namáhání dochází ke změnám molekulární i nadmolekulární struktury a tím také vlastností polymerů. Štěpení řetězců a vazeb vzniká tehdy, jestliže v polymerní hmotě vzniká napětí, které je větší než pevnost primárních kovalentních vazeb. Tyto reakce mohou vznikat jak u tuhých látek při mletí za nízkých teplot, tak i u tavenin při běžných zpracovatelských postupech nebo v roztocích při míchání. [2], [3]

Štěpením vazeb C – C vznikají radikály většinou na konci rozštěpeného polymerního řetězce. Vzhledem ke svojí reaktivitě reagují se sousední makromolekulou za vzniku nového radikálu, který je však již na konci makromolekuly. Největšího účinku mechanodegradace se dosahuje při nízkých teplotách. Při vrůstající teplotě se polymerní řetězce stávají ohebnější a účinek smykových sil klesá. Štěpení hlavních řetězců lze považovat za primární reakce, přednostně dochází ke štěpení řetězců nejdelsích. V průběhu deformace vazeb hlavního řetězce dochází k nahromadění deformační energie, která se následně mění na vibrační energii. Tato energie se rozptyluje ve formě tepla a vazby se po určitý čas nacházejí v excitovaném stavu a mohou se za jistých podmínek štěpit. [2], [3]

1.5 Biodegradace

Polymerní materiály mohou být napadány některými mikroorganismy, ve výjimečných případech také makroorganismy. Existují různé příčiny napadání. Polymerní materiál může sloužit jako potrava pro mikro a makroorganismy, popřípadě mohou být polymery poškozovány enzymy, které mikroorganismy vylučují při životních pochodech. [2]

Enzymy zrychlují proces chemické rozkladové reakce a jsou zodpovědné skoro za všechny přírodní degradační procesy. Enzymy fungují jako chemické reakce, bez kterých by se živé organismy včetně člověka neobešly. Například u býložravců by bez enzymů nedošlo k rozkladu rostlinné potravy při trávení. Kromě rozložení krmiva enzymy taky urychlují degradační procesy. [2], [7]

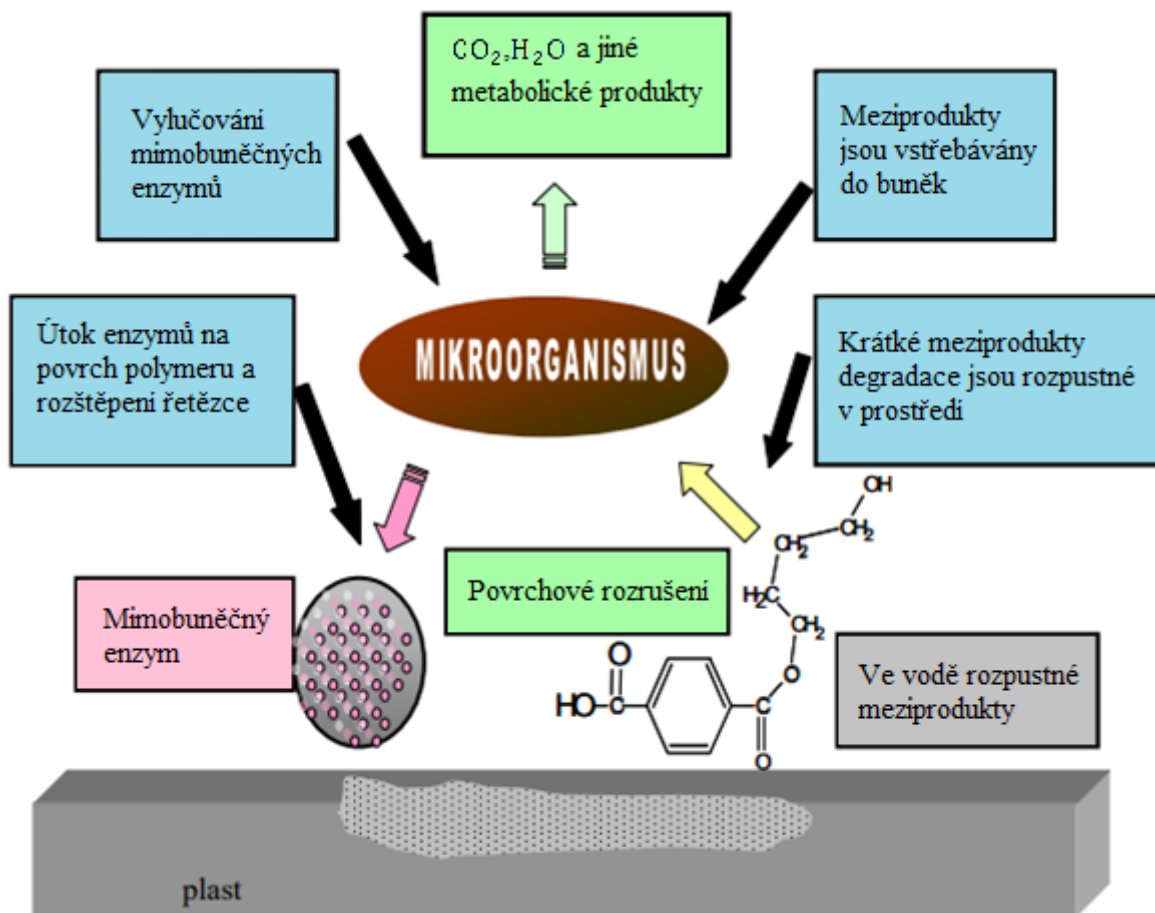
Aby došlo ke vzniku mikrobiologického napadení polymeru, musí být splněny určité podmínky. Záleží na povaze polymeru, přísad a prostředí, ve kterém se polymerní výrobek nachází. Toto prostředí musí umožňovat existenci mikroorganismů. [1]

Nejčastěji jsou plasty napadány plísněmi. Každá z plísní vyžaduje určité podmínky pro svou existenci, pokud nedojde ke splnění podmínek, organismus odumírá.

Pro ideální růst velkého množství plísní je teplota v rozmezí 25 až 35 °C, s poklesem teploty dochází ke zpomalování růstu, který se při dosažení minimální teploty zastaví a vegetativní části mikroorganismů odumírají. Minimální teplota pro růst plísní se nachází okolo 0 °C. Nejvyšší teplota, při které jsou ještě plísně schopny růst, je 45 °C, při překročení této meze dochází k jejich zániku. Kromě teploty je růst plísní závislý na množství vody a relativní vlhkosti vzduchu nad 95 %. [2]

Mezi další podmínky pro růst mikroorganismů je hodnota pH. Plísně mají dobrý růst v rozmezí pH 4 až 7, některé typy požadují hodnotu pH=9. Nejen pH je důležité pro životnost plísní, ale taky sluneční záření, zejména jeho ultrafialová složka. Delší působení tohoto záření mikroorganismy zabíjí. [2]

Obvykle bývají mikroorganismy napadány polymery celulózy a její deriváty, přírodní kaučuk, polyvinylalkohol, polyvinylacetát a melaminové pryskyřice. U ostatních druhů polymerů platí, že pokud neobsahují organické přísady, bývají proti mikroorganismům odolné. Anorganická plniva a přísady totiž neobsahují žádné zdroje živin pro mikroorganismy. [2]



Obrázek 6 Schematicky zobrazený postup biodegradace. [8]

2 FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ STÁRNUTÍ A DEGRADACI POLYMERŮ

Vystavením polymerů vnějším vlivům může docházet k jejich stárnutí (degradaci). Mezi nejvýznamnější vlivy, které způsobují stárnutí a degradaci patří: teplota, světlo, kyslík, voda, ozon, atmosférické nečistoty, ale také mikroorganismy. Během používání plastového dílu není materiál namáhán pouze jedním vlivem, ale jedná se o kombinaci více druhů vlivů zároveň, např: současné působení světla a kyslíku vyvolává mnohem větší degradaci než kdyby jednotlivé vlivy působily samostatně. Při působení vnějších vlivů dochází k zbarvení polymerního výrobku a popraskání materiálu, které vede ke změně mechanických vlastností. [9], [10], [11]

2.1 Vliv teploty

Při vystavení polymerních materiálů venkovním atmosférickým podmínkám a slunečnímu záření dochází k zahřátí jejich povrchu, přičemž teplota nepřejde hranici, při které by docházelo k tepelné degradaci. Jedná se o teplotu do 100 °C, materiál je ovšem vystaven teplotnímu namáhání, které v průběhu dne a ročního období kolísá. Změny teplot mohou být v průběhu dne velmi vysoké a mohou způsobovat rozměrové změny a změnu krystalinity. Pokud se výrobek s těmito změnami nedokáže vyrovnat, může docházet k pnutí, které má nepříznivý vliv na jeho stárnutí. Kvůli tomuto vnitřnímu pnutí dochází ke vzniku trhlinek a popraskání materiálu. [9], [10]

Zvýšená teplota má také příznivý vliv na vytékání některých složek z plastů, které mohou urychlit atmosférické stárnutí, jedná se o změkčovadla, stabilizátory a jiné druhy přísad. V neposlední řadě má teplota vliv na chemické degradační reakce při atmosférickém stárnutí plastů. Podle Henryho zákona zvýšení teploty o 10 °C způsobuje až dvakrát rychlejší průběh reakce. [9], [10]

2.2 Vliv světla

Je dobře známo, že u řady polymerů, které jsou uloženy v temném prostředí za běžných podmínek, nedochází dlouhou dobu ke změně jejich vlastností oproti polymerům umístěných na světle, kde nastávají poměrně rychlé změny. Zhruba 5 % veškerého slunečního záření, které dopadá na zemský povrch, se nachází v oblasti vlnových délek od 290 nm do 400 nm. Toto rozmezí leží v oblasti ultrafialového záření, které způsobuje degradaci. [10], [12]

Paprsky ultrafialového záření poškodí primární vazbu mezi dvěma atomy v řetězci makromolekuly a makromolekula se rozpadá na menší celky, které snadno reagují se vzdušným kyslíkem. Tento děj se nazývá fotooxidace. Působí-li při slunečním záření současně tepelné nebo mechanické namáhání, vznikají trhliny, které časem rostou a způsobí destrukci polymeru. [9], [13]

Jen velmi malá část polymerů je proti působení ultrafialového záření odolná. Do této skupiny můžeme zařadit vysoce výkonné (high – tech) polymery. Velmi dobrou odolnost vůči ultrafialovému záření vykazuje polyimid (PI). Běžné polymery nemají dobrou odolnost vůči UV paprskům a pro venkovní aplikace je nutno je chránit. Nejčastěji jsou chráněny sazemi, které jsou tvořeny mikroskopickými částicemi uhlíku a působí jako vrstva nepropouštějící UV paprsky do materiálu. Mohou se taky používat různé chemické sloučeniny, které mění ultrafialové záření na teplo nebo méně energetické světelné záření, které pevnost makromolekuly neohrožuje. [9]

2.3 Vliv kyslíku

V praxi je většina plastových výrobků vystavena účinkům vzdušného kyslíku, který hraje jednu z nejdůležitějších úloh v průběhu atmosférického stárnutí. Při kombinaci se světlem, teplem nebo mechanickým zatížením může dojít k oxidačním procesům, které ovlivňují kvalitu polymeru. Účinek O_2 se projevuje působením slunečního záření na vystavované polymery. Už mírná oxidace polymeru může vyvolat jeho značnou destrukci. Součástí oxidační reakce je i pokles molární hmotnosti polymeru a zhoršení jeho mechanických vlastností. Oxidace polymeru je označována jako autokatalytický proces, protože náhodně vznikají hydroperoxydy a jejich rozkladné produkty, které tuto řetězcovou radikálovou reakci iniciují a jsou katalyzátory dalších reakcí. Jeden iniciační krok dokáže odstartovat několik dalších procesů oxidace. [9], [11], [12]

Na míru reakce polymeru s kyslíkem má vliv chemická struktura makromolekuly. Nasycené polymery s nerozvětveným uhlíkovým řetězcem jsou vůči účinkům oxidace odolné, zatímco polymery obsahují v makromolekulách dvojně vazby odolávají oxidaci nejméně. Oxidaci tak nejvíce podléhají kaučuky a pryže, které obsahují velké množství dvojných vazeb. Kromě chemického složení má na oxidaci vliv teplota a schopnost difúze kyslíku do polymeru. V amorfni oblasti probíhá difúze mnohem rychleji než v oblasti krystalické. Proto jsou krystalické polymery odolnější proti oxidaci než polymery amorfni. [9], [12]

2.4 Vliv vody

Voda, která se nachází buď ve formě dešťových nebo sněhových vloček, popřípadě vlhkosti, hraje velmi důležitou roli v průběhu degradace a stárnutí. Může působit jak na polymer samotný, tak na různá jeho aditiva. Voda vymývá podíly polymeru, které jsou ve vodě rozpustné a má i velký vliv na růst mikroorganismů, které jsou schopny odbourávat polymery. Působení vody může být mechanického, fyzikálního nebo chemického charakteru. [2], [14]

Mechanický účinek má voda v případě, pokud dešťové kapky nebo kroupy prudce dopadají na povrch polymerního materiálu. Výsledkem tohoto působení může být eroze, mechanické rozrušení materiálu nebo může vzniknout krystalizační tlak. Ten vznikne tehdy, pokud se voda nachází v povrchových pórech materiálu a dojde ke snížení teploty okolního vzduchu pod bod mrazu, voda přejde do pevného skupenství a zvětší svůj objem o cca 10 % čímž vytvoří již zmíněný tlak. [2], [14]

Fyzikální účinek vody je spojen s botnáním polymeru, změnou krystalinity, vylouhování plniv, změkčovadel apod. Pohlčená voda může u některých polymerů působit jako změkčovadlo, které ovlivňuje mechanické vlastnosti. Některé polymerní materiály jsou na působení vody a vlhkosti citlivé. Dochází ke změně rozměrů, vzniká vnitřní pnutí. V některých případech dochází k popraskání vnějšího povrchu a vzniku pórovitosti, a tím se zvyšuje nasákavost. [11], [14]

Chemický účinek H_2O se objevuje u polymerů, které obsahují hydrolyzovatelné esterové, amidové a nitrilové skupiny. Pokud se hydrolyzovatelné skupiny nachází v hlavním řetězci, dochází k velkému poklesu molekulové hmotnosti a tím snížení pevnosti. [11], [13], [14]

2.5 Vliv ozonu

Ozon je přirozenou složkou zemské atmosféry. Jeho koncentrace je závislá na ročním období a při zemském povrchu je nepatrná, ale i tak způsobuje stárnutí polymerů, nejčastěji kaučuků, především nenasycených kaučuků, jako je přírodní kaučuk (NR) a butadienstyrenový kaučuk (SBR). Ozon vyvolá podobné degradační procesy jako kyslík, ale průběh reakce je mnohem rychlejší. Ozon způsobuje štěpení nebo síťování řetězců. Pokud současně na pryž působí mechanické namáhání, je degradační proces výraznější. V opačném případě vniká na povrchu tlustá ozonizovaná vrstva, která brání v pronikání ozonu do polymeru. Při mechanickém namáhání se vytvářejí trhlinky na povrchu pryže. [9], [12], [14]



Obrázek 7 Tvorba trhlinek na pneumatice vlivem ozonu. [15]

2.6 Vliv plynných nečistot v ovzduší

Prostředí hraje důležitou roli v obsahu plynných nečistot v ovzduší. Nečistoty se mohou vyskytovat v různých koncentracích závislých na ročním období, počasí, denní době, geografické poloze a jiných dalších faktorech. Znečištění prostředí může být přirozené, tj. vyvolané samovolnou činností přírody nebo může být vytvořeno lidskou činností, například při spalování kapalných a tuhých paliv. Do plynných nečistot patří oxid uhelnatý, oxidy síry a dusíku a uhlovodíky. Z praktického hlediska není jejich účinek zanedbatelný. V silně znečištěné atmosféře se vyskytují plynné nečistoty v koncentracích, kdy je jejich účinek na hydrolyzovatelné polymery podobný jako účinek slunečního záření. [9], [12], [14]

2.7 Vliv tuhých nečistot přítomných v ovzduší

Tuhé nečistoty, které se mohou nacházet v ovzduší a mohou být přenášeny větrem jsou písek, prach, saze, popílek a mikroorganismy. Se zvyšující se rychlostí proudění větru, se unášené tuhé nečistoty pohybují mnohem rychleji a při nárazu na povrch plastu vytvářejí mechanické namáhání, které způsobuje abrazi a tím i ztrátu lesku, změnu optických vlastností a zvýšení drsnosti povrchu. Rozrušení povrchu podporuje absorpci vlhkosti a usazování nečistot. Tyto dva faktory mohou vytvořit prostředí, které bude mít vhodné

vlastnosti pro vznik mikroorganismů. Některé tuhé nečistoty zůstávají na povrchu trvale a znehodnocují vzhledovou stránku polymerních materiálů. [9], [10]

2.8 Vliv mikroorganismů

Většina polymerů je vůči působení mikroorganismů, jakou jsou bakterie a plísně, velmi odolná. Existují i polymery, které jsou mikroorganismy napadány. Biologickou korozi je nejvíce ohrožen měkčený polyvinylchlorid (PVC-P) a polyvinylalkohol (PVA). [9]

O velikosti ovlivnění polymerních materiálů mikroorganismy rozhoduje jejich chemické složení. Především do jaké míry mohou být zdrojem dusíku, uhlíku a jiných biogenních prvků. Dalším parametrem je prostředí, ve kterém bude výrobek používán. Koroze vzniká z důvodu působení metabolitů a enzymů, vyprodukovaných mikroorganismy, které naleptají povrch polymeru. [12]

Některé druhy mikroorganismů mohou napadat i aditiva polymerů – plniva, změkčovadla, barviva, maziva, přírodní materiály apod. Z plniv nejčastěji podléhají biologické korozi organická plniva typu dřevěné moučky, která se používá hlavně u fenoplastových lisovacích hmot. [12]

2.9 Vliv chemické struktury polymerů

Velikost a rychlost průběhu degradace polymerních materiálů je závislá na jejich chemickém složení. Rychlost degradace je u každého polymeru jinak dlouhá, protože je ovlivněna konečnou fází rozkladových procesů, a to rychlostí biodegradace. [1]

Schopnost polymeru degradovat je ovlivněna povahou vazeb v základním makromolekulovém řetězci. Například běžně používané syntetické polymery jako polyetylen, polypropylen, polystyren a polyvinylchlorid obsahují v základním řetězci pouze jednoduché vazby C – C. Konkrétně tento typ vazby komplikuje schopnost materiálu podstoupit enzymatický rozklad. [1]

Kromě chemického složení polymerního materiálu dále usměrňuje schopnost degradovat jeho morfologie, ohebnost polymerních řetězců a molekulová hmotnost. Biodegradace polymerního materiálu je značně ovlivněna charakterem rozvětvení a prostorovým uspořádáním polymerních řetězců, protože působení enzymů je částečně prostorově ovlivněno. Morfologie, zejména krystalinita, má zásadní vliv při degradaci polyolefinů, protože kyslík není schopen vstupovat do uspořádaných krystalických oblastí, proto

degradace probíhá převážně v amorfních oblastech polymerního materiálu. Stupeň krystalinity je důležitý při degradaci polyesterů, protože krystalické oblasti jsou méně propustné pro vodu než amorfní oblasti, proto jsou vysoce krystalické polyestery odolné vůči hydrolytické degradaci. [1]

2.10 Vliv přísad v polymerních směsích

Nároky na polymerní výrobky jsou velmi různorodé a jen velmi ojediněle se používají polymery v čistém stavu. Proto se při přípravě polymerních směsí přidávají různé typy přísad, díky kterým lze vytvořit materiály s výjimečnými vlastnostmi pro konkrétní aplikace. Existují ovšem i přísady (změkčovadla), které mají špatný vliv na rychlost degradačního procesu. Změkčovadla se nejčastěji přidávají při přípravě měkčených směsí nebo směsí kaučukovitých. Z polymerního materiálu se změkčovadla pozvolně odpařují při běžné teplotě, ale i v průběhu zpracování materiálu, kdy je těkavost některých druhů změkčovadel relativně velká. Při spojení neměkčeného polymeru s vodou dochází k extrapoli změkčovadel. Pokud by byla chlorovaná nebo esterová změkčovadla vystavena dlouhodobému působení vody, mohlo by dojít k jejich hydrolyze. Hydrolyza je doprovázena vznikem kyselin, které její proces katalyticky urychlují. Při kontaktu neměkčeného PVC s vodou dochází k reverzibilním jevům jako je vznik zákalu, skvrn, zblednutí a botnění. Účinek vody je závislý na době působení, teplotě, obsahu změkčovadel a druhu polymeru. Například v suchém prostředí po odpaření vody tyto jevy zcela zmizí. Mnohem nebezpečnější je působení kyselin a zásad, které změkčovadla hydrolyzují. Při spojení s organickými rozpouštědly dochází k extrakci změkčovadel. [2]

Změkčovadla stárnou taky vlivem slunečního záření a vzdušného kyslíku. Působením slunečního záření dochází ke žloutnutí až hnědnutí některých druhů změkčovadel, v některých případech se může projevit i zápach. Účinek slunečního záření je závislý na čistotě změkčovadel, čisté produkty jsou na světle stále. Vlivem kyslíku dochází k oxidaci některých typů změkčovadel. Na oxidaci jsou zejména citlivá změkčovadla s esterovými vazbami nebo alifatickými řetězci. [2]

Dalšími přísadami, které ovlivňují degradační procesy, jsou pigmenty či barviva. Jedná se o barevné prášky nerozpustné v polymerech, které jim jako přísady předávají požadovaný barevný odstín a kryvost. Pigmenty musí vykazovat dobrou tepelnou stabilitu v oblasti zpracovatelských teplot. Některé pigmenty mohou senzibilizovat fotodegradaci, jiné jsou

zase stabilní proti účinku ultrafialového záření i tepelnému namáhání. Při použití pigmentů ve velké koncentraci bude degradační proces probíhat pouze na vnějších vrstvách materiálu, vnitřní vrstvy budou zcela chráněny. Stabilita polymerů nebývá skoro vůbec ovlivněna, pokud hodnota koncentrace pigmentů nepřejde hranici 0,25 %. Negativně mohou barviva působit na proces degradace také tím, že se přemísťují k povrchu, kde může dojít k jejich setření, popřípadě mohou přestoupit do jiných materiálů. Barviva mají v porovnání s pigmenty horší světelnou stabilitu, proto při působení slunečního záření dochází k vyblednutí. [2], [12]

Tabulka 1. Relativní stabilita polymerů při různých vnějších vlivech. [2]

Polymer	Fotooxidace	Termooxidace	Ozon	Vlhkost
PP	4	4	1	1
PE	4	3	1	1
PVC	3	3	1	2
PC	3	2	1	2
PTFE	1	1	1	1
PA 66	3	3	1	3
NR	4	4	4	2
ABS	4	4	1	2

1 – Polymer je výborně odolný

2 – Polymer je odolný

3 – Polymer je podmíněně odolný

4 – Polymer uvedenému vlivu neodolává

3 POLYMERY

Polymerní materiály se mohou rozdělit podle toho, jak snadno podléhají degradačním procesům, vyvolaných prostředím, ve kterém jsou vystaveny v průběhu své aplikace, a to na:

- a) Nepodléhající degradaci
- b) Snadno degradující
- c) S řízenou degradací tzv. naprogramovanou životností
- d) Ekologicky rozložitelné polymery (dále jen EDP) [16]

3.1 Polymery nepodléhají degradaci

Komoditní plasty bývají většinou stabilní pro konkrétní dobu životnosti v závislosti na prostředí a aplikaci, ve kterém jsou využity a následovně degradují do určitého stupně např. dochází k poklesu mechanických vlastností. V některých typech prostředí i po velmi mírné degradaci zůstávají tyto materiály po hodně letech zcela neporušeny. Jejich dlouholetá trvanlivost je odvozena od dobrých mechanických vlastností, dobrou odolností vůči vodě a mikroorganismy je nenapadají. [16]

3.2 Snadno degradující polymery

Takto je označena skupina polymerů, u kterých se před koncem své doby použití začne pozvolna projevovat degradace, která vede k jejich sebedestrukci. Degradace těchto materiálů je postupná a nejde ji ve skutečnosti kontrolovat. Nicméně se počátek degradačního procesu dá do jisté míry ovlivnit použitím určitého typu a množství stabilizačních přísad. Takový materiál se po uplynutí doby své životnosti rozpadne a může být degradován vlivem mikroorganismů. Pokud není materiál napadán plísní, bakteriemi či jiným druhem mikroorganismů, stane se křehkým a jeho úlomky znečišťují životní prostředí. Naopak pokud biodegradace úlomků probíhat začne, vrátí se do ekosystému ekologicky nezávadným způsobem a to za předpokladu že to není spojeno s účinky toxicity, popřípadě negativním dopadem na životní prostředí. [16]

3.3 Polymery s řízenou degradací

Cílem řízené degradace je vytvořit polymerní materiály, které začnou degradovat ve stanovený čas za jistých podmínek podle potřeby konkrétního použití. Hlavním rozdílem

snadno degradujících polymerů a polymerů s řízenou životností je načasování a další požadavek na řízenou degradaci je takový, aby byl počátek degradačních procesů prudký a její rychlost mnohokrát vyšší. [16]

Jeden způsob řízené degradace, který se hojně používá v zemědělském průmyslu, je založený na působení slunečního záření na složku (pryskyřici), které je přidána do polymeru a zároveň je na toto záření citlivá. Při vystavení materiálu přirozenému světlu dojde k pohlčení záření, díky kterému dojde ke štěpení řetězců na mnoha místech a materiál začne křehnout. Déšť a větrná eroze dopomůže rozpadu křehkého materiálu na drobný prášek. [16]

Dalším způsobem může být oxidační degradace. Některé přísady, které se přidávají do polyolefinu, umožňují vyvolat oxidační degradaci v předem stanoveném čase pomocí tepla, přirozeným denním světlem, popřípadě mechanickým namáháním. Oxidační degradace vytvoří úlomky, které mohou být smáčeny vodou a podporují hydrolýzu. Působením hydrolytické a oxidační degradace polyolefin podléhá progresivnímu štěpení makromolekul řetězců, což časem způsobí křehnutí a následný rozpad materiálu na malé částičky. [16]

Od polymerů s řízenou životností se požaduje, aby při době jejich aplikace nedošlo ke zhoršení jejich vlastností a po uplynutí předem nastavené doby životnosti začne jejich povrchová eroze nebo fragmentace. Další důležitou podmínkou je, aby degradace proběhla bez narušení životního prostředí. Na konci jejich degradačního procesu by neměly zůstat částičky materiálu, aby nedocházelo k hromadění v půdě. Polymery s řízenou degradací byly vytvořeny hlavně za účelem snížení produkce odpadu. [16]

3.4 Ekologicky rozložitelné polymery (EDP)

Mnoho druhů polymerů je označovaných jako „biodegradabilní“ jsou ve skutečnosti jen částečně biodegradabilní, hydrobiodegradabilní nebo fotodegradabilní. Různé druhy polymerů byly seskupeny některými autory do společné skupiny, která je označována jako „*Environmentally degradable plastics*“. Do této skupiny patří celá řada přírodních i syntetických polymerních materiálů, které podléhají chemickým změnám vlivem faktorů prostředí, ve kterém se nacházejí. Po chemické změně musí následovat celková mikrobiologická asimilace degradujícího produktu na konečné produkty – voda a oxid uhličitý. [16]

Proces degradace EDP se rozděluje na dvě fáze – dezintegraci a mineralizaci. Při dezintegraci dochází ke zhoršení mechanických vlastností materiálu, jako např. změna

zbarvení, křehnutí a fragmentace. V průběhu druhé fáze dochází k celkové změně úlomků materiálu, které byly rozloženy na velikost jedné molekuly, která se následovně přeměňuje pomocí mikroorganismů na vodu, oxid uhličitý, biomasu (aerobní podmínky), anebo na oxid uhličitý, metan, biomasu (anaerobní podmínky). Podmínkou EDP je, aby degradace proběhla celkově s co největší rychlostí, aby nedošlo k hromadění odpadků v půdě. [16]

EDP mohou být zhotoveny jak z obnovitelných, tak i neobnovitelných zdrojů. Z obnovitelných zdrojů jsou vyrobeny např.: škrob, celulóza, viskóza, kolagen, polyhydroxyalkanoáty a kyselina polymléčná (PLA). Do obnovitelných zdrojů patří přírodní látky jako jsou sacharidy, aminokyseliny a zdroje z rostlinného a živočišného původu. Z neobnovitelných zdrojů jsou vyrobeny např. polykaprolakton (PCL), polyvinylalkohol (PVA), směsi škrobu a biodegradabilní polyestery. Mezi neobnovitelné zdroje patří: syntetické oleje, ropa a zemní plyn. [16]

Pro své využití musí EDP splnit určité požadavky:

- Rychlá degradace a/nebo biodegradace
- Snadná výroba
- Přijatelný výkon
- Přijatelná cena pro budoucí aplikaci
- Biologická degradace produktu na konečné produkty (voda, oxid uhličitý) pomocí biologických cest

V dnešní době mají EDP polymery široké využití v potravinářském průmyslu pro výrobu obalových materiálů (tašky, folie, kelímky atd.), v zemědělské průmyslu pro výrobu mulčovacích folií, kořenáčů a kompostovacích pytlů a v neposlední řadě i v lékařském průmyslu, kde se používají pro výrobu kostních šroubů, kostních plátů atd. [17]

4 POLYOLEFINY

Polyolefiny se řadí do nejrozšířenější skupiny syntetických polymerů díky velmi snadné dostupnosti výchozích surovin pro výrobu monomerů – etylen a propylen. Mezi další důvod jejich velkého rozšíření je dobrá zpracovatelnost. Největší zastoupení z polyolefinů mají polypropylen a polyetylen, které se nejčastěji používají pro výrobu spotřebního zboží a technických výrobků. [14]

Polyolefiny vznikají polymerací uhlovodíků (sloučenin uhlíku a vodíku), tzv. olefinů (neboli alkenů), které obsahují v molekulách jednu dvojnou vazbu.

Polyolefiny mají špatnou odolnost vůči povětrnostním vlivům. Působením tepla, atmosférického kyslíku, slunečního záření, deště a proudícího vzduchu polyolefiny degradují. Největší podíl na degradaci polyolefinů má sluneční záření zejména jeho ultrafialová složka. Většina polyolefinů rovněž vykazuje velmi dobrou odolnost vůči biologické korozi, až na PVC, u kterého se odolnost odvíjí podle složení změkčovadel. I přesto mohou plísňě porůstat povrch polymerního materiálu, a to z toho důvodu že povrch může být znečištěn živnými látkami (otisky prstů, prach apod.), popřípadě zbytky látek z výrobních procesů (emulgátory, stabilizátory suspenze aj.) [10],

Polyolefiny s větším stupněm krystalinity jsou mnohem odolnější vůči biodegradaci než s menším podílem krystalinity, protože biodegradace probíhá především v amorfní oblasti. [18]

4.1 Isotaktický polybuten-1 (iPB-1)

4.1.1 Historie isotaktického polybutenu-1

Isotaktický polybuten-1 (iPB-1) pod označením Vestolen BT byl poprvé syntetizován v roce 1954, kdy se vyráběl polymerací butenu-1 za přítomnosti Zieglerových-Nattových katalyzátorů. Za dalších 10 let, v roce 1964, započala první průmyslovou výrobu německá společnost Chemische Werke Hüls. Kvůli výrobním problémům byl Vestolen BT v roce 1973 stažen z trhu. [19]

Nezávisle na to firma Mobil Oil v USA vyvinula vlastní výrobu iPB-1. V roce 1968 vybudovali malý průmyslový závod Taft (Louisiana, USA). Na počátku 70. let byla firma odkoupena společností Witco Chemical Corporation. [19]

V roce 1977 společnost Shell Chemicals přebírá firmu Witco Chemical Corporation. Shell poté zahájil velký investiční program s cílem zlepšit kvalitu produktu a navýšit výrobní kapacitu. [19]

V současné době je největším producentem iPB-1 společnost Basell Polyolefines, která byla založena v Holandsku v roce 2000. Firma využívá nové technologie, které si sama vyvinula a je schopna vyrobit až 45 000 tun iPB-1 za rok. Díky stále novým možnostem využití iPB-1 firma Basell v roce 2008 navýšila výrobní kapacity nad 60 000 tun za rok. [20]

4.1.2 Vlastnosti isotaktického polybutenu-1

iPB-1 je lineární, semikrystalický a isotaktický termoplast, který kombinuje vlastnosti běžných polyolefinů s určitými vlastnostmi technických polymerů. [14]

Má vysokou relativní molekulovou hmotnost $M_w = 770\,000$ až $3\,000\,000$ (to je desetinásobek vysokohustotního polyetylenu [HDPE]). Při spojení vysoké relativní molekulové hmotnosti s krystalinitou má iPB-1 vynikající odolnost proti korozi za napětí a tečení. [14]

iPB-1 je obecně odolný vůči chemikáliím, jako jsou oleje, kyseliny, tuky, zásady, alkoholy, alifatické uhlovodíky a ketony. Naopak má nižší odolnost proti chlorovaným a aromatickým uhlovodíkům a oxidujícím kyselinám. Mezi další vlastnosti patří výborná odolnost proti oděru za mokra. [21]

V rozmezí teplot 190 až 280 °C lze snadno vstříkovat, lisovat, vyfukovat do dutých dílů svařovat a vytlačovat. [21]

Je schopen snést větší plnění, aniž by došlo k jeho křehnutí, než PP a PE. Snášitelnost iPB-1 s PE je omezená, zatímco snášitelnost s PP je ve všech poměrech. [14]

Je houževnatější než PP, pokud však teplota klesne pod 0 °C, je méně houževnatý než PE.

Ve srovnání s jinými polyolefiny má iPB-1 dlouhodobou odolnost vůči zatížení při nepřetržitém namáháním teplem. [14]

Podle dostupné literatury vliv mikroorganismů na iPB-1 zatím nebyl zkoumán.

Pro své specifické vlastnosti se přednostně používá pro výrobu tlakového potrubí, obalových materiálů, směsí a tavných lepidel. [21]

4.1.3 Polymorfismus isotaktického polybutenu-1

Isotaktický polybuten-1 je schopen krystalizovat ve více krystalických strukturách. Tato vlastnost se nazývá polymorfie. [22]

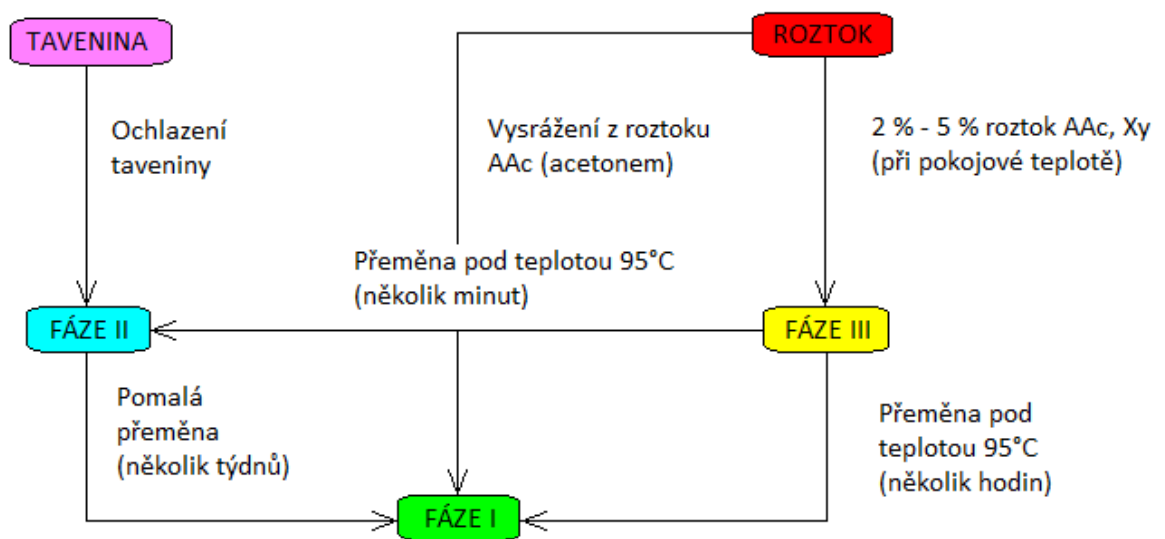
Metastabilní tetragonální (čtverečná) fáze II se vytváří v průběhu ochlazování taveniny. Tato fáze se v průběhu několika dnů až týdnů při pokojové teplotě samovolně mění na hexagonální (šesterečnou) fázi I. [22]

Orthorombická (kosočtverečná) krystalická fáze III lze vytvořit odpařením 2 % - 5 % koncentrovaného roztoku o-xylenu nebo isoamylacetátu při pokojové teplotě. Přeměna na fázi I proběhne v řádu několika hodin při teplotě menší než 95 °C. Přeměna na fázi II proběhne během několika minut při teplotě vyšší než 95 °C. [22]

Z důvodu polymorfismu má iPB-1 omezené využití z praktického hlediska oproti jiným druhům polymerů. V průběhu fázové přeměny totiž dochází ke změnám strukturních a rozměrových vlastností. Obzvláště při přeměně krystalické fáze II → I nelze požadované vlastnosti zaručit. Z toho důvodu je nutné proces přeměny urychlit nebo případně stabilizovat fázi I. [22]

Rychlost přeměny fáze II na fázi I lze zvýšit pomocí mechanických účinků (ohyb, tah, tlak) popřípadě rozpouštědly, které iPB-1 rozpustí za zvýšených teplot. [22]

Vzájemné vztahy mezi jednotlivými fázemi iPB-1 jsou zobrazeny na Obrázku 9.



Obrázek 8 Schématické zobrazení vztahů mezi jednotlivými fázemi iPB-1 [22]

5 STÁRNUTÍ POLYMERNÍCH SYSTÉMŮ

5.1 Povětrnostní stárnutí

5.1.1 Přirozené povětrnostní stárnutí

Za přirozených povětrnostních podmínek na polymerní materiál v průběhu času působí sluneční záření, vlhkost vzduchu, rosa, srážky, vzdušný kyslík, ozon, složení atmosféry. Atmosférické podmínky se odvíjejí od prostředí, ve kterém se výrobek nachází. Dále na polymer působí klima, které se dá charakterizovat jako průřez povětrnostních podmínek působících z dlouhodobého hlediska. Kromě účinků klimatu je dále degradace výrobku ovlivňována změnami teplot v průběhu dne a intenzitou ultrafialového záření. [2], [23]

Tabulka 2 Rozdělení klimatu [10]

Třída	Klimatické podmínky	Typ klimatu
I	horké a vlhké	tropická savana, tropický deštný les
II	horké a suché	subtropické a tropické pouště
III	mezotermální	stepi ve středních zeměpisných šířkách
IV	mírné	přímořské s teplými nebo chladnými léty
V	chladné	ledovce, tundra, subpolární podnebí

5.1.2 Umělé povětrnostní stárnutí

Protože proces přirozeného povětrnostního stárnutí je u některých typů polymerů velice pomalý, musí se použít prostředků, díky kterým se degradační proces zkoušených výrobků urychlí. Toho se může docílit změnou intenzity některých klimatických prvků. [2]

U povětrnostního stárnutí probíhá z největší části fotooxidace, proto se v laboratořích používají umělé zdroje světla, které se svými vlastnosti podobají přirozenému světelnému záření. V laboratorních strojích pro umělé povětrnostní stárnutí testované vzorky obíhají kolem světelného zdroje, ten je buď ozařuje konstantně nebo v nastavených intervalech. Zároveň mohou být vzorky vystaveny libovolné teplotě, popřípadě může být povrch vzorků pokropen vodou. Pro urychlené povětrnostní stárnutí se využívá přístrojů jako je veterometr xenotest. [2], [23]

5.2 Tepelné stárnutí

Tepelné stárnutí probíhá při výrazně nižších teplotách jako samotný tepelný rozklad. Jedná se o dlouhodobé vystavení polymerních materiálů účinkům teploty nad 60 až 70 °C ve vzdušném prostředí. Kromě průběhu chemických reakcí dochází taky k fyzikálním pochodům. Vlivem působení chemických pochodů může docházet k oxidaci, síťování, k odbourávání polymeru a k odštěpování substituentů. U fyzikálních pochodů se jedná o změnu nadmolekulární struktury a dochází taky ke změně velikosti a počtu krystalů. [2]

Polymery mohou být vystaveny teplotnímu namáhání krátkodobě nebo dlouhodobě. Při krátkodobém ohřevu, který bývá spojen se změnou orientace makromolekul, nedochází k žádným výrazným změnám vlastností polymeru, zatímco dlouhodobé teplotní namáhání může vlastnosti polymeru změnit na trvalo. [2]

Změny vlivem působení teplotního stárnutí se vyhodnocují podle dvou teplotních rozmezí, a to při 20 až 100 °C a při 100 až 200 °C.

Při tepelném namáhání do 100 °C může docházet u některých polymerů ke zlepšování mechanických vlastností. Pokud teplotní namáhání probíhá na vzduchu, polymery mají tendenci žloutnout. Pro velkou řadu polymerů jako je polypropylen, polyetylen, polyuretany, nasycené i nenasycené polyestery, polyamidy a epoxidy je hranice jejich používání pod 100 °C. Například u neměkčeného PVC se zvyšující se teplotou namáhání dochází ke snížení mechanických vlastností, zatímco u měkčeného PVC se musí ještě navíc uvažovat o případných ztrátách změkčovadel. [2]

U tepelném namáhání polymerů v rozmezí 100 až 200 °C dochází již k výrazným změnám z důvodu termooxidačního štěpení makromolekul řetězce. Při přítomnosti kyslíku navíc ještě výrobky hnědnou. [2]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

6 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

6.1 Přístrojové vybavení a pomůcky

- Analytické váhy lab. Sartorius (Německo)
- Analytické váhy Kern 770 (Německo)
- Laboratorní předvážky Sartorius (Německo)
- Automatické pipety, Nippipet (Německo)
- Sterilní špičky různých velikostí (Německo)
- Fluorescenční mikroskop BX53F (Japonsko)
- Analyzátor vlhkosti Ohaus MB25 (Švýcarsko)
- Běžné laboratorní sklo a vybavení
- Ionometr standardní Inolab pH/ION 735 (Česká republika)
- Magnetické míchadlo MM4 (Německo)
- Rentgenový difraktometr PANalytical X'Pert PRO (Nizozemí)
- Spektrometr Nicolet iS10 (USA)
- Hliníkové pánvičky (Švýcarsko)
- Diferenciální skenovací kalorimetr DSC1 (Švýcarsko)

6.2 Použitý materiál

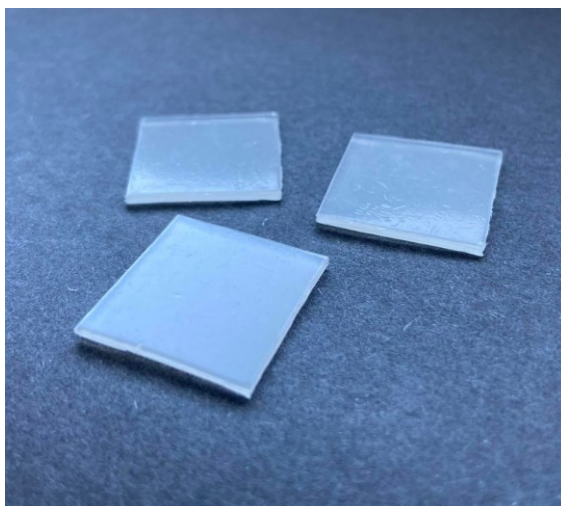
6.2.1 PB 0110M

Materiál použitý pro výrobu vzorků byl dodán společností LyondellBasell Industries (Nizozemí). Výrobce udává že se jedná o semikrystalický homopolymer, který se aplikuje v prostředí, kde je požadována odolnost proti vzniku trhlin, tečení a zvýšeným teplotám. Je vysoce snášenlivý s polypropylenem, díky podobné molekulové struktuře. Polypropylenu zlepšuje mechanické vlastnosti při zvýšených teplotách. Je méně snášenlivý ve směsích s polyethylenem, ale přesto snadno dispergovatelný. [24]

6.2.2 Příprava vzorků

Navážka pro tvorbu vzorků byla vypočítána podle rozměrů a tloušťky rámečku, který byl pro lisování použit. Rámeček měl rozměry 12,5 x 12,5 cm a tloušťku 1 mm. Vypočítaná hodnota navážky byla o 15 % navýšena z důvodu vyplnění formy. Následovně byl použitý materiál ve formě granulátu navážen na laboratorních vahách.

Lisování probíhalo na ručním lisu, který byl předem s lisovacími deskami vyhřát na teplotu 160 °C. Po vytemperování teploty byly vyhřáté lisovací desky vyjmuty z lisu a na spodní lisovací desku byla položena separační fólie spolu s rámečkem o rozměrech 12,5 x 12,5 cm o tloušťce 1 mm. Do rámečku byl nasypán předem navážený materiál ve formě granulátu. Na ten byla následovně znovu položena separační fólie spolu s horní lisovací deskou. Lisovací desky spolu s materiálem byly vloženy do vyhřátého lisu. Lisování probíhalo při teplotě 160 °C po dobu 5 minut, poté byly lisovací desky spolu s materiálem z lisu vyjmuty a vloženy do chladícího lisu, kde byly následně dolisovány a chlazeny po dobu 15 minut za standardních laboratorních podmínek (teplota 20 °C, standardní vlhkost, atmosférický tlak). Po ochlazení byly lisovací desky z lisu vyjmuty a z vylisované destičky byly odstraněny ochranné fólie a rámeček. Z vylisovaných destiček byly vystřiženy vzorky o rozměrech 20 x 20 mm a tloušťce 1 mm, které byly následovně použity pro další měření.



Obrázek 9 Vystřižené vzorky z vylisovaných destiček.

6.3 Biologický materiál

Jako biologický materiál byl použit zahradní kompost od firmy Agro CS (Česká republika). Výrobce uvádí, že se jedná o organické hnojivo, které obsahuje pouze přírodní látky vzniklé zkompostováním surovin rostlinné původu s přidavkem dolomitického vápence. Základní

fyzikální a chemické charakteristiky kompostu uvedené výrobcem jsou zapsány v Tabulce 3.

Dalším biologickým materiálem byla půda ze zahrady, která byla přeseta přes síto z důvodu odstranění větších kamínků a větviček.

Tabulka 3 Základní fyzikální a chemické charakteristiky kompostu (uvedeno výrobcem)

Vlastnost	Hodnota
pH	6,0 - 8,5
Spalitelné látky	min. 45%
Celkový dusík	min. 0,6%
Nerozložitelné příměsi	max. 2 %
Vlhkost	40 - 65 %

6.3.1 Stanovení fyzikálních charakteristik kompostu

Stanovení vlhkosti kompostu

Na stanovení vlhkosti kompostu byl použit Analyzátor vlhkosti Ohaus MB25 (Švýcarsko). Na hliníkovou misku, která byla vložena do analyzátoru vlhkosti, bylo naváženo cca 3 g kompostu. Kompost byl následovně vysoušen při teplotě 105 °C po dobu 20 – 30 minut do konstantní hmotnosti. Po vysušení byla hodnota odečtena z digitálního displeje přístroje. Vlhkost kompostu byla měřena vždy současně s odběrem vzorků z půdy, a to 1x za měsíc.

Sušina kompostu byla stanovena při zakládání půdního reaktoru a pak vždy v den odebrání vzorků, z toho důvodu, aby se zjistilo, jestli se sušina půdy s dobou skladování nemění, a taky pro zjištění, jestli má kompost vhodný obsah volné vody pro mikroorganismy. Hodnoty naměřených sušin jsou uvedeny v Tab. 4.

Tabulka 4 Hodnoty naměřené sušiny půdy.

	0. měsíc	1. měsíc	2. měsíc	3. měsíc	4. měsíc	5. měsíc	6. měsíc
Datum měření	25.10.2021	22.11.2021	20.12.2021	21.01.2022	24.02.2022	24.03.2022	20.04.2022
Sušina [%]	43,17	43,85	44,14	44,09	45,17	45,05	44,68

Tabulka ukazuje že se sušina zahradního kompostu výrazně neměnila s narůstající dobou skladování. Hodnoty sušiny se nachází v rozmezí 40 – 65 % což vyhovuje optimálním hodnotám a tím pádem je kompost vhodný pro provádění biodegradačních testů.

Stanovení pH kompostu

Na stanovení pH kompostu byla nejprve v kádince připravena suspenze půdního roztoku důkladným promícháním. Suspenze se skládala z 20 g kompostu a 50 ml destilované vody. Po promíchání se suspenze nechala odstát, aby došlo k usazení půdních částic. Následovně byla tekutina přelita do druhé kádinky přes filtrační papír. Získaný filtrát se vložil do pH metru Inolab pH/ION 735 (Česká republika) a za stálého míchání byla odečtena hodnota pH.

Hodnota pH byla stanovena pouze jednou, a to při zakládání půdního reaktoru dne 25.10.2021, kdy za stálého míchání při teplotě 24,2 °C byla naměřena hodnota pH 7,42. Naměřená hodnota pH je vhodná pro dobrý růst plísní.

6.4 Inertní materiál

Jako inertní materiál byl použit Agroperlit (dále jen perlit). Firma Perlit, spol. s.r.o (Česká republika) uvádí, že se jedná o tepelně zpracovanou vulkanickou horninu, která se používá jako příměs do substrátů pro jejich lepší provzdušnění, je chemicky stálá a neobsahuje žádné další živiny. Základní fyzikální a chemické charakteristiky perlitu uvedené výrobcem jsou zapsány v Tabulce 5.

Tabulka 5 Základní fyzikální a chemické charakteristiky perlitu (uvedeno výrobcem)

Vlastnost	Hodnota
pH	6,5 - 8,5
Obsah částic pod 0,3 mm	max. 15,0%
Obsah částic pod 1,0 mm	max. 25,0%
Obsah částic 1,0 až 4,0 mm	min. 65,0%
Sypká hmotnost	200 kg.m ⁻³
Vlhkost	max. 2,0 %

Předúprava perlitu

Všechn perlit byl promyt 3x vodou před zahájením pokusu z důvodu odstranění prachu a jiných hrubých nečistot.

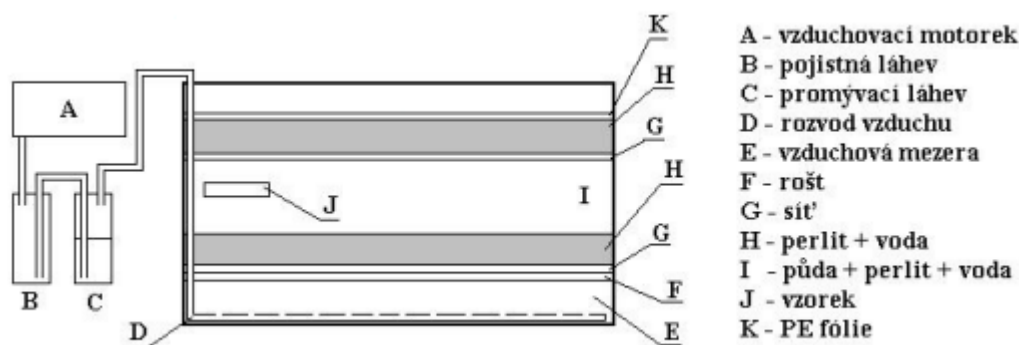
6.5 Biodegradace – Zkouška zahrabávání půdy

Na biodegradční testy byl využit tzv. půdní reaktor navržený Rizzarellim [25], který se skládá z několika vrstev. Spodní vrstva je tvořena vzduchovou mezerou (na Obrázku č.11 značena písmenem E), ve které byla na spodní straně přilepena pomocí lepící pásky soustava

skleněných trubiček pro snadný rozvod vzduchu (D). Další vrstvu tvořil rošt (F), který sloužil jako podpůrný systém horních sypkých vrstev. Na rošt byla následovně položena síť (nastříhaná záclona) (G), která sloužila k zachycení horních sypkých vrstev před propadáváním do vrstev spodních. Popsané vrstvy společně tvořily „dno“ půdního reaktoru, na které se pokládaly sypké vrstvy složené z půdy, destilované vody a perlitu. Spodní sypkou vrstvou tvořil perlit s destilovanou vodou (H). Perlit sloužil k udržování vlhkosti a lepšímu provzdušnění půdy. Následující vrstva byla složena ze směsi půdy, destilované vody a perlitu (I). Na tuto vrstvu byla položena síť (G). Poslední sypká vrstva byla tvořena perlitem a destilovanou vodou (H). Na poslední vrstvu byla použita PE fólie, která složila k zabránění odpařování vody ven z půdního reaktoru.

Pro snadný rozvod vzduchu skrz soustavu skleněných trubiček sloužil vzduchový motorek (A). Vzduch byl vháněn do půdního reaktoru přes laboratorní promývačku kde se zvlhčil (B) a (C). Půda byla pravidelně provzdušňována ve dvouhodinových intervalech po patnácti minutách. Horní sypká vrstva byla každý týden vždy 1x zvlhčována destilovanou vodou pomocí rozprašovače.

Do střední sypké vrstvy složené ze směsi půdy, perlitu a destilované vody (I) byly vertikálně uloženy vzorky PB 0110M (J) zhruba 4 cm od okraje horní a dolní sypké vrstvy a cca 5 cm od sebe. Sada tří vzorků byla vždy po měsíci z půdy odebrána a následovně podrobena zvoleným analýzám.



Obrázek 10 Schématické zobrazení jednotlivých vrstev půdního reaktoru. [26]

6.5.1 Složení vrstev reaktoru

Na horní a spodní sypkou vrstvu tvořenou perlitem (H), bylo naváženo 650 g perlitu, pro každou vrstvu, který byl následovně smíchán s destilovanou vodou v poměru perlit:voda 1:2 → 650 g perlitu = 1,3 l vody. Střední vrstva byla složena z 8 kg půdy, 650 g zvlhčeného

perlitu a 0,650 l destilované vody. Půda byla tvořena směsí zahradního kompostu od firmy Agro CS a přírodní půdy ze zahrady v poměru 1:1.

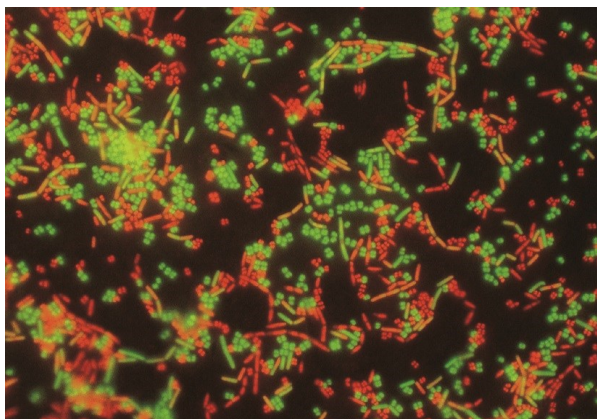
6.6 Metody měření vzorků

6.6.1 Fluorescenční mikroskopie

Rozpoznání živých a mrtvých buněk bylo provedeno na Fluorescenčním mikroskopu BX53F (Japonsko). Buňky byly detekovány pomocí laboratorního kitu: LIVE/DEAD BacLight Bacterial Viability Kit od firmy Thermo Fisher Scientific (USA). Laboratorní kit obsahuje barvivo Propidium Jodid, které prochází jen poničenými membránami buňky (mikroorganismy lze vidět pod příslušným filtrem zbarvené červeně), a barvivo SYTO® 9, které vstupuje do buňky poškozenými i nepoškozenými membránami (mikroorganismy lze vidět pod příslušným filtrem zbarvené zeleně). Barviva patří mezi fluorochromy, které se vážou na buněčné struktury, v tomto případě na DNA. Fluorochromy jsou látky, které jsou schopny vyzářit světlo zpátky, kterým byly dříve ozářeny.

Na přípravu roztoku byl do prázdné zkumavky odměřen pomocí automatické pipety 1 ml destilované vody, do kterého bylo následovně přimícháno 1,5 µl každého barviva. Zkumavka byla poté uzavřena a důkladně protřepána, aby došlo ke smíchání destilované vody s barvivem. Po promíchání byl roztok nanesen na zkoumaný vzorek, který byl položený na podložní sklíčko. Roztok se nechal působit na vzorku cca 30 sekund, poté byl odsát. Ke vzorku se přidala destilovaná voda a vše bylo přiklopeno krycím sklíčkem. Připravený vzorek byl umístěn pod fluorescenční mikroskop, kde byl pozorován při standardní laboratorní teplotě, vlhkosti a tlaku.

Fluorescenční mikroskopii byl zkoumán vždy jeden vzorek každý měsíc, který byl následovně focen pomocí fotoaparátu Olympus DP73 (Japonsko), který je přímo součástí Fluorescenčního mikroskopu BX53F (Japonsko).



Obrázek 11 Mikroskopický snímek bakterií po použití kitu LIVE/DEAD BacLight. [27]
(Zeleně zbarvené bakterie jsou živé a červeně zbarvené bakterie jsou mrtvé)

6.6.2 RTG – Rentgenová difrakce

Rentgenová difraktometrie patří mezi analytickou metodu, která slouží k určování struktury krystalických látek. Při průchodu rentgenového záření látkou dochází k pružnému ohybu (difrakci) paprsků. Intenzita a směr těchto difraktujících paprsků se odvíjí od vnitřní struktury měřeného vzorku. Na základě změření směru a intenzit difraktovaných paprsků se vytvoří trojrozměrný obraz hustoty elektronů v krystalu, podle kterého lze určit polohy atomů v krystalu, chemické vazby mezi jednotlivými atomy a úhly v krystalové mřížce. [28]

Pro měření vzorků byl použit rentgenový difraktometr PANalytical X'Pert PRO (Nizozemí). Jedná se o typ difraktometru, který patří mezi metody difrakčních analýz a pracuje v režimu širokých úhlů $2\Theta > 5^\circ$. Přístroj byl vybaven CuK_α a niklovým filtrem.

Hodnota krystalinity (K) byla vypočítána z poměru celkové intenzity krystalové difrakce k celkovému rozptylu včetně amorfního pozadí. Podíly krystalické fáze I a fáze II byly stanoveny při porovnání vrcholů krystalických oblastí iPB-1, pro fázi I (roviny 110, 300, 220, 211) a pro fázi II (roviny 200, 220, 213). Výsledné množství krystalinity a podíly jednotlivých fází byly stanoveny 5 dní po tavení vzorků. Poločas fázové transformace (τ) udává čas, kdy je množství fáze I [%] rovno množství netransformované fáze II [%]. Indukční perioda (IP), kterou se vyznačují vzorky s typem M fázového přechodu $\text{II} \rightarrow \text{I}$, je doba, během které ještě neproběhl transformační proces, popřípadě probíhal velmi pomalu. Délka indukční periody je určena jako čas od roztavení vzorků do té doby, kdy dojde k výraznému růstu krystalické fáze I a krystalinity, přičemž je třeba brát v potaz, že měření probíhalo každých 24 hodin. [29]

Nejprve byly vzorky PB 0110M charakterizovány po vyjmutí z půdního reaktoru. Vzorky byly po odběru z půdy uloženy v zásuvce ve tmě při standardní pokojové teplotě a byly měřeny společně v jeden den. Měření probíhalo v průchodovém a odrazovém režimu v rozsahu $5 - 30^\circ 2\Theta$ při pokojové teplotě, standardním tlaku a vlhkosti. Následně byly porovnány s naměřenými hodnotami referenčního vzorku. (viz Tabulka 6 a Tabulka 7). Po analýze následovalo vyhodnocení vlivu biodegradace na fázový přechod II \rightarrow I iPB-1. Pro tyto účely byly vzorky PB 0110M roztaveny na ručním lise při teplotě 160°C po dobu 5 minut a následně byly měřeny na RTG každý 24 hodin po dobu 5 dní. Měření bylo provedeno v průchodovém režimu v rozsahu $5 - 30^\circ 2\Theta$ při pokojové teplotě, standardním tlaku a vlhkosti. Naměřené a zpracované hodnoty byly zapsány do tabulky a porovnány referenčním vzorkem. (viz Tabulka 8)

6.6.3 FTIR – Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací

Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací patří mezi spektroskopickou metodu měření.

Metoda je založena na absorpci infračerveného záření při průchodu měřeným vzorkem, při které proběhnou změny rotačně vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly. Výsledné infračervené spektrum je závislostí energie vyjádřené v procentech transmitance (udává množství elektromagnetického záření o určité vlnové délce, které prošlo vzorkem) nebo jednotkách absorbance (udává množství světla, které bylo pohlceno vzorkem) na vlnové délce dopadajícího záření. [30]

Pro měření vzorků byla využita metoda zeslabené totální reflexe – ATR (Attenuated Total Reflectance). Metoda ATR se volí při pozorování povrchu studeného materiálu. Podstatou metody je totální vnitřní reflexe infračerveného záření při průchodu krystalem o velkém indexu lomu. Ve vzorku, který je v těsném kontaktu s měřicím ATR krystalem, vzniká při totálním odrazu na rozhraní opticky hustšího prostředí (ATR hranol) s prostředím opticky řidším (měřený vzorek) zeslabující se absorpční vlna, která klesá exponenciálně se vzdáleností od rozhraní (řádově v μm). [31]

Vzorek, který byl metodou FTIR měřen byl nejprve po vyjmutí z půdního rektoru opláchnut destilovanou vodou, následovně byl vysušen. Přípravený vzorek byl umístěn na pracovní stůl spektrometru Nicolet iS10 od firmy Thermo Fisher Scientific (USA), a byl přitlačen krystalem. Pro následnou analýzu vzorku byla použita metoda měření ATR s počtem skenů 64 a rozlišením 2.

6.6.4 DSC – Diferenciální skenovací kalorimetrie

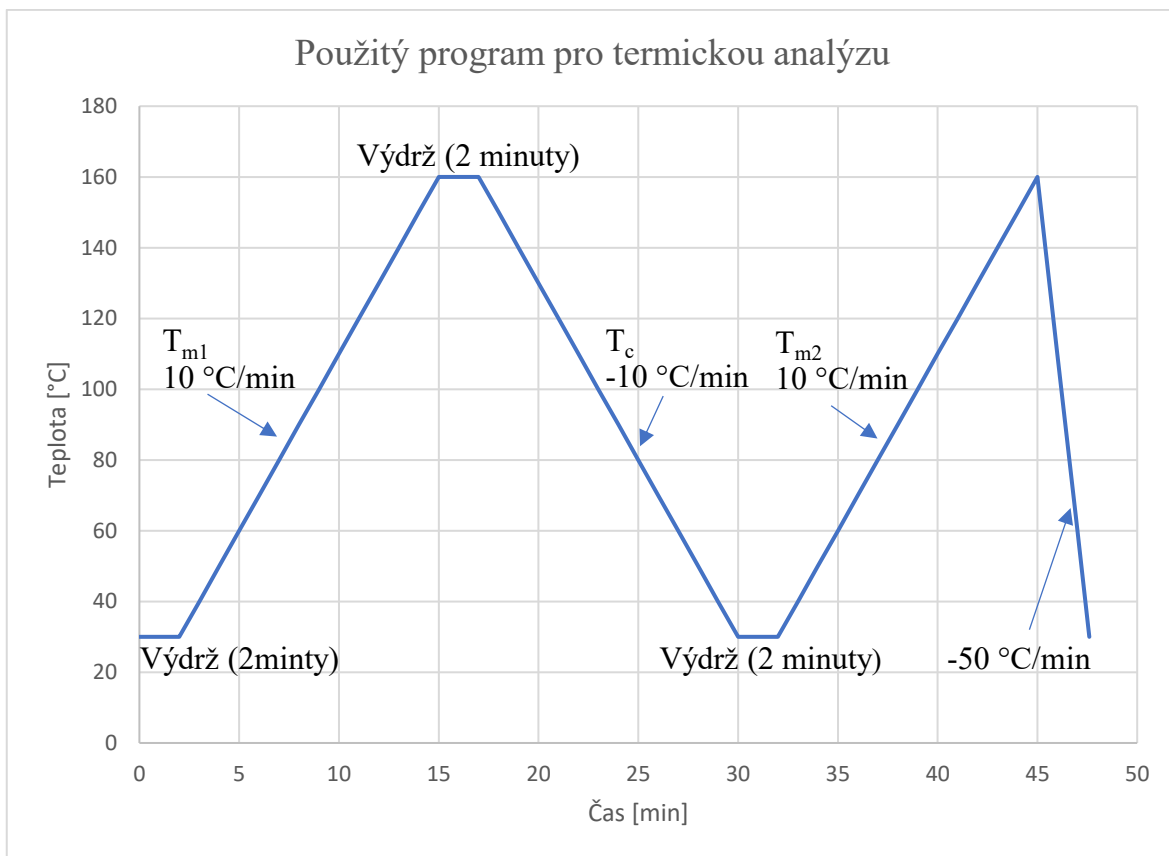
Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) je metoda, při které se zkoumají tepelné vlastnosti materiálu. Metoda DSC se používá k určování teploty tání (T_m), teploty skelného přechodu (T_g) a teploty krystalizace (T_c) různých druhů materiálu.

Princip metody spočívá v konstantní rychlosti ohřívání a chlazení dvou nádob, jedna nádoba obsahuje měřený vzorek a druhá nádoba je prázdná (referenční). Řídící jednotka (počítač) zajišťuje konstantní rychlost ohřevu obou nádob po celou dobu měření. Tepelný tok do jednotlivých nádob bude různý, protože je jedna nádoba prázdná a druhá obsahuje měřený vzorek. Metodou DSC se tedy měří rozdíl tepelných toků Φ do jednotlivých nádob. [32]

Příprava vzorků pro DSC analýzu probíhala následovně: Použitý materiál byl navážen pomocí analytické váhy Kern 770 (Německo) do 40 μ l hliníkových pánviček, hodnoty navážek se pohybovaly okolo 6 mg. Po navážení byla pánvička pomocí pinzety vyjmuta z prostoru váhy a vložena do lisu, kde na ni byla položena horní část pánvičky (víčko). Pomocí lisu došlo ke slisování horní a dolní části.

Pro měření byl využit diferenciální skenovací kalorimetr DSC1 od značky Mettler Toledo (Švýcarsko), který je vybaven automatickým podávacím robotem s kapacitou na zpracování až 34 vzorků. Měření probíhalo v dusíkové atmosféře, dusík byl též používán jako chladicí médium.

Před začátkem měření se musel zvolit teplotní program pro termickou analýzu, který určuje, jak se má měnit teplota měřeného vzorku v závislosti na čase. Použitý program nejprve vzorek zahřál na počáteční teplotu 30 °C, na této teplotě byl udržován 2 minuty, poté zahříván z teploty 30 °C na teplotu 160 °C rychlostí 10 °C za minutu. Na této teplotě byl vzorek udržován po dobu 2 minut, následovně byl ochlazen stejnou rychlostí na teplotu 30 °C. Po opětovném udržování teploty (2 minuty) byl vzorek znovu zahřát stejně jako v první části programu. Po zahřátí byl vzorek rychle ochlazen na počáteční teplotu 30 °C. Doba měření jednoho vzorku byla přibližně 47,6 minut. Teplotní program pro termickou analýzu je zobrazen na Obrázku 13.



Obrázek 12 Graf teplotního programu pro termickou analýzu.

Všechny vzorky byly měřeny zároveň a to v den odběru poslední sady vzorků z půdy (20.4.2022), ostatní vzorky, které byly odebrány z půdy již dříve, byly po celou dobu uloženy v zásuvce ve tmě při standardní pokojové teplotě.

Naměřená data byla dále zpracována v softwaru STARe Evaluation Software (Mettler Toledo, Švýcarsko).

7 VÝSLEDKY ANALÝZ

7.1 Výsledky biodegradace

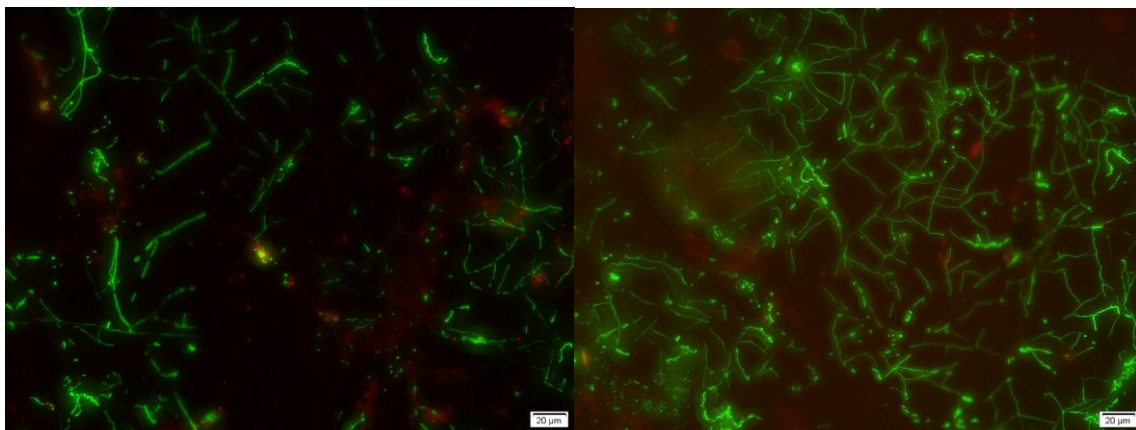
7.1.1 Vizuální zhodnocení vzorků PB 110M po biodegradaci

Se vzorky se po vyjmutí z půdního reaktoru velmi snadno manipulovalo, protože v průběhu šesti měsíců nedošlo k žádné fragmentaci a vzorky měly tím pádem obdobný tvar jako při jejich zahrabání. Vzorky PB 0110M po půl roce nevykazovaly žádné vizuální změny, nedošlo ke změně barvy a nevyskytly se žádné trhlinky nebo díry způsobené mikroorganismy proto lze říct, že použitý materiál je z tak krátkodobého hlediska vůči biologickým činitelům stabilní a nepodléhá biodegradaci.

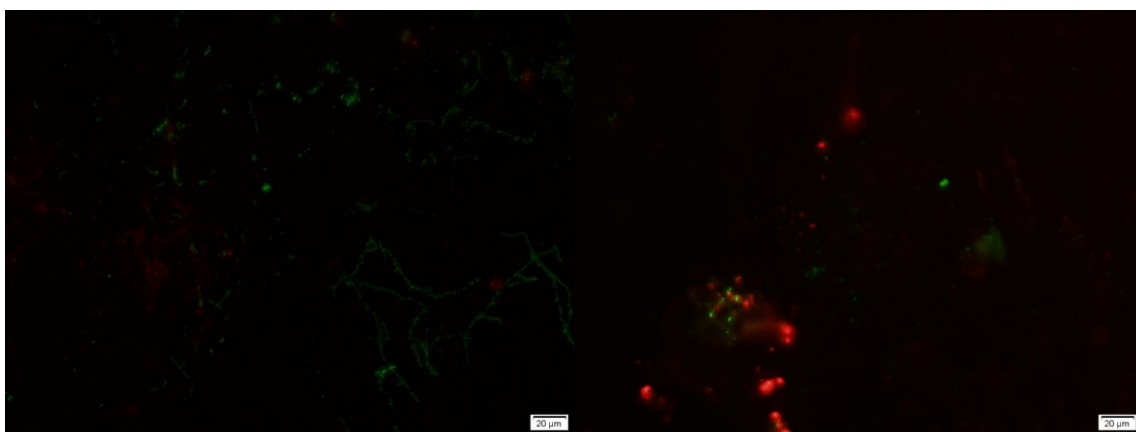
7.1.2 Výsledky fluorescenční mikroskopie

Pro stanovení osídlení povrchu vzorků mikroorganismy byl využit fluorescenční mikroskop typu BX53F (Japonsko) .

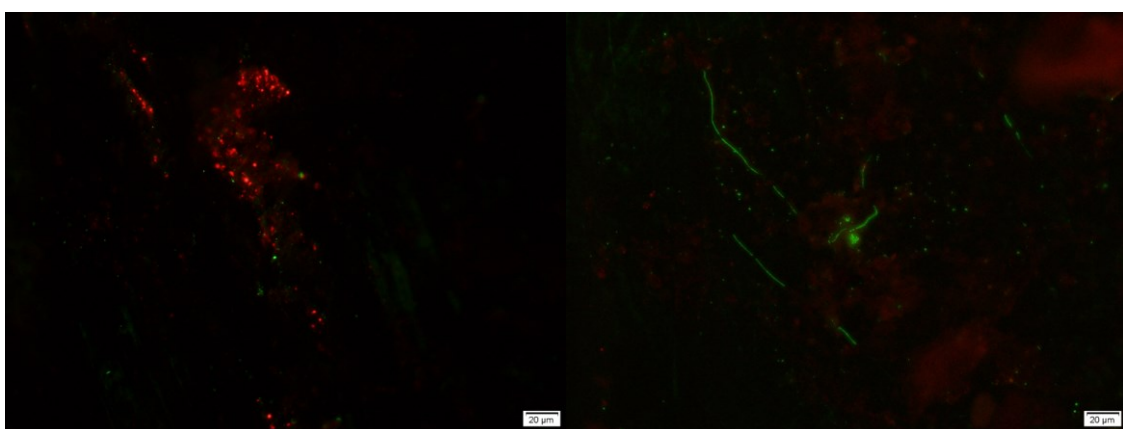
Povrch vzorků nebyl po celou dobu měření pokryt biofilmem, vyskytovaly se pouze jednotlivé bakteriální kolonie. Po prvním měsíci měření byl na povrchu vzorku pozorován největší výskyt mikroorganismů za celou dobu měření. Živé buňky (zobrazené zelenou barvou) tvořily dlouhé rozvětvené řetízky. Mrtvých buněk (zobrazené červenou barvou) bylo velmi málo. Po druhém měsíci měření počet živých buněk proti prvnímu měsíci klesnul (buňky stále na některých místech tvořily rozvětvené řetízky) a zvětšil se počet buněk mrtvých. Po třetím měsíci v porovnání s předchozími měsíci množství živých buněk, které lze stále najít na některých místech v podobě řetízků, výrazně pokleslo a převládaly buňky mrtvé. Po čtvrtém, pátém a šestém měsíci byla přítomnost mikroorganismů velmi podobná, a také nejmenší od začátku měření. Živé buňky se již nenacházely v podobě řetízků, ale tvořily pouze jednotlivé body na povrchu vzorku. Mrtvé buňky byly v podobném množství jako živé. Zelené a červené skvrny, které se zobrazují na snímcích, byly způsobeny autofluorescencí vzorku.



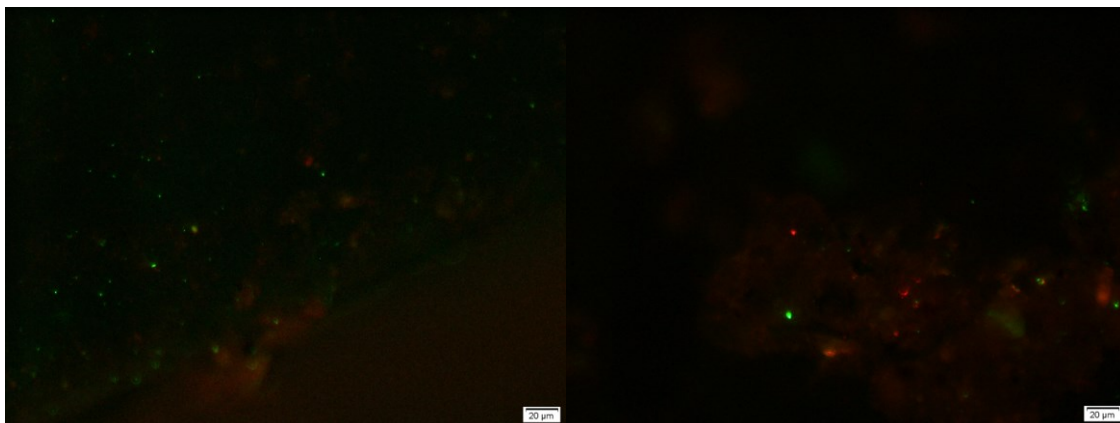
Obrázek 13 Snímky vzorku na fluorescenčním mikroskopu po 1. měsíci od zahrabání.
(Zvětšeno 20x)



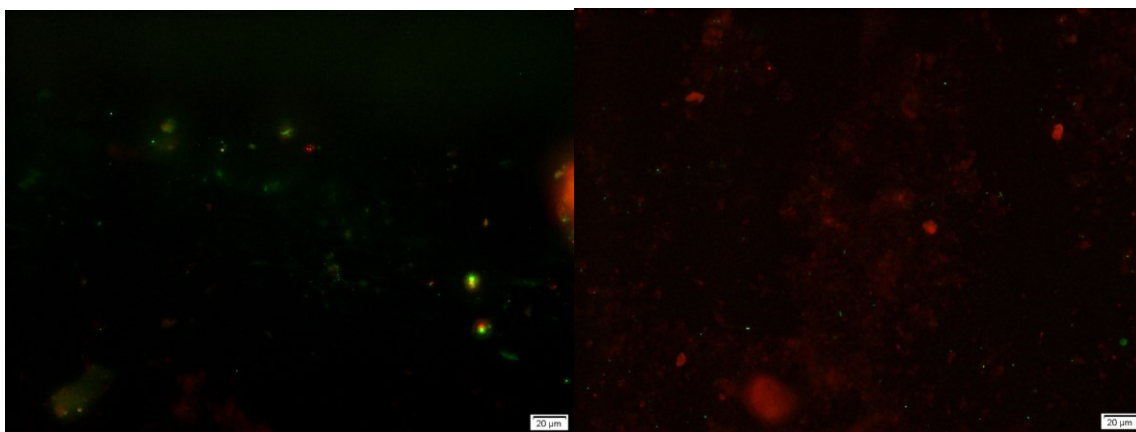
Obrázek 14 Snímky vzorku na fluorescenčním mikroskopu po 2. měsíci od zahrabání.
(Zvětšeno 20x)



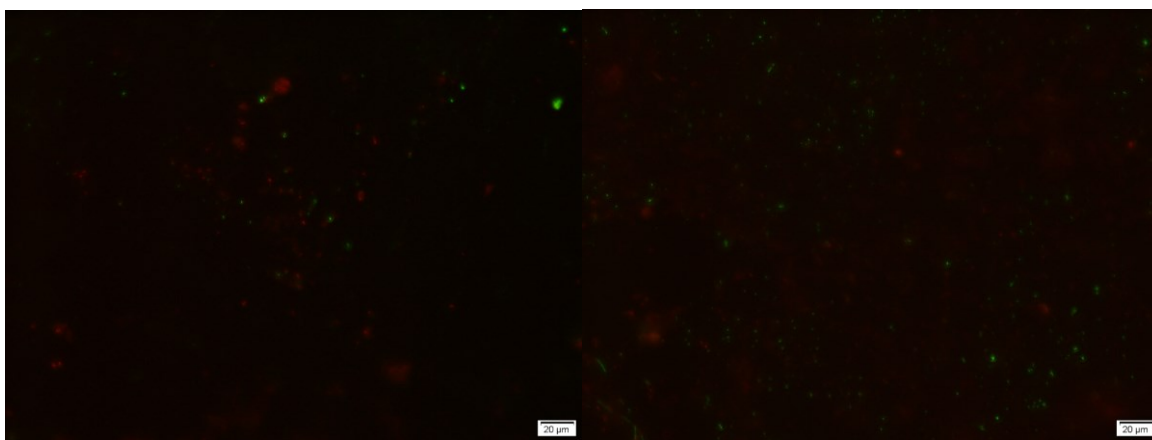
Obrázek 15 Snímky vzorku na fluorescenčním mikroskopu po 3. měsíci od zahrabání.
(Zvětšeno 20x)



Obrázek 16 Snímky vzorku na fluorescenčním mikroskopu po 4. měsíci od zahrabání.
(Zvětšeno 20x)

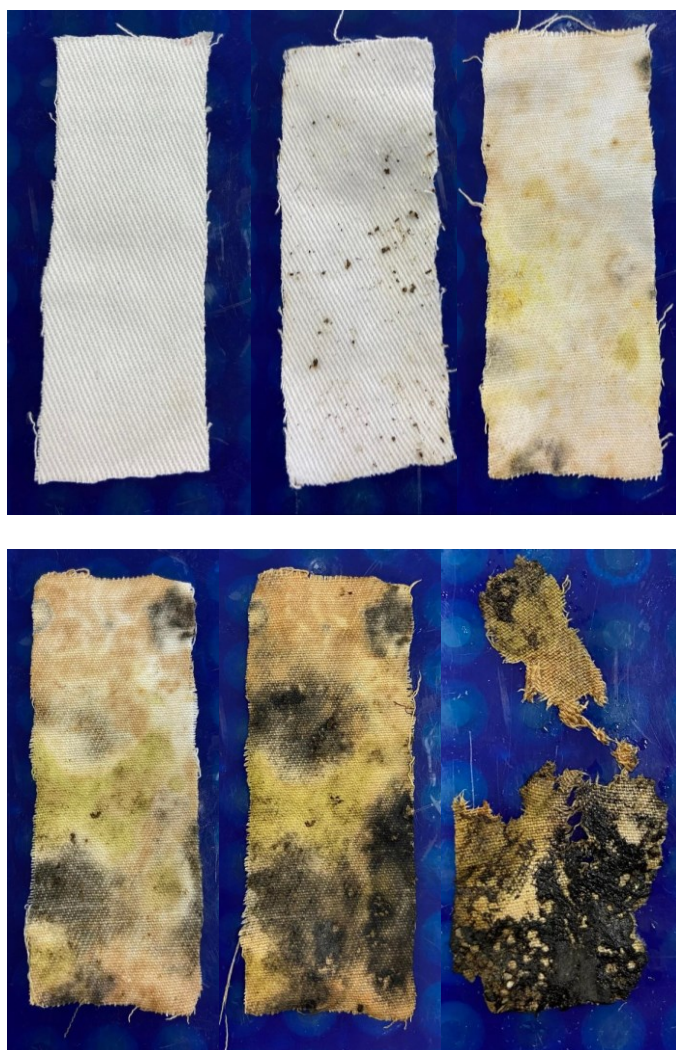


Obrázek 17 Snímky vzorku na fluorescenčním mikroskopu po 5. měsíci od zahrabání.
(Zvětšeno 20x)



Obrázek 18 Snímky vzorku na fluorescenčním mikroskopu po 6. měsíci od zahrabání.
(Zvětšeno 20x)

Když byl po čtvrtém a pátém měsíci měření výskyt mikroorganismů v porovnání s předchozími měsíci výrazně menší, byla tu otázka, jestli se bakterie v půdě stále nacházejí. Pro zjištění byl v den pátého odběru vzorků do půdy zahrabán ústrižek bavlny podle normy ČSN EN ISO 11721-1, který byl po dobu 48 dní vystaven stejným podmínkám jako pozorované vzorky. Protože je bavlna přírodní materiál, dá se předpokládat, že se bude rozkládat mnohem rychleji než zkoumaný materiál PB 0110M. Bavlna byla v průběhu pozorování několikrát vyjmuta z půdy a opatrně omyta destilovanou vodou a následně vyfocena pro porovnání povrchových změn. Průběh povrchových změn bavlny je zobrazen na Obrázku 20.



Obrázek 19 Snímky bavlny po 0, 4, 12, 20, 26 a 48 dnech od zahrabání do půdy.

V den zahrabání (24.3.2022) byla bavlna suchá a čistá, bez viditelných skvrn. Po čtyřech dnech nebyly na bavlně pozorovány žádné vizuální změny. Po dvanácti dnech se již začaly na bavlně vyskytovat na některých místech nažloutlé a černé skvrny (plísňe). Po dvaceti

dnech se barevné skvrny výrazně rozrostly a pokryly téměř celý povrch bavlny. Po dvaceti šesti dnech byla bavlna kompletně pokryta plísní. Po čtyřiceti osmi dnech již nebyla bavlna v kompletní stavu, ale stále šla v půdě nalézt v podobě menší fragmentů. Pokud by se bavlna nechala v půdě delší dobu, došlo by pravděpodobně ke kompletnímu rozkladu. Díky tomuto pozorování bylo potvrzeno že se v půdě i po šesti měsících stále nacházejí mikroorganismy a půdní reaktor má tím pádem vhodné podmínky pro biodegradční testy.

7.2 Výsledky rentgenové analýzy

7.2.1 Charakteristika vzorků po biodegradaci

Pro srovnání vlivu půdního prostředí na vzorky PB 0110M byl nejprve změřen vzorek referenční, se kterým se porovnávaly jednotlivé naměřené hodnoty. Vzorky byly měřeny v odrazovém a průchodovém režimu.

a) Odrazový režim

Tabulka 6 Naměřené hodnoty vzorků PB 0110M v odrazovém režimu.

PB 0110M	Amorfní fáze [%]	K [%]	X _I [%]	X _{II} [%]
Referenční vzorek	39,5	60,4	56,0	4,3
1. měsíc v půdě	39,5	60,4	57,7	2,6
2. měsíc v půdě	31,3	68,6	67,7	0,8
3. měsíc v půdě	34,9	65,0	61,0	3,9
4. měsíc v půdě	40,9	59,0	55,8	3,1
5. měsíc v půdě	41,1	58,8	55,4	3,4
6. měsíc v půdě	42,2	57,7	55,3	3,4

Vzorek uložený v půdě jeden měsíc nevykazoval změnu podílu amorfní fáze v porovnání s referenčním vzorkem, jehož hodnota byla 39,5 %. U vzorku uloženého v půdě dva měsíce byl pozorován největší pokles podílu amorfní fáze (na 31,3 %) v porovnání s ostatními analyzovanými vzorky. U vzorku uloženého v půdě tři měsíce došlo taktéž k poklesu podílu amorfní fáze v porovnání s referenční hodnotou. U vzorku uloženého v půdě čtyři měsíce byl pozorován nárůst podílu amorfní fáze o 1,4 % ve srovnání s referenčním vzorkem. Vzorky uložené v půdě pět a šest měsíců rovněž vykazovaly nárůst podílu amorfní fáze.

Vzorek uložený v půdě jeden měsíc nevykazoval žádnou změnu podílu krystalinity v porovnání s referenčním vzorkem, jehož hodnota byla 60,4 %. U vzorku uloženého v půdě dva měsíce byl pozorován největší nárůst podílu krystalinity (na 68,6 %) v porovnání s ostatními analyzovanými vzorky. U vzorku uloženého v půdě tři měsíce došlo k nárůstu

podílu krystalinity (65 %) v porovnání s referenční hodnotou (60,4 %). U vzorku uloženého v půdě čtyři měsíce byl pozorován pokles podílu krystalinity na 59 % ve srovnání s referenčním vzorkem, jehož hodnota podílu krystalinity byla 60,4 %. Vzorky uložené v půdě pět a šest měsíců rovněž vykazovaly pokles podílu krystalinity.

U vzorku uloženého v půdě po dobu jednoho měsíce došlo k menšímu nárůstu podílu fáze I (57,7 %) v porovnání s referenčním vzorkem, který měl hodnotu podílu fáze I 56 %. Vzorek uložený v půdě dva měsíce vykazoval největší nárůst podílu fáze I (67,7 %) v porovnání s ostatními analyzovanými vzorky. U vzorku uloženého v půdě tři měsíce byl rovněž pozorován nárůst podílu fáze I na 61 % v porovnání s referenční hodnotou 56 %. Vzorky po čtvrtém, pátém a šestém měsíci vykazovaly pokles podílu fáze I. Nejmenší hodnotu vykazoval vzorek po šestém měsíci (55,3 %) ve srovnání s referenčním vzorkem.

U vzorků uložených v půdě po dobu všech měsíců byla naměřena menší hodnota podílu fáze II v porovnání s referenční hodnotou, která byla 4,3 %. Nejnižší hodnota podílu fáze II (0,8 %) byla pozorována u vzorku uloženého v půdě dva měsíce. Vzorky uložené v půdě pět a šest měsíců vykazovaly stejnou hodnotu podílu fáze II.

b) Průchodový režim

Tabulka 7 Naměřené hodnoty vzorků PB 0110M v průchodovém režimu.

PB 0110M	Amorfní fáze [%]	K [%]	X _I [%]	X _{II} [%]
Referenční vzorek	32,4	67,5	59,2	8,2
1. měsíc v půdě	30,6	69,3	63,1	6,1
2. měsíc v půdě	33,3	66,6	58,7	7,9
3. měsíc v půdě	32,2	67,7	60,6	7,1
4. měsíc v půdě	32,2	67,7	59,2	8,4
5. měsíc v půdě	30,9	69,0	61,4	7,5
6. měsíc v půdě	31,4	68,5	60,3	8,1

U vzorku uloženého v půdě jeden měsíc byl pozorován v největší pokles podílu amorfní fáze hodnota dosahovala 30,6 % v porovnání s referenční hodnotou, která byla 32,4 %. Naopak vzorek uložený v půdě dva měsíce dosáhl největší hodnoty podílu amorfní fáze (33,3 %) v porovnání s ostatními naměřenými hodnotami. Vzorky po třetím a čtvrtém měsíci dosahovaly stejné hodnoty podílu amorfní fáze (32,2 %), které byly o trochu nižší ve srovnání s referenční hodnotou (32,4 %). Vzorky po pátém a šestém měsíci rovněž dosahovaly nižší hodnoty podílu amorfní fáze.

U vzorku uloženého v půdě jeden měsíc byl pozorován v největší nárůst podílu krystalinity (69,3 %) v porovnání s referenčním vzorkem, který měl hodnotu 67,5 %. Vzorek uložený v půdě dva měsíce dosáhl nejnižší hodnoty podílu krystalinity (66,6 %) v porovnání s ostatními naměřenými hodnotami. Vzorky po třetím a čtvrtém měsíci dosahovaly stejné hodnoty podílu krystalinity (67,7 %), které byly o trochu vyšší ve srovnání s referenční hodnotou (67,5 %). Vzorky po pátém a šestém měsíci rovněž dosahovaly nižší hodnoty podílu krystalinity.

U vzorku uloženého v půdě po dobu jednoho měsíce došlo k největšímu nárůstu podílu fáze I (63,1 %) v porovnání s referenčním vzorkem, který měl hodnotu podílu fáze I 59,2 %. Vzorek uložený v půdě dva měsíce vykazoval nejnižší nárůst podílu fáze I (58,7 %) v porovnání s ostatními analyzovanými vzorky. U vzorku uloženého v půdě tři měsíce byl rovněž pozorován menší nárůst podílu fáze I na 60,6 % v porovnání s referenční hodnotou 59,2 %. Vzorek uložený v půdě čtyři měsíce dosáhl stejné hodnoty podílu fáze I (59,2 %) jako referenční vzorek. Vzorky po pátém a šestém měsíci dosahovaly vyšších hodnot podílu fáze I ve srovnání s referenční hodnotou.

Téměř u většiny vzorků byl pozorován pokles podílu fáze II v porovnání s referenční hodnotou (8,2 %) Nejmenší hodnotu dosáhl vzorek uložený v půdě jeden měsíc (6,1 %). Vzorek uložený v půdě čtyři měsíce vykazoval menší nárůst podílu fáze II, která byla 8,4 % v porovnání s referenční vzorkem, jehož hodnota byla 8,2 %.

7.2.2 Vliv biodegradace na fázový přechod II → I iBP-1

Pro analýzu vlivu biodegradace na fázový přechod II → I byly vzorky roztaveny a srovnány s referenčním vzorkem PB 0110M, který nebyl vystaven půdním podmínkám. Výsledné hodnoty RTG analýzy jsou shrnuty v Tabulce 8.

Tabulka 8 Vzorky PB 0110M s rozdílným časem uložení v půdě.

PB 0110M	Po roztavení			Fázový přechod			5 dní po roztavení		
	X _I [%]	X _{II} [%]	Amorfnní fáze [%]	r [h]	Typ transformace	IP [h]	X _I [%]	X _{II} [%]	K [%]
Referenční vzorek	0	53,1	46,8	66,5	M	24,6	44,9	26,5	71,4
1. měsíc v půdě	0	55,1	44,8	71,0	M	24,9	44,6	27,5	72,2
2. měsíc v půdě	0	57,1	42,8	70,5	M	24,8	41,6	27,1	68,7
3. měsíc v půdě	0	56,4	43,5	66	M	24,6	42,7	21,8	64,6
4. měsíc v půdě	0	54,8	45,1	60,5	M	24,5	54,7	24,9	79,6
5. měsíc v půdě	0,9	55,2	43,7	67,0	M	24,1	49,3	28,9	78,2
6. měsíc v půdě	1,3	56,5	42,1	68,0	M	23,8	47,6	29,4	77,1

U vzorku uloženého v půdě po dobu jednoho měsíce došlo k největšímu prodloužení poločasu fázové transformace (τ) na 71 hodin oproti referenčnímu vzorku, jehož poločas fázové transformace II \rightarrow I byl 66,5 hodiny. Vzorek uložený v půdě po dobu dvou měsíců rovněž prodloužil poločas fázové transformace II \rightarrow I oproti referenčnímu vzorku. Vzorek uložený v půdě tři měsíce snížil poločas fázové transformace o II \rightarrow I půl hodiny na 66 hodin v porovnání se vzorkem referenčním. U vzorku uloženého v půdě čtyři měsíce došlo k nejvýraznějšímu zrychlení poločasu fázové transformace II \rightarrow I a to na 60,5 hodiny při porovnání se vzorkem referenčním, který měl poločas fázové transformace II \rightarrow I 66,5 hodiny. Vzorek uložený v půdě pět měsíců navýšil poločas fázové transformace II \rightarrow I na 67 hodin a vzorek uložený v půdě po dobu šesti měsíců rovněž prodloužil poločas fázové transformace II \rightarrow I na 68 hodin v porovnání se vzorkem referenčním.

Vzorky s přibývajícím časem uložení v půdě vykazovaly stejný typ transformace M, který byl stanoven i u vzorku referenčního.

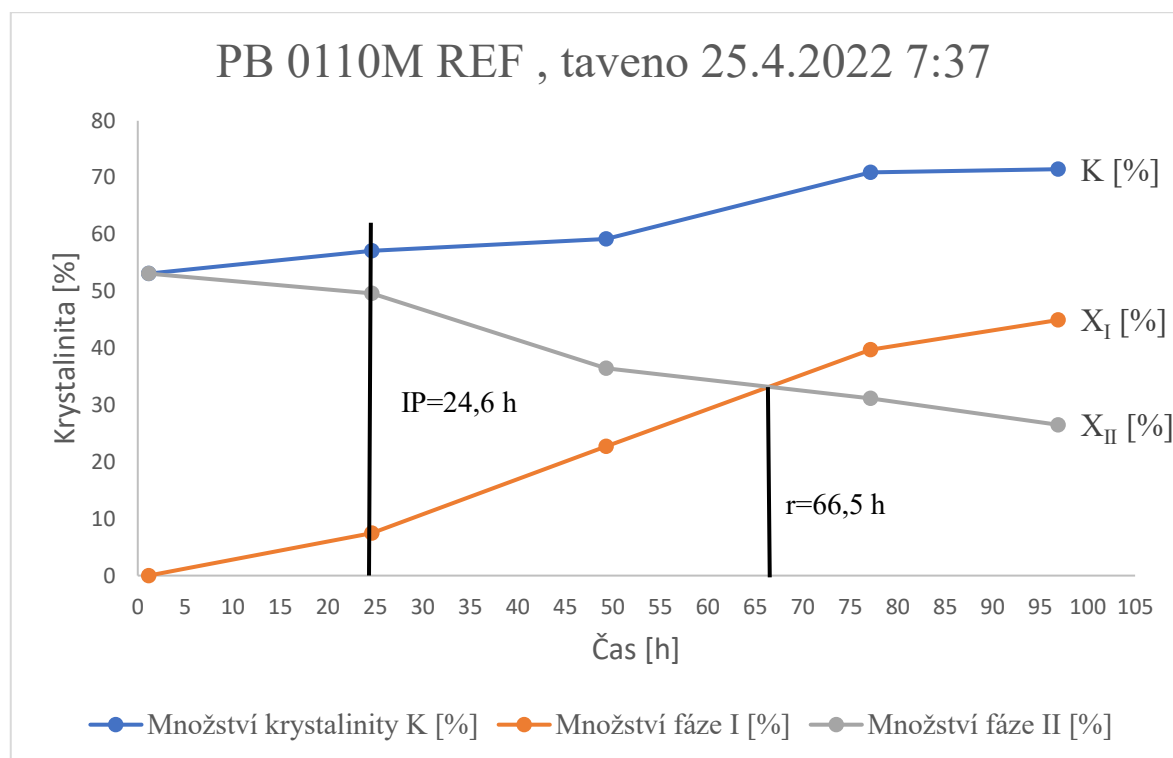
Indukční perioda (IP) byla u vzorků uložených v půdě po dobu jednoho a dvou měsíců vyšší, než u vzorku referenčního. Vzorek uložený v půdě tři měsíce měl stejnou indukční periodu jako vzorek referenční a to 24,6 hodiny. Vzorky uložené v půdě po dobu pěti a šesti měsíců vykazovaly nižší hodnoty indukční periody v porovnání se vzorkem referenčním. Nejnižší hodnoty indukční periody dosáhl vzorek uložený v půdě šest měsíců a to 23,1 hodiny. Při porovnání čtvrtého, pátého a šestého měsíce bylo pozorováno, že indukční perioda s dobou uložení vzorků v půdě pomalu klesá.

Výsledný podíl fáze I po 5 dnech od roztavení byl u vzorků uložených v půdě po dobu jednoho, dvou a třech měsíců nižší než u vzorku referenčního, který měl podíl fáze I 44,9 %. Nejnižší hodnota podílu fáze I, konkrétně 41,6 %, byla naměřena u vzorku uloženého v půdě po dobu dvou měsíců. Naopak nejvyšší hodnoty podílu fáze I dosáhl vzorek uložený v půdě čtyři měsíce, hodnota dosahovala 54,7 %. Vzorky uložené v půdě po dobu pěti a šesti měsíců dosáhly vyšší hodnoty podílu fáze I v porovnání s referenčním vzorkem.

Nejmenší hodnoty podílu fáze II po 5 dnech od roztavení dosáhl vzorek uložený v půdě tři měsíce, 21,8 % a vzorek uložený v půdě čtyři měsíce 24,9 % v porovnání se vzorkem referenčním jehož hodnota podílu fáze II byla 26,5 %. Naopak ostatní vzorky uložené v půdě dosáhly vyšší hodnoty podílu fáze II než vzorek referenční. Nejvyšší hodnotu měl vzorek uložený v půdě po dobu šesti měsíců a to 29,4 %.

Hodnota výsledné krystalinity (K) po 5 dnech od roztavení byla u většího množství vzorků vyšší v porovnání s referenčním vzorkem jehož krystalinita byla 71,4 %. Nejvyšší hodnoty výsledné krystalinity konkrétně 79,6 % dosáhl vzorek uložený v půdě čtyři měsíce. Nižší hodnotu výsledné krystalinity měl vzorek uložený v půdě dva měsíce, 68,7 % a vzorek uložený v půdě tři měsíce, 64,6 % oproti referenčnímu vzorku, který měl 71,4 %.

7.2.3 Příklad fázového přechodu II → I u referenčního (čistého) vzorku PB 0110M



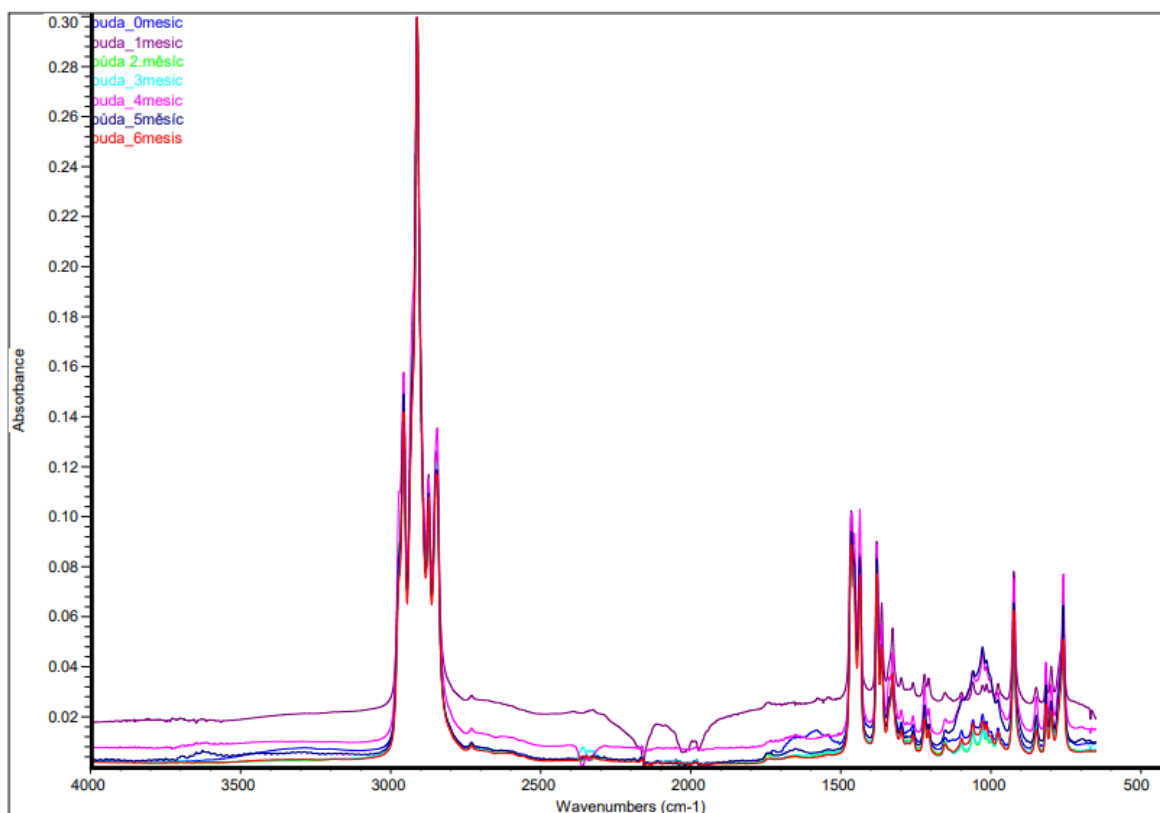
Obrázek 20 Graf referenčního vzorku PB 0110M pro určení IP a r

7.3 Výsledky FTIR analýzy

Na Obrázku 22 jsou zobrazena jednotlivá naměřená spektra materiálu PB 0110M. Lze vidět, že se jednotlivá spektra měřených vzorků v průběhu času nemění a jsou téměř totožná s referenčním vzorkem. Jediná odchylka nastala u vzorku uloženého v půdě 1 měsíc.

V oblasti 2850 cm^{-1} a 2900 cm^{-1} byly pozorovány vibrace způsobené vazbou $-\text{CH}_2$ a v oblasti 1379 cm^{-1} , 1467 cm^{-1} a 2973 cm^{-1} vibrace způsobené vazbou $-\text{CH}_3$ [33]. Další důležitá vibrace pro tento typ polymeru je oblast 925 cm^{-1} [34], která charakterizuje množství fáze I, která podle FTIR spektra roste s přibývajícím časem, což souhlasí s výsledky RTG analýzy. Podle těchto pásů se jedná o typické spektrum PB 0110M. Dále podle FTIR spektra bylo

pozorováno, že nedošlo k tvorbě karbonylových skupin $R-C(=O)-CH_2-CH_3$ a $R-C(=O)-CH_2\sim$, které se zobrazují jako vibrace v oblasti 1750 cm^{-1} . [35]



Obrázek 21 Naměřená FTIR spektra PB 0110M s rozdílným časem uložení v půdě.

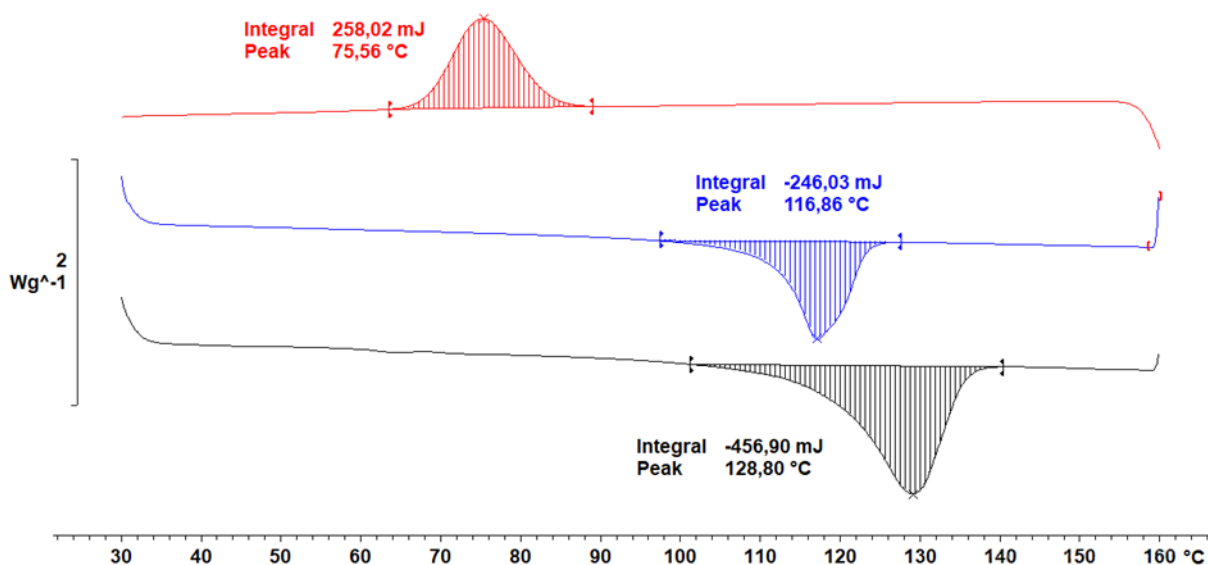
7.4 Výsledky DSC analýzy

Hodnoty vzorků v Tabulce 9 jsou seřazeny za sebou podle doby uložení v půdě a jsou postupně porovnány s referenčním vzorkem, který nebyl ovlivněn půdním prostředím. Hodnota T_{m1} vypovídá o stavu vzorku po teplotní historii (metoda přípravy vzorku) a následné biodegradaci a je dána teplotou tání fáze I. Hodnota T_{m2} odpovídá teplotě tání fáze II po roztavení, tedy smazání předchozí historie vzorku.

Tabulka 9 Naměřené teploty vzorků PB 0110M pomocí DSC analýzy.

PB 0110M	T_{m1} [C°]	T_{m2} [C°]	T_C [C°]
Referenční vzorek	131,61	120,36	73,69
1. měsíc v půdě	128,80	116,86	75,56
2. měsíc v půdě	130,10	118,52	74,57
3. měsíc v půdě	130,64	119,37	74,72
4. měsíc v půdě	128,3	117,55	75,23
5. měsíc v půdě	129,64	118,89	75,13
6. měsíc v půdě	129,43	117,69	75,37

7.4.1 Příklad vyhodnoceného vzorku uloženého v půdě 1. měsíc v softwaru STARE Evaluation Software.



Obrázek 22 Graf vyhodnoceného vzorku v softwaru STARE Evaluation Software

Vzorek uložený v půdě po dobu jednoho měsíce měl hodnotu první teploty tání $T_{m1}=128,8$ °C, která je zobrazena v grafu černou křivkou, hodnotu druhé teploty tání $T_{m2}=116,86$ °C, která je zobrazena v grafu modrou křivkou a hodnotu krystalizace $T_C=75,56$ °C, která je zobrazena v grafu červenou křivkou.

U vzorku byl pozorován pokles teploty prvního tání ($T_{m1}=128,8$ °C) v porovnání s referenčním vzorkem, který měl hodnotu $T_{m1}=131,61$ °C. U druhé teploty tání ($T_{m2}=116,86$ °C) byl pozorován pokles teploty o 3,5 °C ve srovnání s referenčním vzorkem, jehož hodnota byla $T_{m2}=120,36$ °C. Naopak u teploty krystalizace ($T_C=75,56$ °C) došlo k neparnému zvýšení této teploty při porovnání s referenční hodnotou $T_C=73,69$ °C.

7.4.2 Vzorek PB 0110M uložený v půdě 2 měsíce

Vzorek uložený v půdě dva měsíce měl hodnotu první teploty tání $T_{m1}=130,1$ °C, která je zobrazena v grafu černou křivkou, hodnotu druhé teploty tání $T_{m2}=118,52$ °C, která je zobrazena v grafu modrou křivkou, a hodnotu krystalizace $T_C=74,57$ °C, která je zobrazena v grafu červenou křivkou.

U vzorku nebyly hodnoty teploty prvního tání ($T_{m1}=130,1$ °C) a teploty krystalizace ($T_C=74,57$ °C) v porovnání s referenčním vzorkem, který měl teplotu $T_{m1}=131,61$ °C a

$T_C=73,69$ °C, téměř ovlivněny. Druhá teplota tání ($T_{m2}=118,52$ °C) mírně poklesla ve srovnání s referenčním vzorkem, jehož hodnota byla $T_{m2}=120,36$ °C.

7.4.3 Vzorek PB 0110M uložený v půdě 3 měsíce

Vzorek uložený v půdě tři měsíce měl hodnotu první teploty tání $T_{m1}=130,64$ °C, která je zobrazena v grafu černou křivkou, hodnotu druhé teploty tání $T_{m2}=119,37$ °C, která je zobrazena v grafu modrou křivkou a hodnotu krystalizace $T_C=74,72$ °C, která je zobrazena v grafu červenou křivkou.

Hodnoty teploty prvního tání ($T_{m1}=130,64$ °C), teploty druhého tání ($T_{m2}=119,37$ °C) a teploty krystalizace ($T_C=74,72$ °C) nebyly v porovnání s referenčním vzorkem, který měl teplotu $T_{m1}=131,61$ °C, $T_{m2}=120,36$ °C a $T_C=73,69$ °C téměř ovlivněny.

7.4.4 Vzorek PB 0110M uložený v půdě 4 měsíce

Vzorek uložený v půdě čtyři měsíce měl hodnotu první teploty tání $T_{m1}=128,3$ °C, která je zobrazena v grafu černou křivkou, hodnotu druhé teploty tání $T_{m2}=117,55$ °C, která je zobrazena v grafu modrou křivkou a hodnotu krystalizace $T_C=75,23$ °C, která je zobrazena v grafu červenou křivkou.

U vzorku byl pozorován pokles teploty prvního tání ($T_{m1}=128,3$ °C), v porovnání s referenčním vzorkem, který měl hodnotu $T_{m1}=131,61$ °C. U teploty druhého tání ($T_{m2}=117,55$ °C) byl rovněž pozorován pokles teploty ve srovnání s referenčním vzorkem, jehož hodnota byla $T_{m2}=120,36$ °C. Teplota krystalizace ($T_C=75,23$ °C) při porovnání s referenční hodnotou $T_C=73,69$ °C lehce narostla.

7.4.5 Vzorek PB 0110M uložený v půdě 5 měsíců

Vzorek uložený v půdě pět měsíců měl hodnotu první teploty tání $T_{m1}=129,64$ °C, která je zobrazena v grafu černou křivkou, hodnotu druhé teploty tání $T_{m2}=118,89$ °C, která je zobrazena v grafu modrou křivkou a hodnotu krystalizace $T_C=75,13$ °C, která je zobrazena v grafu červenou křivkou.

U vzorku byl pozorován menší pokles první teploty tání ($T_{m1}=129,64$ °C) a druhé teploty tání ($T_{m2}=118,89$ °C) ve srovnání s referenčními hodnotami $T_{m1}=131,61$ °C a $T_{m2}=120,36$ °C. Hodnota teploty krystalizace ($T_C=75,13$ °C) opět narostla.

7.4.6 Vzorek PB 0110M uložený v půdě 6 měsíců

Vzorek uložený v půdě šest měsíců měl hodnotu první teploty tání $T_{m1}=129,43$ °C, která je zobrazena v grafu černou křivkou, hodnotu druhé teploty tání $T_{m2}=117,69$ °C, která je zobrazena v grafu modrou křivkou a hodnotu krystalizace $T_C=75,37$ °C, která je zobrazena v grafu červenou křivkou.

U vzorku byl pozorován menší pokles první teploty tání ($T_{m1}=129,43$ °C) a druhé teploty tání ($T_{m2}=117,69$ °C) ve srovnání s referenčním vzorkem, který měl hodnoty teplot $T_{m1}=131,61$ °C a $T_{m2}=120,36$ °C. Teplota krystalizace ($T_C=75,37$ °C) při porovnání s referenční hodnotou $T_C=73,69$ °C mírně narostla.

8 DISKUZE

Vzorky PB 0110M po půl roce v půdě z vizuálního hlediska nevykazovaly žádné změny, nedošlo ke změně barvy a nevyskytly se žádné trhlinky nebo díry způsobené mikroorganismy a materiál je vůči biodegradaci z tak krátkodobého hlediska stabilní. Studie [36], která se zabývala biodegradací polypropylenu, který patří do stejné skupiny polymerů jako isotaktický polybuten, potvrdila, že PP rovněž vykazuje velmi pomalou biologickou rozložitelnost. Studie rovněž poukázala na to, že by se budoucí výzkumy měly hlavně zabývat čistými polymerními materiály (bez přísad), protože změna fyzikálně-chemických vlastností může být způsobena pouze zhoršením kvality přísad přidávaných do polymerů při výrobě.

Při měření vzorků PB 0110M po biodegradaci pomocí RTG analýzy v odrazovém režimu bylo zaznamenáno, že krystalinita na povrchu vzorku, který je nejvíce ovlivněn podmínkami okolního prostředí (teplota, vlhkost, voda, mikroorganismy), poklesla s rostoucím časem, což souhlasí s článkem [37]. Zvýšený podíl krystalinity v druhém a třetím měsíci (viz. Tabulka 6) může být pravděpodobně způsoben vlivem mikroorganismů, které nejdříve napadají amorfni (měkčí) fázi [18] a díky tomu krystalinita dosahovala vyšších hodnot. Nárůst amorfni fáze po čtvrtém a dalších měsících by pak odpovídal poklesu počtu živých mikroorganismů, který byl zaznamenán pomocí fluorescenční mikroskopie.

Naopak u vzorků měřených v průchodovém režimu nebyl zaznamenán žádný výrazný rozdíl podílu jednotlivých fází II a I ve srovnání s referenčním vzorkem. Podle toho se dá vyvodit, že biodegradace ovlivňovala pouze vnější povrch pozorovaných vzorků a nikoliv celý jeho objem, kterou potvrdila studie [36].

Vzorky byly ještě jednou roztaveny a vyšetřovány pomocí RTG analýzy v průchodovém režimu každých 24 hodin od krystalizace po dobu 5 dní pro stanovení rychlosti fázového přechodu II \rightarrow I a následně byly porovnány s referenčními hodnotami (viz. kapitola 7.2.2). Při porovnání hodnot lze vidět, že došlo převážně ke zpomalení rychlosti fázového přechodu II \rightarrow I. Je otázkou, jestli se přímo biodegradace podílela na zpomalení přechodu nebo došlo ke zpomalení vlivem okolního prostředí ve kterém byly vzorky uloženy. Podle studie [38], která se zabývala ovlivněním rychlosti fázového přechodu II \rightarrow I vlivem vnějšího prostředí, vyplývá že i samotná voda a její páry proces fázové transformace zpomalují. A jelikož se volná voda nacházela v půdě, ve které byly vzorky uloženy, není vyloučeno, že zpomalení zapříčinila voda a ne biodegradace. U vzorku po čtvrtém měsíci v půdě bylo pozorováno

výrazné zrychlení fázového přechodu II \rightarrow I o celých 6 hodin v porovnání s referenční hodnotou. Jelikož byly vzorky analyzovány pouze jednou, nemůže se zatím vyloučit jednání se o chybu měření, popřípadě jestli je to způsobeno poklesem živých mikroorganismů na povrchu vzorky, který byl ve stejný měsíc pozorován pomocí fluorescenční mikroskopie. Pro potvrzení správnosti by bylo potřeba měření zopakovat.

Při měření vzorků PB 0110M pomocí FTIR analýzy byl u referenčního vzorku zaznamenány vrcholy (viz Obrázek 22) v oblasti $1766 - 1755 \text{ cm}^{-1}$, 1728 cm^{-1} , 1720 cm^{-1} a $1700 - 1600 \text{ cm}^{-1}$, které autoři studie [35] připsali těmto skupinám: γ -lakton/ester, aldehydové, methylketonové a karboxylové skupině v daném pořadí. Autoři uvádějí, že vrcholy jsou důkazem oxidace u vzorků, které neobsahovaly žádné antioxidanty. Vzhledem k tomu, že se tyto vrcholy objevily pouze u referenčního vzorku, který byl držen v temnotě, je otázkou, jestli oxidace u vzorku vznikla již při jeho přípravě nebo až později. Naopak u vzorků, které byly uloženy v půdě, FTIR analýza tyto vrcholy nezaznamenala, proto je tu další otázka, jestli vzorky v půdě vůbec oxidaci podléhají? A pokud opravdu podlely oxidaci a FTIR analýza to přesto nezaznamenala může to být zapříčiněno tím že mnoho IR přístrojů není schopno zaostřit na horních 5 – 10 nm, kde začíná oxidace [37], nebo tu je ještě možnost že vzniklé produkty oxidace napadaly mikroorganismy a proto došlo k jejich úbytku a proto se nezobrazily na FTIR spektru. Pro zodpovězení těchto otázek by bylo potřeba dalšího výzkumu.

Vzorek na DSC analýzu byl odebrán z povrchu vzorku z toho důvodu, aby se analyzovala aktivita mikroorganismů. Při porovnání naměřených hodnot s referenčními (viz. Tabulka 9), lze pozorovat, že teploty prvního a druhého tání s přibývajícím časem uložení v půdě klesají, což může být způsobeno zkrácením hlavního polymerního řetězce nebo odštěpením postranních polymerních větví [37].

ZÁVĚR

V teoretické části byly představeny jednotlivé typy degradační procesů, kterým mohou podléhat polymerní materiály, následně byly popsány samostatné faktory, které mají značný podíl na rychlosti průběhu samostatné degradace. V poslední řadě bylo nastínění samotného isotaktického polybutenu-1, který byl použit pro praktickou část.

V praktické části byly nejprve připraveny vzorky čistého isotaktického polybutenu-1 pomocí ručního lisování. Vylisované vzorky byly následně uloženy do půdního reaktoru, který byl sestaven pro biodegradační testy. Každý měsíc byla následovně vyjmuta sada vzorků, které byly podrobeny jednotlivým analýzám: Fluorescenční mikroskopii, RTG, FTIR a DSC.

Z naměřených a vypočtených dat byly následovně vytvořeny grafy a tabulky, podle kterých byly následovně porovnány jednotlivé hodnoty s hodnotami referenčního vzorku, který nebyl podroben biodegradaci. Na závěr byla naměřená data v diskuzi porovnána s výsledky jiných studií.

Pomocí fluorescenční mikroskopie byla pozorována největší aktivita mikroorganismů po prvním měsíci uložení v půdě. S přibývajícimi měsíci četnost mikroorganismů na povrchu vzorku pomalu klesala a po čtvrtém měsíci a následujících byla téměř minimální. Kvůli výraznému poklesu aktivity byl pátý měsíc do půdy uložen ústřížek bavlny, který byl vystaven stejným podmínkám jako pozorované vzorky. Bylo pozorováno, že po 26 dnech byl povrch bavlny kompletně pokryt plísní a po 48 dnech se již bavlna nenacházela v kompletním stavu. Z těchto výsledků byla potvrzena biologická aktivita a půda byla tím pádem vhodná pro biodegradační testy. Z vizuálního hlediska nebyl na povrch vzorků PB 0110M pokryt biofilmem, nedošlo ke změně barvy, nedošlo k fragmentaci a neobjevily se žádné viditelné trhliny popřípadě díry způsobené mikroorganismy.

Pomocí RTG analýzy byly vzorky nejprve analyzovány po biodegradaci v odrazovém a průchodovém režimu. Při porovnání těchto režimů bylo zjištěno, že k výraznějším změnám podílu amorfní a krystalické fáze došlo pouze na povrchu vzorků. Následně byly vzorky roztaveny a podrobeny opět RTG analýze, kde byly vyšetřovány každých 24 hodin od krystalizace pro stanovení vlivu biodegradace na fázový přechod II na I. Rychlost fázové přechodu byla u většiny vzorků pomalejší v porovnání s referenčním vzorkem. K výraznému zrychlení fázového přechodu o celým 6 hodin byl pozorován u vzorku po čtvrtém měsíci v půdě. Takto výrazná změna by stála o další prozkoumání jedná-li se pouze

o nepřesnou hodnotu. Proto by bylo nejlepším řešením výzkum provést znovu pro ověření výsledků.

Podle porovnání jednotlivých vrcholů FTIR spekter, které byly naměřeny pomocí FTIR analýzy, bylo prokázáno že se jedná o typické spektrum iPB-1, navíc analýza prokázala, že nedošlo k tvorbě karbonylových skupin $R-C(=O)-CH_2-CH_3$ a $R-C(=O)-CH_2-$, které se zobrazují jako vibrace v oblasti 1750 cm^{-1} . Pouze u referenční vzorku byly v této oblasti zaznamenány vrcholy, které vznikly oxidací vzorku.

Pomocí DSC byl analyzován vliv biodegradace na změnu teplot tání T_{m1} , T_{m2} , a teploty krystalizace T_C . Všechny vzorky vykazovaly v porovnání s referenčním vzorkem snížení teplot tání T_{m1} a T_{m2} . Naopak teplota krystalizace T_C s přibývajícím časem rostla. Nejvýraznější pokles teploty prvního tání T_{m1} byl zaznamenán u vzorku po čtvrtém měsíci od zahrabaní do půdy. Vzorek po druhém měsíci v půdě dosáhl největšího poklesu teploty druhého tání T_{m2} , zároveň u vzorku rovněž došlo k nejvyššímu navýšení teploty krystalizace T_C .

U vzorků PB 0110M použitých v praktické části byly zjištěny následující informace: Pomocí fluorescenční mikroskopie byla pozorována aktivita mikroorganismů na povrchu vzorku, která s časem výrazně klesala. Při měření vzorků po biodegradaci pomocí RTG analýzy v průchodovém a odrazovém režimu bylo pozorováno, že biodegradace měla vliv pouze na vnější povrch vzorků, nikoliv v celém objemu. Vzorky byly následovně pro stanovení rychlosti fázového přechodu $II \rightarrow I$ znovu roztaveny a měřeny RTG analýzou v průchodovém režimu. Bylo pozorováno že rychlost fázové přechodu s dobou uložení vzorků klesala. FTIR analýza prokázala, že nedošlo k tvorbě karbonylových skupin, které se zobrazují jako vibrace v oblasti 1750 cm^{-1} . Pouze u referenční vzorku byly v této oblasti zaznamenány vrcholy, které vznikly oxidací vzorku. Pomocí DSC analýzy byl zaznamenán pokles teplot tání a nárůst teploty krystalizace u vzorků uložených v půdě.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] KROISOVÁ, Dora. *Biodegradovatelné polymery - úvod do problematiky*. 1. vyd. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2009, 78 s. ISBN 978-807-3724-689.
- [2] HAGEN, Vladislav. *Únava a stárnutí materiálu*. 1. vyd. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 1977, 76 s.
- [3] PEACOCK, Andrew J. a Allison CALHOUN. *Polymer chemistry : properties and applications*. 1. vyd. Munich: Hanser Gardner Publishers, 2006, 397 s. ISBN 978-1-56990-397-1.
- [4] SCHNABEL, Wolfram. *Polymer degradation: principles and practical applications*. 1. vyd. München: Hanser, 1981, 227 s. ISBN 34-461-3264-3.
- [5] KHEMANI, Kishan. *Degradable polymers and materials : principles and practice* [online]. 2. vyd. Washington, DC: American Chemical Society, 2012 [cit. 2022-03-23]. ISBN 9780841228238. Dostupné z: <https://pubs-acscs-org.proxy.k.utb.cz/doi/book/10.1021/bk-2012-1114>
- [6] Fotooxidace polymerů. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2008 [cit. 2022-04-08]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Photo-oxidation_of_polymers
- [7] Enzym. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001 [cit. 2022-04-17]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Enzym>
- [8] MELICHÁRKOVÁ, Petra. *Polymery s řízenou životností* [online]. Zlín, 2008 [cit. 2022-04-17]. Dostupné z: https://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/6473/melich%C3%A1rkov%C3%A1_2008_bp.pdf?sequence=1. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická.
- [9] Stárnutí polymerů. In: *Publi* [online]. [cit. 2022-03-23]. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/16.html>

- [10] DOLEŽEL, Břetislav. *Odolnost plastů a pryží*. 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1981, 712 s. Makromolekulární látky. ISBN 04-631-81.
- [11] *Faktory způsobující korozi a degradaci polymerů* [online]. In: . [cit. 2022-03-25].
- [12] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006, 278 s. ISBN 80-708-0617-6.
- [13] *Koroze polymerů* [online]. In: . [cit. 2022-03-25].
- [14] MLEZIVA, Josef a Jaromír ŠŇUPÁREK. *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přeprac. vyd. Praha: Sobotáles, 2000, 525 s. ISBN 80-859-2072-7.
- [15] *Vliv ozonu na pneumatiky* [online]. In: . [cit. 2022-03-25].
- [16] KIRIKOU, I. a D. BRIASSOULIS. Biodegradation of Agricultural Plastic Films: A Critical Review. *Journal of Environmental Polymer Degradation* [online]. 2007, **15**(2), 125-150 [cit. 2022-03-23]. Dostupné z: doi:10.1007/s10924-007-0053-8
- [17] Biodegradabilní polymery. In: *Biologie-chemie.cz* [online]. [cit. 2022-03-23]. Dostupné z: <https://biologie-chemie.cz/biodegradabilni-polymery/#>
- [18] MOHANAN, Nisha a Zahra MONTAZER. Mikrobiální a enzymatická degradace syntetických polymerů. *Frontiers in Microbiology* [online]. 2020, **11** [cit. 2022-03-24]. ISSN 1664302X. Dostupné z: doi:10.3389/fmicb.2020.580709
- [19] Historie Polybutenu-1. In: *BPF (British Plastics Federation)* [online]. London: BPF House 6 Bath Place Rivington Street [cit. 2022-03-24]. Dostupné z: <https://www.bpf.co.uk/Plastipedia/Polymers/Polybutene1.aspx>
- [20] Historie Polybutenu-1. In: *Polybutene Piping Systems Association* [online]. [cit. 2022-04-17]. Dostupné z: <https://www.pbpsa.com/history>
- [21] Vlastnosti Polybutenu-1. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001 [cit. 2022-04-17]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Polybutylene>
- [22] KASZONYIOVA, M., F. RYBNIKAR a P.H. GEIL. Polymorfismus izotaktického polybutenu-1. *Journal of Macromolecular Science - Physics* [online]. 2005, **44**(3), 377-396 [cit. 2022-03-24]. ISSN 00222348. Dostupné z: 10.1081/MB-200057353

- [23] PINNER, S. H. *Poveternostné stárnutie a degradácia plastických hmôt : prel. z angl.* 1. vyd. Bratislava: Alfa, 1973, 138 s.
- [24] Toppyl PB 0110M. In: *LyondellBasell* [online]. [cit. 2022-05-03]. Dostupné z: <https://www.lyondellbasell.com/en/polymers/p/Toppyl-PB-0110M/233fe77c-aff4-4b05-bff5-b44e00d965b8>
- [25] RIZZARELLI, Paola, Concetto PUGLISI a Giorgio MONTAUDO. Soil burial and enzymatic degradation in solution of aliphatic co-polyesters. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2004, **85**(2), 855-863 [cit. 2022-05-09]. ISSN 01413910. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymdegradstab.2004.03.022
- [26] KRATINA, Jaromír. *Stabilita kompozitných materiálov v biotickom prostredí*. Zlín, 2005. Diplomová práca. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická.
- [27] LIVE/DEAD BacLight kit. In: *Sustainable Nano* [online]. [cit. 2022-04-18]. Dostupné z: <https://sustainable-nano.com/2015/09/17/livedead-baclight-assay/>
- [28] X-ray crystallography. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001 [cit. 2022-05-11]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_crystallography
- [29] KASZONYIOVÁ, M. a F. RYBNÍKÁŘ. The Effect of Some Physical Factors on the II → I Phase Transition of Isotactic Polybutene-1. *Journal of Macromolecular Science: Physics* [online]. 2019, **58**(10), 689-721 [cit. 2022-05-07]. ISSN 00222348. Dostupné z: doi:10.1080/00222348.2019.1642549
- [30] Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2010 [cit. 2022-04-08]. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/wiki/Infra%C4%8Derven%C3%A1_spektroskopie_s_Fourierovou_transformac%C3%AD
- [31] *Infračervené spektroskopie (FTIR)* [online]. In: . [cit. 2022-05-03]. Dostupné z: <https://web.natur.cuni.cz/analchem/pprakt/ftir.pdf>
- [32] *Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)* [online]. In: . [cit. 2022-05-03]. Dostupné z: <https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/cw12js87vLAsPwUA.pdf?redirected>

- [33] ZHAO, Yongxian, Lei HAN, Dan LI a Wei XU. The mechanism of grafting of maleic anhydride onto isotactic polybutene-1 assisted by comonomers. *Colloid and Polymer Science: Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere* [online]. 2017, **295**(3), 463-469 [cit. 2022-05-09]. ISSN 0303402X. Dostupné z: doi:10.1007/s00396-017-4018-8
- [34] SHAO, H., L. LI, Z. WANG, A. HE a B. HUANG. The study on crystal-crystal transformation of isotactic poly(1-butene)/poly(1-butene-co-propylene) in-reactor alloy by FTIR. *Materials Letters* [online]. 2012, **73**, 24-27 [cit. 2022-05-10]. ISSN 0167577X. Dostupné z: doi:10.1016/j.matlet.2012.01.005
- [35] SHAO, Huafeng, Shulei WANG, Dongxu JIANG a Aihua HE. Effect of Antioxidant System on Aging Properties of Poly(1-butene) and the Aging Mechanism. *Journal of Macromolecular Science: Physics* [online]. 2016, **55**(7), 643-651 [cit. 2022-05-10]. ISSN 00222348. Dostupné z: doi:10.1080/00222348.2016.1186526
- [36] RANA, Ashvinder Kumar, Manju Kumari THAKUR, Adesh Kumar SAINI et al. Recent developments in microbial degradation of polypropylene: Integrated approaches towards a sustainable environment. *Science of the Total Environment* [online]. 2022, **826** [cit. 2022-05-11]. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2022.154056
- [37] KASZONYIOVÁ, M., F. RYBNIKÁŘ, L. LAPČÍK a J. VILČÁKOVÁ. The effect of long-term natural aging on the iPB-1 structure and the II – I phase transformation rate. *Polymer Degradation* [online]. 2021, **183**, [cit. 2022-05-11]. ISSN 01413910. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymdegradstab.2020.109437
- [38] KASZONYIOVA, M. a F. RYBNIKAR. Influence of the Environment on the Phase II - I Transformation of Isotactic Polybutene - 1. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics* [online]. 2019, **58**(2), 248-262 [cit. 2022-05-12]. ISSN 1525609X. Dostupné z: doi:10.1080/00222348.2019.1574424

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PP	Polypropylen	
PE	Polyetylen	
PC	Polykarbonát	
PI	Polyimid	
PVC	Polyvinylchlorid	
PVA	Polyvinylalkohol	
PA 66	Polyamid 66	
PTFE	Polytetrafluoretylen	
PVC-P	Měkčený polyvinylchlorid	
PCL	Polykaprolakton	
PB-1	Polybuten-1	
iPB-1	Isotaktický polybutenu-1	
ABS	Akrylonitrilbutadienstyren	
HDPE	Vysokohustotní polyetylen	
NR	Přírodní kaučuk	
SBR	Butadienstyrenový kaučuk	
EDP	Ekologicky rozložitelné polymery	
PLA	Kyselina polymléčná	
pH	Vodíkový exponent	
RTG	Rentgenová difraktometrie	
X _I	Celkové množství podílu fáze I	[%]
X _{II}	Celkové množství podílu fáze II	[%]
K	Krystalinita	[%]
r	Poločas fázové transformace II → I	[h]
IP	Indukční perioda	[h]

Θ	Difrakční úhel	[°]
DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie	
T_m	Teplota tání	[°C]
T_g	Teplota skelného přechodu	[°C]
T_c	Teplota krystalizace	[°C]
H ₂ O	Voda	
O ₂	Kyslík	
CH ₂	Methylen	
CH ₃	Methyl	

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Příklady atomů uhlíku aktivovaných okolními elektrofilními skupinami. [3]...	15
Obrázek 2 Štěpení terciálního uhlíku v polypropylenu. [3].....	15
Obrázek 3 Příklady štěpení řetězců v polypropylenu. [3]	16
Obrázek 4 Terminace dvou radikálů. [3]	17
Obrázek 5 Porovnání degradovaného lana vlivem fotooxidace s novým lanem. [6]	18
Obrázek 6 Schematicky zobrazený postup biodegradace. [8]	21
Obrázek 7 Tvorba trhlinek na pneumatice vlivem ozonu. [15]	25
Obrázek 9 Schématické zobrazení vztahů mezi jednotlivými fázemi iPB-1 [22]	34
Obrázek 10 Vystřížené vzorky z vylisovaných destiček.	39
Obrázek 11 Schématické zobrazení jednotlivých vrstev půdního reaktoru. [26].....	42
Obrázek 12 Mikroskopický snímek bakterií po použití kitu LIVE/DEAD BacLight. [27]	44
Obrázek 13 Graf teplotního programu pro termickou analýzu.	47
Obrázek 14 Snímky vzorku na fluorescenčním mikroskopu po 1. měsíci od zahrabání.	49
Obrázek 15 Snímky vzorku na fluorescenčním mikroskopu po 2. měsíci od zahrabání.	49
Obrázek 16 Snímky vzorku na fluorescenčním mikroskopu po 3. měsíci od zahrabání.	49
Obrázek 17 Snímky vzorku na fluorescenčním mikroskopu po 4. měsíci od zahrabání.	50
Obrázek 18 Snímky vzorku na fluorescenčním mikroskopu po 5. měsíci od zahrabání.	50
Obrázek 19 Snímky vzorku na fluorescenčním mikroskopu po 6. měsíci od zahrabání.	50
Obrázek 20 Snímky bavlny po 0, 4, 12, 20, 26 a 48 dnech od zahrabání do půdy.....	51
Obrázek 21 Graf referenčního vzorku PB 0110M pro určení IP a r.....	56
Obrázek 22 Naměřená FTIR spektra PB 0110M s rozdílným časem uložení v půdě.	57
Obrázek 23 Graf vyhodnoceného vzorku v softwaru STARe Evaluation Software	58

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1. Relativní stabilita polymerů při různých vnějších vlivech. [2].....	28
Tabulka 2 Rozdělení klimatu [10]	35
Tabulka 3 Základní fyzikální a chemické charakteristiky kompostu (uvedeno výrobcem)	40
Tabulka 4 Hodnoty naměřené sušiny půdy.....	40
Tabulka 5 Základní fyzikální a chemické charakteristiky perlitu (uvedeno výrobcem)	41
Tabulka 6 Naměřené hodnoty vzorků PB 0110M v odrazovém režimu.	52
Tabulka 7 Naměřené hodnoty vzorků PB 0110M v průchodovém režimu.	53
Tabulka 8 Vzorky PB 0110M s rozdílným časem uložení v půdě.	54
Tabulka 9 Naměřené teploty vzorků PB 0110M pomocí DSC analýzy.	57