



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Centrum polymerních systémů

Disertační práce

**Modifikace biokompozitních systémů na bázi
polylaktidu za účelem rozšíření jejich aplikačního
potenciálu**

**Modification of polylactide-based biocomposite systems to expand
their application potential**

Autor: **Ing. Jaroslav Císař**

Studijní program: P0711D130023 Biomateriály a biokompozity

Školitel: prof. Ing. Vladimír Sedlařík, Ph.D.

Oponenti: prof. Ing. Adriána Kovalčík, Ph.D.
prof. Ing. Václav Švorčík, DrSc.

Zlín, srpen 2025

Klíčová slova: *biopolymery, kyselina polymléčná, polylaktid, biodegradabilní polymer, recyklace, hodnocení životního cyklu*

Key words: *biopolymers, poly(lactic acid), polylactide, biodegradable polymer, recycling, life cycle assessment – LCA*

Práce je dostupná v Knihovně UTB ve Zlíně.

OBSAH

ÚVOD	8
TEORETICKÁ ČÁST	10
1. Ekologicky šetrné polymery	10
2. Materiálové hledisko	10
3. Ekologicky šetrné technologie	12
3.1 Akcelerace technologických změn	12
3.2 Rozvoj vyspělých technologií a plastů se zvýšenou užitnou hodnotou	12
3.3 Recyklace	13
4. Kyselina polymléčná a polylaktid PLA	13
4.1 Výroba kyseliny mléčné	14
4.2 Výroba PLA	17
4.3 Modifikace PLA – aditiva a procesní přísady	20
4.4 Zpracování PLA	24
5. Využití bioplastů v praxi	26
5.1 Biomedicínské aplikace	26
5.2 Aplikace v obalovém průmyslu	27
5.3 Textilní aplikace	27
5.4 Aplikace v obalovém průmyslu	28
5.5 Aplikace ve stavebnictví	28
5.6 Aplikace v zemědělství	28
6. Recyklace/degradace	29
6.1 Mechanická, chemická a biologická recyklace	30
7. Zušlechťování recyklovaných biodegradabilních plastů	37
8. Hodnocení životního cyklu bio-degradabilních plastů	37
8.1 Cirkulární ekonomika	38
8.2 Enviromentální aspekty výroby bioplastů	39
9. Shrnutí	41

CÍL PRÁCE	43
EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST I.	44
<i>Studium biokompozitních PLA polymerních systémů a jejich modifikace za účelem rozšíření jejich aplikačního potenciálu.</i>	
1. Materiály, technologické operace a metody	44
2. Výsledky a diskuse	56
3. Závěr první části	93
EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST II.	95
<i>Studium vlivu hydrolytické degradace a teploty na strukturní vlastnosti PLA a PLA kompozitů při expozici ve vodném prostředí v delším časovém období.</i>	
VÝSLEDKY A DISKUSE	102
<i>Biodegradace – kompostování</i>	
1. Materiály, technologické operace a metody	102
2. Diskuse k výsledkům – neexponované vzorky	106
3. Diskuse k výsledkům – exponované vzorky	122
4. Závěr druhé části	153
CELKOVÉ ZÁVĚREČNÉ ZHODNOCENÍ	154
PŘÍNOS PRO VĚDU A PRAXI	155
REFERENCE	157
SEZNAM OBRÁZKŮ	189
SEZNAM TABULEK	193
PŘEHLED ZKRATEK	195
CURRICULUM VITAE	197
PŘÍLOHA TABULEK	204

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval všem, bez jejichž podpory bych nedospěl až do tohoto cíle.

Na prvním místě patří poděkování mému školiteli, profesoru Ing. Vladimíru Sedlaříkovi, Ph.D., který pro mě vybral téma doktorské práce, jež mě velice oslovilo, jak z hlediska teoretického významu, tak i praktické aplikace. V průběhu řešení byl mi nápomocen s cennými radami a připomínkami, které jsem měl možnost zpracovat do své práce. Velice si toho vážím.

Také bych rád poděkoval profesorce Ing. Zdeňce Kolské, Ph.D. a profesoru Ing. Václavu Švorčíkovi, DrSc., kteří mě velice podpořili v průběhu mého nelehkého životního údobí a přesvědčili mě dále pokračovat a práci dokončit. Mají moji velkou úctu. Jsem rád, že je mohu považovat za své milé kamarády.

Velkou oporou během studia a práce byla pro mě moje rodina. Optimismus a sílu jsem čerpal od syna Václava a jeho manželky Sylvinky, kteří organizovali poznávací a kulturní akce a kteří se mě snažili přivést i na jiné myšlenky, než je jenom sezení nad řešením úkolů.

A zvláštní poděkování patří mojí manželce Olince, která i přes vážné zdravotní problémy měla se mnou velkou trpělivost a se kterou jsem mohl po večerech a víkendech prodiskutovávat své myšlenky a způsoby řešení úkolů. Zato ji moc děkuji a jsem jí velice vděčný.

Závěrem bych rád taky poděkoval svým mladším kolegyním a kolegům za cenné rady a zkušenosti a za příjemnou atmosféru na pracovišti a v laboratořích.

Vážím si také možnosti pracovat a získávat cenné vědomosti a dovednosti na pracovištích Centra polymerních systémů UTB ve Zlíně.

ABSTRAKT – (RESUMÉ)

Tato práce je zaměřena na zhodnocení současného stavu v oblasti používání ekologicky šetrných polymerních materiálů na bázi obnovitelných zdrojů. Hlavní pozornost je věnována polymernímu materiálu kyselině polymléčné (PLA), která se jeví jako perspektivní materiál, mající potenciál nahradit stávající komoditní polymery na bázi ropy.

Na základě provedené literární rešerše byly identifikovány dvě oblasti pro rozšíření znalostí dané problematiky u PLA:

1. zlepšení tepelné stability polymerního materiálu
2. sledování průběhu hydrolyzy na změnu struktury polymerního materiálu

PLA materiál byl vybrán ke studiu díky své dostupnosti, flexibilitě při výrobě různých polymerních produktů a jako náhrada za stávající nebiodegradovatelné plastové materiály na ropné bázi. Jsou diskutovány její modifikace, které mají zlepšit některé z jejich špatných vlastností a jsou zmíněny i její přínosné aplikace v řadě oborů. Ze studie vyplývá, že je třeba mimo jiné zlepšit její tepelné vlastnosti a lépe porozumět jejímu degradačnímu chování. Velká pozornost je věnována také nutnosti její recyklace.

Poznatky z řešení dané problematiky napomohou ke zlepšení uživatelských vlastností PLA materiálu a také k rozšíření jeho použitelnosti, vzhledem k tomu, že bioplasty jsou jedním z nejinnovativnějších materiálů. Významné jsou i doplňující informace o průběhu strukturních změn v materiálu během procesu hydrolytické degradace, které přispějí k doplnění poznatků o průběhu biodegradace materiálu při kompostování.

ABSTRACT

This thesis focuses on the evaluation of the current state in the field of the use of environmentally friendly polymeric materials based on renewable resources. The main focus is on the polymeric material polylactic acid (PLA), which appears to be a promising material with the potential to replace existing petroleum-based commodity polymers.

Based on the literature review conducted, two areas have been identified to enhance PLA knowledge on this issue:

1. Improving the thermal stability of the polymer material
2. Monitoring the hydrolysis process on the change of the polymer material structure

PLA material was selected for study because of its availability, flexibility in the manufacture of various polymer products, and as a replacement for existing non-biodegradable petroleum-based plastics. Its modifications to improve some of its poor properties are discussed, and its beneficial applications in a number of fields are also mentioned. The study shows that, among other things, it is necessary to improve its thermal properties and to better understand its degradation behavior. The need for recycling is also receiving much attention.

The knowledge gained from the solution of the given problem will help to improve the user properties of the PLA material, and also expand its applicability, as bioplastics are one of the most innovative materials. Additional information on the process of structural changes in the material during the hydrolytic degradation process is also important and will contribute to the knowledge of the process of biodegradation of the material during composting.

ÚVOD

„Uprostřed každého problému se nachází příležitost.“

Albert Einstein

Plasty jsou v dnešní době neodmyslitelnou součástí našeho života a světa kolem nás. Je to dáno jejich užitnými vlastnostmi, snadnou zpracovatelností a relativně nízkými výrobními náklady.

Výroba plastů v primární formě je spolu s petrochemií nedílnou součástí chemického průmyslu, který zaznamenává nebývalé změny z hlediska surovinové báze, udržitelnosti a regionálního rozložení produkce. Plasty jsou využívány v celé řadě lidských činností. Mezi nejvýznamnější patří obaly, stavebnictví, automobilový průmysl, elektrotechnický průmysl, zemědělství či zdravotnictví. Také do budoucna (v horizontu roku 2050) se očekává, že produkce plastů celosvětově poroste [1].

Vzhledem k neustále se zvětšujícím nárokům společnosti na plasty a na jejich využití a ke skutečnosti, že chemické technologie jsou ve většině případů založeny na zpracování fosilních paliv, je český a světový průmysl plně závislý na těžbě těchto surovin. Specifické směry vývoje v oblasti výroby plastů však budou do značné míry ovlivňovány současnými globálními trendy vývoje společnosti a souvisejícími výzvami udržitelného rozvoje [2].

Využití a zpracování obnovitelných zdrojů, biotechnologických procesů a chemické recyklace směsných plastových odpadů do stávajících technologií se nabízí jako jedno z řešení v otázce závislosti na ropě či jiných fosilních zdrojích. V poslední době jsou bioplasty jedním z nejinnovativnějších materiálů, které jsou často biologicky rozložitelné a jsou vyrobeny z odpadu, biomasy a obnovitelných zdrojů. Změny ve výrobě umožní vyšší míru recyklace plastů ve všech klíčových aplikacích. Do roku 2030 se má recyklovat více než polovina plastových odpadů vytvořených v Evropě [3].

Hlavní část předložené práce je zaměřena na polymerní bio-materiál PLA. Je nastíněna výroba, charakteristické vlastnosti a způsoby úpravy vlastností PLA se zaměřením na rozšíření jeho potenciálu pro použití. Tepelná odolnost PLA a s tím související tvarová stálost v oblasti nad teplotou skelného přechodu (T_g), je výrazně ovlivněna obsahem krystalické fáze matrice PLA. Pozornost proto byla

věnována inovativnímu postupu tepelné úpravy materiálu, který má významný vliv na změnu v krystalizační struktuře PLA a tím na zlepšení tvarové stability.

Je sledována i problematika nakládání s odpady po skončení životnosti výrobků z plastů, tj. recyklace plastů a kompostování. Při procesu kompostování PLA materiálu hraje velice důležitou roli hydrolýza, která je spojena s degradací polymerního materiálu. Proto v druhé části této práce jsou detailně sledovány nadmolekulární strukturní změny matrice PLA ve vodném prostředí z dlouhodobého hlediska jeho rozkladu.

TEORETICKÁ ČÁST

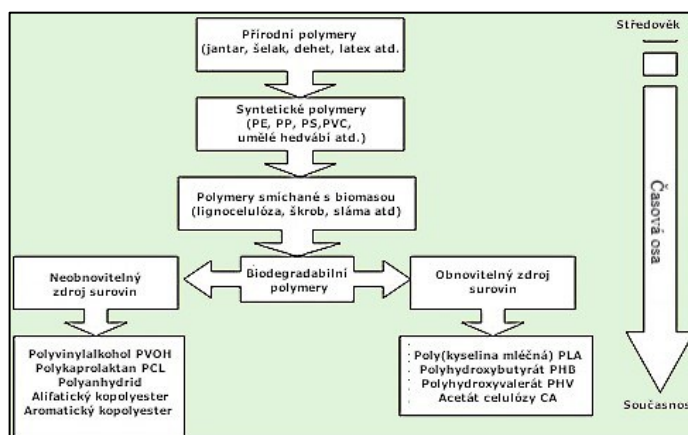
1. Ekologicky šetrné polymery

Z odpadní biomasy a jiných obnovitelných zdrojů lze termochemickými a enzymatickými postupy připravovat látky, které jsou schopny nahradit stávající suroviny z fosilních zdrojů. Využití biotechnologických procesů do stávajících technologií se nabízí jako jedno z možných řešení. Proto se investují značné prostředky do výzkumu, vývoje a nových technologií.

Po bioplastech 1. generace (samostatné produkty), nastoupila 2. generace, která využívá směsi (blendy) bioplastů spolu s aditivami, ale i s konvenčními fosilními plasty. Cílem je využít stávající technologie zpracování plastů, snížit uhlíkovou stopu výrobků a zároveň pro výrobu bioplastů co nejvíce omezit využívání potenciálních zdrojů potravy. Mikrobiologové spolu s chemiky pracují na vývoji bioplastů 3. generace, které by měly vzniknout využitím řas a odpadních produktů. Je zřejmé, že vývoj a průmyslové aplikace výroby a zpracování bioplastů budou v dalších letech významně posilovat [1].

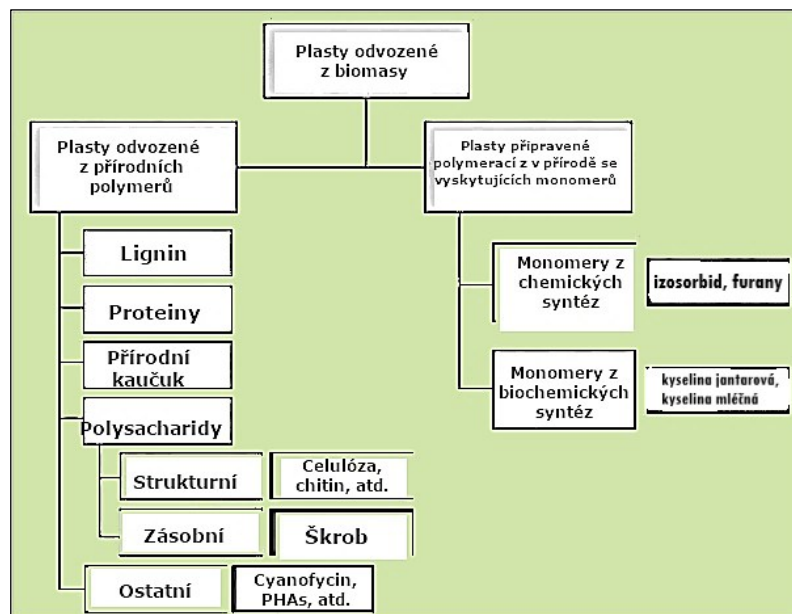
2. Materiálové hledisko

Lidé používají polymery již tisíce let (viz Obr. 1) [4]. V posledních desetiletích nastal rychlý vývoj polymerů, díky vynálezu účinných katalytických systémů polymeračního procesu v technologických operacích. Snižující se zásoby ropy si však vynucují podporu ve výzkumu a vývoje obnovitelných zdrojů surovin pro polymery. Obr. 1 ukazuje obecný trend vývoje polymerů ve světě.



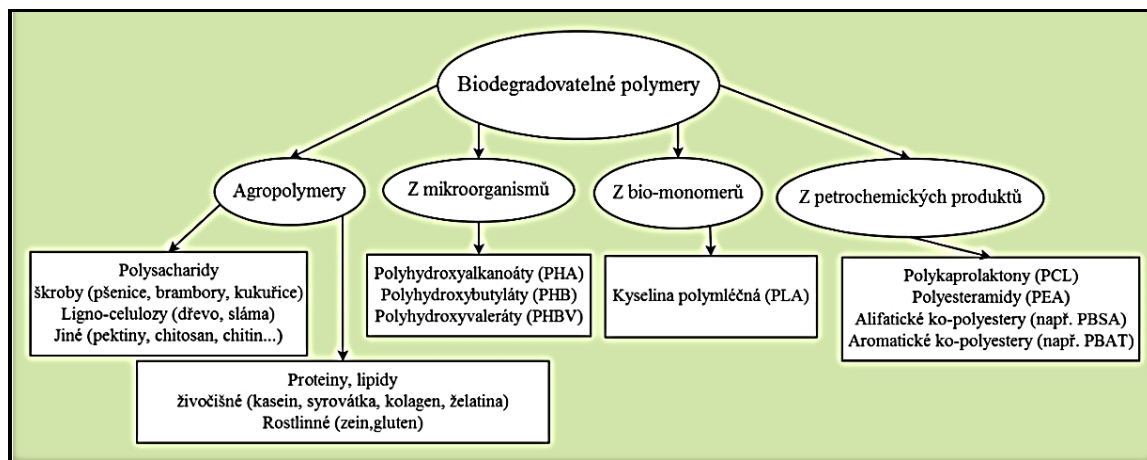
Obr. 1: Obecný trend vývoje polymerů ve světě – upraveno dle [4]

Pojem bioplasty zahrnuje jak bio-based, tak biodegradovatelné plasty. Plasty odvozené z biologických materiálů mohou být vyrobeny buď z přírodně se vyskytujících polymerů, nebo jsou polymerizovány z přírodně se vyskytujících monomerů, jak je patrné z obrázku Obr. 2 [5].



Obr. 2: Rozdělení bio-based plastů – upraveno dle [5]

Bio-původ výchozích surovin nemusí nutně zajišťovat budoucí biologický rozpad plastu po skončení jeho životnosti. Plasty, které splňují podmínky pro biologickou rozložitelnost stanovené stávajícími normami, mohou mít zdroj výchozích surovin jak v biomase, tak ve fosilních palivech (především ropě), což je patrné z obrázku Obr. 3 [5].



Obr. 3: Rozdělení biodegradovatelných plastů z hlediska původu – upraveno dle [5]

3. Ekologicky šetrné technologie

3.1 Akcelerace technologických změn

Vývoj a užití nových plastů s vlastnostmi připravenými na míru a zajištění nových postupů pro využití obnovitelných a netradičních zdrojů energie jsou důležitými stimuly rozvoje v řadě průmyslových odvětví. Potřeba moderních technologií se promítá přímo do rostoucích požadavků na nové plasty a materiály s požadovanými vlastnostmi, na metody jejich přípravy, na nákladovost výroby a na jejich recyklovatelnost. Současným trendem je neustále se zvyšující dynamika technologických změn, kdy se výrazně zkracuje doba od vývoje nových technologií k jejich uplatnění a obecnému rozšíření ve společnosti [6].

3.2 Rozvoj vyspělých technologií a plastů se zvýšenou užitnou hodnotou

Aplikacemi moderních technologií, jako jsou nanotechnologie nebo biotechnologie, lze získat nové materiály a výrobky s vyšší přidanou hodnotou, často s použitím obnovitelných zdrojů surovin.

Využití a zapracování obnovitelných zdrojů a biotechnologických procesů do stávajících technologií se nabízí jako jedno z možných řešení otázky závislosti na ropě či jiných fosilních zdrojích. Z odpadní biomasy a jiných obnovitelných zdrojů lze termochemickými a enzymatickými postupy připravovat látky, které jsou schopny substituovat stávající suroviny z fosilních zdrojů [6].

Široké spektrum bio-plastů, především těch biodegradovatelných, však způsobuje vážné obavy expertům na recyklaci plastů. Ruku v ruce s vývojem nových biodegradovatelných bioplastů a technologií jejich výroby by měla být pozornost stejně zaměřena i na výzkum podmínek jejich využití po skončení jejich životnosti, tedy na stanovení správného postupu nakládání s nimi jako s odpady. V lednu 2018 vyhlásila EK „Strategii EU k cirkulární ekonomice“ [6]. V případě bioplastů je potřeba rozvinout nástroje informování odpovědných úřadů a firem zabývajících se zpracováním plastových odpadů i široké veřejnosti o zvláštních způsobech recyklace a nakládání s těmito odpady.

Nové druhy plastických hmot a technický rozvoj otevírají stále nové možnosti využití plastů ve všech oblastech lidské činnosti. Plasty, ať už budou vyrobeny na bázi fosilních nebo obnovitelných zdrojů, budou v dalších letech nedílnou součástí materiálového portfolia, které bude lidstvo ve svém dalším vývoji

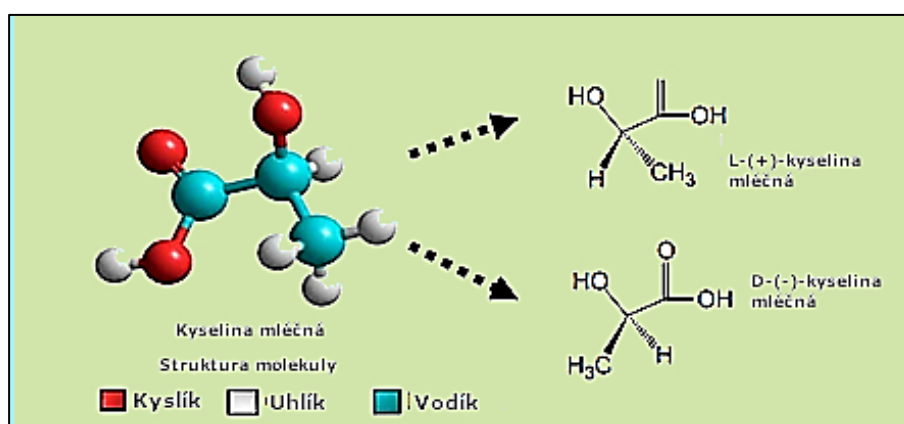
používat. Vývoj a zavádění vyspělých technologií výroby a zpracování polymerů bude klíčové pro dosažení optimálních užitných, ekonomických i environmentálních cílů.

3.3 Recyklace

S vývojem nových biodegradovatelných bioplastů a technologií jejich výroby musí být pozornost stejně zaměřena i na výzkum podmínek jejich odbourání po skončení jejich životnosti, tedy na stanovení správného postupu nakládání s nimi jako s odpady. Pro každý udržitelný výrobek musí být zajištěna, kromě aplikační funkce, i vhodná likvidace po skončení jeho životnosti. Hlavním problémem výrobců z bioplastů je nevyřešený způsob třídění a sběru.

4. Kyselina polymléčná a polylaktid PLA

Kyselina polymléčná (PLA) je jedním z biopolymerů, které jsou již k dispozici ve velkém množství a vyrábějí se průmyslově. Má slibné vlastnosti, díky nimž je vhodná pro různé typy aplikací v biomedicínské a technické oblasti. PLA je biologicky odbouratelný polymer, který má potenciál nahradit stávající komoditní polymery na bázi ropy. LA (Lactic Acid – kyselina mléčná), viz Obr. 4, je základním stavebním prvkem pro výrobu PLA. Je to chemicky kyselina 2-hydroxypropionová s chirálními stereoizomery L (-) a D (+). Přirozeně se vyskytující LA se většinou nachází ve formě L, zatímco chemicky syntetizovaná LA může být racemická směs D a L. LA je biologicky stabilní látka a je dobře rozpustná ve vodě [4].



Obr. 4: Stereoizomery kyseliny mléčné – upraveno dle [4]

4.1 Výroba kyseliny mléčné (LA)

Kyselina mléčná se komerčně vyrábí dvěma hlavními postupy (Obr. 5) [4]:

- Chemickou syntézou přes laktonitril (poprvé vyvinut v Japonsku v roce 1950)
- Fermentačním procesem (poprvé komerčně využit 1881 v USA)

Kyselina mléčná patří mezi potravinářsky nejvýznamnější organické kyseliny. Fermentačním způsobem se vyrábí od konce 19. století, ale do 80. let minulého století se téměř polovina světové produkce vyráběla chemickým způsobem. V ČR se kyselina mléčná v současnosti nevyrábí. Výroba v Československu byla ukončena v 60. letech minulého století.

Roční výroba kyseliny mléčné se celosvětově pohybuje kolem 1,6 milionu tun. Tento objem zahrnuje produkci jak chemickou syntézou, tak fermentačními procesy. Vzhledem k rostoucí poptávce po ekologických a biologicky rozložitelných produktech se očekává, že výroba bude nadále růst. [\[www.european-bioplastics.org/market/\]](http://www.european-bioplastics.org/market/)

Chemická syntéza

Chemická syntéza probíhá v několika krocích, (Obr. 5). Nejprve dojde k adici kyanovodíku na acetaldehyd v kapalně fázi za vysokého tlaku čímž vznikne laktonitril, který je čištěn destilací - 1. Poté následuje hydrolyza laktonitrilu na kyselinu mléčnou za přítomnosti H_2SO_4 , přičemž vzniká příslušná sůl - 2. Kyselina mléčná se esterifikuje metanolem za vzniku methyl laktátu a vody - 3. Methyl laktát se oddestiluje a hydrolyzuje vodou za přítomnosti kyselého katalyzátoru. Vzniká kyselina mléčná a metanol, který se oddestiluje a vrací zpět do procesu - 4. Tímto způsobem získáme racemát [4] a [7].

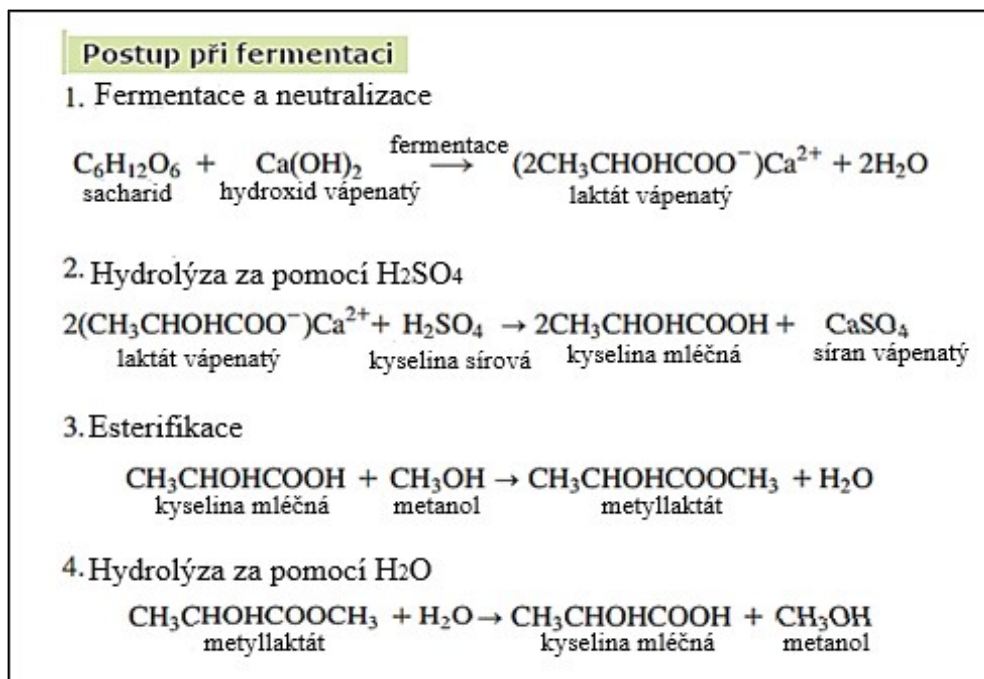
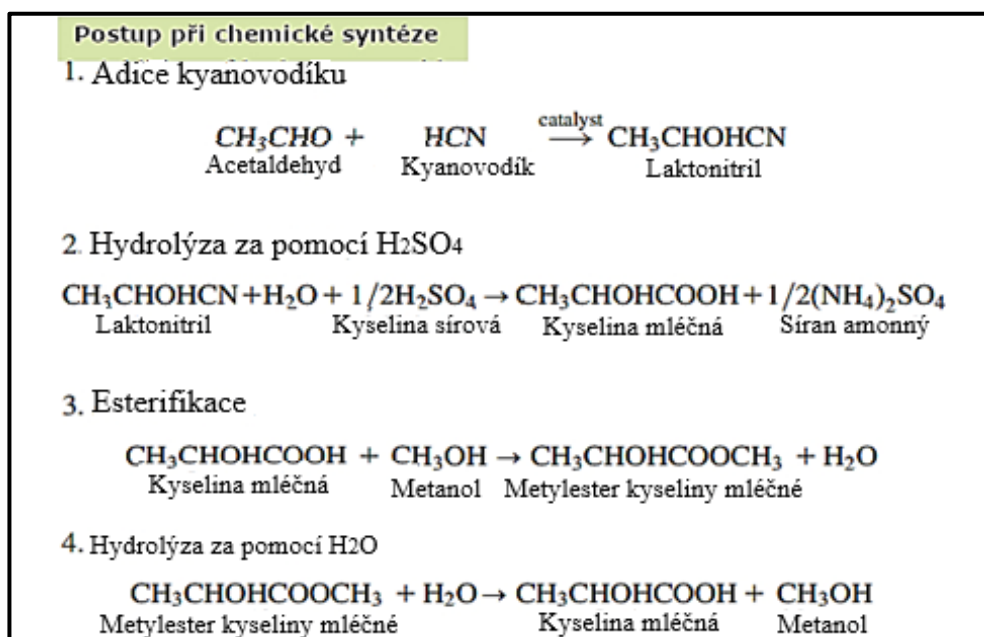
Chemická syntéza je často rychlejší a může být více kontrolovatelná, ale vyžaduje specifické chemikálie a podmínky.

Fermentační postup

Fermentace, neboli kvašení, je proces přeměny látek, obvykle sacharidů, za působení mikroorganismů (Obr. 5). Kyselina mléčná vzniká v důsledku metabolických aktivit mikroorganismů. V tomto případě se jedná o anaerobní proces, tedy probíhající bez přístupu kyslíku. Kyselina mléčná vyrobená

biologickou cestou, může být vysoce stereospecifická (jen L nebo D stereoisomer). Záleží na tom, jaký výchozí materiál a která kultura mikroorganismů se použije pro kvašení [4] a [7].

Fermentace je ekologičtější a využívá obnovitelné zdroje, ale může být časově náročnější a vyžaduje pečlivé řízení mikrobiálních kultur.



Obr. 5: Příprava kyseliny mléčné – chemická syntéza a fermentační proces – upraveno dle [4]

Srovnání:

- **Efektivita výroby:** Chemická syntéza může být efektivnější v kontrolovaných podmínkách, zatímco fermentace může mít nižší výtěžnost kvůli variabilitě mikrobiálních kultur.
- **Ekologický dopad:** Fermentace má nižší ekologický dopad, protože využívá obnovitelné zdroje a produkuje méně chemického odpadu.
- **Náklady:** Chemická syntéza může být dražší kvůli nákladům na chemikálie a energetické nároky, zatímco fermentace může být levnější, pokud jsou dostupné levné zdroje sacharidů.

Faktory ovlivňující růst výroby:

- **Zvýšená poptávka po bioplastech:** Kyselina mléčná je klíčovou surovinou pro výrobu polylaktidu (PLA) (polymeru kyseliny mléčné)
- **Ekologické výhody:** Fermentační výroba kyseliny mléčné je považována za ekologičtější alternativu k chemické syntéze
- **Technologické inovace:** Pokroky ve fermentačních technologiích zvyšují efektivitu výroby a snižují náklady

Procenta výtěžnosti kyseliny mléčné

Chemická syntéza

Chemická syntéza kyseliny mléčné obvykle dosahuje výtěžnosti kolem 90-95 %. Tento proces je vysoce efektivní, ale produkuje racemickou směs DL-kyseliny mléčné, což může být nevýhodou pro některé aplikace.

Fermentace

Fermentační procesy mají výtěžnost kyseliny mléčné obvykle mezi 80-90 %. Výsledná kyselina mléčná je často čistší a může být produkována jako L-kyselina mléčná, která je preferována v potravinářském a farmaceutickém průmyslu.

Procenta výroby

- **Chemická syntéza:** V současnosti se chemickou syntézou vyrábí menší podíl kyseliny mléčné, přibližně 20-30 % celkové produkce.
- **Fermentace:** Fermentační metody dominují výrobě kyseliny mléčné, tvořící přibližně 70-80% celkové produkce.

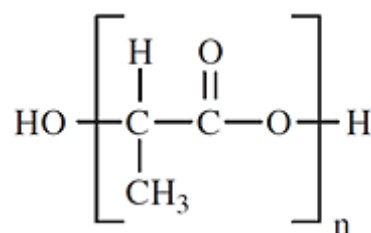
Faktory ovlivňující trh

- **Technologický pokrok:** Inovace ve fermentačních technologiích zvyšují efektivitu výroby a snižují náklady, což podporuje růst trhu.
- **Regulační podpora:** Vládní politiky a regulace podporující používání biologicky rozložitelných materiálů a ekologických výrobních procesů přispívají k růstu trhu s kyselinou mléčnou.
- **Spotřebitelské preference:** Rostoucí povědomí spotřebitelů o ekologických a zdraví prospěšných produktech zvyšuje poptávku po výrobcích obsahujících kyselinu mléčnou.

(<https://www.globalinfocsearch.com/reports/1558763/lactic-acids>).

4.2 Výroba PLA

Kyselina polymléčná, resp. polylaktid je z chemického hlediska alifatický polyester (Obr. 6). Je to termoplastický polymer, který lze připravit jak čistě amorfni, tak i částečně krystalický.

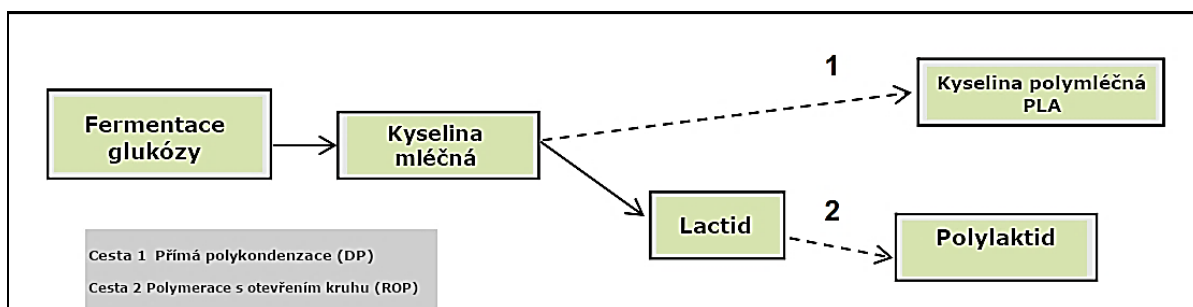


Obr. 6: Strukturální vzorec kyseliny polymléčné [8]

Kyselina polymléčná (Obr. 6) je chirální polymer. Existuje ve formě L+ a D-izomerů. V důsledku toho rozeznáváme tři typy stereoizomerů: čistá kyselina poly(L-mléčná) (PLLA), čistá kyselina poly(D-mléčná) (PDLA) a kyselina poly(D, L mléčná) (PDLLA). L izomer je v kyselině polymléčné zastoupen nejvíce, protože se jedná o biologický metabolit odvozený z obnovitelných zdrojů. PLLA a PDLA jsou semikrystalické, opticky aktivní polymery s izotaktickou konfigurací řetězce. Naproti tomu PDLLA je spíše amorfni, opticky inaktivní polymer s ataktickou konfigurací řetězce. Komerčně dostupná PLA představuje kopolymer PLLA a PDLLA [9] a [10]. Jednotlivé typy mají odlišné vlastnosti, použití a liší se i podmínkami přípravy. Nejčastěji jsou označovány [8], [11] a [12]:

- 1) L-PLA – syntetizována z L-kyseliny mléčné nebo z L-Laktidu
- 2) D-PLA – syntetizována z D-kyseliny mléčné nebo z D-Laktidu
- 3) DL-PLA – syntetizována z DL-kyseliny mléčné nebo z meso-Laktidu

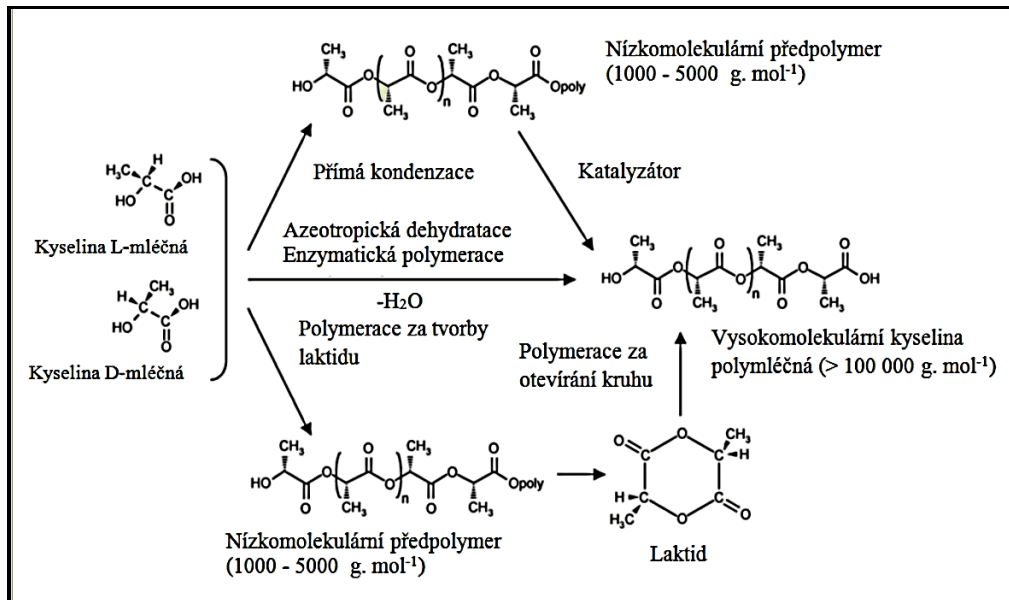
Poly(kyselina mléčná) (PLA) se vyrábí z monomeru kyseliny mléčné (LA). PLA lze vyrábět dvěma možnými postupy – přímou polykondenzační cestou (DP) a polymerací, při níž dochází k otevírání laktidového kruhu (ROP) v přítomnosti lewisovy kyseliny jako katalyzátoru a následnou polymerací. Tento postup je zjednodušeně zobrazen na Obr. 7. LA se získává při fermentaci cukru. LA se přeměňuje na laktid a nakonec na PLA.



Obr. 7: Obecné schéma výroby poly(kyseliny mléčné) – upraveno dle [4]

Laktid je meziproduktem při výrobě PLA prostřednictvím metody ROP. Jak je patrné z Obr. 8, DP i ROP zahrnují fázi výroby předpolymeru LA. Polymeraci prostřednictvím tvorby laktidu lze provést bez použití katalyzátoru. Postup DP využívá katalyzátor pro zvýšení molekulové hmotnosti PLA. Prepolymer LA je nízkomolekulární PLA (M_w 1000-5000). Podle Garlotta [13] se nízkomolekulární PLA používá pro přímou reakci prepolymeru za přítomnosti katalyzátoru hlavně z důvodu nedostatečné reaktivity koncových skupin, přebytku vody a vysoké viskozity polymerní taveniny pro dokončení polymerace. Polymerace laktidu otevíráním kruhu (ROP) je nejvhodnější metodou, protože tento proces má vyšší výtěžnost a nízkou toxicitu. Výběr katalyzátoru je také velmi důležitý pro obě polymerační metody (DP nebo ROP laktidů). Vhodný katalyzátor může účinně vyvolat konverzi LA nebo laktidů na PLA a také zvýšit molekulovou hmotnost vzniklého PLA. PLA lze také vyrábět pomocí azeotropního dehydratačního kondenzačního postupu. Touto polymerační technikou se získávají vysokomolekulární látky, ale postup vyžaduje různé kyseliny, dioly nebo hydroxylové kyseliny, jakož i další. Všechny tyto složky zůstávají v PLA a mohou iniciovat nežádoucí degradační reakce během výroby a při následném zpracování za zvýšených teplot.

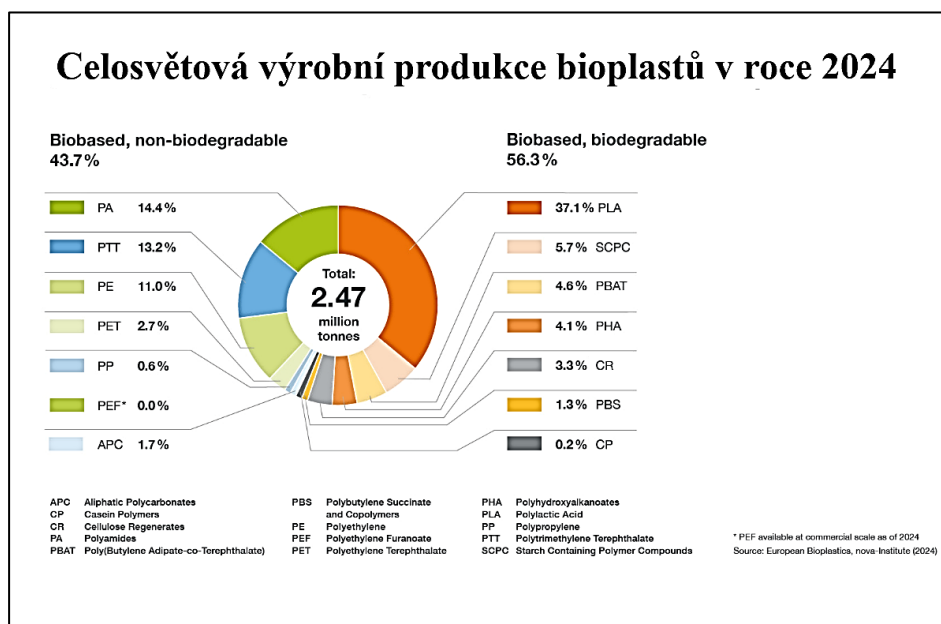
Je třeba poznamenat, že existují dva různé termíny pro polymer kyseliny mléčné a to "poly(kyselina mléčná)" a "polylaktid". Polylaktid se vyrábí cestou ROP, zatímco PLA se vyrábí DP cestou [13].



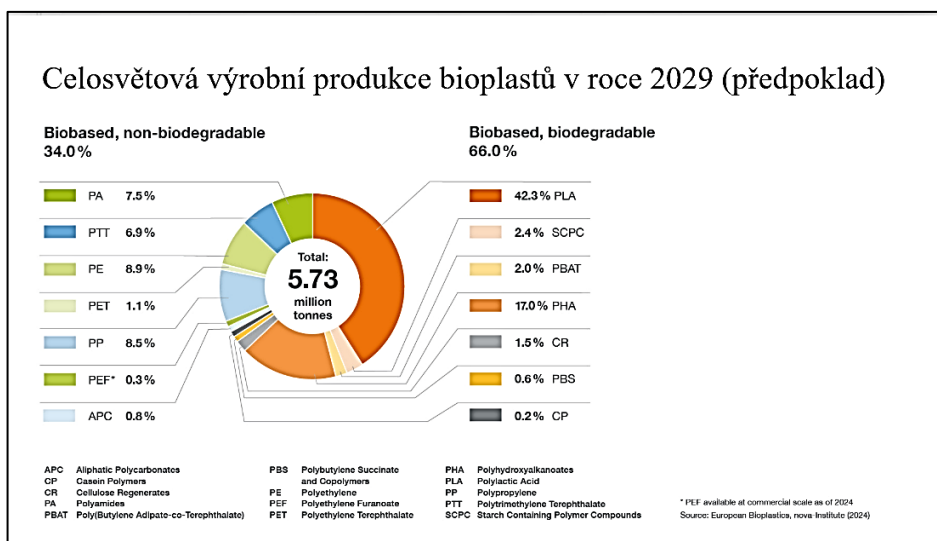
Obr. 8: Způsoby polymerace PLA – upraveno dle [4]

Roční výroba kyseliny polymléčné (PLA) celosvětově byla za rok 2024 kolem 0,92 mil. tun a předpoklad pro rok 2029 je 2,42 mil. tun (viz Obr. a 9b). Cena se pohybuje v rozmezí 2 – 2,5 \$/kg (údaj z roku 2024). [https://www.globalinfocsearch.com/reports/1558763/lactic-acidsd].

9a



Obr. 9a): Přehled celosvětové výrobní produkce bioplastů v roce 2024 – [www.european-bioplastics.org/market/] - upraveno



Obr. 9b): Přehled celosvětové výrobní produkce bioplastů v roce 2029 – [www.european-bioplastics.org/market/] – upraveno

4.3 Modifikace PLA – aditiva a procesní přísady

Nevyhovující vlastnosti PLA, jako je křehkost, malá houževnatost, nízká tepelná stabilita a špatná zpracovatelnost, lze zlepšit přidáním vhodných přísad včetně ztužujících plniv. Byly provedeny četné výzkumy za použití vhodných přísad k úpravě stávajících vlastností PLA, které byly zaměřeny na rozšíření použitelnosti materiálu. Kromě toho byly použity různé typy ztužujících přísad pro zlepšení mechanických vlastností PLA, aby se dosáhlo požadovaných vlastností. Přídavek pomocných látek do směsí PLA je určen na zlepšení zpracovatelských vlastností taveniny PLA. Obecně je začlenění přísad a pomocných látek zaměřeno na zlepšení mechanických vlastností, zpracovatelnosti, tepelných vlastností a dalších speciálních vlastností PLA, při zachování biologické rozložitelnosti a biokompatibility materiálu. PLA lze zpracovat mnoha zpracovatelskými metodami v závislosti na požadované aplikaci: vytlačováním, kompaundováním, vyfukováním, vstřikováním atd. [14].

Zvýšení tuhosti PLA

Ztužující plniva

Zlepšení mechanických vlastností, např. tuhosti u nanokompozitů PLA bylo dosaženo přidáním různých typů ztužujících plniv: montmorillonitu (MMT), mastku, uhlíkových nanotrubiček (CNT) [15] a [16]. Bylo zjištěno, že začlenění

MMT účinně zvyšuje tuhost (Youngův modul a modul pružnosti v ohybu) nanokompozitů PLA.

Přítomnost 10 % hm. LLDPE v nanokompozitech MMT/PLA zvýší rázovou pevnost ve srovnání s nanokompozity PLA. Přítomnost LLDPE zajistí lepší rozložení a orientaci částic MMT v matrici PLA, čímž zvýší energii absorbovanou polymerní matricí při rychlém zatížení.

Ouchiar et al. [17] porovnávali a zkoumali vliv zvyšujícího se obsahu mastku a kaolinu na vlastnosti PLA kompozitů. Kompozity PLA s přídavkem mastku vykazovaly dřívější začátek krystalizace ve srovnání s čistým PLA a s kompozity PLA s přídavkem kaolinu, což potvrzuje nukleační účinek mastku, který vyvolává tuhost kompozitů PLA.

Swaroop a Shukla [18] zkoumali vliv přídavku částic oxidu hořečnatého (nano-Mg) na vlastnosti nanokompozitů PLA. Začlenění částic nano-MgO do matrice PLA zajišťuje vysokou povrchovou interakci mezi plnivem MgO a matricí PLA, což podporuje přenos aplikovaného napětí z matrice PLA na plnivo nano-MgO a vede ke zlepšení mechanických vlastností PLA.

Zvýšení teploty deformace a teplotní odolnosti

Schopnost polymerního materiálu zachovat si důležité vlastnosti při maximální provozní teplotě po požadovanou dobu je definována jako teplotní odolnost. Tepelná odolnost polymerní matrice je do značné míry závislá na krystalizačním chování a úrovni krystalinity polymerního materiálu [19]. Bylo zjištěno, že segmenty řetězce semikrystalického PLA koexistují ve třech formách: krystalická frakce, tuhá amorfní frakce (rigid fraction-RAF) a pohyblivá amorfní frakce (mobile fraction-MAF) [20]. Segmenty řetězce v krystalické frakci semikrystalického PLA jsou uspořádány do uspořádané krystalické struktury. Krystalické řetězce koexistují s náhodnými dlouhými molekulovými řetězci amorfní frakce. Když teplota polymeru PLA dosáhne teploty skelného přechodu, T_g , pohyb molekulárních řetězců PLA se rozdělí na dvě části. V krystalické oblasti se řetězce nebudou pohybovat v důsledku mezimolekulární vazby, zatímco molekulární řetězce PLA v amorfní oblasti se budou pohybovat v závislosti na teplotě a mají tendenci se volně pohybovat [20]. V amorfní oblasti PLA existují tuhé segmenty řetězců, které brání pohyblivosti celého dlouhého molekulárního řetězce a jsou označeny jako rigidní amorfní frakce. Na druhou stranu zbývající

segmenty řetězce v amorfní oblasti, které mají vysokou pohyblivost při T_g , se označují jako pohyblivá amorfní frakce. Pohyblivá amorfní frakce má při teplotě blízké T_g velmi nízkou tepelnou odolnost v důsledku přítomnosti náhodné struktury uspořádání dlouhých molekulárních řetězců.

Přídavek nukleačních činidel

Jak již bylo řečeno, tepelná odolnost PLA je výrazně ovlivněna krystalizačním chováním matrice PLA. Přídavek nukleačních činidel může významně změnit krystalizační chování matrice PLA a tím má významný vliv na tepelnou odolnost PLA. Ve studii, kterou provedli Yu a kol. [21], zkoumali účinek zvyšující se koncentrace modifikovaného mastku na mechanické a tepelné vlastnosti PLA kompozitů. Zjistili, že zvýšením obsahu mastku až na 30 % hmot. se výrazně zvýšila teplota skelného přechodu T_g a krystalinita X_c kompozitů PLA. Kromě toho bylo zjištěno, že zvýšený obsah mastku nepatrně snižuje teplotu studené krystalizace T_{cc} PLA [21]. Významný vliv obsahu mastku na T_g , T_{cc} a X_c rovněž ukazuje na zlepšenou krystalizační schopnost PLA v důsledku jeho silného nukleačního účinku. Zvýšení T_g se připisuje především silnému mezifázovému adheznímu efektu mezi PLA a částicemi mastku, což může snížit volný objem v matrici PLA a omezit pohyblivost částic PLA. Quchiar et al. [17] také zkoumali vliv jílového minerálu, talku a kaolinitu jako nukleačních činidel na tepelné chování PLA kompozitů. Zjistili, že zvýšením obsahu mastku a kaolinitu je teplota skelného přechodu T_g PLA kompozitů přibližně 57 °C. Kromě toho bylo zjištěno, že se zvyšujícím se obsahem mastku teplota krystalizace za studena T_{cc} PLA kompozitů postupně klesá s rostoucí teplotou krystalizace. Wang a kol. [22], zkoumali vliv zvyšujícího se obsahu CNT (carbon nanotubes) na krystalizaci a tepelné vlastnosti PLA nanokompozitů. Zvyšující se obsah CNT výrazně zlepšil krystalizační schopnost PLA.

Mísení PLA s teplotně odolnými polymery

Mísením poly(ϵ -kaprolaktonu) (PCL) a poly(ϵ -kaprolaktonu/ L-laktidu), P(CL/L-LA) s poly(L-mléčnou kyselinou) (PLLA) bylo pozorováno výrazné snížení teploty skelného přechodu (T_g) a teploty tání (T_m) PLLA. D'Amico et al. [23] zjistili, že mísením poly(3-hydroxybutyrátu) (PHB) s PLA se zlepšuje tepelná odolnost PLA zvýšením rychlosti krystalizace PLA. Mícháním polyamidových (PA) mikrovláken s PLA v procesu izotermické krystalizace se výrazně zlepšila kinetika krystalizace PLA díky heterogennímu nukleačnímu efektu krystalů PA mikrofibril [24].

Kompaundování PLA kompozitů s nano-přírodními vlákny

Zakomponováním přírodních vláken, jako jsou kenafová či dřevní vlákna do PLA, se zabývala řada výzkumníků s cílem zlepšení vlastnosti PLA, především tepelné odolnosti. Awal et al. [25] zkoumali vliv přídavku dřevní vlákniny a dřevní vlákniny/bioadimidu do PLA na tepelné chování biokompozitů PLA pomocí termogravimetrické analýzy. Přídavek dřevní buničiny samotné, dřevní buničiny a dřevní buničiny/bioadimidu do PLA výrazně zvýšil teplotu při maximálním úbytku hmotnosti PLA z 350 °C na 450 °C.

Zvýšení toku a pevnosti taveniny a rychlejší doba tvarování

Pevnost polymerní taveniny je jednou z nejdůležitějších vlastností, kterou se hodnotí zpracovatelnost konkrétního polymeru, zejména pro vytlačování taveniny nebo vyfukování [26] a [27]. Pro zlepšení pevnosti taveniny a zpracovatelnosti PLA se používají různé modifikační metody, např. inkorporace síťovacích činidel, změkčovadel, prodlužovačů řetězců a mísení s polymerem s vyšší pevností v tavenině [26].

Speciální aditiva: antistatické, modifikátory rázové houževnatosti, kompatibilní vlákna, síťovací činidla

Antistatická aditiva

U hydrofobních polymerů, jako je PLA, může elektrický náboj během procesu lisování přitahovat nečistoty nebo prach a způsobovat poruchy zpracovatelských strojů. Pro snížení povrchového odporu nebo pro zvýšení vodivosti polymeru je nutné do hydrofobních polymerů přidávat vodivá plniva, jako jsou saze, uhlíkové nanotrubičky (CNT), uhlíková vlákna, vodivá keramika a práškové kovy [28] a [29].

Modifikátory rázové houževnatosti

Nízká houževnatost (vysoká křehkost) a nízká tažnost PLA omezily použití PLA v různých aplikacích. Ke zlepšení houževnatosti PLA se používají modifikátory rázové houževnatosti, které při míchání PLA účinně snižují jeho křehkost, aniž by ovlivnily jeho tuhost. Např. modifikátor Biomax Strong (BS) 100 výrazně zvýšil hodnotu prodloužení při přetržení a tahové vlastnosti PLA [30]. Avšak tento komerčně dostupný modifikátor není biologicky odbouratelný.

PCL je jedním z nejčastěji používaných biodegradabilních polymerů jako modifikátor rázové houževnatosti [30–32]. Odent et al. [33] provedli výzkum aplikace poly(ϵ -kaprolakton-ko- δ -valerolaktonu) (náhodný alifatický kopolyster) jako biodegradabilního modifikátoru pro zlepšení houževnatosti PLA při zachování transparentnosti PLA.

Kompatibilní vlákna a sít'ovací činidla

Řada výzkumných prací byla zaměřena na studium ztužujících účinků přírodních vláken (jako kenafové vlákno a lněné vlákno) na mechanické vlastnosti biodegradabilních polymerů, a to PLA a polyvinylalkoholu [34–36]. Přírodní vlákna s biologickou odbouratelností, vysokou houževnatostí, vysokou specifickou pevností, nízkou cenou, nízkou hustotou a obnovitelnými vlastnostmi, jsou velmi slibnou alternativou ke konvenčním výztužným plnivům, jako je uhličitán vápenatý v PLA kompozitech [35]. Nízká kompatibilita hydrofobního PLA s hydrofilními přírodními vlákny však významně oslabila mechanické a fyzikální vlastnosti PLA kompozitů a omezila aplikace PLA kompozitů [36] a [37]. Wang a kol. [38] zkoumali účinek přídatku dřevěné moučky s povrchovou úpravou se třemi různými spojovacími činidly. Přídavek aminosilanu, epoxysilanu a allylestersilanu významně zvýšil pevnost, prodloužení při přetržení a dřevitá moučka/PLA rázovou houževnatost kompozitů. Je tomu tak proto, že silanová vazebná činidla zlepšila mezifázovou interakci mezi matricí PLA a dřevěnými vlákny, vytvořením „mostu“ mezi matricí PLA a dřevitou moučkou.

4.4 Zpracování PLA

PLA kompozitní materiál může být kompoundován při technologické operaci různými způsoby, jako je vytlačování, vyfukování, vstřikování, tepelné tvarování a 3D tisk. Použití pokročilých technologií, jako je 3D tisk a ozařování PLA elektronovým paprskem, umožňuje vyrobit PLA výrobky se složitými tvary a konstrukcemi [39].

Vstřikování

Vstřikování je jednou z nejpoužívanějších metod zpracování termoplastických polymerů, včetně PLA, k přípravě výrobků, které jsou tvarově komplikované a vyžadují vysokou rozměrovou přesnost [40]. Mechanické, fyzikální a tepelné

vlastnosti vstříkovaných dílů z PLA jsou velmi závislé na parametrech během procesu vstříkování.

Tepelné tvarování

Tepelné tvarování je proces, při kterém se předeřtá fólie lisuje pomocí vakua do požadovaného tvaru, který je daný formou. Tepelné tvarování je běžně používaná metoda zpracování k výrobě obalů z PLA, jako jsou jednorázové kelímky, jednorázové tácky na potraviny, víčka a blistrové obaly [41]. Tepelně tvarované díly z PLA je nutné skladovat při teplotě pod 40 °C, aby se předešlo deformaci materiálu při vyšších teplotách [39].

Pokročilé technologie: 3D tisk a radiační síťování

3D tisk

3D tisk je nejčastěji používanou doplňkovou technologií výroby pro PLA, která souvisí s navrhováním podporovaným počítačem (CAD). Trojrozměrný tisk je rychlá výroba prototypů, která dokáže snadno přeměnit koncepční návrh na výrobky pomocí počítačového softwaru. Jedním z nejčastěji navrhovaných lékařských aplikací je 3D tisk scaffoldů. PLA lze zpracovávat vstříkováním a 3D tiskem. Obě techniky slouží především k výrobě složitých předmětů. Předností aditivační technologie je možnost vyrábět prototypy výrobků, včetně náhradních dílů pro zkoušky v náročných průmyslových segmentech, jako je letectví, automobilový průmysl, lékařství (implantáty). Na aplikované polymery jsou kladeny požadavky z hlediska materiálové, chemické, tepelné stability a v případě lékařství i na biokompatibilitu [6].

Radiační síťování

Radiační síťování je jednou z technik ke zlepšení vlastností polymerů. Obecně se používají různé formy vysokoenergetického záření, jako je elektronový svazek, rentgenové záření a gama záření, k úpravě vlastností polymerů vytvářením trojrozměrných sítí [42] a [43].

Aplikace ozářováním elektronovým paprskem může změnit strukturu polymerní matrice a mechanické vlastnosti v důsledku dvou důležitých mechanismů: reakce zesíťování a reakce štěpení řetězce.

Podle Ng a kol. [42] má čistý polymer PLA tendenci ke štěpení řetězce, místo reakce zesíťování při ozařování vyššími dávkami elektronovým svazkem. Aby se podpořila reakce síťování před štěpením během ozařování polymerů, je nutné přidat vhodný promotor síťování.

5. Využití bioplastů v praxi

Legislativní nástroje jsou významným faktorem ovlivňujícím přijímání bioplastů. Směrnice o obalech a obalových odpadech 94/62/ES [44] a směrnice o vozidlech s ukončenou životností 2000/53/ES [45] jsou příklady těchto legislativních podnětů. Směrnice EP a Rady EU 2019/904 [46] o omezení dopadu některých plastových výrobků na životní prostředí má za cíl předcházet negativním vlivům některých plastových výrobků na životní prostředí, zejména na vodní prostředí a na lidské zdraví a snižovat je, jakož i podporovat přechod k oběhovému hospodářství pomocí inovativních a udržitelných obchodních modelů, výrobků a materiálů a tím též přispívat k účinnému fungování vnitřního trhu. Rostoucí ceny ropy, vyčerpávající se zásoby ropy, biologická rozložitelnost, dopad udržitelných zdrojů na celkový životní cyklus a využívání legislativních nástrojů jsou hlavními hnacími silami pro využívání biopolymerů. Kromě toho jsou klíčovými faktory, které rozhodnou o skutečném použití biodegradabilních polymerů, vhodnost materiálových vlastností, technická proveditelnost, možnosti zpracování, všestrannost aplikací a v konečném důsledku i komerční životaschopnost výroby a zpracování. Nejslibnějšími sektory jsou textilní, automobilový, stavební průmysl a elektronika, které vyžadují odolné PLA produkty.

5.1 Biomedicínské aplikace

Jednou z hlavních příčin degradace PLA je štěpení esterových vazeb hydrolýzou, což vede k postupnému snižování molekulové hmotnosti. Tato degradovatelnost spolu s jeho biokompatibilitou jsou důvody, proč se PLLA v posledních čtyřech desetiletích hojně používá pro lékařské účely, zahrnující šití a scaffoldy (výztuže) pro tkáňové inženýrství. PLLA s vysokou molekulovou hmotností se používá pro ortopedické výrobky, např. jako materiál pro fixaci kostí [47] a [48]. Nízkomolekulární PLLA s úzkou molekulovou hmotností, což jsou rychle se rozkládající biomateriály, se používají pro krátkodobé systémy parenterálního podávání léčiv [49]. Mikrosféry pro podávání léčiv, zejména inteligentní systémy s řízeným uvolňováním, byly vyvinuty s PLA a jejími

kopolymery s glykolidem a k výrobě poly[(D,L – kyseliny mléčné)-co-(glykolové kyseliny)]. Od 80. let 20. století až do dnešní doby informují četné práce o všestranném zájmu ve farmaceutické oblasti o použití PLA a kopolymerů pro trvalé uvolňování parenterálních přípravků a výkonnost při řízeném uvolňování léčiv z mikrosfér [50] a [51].

5.2 Aplikace v obalovém průmyslu

Zatímco rychlá hydrolytická degradace PLA je výhodou pro lékařské účely, je tato vlastnost hlavní nevýhodou pro potravinářské obaly [52]. PLA splňuje řadu požadavků jako obalový termoplast a byl navržen jako komoditní polymer pro běžné obalové aplikace [53]. Od 90. let 20. století se pro rozšíření aplikací PLA studují vlastnosti, jako je rázová pevnost, pružnost, tuhost, bariérové vlastnosti, tepelná stabilita. Rozsáhlý výzkum zaměřený na zlepšení PLA pro účely balení potravin byl popsán řadou autorů [54–56]. Mensitieri et al. [57] ukázali, že PLA má stejně jako ostatní biopolymery nižší bariérové vlastnosti vůči kyslíku. Pro zlepšení bariérových vlastností biopolymerů je k dispozici několik přístupů [53]: a) použití povlaku s materiály, které dodají obalovému materiálu hydrofobnost, b) laminování dvou nebo více biopolymerů (koextruze) a c) vývoj směsí biopolymerů s různými vlastnostmi. Mezi příklady patří směsi PLA a polyethylenglykolu, směsi PLA a polyhydroalkanoátů a směsi PLA a polykaprolaktonu. Další možnosti jsou d) chemická a/nebo fyzikální modifikace biopolymerů a e) vývoj mikro a nanokompozitů na bázi biopolymerů [58], [59].

5.3 Textilní aplikace

Snadné zpracování taveniny, jedinečné spektrum vlastností, původ z obnovitelných zdrojů a možnost kompostování a recyklace jsou důvodem rostoucího zájmu o vlákna PLA v řadě komerčních textilních odvětví. Ve formě vláken a netkaných textilií má PLA využití například jako čalounění, jednorázové oděvy, markýzy, hygienické výrobky, plenky atd.

Tkaniny vyrobené z PLA jsou využívány pro svůj hedvábný omak, drapérii, trvanlivost a propustnost vodních par, která přináší prodyšnost. Jsou vhodné pro použití na sportovní oblečení [60].

5.4 Aplikace v automobilovém průmyslu

Automobilový průmysl využívá od 50. let syntetické polymery (PS, PA, PUR, PP) a dnes plasty představují 50 až 55 % hmotnostních celkové hmotnosti automobilu v prostoru pro cestující, respektive 25 až 30 % karoserie automobilu. Na základě obav o životní prostředí a vyvolané legislativou EU o vozidlech s ukončenou životností (směrnice 2000/53/ES) [45], byly vyvinuty biokompozity, které na konci cyklu používání nabízejí určité řešení pro životní prostředí, jako je skládkování nebo spálení. Legislativa Evropské unie implementovaná v roce 2006 stanovuje, že 85 % hmotnosti vozidla musí být znovu použito nebo recyklováno od roku 2015.

Výrobci automobilů a výrobci dílů obrátili svou pozornost na přírodní vlákna pro vyztužení plastových polymerů. Nejpoužívanější přírodní vlákna jsou konopí, sisal, len, dřevo a kenaf používané v biologicky rozložitelné nebo biologicky nerozložitelné matici. Purac [61] vyvinul PLA směs s tepelnou stabilitou a rázovou houževnatostí srovnatelnou s poly(akrylonitrilbutadienstyrenem) (ABS) při vstřikovacích aplikacích založených na technologii stereokomplexu.

5.5 Aplikace ve stavebnictví

K dnešnímu dni jsou biopolymery ve stavebnictví velmi vzácné, i když se tento sektor může v budoucnu ukázat jako slibný pro rozvoj PLA. V roce 2010 zahájila nizozemská společnost Synbra ve spolupráci se společnostmi Purac a Sulzer výrobu lehčeného PLA s názvem BioFoam® [62], biologicky odbouratelné a biologicky založené alternativy k pěnovému polystyrenu (EPS) pro různé oblasti použití, zejména pro izolace budov. Bourbigot a Fontaine [63] přezkoumali zpomalování hoření PLA s ohledem na to, že polymer by měl nahradit tradiční polymery používané v odvětvích dopravy a elektrických a elektronických zařízeních, kde je nebezpečí požáru a je vyžadováno zpomalení hoření. Zejména v kombinaci s nanoplnidly z grafitu a oxidu křemičitého by PLA mohla vykazovat dobré mechanické a tepelné vlastnosti spojené se zlepšenými vlastnostmi PLA zpomalujícími hoření [64].

5.6 Aplikace v zemědělství

Kyselina polymléčná (PLA) byla navržena pro výrobu zahradnických materiálů, aby se snížil problém životního prostředí, protože v tomto sektoru se používá velké množství plastů. PLA se zde využívá jako matrice pro řízené

uvolňování herbicidů. Chang a kol. [65] hodnotili vliv PLA na stimulaci růstu a zlepšení výnosu sóji. Skleníkové studie potvrdily, že jak laktid, tak PLA zvýšily plochu listů sóji, počet lusků, počet fazolí a suchou hmotnost fazolí a rostlin. Nízkomolekulární kyselina polymlečná byla použita jako matrice pro formulování biologicky odbouratelných matricových granulí a fólií s bromacilem za použití tavného procesu [66]. Prostředky na bázi PLA s nízkou molekulovou hmotností se ukázaly být užitečné pro aplikaci pesticidů na citlivé systémy, jako jsou semena. PLA jako zapouzdřovací matrice pro herbicidy nebo pesticidy by mohla pomoci snížit dopad na životní prostředí.

6. Recyklace/ degradace

Vytríděný plastový odpad se může dále zpracovávat nebo recyklovat v závislosti na složení, a to jak běžnými plastikářskými technologiemi (vytlačování, vstřikování, vyfukování atd.), tak i speciálními recyklačními technologiemi.

PLA jako biologicky odbouratelný polymer má mnoho shodných rysů s polymery na bázi ropy, což je patrné z kódu uvedeného na Obr. 10.



Obr. 10: Recyklační kód pro PLA (Resin identification code RIC) - upraveno dle [67]

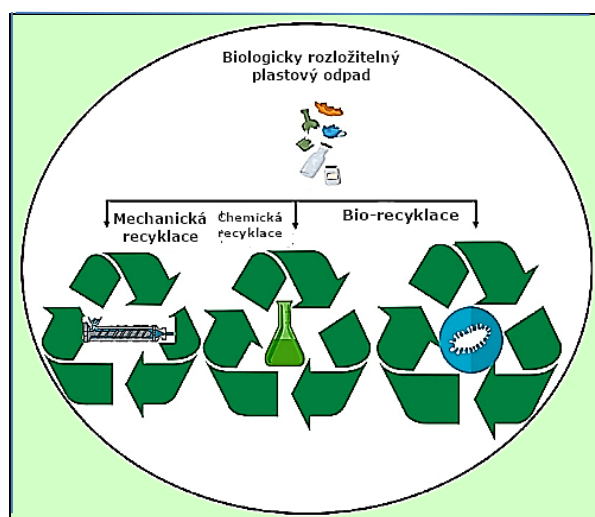
Postkonzumní PLA polymer může být po recyklaci například mechanickým drcením a tavením, znovu zakomponován do různých výrobků. PLA má vlastnosti termoplastu a je možné ho recyklovat opětovným tavením. Podle European Bioplastics [68] je proveditelnost recyklace PLA závislá na dostatku komerčních objemů, které by mohly pokrýt náklady na zřízení závodu na recyklaci PLA. Nicméně výzkum recyklace PLA je důležitým prvkem v oblasti biologicky rozložitelných polymerů pro zavedení technologie recyklace těchto polymerů v blízké budoucnosti. Podle pokynů vydaných Asociací pro recyklaci plastů (The Association of Plastic Recyclers-APR) [67], je identifikační kód pro polymer PLA s písmeny "PLA", aby se podpořilo v praxi používání PLA v cyklickém toku

směsných plastů. Obecně lze postkonzumní PLA rozdělit na amorfnní a krystalický PLA. Amorfnní PLA se získává ve formě drtě z postkonzumních předmětů, které jsou tepelně tvarované, vstřikované, vyfukované a lisované. Zatímco semikrystalický a krystalický PLA může být získáván z orientovaných fólií nebo desek a/nebo staplových či spunbondových vláken. Při sběru PLA z postspotřebitelských předmětů je třeba mít na paměti, že tyto předměty by měly být čisté předtím, než budou podrobeny recyklaci. [4].

6.1 Mechanická, chemická a biologická recyklace

Recyklace biologicky rozložitelných plastů před ukončením jejich životnosti dále zvyšuje jejich udržitelnost a snižuje jejich uhlíkovou stopu. Vzhledem k tomu, že jejich výroba se zvyšuje a tyto materiály budou ještě nějakou dobu koexistovat s konvenčními plasty, je nezbytné určit optimální možnosti recyklace pro každý z nejčastěji používaných biologicky rozložitelných plastů. Nahrazení primárních biologicky rozložitelných plastů jejich recykláty vede k energetickým úsporám a snižuje dopad na životní prostředí.

V následujícím přehledu je ve stručnosti popsána mechanická, chemická a biologická recyklace postprůmyslového a postkonzumního odpadu biologicky rozložitelných plastů a s nimi souvisejících kompozitů. Jednoduché schéma je uvedeno na obrázku Obr. 11.

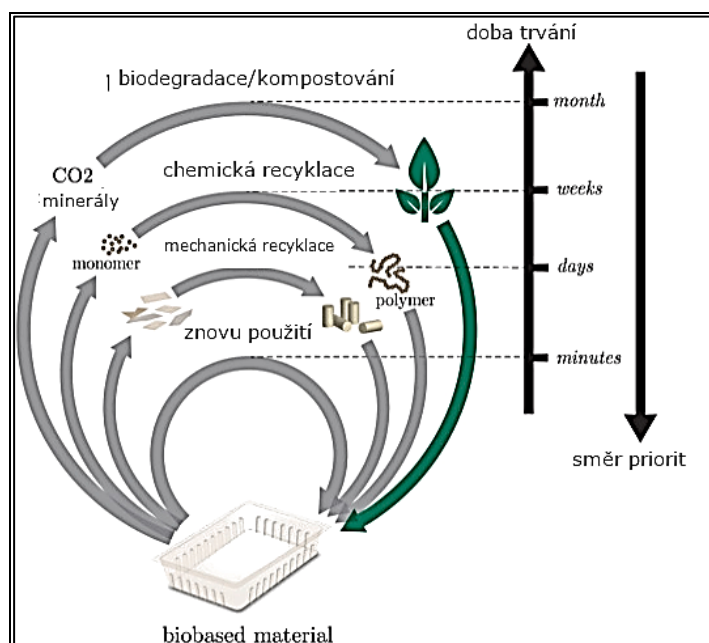


Obr. 11: Mechanická, chemická a bio-recyklace bio-plastů – upraveno dle [69]

Mechanická recyklace je známá jako recyklace v uzavřeném cyklu, což znamená, že recyklovaný materiál má podobné vlastnosti a funkčnost jako

původní primární plast [70] a [71]. Na obrázku 12 je znázorněn cyklus s uzavřenou smyčkou pro biologicky rozložitelné plasty. Mechanická recyklace je obecně upřednostňována před chemickou recyklací z důvodu nižší spotřeby neobnovitelné energie, potenciálu globálního oteplování (global warming potential-GWP), nákladů na zpracování, acidifikace a eutrofizace [69] a [72]. Chemická recyklace zahrnuje solvolýzu nebo termodegradaci (pyrolýzu), při níž dochází k narušení polymerního řetězce na monomerní jednotky nebo přímo na jiné využitelné materiály. Chemická recyklace má oproti mechanické recyklaci výhodu v tom, že získaný polymer může být repolymerizován neomezeně vícekrát, aby se reprodukovaly odpovídající biopolymery a lze tak dosáhnout cirkulární ekonomiky [73], [74]. Biorecyklace je nový a slibný přístup k recyklaci, který zahrnuje mikrobiální nebo enzymatickou degradaci biologicky rozložitelných plastů. Po enzymatické degradaci lze získané monomery použít k výrobě příslušných polymerů nebo je použít jako cenné materiály pro výrobu jiných sloučenin. Několik studií zkoumalo environmentální vlivy biologicky odbouratelných i neodbouratelných plastů na základě jejich neobnovitelné spotřeby energie a uhlíkové stopy [75], [76].

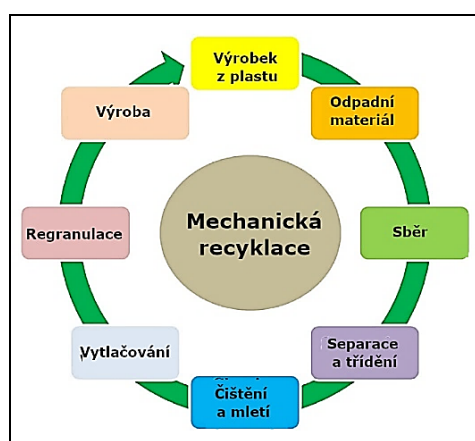
Podrobnější diskuse o pokroku ve výzkumu v oblasti chemické, mechanické a bio-recyklace je uvedena v následujících kapitolách. Přehled strategií používaných pro recyklaci biologicky rozložitelných plastů a jejich směsí a příslušných hlavních výstupů je uveden v Tab. 1.



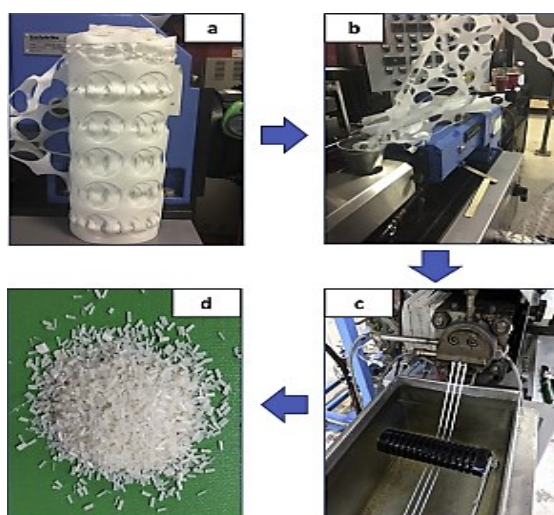
Obr. 12: Schéma hierarchie nakládání s odpady aplikované na biologicky rozložitelné obalové materiály – upraveno dle [69]

Mechanická recyklace

Mechanická recyklace, viz obrázek 13, je ekologicky šetrný proces, který vyžaduje nízké investice a je poměrně jednoduchý na zavedení a použití. Proto si získala významnou pozornost pro recyklaci biopolymerů. Mechanická recyklace má řadu kroků, zahrnujících sběr, separaci, třídění, čištění, sušení a mletí odpadu, viz obrázek 14. Recyklované produkty však často vykazují horší vlastnosti než výchozí materiály. Mechanická recyklovatelnost PLA byla dobře prozkoumána v laboratorním měřítku. Studie prokázaly, že u PLA dochází k postupnému poklesu molekulové hmotnosti (M_w) v důsledku štěpení řetězců, což se projevuje snížením viskozity a menší průhledností. Ačkoli hodnoty T_g a T_m PLA zůstávají i po několikanásobném mechanickém zpracování nezměněny, teplota studené krystalizace je oproti původní hodnotě nižší [75] a [77].



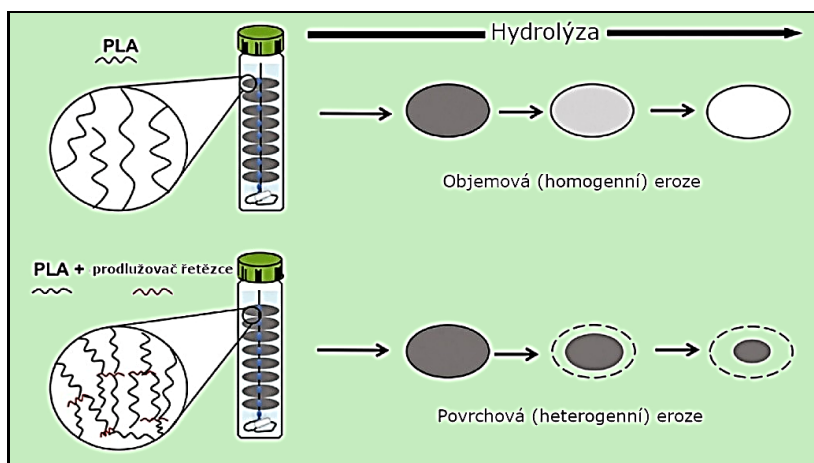
Obr. 13: Schematická ilustrace mechanické recyklace – upraveno dle [73]



Obr. 14: PLA (kyselina polymléčná). Metodika zpracování recyklované PLA: (a) postindustriální PLA fólie z výroby, (b) proces vytlačování, (c) vytlačené struny chlazené ve vodní lázni a (d) recyklované PLA pelety.

Chemická recyklace

Chemická recyklace umožňuje generování řady cenných chemikálií, které lze využít buď přímo pro jiné oblasti aplikace, nebo jako monomery pro další polymeraci [78], [79]. Chemická recyklace poskytuje účinnou alternativu pro recyklaci plastového odpadu a podporuje oběhové hospodářství [80], [81]. Pro praktickou aplikaci chemické recyklace je důležitá řada faktorů, jako jsou reakční podmínky, použití pomocných látek a dalších rozpouštědel, náklady, dostupnost požadovaných katalyzátorů a selektivní transformace na hodnotný produkt atd. [81], [82]. Polymer PLA odvozený od izomeru L-LA (PLLA) je vhodný pro chemickou recyklaci, pokud je v produktu zachována stereochemie [83]. Chemická recyklace PLA zahrnuje především přeměnu na kyselinu mléčnou prostřednictvím hydrolýzy a na alkyllaktáty prostřednictvím alkoholýzy v závislosti na použitém katalyzátoru a podmínkách [84]. Hydrolytická degradace PLA ve vodných roztocích probíhá náhodným štěpením esterové vazby za vysokoteplotních a/nebo silně kyselých/bazických podmínek [84]. Obecně lze hydrolytické degradace PLA dosáhnout pomocí objemové (homogenní) eroze nebo povrchových (heterogenních) reakcí (obrázek 15). K degradaci během povrchové eroze dochází pouze na povrchu polymeru, zatímco při objemové erozi dochází k degradaci polymeru homogenně napříč vzorkem [85] a [86]. Degradace semikrystalické PLA matrice probíhá ve dvou krocích. První krok, difúze vody do amorfní oblasti, vede k hydrolytickému štěpení esterových vazeb. Druhý krok, v důsledku degradace hlavní části amorfní oblasti, dochází k hydrolytickému napadení od okraje krystalické domény směrem k jejímu středu. OH- koncová skupina je stěžejní pro hydrolytickou degradaci, proto může být degradace řízena blokováním OH- skupiny. Hydrolýza je také ovlivněna M_w a rozměry vzorku polymeru a také pH a teplotou roztoku [87,88].



Obr. 15: Mechanismus hydrolytické degradace polymerů – upraveno dle [85]

Přehled způsobů recyklace biologicky rozložitelných plastů a jejich směsí a příslušných hlavních výstupů je uveden v Tab. 1.

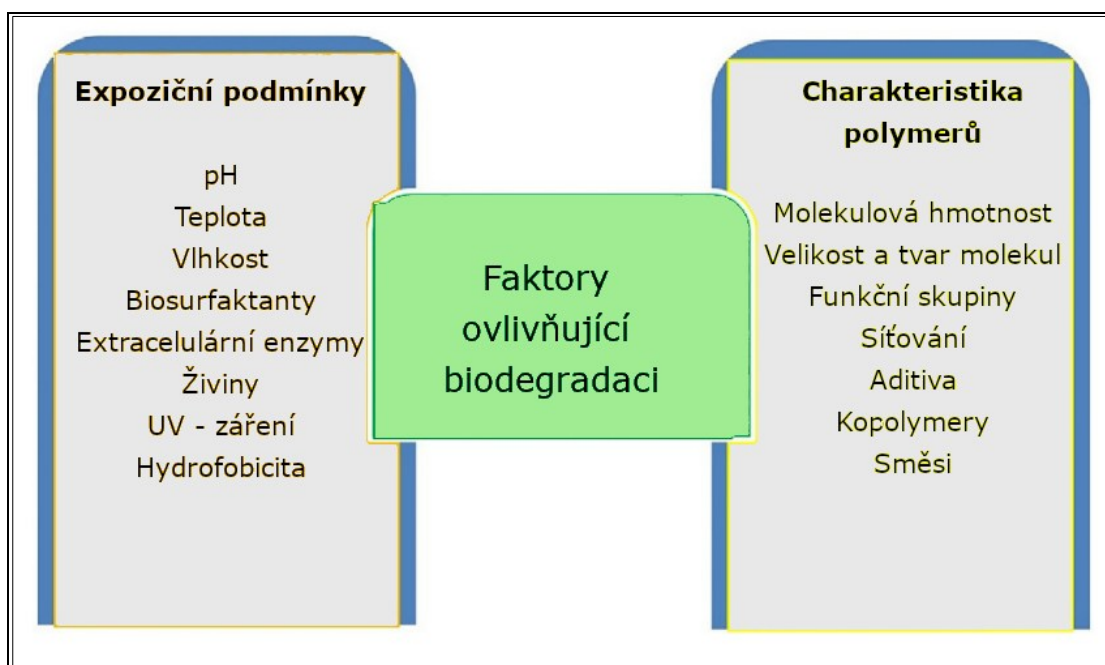
Tabulka 1. Přehled způsobů (strategie) recyklace biologicky rozložitelných plastů a jejich směsí, aplikované technologické operace a příslušné hlavní výstupy [89].

– upraveno

Způsob recyklace	Typ bio-degradabilního polymeru	Metody	Výsledky/ a produkty
Mechanická	PLLA [blomer]	Injection molding at 175–195 °C	The process can be repeated up to 5 cycles. From the 6th cycle sharp decrease in tensile strength and elongation at break observed
	PLA	Extrusion (145–190 °C) + injection (180–210 °C)	A decrease in molecular weight, degradation temperature, and tensile strength was observed
	PLA (4.2 % D-lactide)	Extrusion and compression molding at 180 °C	The process can be repeated up to 5 cycles. A significant reduction of physical property was observed in the 6th cycle.
	PHBV (14%HV)	Extrusion and injection molding at 170 °C	The process can be repeated up to 5 times. A slight decrease in property was observed after the 5th cycle.
	PHBV (3%HV)	Extrusion (single screw) at 175–180 °C	The process can be repeated up to the 4th cycle.
	PHB	Extrusion and compression molding at 170 °C	The process can be repeated up to 3 cycles.
	PLA/PHB (20 % (w/w of dPHB))	Extrusion and compression molding	A grafted PLA/PHB blend with better physical properties
	PLA/PHBV (50:50 wt%)	Extrusion at 175–180 °C	The process can be repeated up to 6 cycles. After this, a significant reduction in molecular weight and tensile strength was observed
	PCL	Injection molding at 95–110 °C	The process can be repeated up to 10 cycles.
	PBS	Extrusion at 190–210 °C	The process can be repeated up to three cycles
	PLA/PBAT	Extrusion at 150–180 °C	The process can be repeated up to five cycles
	PLA/PBS (50:50 wt%)	Injection molding at 190 °C	The process can be repeated up to seven cycles
	PLA/TPS	Extrusion and injection molding	PLA/TPS blend found not suitable for recycling in comparison with neat PLA
Chemická	PLA	Hydrolysis	Lactic acid
	PLA	Pyrolysis	Lactide
	PLA	Alcoholysis	Allyl lactate
	PHB, PHBV	Pyrolysis	Crotonic acid, PHB oligomers, and 2-pentenoic acid
	PHB, PHBV	Pyrolysis with catalyst	Crotonic acid and 2-pentenoic acid for poly(crotonic acid-co-acrylic acid) production
	PE/PHBV blend	Pyrolysis	Separate two materials without contamination
	PCL, PBAT	Methanolysis by zinc catalyst Pyrolysis	Methyl 6-hydroxyhexanoate CO ₂ (25 %), CO (17 %), CH ₄ (8 %), aromatic compounds (2.5 %), alcohols, aldehyde, ketone, ester, carboxylic compounds.
	PBS	Pyrolysis	Reduction of a molecular mass detected.
	Starch-based plastic bag	Pyrolysis	1,3-Butadiene, ester, dimers, tetrahydrofuran, cyclopentanone, hexamethylene diisocyanate
		Pyrolysis	Terephthalic acid, evoglucosan, monobuteryl adipate and terephthalate

Bio-recyklace

Rychlost biologického rozkladu biodegradabilních plastů závisí na: a) typu přítomných mikroorganismů, b) distribuci mikroorganismů, c) typu enzymu používaného mikroorganismy, d) podmínkách růstu mikroorganismů (teplota, pH, kyslík, obsah vlhkosti a živiny) a e) vlastnostech polymeru (hydrofilní nebo hydrofobní, chemická struktura, M_w , T_g a krystalinita), viz obrázek 16 [88]. Enzymatická degradace zahrnuje enzymatické působení mikroorganismů, které ulpívají na povrchu biodegradabilního plastu, což vede k fragmentaci řetězce polymeru na monomery a následnou kompletní mineralizaci prostřednictvím aerobní nebo anaerobní degradace. Několik mikrobiálních druhů schopných degradovat bioplasty bylo izolováno a zkoumáno, viz Tab. 2. [89].



Obr. 16: Faktory ovlivňující biodegradaci polymerů – upraveno dle [88]

Tabulka 2. Hlavní mikroorganismy a enzymy schopné rozkládat biologicky rozložitelné plasty, jak je uvedeno v literatuře [89].

Mikroorganismy	Enzymy	Specifický substrát	Zdroj vzorků
<i>Amycolatopsis</i> strain 41	Protease	PLLA	Soil
<i>Actinomyadura</i> strain T16-1	Protease	PLLA	Soil
<i>Amycolatopsis</i> thailandensis PLA07	Protease	PLLA	Soil
<i>Bacillus smithii</i> strain PL21	Esterase	PLLA	Garbage
<i>R. depolymerans</i> strain TB-87	Esterase	PBS, PBSA, PBST, PCL, PBAT	Freshwater
<i>Leptothrix</i> sp. strain TB-71	Esterase	PLA, PBSA, PBST, PCL, PBAT	Soil
<i>Pseudomonas</i> sp. strain DS04-T	Lipase	PLLA	Activated sludge
<i>Cryptococcus</i> sp. strain S-2	Cutinase	PDLA	Waste water
<i>Aspergillus oryzae</i> RIB40	Cutinase	PDLLA	Fermentation
<i>P. antarctica</i> JCM10317	Cutinase	PLA, PBS, PBSA, PCL	Soil
<i>P. lemoignei</i>	PHA depolymerase	PHV	Soil
<i>B. thuringiensis</i>	PHA depolymerase	PHB/PHBV	Soil
<i>Streptomyces</i> sp. strain AF-111	PHA depolymerase	PHBV	Soil
<i>Alcaligenes faecalis</i>	PHA depolymerase	PHB	Soil

7. Zušlechťování recyklovaných biodegradabilních plastů

Pro zlepšení vlastností recyklovaného PLA byly použity různé postupy, a to jak v podobě tepelného a chemického zpracování, tak i výrobou směsí, biokompozitů a bionanokompozitů. Několik studií sledovalo účinky tepelného a chemického působení na zpracovatelnost PLA během a po přepracování [90]. Plastifikátory obecně zlepšují zpracovatelnost PLA. Brüster a kol. [91] zkoumali mechanismus degradace směsí PLA změkčených PEG během mechanické recyklace pomocí reaktivní extruze. Výsledky ukázaly, že několikanásobné přepracování způsobilo porušení řetězců a krystalických oblastí PLA, což vedlo ke zkřehnutí a zhoršení opětovné použitelnosti PLA pro stejnou aplikaci jako čistý PLA. Inkorporace přísad hraje důležitou roli pro zlepšování mechanické zpracovatelnosti. Ačkoli je degradace biopolyesterů obecně zvýšena přítomností kyslíku, přidání antioxidantů během kompaundování a peletizace může zachytit volné radikály a zabránit degradaci. Přidání p-benzochinonu, tropolonu a hydrochinonu k PLA stabilizovalo polymer během zpracování při 200 °C [92], [93]. Vlastnosti jako Youngův modul, T_g , napětí a deformace při přetržení byly účinně stabilizovány. Také nedošlo k významné změně v délce řetězců PLA, krystalizaci během chlazení a molární hmotnosti. Pro reaktivní extruzi byly do PLA přidány prodlužovače a rozvětvovací činidla, která zabránila štěpení řetězce během přepracování, čímž stabilizovaly molární hmotnost PLA [94]. Několik studií nedávno prokázalo vyztužení polymerů vlákny a nanočásticemi s cílem zlepšit jejich vlastnosti, citlivost na vodu a udržitelnost při současném snížení výrobních nákladů [94].

8. Hodnocení životního cyklu bio-degradabilních plastů

Hodnocení životního cyklu (Life Cycle Assessment-LCA) je důležitou metodou pro hodnocení dopadu na životní prostředí spojený s produktem, procesem nebo službou a může poskytnout informace pro určení procesu likvidace produktů z biodegradabilních polymerů [95]. Výhodou produktů z biodegradabilních plastů je jejich kompostovatelnost, díky níž nemusí tyto produkty na konci životního cyklu skončit na skládkách či ve spalovnách a může dojít k uzavření koloběhu uhlíku v přírodě [96]. Z tohoto pohledu je nejčastěji hodnoceným biopolymerem PLA. Vink a kol. [97] zveřejnili ekoprofil polylaktidu Ingeo společnosti Nature Works, jenž podrobně popisuje jednotlivé kroky výrobního řetězce založeného na kukuřici jako vstupní surovině. Morão, A. a kol. [96] publikovali environmentální stopu cradle-to-gate procesu výroby

polylaktidu Luminy společnosti Total Corbion PLA, jehož vstupní surovinou je cukrová třtina.

8.1 Cirkulární ekonomika

Cirkulární ekonomika zahrnuje celý životní cyklus výrobku, od vstupů přes směrnice pro vlastní výrobu plastů, jejich zpracování, aplikace v obalovém průmyslu, stavebnictví, automobilovém průmyslu, elektroprůmyslu, zemědělství a spotřebním zboží až po recyklaci výrobku. Strategie EU k cirkulární ekonomice plastů, kterou Evropská komise (EK) představila v roce 2018, je výrazně zaměřena na využití po ukončení životního cyklu: „Cirkulární ekonomika je systém, který co nejdéle udržuje přidanou hodnotu produktu a eliminuje plýtvání. Když životnost produktu skončí, má se k němu přistoupit jako ke zdroji, který je možné znovu využít a zhodnotit“ [98–100].

Lineární ekonomika, která byla v oblasti plastů od počátku praktikována a stále převládá, předpokládá masovou produkci, využití produktu a následné uskladnění jako odpadu. Tento koncept má své limity a není udržitelný. Z ekonomického i ekologického hlediska je nutné jej pro rozvoj moderní společnosti co nejrychleji nahrazovat ekonomikou cirkulární, která nahlíží na odpad jako na druhotný zdroj surovin [2]. Princip obou těchto konceptů je naznačen na obrázku 17.



Obr. 17: Schema cirkulární a lineární ekonomiky. Zdroj: [Zajímej se, 2021]

8.2 Environmentální aspekty výroby bioplastů

Dopady výroby bioplastů (seznam společností viz Tab. 3) na životní prostředí jsou často diskutovaným tématem. Existuje mnoho měřítek pro posouzení toho, jak moc „zelené“ bioplasty jsou (obsazení půdy, spotřeba vody, energie, procesy konverze na plasty aj.). Posuzování je také komplikováno mnoha různými typy bioplastů, z nichž každý má různě silné a slabé stránky ve vztahu k životnímu prostředí. Základní přístup je uveden v normě EN 16760 Produkty z biomasy – Posuzování životního cyklu [101]. Produkce a použití bioplastů jsou označovány za více udržitelnou aktivitu ve srovnání s produkcí tradičních plastů, k jejichž výrobě se využívají fosilní paliva. Na druhou stranu i při výrobě bioplastů je nutné používat naftu jako zdroj materiálů a energie, k pohonu strojů, k produkci hnojiv a pesticidů, transportu rostlinných produktů do zpracovatelských závodů a ke zpracování biosurovin. Nicméně i při výše uvedených činnostech lze do určité míry použít obnovitelné zdroje energie. Proto Evropská komise v rámci svých finančních schémat finančně podporuje výzkum bio-based ekonomiky.

Tabulka 3. Seznam společností, které vyrábějí biologicky rozložitelné plasty [102] a [103]

Bio-degradabilní plasty	Výrobce	Obchodní značka	Země
Kyselina polymléčná (PLA)	NatureWorks® LLC Total Corbion Mitsui Chemicals, Inc. Jackdaw Polymers NaturePLAST A. Schulman Europe Tianan biological material Polyone	Ingeo resin Luminy® LACEA® Jackdaw PLA NATUREPLAST POLYBATCH®, POLYWHITE® Ecogen	USA Thailand Japan United Kingdom France Germany China
PHAs: poly(hydroxyalkanoáty)	Jiangsu Nantian group P&G chemicals Telles LLC Biomer	Jiangsu Nantian Nodax Metabolix Biomer	China USA/Japan USA Germany
PBAT: poly(butylén adipát-ko-tereftalát) PBAT + PLA PBS: poly(butylensukcinát)	BASF BASF Showa Denko Mitsubishi Chemical group	Ecoflex® Ecovio® Bionella™ BioPBS™	USA USA Japan Japan
PCL: poly(ε-kaprolakton)	BASF The Dow Chemical Co. Daicel ChemTech, Inc. Novamont Cereplast	Capromer Tone Placel® Mater-Bi® Cereplast-Compostable™	USA Thailand Japan Italy USA
Škrob + PCL PLA směsí s bio-based surovinami			

9. Shrnutí

PLA je běžně považován za produkt šetrný k životnímu prostředí díky původu vstupních surovin. Dopad plastových výrobků na životní prostředí však může ovlivnit několik faktorů, jako je schopnost recyklace, opětovné použití, požadavek na čištění použitého materiálu, přeprava a také zpracování na konci jeho životnosti různými metodami, včetně spalování a skládkování.

Hlavní cílem je v současné době začít efektivněji využívat obnovitelných zdrojů pro průmyslové účely a zároveň zajistit ochranu životního prostředí. Proto je kladen důraz na posílení a rozšíření odvětví založených na biotechnologiích.

V oblasti nakládání s odpady je třeba se v první řadě zaměřit na prevenci vzniku odpadu a co nejdelší udržování materiálu v oběhu díky modelům opětovného využití [6].

PLA, jako biologicky odbouratelný polymer, má velké výhody při snižování znečištění prostředí od plastů po likvidaci. Vstupy pro výrobu PLA pocházejí ze zemědělských zdrojů, což je další výhodou ve srovnání s polymery z fosilních zdrojů. Na druhou stranu zůstává diskutabilní ekologičnost produktů PLA, protože zemědělská činnost vede ke znečišťování vodních zdrojů, spotřebě fosilních paliv na elektřinu, hnojiva, herbicidy/pesticidy atd., což způsobuje další typy znečištění. Také doprava pelet PLA z továrny na místo zpracování přispívá k emisím uhlíku.

Při zvážení všech těchto faktorů zůstává snižování emisí uhlíku u PLA velkou výzvou. Proto je třeba se stále zabývat snižováním dopadů PLA na životní prostředí, zejména ve výrobním procesu a při zpracování na konečné produkty [4].

SWOT analýza

SWOT analýza poskytuje ucelený přehled nejen o silných, ale i o slabých stránkách (včetně charakteristik a vlastností), které jsou dány vnitřními faktory (viz Tab. 4, SWOT analýza pro PLA). Poskytuje také příležitosti a hrozby, což jsou vnější faktory, které indikují trendy a vyhlídky na implementaci [104] a [105]. Analýza spočívá v rozboru a hodnocení současného stavu produktu a současné situace v jeho okolí [106] a [107].

Tabulka 4. SWOT analýza pro PLA.

Silné stránky	Slabé stránky
<ul style="list-style-type: none"> - Připraven zcela z obnovitelných zdrojů - Biologicky odbouratelný - Daný postup syntézy – technologicky propracovaný, stále je zlepšovaný - Zpracovatelnost běžnými technologickými postupy - Vyhovující mechanické vlastnosti - Výroba je šetrnější k životnímu prostředí - Kompozity, směsi, kopolymery - Biologicky nezávadný materiál - Relativně málo hořlavý - Substituční potenciál 	<ul style="list-style-type: none"> - Nemůže zcela nahradit jiné polymery - V současnosti je polymer drahý - Cena závisí na ceně monomeru LA - Bariérové vlastnosti ve srovnání s PET - Tepelné vlastnosti - Chemická odolnost - Není dořešen sběr použitých výrobků k recyklaci
Příležitost	Hrozby
<ul style="list-style-type: none"> - Vysoká cena fosilních paliv - Vzdávající poptávka - Všeobecný zájem o biodegradovatelné plasty - Geneticky modifikované rostliny - Vhodný pro potravinářské obaly - Vhodný pro aplikace v medicíně - Vhodný pro jednorázové spotřební zboží - Snižování závislosti na fosilních palivech 	<ul style="list-style-type: none"> - Konkurence materiálového průmyslu - Konkurence potravinářského průmyslu - Vysoká cena může omezit použití na výrobky pro levnější aplikace

CÍL PRÁCE

Cílem disertační práce, mající název „**Modifikace biokompozitních systémů na bázi polylaktidu za účelem rozšíření jejich aplikačního potenciálu**“, bylo zejména zlepšení tvarové stability PLA za vyšších teplot. Výzkum byl zaměřen také na hydrolytickou degradaci PLA, která je spojena se strukturními změnami v materiálu a současně i na vliv teplotních podmínek při dlouhodobé expozici. Získané poznatky přispějí k doplnění poznatků o průběhu biodegradace materiálu při kompostování.

PLA biopolymer a jeho kompozity se jeví jako velmi perspektivní materiál pro aplikace v celé řadě oborů.

Práce byla rozdělena do následujících dílčích úkolů:

- Příprava a charakterizace modifikovaných biokompozitních PLA polymerních systémů. Pozornost byla věnována výběru vhodných přísad inkorporovaných do matrice polymeru PLA a jejich optimalizaci. Při přípravě fólií z PLA kompozitů byl kladen důraz na vhodné technologické podmínky.
- Zlepšení užitných vlastností modifikovaných biokompozitních PLA polymerních systémů za vyšších teplot, zejména zlepšení tvarové stability. Byl připraven polymerní kompozit, který díky vzájemnému synergickému účinku aditiv a podmínek při technologické operaci ovlivnil rychlost krystalizace a zvýšil obsah krystalické fáze v materiálu. Tvarované výrobky jsou stabilní i při vyšší teplotě a jsou vhodné také k mikrovlnnému ohřevu.
- Studium nadmolekulárních změn v PLA matici při hydrolytické degradaci bylo provedeno při různých teplotních podmínkách a po delší časové období. Průběh kompostování má vliv na strukturní změny, rychlost a stupeň rozkladu polymerního materiálu a na možnost vzniku mikroplastů. Vzhledem ke složitosti tohoto procesu byly modelově studovány strukturní změny PLA v průběhu hydrolyzy v deionizované vodě a při teplotách 50 °C, 55 °C a 60 °C. Kompostování je jednou z možností nakládání s bioodpady po ukončení životnosti výrobků.
- Pozornost byla také věnována optimalizaci instrumentálních metod pro analýzu kompozitního materiálu.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST I.

Studium biokompozitních PLA polymerních systémů a jejich modifikace za účelem rozšíření jejich aplikačního potenciálu.



Obr. 1: Kelímky z polymeru PLA (amorfní struktura) – vliv teploty nápoje na jejich tvarovou stabilitu.

1. MATERIÁLY, TECHNOLOGICKÉ OPERACE A METODY

1.1 Materiály

- semikrystalický polymer kyseliny mléčné PLA Ingeo 2003D, granulát, NatureWorks (Minnesota, USA), tvoří polymerní matici.

Typical Material & Application Properties ⁽¹⁾		
Physical Properties	Ingeo 2003D	ASTM Method
Specific Gravity	1.24	D792
MFR, g/10 min (210°C, 2.16kg)	6	D1238
Clarity	Transparent	
Mechanical Properties		
Tensile Strength @ Break, psi (MPa)	7,700 (53)	D882
Tensile Yield Strength, psi (MPa)	8,700 (60)	D882
Tensile Modulus, kpsi (GPa)	500 (3.5)	D882
Tensile Elongation, %	6.0	D882
Notched Izod Impact, ft-lb/in (J/m)	0.3 (16)	D256
Shrinkage is similar to PET ⁽²⁾		
Heat Distortion Temperature (°C)	55	E2092

(1) Typical properties; not to be construed as specifications.
(2) Refer to Ingeo biopolymer Sheet Extrusion Processing Guide

Processing Temperature Profile ⁽¹⁾		
Melt Temperature	410°F	210°C
Feed Throat	113°F	45°C
Feed Temperature	355°F	180°C
Compression Section	375°F	190°C
Metering Section	390°F	200°C
Adapter	390°F	200°C
Die	375°F	190°C
Screw Speed	20-100 rpm	

(1) These are starting points and may need to be optimized.

Ingeo™ Biopolymer 2003D Technical Data Sheet. Polymer k výrobě fólií pro balení čerstvých potravin a potravinářský servis.

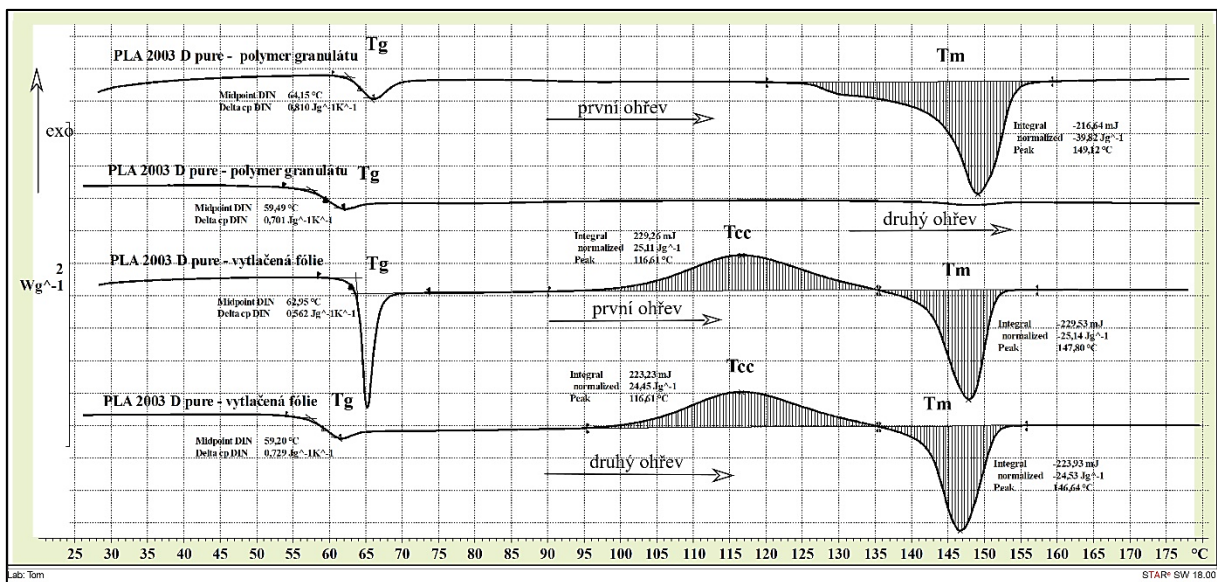
Granulát PLA 2003 D je semikrystalický polymer [108] $M_n = 145\ 000$ a $M_w = 235\ 000$, obsahující $4,25 \pm 0,55\ %$ komonomeru D. Krystalický podíl tvoří $42,8\ %$ (viz Tab.1). Po odmazání tepelné historie (druhý ohřev) je materiál amorfní, viz Obr. 2 (první dvě vrchní křivky).

Materiál granulátu PLA 2003 D zpracovaný v jednošnekovém vytlačovacím stroji je amorfní, viz Obr. 2 (první i druhý ohřev – dvě spodní křivky). Během zpracování dochází vlivem teploty a smykového namáhání ke snižování molekulové hmotnosti, což umožňuje (podporuje) průběh studené krystalizace. Snižování molekulové hmotnosti PLA vyvolává zvýšenou pohyblivost molekulových řetězců PLA, které krystalizují při ohřevu v tuhé fázi do uspořádanější struktury. PLA se v tomto případě vyznačuje skelným přechodem T_g , doprovázeným entalpickou relaxací, následuje krystalizace při ohřevu nad teplotou T_g , tzv. studená krystalizace T_{cc} s plynulým přechodem do oblasti tání T_m . Teplotní charakteristiky jsou uvedeny v Tab. 1.

- změkčovač PLA-PEG, syntéza viz [109]

PLA/PEG byl syntetizován přímou polykondenzací taveniny LA a PEG. 500 ml $80\ %$ LA bylo nalito do dvouhrdlé baňky, vybavené teflonovým míchadlem. Baňka byla poté připojena ke chladiči a umístěna do olejové lázně. Počátečním krokem byla dehydratace roztoku LA při $160\ ^\circ\text{C}$ za sníženého tlaku $20\ \text{kPa}$ po dobu 4 hodin. Následně bylo do něj přidáno $7,5\ %$ hmotn. PEG a $0,5\ %$ hmotn. $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ a reakce pokračovala za sníženého tlaku $3\ \text{kPa}$ po dobu 48 hodin. Výsledný produkt byl následně ochlazen, rozpuštěn v acetonu, vysrážen do roztoku destilované vody a metanolu (v poměru 1:1), zfiltrován a několikrát promyt destilovanou vodou. Získaný bílý prášek byl sušen při $50\ ^\circ\text{C}$ po dobu 24 hodin a poté analyzován pomocí GPC. M_w produktu byla stanovena a to $6\ 000\ \text{g mol}^{-1}$. Tato charakterizace byla provedena na chromatografickém systému PL-GPC 220 (Agilent, Santa Clara, USA) v rozpouštědle tetrahydrofuranu.

- uhličitan vápenatý (E170, potravinářské kvality, velikost částic $3,5\ \mu\text{m}$), Fichema (Brno, Česká republika), průmyslová anorganická látka, plnivo



Obr. 2: DSC analýza vzorků: granulát PLA 2003 D, první a druhý ohřev, vytačená fólie PLA 2003 D, první a druhý ohřev – sled naměřených výsledků.

Tabulka 1. Teplotní charakteristiky PLA 2003 D získané z DSC analýzy.

Označení vzorků	T _g (°C)	T _{cc} (°C)	Δ H _{cc} (J.g ⁻¹)	T _m (°C)	Δ H _m (J.g ⁻¹)	χ _c (%)
PLA 2003 D granulát, dodaný vzorek, první ohřev	64,2	-	-	149,1	-39,82	42,8
PLA 2003 D granulát, dodaný vzorek, druhý ohřev	59,5	-	-	-	-	-
PLA 2003 D, vzorek z vytlač. fólie, první ohřev	63,0	116,6	25,11	147,8	-25,14	-
PLA 2003 D, vzorek z vytlač. fólie, druhý ohřev	59,2	116,6	24,45	146,6	-24,53	-

Vysvětlivky: T_g (°C) teplota skelného přechodu, T_{cc} (°C) teplota studené krystalizace, Δ H_{cc} (J.g⁻¹) entalpie studené krystalizace, T_m (°C) teplota tání, Δ H_m (J.g⁻¹) entalpie tání, χ_c (%) obsah krystalické fáze

1.2 Technologické operace

Příprava fólie z PLA kompozitu vytlačováním

Granulát PLA 2003 D Ingeo, jako výchozí surovina, byl před zpracováním vysušen ve vakuové sušárně Memmert VO 400, za doporučených podmínek (60 °C, 8 h). Kompozit obsahuje 86 % hmotn. PLA matrice, 10 % hmotn. CaCO₃

a 4 % hmotn. PLA/PEG (změkčovadlo). Zastoupení jednotlivých položek v receptuře směsi PLA kompozitu jsem sestavil dle vlastních zkušeností. Směs PLA kompozitu byla připravena na poloprovozním protiběžném dvoušnekovém vytlačovacím stroji (LTE26, LabTech Engineering Company Ltd., Samut Prakan, Thajsko), průměr šneků Ø 26 mm, L/D 48, při otáčkách šneků 230 ot/min a teplotách v jednotlivých zónách komory v rozsahu 140 °C–220 °C. Vytlačené struny byly ochlazeny průchodem vodní lázní, peletizovány a následně sušeny při 60 °C za vakua po dobu 8 hodin pro další zpracování.

Studie prezentující vlastnosti PLA s uhličitánem vápenatým ukázaly vliv použitého plniva o koncentraci až 30 % hmotn.[110–114]. Li a spol. v práci [115] dospěli k závěru, že u směsí obsahujících změkčovadla PEG s rostoucí Mw dochází ke snížení teploty skelného přechodu i krystalizační teploty, ale do 9 hm. % nemají významný vliv na tahové vlastnosti. Tato šetření byla porovnána se závěry studií o kompozitech PLA/CaCO₃ se změkčovadly [116] a [117]. Vliv přídatku změkčovadla na vlastnosti PLA, včetně krystalinity, jsou uvedeny v pracích [118–120].

Z připraveného granulátu PLA kompozitu byla následně vytlačena fólie o šířce 250 mm a tloušťce přibližně 0,50 mm na jednošnekovém vytlačovacím stroji (LE45-30/CV, LabTech Engineering Company Ltd., Samut Prakan, Thajsko), průměr šneků Ø 30 mm, L/D 45, s plochou vytlačovací hlavou. Parametry zpracování byly následující: teploty v jednotlivých zónách komory vytlačovacího stroje 150 °C, 180 °C, 190 °C, 205 °C a 200 °C, otáčky šneku 20 ot./min. a teploty v jednotlivých částech ploché hlavy 200 °C a 210 °C. Fólie po vytlačení z hubice je směřována do štěrbin mezi první dva válce chladičího tríválce s teplotou 55 °C, 50 °C a 40 °C, rychlost odtahu byla 0,7 m/s (úprava tloušťky a vzhledu fólie). Fólie byla postupně vedena po válcích odtahovacího zařízení a následně navíjena do role.

Za stejných podmínek byla připravena fólie z čistého granulátu PLA 2003 D Ingeo, aby bylo možné určit vliv PLA kompozitu na termické vlastnosti finální extrudované fólie.

Fólie z čistého PLA 2003 D pure a PLA kompozitu (PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG), odpovídající tloušťky, byla použita pro následná měření danými metodami (GPC, DSC, rentgenová difrakce, TGA, tahová zkouška, DMA, GTR a WVTR). Krystalické fólie byly připraveny temperováním při 130 °C/30 min. Teplotní charakteristiky materiálů jsou přehledně uvedeny v Tab. 2.

Tabulka 2. DSC teplotní charakteristiky PLA 2003 D pure a kompozitů.

Označení vzorků	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	ΔH_{cc} (J.g ⁻¹)	T_m (°C)	ΔH_m (J.g ⁻¹)	χ_c (%)
PLA 2003 D pure, fólie amorfní, první ohřev	64,1	117,8	23,38	147,8	- 23,35	-
PLA 2003 D pure, fólie krystalická, první ohřev	61,7	-	-	152,9	- 29,51	31,7
PLA 2003 D + 10 + 4 kompozit, fólie amorfní, první ohřev	61,7	110,8	29,88	146,8 153,0	- 29,78	-
PLA 2003 D + 10 + 4 kompozit, fólie krystalická, první ohřev	56,2	-	-	149,8	- 40,20	50,2

Vysvětlivky: T_g (°C) teplota skelného přechodu, T_{cc} (°C) teplota studené krystalizace, ΔH_{cc} (J.g⁻¹) entalpie studené krystalizace, T_m (°C) teplota tání, ΔH_m (J.g⁻¹) entalpie tání, χ_c (%) obsah krystalické fáze daný temperací materiálu

Tvarování výrobku (misky) za tepla a následná temperace – laboratoř CPS

Z vytlačené fólie byly připraveny vzorky tvaru misek, které byly určeny k testování tvarové stálosti (stability) za zvýšených teplot. Vzorky byly vyrobeny ve vakuovém tvarovacím zařízení (Evoko s.r.o., Vyskeř, Česká republika). Fólie z PLA a PLA kompozitu byly během procesu předehřáty na teplotu 85 °C po dobu 5 s. Následovalo pozitivní tvarování na tvárníku (forma), odsátí vzduchu z prostoru tvarování, ohřev na teplotu 130 °C po dobu 30 s a následné chlazení. Vytvarovaný výrobek byl pak sejmout z tvárníku a následně upraven ořezáním.

Tvarování výrobku z fólie za tepla – BLATINIE, a.s. Hodonín

Tvarovací stroj GN3021DX (PLASTYKO WORD): podmínky tvarování byly nastaveny následovně: teplota formy 30 °C, teplota předehřívání 53 °C a teplota v zónách pro tvarování 85 °C. Nastavené intervaly času pro jednotlivé operace byly: ohřev 4 s, tvarování 6 s, vyhazování 3 s.

Temperace tvarovaných vzorků z fólie PLA kompozitu (BLATINIE)

Vzorek ve formě tvarované misky z PLA kompozitu připravený ve firmě BLATINIE byl v laboratoři CPS vložen do formy ze silikonového kaučuku (viz Obr. 66, str. 93) a temperován v univerzální sušárně (UN55, Memmert GmbH, Schwabach, Německo) při 130 °C po dobu 30 min., aby byla zajištěna jeho dostatečná tuhost a tvarová stabilita. Po vychlazení byl vzorek vyjmut z formy. DSC analýzou byl v materiálu zjištěn obsah vzniklé krystalické fáze, čímž byla kontrolována účinnost temperace. Netemperovaný vzorek z PLA kompozitu byl použit jako srovnávací (referenční).

1.3 Metody měření

Gelová permeační chromatografie (GPC)

Změny molární hmotnosti PLA fólií amorfních a krystalických po procesu temperace byly analyzovány na chromatografickém systému PL-GPC 220 (Agilent, Santa Clara, USA), viz Obr. 3, vybaveném duálním detekčním systémem (index lomu a viskozimetrický detektor) po rozpuštění v tetrahydrofuranu (THF), stabilizovaném butylhydroxytoluenem (BHT) a filtrací přes injekční filtr (0,45 µm). Separace probíhala na řadě kolon se smíšeným gelem (Polymer Laboratories Ltd., Amherst, UK), které obsahovaly následující: kolona s ložem a náplní PLgel-Mixed-A (300 × 7,8 mm, 20 µm), PLgel-Mixed- kolona s ložem a náplní B (300 x 7,8 mm, 10 µm) a kolona s ložem a náplní PLgel-Mixed-D (300 x 7,8 mm, 5 µm), mobilní fáze obsahovala THF stabilizovaný BHT při 40 °C. Průtok mobilní fáze byl nastaven na 1 ml min⁻¹ a vstříkovaný objem byl 100 µl. Systém GPC byl kalibrován polystyrenovými standardy pro molekulovou hmotnost v rozmezí 580–6 000 000 g mol⁻¹ (Polymer Laboratories Ltd., Amherst, UK). Výsledky byly vyjádřeny jako průměr ze tří měření.



Obr. 3: Přístroj PL-GPC 220 (Agilent, Santa Clara, USA).

Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)

Termická metoda DSC je zaměřená na měření tepelného toku. Sledují se tepelné efekty spojené s chemickými nebo fyzikálními změnami ve zkoušené látce při zvoleném teplotním programu. Dle principu měření tepelného toku rozeznáváme dva typy DSC kalorimetrů: DSC s tepelným tokem a DSC s kompenzací výkonu.

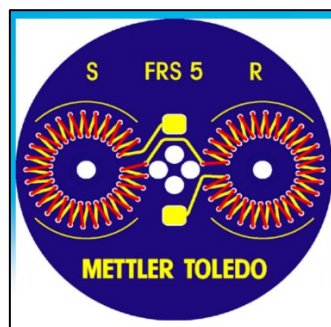
Tepelné vlastnosti materiálů byly studovány metodou DSC s tepelným tokem na přístroji DSC1 STAR[®] (Mettler Toledo, Columbus, USA), viz Obr. 4-6. Vzorky o hmotnosti cca 5 mg byly umístěny do hliníkových misek s víčkem a vloženy do měřicí cely. Měření byla prováděna při průtoku dusíku $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ a při rychlosti ohřevu/chlazení $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Byl použit následující program: cyklus ohřevu začínal při $25 \text{ }^\circ\text{C}$, teplota vzrůstala na $180 \text{ }^\circ\text{C}$, pak následovala teplota 5 minut při této teplotě a poté chlazení na $-30 \text{ }^\circ\text{C}$, druhý ohřev byl z teploty $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ na teplotu $260 \text{ }^\circ\text{C}$ a pak chlazení na $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Teplota skelného přechodu (T_g) je teplota, při které pozorujeme 50 % z celkové změny tepelné kapacity doprovázející daný přechod. Teploty pro exotermní děj studené krystalizace a endotermu tání (T_{cc} a T_m) a entalpie pro fyzikální transformace (ΔH_{cc} a ΔH_m) PLA matrice byly vyhodnoceny z maxim píků a lineární integrace plochy píků. Analýza byla provedena u každého vzorku z fólie dvakrát. Stupeň krystalinity χ_c (%) byl vypočten podle rovnice (1):

$$\chi_c = \left[\frac{1}{1 - mf} \cdot \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_0} \right] \cdot 100 \text{ (\%)} \quad (1),$$

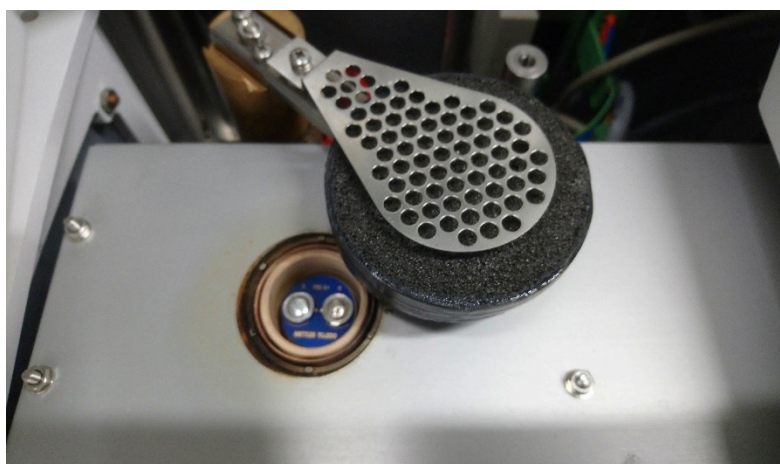
kde $(1-m_f)$ je hmotnostní zlomek PLA, ΔH_m znamená teplo tání ($J.g^{-1}$), ΔH_c představuje studenou krystalizační entalpii ($J.g^{-1}$) a ΔH_0 je tabulkové teplo tání pro teoreticky 100 % krystalický homopolymer PLA ($93,1 J.g^{-1}$) [121].



Obr. 4: Příklad DSC Mettler Toledo DSC1 Star.



Obr. 5: Teplotní senzory uvnitř pece.



Obr. 6: Příklad DSC Mettler Toledo DSC1 Star- otevřená měřící pec.

Rentgenová difrakce

Měření drtě PLA vzorků dle XRD byla provedena na difraktometru Rigaku Mini Flex 600 vybaveném rentgenovou trubicí $CoK\alpha$ ($\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$). X-ray (40 kV, 15 mA). Zpracování dat bylo provedeno třikrát s Rigaku Software PDXL2 a databáze PDF2 od ICDD.

Termogravimetrická analýza (TGA)

Termogravimetrie (TGA) je experimentální technika, při které se sleduje hmotnost vzorku jako funkce teploty a která je určena teplotním programem. Výsledkem TGA měření je termogravimetrická křivka. Termogravimetrie poskytuje kvantitativní informace o změně hmotnosti vzorku jako funkci teploty, resp. času během jeho programovaném ohřevu. Stanovuje se teplota, při které dochází k měřitelné degradaci polymerů, což odpovídá teplotě nominální ztráty hmotnosti. Tato hodnota je definována jako 5 % z počáteční hmotnosti vzorku ($T_{5\%}$).

Pro termogravimetrická měření byl použit přístroj TGA Q500 řady (TA Instruments, Wilmington, USA, viz Obr. 7, s měřením v atmosféře N_2 . Vzorky byly zahřívány z laboratorní teploty na $1000\text{ }^\circ\text{C}$ při rychlosti ohřevu $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ a průtoku plynu $60\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Z termogravimetrické (TGA) křivky byla stanovena teplota, při které došlo k 5 % -nímu úbytku hmotnosti ($T_{5\%}$), dále byly stanoveny teploty $T_{50\%}$, $T_{95\%}$ (úbytky při dané teplotě), $T_{\Delta 5-95\%}$ (odpovídající rozmezí) a T_p - maximum na DTGA křivce. Měření byla provedena při třech opakováních. Tepelná stabilita vyjádřená jako $T_{5\%}$ je určena chemickou strukturou polymeru. Jde v praxi o zaužívaný způsob vyhodnocení „charakteristické teploty“ rozkladu daného polymeru. Mechanismy tepelné degradace jsou poměrně složité a zahrnují tepelnou hydrolýzu, depolymerizaci, transesterifikaci a náhodné štěpení hlavního řetězce [122].



Obr. 7: TA Instruments Q500 TGA

Tahové vlastnosti

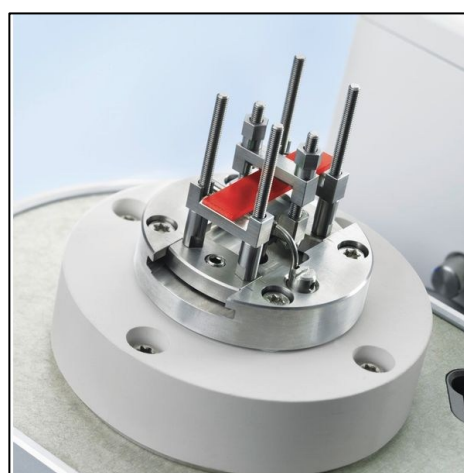
Tahové zkoušky byly provedeny podle ISO 527-1:2019 [123] na laboratorním trhacím stroji M350-5CT (Rochdale, UK) (viz Obr. 12). Z připravených vzorků byly nařezány vzorky o velikosti 120 mm (délka), 15 mm (šířka) a tloušťce cca 0,9 mm pomocí CO₂ laserového stroje (BRM LASER 6090, Winterswijk, Nizozemí). Před měřením byly vzorky kondicionovány v komoře s řízenou teplotou a vlhkostí při 23 °C a 50 % RH po dobu 24 hodin. Rychlost deformace byla nastavena na 10 mm·min⁻¹. Průměrné hodnoty byly vypočteny ze 7 měření provedených pro každý vzorek.

Dynamická mechanická analýza (DMA)

DMA byla provedena na zařízení DMA1 STAR^c (Mettler Toledo, Columbus, USA, viz Obr. 8) v souladu s ISO 6721-4:2019 [124]. Na vzorek fólie o rozměrech cca 15 x 4 x 0,3 mm byla aplikována kontrolovaná deformace se sinusovým průběhem a měřilo se napětí. Vzorky byly temperovány při 25 °C po dobu 2 min., poté postupně zahřívány na 130 °C rychlostí 5 °C·min⁻¹. Měření probíhalo při konstantní frekvenci 1 Hz, při průtoku plynu N₂ (50 ml·min⁻¹). Frekvence vzorkování byla 113 bodů na 100 °C. Výsledné křivky zobrazují průběh modulu pružnosti E' (akumulační složka modulu) a ztrátového faktoru (tg δ) v závislosti na teplotě. Skelný přechod T_g byl vyhodnocen jako teplota maxima píku z průběhu ztrátového faktoru (koeficient vnitřního tlumení), při které materiál vykazuje v největší míře viskózní chování při deformaci. Analýza byla provedena pro každý vzorek dvakrát.



a) DMA 1 - přístroj

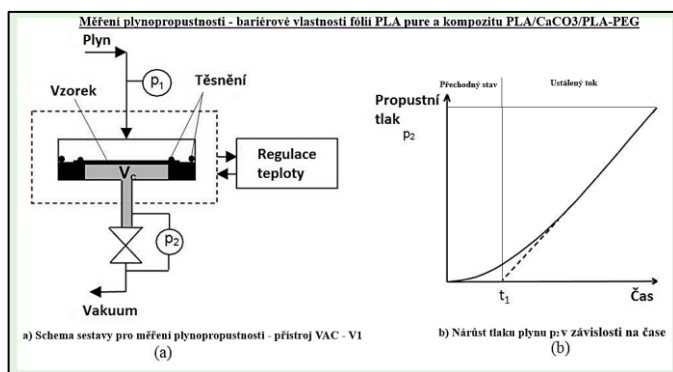


b) měřící část

Obr. 8: Dynamicko-mechanický analyzátor (Thermal Analysis System DMA 1 Mettler Toledo)

Měření plynopropustnosti izostatickou metodou (GTR gas transmission rate)

Bariérové vlastnosti fólií pro plyny byly analyzovány GTR izostatickou metodou pracující se stálým tokem plynu (penetrantu) na obou stranách polymerní membrány. Stanovila se hodnota rychlosti objemového průtoku použitého plynu napříč tloušťkovým profilem u vzorků fólie PLA a PLA kompozitu. GTR [$\text{cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{den} \cdot 0,1 \text{ MPa}$] je objem plynu, který projde jednotkou plochy vzorku za jednotku času při daném tlakovém rozdílu a při dané konstantní teplotě v ustáleném stavu. Měření byla uskutečněna na přístroji VAC-V1 Gas Permeability Tester (Labthink Instruments Co., Shandong, Čína) (viz Obr. 9, 20 a 21) a prováděna v souladu s ISO 15105-1:2007 [125]. Průměr vzorků byl 97 mm a zkušební plocha $38,46 \text{ cm}^2$, teplota v komoře byla nastavena na $25 \text{ }^\circ\text{C}$, stupeň vakua $<20 \text{ Pa}$ a tlak plynu $0,1 \text{ MPa}$. Byly použity plyny CO_2 , O_2 , vzduch a N_2 . Analýza byla provedena třikrát pro každý vzorek.

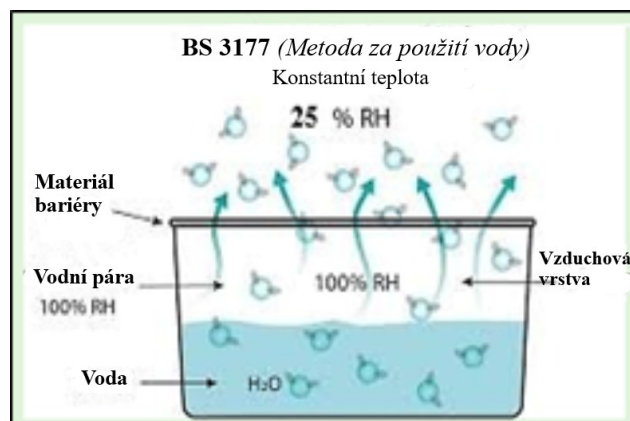


Obr. 9: Schema sestavy k měření plynopropustnosti (a) a zobrazení průběhu měření (b) – upraveno z podkladů uvedených v návodu pro zařízení.

Rychlost prostupu vodní páry (WVTR – Water vapor transmission rate)

WVTR je metoda přenosu molekul vodní páry skrze tloušťku testované fólie. Měření probíhalo dle normy BS 3177:1959 [126]. Zjišťovala se rychlost přenosu molekul vodní páry danou plochou fólie za jednotku času ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot 24 \text{ hodin}$) pomocí gravimetrické metody. Ztráta (úbytek) hmotnosti vody byla měřena při teplotě $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a relativní vlhkosti 75 %. K měření byly použity krystalizační misky naplněné destilovanou vodou. Testovaný vzorek ($\text{Ø } 76 \text{ mm}$) byl umístěn na okraji misky a utěsněn parafinovou páskou (viz Obr. 10). Kompletní sestava byla poté umístěna do prostoru sušárny (viz Obr. 22), kde byla regulována teplota a vlhkost. Úbytek

hmotnosti vody byl měřen v pravidelných intervalech a vyneseno do grafu v závislosti na čase. Analýza byla provedena na třech vzorcích.



Obr. 10: Schema sestavy k měření propustnosti pro vodní páru u tenkých fólií dle BS 3177 [126] - upraveno

Testování tvarové stálosti (stability) – temperované (130 °C/ 30 min.) a netemperované vzorky

Při prvním testu byly předem vytvarované a temperované misky naplněny vroucí vodou o teplotě přibližně 100 °C a exponovány po dobu 5 min. Po skončení expozice se kontroloval tvar vzorků (viz Obr. 63).

Druhý test byl proveden na nových temperovaných vzorcích misek, které byly naplněny vodou a ohřívány v mikrovlnné troubě (Whirlpool AMW 1401 ix, Benton Harbor, Michigan, USA) při výkonu 600 W po dobu 5 minut. Ze vzorků byla následně odstraněna voda a sledovala se změna tvaru kelímku (viz Obr. 64).

Při třetím testu byly vzorky fólie tvaru pásku (temperované a netemperované) o rozměrech 20 x 100 x 0,5 mm umístěny na misku naplněnou destilovanou vodou a ponořeny. Následně byly umístěny do sušárny (UN55, Memmert GmbH, Schwabach, Německo) při teplotě 100 ± 2 °C po dobu 15 minut. Testy zároveň sloužily jako simulace podmínek ohřevu hotového výrobku, např. s jídlem. Výsledky byly zaznamenány optometricky a zobrazeny na obrázcích. Měření bylo provedeno pro každou sadu na třech vzorcích (viz Obr. 65).

Čtvrtý test byl proveden na vzorcích tvarovaných výlisků připravených ve firmě BLATINIE. Vzorky výlisků byly zaformovány do dvoudílné silikonové formy (viz Obr. 66). Temperace byla provedena v univerzální laboratorní komoře

(UN55, Memmert GmbH, Schwabach, Německo) při teplotě 130 °C po dobu 30 minut. Samotný test byl proveden při teplotě 115 °C po dobu 30 minut. Byly zkoušeny jak temperované, tak netemperované vzorky výlisků (viz Obr. 67 a 68).

2. VÝSLEDKY A DISKUSE

2.1 Gelová permeační chromatografie

Vliv teploty na distribuci molekulové hmotnosti PLA byl studován pomocí techniky GPC.

Metoda GPC se široce používá k měření molekulových hmotností lineárních polymerů. Polymery jsou polydisperzní (různé velikosti molárních hmotností M). Distribuci MWD (distribuce molekulové hmotnosti polymeru) stanovujeme statisticky, a z této distribuce lze vypočítat střední (průměrnou) hodnotu molekulové hmotnosti. Podle experimentálního způsobu stanovení se vypočítá hmotnostní M_w nebo číselný M_n průměr molekulových hmotností. Poměr M_w/M_n se označuje jako stupeň polydisperzity (neuniformity), tj. míra šíře distribuce molekulových hmotností. Jeho hodnoty pro běžné polymery se pohybují mezi 1,5 až 2,0. Kissin uvádí detailní analýzu GPC dat pro různé polymery s úzkou a širokou distribucí MWD [127].

Tabulka 1 ukazuje hodnoty molekulových hmotností (M_w) a indexu polydisperzity D (-) u vybraných vzorků PLA. Příprava kompozitní směsi PLA, zahrnující zamíchání aditiv do polymeru ve vytlačovacím stroji, může vyvolat degradaci termomechanickým namáháním PLA při jeho zpracování, což má za následek změny ve struktuře na molekulární úrovni PLA a průměrné molekulové hmotnosti. Teplotou se snižuje M_w , což je způsobeno náhodným procesem štěpení vazeb PLA při tepelné degradaci. Snížení pro čistý temperovaný vzorek PLA bylo přibližně 20 % a pro PLA kompozit dokonce 30 %, což mohlo být způsobeno přítomností přísad v matrici. Index disperzity D (-) se u vzorků po teplotě významně neliší, lze tedy předpokládat, že nedošlo k významné změně distribuce M_w [128] a [129]. Toto tvrzení potvrzuje i statistické vyhodnocení.

Tabulka 1. Molární hmotnost vzorků a indexu disperzity.

Označení vzorků	M_w (g.mol ⁻¹)	D (-) ^a
PLA 2003 D pure, fólie amorfní	305 000 ± 7 100	2,65 ± 0,10
PLA 2003 D pure, fólie temperovaná, krystalická	255 000 ± 21 200	2,55 ± 0,01
PLA 2003 D + 10 % CaCO ₃ + 4 % PLA/PEG, fólie amorfní	150 000 ± 14 100	2,24 ± 0,02
PLA 2003 D + 10 % CaCO ₃ + 4 % PLA/PEG, fólie temperovaná, krystalická	115 000 ± 7 100	2,22 ± 0,01

^a D (-) označení pro M_w/M_n index disperzity

2.2 Termogravimetrická analýza (TGA)

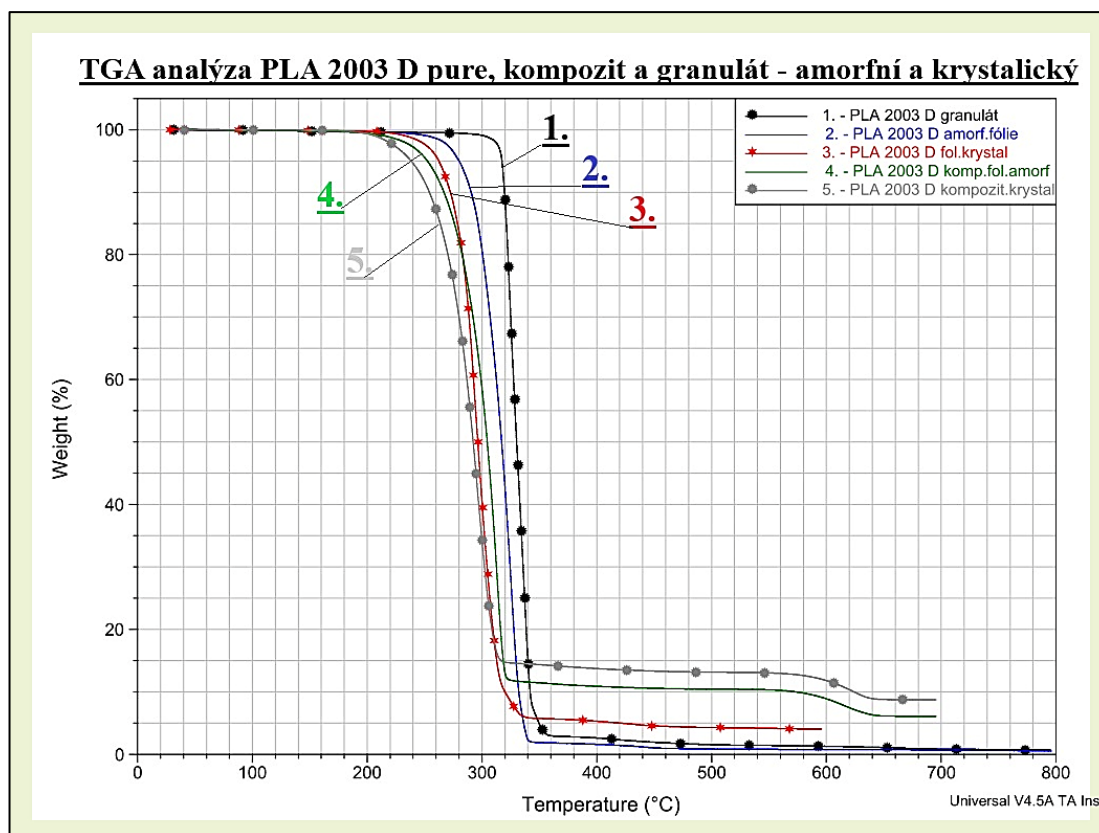
Průběh tepelné degradace vzorků je znázorněn na Obr. 11. Tabulka 2 shrnuje výsledky TGA pro PLA 2003 D pure a kompozitní materiál PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG. Porovnáním průběhu TGA se ukazuje, že amorfní a krystalický kompozit začaly degradovat dříve než čistý PLA amorfní a krystalický. Tato zjištění jsou v souladu s výsledky v literatuře [111], [114] a [109], kde byly studovány tepelné vlastnosti kompozitů PLA/CaCO₃.

Alifatické polyestery nemají vysokou tepelnou stabilitu. Degradací proces může začít už při teplotách až 215 °C [130]. Termogravimetrická analýza ukazuje, že degradace probíhá v rozmezí 215–370 °C [131], [132], což odpovídá hodnotám uvedeným v Tab. 2. Degradace PLA v tomto teplotním rozsahu je katalyzována stopovým množstvím vody při hydrolyze a intramolekulárními reakcemi [133], [134]. Tepelný rozklad čistého PLA začíná při ~ 280 °C a dosahuje maximální rychlosti degradace při ~ 320 °C, zatímco tepelný rozklad kompozitu PLA + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG začíná přibližně při ~ 250 °C a dosahuje maximální rychlosti degradace přibližně při ~ 310 °C. Kim a kol. [114] uvádí, že začlenění minerálních plniv snížilo tepelnou stabilitu PLA matrice. Práškové plnivo CaCO₃ pravděpodobně katalyzuje depolymerizaci esterových vazeb PLA, a proto je odpovědné za snížení tepelné stability. Kromě toho literatura [135], [119] uvádí,

že zakomponování změkčovadla do PLA způsobilo snížení teploty jeho rozkladu. I když přidání změkčovadla mírně ovlivňuje tepelnou stabilitu PLA matrice, přesto splňuje požadavky na tepelné zpracování pro většinu aplikací. Toto snížení tepelné stability je znázorněno na Obr. 11.

V grafu Obr. 11 je pro srovnání uveden průběh TGA analýzy výchozího čistého granulátu PLA 2003 D, který je krystalický χ_c (42,8 %). Naměřená hodnota TGA stability $T_{5\%}$ je 317,3 °C. Tento granulát byl použit pro přípravu čisté PLA fólie i kompozitu.

V grafu Obr. 11 je možno zřetelně pozorovat snížení teplotní stability materiálu vytlačené fólie PLA čisté (279 °C) a kompozitu (253 °C) vlivem mechanického a tepelného namáhání při technologické operaci vytlačování a také vlivem následné temperace k dosažení krystalického podílu v materiálu (PLA čistý krystalický 263 °C, PLA kompozit krystalický 239 °C). Přesto je materiál PLA 2003 D dostatečně stabilní pro zpracování. Zpracovatelské teploty jsou do 210 °C.



Obr. 11: TGA analýza vzorků: granulát PLA 2003 D, vytlačená fólie PLA 2003 D pure a PLA 2003 D + 10 % CaCO_3 + 4 % PLA/PEG – sled naměřených výsledků.

Tabulka 2. TGA analýza - charakteristické teploty tepelného rozkladu PLA 2003 D pure a kompozitů.

Charakterizace neexponovaného vzorku materiálu PLA 2003 D pure a kompozitů metodou TGA					
Vzorky materiálu neexponované	T₅ (°C)	T₅₀ (°C)	T₉₅ (°C)	Δ T₅₋₉₅ (°C)	T_p (°C)
PLA 2003 D granulát, krystal.	317,31	330,22	349,28	31,97	330,22
PLA 2003 D pure, amorfni fólie	278,99	317,39	336,09	51,10	324,87
PLA 2003 D pure, krystal. fólie	262,68	296,03	417,60	154,92	294,66
PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG – amorfni fólie	252,52	304,69	-	-	312,66
PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG – krystal. fólie	238,81	292,31	-	-	296,46

Vysvětlivky: T₅ %, T₅₀ %, T₉₅ % odpovídají ztrátám v % při dané teplotě, Δ T₅₋₉₅ % rozdíl teplot mezi úbytky hmotnosti a T_p – teplota v maximum píku DTGA.

2.3 Tahové vlastnosti

Tahové vlastnosti – závislost napětí na protažení patří mezi základní metody charakterizace pevnostních vlastností materiálů. Tahové vlastnosti byly měřeny z hlediska strukturních změn v materiálu, ke kterým došlo vznikem krystalické struktury při temperaci a které potenciálně ovlivnily mechanické vlastnosti testovaných materiálů. Tyto vlastnosti zahrnují především prodloužení při přetržení a hodnoty pevnosti v tahu a modulu, přičemž tyto vlastnosti popisují vzájemné vztahy mezi strukturou, pevností daného materiálu a příčinami porušení.

Jak je uvedeno v Tab. 3, Youngův modul v tahu (E) je vyšší u vzorků temperovaných s krystalickou fází (PLA a PLA kompozit) než u vzorků amorfni. [136]. Hodnota napětí pevnosti v tahu (σ) je vyšší u čistého PLA temperovaného (krystalického) než u čistého PLA amorfniho. Krystalická fáze v polymeru zvyšuje mechanické vlastnosti. Naopak hodnota protažení (ε) klesá. Hodnota modulu (E) u PLA kompozitního materiálu amorfniho a krystalického je

vyšší než u čistého PLA amorfního a krystalického. Přítomnost anorganického plniva CaCO_3 v polymeru zvyšuje tuhost, ale snižuje pevnost materiálu. Hodnota protažení (ϵ) rovněž významně klesá.

Řada studií uvádí, jak anorganická plniva v kombinaci s krystalickou fází zvyšují křehkost PLA [110], [137–140]. Účinek anorganického plniva silně závisí na vlastnostech použité látky – tvaru částic a jeho povrchu [141], stejně jako na typu a intenzitě mezifázových interakcí, které vznikají na rozhraní polymer/plnivo [110], [142].

Do kompozitu bylo proto záměrně přidáno změkčovadlo PLA/PEG, které mělo vést ke zvýšení tažnosti při přetržení a snížení pevnosti v tahu. Tento účinek je iniciován velkým volným objemem polymeru a snížením tuhosti daného materiálu [143]. Přítomnost změkčovadla zlepšuje tažnost směsí [143] a umožňuje přenos napětí na rozhraní plnivo–polymer [116]. U temperovaného PLA kompozitu (krystalický) však pozorujeme snížení hodnoty protažení. To může souviset s obsahem krystalické fáze, množstvím, velikostí, kvalitou a distribucí polymerních krystalů, [110], [144] a přítomností tuhé amorfni frakce (RAF) [145–147].



Obr. 12: Laboratorní trhací přístroj Testometric MT350-5CT

Tabulka 3. Tahová zkouška – výsledky měření.

Tahové vlastnosti			
	E (GPa)	σ (MPa)	ϵ (%)
PLA 2003 D pure, amorfni	2,1 ± 0,1	46,9 ± 2,3	5,6 ± 0,5
PLA 2003 D temperovaný, krystalický	2,5 ± 0,1	51,3 ± 3,4	4,0 ± 0,7
PLA + 10 % CaCO_3 + 4 % PLA/PEG (kompozit), amorfni	2,3 ± 0,1	43,9 ± 2,6	6,5 ± 0,3
PLA + 10 % CaCO_3 + 4 % PLA/PEG (kompozit) temperovaný, krystalický	2,8 ± 0,1	40,7 ± 2,0	2,9 ± 0,2

Vysvětlivky: E - modul pružnosti v tahu, σ - mechanické napětí v tahu a ϵ - poměrné prodloužení

2.4 Viskoelastické vlastnosti materiálu pomocí DMA

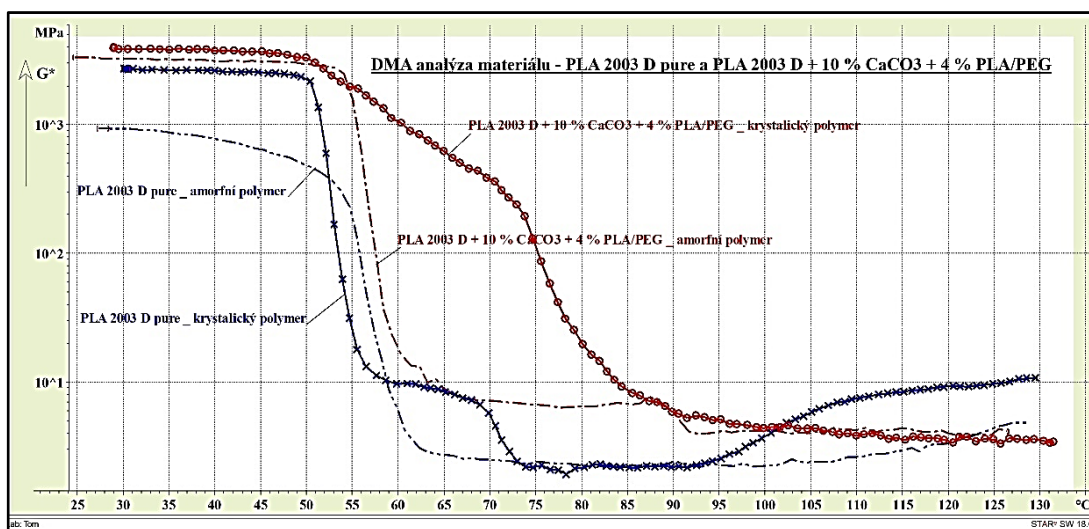
DMA termoanalytická metoda je určena pro studium mechanických vlastností a jejich změny s teplotou. Jedná se o nejcitlivější metodu pro detekci skelného přechodu a umožňuje stanovit i jiné veličiny týkající se mechanických vlastností materiálu, jako jsou elastické a viskózní chování. DMA je citlivá na změnu tuhosti materiálu, a proto se používá na přímé stanovení hodnot komplexního modulu pružnosti a ztrátového faktoru. Metoda také poskytuje informace o vlastnostech fázového rozhraní polymer-plnivo v kompozitních materiálech. Navíc je citlivá na stupeň krystalinity termoplastů.

Dynamicko-mechanické vlastnosti vzorků PLA pure a kompozitu PLA + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG byly studovány za účelem (s cílem) měření interakcí mezi strukturou a viskoelastickým chováním u polymeru a kompozitu. Odpovídající křivky (průběh analýzy) jsou znázorněny na Obr. 13-17. Kompozitní materiál netemperovaný s amorfni strukturou a temperovaný s krystalickou strukturou, vykázal zlepšení mechanických vlastností oproti čistému amorfni a krystalickému vzorku PLA, viz Obr. 13. To je patrné na vyšší hodnotě E' (akumulační modul pružnosti) v oblasti T_g , což je způsobeno omezenou pohyblivostí řetězců, vyplývající z přítomnosti krystalické fáze a plniva [148]. Skelný přechod T_g v DMA je určen z teplotního průběhu ztrátového faktoru $\tan \delta$, který v okolí přechodu T_g vykazuje maximum a vyhodnocuje se jako teplota maxima píku, viz Obr. 15 a 17. Skelný přechod je specifický typ relaxace amorfni fáze, při kterém dochází ke koordinovanému pohybu dlouhých úseků polymerního řetězce, a to hlavně změnami konformace rotací okolo C–C vazeb.

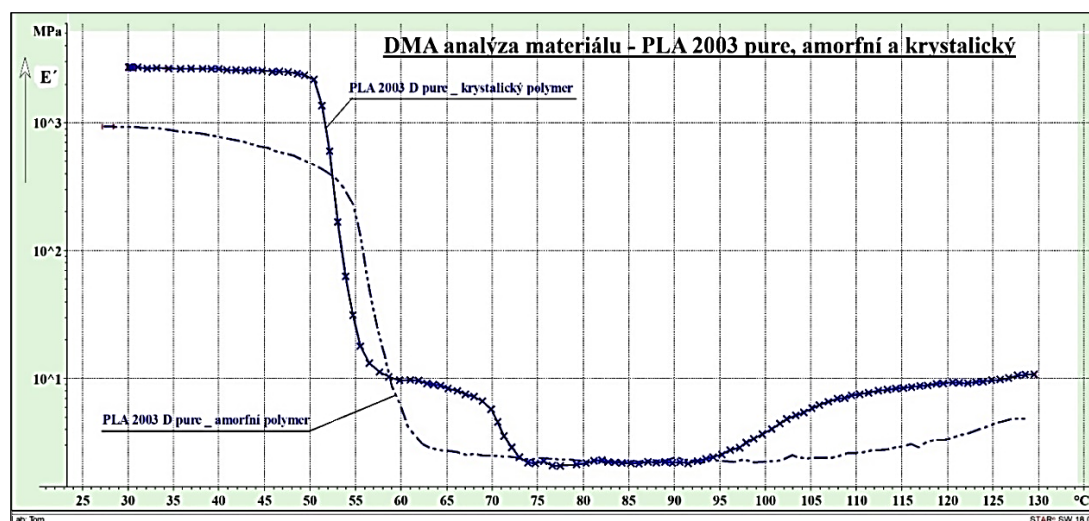
Pozorovaný nárůst modulu pružnosti E' u krystalického čistého PLA a PLA kompozitu naznačuje, že došlo ke zlepšení viskoelastických vlastností (tuhosti) materiálu, viz Obr. 14 a 16. Během fáze skelného přechodu se modul E' prudce snížil o dva řády a zůstal nízký při zvyšující se teplotě, což je uvedeno také v literatuře [117].

PLA čistý amorfni má jednu přechodovou fázi, zatímco PLA krystalický má dvě, pro amorfni fázi a krystalickou fázi zvlášť, viz Obr. 14. Hodnota $\tan \delta$ u krystalického vzorku (~ 55 °C) je nižší než u amorfniho vzorku (~ 59 °C). Toto snížení pravděpodobně souvisí s omezením mobility polymerních řetězců v krystalické oblasti a na rozhraní krystalické a amorfni oblasti, viz Obr. 15.

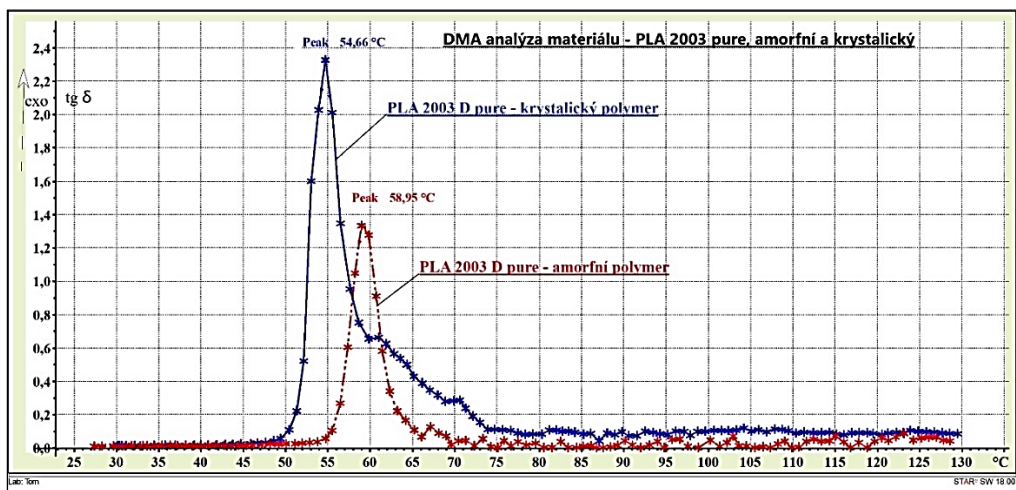
PLA kompozit amorfnní má dvě přechodové fáze – jednu pro samotnou amorfnní fázi a druhou pro polymerní řetězce vázané na plnivo. PLA krystalický má širokou přechodovou oblast se dvěma poklesy - jeden pro krystalickou fázi a druhý pro polymerní řetězce vázané na plnivo, viz Obr. 16. Přítomnost plniva CaCO_3 zvýšila mechanické a viskoelastické vlastnosti kompozitního materiálu PLA a podstatně snížila hodnotu $\text{tg } \delta$ u krystalického vzorku, viz Obr. 17. Krystalická fáze a plnivo snížily mobilitu polymerních řetězců, protože k jejich deformaci je potřeba více energie, jak je diskutováno v literatuře [117], [149], [150] a [151].



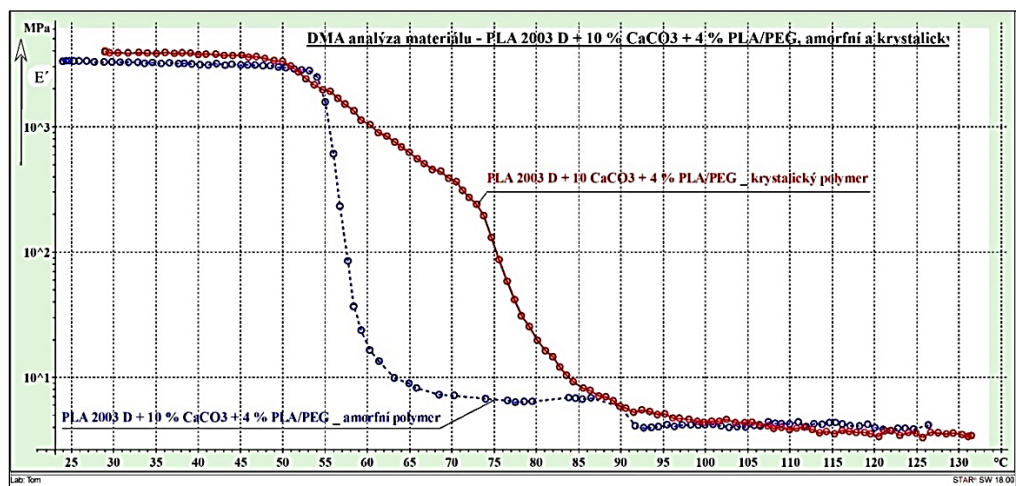
Obr. 13: DMA analýza vzorků: PLA 2003 D pure amorfnní a krystalický a PLA 2003 D + 10 % CaCO_3 + 4 % PLA/PEG amorfnní a krystalický, vytlačené fólie – sled naměřených výsledků modulu E' na teplotě.



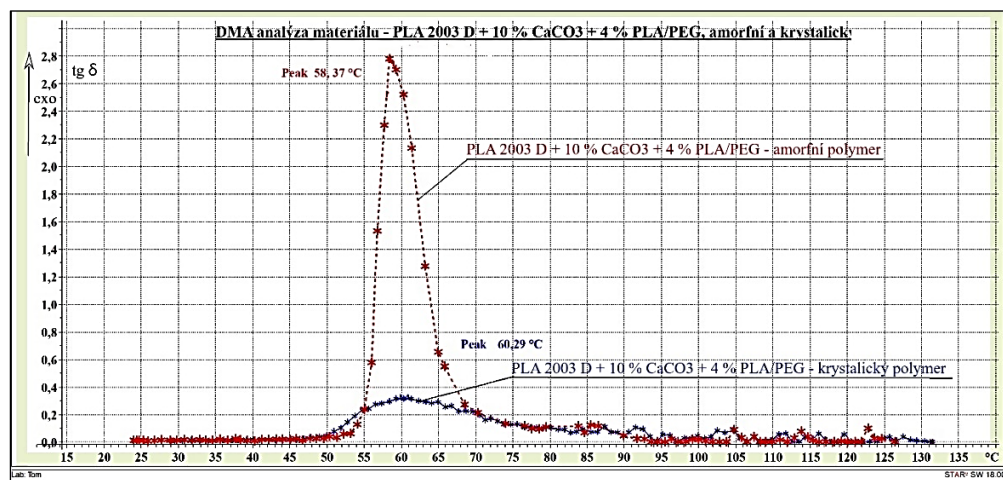
Obr. 14: DMA analýza vzorků. PLA 2003 D pure amorfnní a krystalický, vytlačené fólie – sled naměřených výsledků modulu E' na teplotě.



Obr. 15: DMA analýza vzorků. PLA 2003 D pure amorfni a krystalický, vytlačené fólie – sled naměřených výsledků tg δ na teplotě.



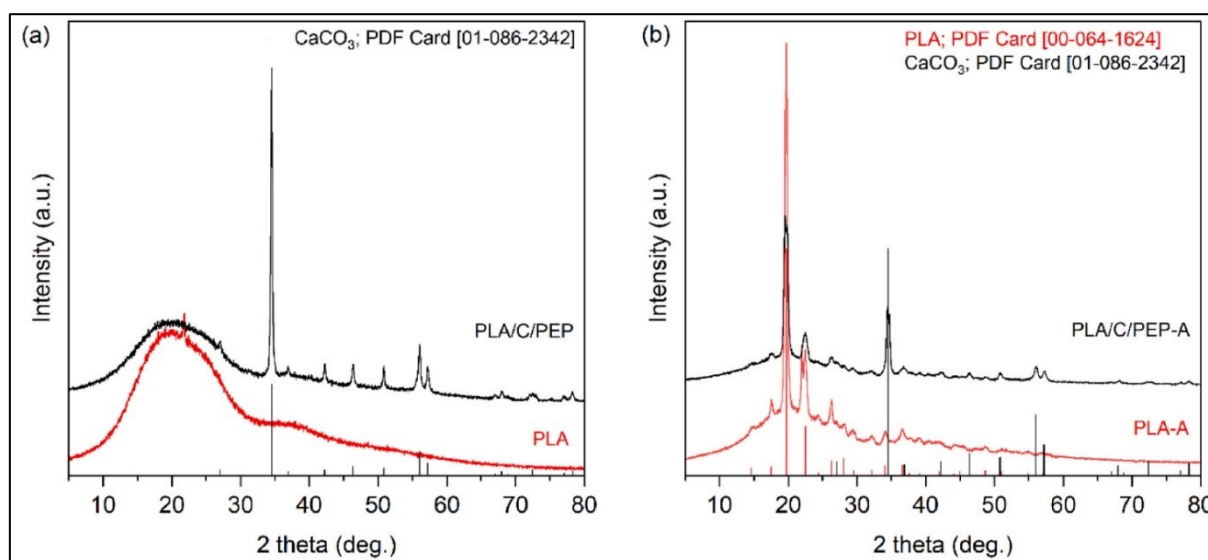
Obr. 16: DMA analýza vzorků. PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG amorfni a krystalický, vytlačené fólie – sled naměřených výsledků modulu E' na teplotě.



Obr. 17: DMA analýza vzorků. PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG amorfni a krystalický – sled naměřených výsledků tg δ na teplotě.

2.5 Rentgenová difrakce

Rentgenové difrakční obrazce změřené na vzorcích PLA polymerních materiálů jsou zobrazeny na Obr. 18. V případě amorfních materiálů (Obr. 18 a) difraktogram PLA neukazuje difrakční čáry krystalické formy PLA. V souvislosti s XRD vykazovaly oba vzorky před tepelným zpracováním široký pás v rozsahu od 10 ° do 30 °, typický pro amorfní materiál PLA [152]. Avšak po temperaci byly pozorovány intenzivní a dobře viditelné píky při $2\theta = 19,6^\circ$, $22,5^\circ$ a $29,6^\circ$ typické pro krystalické oblasti. Difrakční obrazec netemperovaného kompozitu PLA/CaCO₃/PLA-PEG odhalil difrakční čáry pro CaCO₃, který byl použit jako plnivo. Difrakční čáry odpovídají referenční PDF kartě č. 01-086-2342. Krystalické formy polymerních materiálů na bázi PLA (fólie po temperaci) jsou znázorněny na Obr. 18 b. Oba vzorky PLA čistý a PLA kompozit obsahovaly difrakční čáry přiřazené ortorombické krystalické formě PLA (PDF karta č. 00-064-1624) a vykazovaly XRD píky při $2\theta = 27,0^\circ$, $34,5^\circ$, $46,4^\circ$, $56,0^\circ$ a $57,2^\circ$. V případě kompozitního materiálu byly kromě ortorombických difrakčních čar PLA pozorovány difrakce [152] CaCO₃ plniva, [153] a [154].



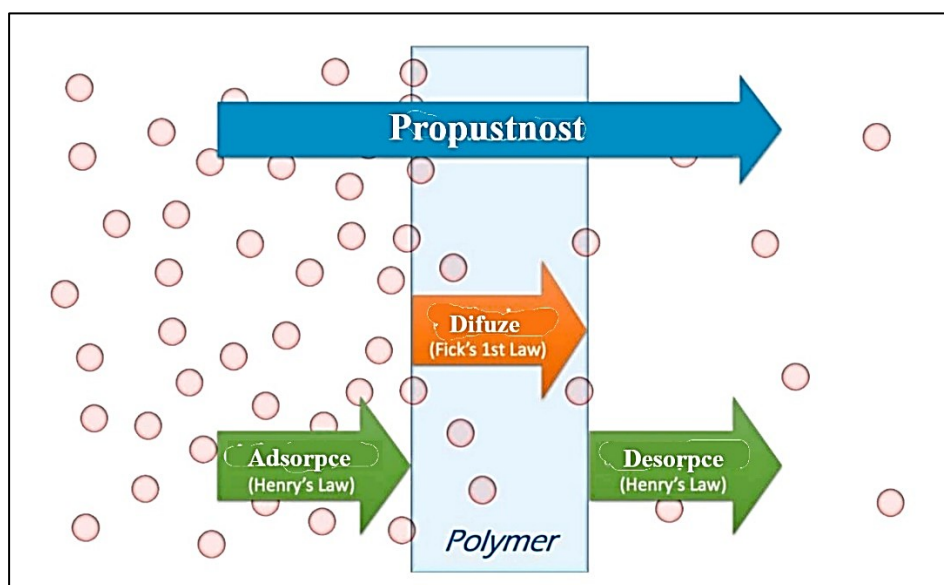
Obr. 18: Rentgenové difrakční obrazce změřené na vzorcích fólií PLA a) netemperovaných a b) temperovaných.

2.6 Permeabilita (propustnost)

Permeabilita (propustnost) je proces, který zahrnuje difúzi molekul, tzv. permeantu, přes membránu nebo rozhraní. Permeace funguje na základě difúze, kdy permeant přechází přes rozhraní z oblasti vysoké koncentrace do oblasti nízké koncentrace. Propustnost molekul přes fólii (membránu) je závislá na vnitřní

architektuře polymeru, mezimolekulárním volném objemu, na defektech, porozitě a/nebo kombinaci všech těchto faktorů [155].

Bariérové vlastnosti fólií PLA a PLA kompozitů jsou závislé na odolnosti vůči sorpci a difúzi molekul plynu a jsou závislé na teplotě. Na Obr. 19 jsou znázorněny tři kroky procesu permeace (propustnosti): (a) adsorpce molekul permeantu na povrchu polymeru na straně vysoké koncentrace, (b) difúze permeantu skrz matrici filmu a nakonec (c) desorpce permeantu z povrchu polymeru na straně nízké koncentrace [155] a [156].



Obr. 19: Schema mechanismu propustnosti molekul permeantu napříč tloušťkovým profilem polymerní fólie [155] – upraveno.

2.6.1 Stanovení plynopropustnosti izostatickou metodou (GTR)

Propustnost (permeabilita) obalových fólií vůči plynům (CO_2 , O_2 , H_2O , vzduch) je významný parametr, který hraje důležitou roli při udržování kvality a bezpečnosti potravin (tj. oxidace, mikrobiálního vývoje, fyzikálních reakce). Obaly potravin jsou obvykle vystaveny vnějším účinkům, proto by měl být rozsah propustnosti plynů mezi vnitřním obsahem a okolním prostředím minimální [157].

Tabulka 4a) uvádí hodnoty GTR pro PLA fólie a kompozitní PLA fólie o tloušťce 35 μm před (amorfní) a po procesu temperace (krystalická), naměřené u

vybraných typů plynů. U vzorku PLA amorfního byla zaznamenána vyšší hodnota GTR než u jeho krystalické formy. Nejvyšší hodnota propustnosti je naměřena pro oxid uhličitý, následně pro dále kyslík, vzduch a dusík. Tento jev je dán tzv. kinetickým průměrem molekul plynu [158], který odráží nejmenší efektivní rozměr dané molekuly. Molekuly s nejmenším kinetickým průměrem mají u transportních jevů lepší schopnost permeace danou bariérou. K tomu přispívá i vyšší pohyblivost polymerních řetězců a větší volný objem u amorfni formy PLA.

Maximální hodnota propustnosti byla pozorována pro CO₂ (1116 cm³/m².24 h. 0,1 MPa), zatímco hodnota pro N₂ byla nejnižší (251 cm³/m².24 h.0,1 MPa). Pořadí pro vybrané plyny bylo CO₂ > O₂ > vzduch > N₂ [157] a [159]. Výsledky ukazují, že hlavním omezením obalových fólií PLA jsou jeho špatné bariérové vlastnosti, zejména pro CO₂ a O₂, ve srovnání s PET materiálem, který je široce používán pro aplikace balení potravin [160] a [161].

Na rozdíl od amorfniho materiálu (PLA), způsobí vzniklý krystalický podíl čisté PLA matrice ($\chi_c = 31,7 \%$) významné snížení propustnosti vůči plynům, nejvíce u CO₂.

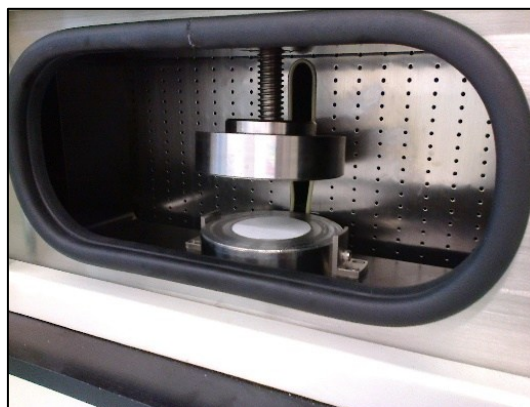
Hodnoty GTR pro krystalický PLA a PLA kompozit amorfni a krystalický byly srovnatelné. Marano a kol. [160] popsali vliv krystalinity na bariérové vlastnosti PLA. Bariérové vlastnosti u mnoha semikrystalických polymerů závisí na stupni krystalinity, avšak zvýšení obsahu krystalinity PLA z 0 % na 40 % nevede vždy k snížení propustnosti plynu, jak se očekávalo. U materiálů PLA se srovnatelným stupněm krystalinity silně závisí propustnost plynů na orientaci řetězce, morfologii amorfni fáze, krystalických formách (tj. uspořádané krystaly α -formy a méně uspořádané krystaly α' -formy v PLA) a přítomnosti plniva. Tato zjištění korespondují s výsledky uvedenými v tabulce 4a), kde krystalický PLA kompozit ($\chi_c = 50,2 \%$) vykazoval mírně zvýšené hodnoty GTR.

Pro balení potravin se používají různé tloušťky materiálu. Aby bylo možné zjistit vliv tloušťky na bariérové vlastnosti, byly měřeny hodnoty GTR pro kompozitní vzorky (PLA/CaCO₃/PLA-PEG) o tloušťce 90 μ m, jak je uvedeno v tabulce 4b). Srovnáním obou tlouštěk nebyl pozorován žádný statisticky významný rozdíl mezi amorfni a krystalickou formou. U kompozitního materiálu jsou vlastnosti ovlivněny především přítomností plniva CaCO₃, a to ve větší míře než činí obsah krystalické fáze.

Hodnoty GTR pro amorfní kompozitní fólie PLA (o tloušťce 35 μm a 90 μm) byly pro všechny plyny nižší než u čistého amorfního PLA (35 μm). Jak bylo uvedeno výše, je to dáno přítomností plniva.

Přístroj:

VAC – V1 – Gas Permeability Tester



Obr. 20: Přístroj VAC – V1 – celkový pohled. Obr. 21: Detail měřicí komory – otevřená.

Tabulka 4a. Hodnoty rychlosti difuze plynů GTR.

Hodnoty rychlosti difuze plynů				
Označení vzorků	GTR ($\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot 0,1 \text{ MPa}$)			
	Tloušťka vzorků 35 μm			
	CO ₂	O ₂	vzduch	N ₂
PLA 2003 D pure, amorfní	1116,15 \pm 43,21	713,47 \pm 17,56	363,01 \pm 5,94	250,73 \pm 5,56
PLA 2003 D pure, temperovaný, krystalický	15,21 \pm 3,60	47,66 \pm 8,41	50,67 \pm 6,91	54,19 \pm 4,05
PLA 2003 D + 10 % CaCO ₃ + 4 % PLA/PEG, amorfní	55,19 \pm 3,18	60,78 \pm 2,09	52,75 \pm 6,09	55,62 \pm 3,66
PLA 2003 D + 10 % CaCO ₃ + 4 % PLA/PEG, temperovaný, krystalický	66,35 \pm 12,23	68,29 \pm 2,63	60,28 \pm 7,30	50,14 \pm 3,81

Tabulka 4b. Hodnoty rychlosti difuze plynů GTR.

	Tloušťka vzorků 90 μm			
	CO ₂	O ₂	Vzduch	N ₂
PLA 2003 D + 10 % CaCO ₃ + 4 % PLA/PEG, amorfní	39,90 ± 7,76	114,52 ± 13,43	59,41 ± 6,93	31,21 ± 8,30
PLA 2003 D + 10 % CaCO ₃ + 4 % PLA/PEG, temperovaný, krystalický	38,56 ± 9,28	95,83 ± 9,12	21,79 ± 0,89	17,37 ± 2,01

2.6.2 Rychlost propustnosti pro vodní páru (WVTR)

Propustnost PLA pro vodní páru je popsána v literatuře [162], [163]. Většina studií o biologicky odbouratelných semikrystalických polymerech a příbuzných směsích uvádí, že krystalinita ovlivňuje transport molekul vody. Zvýšený stupeň krystalinity zlepšuje bariérové vlastnosti [159] a [164].

Tabulka 5 uvádí výsledky WVTR měřené při 25 °C pro fólie čistého PLA a PLA kompozitu. Doba měření byla 871 hodin do ustáleného průběhu hodnot propustnosti bez významných vizuálních změn u fólií.

Materiály bez temperace (amorfní struktury) vykazovaly vyšší WVTR než krystalický PLA ($\chi_c = 31,7 \%$) a krystalický PLA kompozit ($\chi_c = 50,2 \%$). Výsledky odpovídají poznatkům a závěrům v literatuře [4,53,79]. Snížení WVTR pro PLA fólie, připisované procesu temperování, je uvedeno v literatuře [165–168].

Rocca-Smith a kol. [169]] prokázali, že voda účinně působí jako změkčovaadlo v PLA fóliích vystavených změně relativní vlhkosti. Voda má dva klíčové účinky v souvislosti s difúzními a bariérovými vlastnostmi: a) může hydrolyzovat PLA a tím zvýšit vlastní difúzní koeficienty a b) plastifikuje PLA prostřednictvím difuze.

Snížení hodnot WVTR pro krystalické fólie o tloušťce 35 μm dosáhlo pro čistý PLA 8,5 % a u kompozitního materiálu 27,7 %. U PLA kompozitu o tloušťce 90 μm před a po temperaci je rozdíl v propustnosti 46,6 % (viz Tab. 5).

Výsledky uvedené v Tab. 5 potvrdily, že proces temperace a tvorba krystalické struktury u navržené kompozitní směsi PLA/CaCO₃/PLA-PEG má vliv na snížení hodnoty propustnosti WVTR.

Odolnost proti difúzi vodní páry je jednou z nejdůležitějších vlastností fóliových materiálů určených pro obalové materiály. Ačkoli hodnoty WVTR jsou u PLA mnohem vyšší než u klasických obalových materiálů, jako jsou např. LDPE, jsou považovány za dostačující pro krátkodobé použití (dny).



Obr. 22: Sušárna s exponovanými vzorky.

Tabulka 5. Hodnoty propustnosti pro vodní páru WVTR.

	WVTR ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot 24\text{h}$)	Δ WVTR (%) (amorfní – krystalický)
Vzorky s tloušťkou fólie 35 μm		
PLA 2003 D pure, amorfní	167,8 \pm 4,4	
PLA2003 D pure, temperovaný, krystalický	153,6 \pm 7,0	- 8,5
PLA+ 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG, amorfní	145,3 \pm 3,0	
PLA+ 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG, temperovaný, krystalický	105,1 \pm 1,7	- 27,7

Tabulka 5 (pokračování). Hodnoty propustnosti pro vodní páru WVTR.

Vzorky s tloušťkou fólie 90 μm		
PLA+ 10 % CaCO ₃ + 4 % PLA/PEG, amorfni	54,1 ± 0,7	
PLA+ 10 % CaCO ₃ + 4 % PLA/PEG, temperovaný, krystalický	28,9 ± 0,4	- 46,6

2.7 Laboratorní příprava směsi z PLA 2003 D pure a kompozitu – návrh receptury, příprava fólií a jejich technologické úpravy, DSC analýza

Laboratorně byly připraveny fólie lisováním (190 °C/4 min. temperace, 3 min. lisování, tlak 250 kN) z předem připravené drtě z čistého PLA a PLA kompozitní směsi, zamíchané na laboratorním hnětacím zařízení Brabender 50 T, viz Obr. 23-26.

Jako čistý materiál byl použit samotný PLA 2003 D. Kompozitní materiál byl tvořen z PLA 2003 D jako matricí, anorganickým plnivem (CaCO₃) a plastifikátorem PLA/PEG.

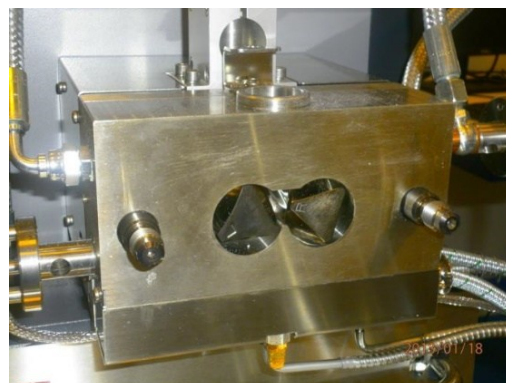
Tabulka 6. Návrh receptury kompozitního materiálu na bázi PLA.

<u>Receptura – složení směsi</u>		
1.	Ganulát PLA 2003D - PLA matrice	86 %
2.	Plnivo (prášek) CaCO ₃	10 %
3.	Kopolymer PLA/PEG (plastifikátor)	4 %

- *Laboratorní hnětací stroj Brabender 50 T – zamíchání kompozitní směsi, příprava drtě (PLA2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG)*



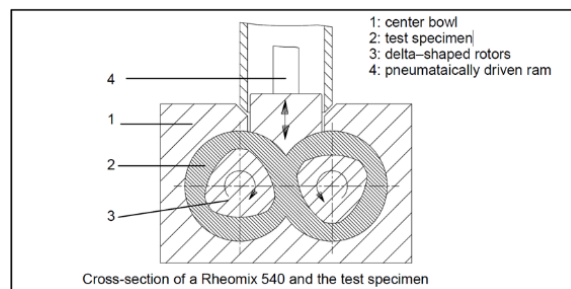
Obr. 23: Celkový pohled.



Obr. 24: Uložení hnětadel v komoře.



Obr. 25: Uložení hnětadel v komoře.



Obr. 26: Schéma jednotlivých komponent.

- *Temperace PLA kompozitní fólie v sušárně*

Princip dosažení tvarové stálosti materiálu – temperace vylisované fólie při 130 °C/5 min.



Obr. 27

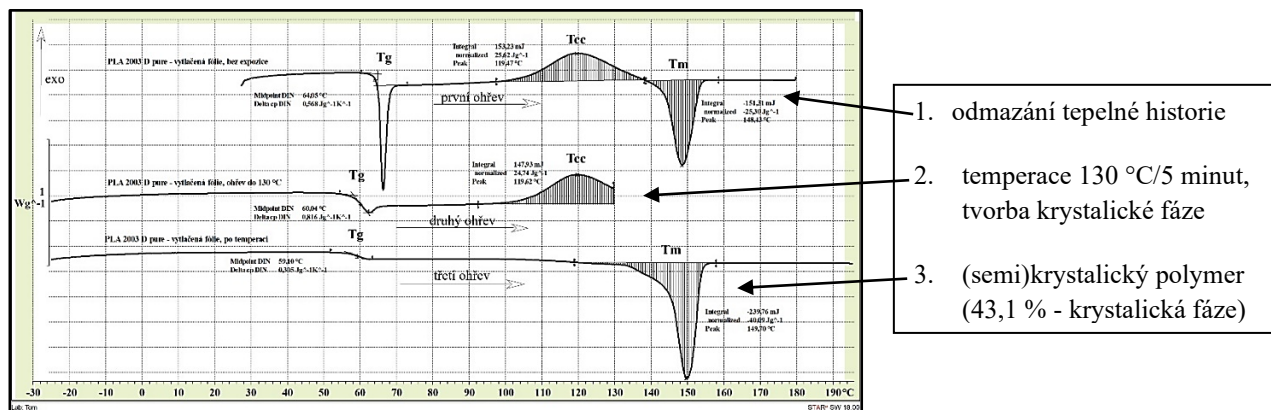
Obr. 27: Hydraulický lis FONTIJNE LabEcon 300 – příprava fólie.



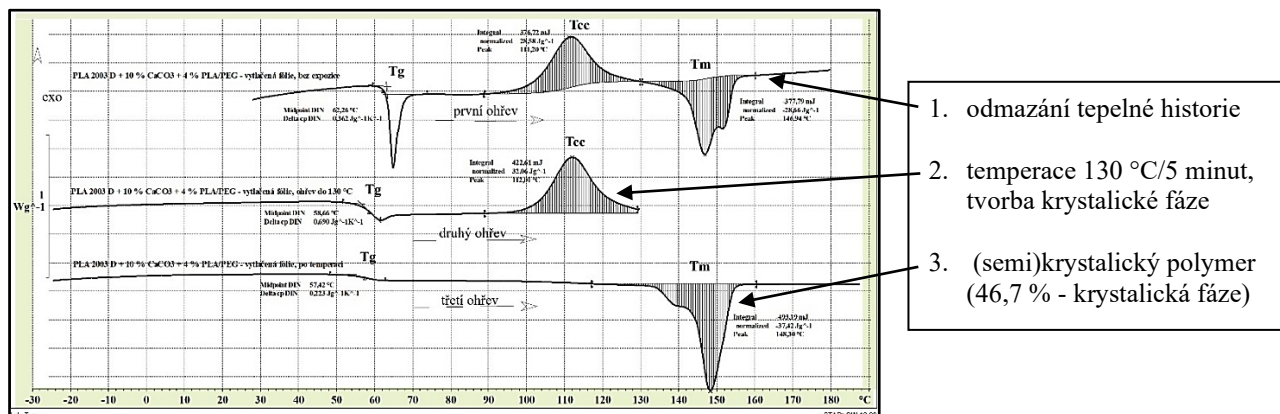
Obr. 28

Obr. 28: Laboratorní sušárna (UN55, Memmert GmbH, Schwabach, Germany) – temperace fólie.

- DSC analýza fólie PLA pure a kompozitu před a po temperaci (130 °C/5 min.) – po temperaci je fólie tvarově stabilní



Obr. 29: DSC analýza fólie z PLA 2003 D pure – stanovení fázových přechodů v polymeru (skelný přechod T_g , tání T_m , studená krystalizace T_{cc}).



Obr. 30: DSC analýza fólie z PLA 2003 D + 10 CaCO_3 + 4 % PLA/PEG - stanovení fázových přechodů v polymeru kompozitu (skelný přechod T_g , tání T_m , studená krystalizace T_{cc}).

2.8 Termoanalytické vlastnosti PLA a PLA kompozitu

- Vliv teplotních podmínek na morfologii PLA a kompozitu PLA + 10 % CaCO_3 + 4 % PLA/PEG – izotermní krystalizace.

Byl sledován vliv počáteční teploty vzorku polymerního materiálu (25 °C, 80 °C, 90 °C, 95 °C a 100 °C) na průběh rychlosti studené krystalizace a stupeň krystalinity v průběhu izotermní krystalizace při teplotě 110 °C a době 5 minut.

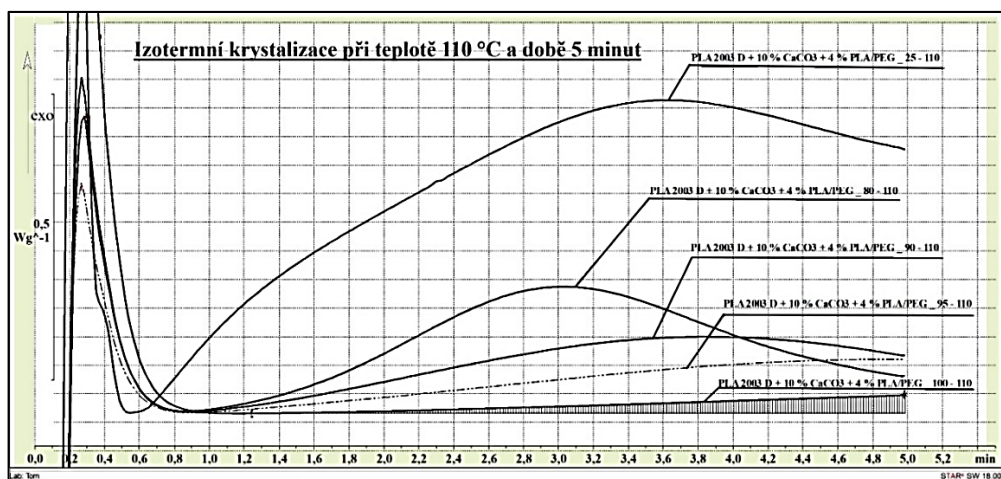
U vzorků z čistého PLA 2003 D a PLA kompozitu byla nejdříve odmazána tepelná historie materiálu (ohřev na teplotu 200 °C, izoterma 5 min.). Následně byly materiály jednotlivých vzorků z taveniny ochlazeny na výchozí počáteční teplotu pro testování (25 °C, 80 °C, 90 °C, 95 °C a 100 °C) a na této teplotě temperovány po dobu 5 minut. Z této výchozí teploty byly vzorky zahřáté na teplotu 110 °C a izotermně zkrystalizovány po dobu 5 minut.

Vliv počáteční (výchozí) teploty materiálu polymeru na tvorbu krystalizačních zárodků a následně na obsah krystalické struktury u PLA kompozitu a čistého PLA je možno sledovat na Obr. 31 a 33. Nejrychlejší průběh studené krystalizace je u obou typů vzorků při ohřevu z výchozí teploty 25 °C. Při této počáteční teplotě se v materiálu vytvoří více nukleačních center, majících vliv na průběh krystalizace a celkový obsah krystalické fáze. U PLA je obsah krystalické fáze 33,9 % (viz Obr. 34), u PLA kompozitu pozorujeme jeden pík teploty tání s obsahem krystalické struktury 50,3 % (viz Obr. 32).

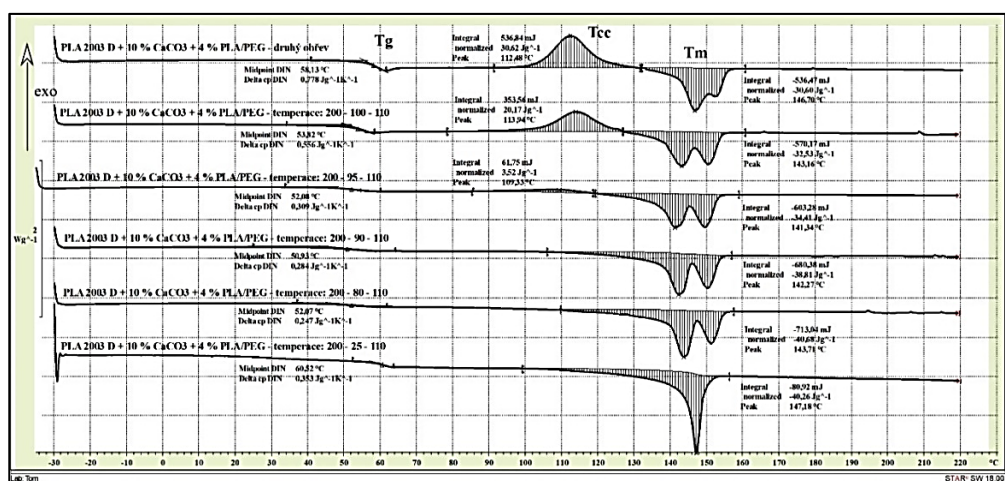
Při vyšší počáteční teplotě pozorujeme u čistého PLA (Obr. 33) a PLA kompozitu (Obr. 31) pomalejší rychlost růstu krystalické fáze při studené krystalizaci. Je to pravděpodobně způsobeno sníženým množstvím krystalizačních jader (nukleačních center). U PLA kompozitu pozorujeme krystalickou strukturu α' a α (dva píky), na jejímž vytvoření má vliv přítomnost částic plniva CaCO_3 a změkčovadlo PLA/PEG (Obr. 32). Typ krystalické struktury α' má méně kompaktní uspořádání řetězců a méně uspořádanou strukturu. U α struktury je těsnější uspořádání makromolekul v krystalitu jak uvádí Kawai a kol. (2007).[170].

Na Obr. 32 a 34 je možno sledovat krystalickou strukturu vzorků PLA 2003 D pure a kompozitu při druhém ohřevu po předcházející temperaci. U PLA 2003 D pure je materiál krystalický (žádný anebo minimální pík studené krystalizace T_{cc}), pokud je počáteční teplota nižší než 80 °C. U PLA 2003 D kompozitu je materiál krystalický, pokud je počáteční teplota nižší než 95 °C.

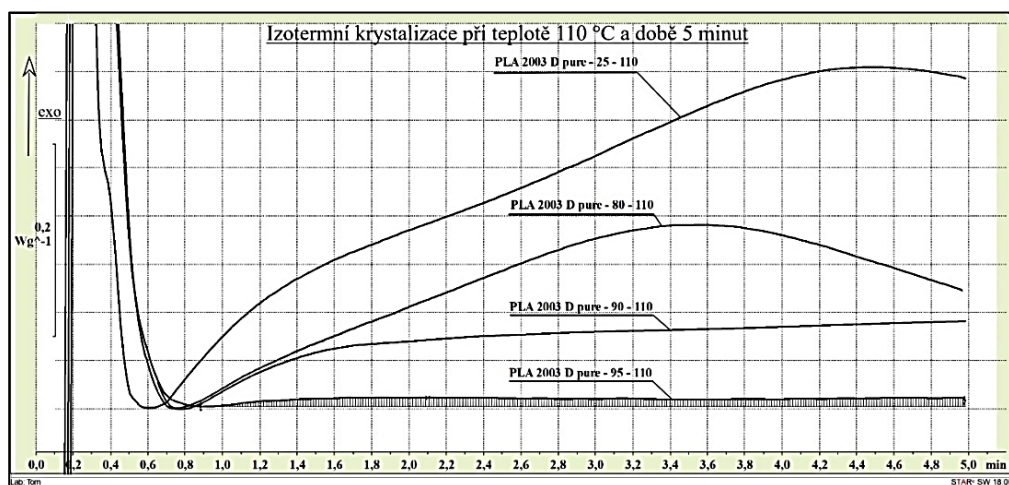
Hodnoty obsahu krystalické fáze u obou typů PLA polymerů v závislosti na podmínkách měření jsou uvedeny v tabulce 7.



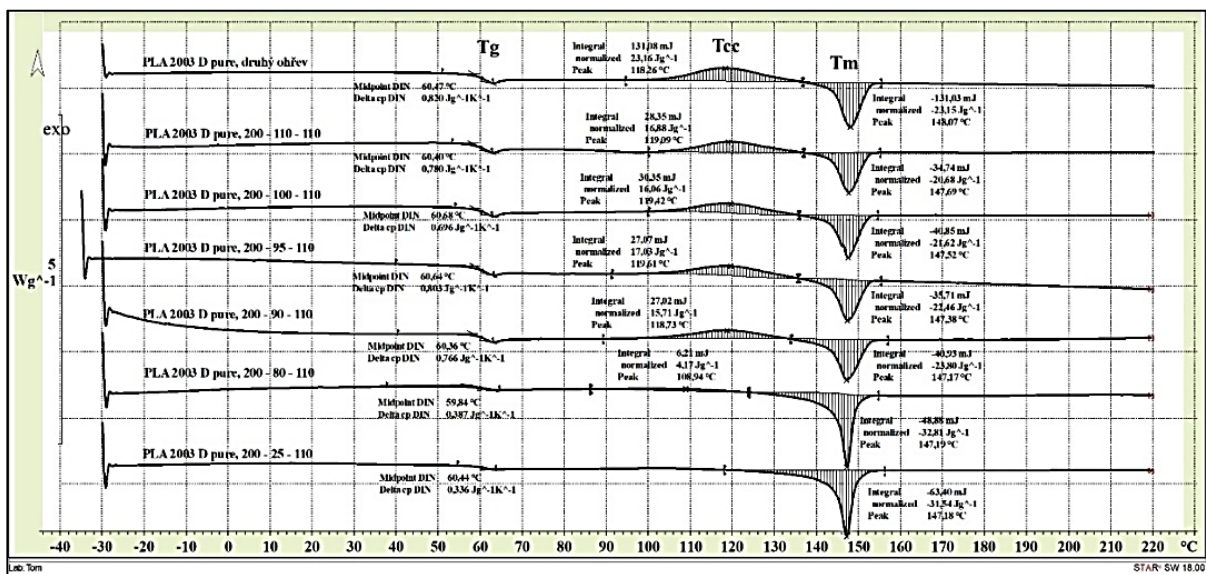
Obr. 31: PLA 2003 D kompozit. DSC analýza, izotermní průběh rychlosti krystalizace (110 °C/5 min.) za různých výchozích podmínek (25, 80, 90, 95 a 100 °C).



Obr. 32: PLA 2003 D kompozit. Průběh DSC analýza, druhý ohřev, po předcházející izotermické krystalizaci (110 °C/5 min.).



Obr. 33: PLA 2003 D pure. DSC analýza, izotermní průběh rychlosti kryst. (110 °C/5 min.) za různých výchozích podmínek (25, 80, 90 a 95 °C).



Obr. 34: PLA 2003 D pure. Průběh DSC analýza, druhý ohřev, po předcházející izotermické krystalizaci (110 °C/5 min.).

Tabulka 7. DSC analýza – izotermní krystalizace.

Termoanalytické vlastnosti PLA a kompozitu PLA + 10 % CaCO ₃ + 4 % PLA/PEG						
Izotermní krystalizace při 110 °C/ 5 minut						
Testovaný vzorek	Výchozí (počáteční) teploty (°C) materiálu PLA polymeru a PLA kompozitu					
	25	80	90	95	100	110
	Obsah krystalické fáze (%)					
PLA 2003 D pure	33,9	30,8	8,7	5,8	6,0	4,1
PLA 2003 D kompozit	50,3	50,8	48,5	43,0	15,4	-

Vliv teplotních podmínek při prvním ohřevu na průběh studené krystalizace – neizotermní krystalizace

Vliv teploty na tvorbu krystalické struktury v materiálu PLA kompozitu je možno sledovat na Obr. 37 a 38. U čistého PLA je průběh analýzy zobrazen na Obr. 35 a 36. Jednotlivé vzorky materiálu byly zahřáté na teplotu 80 °C, 90 °C,

100 °C, 110 °C, 120 °C a 130 °C, rychlost ohřevu byla 10 °C/ min. Po dosažení předepsané teploty byl vzorek ihned ochlazen na teplotu 25 °C, rychlost chlazení byla 10 °C/min. Následující průběh ohřevu vzorku materiálu na teplotu 250 °C je pro kompozitní materiál zobrazen na Obr. 38, pro čistý PLA je průběh analýzy na Obr. 36. Rychlost ohřevu byla 10 °C/min.

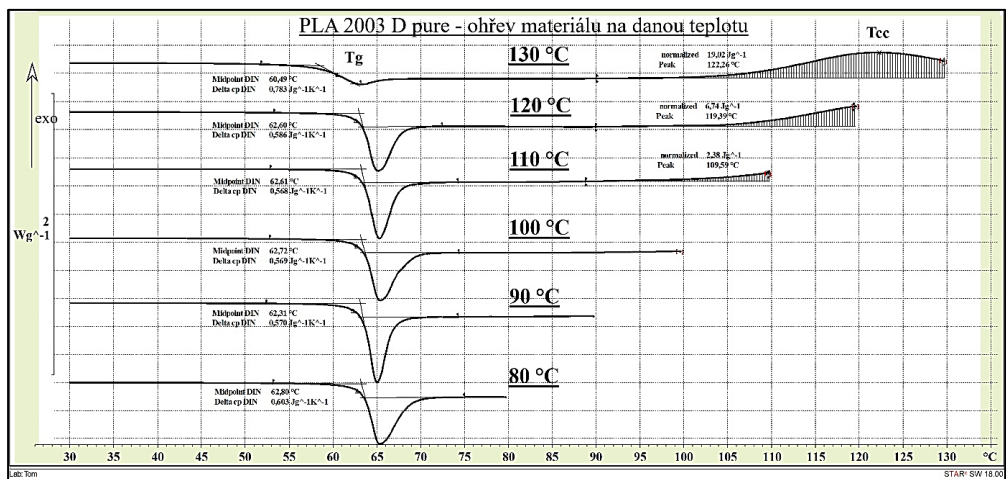
Polymer PLA vytváří krystalické struktury s různým stupněm uspořádání, a to v závislosti na podmínkách krystalizace [171–175]. Při teplotách nižších než 100 °C se v krystalické fázi vytváří konformačně neuspořádaná α krystalická struktura, v teplotním rozmezí 100 °C až 130 °C koexistují obě krystalické modifikace α a β a při teplotě nad 140 °C převažuje β krystalická modifikace. Tyto krystalické modifikace α a β jsou výraznější u kompozitního materiálu vlivem přítomnosti plniva CaCO₃ a změkčovadla PLA/PEG (viz Obr. 38) než u čistého PLA (viz Obr. 36).

Průběh analýzy materiálu PLA kompozitu a čistého PLA při prvním ohřevu ukazuje na rozdílný nástup studené krystalizace u obou materiálů (Obr. 35 a Obr. 37). U materiálu PLA kompozitu je prudký nárůst rychlosti studené krystalizace při teplotě 110 °C, při teplotě 130 °C již proběhne z větší části studená krystalizace v materiálu kompozitu. U čistého PLA je rychlost průběhu studené krystalizace při ohřevu na 110 °C pomalejší, při teplotě 130 °C neproběhne studená krystalizace v takovém rozsahu jako u vzorku PLA kompozitu.

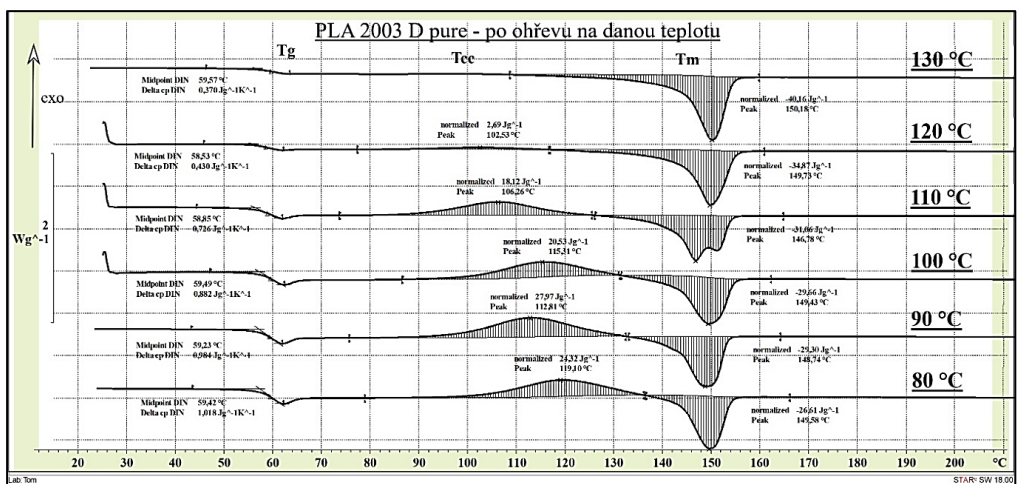
Srovnáním obou typů materiálů je možno konstatovat, že u materiálu PLA kompozitu, který byl zahřátý při prvním ohřevu na teplotu 110 °C, 120 °C a 130 °C, nedochází již při druhém ohřevu v materiálu ke studené krystalizaci (viz Obr. 38). U materiálu PLA čistého je obdobné chování materiálu pozorováno až nad teplotou 120 °C (viz Obr. 36).

Tento poznatek, týkající se tvorby krystalické struktury, je významný pro stanovení technologických podmínek při termoplastickém tvarování výrobků z materiálu na bázi PLA. Výrobky s krystalickou strukturou v polymerním materiálu si pak zachovávají funkčnost a tvarovou stabilitu i za vyšších teplot nad 100°C.

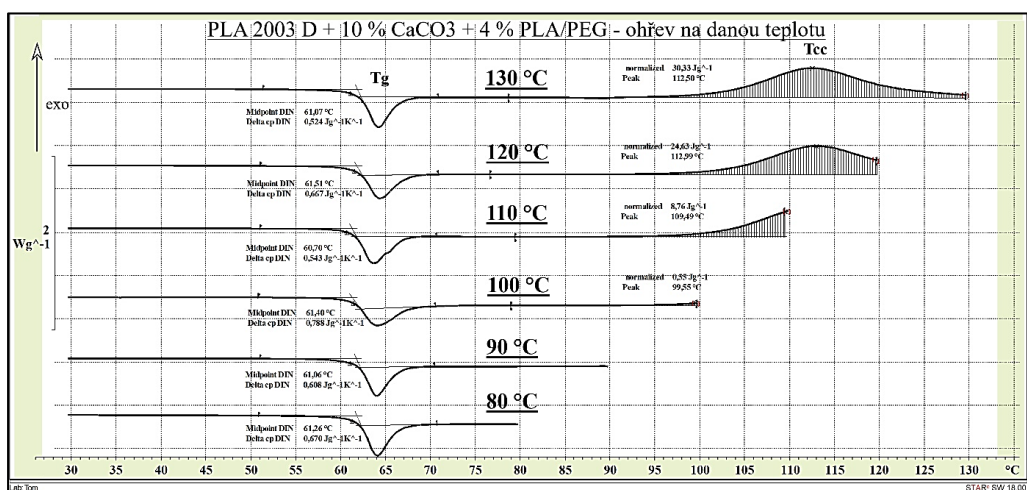
Hodnoty obsahu krystalické fáze u obou typů PLA polymerů v závislosti na podmínkách měření jsou uvedeny v tabulce 8.



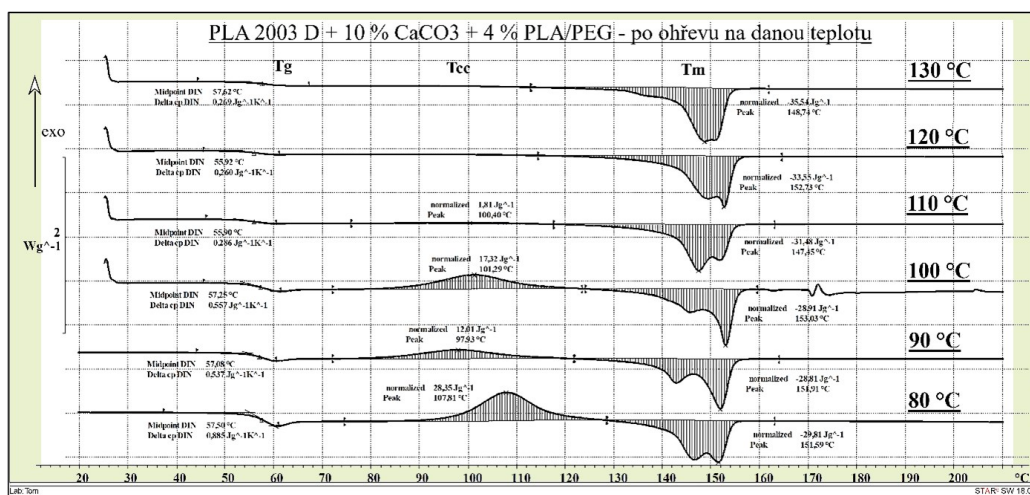
Obr. 35: DSC analýza (první ohřev). PLA 2003 pure zahříváný na danou teplotu. Stanovení teploty skelného přechodu a krystalizace za studena.



Obr. 36: DSC analýza PLA 2003 pure (druhý ohřev). Stanovení teploty skelného přechodu, krystalizace za studena a teploty tání.



Obr. 37: DSC analýza (první ohřev). PLA 2003 kompozit zahříváný na danou teplotu. Stanovení teploty skelného přechodu a krystalizace za studena.



Obr. 38: DSC analýza PLA 2003 kompozit (druhý ohřev). Stanovení teploty skelného přechodu, krystalizace za studena a teploty tání.

Tabulka 8. DSC analýza – vliv teploty při prvním ohřevu na průběh studené krystalizace a obsah krystalické fáze.

Termoanalytické vlastnosti PLA a kompozitu PLA + 10 % CaCO ₃ + 4 % PLA/PEG						
Vliv teplotních podmínek při prvním ohřevu na průběh studené krystalizace						
Testovaný vzorek	Ohřev na danou teplotu (°C) materiálu PLA polymeru a PLA kompozitu					
	80	90	100	110	120	130
	Obsah krystalické fáze (%)					
PLA 2003 D pure, fólie	2,5	1,4	9,8	14,8	34,6	43,1
PLA 2003 D kompozit, fólie	1,8	21,0	14,5	37,1	41,9	44,4

Vliv teploty a doby temperace při izotermním ději na průběh studené krystalizace

Závislost průběhu studené krystalizace a tání na době temperace při dané teplotě je zobrazena na Obr. 39 a 40. Z technologických důvodů byla vybrána teplota 97,5 °C, která byla určena pro termoplastické tvarování výrobků.

U PLA kompozitního materiálu, viz Obr. 40 a 41 je možno sledovat průběh analýzy při prvním ohřevu na teplotu 97,5 °C, izotermní krystalizaci po dobu 0, 2, 5 a 10 min. a průběh analýzy při druhém ohřevu na teplotu 250 °C. U čistého

PLA je stejný průběh analýzy zobrazen na Obr. 39 a 41. Rychlost ohřevu a chlazení je 10 °C/min.

Srovnáme-li rychlost průběhu izotermní krystalizace a velikost entalpie krystalizace u PLA kompozitního materiálu a stejný proces u čistého PLA, vidíme, že u kompozitního materiálu je tento děj u všech měření rychlejší (viz Obr. 41).

U kompozitního materiálu na bázi PLA a u čistého PLA závisí obsah krystalické fáze v materiálu na průběhu izotermní krystalizace při teplotě 97,5 °C. Čím se vytvoří větší obsah krystalické fáze v materiálu kompozitu a čistého polymeru při izotermní krystalizaci, tím je menší tvorba krystalické fáze při studené krystalizaci při následném ohřevu materiálu.

U materiálu PLA kompozitu je krystalická fáze vznikající při izotermní krystalizaci tvořena koexistencí krystalické modifikace typu β a typu α . Oblast tání kompozitního materiálu má proto dva výrazné píky (viz Obr. 40).

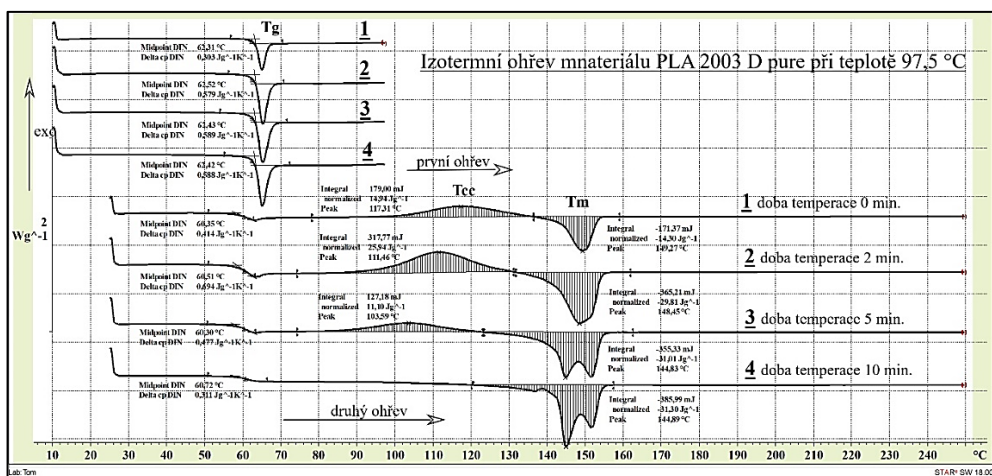
U čistého materiálu PLA se tyto dva píky tání projevují až při izotermní krystalizaci v trvání 5 a 10 min. temperace (viz Obr. 39).

Kompozitní materiál na bázi PLA, který je termoplasticky tvarován při teplotě 97,5 °C a následně temperován 2 minuty při této teplotě, je po ochlazení krystalický a tvarově stabilní při následném ohřevu na teplotu kolem 100 °C (viz Obr. 40). U čistého PLA je třeba doba temperace 5 min.

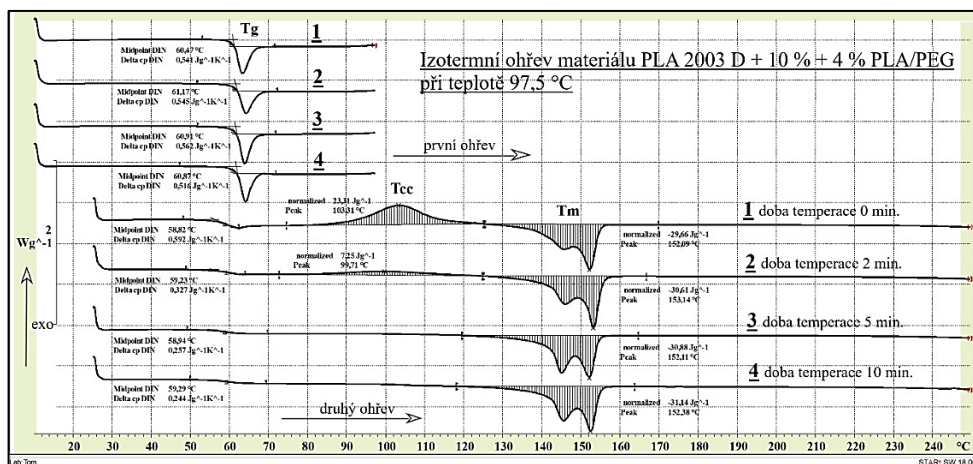
Hodnoty obsahu krystalické fáze u obou typů polymerů v závislosti na podmínkách měření jsou uvedeny v tabulce 9.

Tabulka 9. DSC analýza – izotermní krystalizace.

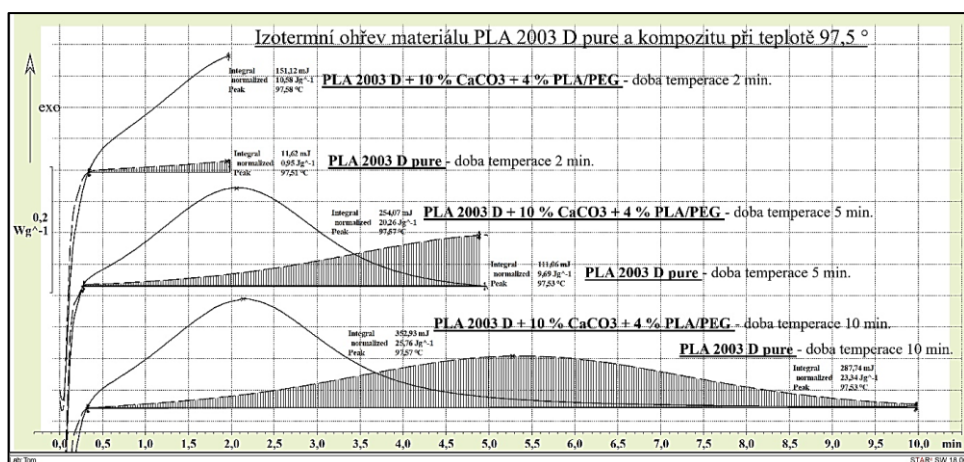
Termoanalytické vlastnosti PLA a kompozitu PLA + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG				
Izotermní krystalizace při 97,5 °C				
Testovaný vzorek	Doba temperace (min.) materiálu PLA polymeru a PLA kompozitu			
	0	2	5	10
	Obsah krystalické fáze (%)			
PLA 2003 D pure, fólie	-	4,2	21,4	33,6
PLA 2003 D fólie, kompozit	7,9	29,2	38,6	38,9



Obr. 39: DSC analýza (první a druhý ohřev). PLA 2003 pure zahříváný izotermně na danou teplotu (97,5 °C) a dobu 0, 2, 5 a 10 min. Stanovení teploty skelného přechodu, krystalizace za studena a teploty tání.



Obr. 40: DSC analýza (první a druhý ohřev). PLA 2003 kompozit zahříváný izotermně na danou teplotu (97,5 °C) a dobu 0, 2, 5 a 10 min. Stanovení teploty skelného přechodu, krystalizace za studena a teploty tání.



Obr. 41: DSC analýza (izotermní krystalizace). PLA 2003D pure (šrafované křivky) a kompozit temperovaný při dané teplotě a době 2, 5 10 min. Srovnání průběhů krystalizace.

2.9 Poloprovozní příprava regranulátu z materiálu kompozitu

PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG - kompozitní materiál

Vstupní materiál:



PLA 2003 D Ingeo granulát



Plnivo CaCO₃



Změkčovač PLA/PEG

Zpracovatelské zařízení:



Obr. 42: Dvoušnekový vytlačovací stroj Ø 26 mm, LTE 26 (LabtechEngineering).

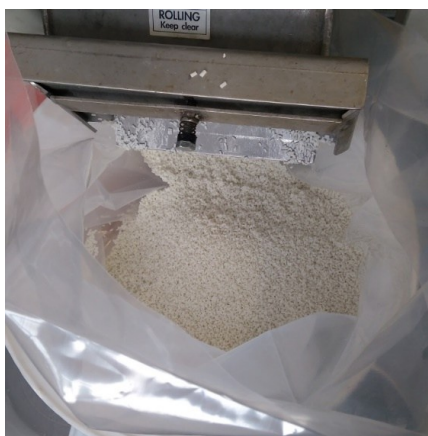


Obr. 43: Poloprovozní linka.



Obr. 44: Poloprovozní linka - dvoušnekový vytlačovací stroj Ø 26 mm, vytlačovací hubice, dopravník se vzduchovým chlazením a nožový mlýn.

Vyrobená surovina (drť) pro další zpracování:



Obr. 45: PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG – drť.



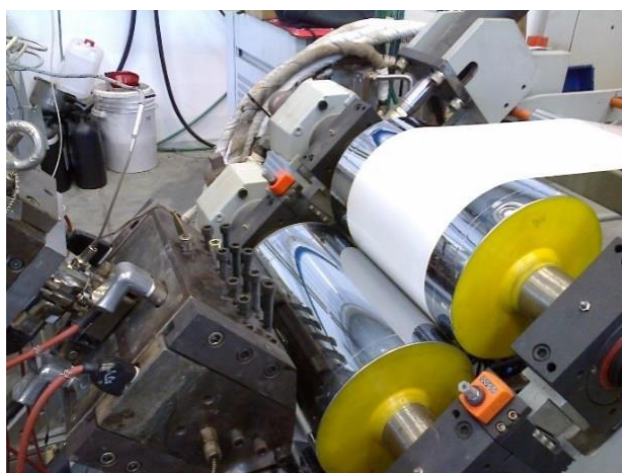
Obr. 46: PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG – drť (vysušený polotovar).

2.10 Poloprovozní příprava PLA kompozitní fólie

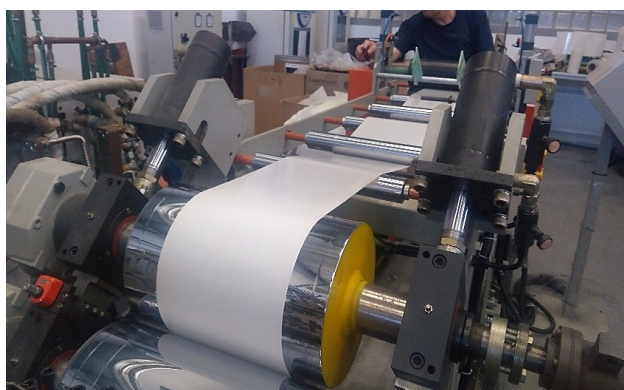
Poloprovozní linka na přípravu fólie – PLA čisté a PLA kompozit:



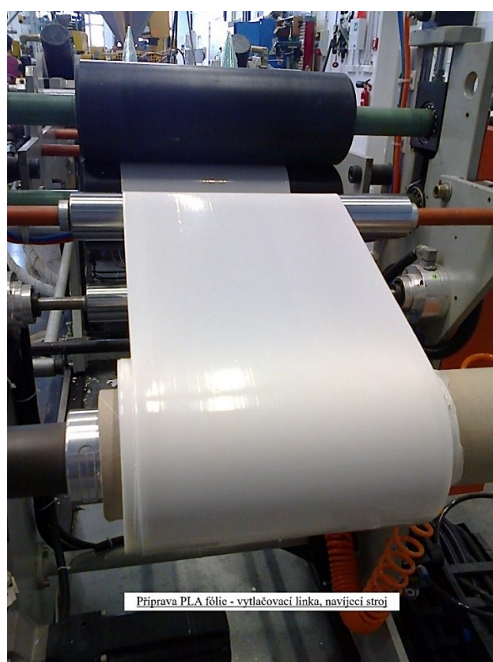
Obr. 47: Vytlačovací linka s plochou hlavou, chladícími válci, dopravníkem a navijecím zařízením.



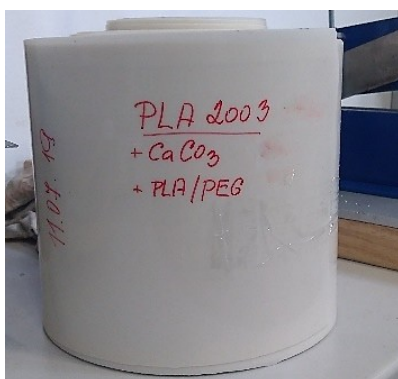
Obr. 48: Vytlačovací linka - tříválcový chladicí stroj LRMR-S-200/W – teplota válců 55 °C, 50 °C a 40 °C, rychlost odtahu 0,7 m/s.



Obr. 49: Vytlačovací linka s plochou hlavou, chladícími válci, dopravníkem a navijecím zařízením – rychlost odtahu 0,7 m/s.



Obr. 50: Vytlačovací linka - navíjecí zařízení. rychlost navíjení 0,7 m/s.



Obr. 51: Fólie PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG, tloušťka cca 0,500 mm.

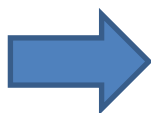
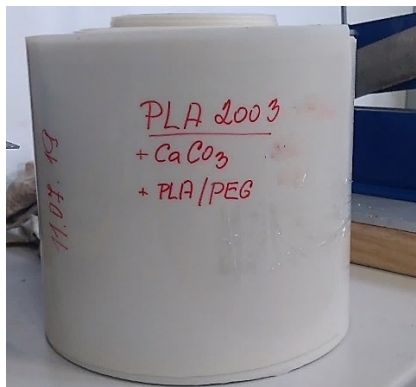
Tvarování polotovaru (misky) za tepla a jeho temperace – laboratoř CPS.



Obr. 52: Pozitivní tvarování na tvárníku (forma). Vakuové tvarovací zařízení (Evoko s.r.o., Vyskeř, Česká republika) – předehřev fólie 85 °C, doba 5 s, tvarování při 130 °C, doba 30 s.

2.11 Poloprovozní příprava tvarovaných polotovarů – PLA kompozitu

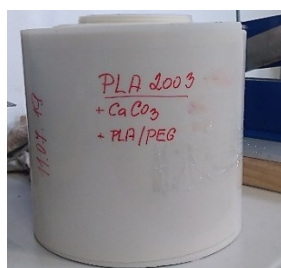
Zpracovatelské zařízení – firma BLATINIE:



Obr. 53: Vytlačená fólie (tl. cca 0,50 mm). Obr. 54: Tvarovací stroj GN 3021 DX.



Obr. 55: Tvarované výrobky.



Obr. 56: - drť

Obr. 57: – vytl. fólie

Obr. 58: - vylisek

Obr. 56: PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG – drť (vysušený poltovar).

Obr. 57: PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG – vytlačená fólie.

Obr. 58: PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG – vylisovaný vzorek.

2.12 Tepelné vlastnosti

Složení a tepelné zpracování materiálů má vliv na jejich strukturu, což se projeví na průběhu DSC analýzy. Tabulka 10 a Obr. 60 a 62 prezentují výsledky u testovaných vzorků, které jsou amorfni (bez procesu temperování) a krystalické (po temperaci) při prvním ohřevu (skenování). Hodnota T_g polymeru výrazně závisí na tepelné historii daného vzorku, experimentálních podmínkách, molové hmotnosti polymeru, přítomnosti změkčovadla, na interakci povrchu anorganického plniva s polymerní maticí a strukturální entalpické relaxací [176].

Teplota skelného přechodu je spojena s entalpickou relaxací (zotavením). Dochází k uvolnění rotačních stupňů volnosti molekul (pohyb segmentů) a náhlému poklesu viskozity o několik řádů. Skelný přechod pozorujeme jak u amorfniho materiálu, tak u krystalického materiálu PLA čistého (62,4 °C, 58,4 °C) a kompozitu (60,1 °C, 55,4 °C), viz Tab. 10. Materiál ve sklovitém stavu je termodynamicky metastabilní a v amorfni fázi má vyšší entalpii než v krystalické fázi. Je významnější u čistého PLA než u kompozitu.

Entalpická relaxace, viz Obr. 60, je spojena s postupným poklesem entalpie materiálu v amorfni fázi a zmizí, když je vzorek zahříván nad T_g , viz Obr. 62 a literatura [177].

Skelný přechod na DSC záznamu je obtížně detekovatelný v případě zvýšení krystalinity ve vzorku. Přechodová oblast (T_g) má slabší intenzitu pro krystalické vzorky PLA a PLA kompozit v důsledku snížení mobility řetězců v přítomnosti krystalických oblastí (metastabilní fáze), jejíž vlastnosti jsou dané podmínkami při krystalizaci [158]. Odpovídající T_g pro krystalický PLA kompozit je přibližně o 3 °C nižší (55,4 °C) než pro krystalický vzorek PLA pure (58,4 °C), viz Tab. 10.

PLA s amorfni strukturou vykazuje studenou krystalizaci T_{cc} . Při zvýšené teplotě mají molekuly polymeru PLA a PLA v kompozitních materiálech v amorfni oblasti tendenci se přeskupovat do stabilnějšího krystalického stavu (exotermní proces). Jde o proces rekrystalizace PLA. U kompozitního materiálu PLA 2003 D + 10 % CaCO_3 + 4 % PLA/PEG pozorujeme při ohřevu nad teplotou skelného přechodu studenou krystalizaci při nižší teplotě (110,6 °C) než u čistého materiálu PLA 2003 D (118,3 °C), což je v souladu s výsledky studie [116]. Důvodem jsou částice plniva CaCO_3 , které působí jako zdroje krystalizačních zárodků.

V oblasti teploty tání T_m kompozitního amorfního materiálu pozorujeme dvojitý pík (146,8 °C a 152,4 °C), odpovídající krystalické formě α' a α [110]. Krystalická α' -forma byla popsána jako neuspořádaná α -forma [178], [179]. U amorfního PLA 2003 D materiálu je T_m 147,8 °C, což je α -krystalická forma.

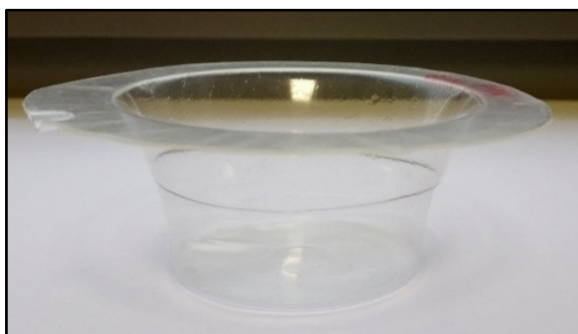
Teplota tání T_m pro krystalický PLA kompozit je o 3 °C nižší (149,8 °C) než hodnota pro krystalický čistý PLA 2003 D (152,9 °C). Kompozit PLA má větší obsah krystalické fáze χ_c (51,4 %) než krystalický vzorek čistého PLA 2003 D (39,3 %), což je v souladu se zveřejněnou studií [110].

Materiál čistého PLA 2003 D a PLA 2003 D + 10 % CaCO_3 + 4 % PLA/PEG kompozitu je po temperování – ohřev při 130 °C a době temperace celé sestavy 30 min. (tvárník + tvárnice + fólie), krystalický (semikrystalický), viz Obr. 61. Na DSC záznamu (Obr. 62) nejsou patrné exotermní píky studené krystalizace T_{cc} . Důvodem je omezení mobility molekul v amorfni oblasti. V praxi to znamená, že výrobky z PLA a PLA kompozitu jsou po temperování tvarově stabilní v oblasti nad T_g .

Ve směsi kompozitu PLA jsou obsažena 4 % změkčovadla PLA/PEG. Změkčovadla mají široké použití ke zlepšení tažnosti, pružnosti a zpracovatelnosti polymerů. Literatura uvádí, že účinné změkčovadlo musí snižovat T_g v kombinaci s poklesem T_m a χ_c v semikrystalické matici PLA [180]. DSC analýza potvrdila účinek změkčovadla na průběh T_g .

Netemperované amorfni vzorky – vzhled a DSC analýza materiálů

- Vzhled výrobků



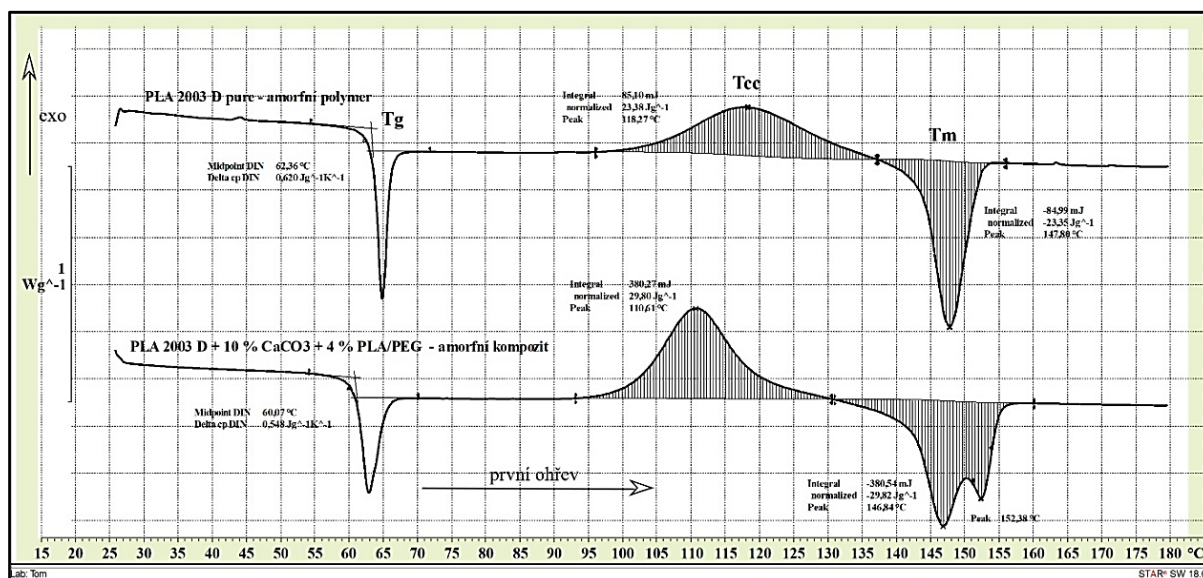
a)



b)

Obr. 59: Netemperované vzorky připravené z vytlačené fólie: a) PLA 2003 D pure a b) PLA 2003 D + 10 % CaCO_3 + 4 % PLA/PEG.

- DSC analýza materiálu ze vzorků netemperovaných (amorfních)



Obr. 60: DSC analýza netemperovaných amorfních vzorků připravených z vytlačené fólie, první ohřev: PLA 2003 D pure a PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG – sled naměřených výsledků.

Temperované vzorky s krystalickým podílem – vzhled a DSC analýza materiálu

- Vzhled výrobků



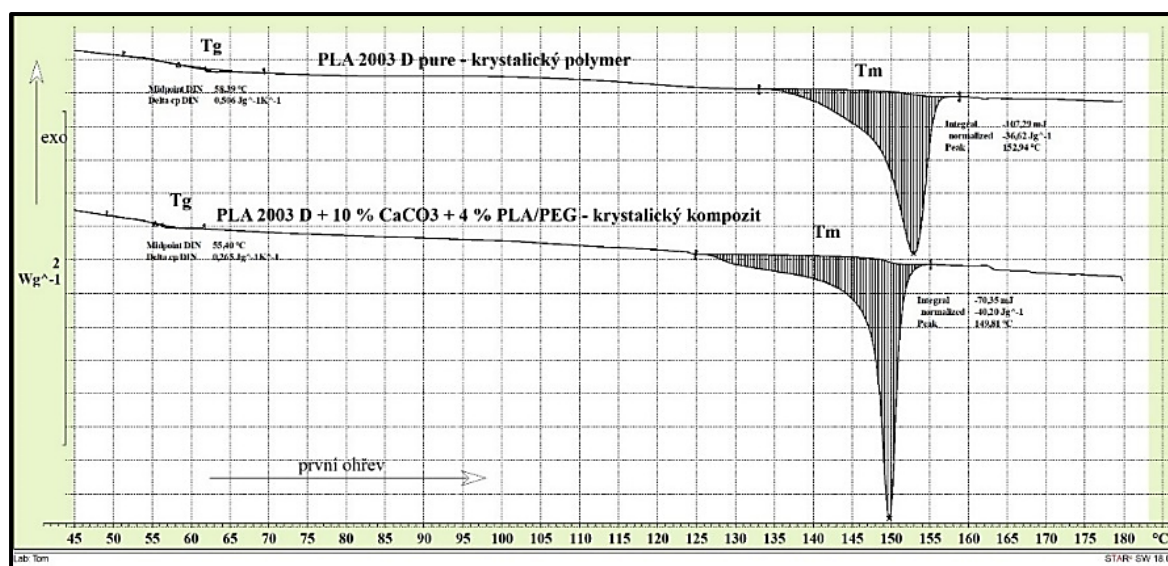
a)



b)

Obr. 61: Temperované vzorky připravené z vytlačené fólie: a) PLA 2003 D pure a b) PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG

- DSC analýza materiálu ze vzorků temperovaných (krystalických)



Obr. 62: DSC analýza vzorků připravené z vytlačené temperované fólie: PLA 2003 D pure a PLA 2003 D +10 CaCO₃ + 4 % PLA/PEG, první ohřev – sled naměřených výsledků.

Tabulka 10. Teplotní charakteristiky PLA čistého a kompozitu získané z prvního ohřevu DSC analýzy.

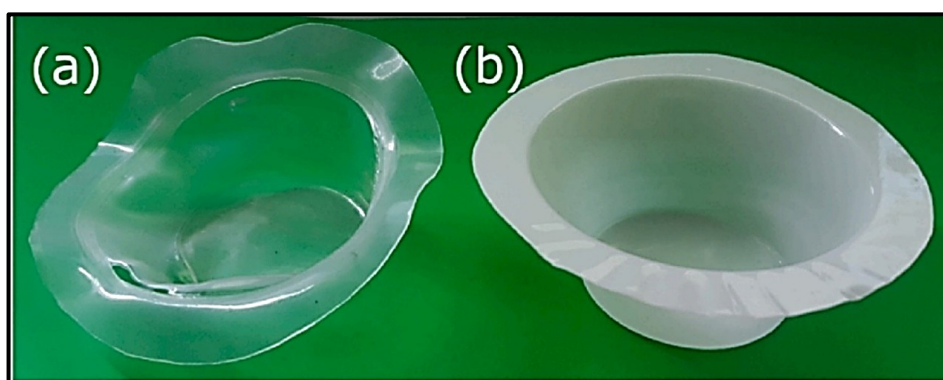
Označení vzorků	T _g (°C)	T _{cc} (°C)	Δ H _{cc} (J.g ⁻¹)	T _m (°C)	Δ H _m (J.g ⁻¹)	χ _c (%)
PLA 2003 D pure, amorfní	62,4	118,3	23,38	147,8	-23,35	-
PLA 2003 D pure, temperovaný, krystalický	58,4	-	-	152,9	-36,62	39,3
PLA 2003 D + 10 % CaCO ₃ + 4 % PLA/PEG, amorfní	60,1	110,6	29,80	146,8 152,4	-29,82	-
PLA 2003 D + 10 % CaCO ₃ + 4 % PLA/PEG, temperovaný, krystalický	55,4	-	-	149,8	-40,20	51,4

Vysvětlivky: T_g (°C) teplota skelného přechodu, T_{cc} (°C) teplota studené krystalizace, Δ H_{cc} (J.g⁻¹) entalpie studené krystalizace, T_m (°C) teplota tání, Δ H_m (J.g⁻¹) entalpie tání, χ_c (%) obsah krystalické fáze
 Temperature: ohřev při 130 °C a doba temperace celé sestavy je 30 min. (tvárník + tvárnice + fólie)

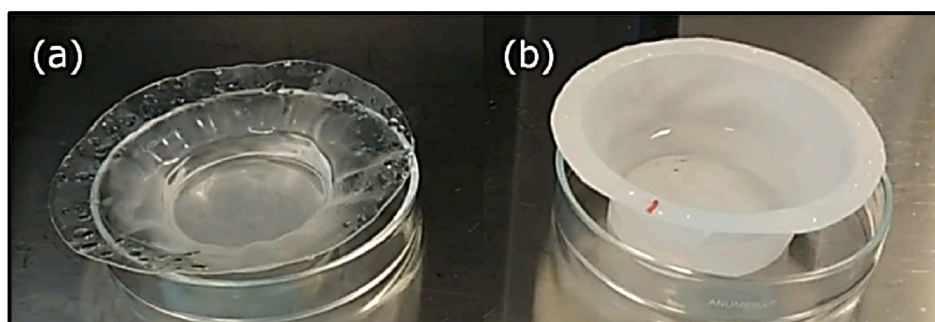
2.13 Testování tvarové stálosti

Tato práce si kládla za cíl dosáhnout tvarové stálosti vzorků výlisků z materiálu PLA při vyšší teplotě. Na základě výsledků z DSC analýzy bylo nalezeno řešení, a to temperování materiálu při teplotě 130 °C (popř. 110 °C). Je to teplotní oblast, při které probíhá v materiálu PLA exotermní proces studené krystalizace a kde dochází ke strukturálním změnám v materiálu - vznik krystalických oblastí. Makromolekuly polymeru PLA 2003 D (a PLA v kompozitních materiálech) mají tendenci se v amorfní oblasti přeskupovat do stabilnějšího krystalického stavu (rekrytalizace). Při následném ochlazení materiálu v něm zůstává přítomna krystalická fáze. Tím dochází ke zlepšení mechanických vlastností, pevnosti, tažnosti a teplotní odolnosti výrobků nad T_g [181].

Obr. 63 **a)** a **b)** zobrazuje pohárky připravené z temperovaného čistého PLA 2003 D a kompozitu PLA + 10 % CaCO_3 + 4 % PLA/PEG po kontaktu s vroucí vodou a při mikrovlnném ohřevu (Obr. 64 **a)** a **b)**). Je vidět, že kalíšky z čistého krystalického PLA jsou částečně zdeformované. Důvodem je menší obsah krystalické fáze v čistém PLA polymeru ve srovnání s PLA kompozitem. Zlepšení by bylo dosaženo prodloužením doby temperace.



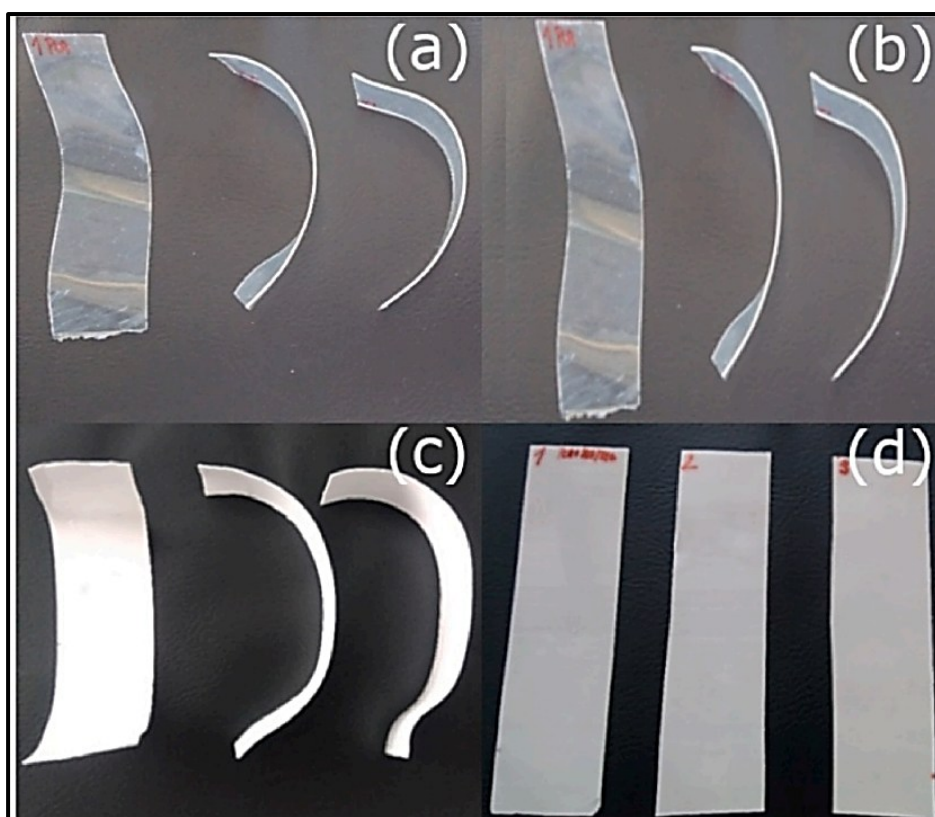
Obr. 63: Vzorek **(a)** PLA čistý, temperovaný a **(b)** PLA/ CaCO_3 /PLA-PEG, temperovaný – po kontaktu s vroucí vodou.



Obr. 64: Vzorek **(a)** PLA čistý, temperovaný a **(b)** PLA/ CaCO_3 /PLA-PEG, temperovaný – po mikrovlnném ohřevu.

Následně byly sledovány změny tvaru u vzorků pásků po expozici při 100 °C, které jsou vidět na Obr. 65. Obr. 65 **a**) a **c**) znázorňují vzorky bez temperace a výsledkem je, že materiál dle očekávání při zahřívání nad T_g změkkl a ztratil svůj původní tvar. U netemperovaných vzorků došlo k uvolnění vnitřního pnutí a následné deformaci (smrštění).

Naproti tomu tvar u temperovaných kompozitních vzorků (Obr. 65 **d**) byl stabilní. Jak bylo uvedeno výše, je to přítomností krystalické fáze vytvořené během temperace. PLA kompozitní materiál obsahuje 51 % krystalického podílu, a proto dosahuje lepší stability. U čistého PLA temperovaného vzorku (39 %) je pozorována částečná deformace (Obr. 65 **b**). U těchto vzorků je třeba prodloužit dobu temperace ke zvýšení obsahu krystalické fáze.



Obr. 65: Vzorky **(a)** PLA amorfni, **(b)** PLA-krystalický, **(c)** PLA kompozit amorfni a **(d)** PLA kompozit krystalický - expozice při 100 °C v laboratorní sušárna (UN55).

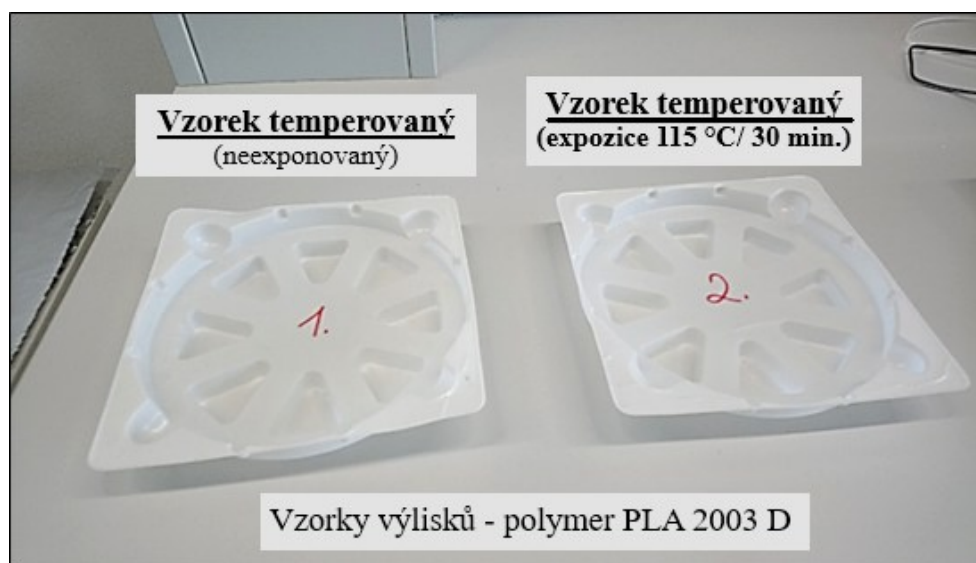
Podobný pozitivní účinek postupu temperace byl popsán Saflem a kol. [181] při studiu 3D tištěných vzorků na bázi PLA materiálu exponovaných v UV komoře. Zlepšená tvarová stálost kompozitního materiálu je doložena výsledky z DSC [182].

Vzorky tvarovaných výlisků připravené ve firmě BLATINIE byly zaformovány do dvoudílné silikonové formy, viz Obr. 66. Temperace byla provedena v univerzální laboratorní komoře (UN55, Memmert GmbH, Schwabach, Německo) při teplotě 130 °C po dobu 30 minut. Vlastní test byl pak proveden při teplotě 115 °C po dobu 30 minut (viz Obr. 67 a 68). Byly zkoušeny jak temperované, tak netemperované vzorky výlisků. U temperovaných vzorků byla pozorována lepší tvarová stabilita.

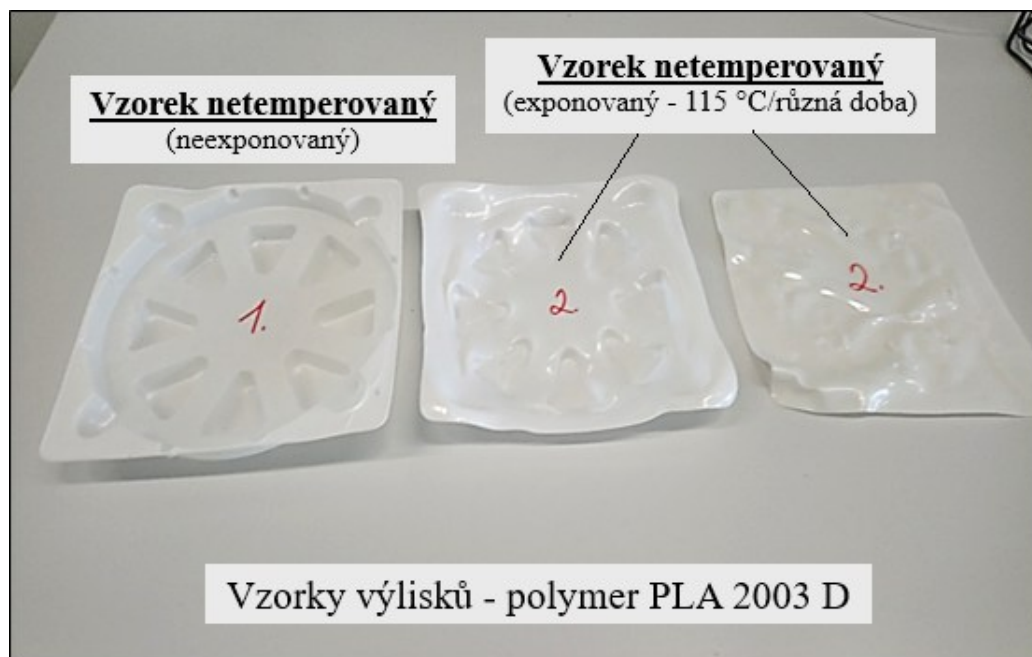


Obr. 66: Části silikonové formy (vrchní a spodní část) a zaformovaný výlisek ve formě.

Výsledky testování polotovarů – tvarová stabilita



Obr. 67: Tvarová stabilita vzorku PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG – temperovaný (130 °C/30 min.) a testovaný v sušárně (115 °C/ 30 min.) – vzhled vzorků výlisků.



Obr. 68: Tvarová stabilita vzorku PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG – netemperovaný a testovaný v sušárně (115 °C/ 30 min.) – vzhled vzorků vylisků.

3. Závěr první části

V první části této práce byla pozornost zaměřena na zlepšení vlastností fólie z polymerního materiálu PLA 2003 D z hlediska jeho tvarové stability za vyšších teplot. Byl připraven nový kompozitní polymerní materiál s matricí sestávající z PLA, CaCO₃ jako plniva a změkčovadla na bázi polyesteru (PLA/PEG) a testovány jeho vlastnosti. Ty do značné míry závisí (jsou ovlivněny) na morfologii a objemových podílech krystalických a amorfních oblastí polymerní matrice PLA. Obsah krystalického podílu v semikrystalických polymerech výrazně ovlivňuje jejich fyzikálně-mechanické vlastnosti.

U čistého PLA 2003 D je rychlost krystalizace z taveniny (T_c) při ochlazení materiálu (10 °C/min.) velice pomalá, a proto není na záznamu (chlazení) z DSC analýzy patrný její průběh. Polymer PLA 2003 D jako fólie je amorfní (výchozí granulát je krystalický). Při teplotě v teplotním rozsahu 95–130 °C proběhne studená krystalizace (T_{cc}) a v materiálu se vytvoří cca 39 % krystalické fáze.

Přidáním anorganického práškového plniva CaCO_3 do kompozitu se zvýšilo množství krystalizačních center a zakomponováním (inkorporací) změkčovadla PLA/PEG došlo ke zvýšení pohyblivosti polymerních řetězců, a tím i rychlosti studené krystalizace. Důvodem je tendence molekul polymeru PLA a PLA v kompozitních materiálech se přeskupovat do stabilnějšího krystalického stavu (exotermní proces). Jde o proces rekrystalizace PLA. Ten je podpořen synergickým efektem obou komponent (plnivo a změkčovadlo) ve směsi, který ovlivňuje průběh studené krystalizace v tuhé fázi při ohřevu materiálu. PLA kompozit má proto při studené krystalizaci v tuhé fázi větší obsah krystalické fáze (51 %) než čistý PLA (39 %).

Z hlediska předpokládaného použití (teplota nad T_g) musí být tvarované výrobky z extrudované fólie PLA a PLA kompozitu temperovány v teplotním rozsahu 95–130 °C tak dlouho, aby se při krystalizaci za studena vytvořil dostatečný obsah krystalické fáze a tím byla zajištěna odpovídající pevnost a tvarová stabilita materiálu.

Zlepšení vlastností PLA morfologickou modifikací bylo potvrzeno DSC analýzou a také XRD analýzou. Při XRD analýze materiály na bázi PLA vykazovaly široký pás, typický pro amorfní PLA matici. Naopak vzorky temperované obsahovaly difrakční čáry přiřazené ortorombické krystalické formě PLA.

Synergie, vytvářející se mezi dvěma aditivními složkami (plnivo a změkčovadlo) a odpovídající technologické podmínky, které vedou k rychlejší tvorbě krystalické fáze v polymerní matici, podporují tvarovou stabilitu temperovaného polymerního kompozitu i při teplotě cca 100 °C, tedy vysoko nad T_g materiálu. Tvarovaný termoplastický výrobek tohoto typu je pak rozměrově stálý pro použití za zvýšených teplot. To bylo potvrzeno řadou testů zaměřených na sledování tvarové stability vzorků.

Pozornost byla věnována i vlivu teplotních podmínek na morfologii PLA 2003 D pure a PLA kompozitu a na průběh studené krystalizace při izotermní a neizotermní krystalizaci (rychlost tvorby krystalické fáze), které přinášejí důležité informace z hlediska aplikace technologických podmínek při zpracování polymerního materiálu v průmyslovém měřítku.

Nový PLA kompozitní materiál je vhodný i pro použití jako obalová fólie na zakrytí misek z PLA pro uchování potravin, které se následně mohou ohřívat v

mikrovlnných zařízeních. Obecně však platí, že potraviny v mikrovlnné troubě nemohou být zahřáty na teplotu přesahující 100 °C, tedy nesmí se z nich vypařit veškerá voda. Pak by se jejich teplota mohla zvýšit a přesáhnout teplotu tání obalu z PLA.

Morfologie polymeru zásadně ovlivňuje také bariérové vlastnosti pro plyny a vodní páru. Zvýšení krystalinity u PLA snižuje permeabilitu (významně u plynu CO₂), což je v případě obalů velice přínosné.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST II.

Studium vlivu hydrolytické degradace a teploty na strukturní vlastnosti PLA a PLA kompozitů při expozici ve vodném prostředí v delším časovém období.

U výrobků na bázi PLA je důležitým momentem situace na konci jejich životnosti, jakmile se stanou odpadem [183]. PLA polymer je uváděn na trh jako kompostovatelný, a proto jsou často studovány jeho způsoby likvidace v průmyslových, nebo v některých případech i domácích kompostárnách. Některé studie tvrdí, že PLA je zcela kompostovatelný [157], [184], zatímco jiné naznačují, že se rozkládá velmi pomalu za neoptimálních podmínek [185–188]. Rychlost degradace materiálů na bázi PLA závisí na mnoha faktorech, jako je jeho krystalinita, molekulová hmotnost, morfologie, přítomnost změkčovadel a plniv, rychlost difuze vody do polymeru, obsah stereoizomerů a vlastnosti vzorku, jako je drsnost povrchu, tloušťka a pórovitost [189–191].

Kompostování je jednou z možností nakládání s bioodpady PLA po ukončení životnosti výrobků.

Proces kompostování spočívá v sekvenčním mechanismu, kdy prvním krokem je hydrolýza, která snižuje molekulovou hmotnost PLA, a druhým krokem je asimilace mikroorganismy [192].

Prvním krokem, difuze vody do amorfní oblasti, vede k hydrolytickému štěpení esterových vazeb v hlavním řetězci polymeru.

První zmíněný proces je autokatalytický proces, při němž vzniká kyselina mléčná, která pomáhá katalyzovat proces hydrolyzy. Vlivem vlhkosti se hydrolyzují především esterové vazby v hlavním řetězci polymeru. Molekulová hmotnost se snižuje a výsledné produkty jsou rozpustné ve vodě.

V druhém kroku, v důsledku degradace hlavní části amorfní oblasti dochází následně k hydrolytickému napadení krystalické domény od okraje směrem k jejímu středu. Hydroxylová koncová skupina je stěžejní pro hydrolytickou degradaci za vzniku oligomerů s nízkou molekulovou hmotností. Hydrolyza je také ovlivněna M_w (molekulovou hmotností) krystalické oblasti, rozměry vzorku polymeru, a teplotou roztoku [193], [194].

Následuje mikrobiální degradace na oxid uhličitý, vodu a humus. Proces hydrolyzy ovlivňují především vnější faktory, a to teplota, vlhkost a pH [186], [189] a [195].

Průběh kompostování má vliv na strukturní změny, na rychlost a stupeň rozkladu polymerního materiálu, což v konečné fázi vede ke vzniku mikroplastů. Pro ověření těchto procesů a vzhledem ke složitosti celého procesu jsem se ve své studii zaměřil pouze na hydrolytickou degradaci ve vodním prostředí při různých teplotách (50 °C, 55 °C a 60 °C) a sledoval vývoj krystalinity ve struktuře [196]. Při experimentu byl použit čistý materiál PLA 2003 D pure a připravené kompozity PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ a PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG. Zároveň je zde sledován i vliv přísady plniva a plastifikátoru.

PLA polymer je označován jako kompostovatelný materiál. Doposud ale nebyly popsány (sledovány) procesy, které objasňují změny v morfologii polymeru PLA v dlouhodobém časovém průběhu. Rozsáhlé literární zdroje se zaměřují na zlepšení vlastností materiálů na bázi PLA pro různé aplikace, zejména pro tkáňové inženýrství [190], [197] a [198], ale méně pozornosti je věnováno dlouhodobému studiu hydrolytických degradačních procesů. Z tohoto důvodu se tato studie zabývá změnami u čistého PLA a kompozitů, které se jeví jako vhodný obalový materiál pro balení potravin.

Poly(L-laktid) [poly(L-kyselina mléčná) (PLLA)] je alifatický polyester, a proto jeho esterové skupiny mohou být hydrolyticky degradovány v přítomnosti vody podle následující reakce [199]:



Podle Tsujihho [199] lze tento degradační mechanismus rozdělit do tří stupňů: (1) počáteční hydratace nebo absorpce vody, (2) postupné snižování molekulové hmotnosti bez ztráty hmotnosti, (3) ztráta hmotnosti vlivem rozpouštění vzniklých rozpustných oligomerů a monomerů ve vodě.

Hydrolytická degradace PLA probíhá převážně v objemu materiálu, než na jeho povrchu [200].

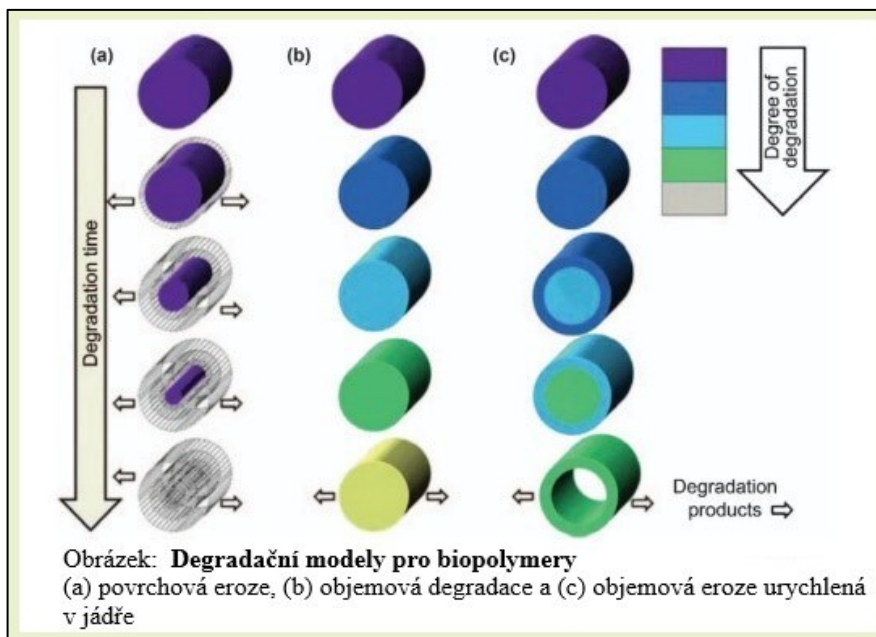
Pokud rychlost hydrolytické degradace povrchu materiálu není tak vysoká, ve srovnání s rychlostí difúze vody, probíhá hydrolytická degradace homogenně, bez ohledu na hloubku od povrchu materiálu (Obr. 1b) [200].

Naproti tomu k mechanismu povrchové eroze dochází, když je rychlost hydrolytické degradace povrchu materiálu, který je v kontaktu s vodou (obsahující katalytické látky, jako jsou alkálie a enzymy) mnohem vyšší než rychlost difúze molekul vody, nebo katalytických látek dovnitř materiálu. V tomto případě se hydrolytická degradace vyskytuje převážně na povrchu materiálu, protože je mnohem rychlejší na povrchu, než v jádru (Obr. 1a) [200] a [201].

Některé strukturální, anebo vnější faktory mohou určovat převládající mechanismus hydrolytické degradace. Například, když tloušťka materiálu překročí určitou stanovenou hodnotu (kritickou tloušťku), může se hydrolytický degradační mechanismus změnit z objemové, na povrchovou erozi [202], [203]

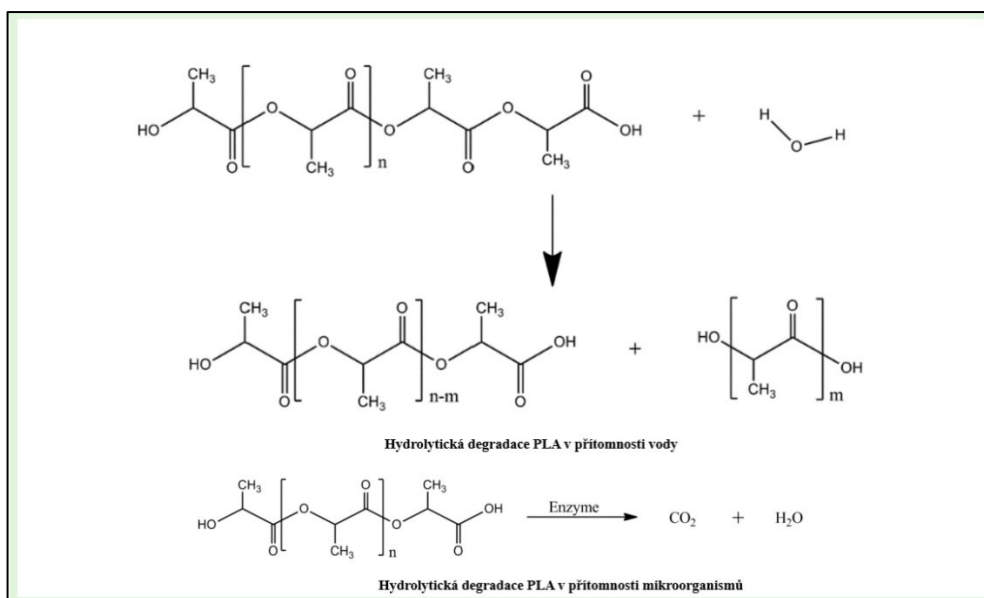
Na druhou stranu v některých případech PLA a některé jeho kopolymery [204–206] mohou být hydrolyticky degradovány reakcemi probíhajícími v jádru, když je materiál tlustší než 0,5–2 mm. V takových případech jsou oligomery a monomery vytvořené hydrolýzou s vysokým katalytickým účinkem zachyceny a akumulovány uvnitř materiálů [207], což má za následek zrychlenou hydrolytickou degradaci v jádru (urychlená objemová eroze v jádru), jak je znázorněno na obrázku Obr. 1c [200].

Z výše uvedených poznatků vyplývá, že rychlost hydrolytické degradace PLA je určena kombinací účinků rychlosti difúze vody do materiálu a koncentrací katalytických produktů vytvořených hydrolýzou.



Obr. 1: Degradační modely pro biopolymery (a) povrchová eroze, (b) objemová degradace a (c) objemová eroze urychlovaná v jádře [200], [201] - upraveno.

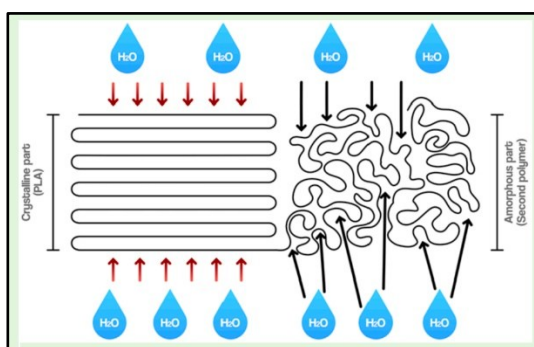
Ke štěpení esterového vazebného řetězce PLA hydrolyzou dochází náhodně v přítomnosti vody, jak je znázorněno na Obr. 2. Zde je také zobrazen schematický diagram enzymatické degradační reakce, který poskytuje oxid uhličitý, vodu a humus [192].



Obr. 2: Enzymatická degradace PLA za přítomnosti mikroorganismů [192]- upraveno.

Degradaci semikrystalické PLA matrice popsali také Li a kol. [208]. Jednotlivé fáze absorpce vody do PLA byly popsány i v literatuře [209]. První stupeň je ovlivněn složením polymeru, přísadami, morfologií a povrchem. Druhý stupeň absorpce vody je způsoben plastifikací polymeru vodou, a s nástupem hydrolytické reakce PLA. Obsah vody dosahuje takové úrovně, že polymerní řetězce získávají větší mobilitu jednotlivých segmentů. Ve třetím stupni dochází k vysokému bobtnání vodou, k rychlé hydrolyze a značné degradaci molekulové hmotnosti.

Rychlost reakce hydrolyzy v krystalické oblasti je výrazně nižší než v méně organizované amorfní oblasti. Snadné pronikání vody do amorfní oblasti ve srovnání s krystalickou oblastí zvyšuje náchylnost k hydrolyze. Účinky krystalických a amorfních struktur na rychlost absorpce vody ve směsi PLA jsou znázorněny na Obr. 3. Obrázek vykazuje vysokou difúzi vody v amorfní oblasti, což nakonec zvyšuje rychlost degradace směsi PLA [192].



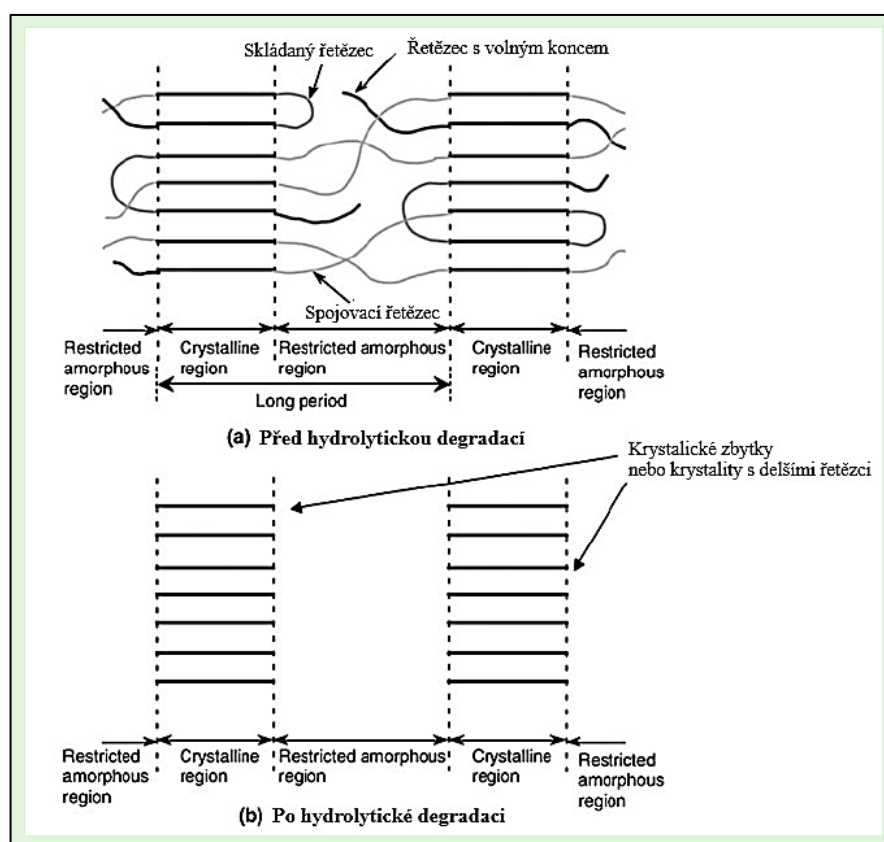
Obr. 3: Vztah mezi strukturou směsi PLA a absorpcí vody [192]

Hydrolyza tvoří významnou část degradace PLA. Při ponoření PLA do vody proniká voda převážně do amorfní fáze a obtížně proniká do krystalické struktury. To vede k primární degradaci amorfních domén [210]. V přítomnosti vody dochází k hydrolyze esteru, což vede ke snížení molekulové hmotnosti. Jakmile jsou oligomery dostatečně malé, aby se rozpustily, je pozorována ztráta hmotnosti vzorku polymeru [211], [212].

V amorfní fázi se zvyšuje obsah kyseliny mléčné, která má autokatalytický účinek. Degradace amorfní části vzorků proto probíhá rychleji ve středu, než na povrchu vzorků [211]. Kinetika rozkladu je dále závislá na počáteční krystalinitě, a samozřejmě na teplotě. Kromě toho degradace indukuje krystalizaci PLA [211].

Řetězce v krystalických oblastech jsou odolné vůči hydrolyze ve srovnání s řetězci v amorfních oblastech, protože přístup molekul vody k řetězcům uvnitř tuhých krystalických oblastí je velmi omezený. Jde o selektivní nebo převážně hydrolytické štěpení řetězců v amorfních oblastech (viz Obr. 4a). Dochází k vymývání (odstranění) ve vodě rozpustných oligomerů a monomerů vytvořených hydrolyzou, přičemž zůstanou pouze některé zbytkové krystalické oblasti (viz Obr. 4b) [209].

Tyto výsledky ukazují, že úroveň (stupeň) hydrolyzy v amorfní PLA matrici je vysoká, a je připisována snadnějšímu hydrolytickému napadení esterových vazeb v matricích amorfních polymerů ve srovnání s krystalickými polymery.



Obrázek 4: Schematické znázornění struktury krystalického materiálu PLA před a po hydrolytické degradaci a vzniku krystalických zbytků, - upraveno ,[209]

Vzorky fólií z čistého PLA 2003 D a kompozitů PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ a PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG byly pro tuto práci připraveny na poloprovozním zařízení, simulující průmyslové podmínky.

Vliv zpracovatelských podmínek při dané teplotě byl sledován řadou analytických metod. Vliv teploty degradace na molekulovou hmotnost vzorků byl studován pomocí gelové permeační chromatografie (GPC). Tepelné vlastnosti a změny krystalinity PLA a PLA kompozitů byly zkoumány diferenciální skenovací kalorimetrií (DSC) a termogravimetrickou analýzou (TGA).

Vliv procesu hydrolyzy na molekulovou hmotnost vzorků byl studován pomocí gelové permeační chromatografie. Strukturní vlastnosti čistého polymeru a kompozitů byly zkoumány diferenciální skenovací kalorimetrií (DSC), termogravimetrickou analýzou TGA, FT-IR spektroskopii, a pomocí reologie.

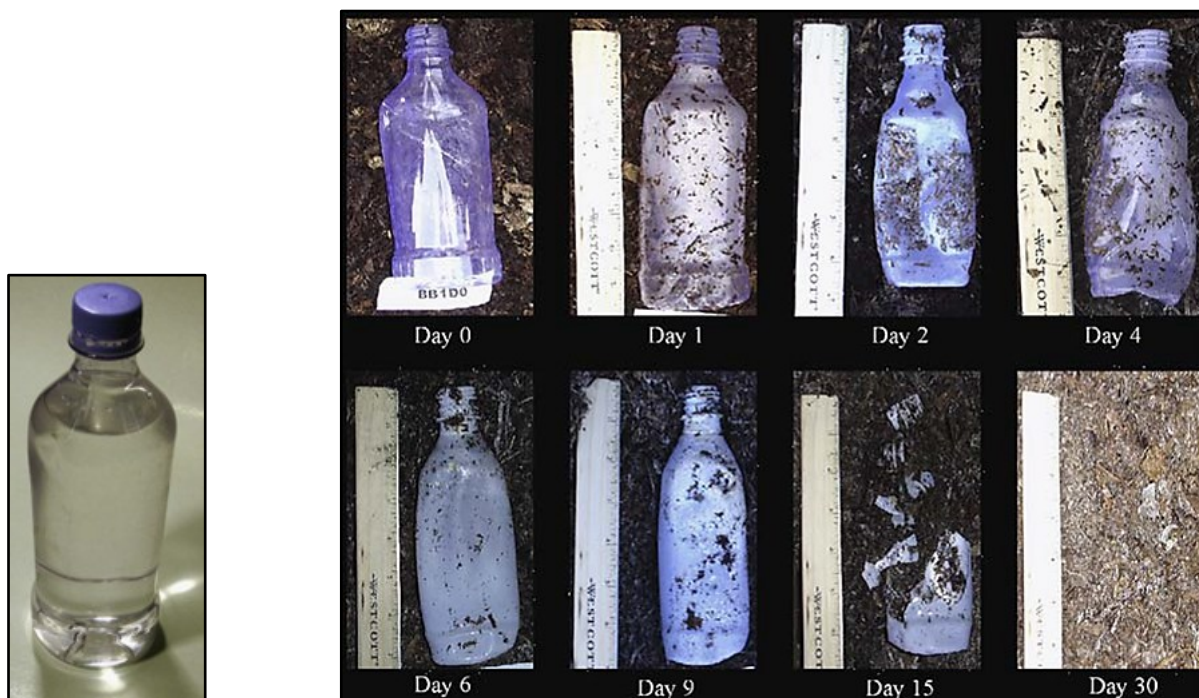
Ztráta hmotnosti (abiotická degradace) během hydrolytické degradace byla hodnocena gravimetrickou metodou. Strukturní změny v hydrolyzovaných vzorcích byly hodnoceny pomocí infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací (FT-IR).

Jako kompostovatelné se obecně označují materiály, které se rozpadají při kompostovacích podmínkách. Průmyslové kompostování vyžaduje podmínky při zvýšené teplotě (55–60 °C), v kombinaci s vysokou relativní vlhkostí a přítomností kyslíku.

Plastové obaly mohou být označovány za kompostovatelné pouze za splnění podmínek definovaných např. v ČSN EN 13432 [213], ČSN EN 14995 [214], nebo ISO 17088 [215].

VÝSLEDKY A DISKUSE

Biodegradace – kompostování (ilustrační foto)



Obr. 1: Biodegradace láhve (Biota) z PLA (NatureWorks) v podmínkách kompostu. Obrázek převzat z publikace [216] – upraveno.

1. MATERIÁLY, TECHNOLOGICKÉ OPERACE A METODY

1.1 Materiály

- Granulát, semikrystalický PLA 2003 D (NatureWorks, Menesota, USA) (viz experimentální část I), str.44
- Změkčovadlo PLA/PEG (připravené v laboratoři CPS, viz str. 45) [109].
- Fólie z materiálu PLA pure a kompozitu (PLA/CaCO₃ a PLA/CaCO₃/PLA-PEG):

- Fólie z PLA Ingeo 2003D připravena vytlačováním na lince s plochou hlavou, (viz experimentální část I), str. 47
- Fólie kompozitu PLA Ingeo 2003D + 10 % CaCO₃ připravena vytlačováním na lince s plochou hlavou
- Fólie kompozitu PLA Ingeo 2003D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG připravena vytlačováním na lince s plochou hlavou, (viz experimentální část I), str. 47

Tab. 1 Materiálové složení PLA fólií z čistého materiálu a kompozitů

Fólie (složení)	PLA 2003 D (% hm.)	CaCO ₃ plnivo obsah (% hm.)	PLA/PEG změkčovač, obsah (% hm.)
PLA 2003 D – čistý materiál	100	-	-
PLA + 10 % CaCO ₃ - kompozit	90	10	-
PLA + 10 % CaCO ₃ + 4 % PLA/PEG - kompozit	86	10	4

1.2 Technologické operace – příprava vzorků

Vzorky fólií byly použity z předcházející studie (Experiment I). Kromě toho byla ještě připravena za stejných podmínek fólie kompozitu se složením PLA 2003 D + 10 % CaCO₃.

1.3. Zkušební metody

1.3.1 Gelová permeační chromatografie (GPC) - viz str. 49

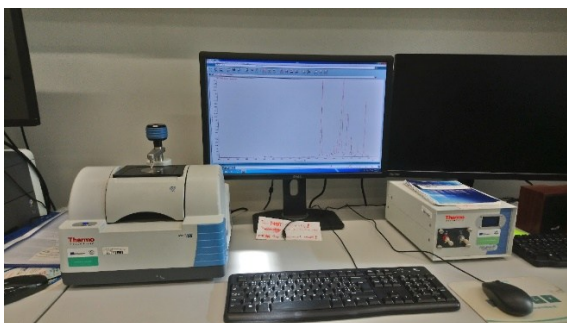
1.3.2 Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) - viz str. 50

1.3.3 Termogravimetrie (TGA) - viz str. 51

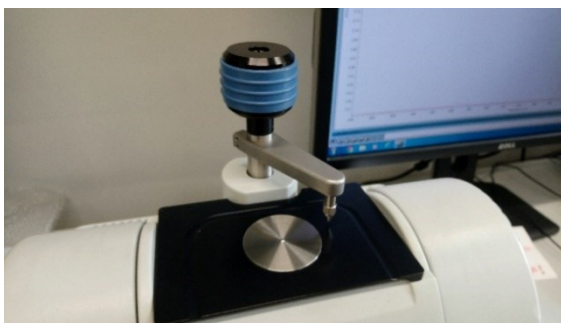
1.3.4 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (ATR-FTIR)

Zkouška ATR-FTIR slouží k identifikaci funkčních skupin polymerů a molekulární struktury chemických látek. FT-IR spektra byla získána na přístroji

Nicolet iS5 (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA, viz Obr. 2-3) vybaveném diamantovým krystalem, – index lomu při $1000\text{ cm}^{-1} = 2$. Měřicí oblast je v rozsahu vlnové frekvence od 400 do 4000 cm^{-1} , rozlišení je max. $0,8\text{ cm}^{-1}$, výsledné spektrum je průměr ze 64 skenů, software OMNIC (Thermo Fisher Scientific).



Obr. 2: Spektrometr Nicolet iS5



Obr. 3: ATR nástavec iS5 - detail

1.3.5 Měření absorpce vody u granulátu a fólií z PLA

Obsah vlhkosti v nevysušené amorfní fólii PLA 2003 D pure a v amorfní fólii kompozitu PLA 2003 D + 10 % CaCO_3 + 4 % PLA/PEG a u vysušených vzorků ponořených do vody byl stanoven gravimetricky (sušení ve vakuové sušárně při teplotě $25\text{ }^\circ\text{C}$, době 24 hod. a vakuu 10 mbarů), viz Tab.6.

1.3.6 Abiotická degradace (úbytek hmotnosti)

Vzorky odebrané z extrudovaných fólií PLA čisté a kompozitů byly před analýzou vysušeny a zváženy. Poté byly vloženy do demineralizované vody ve sterilních skleněných lahvičkách se šroubovacím uzávěrem. Hydrolytická degradace vzorků byla prováděna v sušárně Memmert VO 400 při teplotě $50\text{ }^\circ\text{C}$, $55\text{ }^\circ\text{C}$ a $60\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 5003 hodin. Pro stanovení průběhu hydrolytické degradace byly odebrány v určitých časových intervalech vzorky z fólií čistého polymeru a kompozitních směsí exponované ve vodním prostředí, opláchnuty čerstvou demineralizovanou vodou, a vysušeny ve vakuové sušárně při $45\text{ }^\circ\text{C}$ a 10 mbar, do konstantní hmotnosti. Vysušené vzorky byly zváženy a procentuální úbytek hmotnosti vzorků byl vypočten podle následující rovnice:

$$\text{Úbytek hmotnosti (\%)} = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \times 100 \quad (1),$$

kde W_0 je počáteční hmotnost neexponovaného vzorku a W_1 je hmotnost suchého odebraného vzorku v daném časovém intervalu při abiotické degradaci.

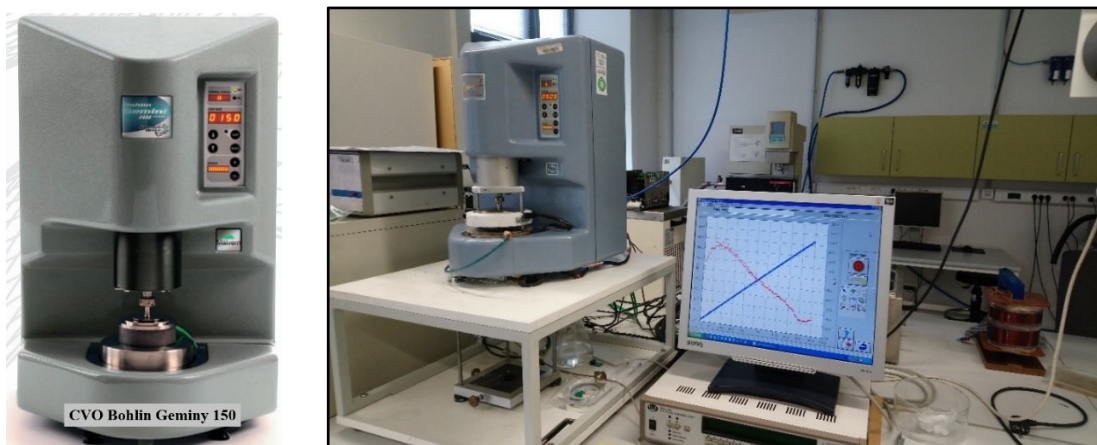
1.3.7 Reologické vlastnosti polymerů – rotační reometr

Rotační reometry jsou zařízení k získání údajů o smykové viskozitě polymerů. Používají se především pro analýzu při nízkých smykových rychlostech od 0,001 do $\sim 100 \text{ s}^{-1}$. Změřené parametry jsou důležitou charakteristikou taveniny polymerů.

Reologické vlastnosti taveniny čistého PLA a PLA kompozitu: η_i – smyková viskozita, γ – smyková deformace, byly změřeny na rotačním reometru CVO Bohlin Geminy 150 (viz Obr. 4) se systémem kužel (ETC CP 2,5 °/25 mm) -deska ($\text{Ø} 25 \text{ mm}$), při teplotě 170 °C , a v rozsahu smykového napětí $50 - 20\,000 \text{ Pa}$.

Komplexní dynamický modul G^* a komplexní dynamická smyková viskozita η^* byly změřeny při teplotě 160 °C , smykovém napětí $0,5 - 10 \text{ Pa}$, a frekvenčním rozsahu $0 - 100 \text{ Hz}$ na rotačním reometru se systémem (geometrie) deska-deska ($\text{Ø} 25 \text{ mm}$).

Z fólie tloušťky cca $0,500 \text{ mm}$ byly vyseknuty kruhové vzorky $\text{Ø} 25 \text{ mm}$, které byly použity pro měření. Před měřením byly vzorky sušeny ve vakuové sušárně 6 hodin při 45 °C a 10 mbarech .



Obr. 4: Rotačním reometru CVO Bohlin Geminy 150

2. DISKUSE K VÝSLEDKŮM – NEEXPONOVANÉ VZORKY

Před zahájením studie dlouhodobého sledování hydrolytické degradace byly neexponované fólie z čistého PLA a PLA kompozitů testovány a stanoveny jejich výchozí parametry.

2.1 Naměřené hodnoty u neexponovaných (výchozích) vzorků – PLA 2003 D pure a kompozitů PLA

2.1.1 GPC

Výsledky molekulové hmotnosti výchozích vzorků z fólií amorfních materiálů PLA a kompozitů PLA/CaCO₃ a PLA/CaCO₃/PLA-PEG jsou shrnuty v tabulce 1. Čistý PLA 2003 D pure vykazuje vyšší hodnoty molekulové hmotnosti než PLA kompozity, což je důsledkem většího tepelného zatížení během technologické přípravy fóliových vzorků. Le Marec a kol. [217] zjistili, že molekulová hmotnost PLA se postupně snižuje s rostoucí teplotou, dobou míchání, a zvyšující se rychlostí otáčení šneků při zpracování. Tento pokles zahrnuje i zahřívání způsobené viskózní disipací polymerního materiálu, vyvolanou rotací šneku v komoře vytlačovacího stroje.

Tab. 1 GPC výsledky molekulových hmotností u vzorků před expozicí

Materiál fólie	M _n (g.mol ⁻¹)	M _w (g.mol ⁻¹)	M _p (g.mol ⁻¹)	PDI (-)
PLA	103000 ± 9000	209000 ± 5000	215000 ± 1000	1,89 ± 0,37
PLA + 10 % CaCO ₃	63000 ± 5000	128000 ± 2000	147000 ± 4000	2,05 ± 0,16
PLA+ 10 % CaCO ₃ + 4 % PLA/PEG	64000 ± 4000	122000 ± 3000	143000 ± 3000	1,91 ± 0,07

V průběhu hydrolyzy ve vodném prostředí při zvýšených teplotách mají molekuly PLA a PLA kompozitů v amorfní oblasti tendenci se přeskupovat do stabilnějšího krystalického stavu (exotermický proces). Jedná se o proces rekrystalizace PLA během hydrolytické degradace.

U vzorků čistého PLA a PLA kompozitů došlo vlivem hydrolýzy během expozice při teplotách 50 °C, 55 °C a 60 °C k postupnému rozpadu vzorků fólií na malé částice. Na konci expozice (5003 hodin) a po vysušení mají charakter prášku, u nichž nebylo možné provést analýzu GPC kvůli jejich převážně krystalické struktuře. Vzorky s krystalickou strukturou jsou v THF při 40 °C nerozpustné.

2.1.2 Reologické vlastnosti

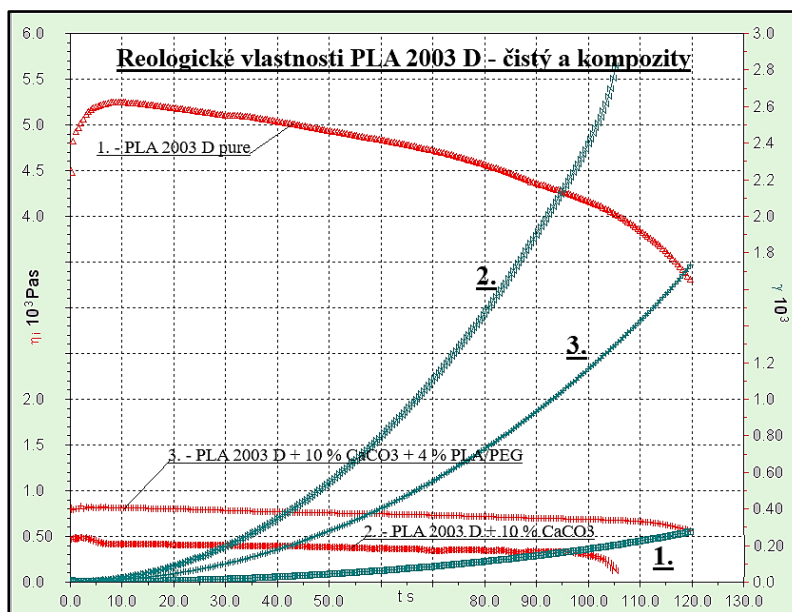
Studium reologických vlastností PLA je zásadní pro získání údajů o jeho zpracovatelnosti. Polymerní materiály se při vyšších teplotách zpracovávají jako taveniny. Reologie studuje chování polymerních tavenin během toku, při kterém dochází k jejich deformaci. Řeší vztah mezi napětím, deformací a časem, aby bylo možné porozumět chování polymerního materiálu během zpracování (např. vytlačováním) a popisuje reakci materiálu na tok (deformaci). Viskozita je mírou úměrnosti mezi napětím a rychlostí smykové deformace. Mění se v závislosti na teplotě, tlaku a molekulárních parametrech (molekulární hmotnost, distribuce molekulárních hmotností, větvení řetězců) zkoumané polymerní látky. PLA taveniny vykazují nenevtonské pseudoplastické chování při působení vysokého smykového namáhání. Byla odvozena řada modelů, které reprezentují reologické chování PLA a jeho kompozitních směsí, které jsou uvedeny ve studii /Cooper-White and Mackay [218]. Takové modely jsou zásadní pro predikci a kvantifikaci chování při zpracování i pro pochopení molekulárních interakcí při smykovém namáhání [218].

Většina polymerních látek se během toku chová newtonsky pouze při velmi nízkých rychlostech smykové deformace. Při dalším zvyšování rychlosti smykové deformace přestává být viskozita nezávislá, její hodnota klesá (typické chování pro polymerní taveniny-pseudoplasticita), přičemž v tzv. přechodové oblasti se směrnice závislosti mění, ale postupně se ustaluje do konstantní hodnoty, která určuje stupeň nenevtonského chování. Poslední oblast tokové křivky se nazývá druhé newtonské plato, které je charakterizované opětovným ustálením viskozity, nezávisle na rostoucí rychlosti smykové deformace. Tato oblast velmi vysokých rychlostí smykových deformací je obtížně měřitelná. Příklady tohoto chování jsou uvedeny v knize [219].

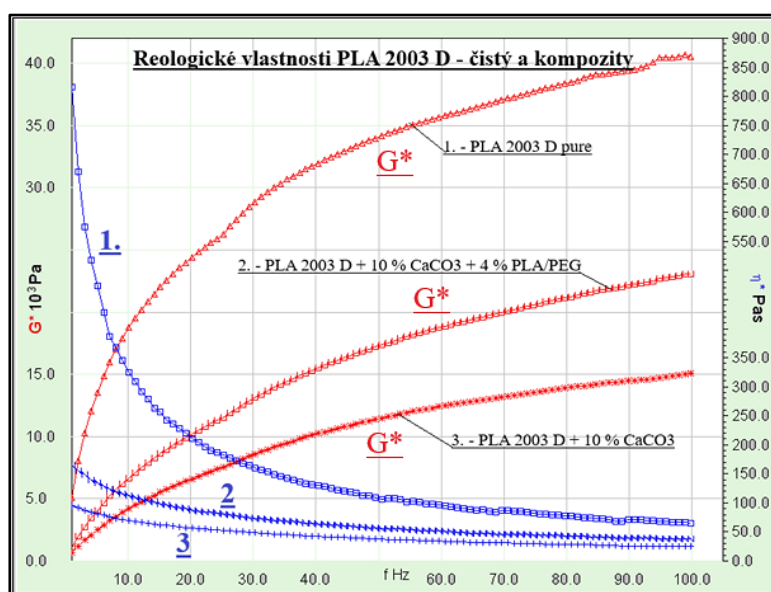
Reologická měření poskytují cenné informace o heterogenních polymerních systémech. Pro praktické aplikace jsou zvláště důležité polymerní směsi s nemísitelnými částicemi, kde druhou fází tvoří anorganický materiál ovlivňující vlastnosti výsledného materiálu. Při vyšších koncentracích může sekundární fáze vytvářet aglomeráty, což výrazně ovlivňuje vlastnosti polymerního materiálu. U plněných polymerních systémů reologická měření citlivě reagují na interakce mezi částicemi a částicemi s molekulami matrice [220].

Jak ukazuje Obr. 5, viskozita η_i u čistého PLA a PLA kompozitů významně klesá s rostoucím smykovým napětím. Je také možné pozorovat vliv molekulové hmotnosti M_w na hodnotu viskozity η_i . PLA 2003 D pure s větší hodnotou molekulové hmotnosti (viz Tab. 1, str. 101) odpovídá vyšší hodnotě viskozity a nižší hodnotě smykové deformace (průběh měření ozn. 1). Kompozit PLA 2003 D + 10 % CaCO_3 s nižší hodnotou molekulové hmotnosti (viz Tab. 1) vykazuje významný pokles viskozity a větší hodnotu smykové deformace (průběh měření ozn. 2). Tento jev je způsoben tepelnou degradací, kdy polymerní řetězce jsou kratší a méně se při smykovém toku zaplétají. Použitím plniva se výrazně změnila reologická vlastnosti taveniny PLA. Částice CaCO_3 mají v polymerní tavenině silný mazací účinek, který se zesiluje s rostoucím obsahem CaCO_3 [221]. Obdobné chování lze pozorovat i u PLA 2003 D + 10 % CaCO_3 + 4 % PLA/PEG, avšak přítomnost změkčovadla způsobuje o něco vyšší hodnotu viskozity a smykové deformace (průběh měření ozn. 3).

Podobný trend lze sledovat také u komplexního dynamického modulu G^* (Pa) a komplexní dynamické smykové viskozity η^* (Pa.s), viz Obr. 6. I zde se projevuje vliv molekulové hmotnosti M_w a přísad v testovaných polymerních vzorcích. Hodnoty G^* a η^* ve frekvenčním rozsahu 0 – 100 Hz odpovídají následujícímu pořadí materiálů: PLA 2003 D pure > PLA 2003 D + 10 % CaCO_3 + 4 % PLA/PEG > PLA 2003 D + 10 % CaCO_3 .



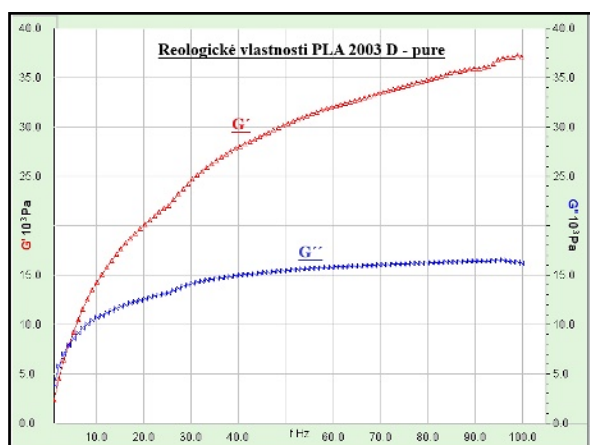
Obr. 5: Reologická analýza materiálu PLA 2003 D pure, PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ a PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG při teplotě $T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$, rozsah smykového napětí 50 – 20 000 Pa, expozice 120 s, geometrie kužel – deska – sled naměřených hodnot.



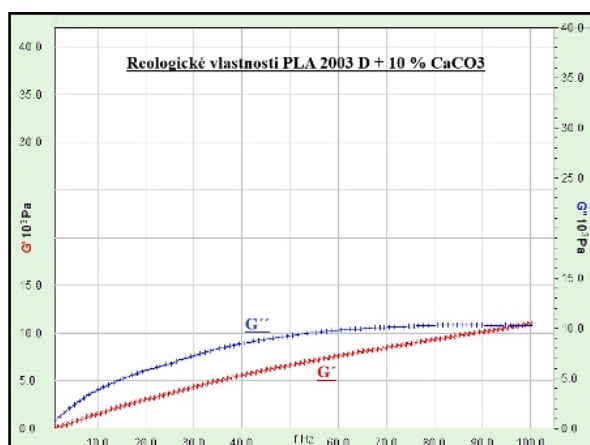
Obr. 6: Reologická analýza materiálu PLA 2003 D pure, PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ a PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG při teplotě $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, frekvenční rozsah 0-100 Hz a smykové napětí 0,5-10 Pa, geometrie kužel – deska – sled naměřených hodnot.

Průběh reálné G' (Pa) a imaginární G'' (Pa) složky komplexního dynamického modulu G^* (Pa) vzorků PLA pure a PLA kompozitů v oscilačním modu 0-100 Hz, smykovém napětí 0,5 – 10 Pa a teplotě 160 °C, lze pozorovat na Obr. 7 a), b), c). Výsledky měření ukazují, že tavenina čistého PLA a kompozitů nemá

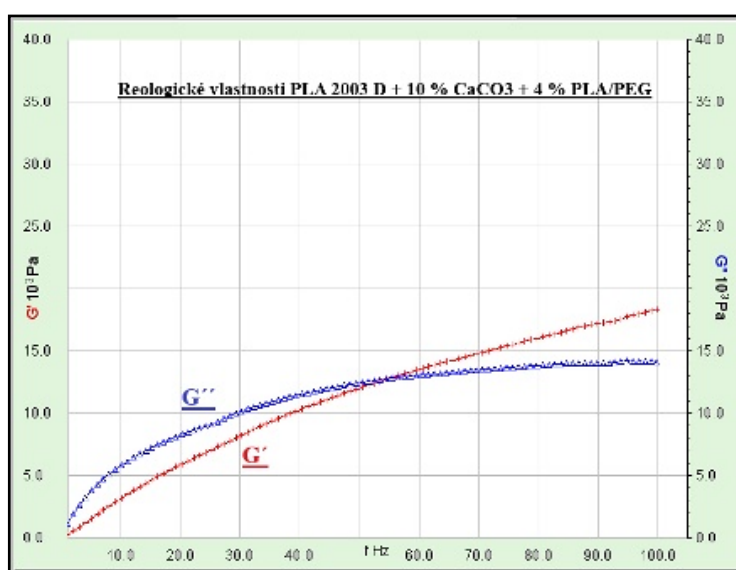
síťovanou strukturu, což je patrné z grafů, v oblasti nízkých frekvencí je hodnota modulu $G'' > G'$. U PLA pure se průsečík G''/G' objevuje při nízké frekvenci, u PLA kompozitů se průsečík modulů G''/G' posouvá až k vyšší frekvenci. Z tohoto lze usuzovat, že průměrná molární hmotnost M_n čistého PLA je vyšší než u PLA kompozitů (viz Tab. 1) [219].



a) PLA 2003 D pure



b) PLA 2003 D + 10 % CaCO₃



c) PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG

Obr. 7: Oscilační měření 0–100 Hz, smykové napětí 0,5 – 10 Pa, 160 °C, geometrie kužel-deska. Reologická analýza materiálu PLA 2003 D pure, PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ a PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG – sled naměřených hodnot.

V jedné z prvních studií, Wang a kol. [222] sledovali viskoelastické chování pevných látek a taveniny vzorků PLA s různými hodnotami krystalinity pomocí DMA a reometru. Ukázali, že rozdíly mezi amorfními a semikrystalickými vzorky se objevily především při měření v pevné fázi pomocí DMA. Fang a Hanna [223]

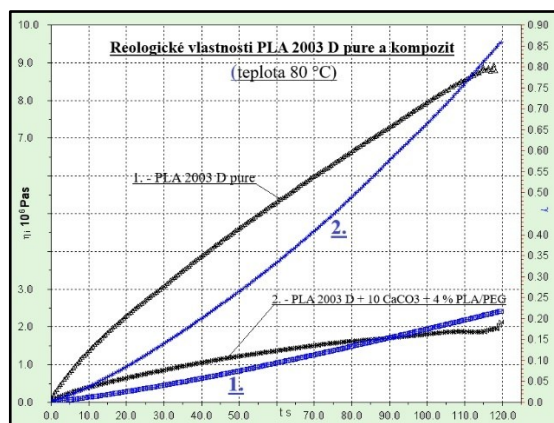
zkoumali viskozity amorfního a semikrystalického PLA při 150 °C a 170 °C, při různých smykových rychlostech. Vzhledem k přítomnosti neroztavených krystalů měl semikrystalický PLA při nižších teplotách vyšší smykovou viskozitu než amorfní PLA. S rostoucí teplotou se viskozity obou typů PLA navzájem více blížily. Mihai a kol. [224] použili dva různé druhy PLA, amorfní a semikrystalické, které byly rozvětveny. Semikrystalický PLA vykazoval vyšší dynamickou komplexní viskozitu než amorfní PLA v celém rozsahu frekvencí při 180 °C, viz také [220].

Na Obr. 8-10 je zobrazen průběh reologických vlastností čistého PLA a kompozitu PLA + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA-PEG, konkrétně viskozity η_i a smykové deformace γ , při 80 °C, 130 °C a 170 °C, smykovém napětí 50-20 000 Pa, době měření 120 s a geometrii deska-deska.

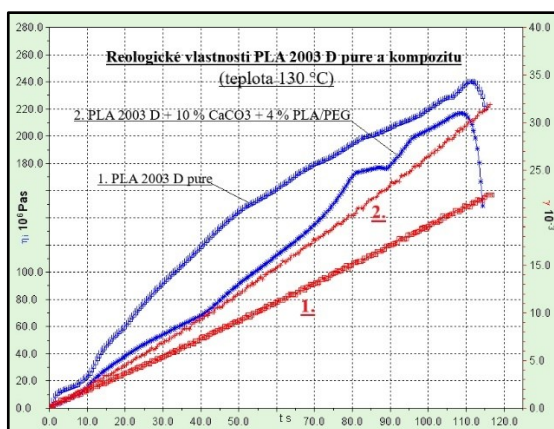
Při teplotě 80 °C (Obr. 8) je patrný výrazný rozdíl hodnoty η_i a γ mezi amorfním vzorkem čistého PLA (průběh měření ozn. 1) a PLA kompozitem (průběh měření ozn. 2). Čistý PLA má vyšší hodnotu viskozity a nižší smykovou deformaci než PLA kompozit, což je způsobeno přítomností anorganického plniva.

Při teplotě 130 °C (Obr. 9) dochází k výraznému nárůstu viskozity η_i a snížení smykové deformace γ u vzorků čistého PLA (průběh měření ozn. 1) i PLA kompozitu (průběh měření ozn. 2). Rozdíl mezi materiály je však menší, což souvisí s tvorbou krystalické fáze (studená krystalizace) v polymerním materiálu.

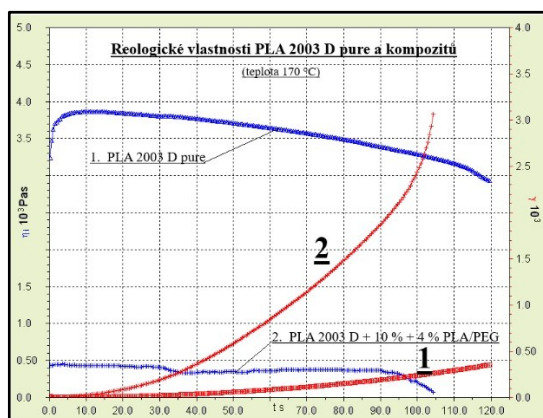
Při teplotě 170 °C (Obr. 10) pozorujeme opět výrazný rozdíl hodnot viskozity η_i a smykové deformace γ mezi čistým PLA (průběh měření ozn. 1) a PLA kompozitem (průběh měření ozn. 2 – přítomnost plniva a PLA/PEG). Hodnoty viskozity jsou však podstatně nižší, zatímco smyková deformace vyšší, protože se jedná o taveniny amorfních polymerů.



Obr. 8: Reologická analýza materiálu PLA 2003 D pure a PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG při teplotě $T = 80$ °C, době expozice 120 s a geometrii deska - deska (smykové napětí 50 – 20 000 Pa) – sled naměřených hodnot.



Obr. 9: Reologická analýza materiálu PLA 2003 D pure a PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG při teplotě $T = 130$ °C, době expozice 120 s a geometrii deska - deska (smykové napětí 50 – 20 000 Pa) – sled naměřených hodnot.



Obr. 10: Reologická analýza materiálu PLA 2003 D pure a PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG při teplotě $T = 170$ °C, době expozice 120 s a geometrii deska - deska (smykové napětí 50 – 20 000 Pa) – sled naměřených hodnot.

2.1.3 DSC analýza výchozích neexponovaných vzorků z fólií PLA

Na obr.11 je srovnání průběhu DSC analýzy neexponovaných vzorků (první ohřev) z vytlačených fólií PLA 2003 D pure, PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ a PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG. Teplota skelného přechodu (T_g) u amorfního PLA pure a kompozitů se nachází v teplotní oblasti nad 55°C. Skelný přechod v amorfní fázi je spojený s entalpickou relaxací, způsobenou sekundární molekulovou relaxací [225–227].

U PLA 2003 D pure je T_g 62,4 °C, u PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ je T_g 64,5 °C a to vlivem plniva, přítomnost změkčovadla u PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG snižuje T_g na 60,1 °C.

Krystalická struktura u PLA materiálu je závislá na podmínkách krystalizace. U PLA 2003 D pure a PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ vzniká krystalická struktura v tuhé fázi (studená krystalizace) a je označovaná α . Při krystalizaci PLA 2003 D + 10 % + 4 % PLA/PEG pod 120 °C je pozorována mírně odlišná forma krystalické struktury označovaná α' . Tato konformace řetězců a krystalické útvary jsou podobné struktuře α , mají však poněkud volnější a méně uspořádanou strukturu [228], [229]. V teplotním rozsahu krystalizace 100 °C až 120 °C koexistují obě krystalické struktury α a α' [229–232].

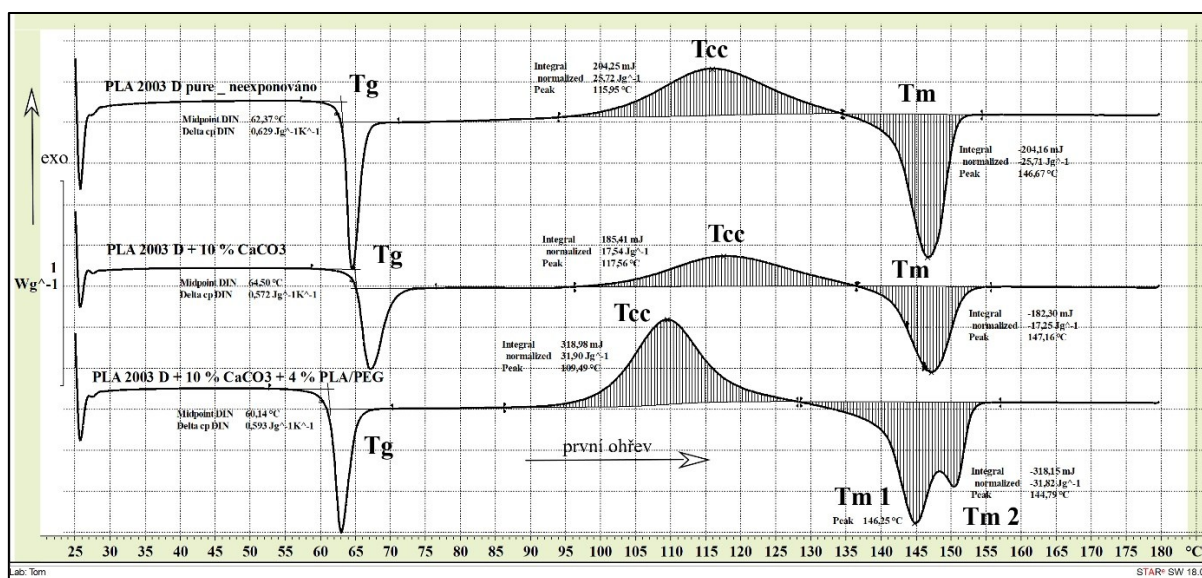
PLA 2003 D pure a PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ krystaluje v rozmezí teplot 95 °C až 135 °C. PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG PLA krystalizuje v užším rozmezí teplot 90 °C až 130 °C. V literatuře se uvádí oblast krystalizace PLA obvykle mezi 85 °C a 150 °C při ohřevu [225], [233], ale nejrychlejší rychlost krystalizace nastává mezi 95 °C a 115 °C [234]. Izotermní rychlost krystalizace v rozmezí teplot 95 °C až 115 °C byla studována v literatuře [235–238]. Optimum je přibližně při 110 °C pro izotermní krystalizaci z taveniny [239].

Teplota tání PLA leží mezi 130 °C a 180 °C podle obsahu L-laktidu a krystalické fáze vytvořené během krystalizace [225]. Pík tání PLA je jednoduchý nebo dvojitý podle přítomnosti krystalických forem, tloušťky lamel a sférolitů. Kromě toho lze pozorovat na píku tání dva vrcholy (dvojitý pík tání) a to za předpokladu, že krystalizace proběhla v teplotní oblasti, kde se vytvořila směs obou krystalických forem α a α' [240].

PLA 2003 D pure má jednoduchý pík tání (T_m 146,7 °C), PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ má jednoduchý pík tání (T_m 147,2 °C). PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4

% PLA/PEG PLA má dvojitý pík tání (T_{m1} 146,3 °C a T_{m2} 150,8 °C), viz Obr. 11 a Tab. 3.

Tyto vzorky z fólie PLA pure a PLA kompozitu byly použity pro analýzu hydrolytické degradace v dlouhodobém průběhu sledování. Strukturální změny v polymerním materiálu byly mimo jiné sledovány pomocí DSC analýzy a porovnávány s těmito výchozími vlastnostmi (viz Obr. 11). Změny ve struktuře byly pak diskutovány.



Obr. 11: DSC analýza vzorku kompozitu PLA 2003 D pure a kompozitů PLA + 10 % CaCO₃ a PLA + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG - sled naměřených výsledků.

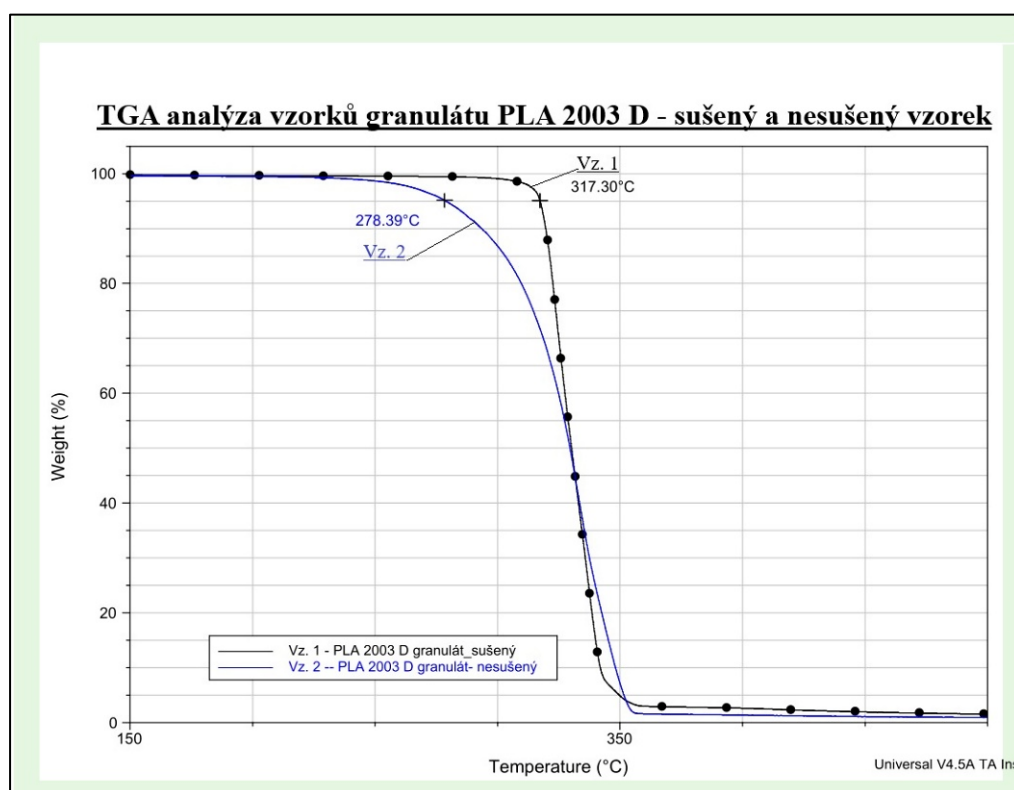
Tabulka 2. DSC analýza polymerního materiálu PLA pure a kompozitů – naměřená data. (obr.11)

DSC analýza neexponovaných vzorků materiálu PLA 2003 D pure a kompozitů					
Vz. materiálu	T_g	T_{cc}	ΔH_{cc} (J.g ⁻¹)	T_m	ΔH_m (J.g ⁻¹) χ_c (%)
PLA 2003 D pure	62,4	116,0	25,72	146,7	-25,71
PLA 2003 D + 10 % CaCO ₃	64,5	117,6	17,54	147,2	-17,25
PLA 2003 D + 10 % CaCO ₃ + 4 % PLA/PEG PLA	60,1	109,5	31,90	146,3 150,8	-31,82

Označení: T_g skelný přechod (°C), T_{cc} studená krystalizace (°C), ΔH_{cc} (J.g⁻¹) - krystalizační entalpie, T_m – teplota tání (°C), ΔH_m (J.g⁻¹) entalpie tání

2.1.4 TGA analýza vzorků materiálu PLA 2003 D pure a kompozitů

Na obr. 12 je průběh analýzy vzorků z granulátu jako výchozího materiálu, což je semikrystalický (42,8 %) PLA 2003 D (NatureWorks, Minesota, USA). Jeden vzorek je odebraný z vysušeného granulátu a druhý z nevysušeného. Rozdíl v nástupu tepelné degradace u obou vzorků je dán hydrolytickou degradací způsobenou vlhkostí u nevysušeného vzorku granulátu, viz Tab. 3.



Obr.12: TGA analýza vzorků granulátu – vysušený a nevysušený vzorek

Tabulka 3. TGA analýza vzorků granulátu PLA 2003 D – sušený a nesušený.

Charakterizace vzorku (granulátu) materiálu PLA 2003 D metodou TGA					
Vzorky materiálu, neexponované	T ₅ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₉₅ (°C)	Δ T ₅₋₉₅ (°C)	T _p (°C)
PLA 2003 D granulát sušený	317,31	330,22	349,28	31,97	330,22
PLA 2003 D granulát nesušený, vlhkost 0,24 %	278,39	329,55	351,06	72,67	333,13

Bylo zjištěno, že vysokoteplotní rozklad PLA je závislý na řadě faktorů, jako je molekulová hmotnost, krystalinita, čistota, teplota, pH, přítomnost koncových karboxylových nebo hydroxylových skupin, propustnost pro vodu a aditiva působící katalyticky, která mohou zahrnovat enzymy, bakterie nebo anorganická plniva [241]. Celli a Scandola [242] a Sodegard a Stold [243] uvádějí, že PLLA je citlivý na tepelný rozklad PLA a ten může být ovlivněn následujícími faktory:

1. - Hydrolýza stopovým množstvím vody, katalyzovaná monomery kyseliny mléčné, vznikající při hydrolýze
2. - Depolymerizace podobná zipu, katalyzovaná zbytky polymeračního katalyzátoru
3. - Oxidační, náhodné štěpení hlavního řetězce
4. - Intermolekulární transesterifikace na monomerní a oligomerní estery nebo intramolekulární transesterifikace vedoucí ke vzniku monomerů a oligomerních laktidy s nízkou molekulovou hmotností.

Termická degradace PLA 2003 D má jednoduchou jednostupňovou degradaci. Alifatické polyestery, jako PLA, nemají vysokou tepelnou stabilitu. PLA prochází počátečním tepelným rozkladem při teplotě nad 300 °C.

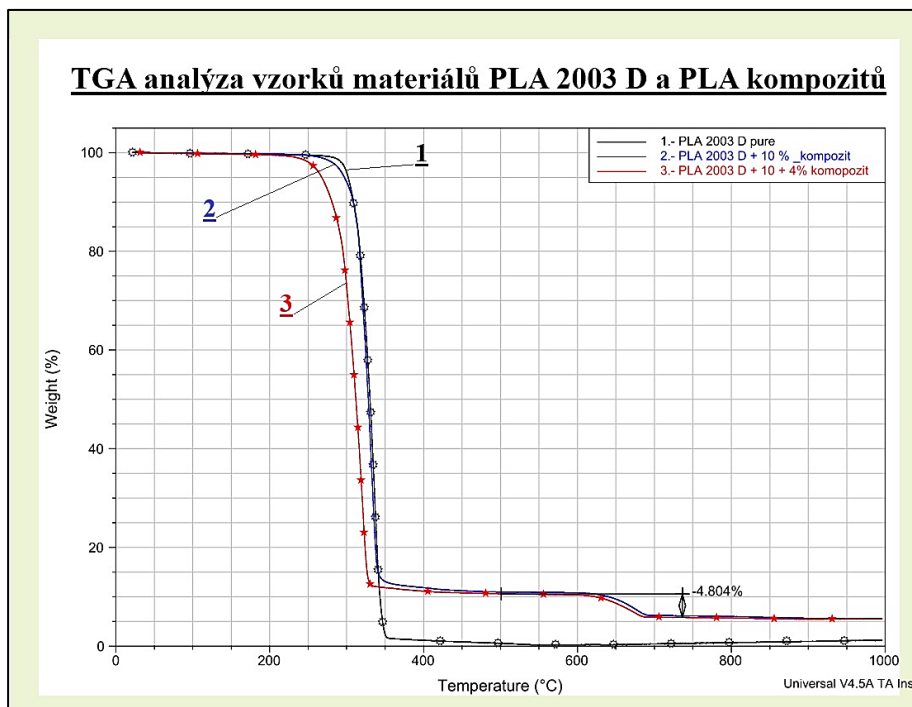
U kompozitů PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ a PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG. PLA je možno ještě pozorovat v teplotní oblasti nad 600 °C rozklad anorganických částic CaCO₃ (plnivo). Počáteční teplota tepelné degradace materiálu se výrazně snížila v důsledku přítomnosti anorganického plniva (Obr. 13).

U PLA 2003 D pure dochází k počáteční 5% ztrátě hmotnosti (počátek degradace) při 302 °C, PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ má teplotu rozkladu T_{5%} 297 °C, při teplotě 676 °C dochází k rozkladu plniva CaCO₃. PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG PLA má teplotu rozkladu T_{5%} 268 °C, k rozkladu plniva CaCO₃ dochází při teplotě 674 °C (viz Obr. 13).

Přítomností plniva (CaCO₃) dochází k poklesu začátku rozkladu PLA materiálu kompozitu (Obr.13, vz. 2). Ještě výraznější je možno pozorovat pokles začátku degradace u kompozitu se změkčovadlem (PLA/PEG) (viz Obr. 13, vzorek 3).

Začlenění pevných částic anorganického plniva do materiálu snižuje tepelnou stabilitu PLA matrice. Práškové plnivo CaCO₃ pravděpodobně katalyzuje

depolymerizaci esterových vazeb PLA, a proto je odpovědné za sníženou tepelnou stabilitu [244], [245] (viz Tab. 4 a 5). Tepelný rozklad a stabilita PLA ve vztahu k metodám zpracování byly studovány Carrasco a kol. [246].



Obr. 13: TGA analýza vzorků neexponovaných (1) PLA 2003 D pure a kompozitů (2) PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ a (3) PLA 2003 D + 10 % + 4 % PLA/PEG – sled naměřených výsledků

Tabulka 4. Charakteristické teploty tepelného rozkladu PLA 2003 D pure a kompozitů naměřené TGA analýzou.

Charakterizace neexponovaného vzorku materiálu PLA 2003 D pure a kompozitů metodou TGA					
Vzorky materiálu neexponované	T ₅ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₉₅ (°C)	Δ T ₅₋₉₅ (°C)	T _p (°C)
PLA 2003 D pure neexponovaný	301,76	330,47	346,76	45,00	336,31
PLA 2003 D + 10 % CaCO ₃ neexponovaný	297,10	328,14	-	-	332,82
PLA 2003 D + 10 % CaCO ₃ + 4 % PLA/PEG neexponovaný	267,62	311,84	-	-	320,04

Tabulka 5. Teplota rozkladu plniva CaCO₃

Polymerní materiál PLA a kompozity	
Vzorky materiálu neexponované	Teplota rozkladu CaCO₃ T_r (°C)
PLA 2003 D pure, neexponovaný	-
PLA 2003 D + 10 % CaCO₃, neexponovaný	676,44
PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG, neexponovaný	674,15

2.1.5 Analýza množství absorbované vody v PLA fóliích

Před vlastním měřením byl zjištěn obsah vlhkosti v nevysušené fólii PLA pure a ve fólii kompozitu PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG (sušením ve vakuové sušárně při 25 °C a tlaku 10 mbar po dobu 24 hodin). U PLA pure činí 0,32 % a u PLA kompozitu 0,30 %.

Bylo také sledováno množství absorbované vody u vysušených fólií obou typů polymerů, které byly ponořeny ve vodě do rovnovážného stavu (25 °C, 143 hodin) (viz Tab. 6). U PLA pure činí množství absorbované vody 0,63 % a u PLA kompozitu 0,87 %.

Tabulka 6. Obsah vlhkosti ve fólii PLA 2003 D pure a PLA 2003 D kompozitu

Absorpční vlastnosti PLA materiálu			
Vzorek materiálu	Tloušťka fólie (mm)	Obsah vlhkosti v nesusušeném materiálu (%)	Absorpce vody do vysušeného materiálu ponořeného ve vodě, doba expozice 143 hod., teplota 25 °C, obsah dosažené vlhkosti (%)
PLA 2003 D pure	0,34 ± 0,08	0,32	0,63
PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG	0,43 ± 0,04	0,30	0,87

2.1.6 FT-IR – Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

Infračervená spektroskopie (IR) patří do skupiny nedestruktivních analytických metod. Metoda je založena na absorpci infračerveného záření při průchodu vzorkem, při které proběhnou změny rotačně vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly. Amplitudy výchylek jednotlivých atomů molekul jsou pro jednotlivé vibrace různé. Tento vibrační pohyb molekuly můžeme lokalizovat na určitou funkční skupinu nebo vazbu. Na základě empirických zkušeností byly sestaveny tabulky vlnočtů charakteristických vibrací důležitých skupin a vazeb, které se používají pro identifikační účely.

Získané hodnoty vibračních energií souvisí s pevností chemických vazeb a také molekulovou geometrií a hmotností jader, tedy s molekulovou strukturou. Je možné stanovit přítomnost funkčních skupin a vazeb nebo interakci uvnitř látky. IR se používá ve strukturní analýze a identifikaci organických a anorganických sloučenin.

IR spektrum polymeru bylo analyzováno za použití metody infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací (FT-IR) se skeny prováděnými při vlnočtu $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. Výsledky jsou uváděny v jednotkách absorbance.

Při experimentu byla použita metoda zeslabené totální reflektance neboli metody ATR (Attenuated Total Reflectance) a jako zařízení infračervený spektrometr s Fourierovskou transformací Nicolet iS5, ATR nástavec s diamantovým krystalem – index lomu při $1000\text{ cm}^{-1} = 2,4$, měřicí rozsah $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$, rozlišení max. $0,8\text{ cm}^{-1}$, výsledné spektrum je ze 64 skenů.

FT-IR analýza neexponovaných vzorků materiálu PLA 2003 D pure a kompozitů

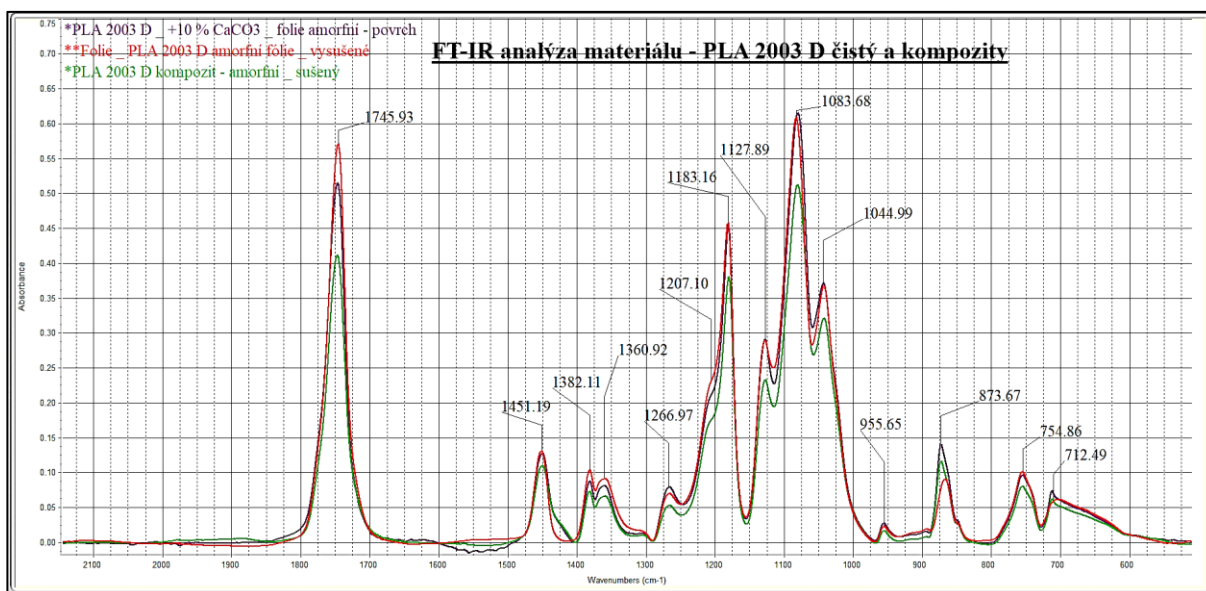
Na Obr. 14 je vidět oblast označovanou jako „finger-print $600\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ “. PLA polymer je charakterizován přítomností -C=O karbonylové valenční vibrace při 1750 cm^{-1} (funkční esterová skupina -CO-O-), která je citlivá na morfologii a konformaci struktury v polymeru a -C=O karbonylové deformační vibrace při 1225 cm^{-1} . Absorpční pásy deformačních vibrací funkční skupiny -OH lze nalézt při 1040 cm^{-1} . Pásy při nižším vlnočtu však mají tendenci se překrývat, což vede k obtížím při charakterizaci [247–249].

Younes a Cohn [250] uvádějí dva pásy, které se vztahují ke krystalické a amorfní fázi PLA. Lze je nalézt při 756 cm^{-1} a 870 cm^{-1} . Pík při 756 cm^{-1} lze přiřadit krystalické fázi, zatímco vrchol při 870 cm^{-1} lze přiřadit amorfní fázi.

Charakteristická FT-IR spektra u neexponovaných vzorků amorfních PLA 2003 D pure a kompozitů jsou uvedena na Obr. 14. Velikost píku 1746 (karbonylový valenční) je u materiálů v pořadí PLA pure > PLA + 10 % CaCO₃ > PLA + 10 % + 4 % PLA-PEG. Charakteristické vlnočty valenčních a deformačních vibrací vybraných skupin jsou uvedeny v Tab. 7.

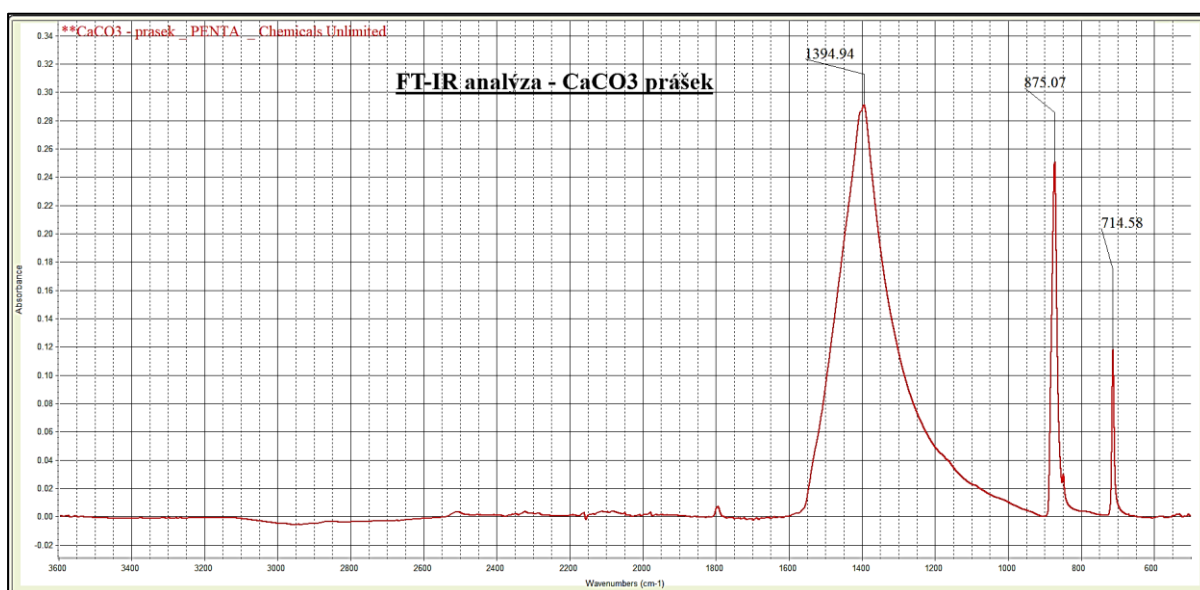
Tabulka 7. Přiřazení absorpčních pásů (píků) v infračervené spektroskopii pro PLA 2003 D pure a kompozitů.

	FT-IR spektroskopie		
	PLA 2003 D pure neexponovaný	PLA 2003 D + 10 % CaCO ₃ , neexponovaný	PLA 2003 D + 10 % CaCO ₃ + 4 % PLA/PEG, neexponovaný
Funkční skupina, typ vibrací	Vlnčet (cm ⁻¹)	Vlnčet (cm ⁻¹)	Vlnčet (cm ⁻¹)
-C = O karbonylový valenční (stretching)	1746		
-C=O deformační (bending)	1207		
-C-O- deformační (bending)	1182	1127	1084
-C-C valenční (stretching)	873		
-CH ₃ deformační kývavý (rocking modes)	1452		
-OH deformační (bending)	1044		
-OH γ (mimorovinný), funkční skupiny -COOH	960		
-CH- deformační (bending), symetrická a asymetrická	1383	1362	



Obr. 14: FT-IR analýza – PLA pure (červená), PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ (modrá) a PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG (zelená).

Jelikož je v kompozitních směsích jako plnivo použit práškový CaCO₃, je uvedeno na Obr. 15 jeho charakteristické FT-IR spektrum. Absorpční pásy deformačních vibrací (mimoúrovňové) funkční skupiny – CO₃ lze nalézt při 1395 cm⁻¹, 875 cm⁻¹ a 715 cm⁻¹ (charakteristické pro kalcitový typ CaCO₃, klencová krystalická struktura).



Obr. 15: FT-IR analýza – CaCO₃ práškové plnivo (kalcitový typ) - klencová krystalická struktura.

3. DISKUSE K VÝSLEDKŮM – EXPONOVANÉ VZORKY

- **Hydrolytická degradace materiálů PLA pure a kompozitů při expozici v deionizované vodě.**
- **Studium nadmolekulárních změn při teplotě 50 °C, 55 °C a 60 °C.**

3.1 Studium chování PLA 2003 D pure a PLA 2003 D kompozitů při expozici ve vodě a při teplotě 50 °C, 55 °C a 60 °C metodou DSC analýzy – sled fázových přechodů

Změna strukturní morfologie čistého PLA a kompozitních materiálů závisí na složení směsi a podmínkách hydrolyzy. Experimentální údaje o strukturních změnách krystalické fáze polymerního materiálu PLA a kompozitů byly získány podrobnou analýzou za využití metody DSC. Analyzované vzorky ve formě ústřížků připravené z fólie amorfního materiálu čistého PLA i kompozitů PLA+10 % CaCO₃ a PLA+10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG byly podle složení samostatně ponořeny do deionizované vody ve skleněných lahvičkách a uzavřeny šroubovacími uzávěry. Tyto sestavy byly umístěny do laboratorních sušáren, ve kterých byla nastavena požadovaná teplota. Celková doba expozice, spojená s postupným odběrem vzorků v definovaných časových intervalech, stanovením úbytku hmotnosti vzorku a provedením DSC analýzy, byla 5003 hodin. Teplota vody se vzorky byla během experimentu udržována na hodnotě 50 °C, 55 °C a 60 °C.

Při hydrolyze molekuly vody volně migrují do polymerní matrice a zároveň dle Tsujiho a spol. [237] vyvolají autokatalytickou reakci vedoucí k akumulaci katalytických oligomerů vzniklých hydrolyzou. Sorbce vody a kyselost (monomer kyseliny mléčné) jsou důležité faktory, které ovlivňují degradaci biopolymerů. Absorpce vody spojená s hydrolytickou degradací, kdy molekuly vody reagují a fragmentují polymer, je také známá jako reverzní polykondenzace [251].

Proces hydrolyzy vyvolaný absorpcí vody je důležitým mechanismem, který zajišťuje funkčnost biopolymerů a jejich degradaci mikroorganismy. Rozsah

absorpce vody závisí na morfologii, molekulové hmotnosti, čistotě, tvaru vzorku a historii zpracování polymeru [252].

V této práci se u exponovaných vzorků materiálu během jednotlivých odběrů stanovil obsah krystalické fáze DSC analýzou a sledoval se průběh fázových přechodů.

Skelný přechod v amorfní fázi je spojen s entalpickou relaxací způsobenou sekundární molekulární relaxací a probíhá spojitě v určitém teplotním intervalu (segmentální pohyb) [180], [137]. Hodnota T_g se u všech vzorků před hydrolytickou degradací nachází v při teplotě nad 55 °C. U PLA pure je T_g rovno 62,4 °C a u PLA + 10 % CaCO₃ je T_g rovno 64,5 °C kvůli obsahu plniva. Přítomnost změkčovadla ve fólii PLA+ 10 % CaCO₃ +4 % PLA/PEG snižuje T_g na 60,1 °C. Současně pozorujeme výrazný pík entalpické relaxace. V průběhu expozice (hydrolýzy) se snižuje velikost píku entalpické relaxace v oblasti skelného přechodu, až postupně zaniká.

Leu a spol. popsali, že se [253] u nanokompozitů PLA/organomontmorillonit/poly(ethylenglykol) (PEG) připravených technikou interkalace taveniny snížila teplota skelného přechodu a teplota krystalizace PLA s přidavkem PEG. Uvádí, že přítomnost PEG ve směsi zvýšila maximální absorpci vlhkosti PLA a snížila difuzivitu nanokompozitů PLA.

Krystalická struktura materiálů PLA závisí na podmínkách krystalizace. PLA 2003 D pure a PLA + 10 % CaCO₃ krystalizují v teplotním rozmezí 95 °C až 135 °C. PLA + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG krystalizuje v užším teplotním rozmezí a to 90 °C až 130 °C (viz Tab. 3 a na obr. 11, kapitola 2.1.3). Vidović a kol. [254] popsali kompozity PLA (Ingeo 3251D) s plnivy CaCO₃, BaSO₄ a slídy připravené mícháním taveniny v laboratorním hnětacím zařízení při 190 °C v koncentraci 0,1, 1 a 5 % hmot. přidaných plniv. Studovali vliv plniva na tepelné vlastnosti a krystalinitu připravených kompozitů. Výsledky ukázaly, že v čistém PLA připraveném metodou mísení taveniny docházelo ke krystalizaci, zatímco přidaná plniva proces krystalizace v kompozitech brzdila a zlepšovala jejich tepelnou stabilitu. Teplota tání PLA se pohybuje v rozmezí 130 °C a 180 °C v závislosti na obsahu L-laktidu a krystalické fázi, která vzniká během krystalizace [160]. Pík tání PLA je jednoduchý nebo dvojitý v závislosti na přítomnosti krystalických forem, tloušťce lamel a sférolitů (polymorfni soustava). Kromě toho lze na píku tání pozorovat dva píky (dvojitý pík tání) za předpokladu, že krystalizace

probíhala v teplotním rozmezí, kde se vyskytuje směs obou krystalických forem α a α' [157].

Tsuji a Miyauchi [255], Itävaara a kol. [256], Södergård and Näsman [257] studiem PLA prokázali, že krystalická část PLA je odolnější vůči degradaci než amorfni část. Tsuji a Miyauchi [255] zjistili, že i amorfni oblasti, které existují uvnitř krystalických oblastí, mají dobrou odolnost vůči hydrolýze ve srovnání s amorfni oblastmi PLA. Hydrolýza je předstupněm, jak pro následné působení mikroorganismů, tak pro enzymatickou degradaci.

U neexponovaných amorfni vzorků jsou výchozí hodnoty fázových přeměn (T_g , T_{cc} a T_m) uvedeny v tabulce Tab. 2 a na obr. 11 (kapitola 2.1.3). Vzorek PLA 2003 D pure má jediný pík tání (T_m 146,7 °C), stejně jako PLA + 10 % CaCO_3 (T_m 147,2 °C). PLA + 10 % CaCO_3 + 4 % PLA/PEG vykazuje dvojitý pík tání (T_{m1} 144,8 °C a T_{m1} 151,0 °C).

PLA vykazuje studenou krystalizaci. Při zvýšené teplotě a ve vodném prostředí, mají molekuly polymeru PLA (a PLA v kompozitních materiálech) v amorfni oblasti tendenci se přeskupovat do stabilnějšího krystalického stavu (exotermní proces). Jde o proces rekrystalizace PLA při hydrolytické degradaci. Tento proces byl průběžně sledován při analýze vzorků PLA 2003 D pure a kompozitů ve vodném prostředí při teplotě vody 50 °C, 55 °C a 60 °C a to při postupném odebrání vzorků v průběhu trvání analýzy (viz Obr. 1-12 - souhrnné grafy DSC analýzy vzorků).

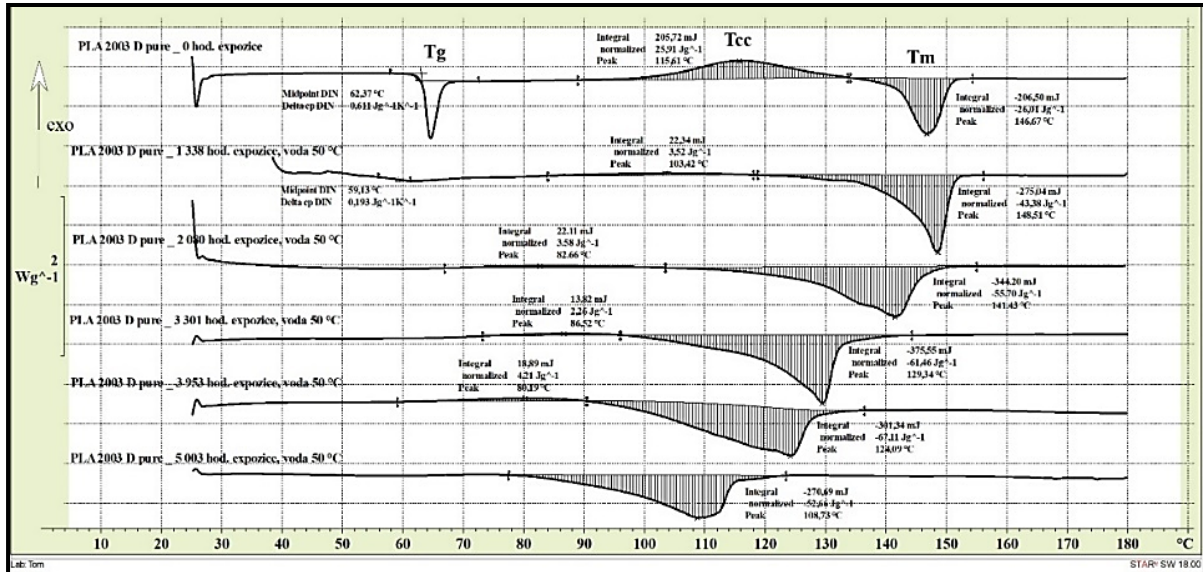
Na obrázcích 1-12 jsou uvedeny výsledky z DSC analýzy u testovaných vzorků a to jak PLA 2003 D pure, tak kompozitů PLA 2003 D + 10 % CaCO_3 a PLA 2003 D + 10 % CaCO_3 + 4 % PLA/PEG, při prvním ohřevu. Podrobné údaje jsou uvedeny v tabulkách Tab. 1, Tab. 4 a Tab. 7 (Příloha – str. 202). V důsledku expozice (hydrolýzy) vzorku PLA 2003 D pure a jeho kompozitů ve vodě je pozorováno postupné narušení krystalické fáze, což je patrné z grafů DSC analýzy, jako rozšíření endotermických píků tání a posunem teploty tání k nižším hodnotám.

Obsah krystalické fáze při dané teplotě expozice a teplota tání krystalické oblasti na konci experimentu jsou přehledně uvedeny v tabulce, viz Tab. 1-3. Největší obsah krystalické fáze je u kompozitu PLA + 10 % CaCO_3 + 4 % PLA/PEG a to u všech expozičních teplot v pořadí 60 °C > 55 °C > 50 °C.

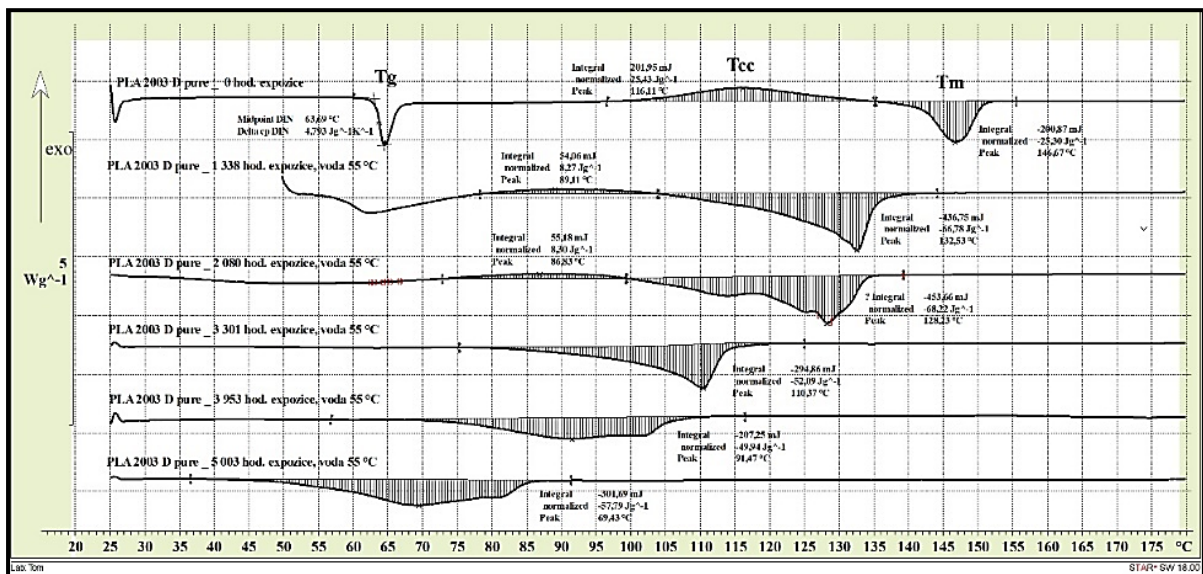
Krystalická fáze ve vzorku na konci experimentu při 60 °C má u všech vzorků PLA pure a PLA kompozitů teplotu tání cca 82 °C.

Grafy a tabulky

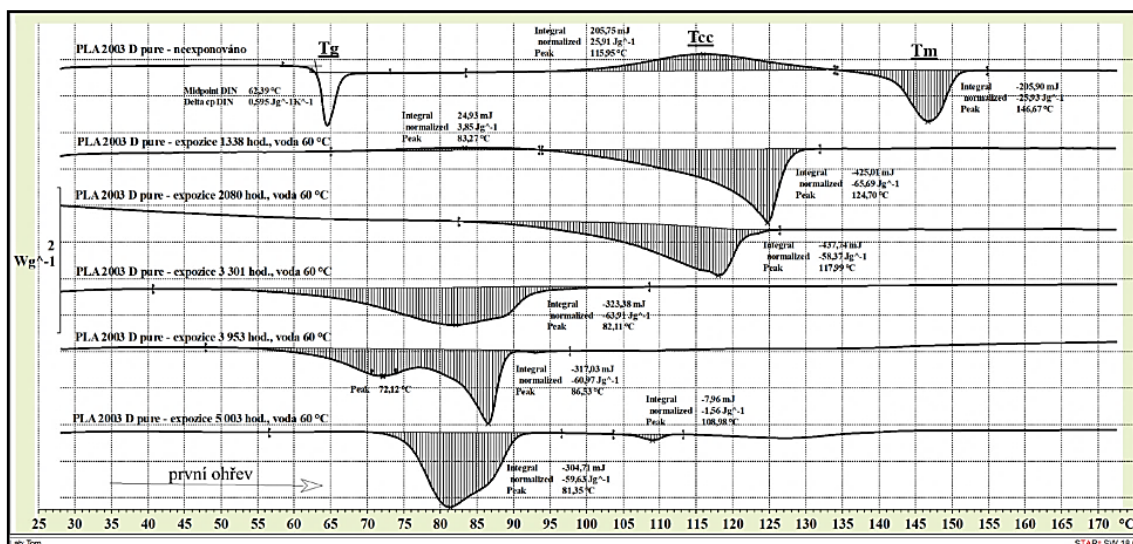
DSC analýza vzorků PLA 2003 D pure: neexponovaný a exponované ve vodě T = 50 °C, 55 °C a 60 °C – sled naměřených výsledků



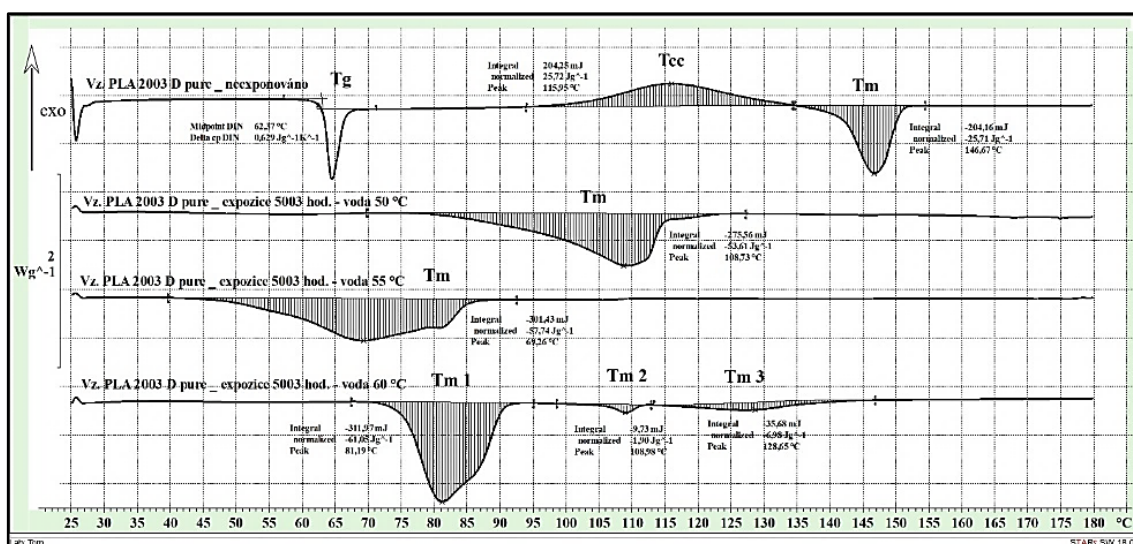
Obr. 1: DSC analýza vzorků PLA 2003 D pure: neexponovaný a exponované ve vodě 50 °C – sled naměřených výsledků



Obr. 2: DSC analýza vzorků PLA 2003 D pure: neexponovaný a exponované ve vodě 55 °C – sled naměřených výsledků



Obr. 3: DSC analýza vzorků PLA 2003 D pure: neexponovaný a exponované ve vodě 60 °C – sled naměřených výsledků

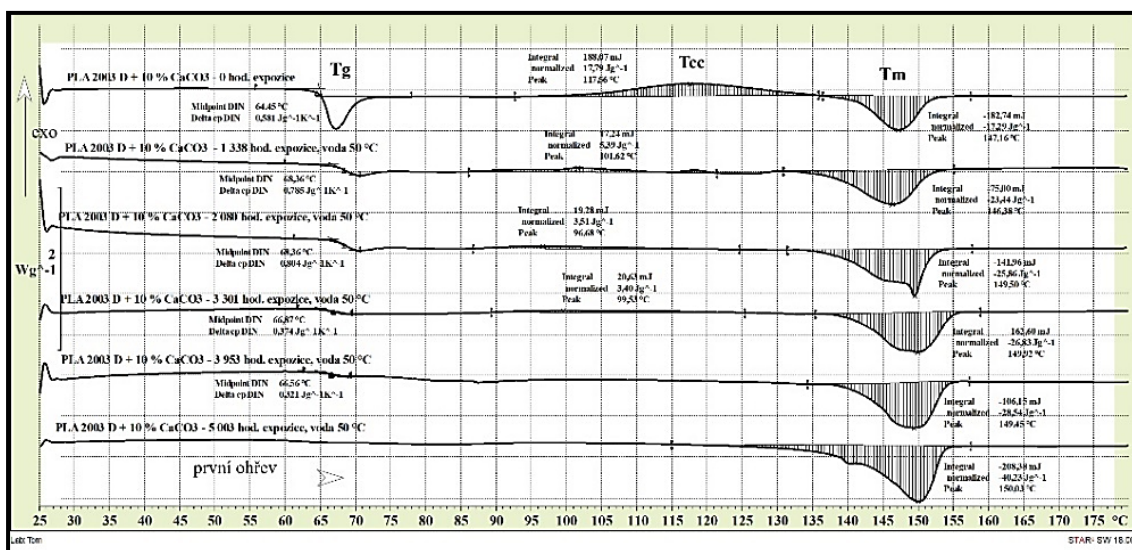


Obr. 4: DSC analýza vzorků PLA 2003 D pure, neexponovaný a exponované 5003 hodin ve vodě $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $55\text{ }^{\circ}\text{C}$, 60 ° – sled naměřených výsledků.

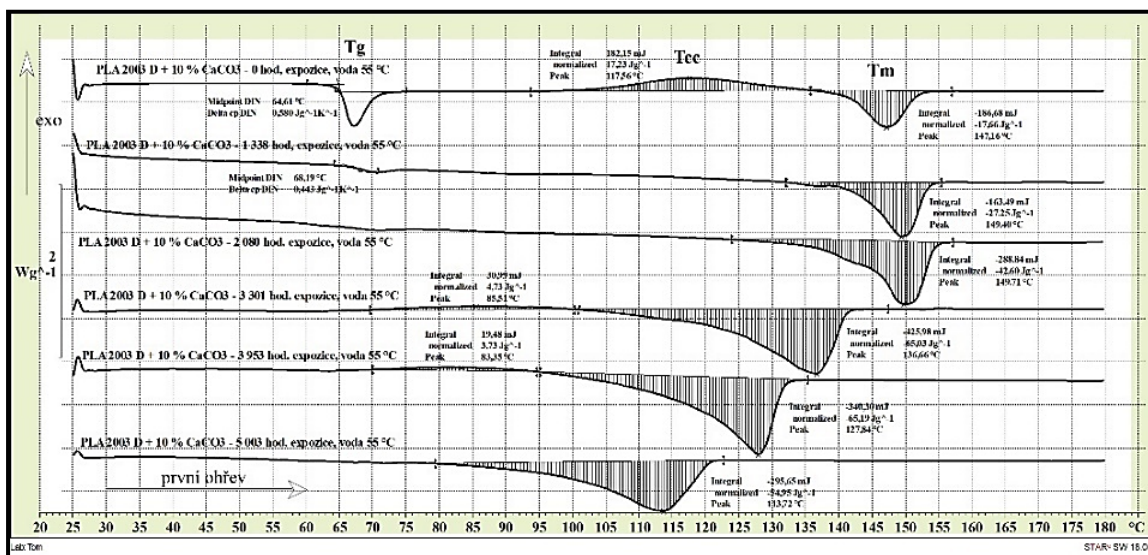
Obsah krystalické fáze při dané teplotě expozice a teplota tání krystalické oblasti na konci experimentu dosahuje u PLA 2003 D pure hodnoty, viz Tab. 1
 Tab. 1 Obsah krystalické fáze při dané teplotě expozice a teplota tání krystalické oblasti na konci experimentu u PLA 2003 D pure.

PLA 2003 D pure, expozice 5003 hod.		
Obsah krystalické fáze % / teplota °C při expozici		
Teplota tání °C		
57 % / 150 °C	62 % / 155 °C	74 % / 160 °C
109 °C	69 °C	81 °C, 108 °C, 129 °C

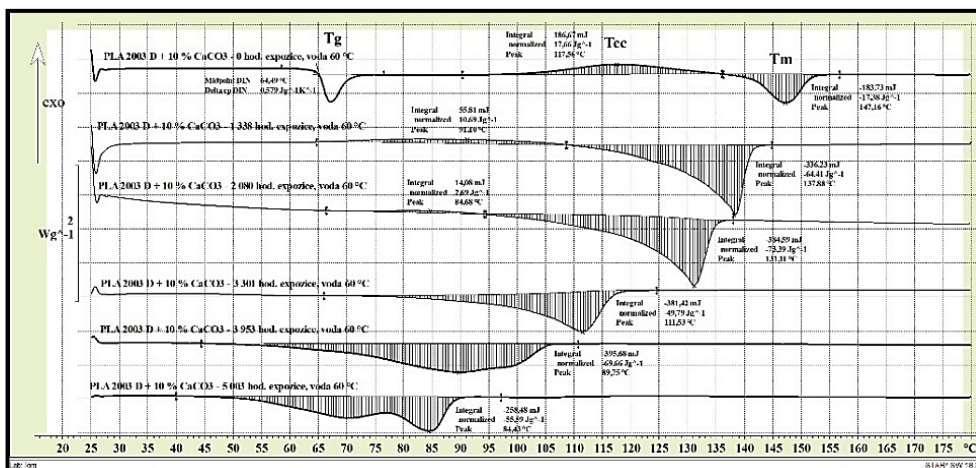
DSC analýza vzorků PLA 2003 D + 10 % CaCO₃: neexponovaný a exponované ve vodě T = 50 °C, 55 °C a 60 °C – sled naměřených výsledků



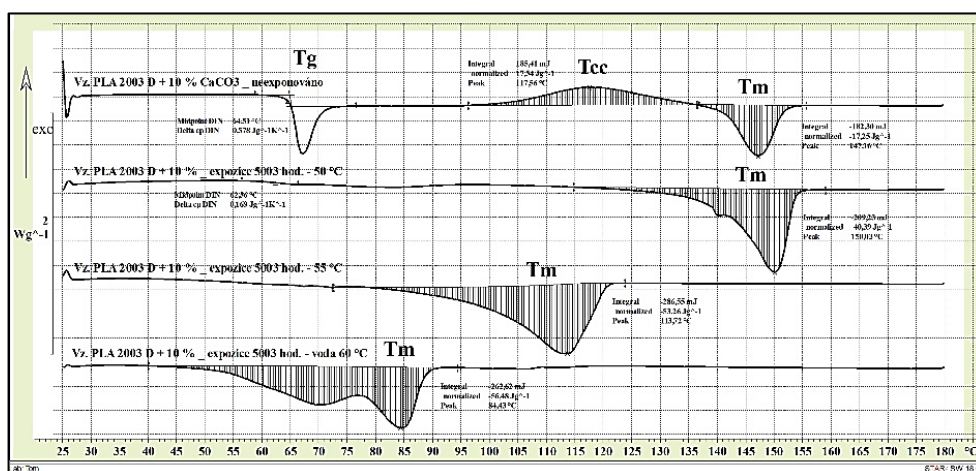
Obr. 5: DSC analýza vzorků PLA 2003 D + 10 % CaCO₃: neexponovaný a exponované ve vodě T = 50 °C – sled naměřených výsledků



Obr. 6: DSC analýza vzorků PLA 2003 D + 10 % CaCO₃: neexponovaný a exponované ve vodě T = 55 °C – sled naměřených výsledků



Obr. 7: DSC analýza vzorků PLA 2003 D + 10 % CaCO₃: neexponovaný a exponované ve vodě T = 60 °C – sled naměřených výsledků



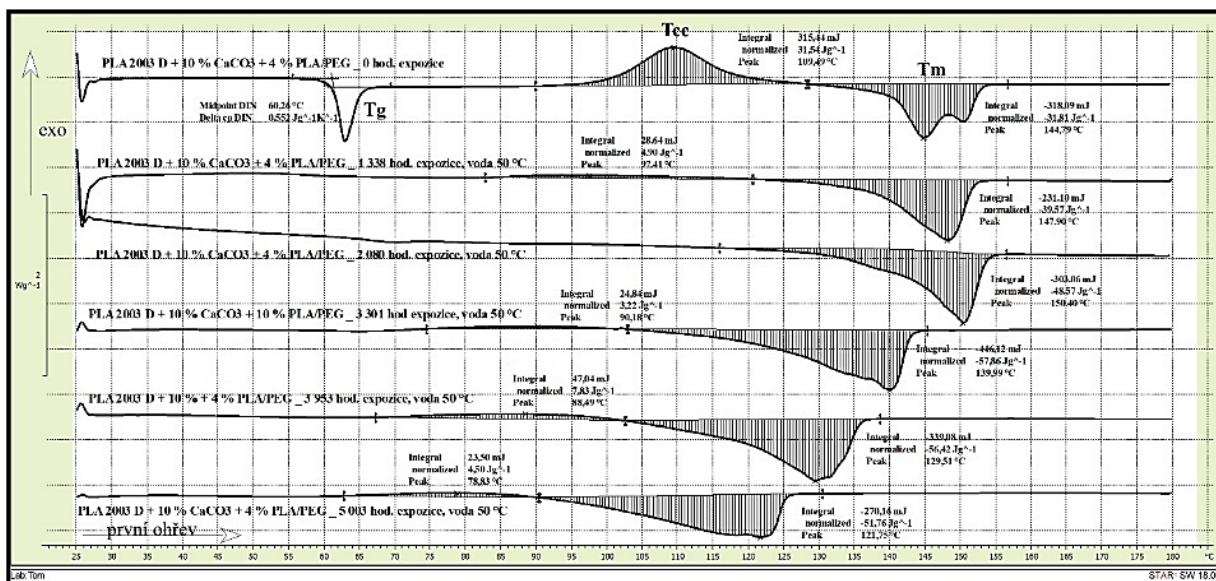
Obr. 8: DSC analýza vzorků PLA 2003 D + 10 % CaCO₃: neexponovaný a 5003 hodin exponovaný ve vodě T = 50 °C, 55 °C a 60 °C – sled naměřených výsledků

Obsah krystalické fáze při dané teplotě expozice a teplota tání krystalické oblasti na konci experimentu dosahuje u PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ hodnoty, viz Tab. 2

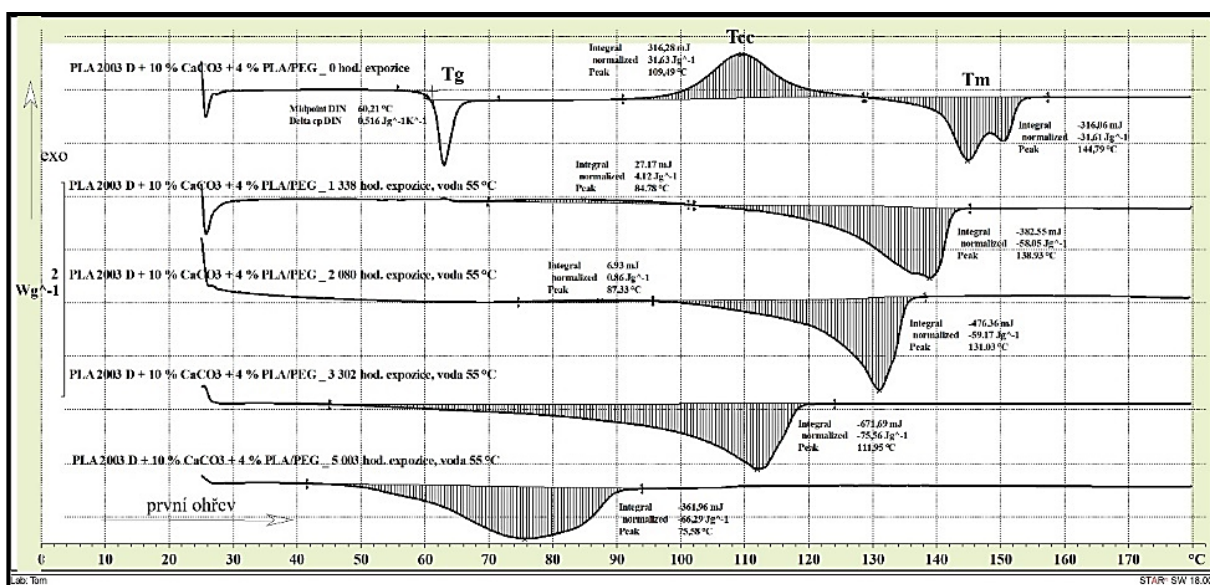
Tab. 2 Obsah krystalické fáze při dané teplotě expozice a teplota tání krystalické oblasti na konci experimentu u PLA 2003 D + 10 % CaCO₃.

PLA 2003 D + 10 % CaCO ₃ , expozice 5003 hod. obsah krystalické fáze % / teplota °C při expozici		
Teplota tání °C		
43 % / 50 °C	66 % / 55 °C	67 % / 60 °C
150 °C	113 °C	84 °C

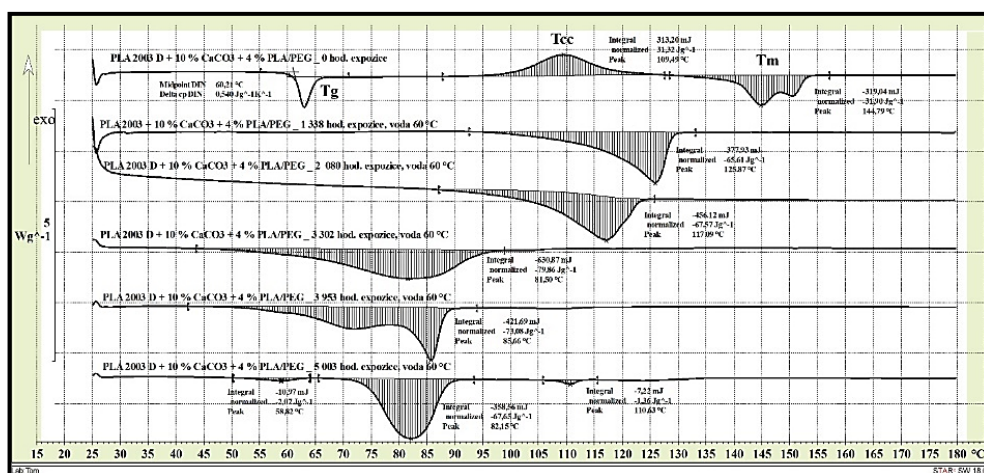
**DSC analýza vzorků PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG:
neexponovaný a exponovaný ve vodě T = 50 °C, 55 °C a 60 °C – sled
naměřených výsledků**



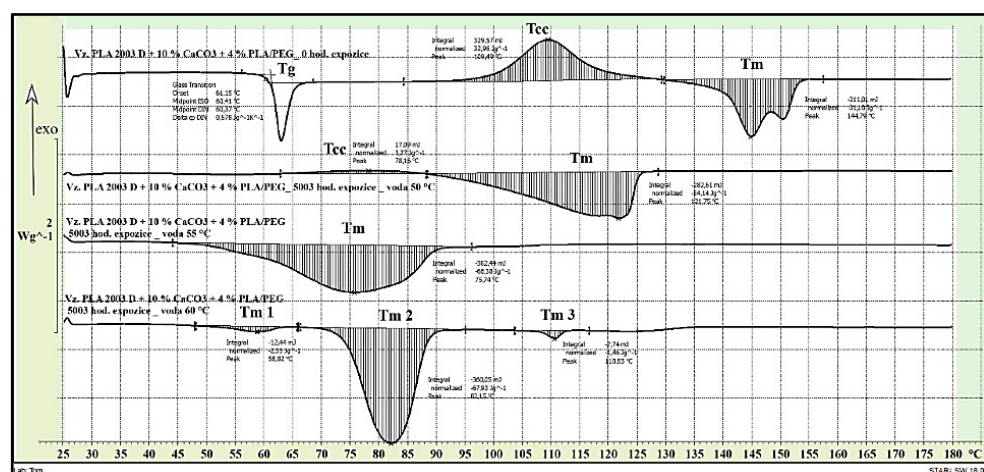
Obr. 9: DSC analýza vzorků PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG: neexponovaný a exponovaný ve vodě 50 °C – sled naměřených výsledků



Obr. 10: DSC analýza vzorků PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG: neexponovaný a exponovaný ve vodě 55 °C – sled naměřených výsledků



Obr. 11: DSC analýza vzorků PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG: neexponovaný a exponované ve vodě 60 °C – sled naměřených výsledků



Obr. 12: DSC analýza vzorků PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG: neexponovaný a 5003 hodin exponované ve vodě 50 °C, 55 °C a 60 °C – sled naměřených výsledků

Obsah krystalické fáze při dané teplotě expozice a teplota tání krystalické oblasti na konci experimentu dosahuje u PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG hodnoty, viz Tab. 3

Tab. 3 Obsah krystalické fáze při dané teplotě expozice a teplota tání krystalické oblasti na konci experimentu u PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG.

PLA 2003 D + 10 % CaCO ₃ + 4 % PLA/PEG, expozice 5003 hod.		
obsah krystalické fáze % / teplota °C při expozici		
Teplota tání °C		
64 % /50 °C	83 % /55 °C	93 % /60 °C
122 °C	76 °C	59 °C, 82 °C, 111 °C

3.2 Studium chování PLA 2003 D pure a PLA 2003 D kompozitů při expozici ve vodě a teplotě 50 °C, 55 °C a 60 °C provedené DSC analýzou. Sledování rychlosti hydrolytické degradace, projevující se jako přírůstek obsahu krystalické fáze a úbytku hmotnosti polymerního materiálu v závislosti na čase při abiotické degradaci.

Proces kompostování spočívá, jak bylo zmíněno již v předešlém, v sekvenčním mechanismu, kdy prvním krokem je hydrolýza, která snižuje molekulovou hmotnost PLA a druhým krokem je asimilace mikroorganismy [258].

První zmíněný proces je autokatalytický proces, při němž vzniká kyselina mléčná, která pomáhá katalyzovat proces hydrolýzy. Vlivem vlhkosti se hydrolyzují především esterové vazby v hlavním řetězci polymeru. Molekulová hmotnost se snižuje a výsledné produkty jsou rozpustné ve vodě, jak je uvedeno v literatuře [259].

V této části práce jsem pozornost zaměřil na sledování hydrolytické degradace PLA ve vodě při různých teplotách a to na základě změny hmotnosti materiálu testovaných vzorků a tvorby krystalitů (krystalické fáze) ve struktuře polymeru. Aby se zjistilo, zda teploty blízké hodnotě T_g polymerního materiálu zvyšují rychlost hydrolytické degradace PLA, byly provedeny experimenty s abiotickou hydrolýzou při teplotě 50 °C, 55 °C a 60 °C.

Literatura [260] potvrzuje, že k hydrolýze může docházet nejen při vysokých teplotách, ale také při teplotách kolem 60 °C, současně se zvýšenou vlhkostí, např. v podmínkách průmyslového kompostu. Proces hydrolýzy je ovlivňován řadou parametrů, danými podmínkami prostředí, jako je působení vody, teplota, pH a čas. Na druhou stranu hraje u polymerního materiálu významnou roli stupeň krystalinity, molární hmotnost, velikost a geometrie vzorku, tvorba stereokomplexu, počet kyselých koncových skupin a hydrofobnost.

V přítomnosti vody dochází (po absorpci vody do materiálu) s určitým časovým zpožděním k hydrolyze esterových skupin, nejprve v amorfní oblasti polymeru. Rozpustné oligomery a monomery vzniklé hydrolyzou se vyluhují (odstraňují) do vody a to vede ke snížení průměrné molekulové hmotnosti [189], [261–264]. Tvorbou ve vodě rozpustných oligomerů a monomerů dochází také k úbytku hmotnosti polymeru PLA a kompozitů PLA. Tento úbytek hmotnosti je větší při vyšších teplotách ve vodném prostředí, jak je vidět na obrázcích 14, 20 a 26. Výrazný rozdíl v úbytku hmotnosti vzorků lze pozorovat mezi různými teplotami vodního prostředí. Při teplotě 50 °C je úbytek hmotnosti vzorku menší, s poměrně dlouhým časovým prodloužením (nejdelší u PLA 2003 D pure), než při teplotách 55 °C a 60 °C.

Celková ztráta hmotnosti u vzorků PLA pure působením vodního prostředí při 50 °C, 55 °C a 60 °C dosahují hodnot 42,4 % hmot., 90,8 % hmot. a 99,4 % hmot., (viz Obr. 14). V případě kompozitu PLA+ CaCO₃ se tato hodnota snížila na 19,5 % hmot., 66,8 % hmot. a 96,1 % hmot., (viz Obr. 20). Úbytek hmotnosti u kompozitu PLA + CaCO₃+ PLA/PEG dosáhl při stanovených teplotách hodnot 56,0 % hm., 88,1 % hm. a 99,4 % hm., (viz Obr. 26).

Studie hodnotící kompostovatelnost PLA s plnivem montmorillonitem modifikovaným kvartérní amonnou solí, s plnivem CaCO₃ nebo oxidem křemičitým popsala výsledky degradace materiálů v kompostovacím prostředí [183]. Zjistilo se, že fólie po 6 -7 týdnech inkubace v kompostovacím prostředí se zcela rozpadly na vizuálně nerozlišitelné zbytky.

Gonzaga a kol. [265] pozorovali, že plniva s hydrofilním charakterem absorbují více vody než samotná matrice PLA, což ztěžuje hydrolytickou degradaci a biodegradaci materiálu. Toto zjištění bylo potvrzeno i v této práci a to u kompozitu PLA 2003 D + 10 % CaCO₃, který se rozkládá nejpomaleji (viz Obr. 20). Hydrolytická degradace vyžaduje poměrně dlouhou dobu k úplnému rozkladu materiálu, jak je uvedeno v pracích [260] a [191].

Hydrolytickou degradaci PLA mohou ovlivnit různé typy přísad. Přítomnost plniva zlepšuje hydrofilitu materiálu. Z literatury je známo, že hydrolytická degradace nanokompozitů PLA začíná na rozhraní fází tvořenými PLA a vhodným plnivem [189].

Ke štěpení hydrolytických řetězců dochází přednostně v amorfních oblastech, což vede ke zvýšení celkové krystalinity polymeru. To vysvětluje mnohem větší rychlost hydrolyzy pozorovanou v amorfních oblastech ve srovnání s krystalickými [260]. Polymerní řetězce v krystalických oblastech jsou odolnější vůči hydrolyze ve srovnání s řetězci v amorfních oblastech, protože přístup molekul vody k řetězcům uvnitř tuhých krystalických oblastí je značně omezen [266]. Tím se zvyšuje obsah krystalické fáze ve vzorku. Po dosažení určitého stupně krystalinity se projeví plató, po kterém následuje tendence k poklesu [267], [268]. To je možno sledovat i z výsledků v této práci (viz Obr. 13, 19 a 25). Postupně začíná pomalá hydrolyza řetězců na povrchu krystalických oblastí, dochází k jejich narušování a hydrolyza se přenáší i dovnitř krystalitů a tím také k jejich degradaci.

Na konci experimentu zůstal z původních vzorků filmu po vysušení zbytek ve formě prášku. Tyto částice PLA materiálu obsahují zbytkové krystalické oblasti (viz Obr. 16-18, 21-24, 29-33 a 43-46).

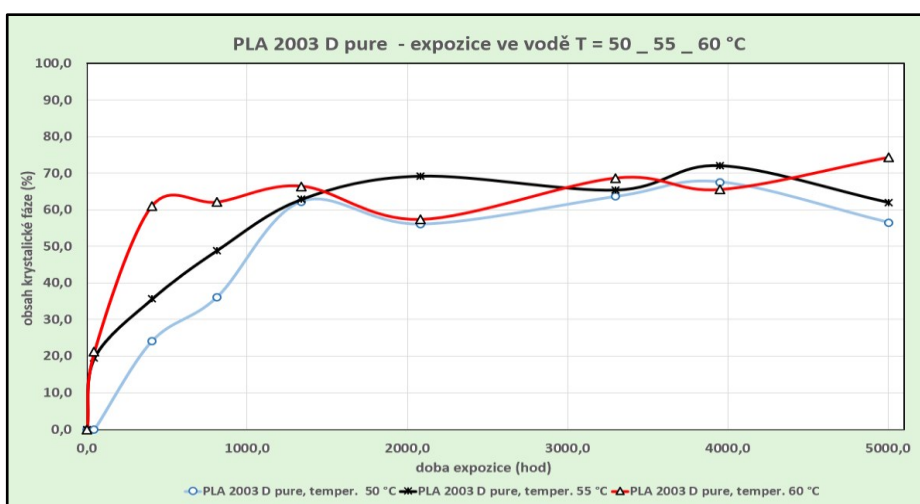
Na straně 149-152 je přehledně uveden vzhled původního vzorku fólie PLA 2003 D pure a kompozitu PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG před expozicí a po hydrolytické degradaci (5003 hodin při 60 °C) ve formě krystalického prášku (tyčinky). DSC analýzou (Obr. 47 a 48) je charakterizována jak původní amorfní forma polymeru, tak krystalická forma po hydrolytické degradaci.

Difúzí vody do polymerní matrice, kde působí jako změkčovadlo a vlivem teploty dochází na začátku experimentu k rychlému nárůstu obsahu krystalické fáze v původně amorfních materiálech PLA pure, PLA + 10 % CaCO₃ a PLA +

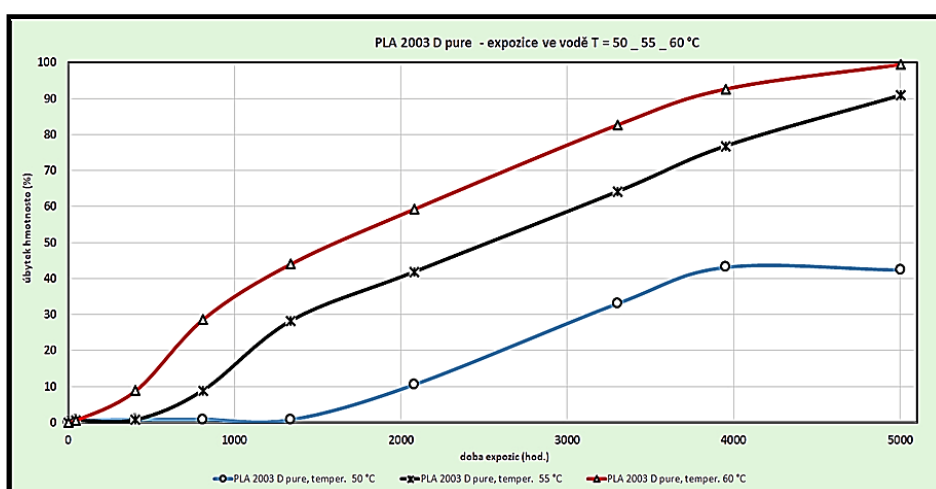
10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG, (viz Obr. 13, 19 a 25). Voda proniká do amorfnní fáze a při zvýšených teplotách (nad T_g) ve vodném prostředí mají molekuly polymeru PLA a PLA v kompozitních materiálech tendenci se přeskupovat do stabilnějšího krystalického stavu. Jedná se o proces rekrystalizace PLA. Rychlost počáteční krystalizace v materiálu PLA pure a jeho kompozitech se navíc zvyšuje s rostoucí teplotou vodného prostředí (60 °C > 55 °C > 50 °C).

Grafy a tabulky

Analýza vzorků PLA 2003 D pure: neexponovaný a exponovaný ve vodě T = 50 °C, 55 °C a 60 °C – obsah krystalické fáze a úbytek hmotnosti



Obr. 13: PLA 2003 D pure – obsah krystalické fáze ve vzorcích při expozici ve vodě T = 50 °C, 55 °C a 60 °C - sled naměřených výsledků.



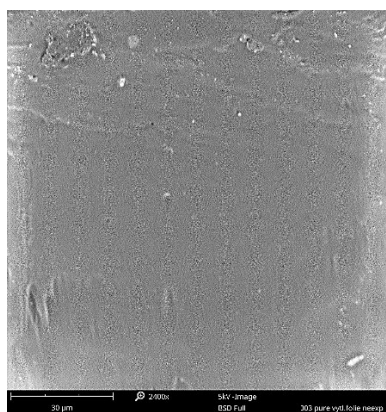
Obr. 14: PLA 2003 D pure – úbytek hmotnosti vzorků při expozici ve vodě T = 50 °C, 55 °C a 60 °C - sled naměřených výsledků.

U PLA 2003 D pure exponovaného materiálu (5003 hodin) při teplotě 50 °C je obsah krystalické fáze ve vzorku 56,5 % a úbytek hmotnosti 42,4 %.

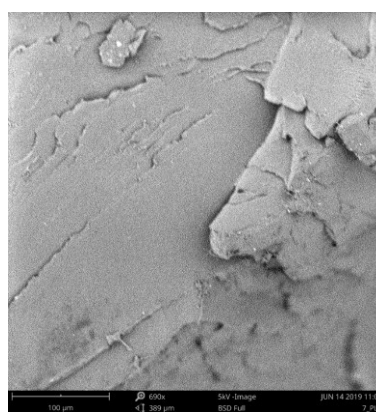
U PLA 2003 D pure exponovaného materiálu (5003 hodin) při teplotě 55 °C je obsah krystalické fáze ve vzorku 62,0 % a úbytek hmotnosti 90,8 %.

U PLA 2003 D pure exponovaného materiálu (5003 hodin) při teplotě 60 °C je obsah krystalické fáze ve vzorku 74,3 % a úbytek hmotnosti 99,4 %.

- Vzhled lomové plochy vzorku fólie PLA 2003 D pure před expozicí



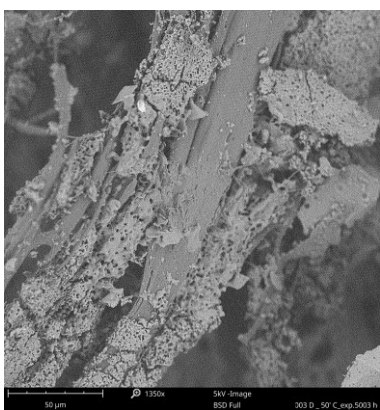
a) 2400 x



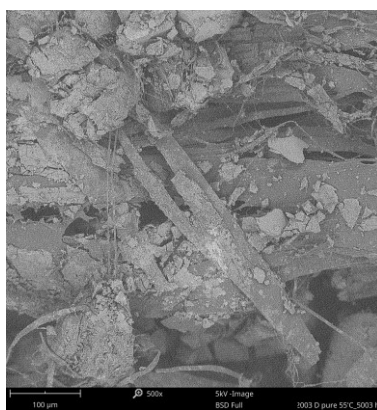
b) 690 x

Obr. 15: PLA 2003 D pure – lomová plocha a) 2400 x, b) 690 x

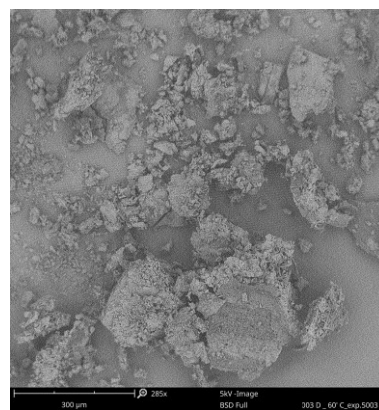
- Vzhled zbytku vzorku z fólie PLA 2003 D pure po expozici – hydrolytická degradace 5003 hodin



Obr. 16: 50/1350x



Obr. 17: 55/500x



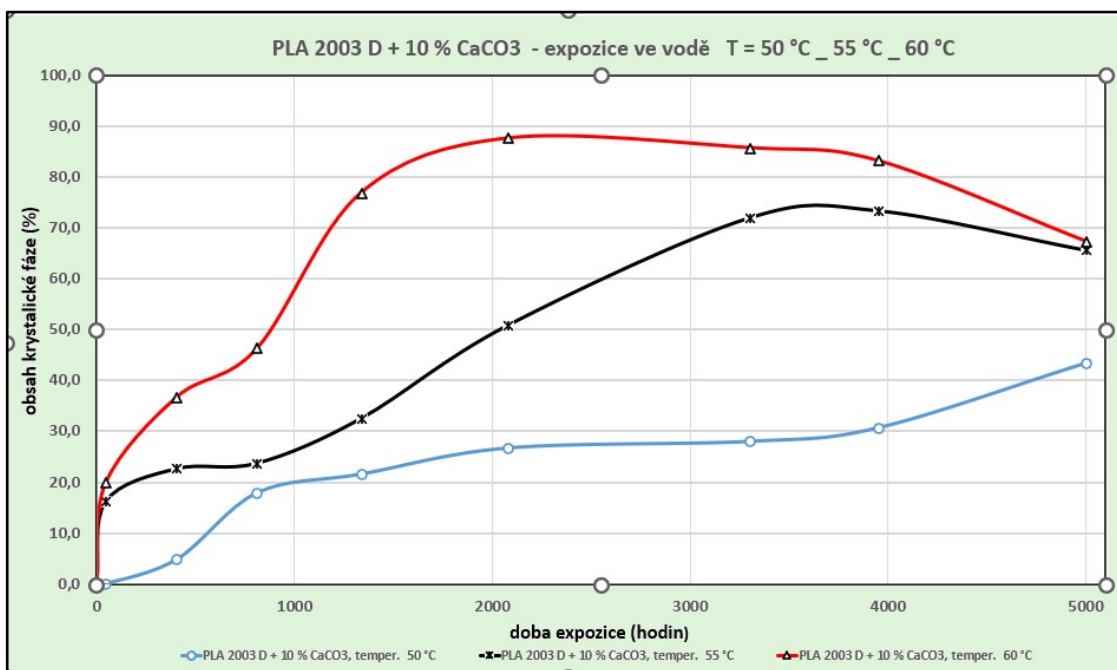
Obr. 18: 60/285x

Obr. 16: PLA 2003 D pure – voda 50 °C, expozice 5003 hodin

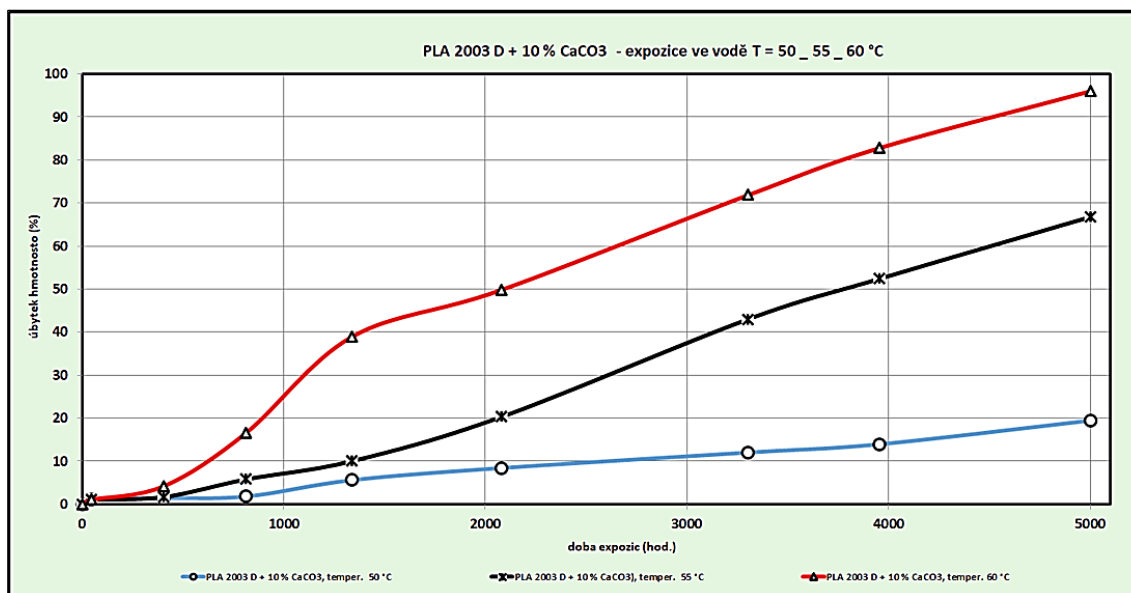
Obr. 17: PLA 2003 D pure – voda 55 °C, expozice 5003 hodin

Obr. 18: PLA 2003 D pure – voda 60 °C, expozice 5003 hodin

Analýza vzorků PLA 2003 D + 10 % CaCO₃: neexponovaný a exponovaný ve vodě T 50 °C, 55 °C a 60 °C – obsah krystalické fáze a úbytek hmotnosti



Obr. 19: PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ – obsah krystalické fáze ve vzorcích při expozici ve vodě T = 50 °C, 55 °C a 60 °C - sled naměřených výsledků.



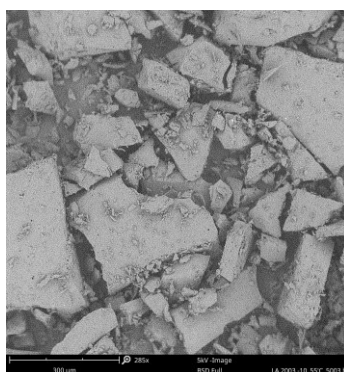
Obr. 20: PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ – úbytek hmotnosti vzorků při expozici ve vodě T = 50 °C, 55 °C a 60 °C - sled naměřených výsledků.

U PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ exponovaného materiálu (5003 hodin) při teplotě 50 °C je obsah krystalické fáze ve vzorku 43,4 % a úbytek hmotnosti 19,5 %.

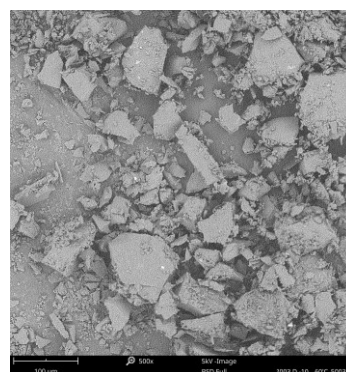
U PLA 2003 D pure exponovaného materiálu (5003 hodin) při teplotě 55 °C je obsah krystalické fáze ve vzorku 65,6 % a úbytek hmotnosti 66,8 %.

U PLA 2003 D pure exponovaného materiálu (5003 hodin) při teplotě 60 °C je obsah krystalické fáze ve vzorku 67,3 % a úbytek hmotnosti 96,1 %.

- Vzhled zbytku vzorku z fólie PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ po expozici – hydrolytická degradace 5003 hodin a 6380 hodin.



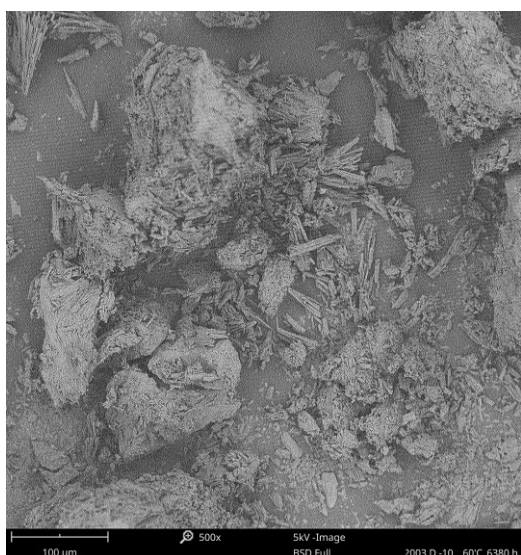
Obr. 21: 55/285x



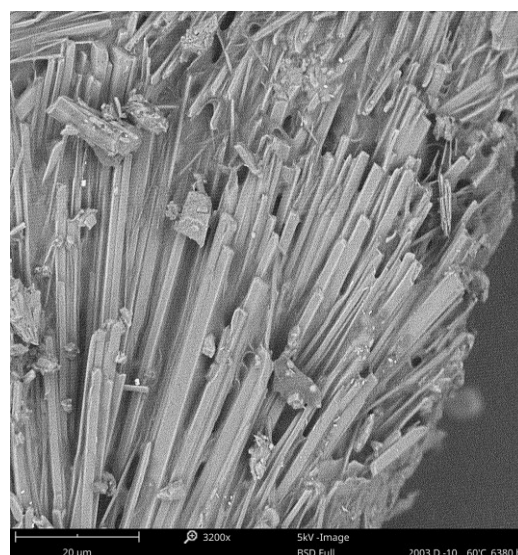
Obr. 22: 60/500x

Obr. 21: PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ – voda 55 °C, expozice 5003 hodin

Obr. 22: PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ – voda 60 °C, expozice 5003 hodin



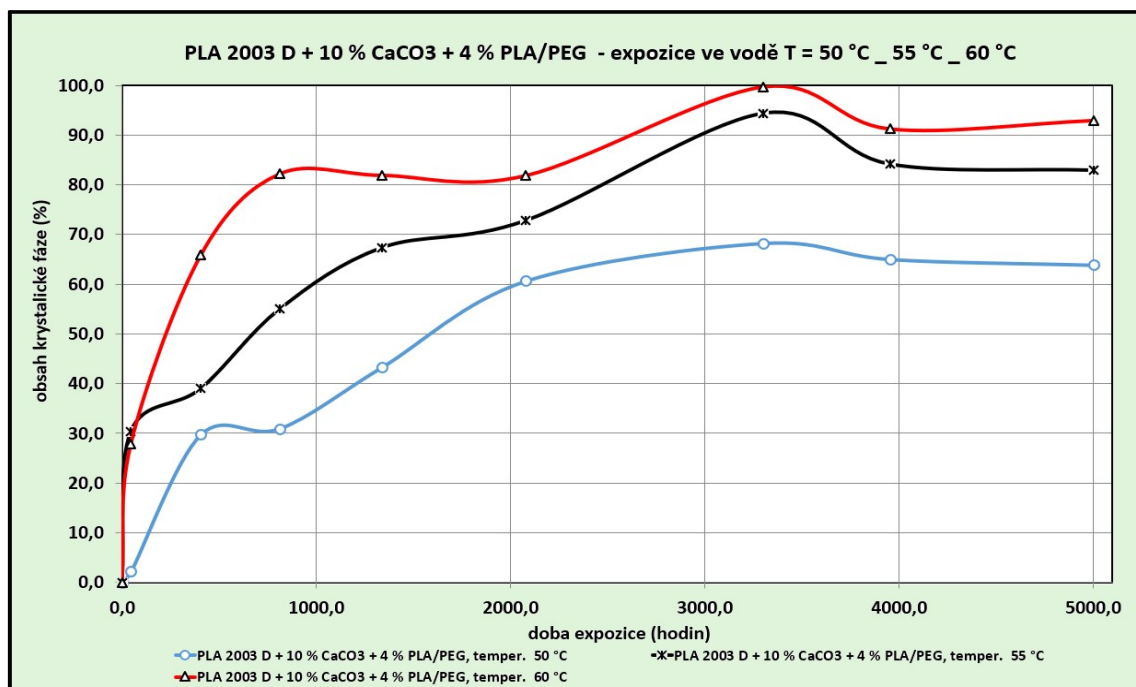
Obr. 23: 60/500x



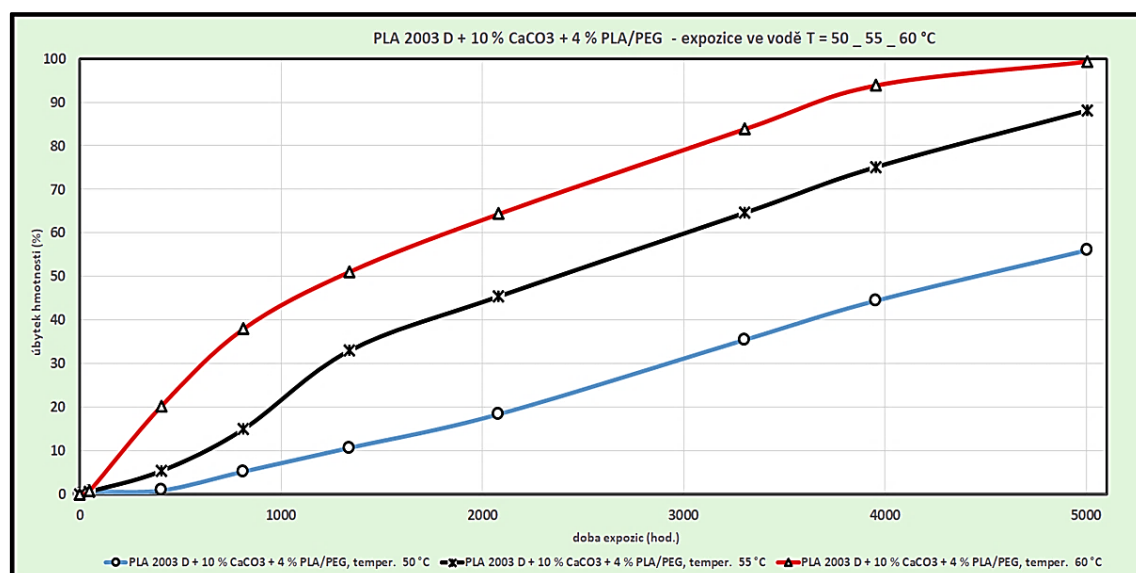
Obr. 24: 60/3200x

Obr. 23-24: PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ – voda 60 °C, expozice 6380 hodin.

Analýza vzorků PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG: neexponovaný a exponovaný ve vodě T = 50 °C, 55 °C a 60 °C – obsah krystalické fáze a úbytek hmotnosti



Obr. 25: PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG – obsah krystalické fáze ve vzorku při expozici ve vodě 50, 55 a 60 °C - sled naměřených výsledků.



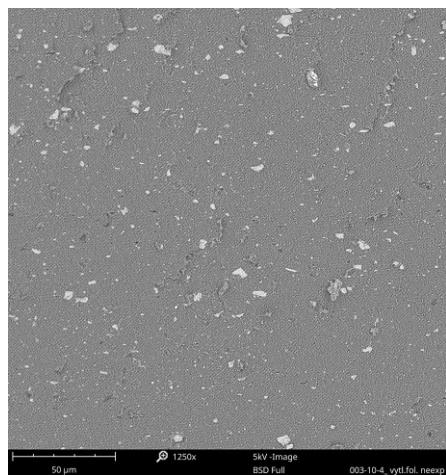
Obr. 26: PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG – úbytek hmotnosti, expozice ve vodě 50, 55 a 60 °C.

U PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG exponovaného materiálu (5003 hodin) při teplotě 50 °C je obsah krystalické fáze ve vzorku 63,8 % a úbytek hmotnosti 56,0 %.

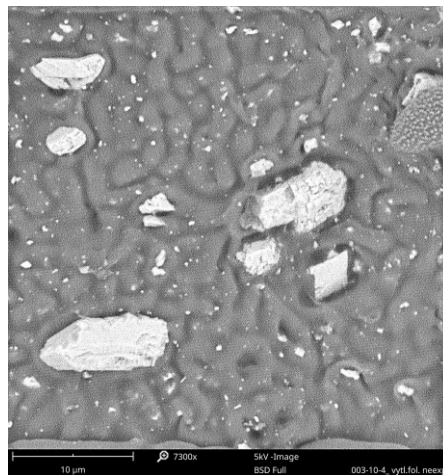
U PLA 2003 D pure exponovaného materiálu (5003 hodin) při teplotě 55 °C je obsah krystalické fáze ve vzorku 82,9 % a úbytek hmotnosti 88,1 %.

U PLA 2003 D pure exponovaného materiálu (5003 hodin) při teplotě 60 °C je obsah krystalické fáze ve vzorku 93,0 % a úbytek hmotnosti 99,4 %.

- *Vzhled lomové plochy vzorku fólie PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG před expozicí.*



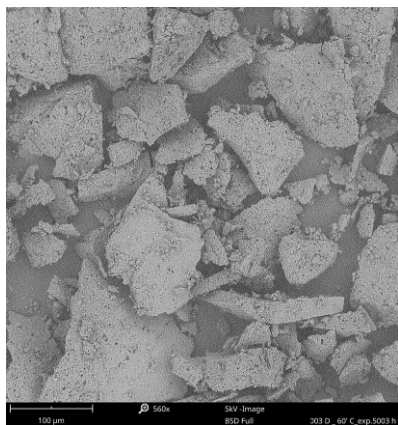
Obr. 27: (1250 x)



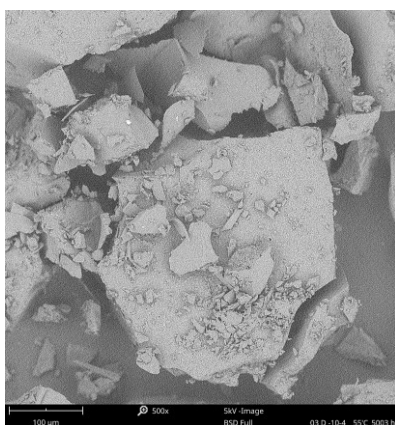
Obr. 28: (7300 x)

Obr. 27-28: PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG – lomová plocha

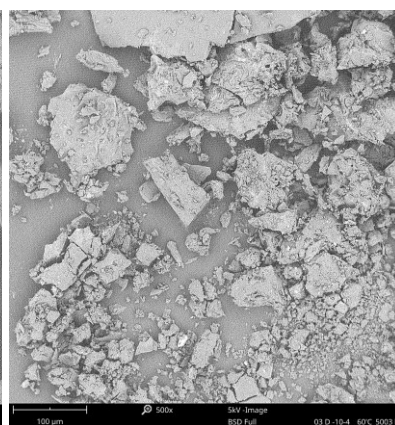
- *Vzhled zbytku vzorku z fólie PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG po expozici – hydrolytická degradace 5003 hodin a 6380 hodin.*



Obr. 29: 50/560x



Obr. 30: 55/500x

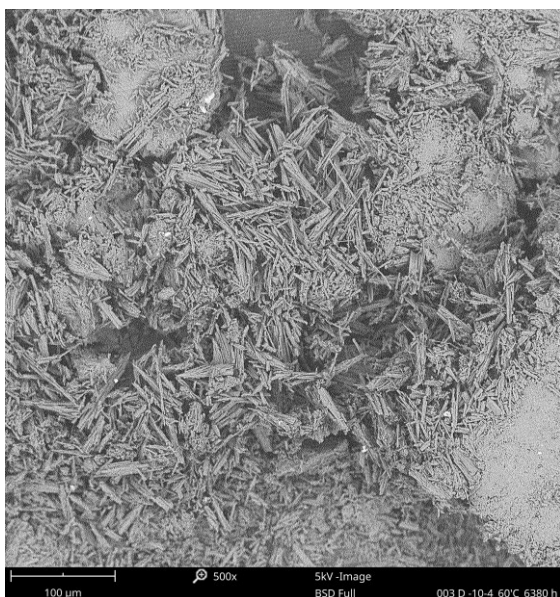


Obr. 31: 60/500x

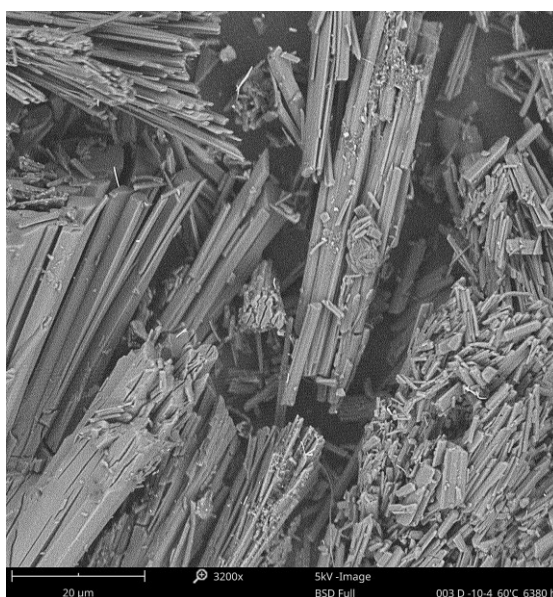
Obr. 29: PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG – voda 50 °C, exp. 5003 hodin

Obr. 30: PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG – voda 55 °C, exp. 5003 hodin

Obr. 31: PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG – voda 60 °C, exp. 5003 hodin



Obr. 32: 60/500x



Obr. 33: 60/3200x

Obr. 32-33: PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG – voda 60 °C, expozice 6380 hodin.

3.3 TGA analýza neexponovaných a exponovaných vzorků materiálu PLA 2003 D pure a kompozitů ve vodě T = 50 °C, 55 °C a 60 °C

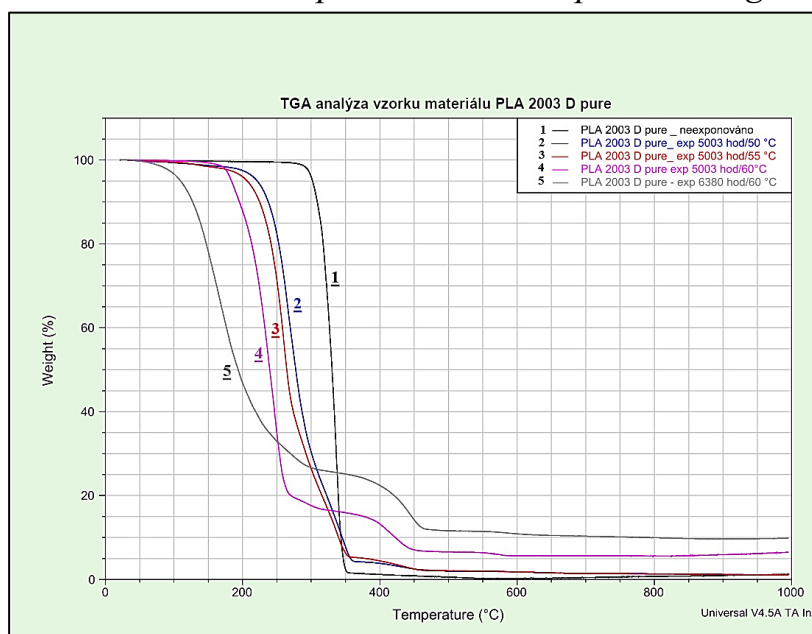
Vliv degradace PLA při hydrolyze byl analyzován prostřednictvím tepelné stability pomocí TGA. Na obrázcích 34-36 a v tabulkách 4-6 jsou uvedeny výsledky TGA pro PLA a PLA kompozity neexponované a po 5003 hodinách hydrolytické degradace při různých teplotách (50 °C, 55 °C a 60 °C) a 6380 hodinách při 60 °C. Výsledky termogravimetrických měření byly vyhodnoceny následovně: T₅ (°C) – 5 % úbytek hmotnosti, T₅₀ (°C) – 50 % úbytek hmotnosti, T₉₅ (°C) – 95 % úbytek hmotnosti, ΔT₅₋₉₅ (°C) - rozdíl teplot mezi 5 % a 95 % úbytkem hmotnosti a T_p (°C) - maximální teplota degradace.

Tepelná degradace polymeru PLA 2003 D vykazuje jednoduchou jednostupňovou degradaci. Alifatické polyestery, jako je PLA, nemají vysokou

tepelnou stabilitu. PLA podléhá počátečnímu tepelnému rozkladu při teplotách nad 300 °C. U čistého PLA dochází k počátečnímu 5 % úbytku hmotnosti (počátek rozkladu) při teplotě 302 °C (viz Obr. 34, Tab. 4). PLA + CaCO₃ má teplotu rozkladu T₅ 297 °C, přičemž plnivo CaCO₃ se rozkládá při 676 °C. PLA + CaCO₃ + PLA/PEG má teplotu rozkladu T₅ 268 °C a plnivo CaCO₃ se rozkládá při 674 °C (viz Obr. 35-36, Tab. 5-6). To znamená, že přítomnost plniva CaCO₃ vede ke snížení nástupu tepelného rozkladu kompozitního materiálu PLA. Ještě výraznější pokles nástupu degradace je pozorován u kompozitu s plastifikátorem (PLA/PEG). Strukturní změny během hydrolyzy (při 50 °C, 55 °C a 60 °C) ovlivňují charakter tepelného degradačního procesu, což vede k dvoustupňové degradaci (první stupeň odpovídá degradaci amorfni části polymeru a druhý stupeň degradaci krystalické oblasti). Při vyšších teplotách expozice hydrolyzou se snižuje tepelná stabilita PLA a teplotní rozsah ΔT_{5-95} (°C) se s rostoucí teplotou zvětšuje.

Výzkum Rocha a kol. tepelné stability vzorků na bázi PBAT/PLA/CaCO₃ s 10 a 20 % hm. CaCO₃ je uveden v práci [175]. Došli k závěru, že přídavek plniva vede k nižší tepelné stabilitě než u čisté polymerní směsi, a to v důsledku katalytického účinku CaCO₃ při štěpení esterové vazby. To je v souladu s výsledky uvedenými na obrázcích 35 a 36. Stejná zjištění byla pozorována i v literatuře [269].

TGA analýza vzorků PLA 2003 D pure – sledování průběhu degradace



Obr. 34: TGA analýza neexponovaných a exponovaných vzorků PLA 2003 D pure – sled naměřených výsledků.

Tabulka 4. TGA analýza polymerního materiálu PLA pure při expozici (5003 hodin) ve vodě (50 °C, 55 °C a 60 °C) a při expozici 6380 hodin ve vodě 60 °C.

Charakterizace neexponovaného a exponovaného materiálu PLA 2003 D pure metodou TGA.					
	T₅ (°C)	T₅₀ (°C)	T₉₅ (°C)	Δ T₅₋₉₅ (°C)	T_p (°C)
PLA 2003 D pure, neexponován	301,76	330,47	346,76	45,00	336,31
PLA 2003 D pure, voda 50 °C, expozice 5003 hod.	221,06	276,93	357,62	136,56	266,27
PLA 2003 D pure, voda 55 °C, expozice 5003 hod.	206,32	263,74	373,92	167,60	260,75
PLA 2003 D pure, voda 60 °C, expozice 5003 hod.	183,82	239,69	598,93	415,11	246,72
PLA 2003 D pure, voda 60 °C, expozice 6380 hod.	108,56	193,13	-	-	171,39

Legenda: T₅ (°C) – 5 % úbytek hmotnosti, T₅₀ (°C) – 50 % úbytek hmotnosti, T₉₅ (°C) – 95 % úbytek hmotnosti, Δ T₅₋₉₅ (°C) – rozdíl teplot při 5 % a 95 % úbytku hmotnosti, T_p (°C) – maximum degradace

Strukturní změny při hydrolýze (50, 55 a 60 °C) se projevují na charakteru průběhu tepelné degradace – dvoustupňová degradace (viz Obr. 34). Jde o degradaci amorfnní a krystalické fáze polymeru. Charakteristické teploty tepelného rozkladu PLA pure exponovaných vzorků při hydrolýze naměřené TGA analýzou jsou uvedeny v Tab. 4. Při vyšší teplotě hydrolýzy PLA pure se snižuje tepelná stabilita vzorku T₅ (°C) a tím se rozšiřuje teplotní rozmezí Δ T₅₋₉₅ (°C).

TGA analýza vzorků PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ kompozitu – sledování průběhu degradace

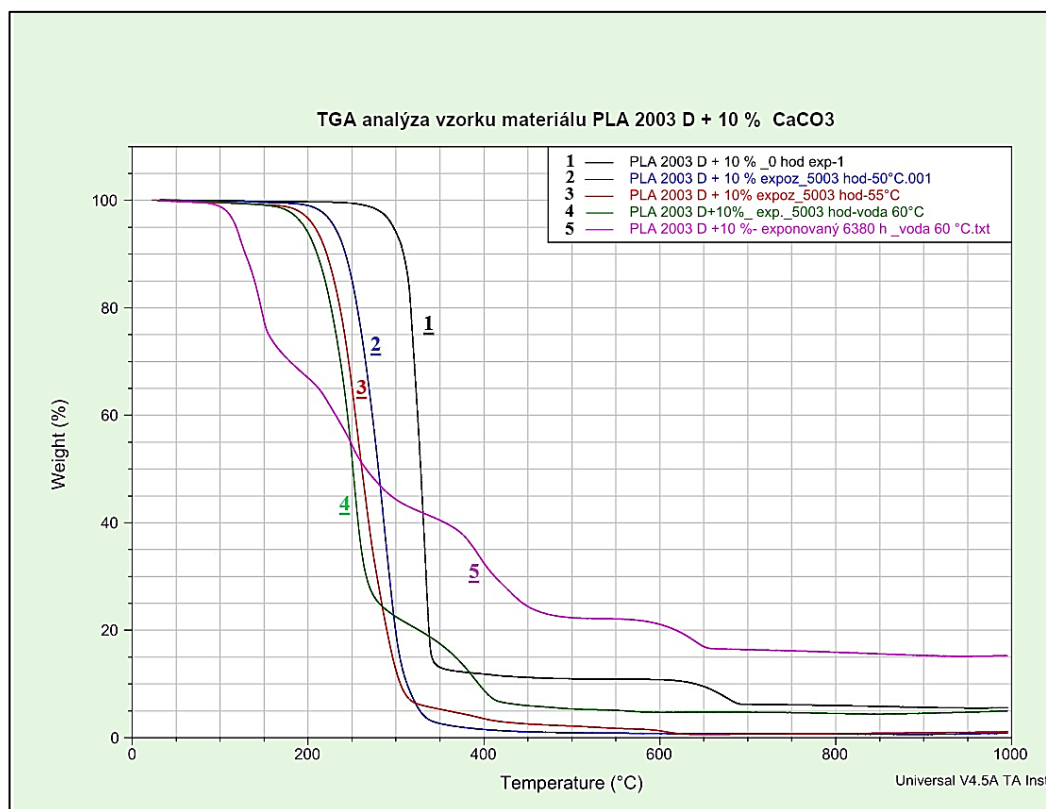
Strukturní změny při hydrolýze (50 °C, 55 °C a 60 °C) mají charakter dvoustupňové degradace (viz Obr. 35). U hydrolyticky neexponovaného vzorku kompozitu je to degradace amorfnní části polymeru a druhý stupeň odpovídá rozkladu plniva CaCO₃. U hydrolyticky exponovaných vzorků, kdy dochází k vymývání plniva z polymeru, odpovídá druhý stupeň degradaci krystalické fáze

polymeru. Charakteristické teploty tepelného rozkladu PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ hydrolyzou exponovaných vzorků naměřené TGA analýzou jsou uvedeny v Tab. 5. Při vyšší teplotě expozice PLA hydrolyzou se snižuje tepelná stabilita vzorku kompozitu a je větší rozmezí teplot ΔT_{5-95} (°C).

Tabulka 5: TGA analýza polymerního materiálu PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ při expozici (5003 hod.) ve vodě (50 °C, 55 °C a 60 °C) a při expozici 6380 hod. ve vodě 60 °C.

Charakterizace neexponovaného a exponovaného materiálu PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ metodou TGA					
	T₅ (°C)	T₅₀ (°C)	T₉₅ (°C)	ΔT_{5-95} (°C)	T_p (°C)
PLA 2003 D+10 % neexponovaný	297,10	328,14	-	-	332,82 676,44
PLA 2003 D+10 %, voda 50 °C, expozice 5003 hod.	229,60	280,03	326,59	96,99	286,69 -
PLA 2003 D+10 %, voda 55 °C, expozice 5003 hod.	207,87	260,63	360,73	152,86	255,98 395,64 -
PLA 2003 D+10 %, voda 60 °C, expozice 5003 hod.	195,46	250,55	555,48	360,02	252,10 390,99 -
PLA 2003 D+10 %, voda 60 °C, expozice 6380 hod.	117,87	266,07	-	-	146,52 249,49 394,67 639,08

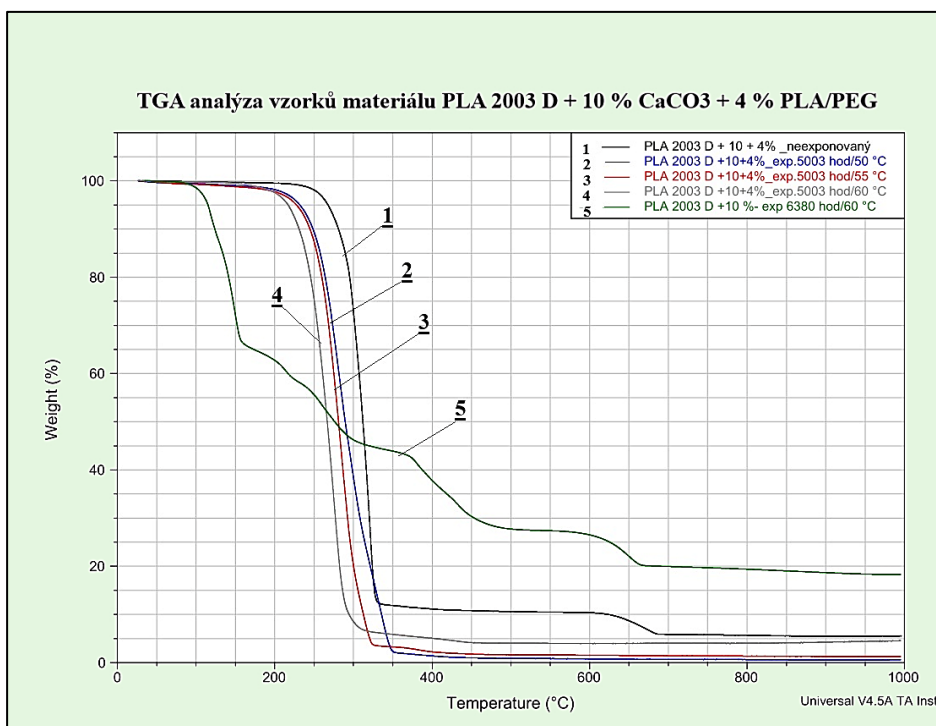
Legenda: T₅ (°C) – 5 % úbytek hmotnosti, T₅₀ (°C) – 50 % úbytek hmotnosti, T₉₅ (°C) – 95 % úbytek hmotnosti, ΔT_{5-95} (°C) – rozdíl teplot při 5 % a 95 % úbytku hmotnosti, T_p (°C) – maximum degradace



Obr. 35: TGA analýza neexponovaného a exponovaného vzorků PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ – sled naměřených výsledků.

TGA analýza PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG – sledování průběhu degradace

Strukturální změny při hydrolyze (50 °C, 55 °C a 60 °C) mají rovněž charakter dvoustupňového průběhu degradace (viz Obr. 36). Charakteristické teploty tepelného rozkladu PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG hydrolyticky exponovaných vzorků naměřené TGA analýzou, jsou uvedeny v Tab. 6. Při vyšší teplotě hydrolytické expozice PLA se snižuje tepelná stabilita vzorku a tím i rozmezí teplot ΔT_{5-95} (°C) je větší.



Obr. 36: TGA analýza neexponovaných a exponovaných vzorků PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG – sled naměřených výsledků.

Tab. 6: TGA analýza polymerního materiálu PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG při expozici (5003 hodin) ve vodě T = 50 °C, 55 °C a 60 °C a při expozici 6380 hodin ve vodě 60 °C.

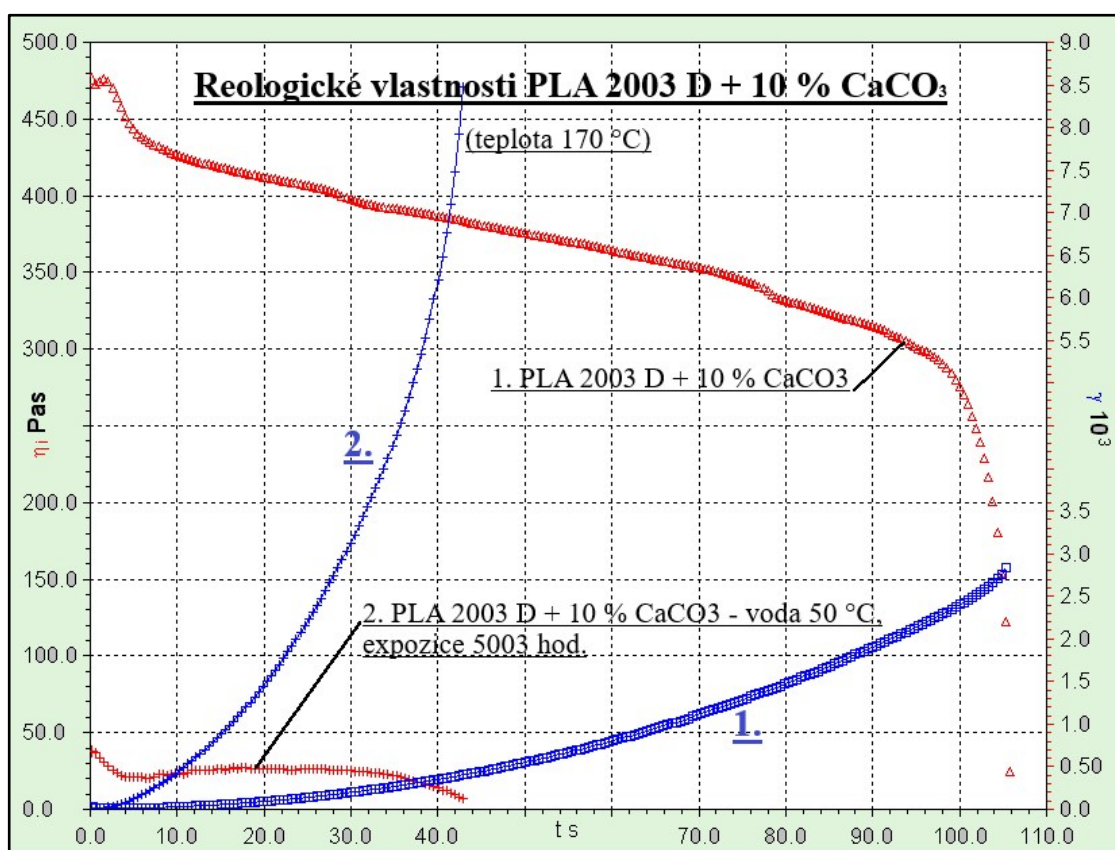
Charakterizace neexponovaného a exponovaného materiálu PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG metodou TGA					
	T ₅ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₉₅ (°C)	Δ T ₅₋₉₅ (°C)	T _p (°C)
PLA 2003 D+10 %+4 % PLA/PEG, neexponovaný	267,62	311,84	-	-	320,04 674,15
PLA 2003 D+10 %+4 % PLA/PEG, voda 50 °C, expozice 5003 hod.	200,11	251,32	344,43	144,32	253,65 -
PLA 2003 D+10 %+4 % PLA/PEG, voda 55 °C, expozice 5003 hod.	203,22	256,76	388,66	185,44	255,20 -
PLA 2003 D+10 %+4 % PLA/PEG, voda 60 °C, expozice 5003 hod.	216,41	266,84	402,62	186,21	276,04 -
PLA 2003 D+10 %+4 % PLA/PEG, voda 60 °C, expozice 6380 hod.	114,77	275,38	-	-	148,13 651,77

Legenda: T₅ (°C) – 5 % úbytek hmotnosti, T₅₀ (°C) – 50 % úbytek hmotnosti, T₉₅ (°C) – 95 % úbytek hmotnosti, Δ T₅₋₉₅ (°C) – rozdíl teplot při 5 % a 95 % úbytku hmotnosti, T_p (°C) – maximum degradace

3.4 Reologické vlastnosti exponovaných vzorků po hydrolyze

Vliv degradace materiálu PLA při hydrolyze z hlediska reologických vlastností byl analyzován pouze u jednoho vzorku a to u kompozitu PLA 2003 D + 10 % CaCO₃. U ostatních vzorků nebylo po expozici dostatečné množství materiálu k měření.

Na Obr. 37 je vidět srovnání reologických vlastností taveniny materiálu kompozitu PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ před expozicí (vzorek z fólie) a po hydrolytické degradaci, T = 50 °C, expozice 5003 hodin (vzorek prášku). Vyšší hodnota viskozity η_i (1) (červená) a nižší hodnota smykové deformace γ (1) (modrá) u neexponovaného vzorku odpovídá větší hodnotě molekulové hmotnosti, než je tomu u exponovaného vzorku, který se vyznačuje významným poklesem viskozity η_i (2) (červená) a vyšší hodnotou smykové deformace γ (2) (modrá). Tomu také odpovídá nižší hodnota molekulové hmotnosti.

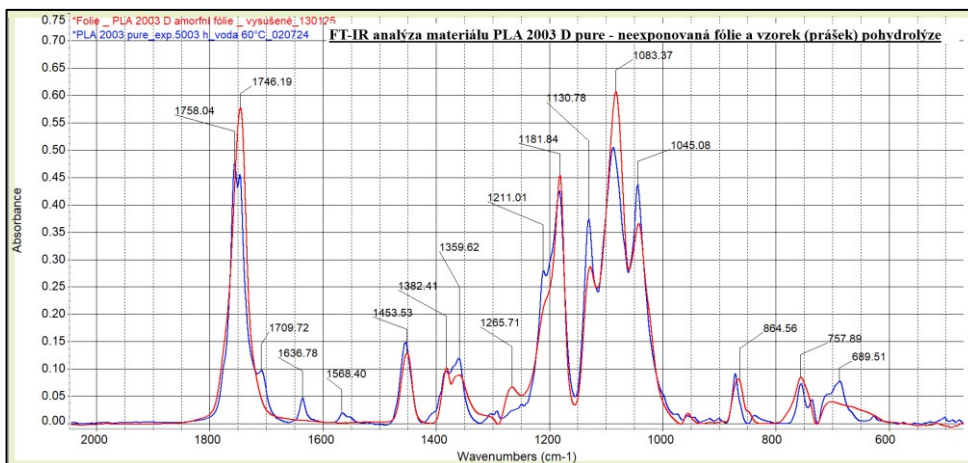


Obr. 37: Reologická analýza materiálu PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ při teplotě T = 170 °C, rozsahu smykového napětí 50 – 20 000 Pa, expozici 120 s, geometrii kužel–deska – sled naměřených hodnot.

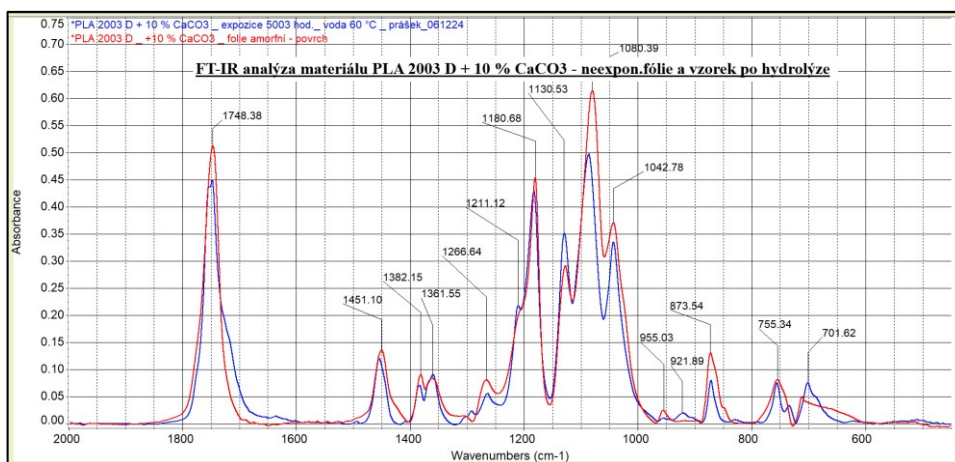
3.5 FT-IR analýza neexponovaných a exponovaných vzorků materiálu PLA 2003 D pure

Charakteristická FTIR spektra pro nedegradované vzorky amorfního čistého PLA a PLA kompozitů a následně po expozici těchto materiálů po 5003 hodinách hydrolytické degradace při 60 °C jsou znázorněna na Obr. 38-40. Významná spektrální oblast leží mezi frekvencemi 1800 a 800 cm^{-1} , kde se nacházejí aktivní esterové a metylové skupiny PLA [270] a [271]. Významné jsou píky v oblasti ~ 1765 a ~ 1050 cm^{-1} , připisované symetrické deformaci skupin C=O a –C-O- esterových vazeb [272]. Karbonylová valenční vibrace C=O je citlivá na morfologii a konformaci [273] a [274]. IR spektra u exponovaných vzorků PLA pure a kompozitů mají po hydrolýze sníženou intenzitu charakteristických vrcholů esterových vazeb (1747-1746 cm^{-1}). Je také pozorován posun k vyšší frekvenci, který je způsoben rozpadem vazeb esterových skupin během hydrolýzy PLA. Pík při 1080 cm^{-1} , připisovaný symetrické deformaci –C-O- esterových skupin, je u vzorků PLA pure a kompozitů po hydrolýze nižší a mírně posunut k vyšší frekvenci. Obdobně pás 1451 cm^{-1} , který je připisován asymetrické deformaci metylové skupiny –CH₃ a pás při 1375 cm^{-1} a při ~ 1264 cm^{-1} , přiřazený symetrické deformaci metylové skupiny –CH₃, se mírně posunul k vyšším frekvencím se zvýšením teplot během hydrolýzy.

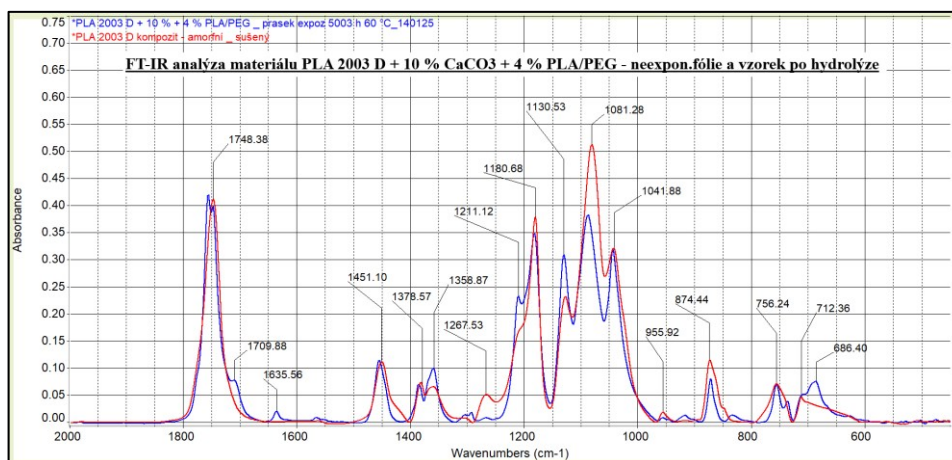
Ve spektrech u všech exponovaných vzorků lze pozorovat dva pásy, které souvisejí s krystalickou a amorfní fází PLA. Ty se nacházejí v oblastech 755 cm^{-1} a 875 cm^{-1} . Pík v oblasti 755 cm^{-1} lze přiřadit krystalické fázi, zatímco pík v oblasti 875 cm^{-1} lze přiřadit amorfní fázi [275], [276]. Pásy u nižších vlnových délek však mají tendenci se překrývat, což vede k obtížím při charakterizaci [273], [274].



Obr. 38: FT-IR analýza – PLA pure, neexponovaný (červená) a exponovaný (modrá) 5003 hod., voda 60 °C.



Obr. 39: FT-IR analýza vzorku – PLA 2003 D + 10 % CaCO₃, neexponovaný (červená) a exponovaný (modrá) 5003 hodin, voda 60 °C.



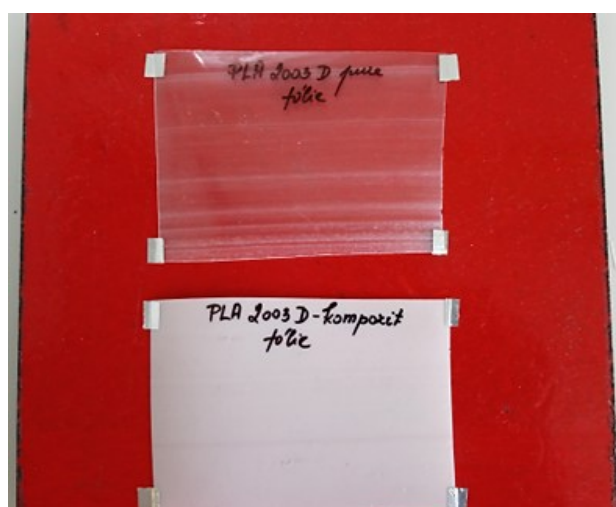
Obr. 40: FT-IR analýza – PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG, neexponovaný (červená) a exponovaný (modrá) 5003 hodin, voda 60 °C.

3.6 PLA 2003 D pure a kompozity – hodnota pH vodného prostředí při hydrolyze vzorků na konci experimentu

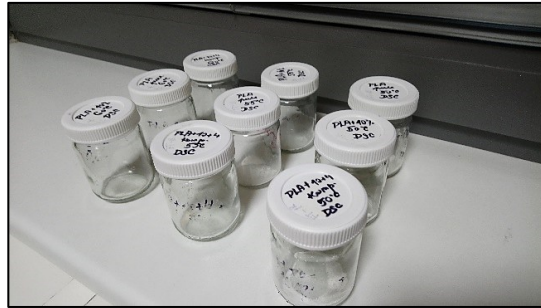
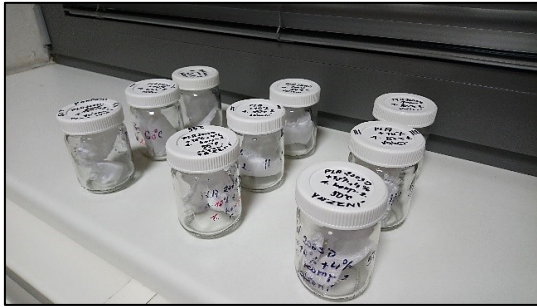
V důsledku hydrolytické degradace exponovaných fólií čistého PLA a kompozitů vznikají monomery a oligomery kyseliny mléčné, což snižuje pH vodního roztoku. Na konci experimentu po 6 380 hodinách expozice v prostředí destilované vody při teplotě 60 °C bylo změřeno pH roztoku pomocí multiparametrového pH-metru s digitální pH elektrodou HI 83300. Hodnoty pro PLA a PLA kompozity jsou uvedeny v tabulce Tab. 7.

Tabulka 7. Měření pH vodného prostředí na konci expozice vzorků PLA.

Hodnocení pH vodného prostředí po expozici.			
	Vzorky fólie exponované 6380 hodin ve vodě při teplotě 60 °C		
Materiál	Navážka (g) vz. fólie	Objem (ml) skl. nádoby	pH vodního prostředí na konci experimentu
Deionozovaná voda	-	-	5,55
PLA 2003 D pure	2,89264	110	1,76
PLA 2003 D + 10 % CaCO ₃	3,28597	110	2,58
PLA 2003 D + 10 % CaCO ₃ + 4 % PLA/PEG	2,83752	110	2,56

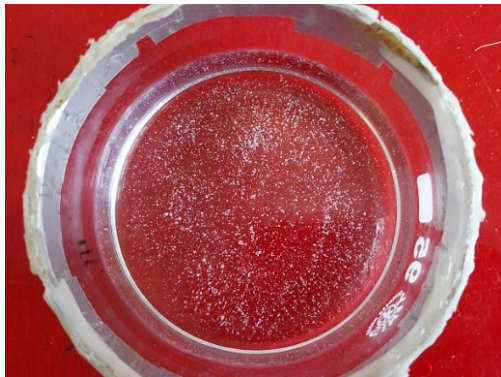


Obr. 41: Vzhled vzorků fólií před expozicí PLA 2003 D pure a kompozitu PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG



Obr. 42: Skleněné nádoby se vzorky PLA pure a kompozitu PLA + 10 % CaCO₃ a PLA + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG v prostředí deionizované vody – expozice vzorků při hydrolyze.

Expozice 5003 hodin ve vodě $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ – vzhled vzorků fólie PLA pure a PLA kompozitu po hydrolytické degradaci.



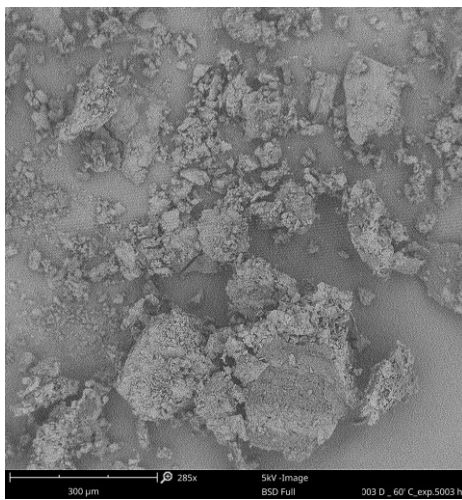
Obr. 43

Obr. 43: PLA 2003 D pure, zbytek vzorku po expozici na dně skleněné nádoby

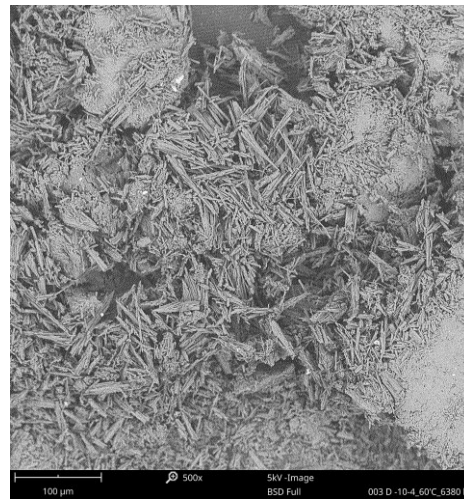


Obr. 44

Obr. 44: PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG, zbytek vzorku po expozici na dně skleněné nádoby



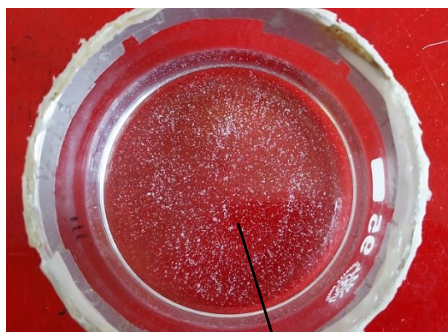
Obr. 45: PLA 2003 D pure, 5003 hod./60 °C/ 285 x



Obr. 46: PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG, 5003 hod./ 60 °C/500 x

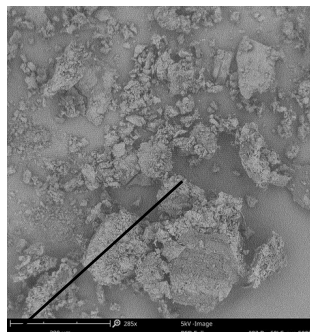
Expozice 5003 hod. ve vodě při $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ – vzhled vzorků před a po hydrolytické degradaci a jejich fázové přeměny získané DSC analýzou.

PLA 2003 D pure



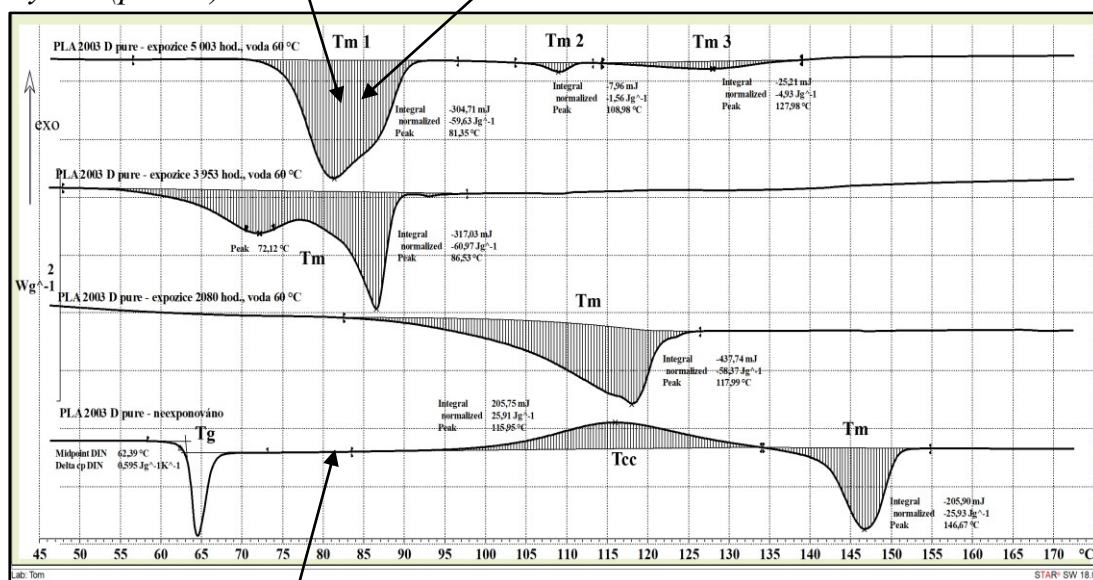
Obr. 43

Obr. 43: PLA 2003 D pure, exponovaný, semikrystalický polymer (prášek)

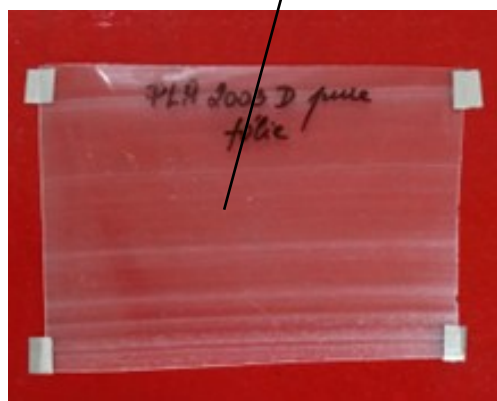


Obr. 45

Obr. 45: PLA 2003 D pure, 5003 hodin/ $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ / 285 x, exponovaný, semikrystalický polymer (prášek)



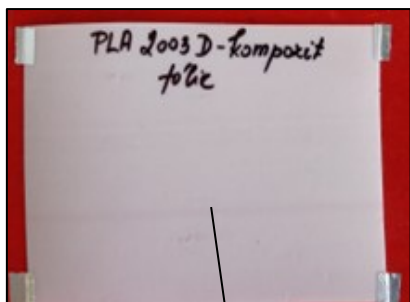
Obr.47: DSC analýza vzorku fólie a krystalického zbytku po hydrolytické degradaci



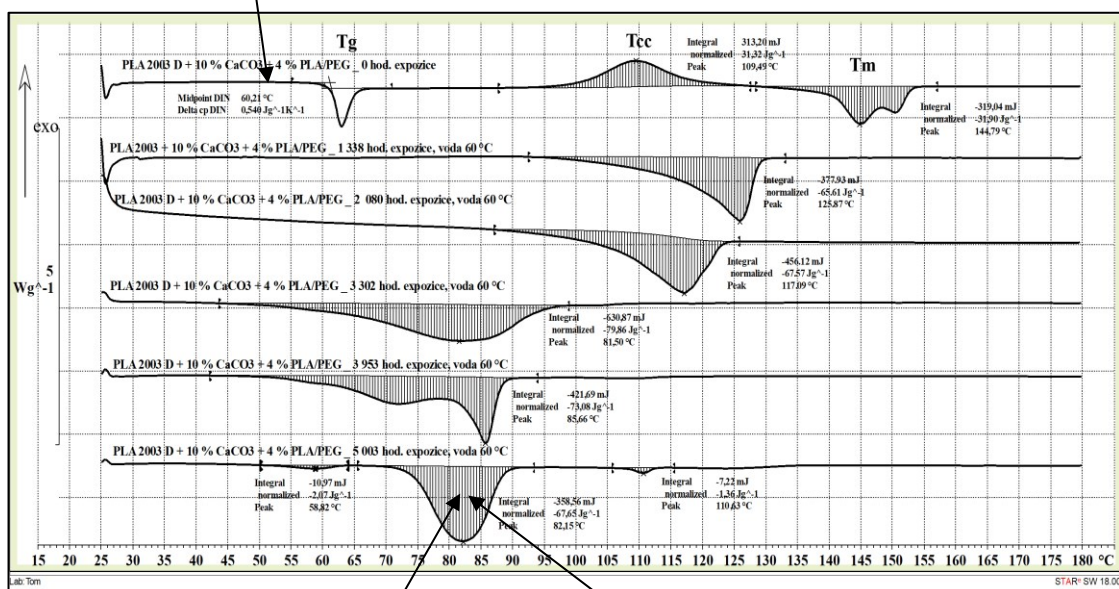
Obr. 41: PLA 2003 D pure, amorfní polymer – neexponovaná fólie

Expozice 5003 hod. ve vodě $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ – vzhled vzorků před a po hydrolytické degradaci a jejich fázové přeměny získané DSC analýzou.

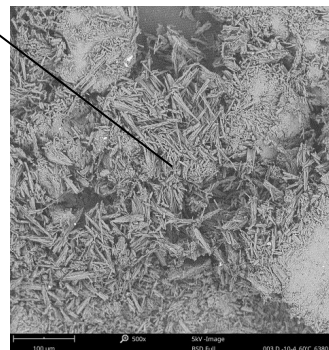
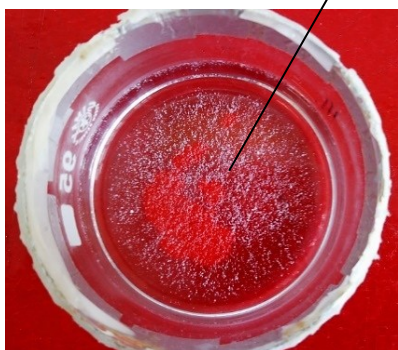
PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG



Obr. 41: PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG kompozit, amorfní polymer – nepxonovaná fólie



Obr. 48: DSC analýza vzorků fólie a krystalického zbytku po hydrolytické degradaci



Obr. 44 a 46: PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG, 5003 hodin/ 60 °C - po expozici, semikrystalický polymer (prášek)

4. ZÁVĚR DRUHÉ ČÁSTI

V této části studie byla zkoumána dlouhodobá hydrolytická degradace nového kompozitního polymerního materiálu s matricí sestávající z PLA, CaCO₃ jako plniva a změkčovadla na bázi polyesteru (PLA/PEG) během jejich abiotické degradace, která probíhala při teplotách 50 °C, 55 °C a 60 °C po dobu 5003 hodin (resp. 6380 hodin). Hydrolytická degradace je urychlována s rostoucí teplotou (50 °C < 55 °C < 60 °C). DSC analýza odhalila postupné narušování krystalické fáze. To je patrné z grafů, kde je možno sledovat rozšíření endotermických píků tání krystalické fáze polymeru a posun teploty tání k nižším hodnotám během hydrolytické degradace. Degradční proces ve vodním prostředí do značné míry závisí na morfologii a objemových podílech krystalických a amorfních oblastí. Během procesu docházelo k fragmentaci vzorků fólie na menší částice. Získané údaje z hydrolytické degradace PLA materiálu doplňují a rozšiřují poznatky o průběhu jeho kompostovatelnosti.

Kompostovatelné bioplasty, z nichž nejvýznamnější je PLA, jsou stále nedostatečně prozkoumány z hlediska jejich úplného rozkladu po skončení životnosti, a proto je důležité získat více poznatků z oblasti biologické rozložitelnosti, tedy experimentálně ověřit dobu do úplného zániku materiálu. Kompostovatelné bioplasty vyžadují vyhrazená kompostovací zařízení s vhodnými podmínkami, protože za jiných podmínek mají podstatně delší dobu rozkladu.

Tato práce přináší komplexní dlouhodobou studii popisující morfologické změny PLA během jeho degradace v abiotickém prostředí za různých teplot. Zároveň je zde sledován vliv přídavku plniva a plastifikátoru.

Výsledkem této studie jsou poznatky, které mají přispět k rozšíření znalostí o průběhu degradace PLA materiálu po skončení jeho životnosti.

CELKOVÉ ZÁVĚREČNÍ ZHODNOCENÍ

Tato práce jako celek je zaměřena na biopolymer PLA a věnovala se dvěma oblastem.

V první části se jednalo o zlepšení tvarové stability materiálu PLA 2003 D pure a nového kompozitu PLA + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG za vyšších teplot. To má praktické využití v používání tvarovaných výrobků, např. pro horké nápoje a potraviny a pro mikrovlnný ohřev potravin uložených v tvarovaných obalech.

Bylo prokázáno, že temperací čistého materiálu PLA a jeho kompozitu, lze dosáhnout zvýšeného obsahu krystalické fáze v polymeru a tím zlepšit tvarovou stálost (stabilitu) v oblasti vysoko nad T_g . To umožňuje rozšíření jeho potenciálu pro využití. Výrobky jsou tvarově stabilní i v oblasti kolem 100 °C.

V druhé části práce byla pozornost zaměřena na dlouhodobou hydrolytickou degradaci polymerního materiálu PLA 2003 D pure a jeho kompozitů při různých teplotách (50 °C, 55 °C a 60 °C). Důvodem bylo získat více informací z oblasti jeho biologické rozložitelnosti, tedy experimentálně ověřit dobu do úplného zániku materiálu v průběhu jeho rozkladu po skončení životnosti.

Proces hydrolytické degradace byl průběžně sledován po dobu 5003 hodin, až do úplného rozpadu výchozích vzorků fólií. Naměřené výsledky byly porovnávány s dostupnými údaji v literatuře a diskutovány. Po ukončení expozice a vysušení minimálních zbytků vzorků na dně skleněných nádobek byly na rastrovacím elektronovém mikroskopu SEM zaznamenány krystalické částice (potvrzeno DSC), které můžeme označit za mikroplasty.

Bylo přitom prokázáno, že rychlost degradace při hydrolýze čistých materiálů a kompozitů na bázi PLA závisí na řadě faktorů. Jedněmi z nich je mimo jiné jejich krystalinita, přítomnost plniv, změkčovadla, teplota vodního prostředí a rychlost difuze vody do polymeru. Na konci experimentu byla prokázána přítomnost mikroplastů.

Získané údaje z hydrolytické degradace PLA materiálu doplňují a rozšiřují poznatky o průběhu jeho kompostovatelnosti.

PŘÍNOS PRO VĚDU A PRAXI

Práce se zaměřuje na studium možností rozšíření aplikačního potenciálu biologicky rozložitelného polyesteru, polylaktidu (PLA), zejména na zvýšení tepelné stability a tvarové stálosti produktů z PLA za zvýšených teplot. Nedílnou částí práce je analýza degradačních procesů PLA v dlouhodobém měřítku, což přináší nový vhled do analýzy dopadů použití PLA materiálů na životní prostředí.

Předložená práce je přínosná pro vědu, protože rozšiřuje znalosti o morfologii krystalických a amorfních oblastí matrice PLA. Výzkum zlepšení tvarové stability PLA pomocí morfologické modifikace při temperaci a synergie mezi dvěma aditivními složkami (plnivo a změkčovadlo) za odpovídajících technologických podmínek přispívá k doplnění poznatků o průběhu studené krystalizace v tuhé fázi. Tento proces podporuje tvarovou stabilitu temperovaného polymerního kompozitu i při teplotách nad T_g materiálu. Významné jsou také poznatky o vlivu morfologie na bariérové vlastnosti fólií pro plyny a vodní páru.

Pro praxi jsou užitečné výsledky tvarové stability materiálu za vyšších teplot. PLA není přirozeně tvarově stabilní nad teplotou skelného přechodu (T_g). Teplotní podmínky při temperaci, které jsou podrobně diskutovány v práci, přinášejí důležité informace o technologických postupech pro průmyslové zpracování PLA. Tyto poznatky lze využít k přípravě tvarovaných výrobků určených pro uchovávání potravin s možností ohřevu v mikrovlnných troubách.

Uvedené výsledky propustnosti fólií pro plyny mají význam pro aplikace PLA jako obalového materiálu. Struktura polymeru zásadně ovlivňuje bariérové vlastnosti pro plyny a vodní páru. Zvýšená krystalinita u PLA výrazně snižuje permeabilitu, zejména pro plyn CO_2 , což je klíčová vlastnost pro obalové materiály.

Přínos výsledků pro vědu z druhé části práce, která se zabývá hydrolytickou degradací PLA, spočívá v rozšíření znalostí z oblasti biodegradace polymerů. Výzkum biodegradace PLA přispívá k hlubšímu porozumění procesů rozkladu polymerů v různých prostředích, jako je kompost, půda či vodní prostředí. Výsledky této práce významně rozšiřují poznatky o průběhu strukturních změn při degradaci PLA ve vodním prostředí v dlouhodobém časovém horizontu za různých teplot. Zároveň je zkoumána a diskutována tvorba mikroplastů.

Při studiu hydrolytické degradace PLA byly v širším měřítku využity analytické techniky DSC a TGA, které poskytují důležité poznatky o průběhu degradace materiálů.

PLA jako biologicky odbouratelný materiál nabízí praktická opatření pro kompostování. Poznatky z výsledků hydrolytické degradace mohou v praxi pomoci optimalizovat způsoby nakládání s tímto materiálem a snížit jeho dopad na životní prostředí. Přispějí také při reálném posuzování dopadů použití biologicky rozložitelných materiálů na životní prostředí.

Práce byla řešena v rámci projektů IGA/CPS. Výsledky z této práce byly zveřejněny ve dvou zahraničních časopisech. Jsou také součástí jednoho patentu a dvou užitných vzorů.

REFERENCE

- [1] Plastics - the Facts 2021. An analysis of European plastics production, demand and waste data. *Plastics Europe*, 2021.
- [2] Evropská strategie pro plasty v oběhovém hospodářství. *COM/2018/028 final*.
- [3] Brussels, 13.9.2017. *COM (2017) 479 final*. Investing in a smart, innovative and sustainable Industry. A renewed EU Industrial Policy Strategy.
- [4] Polylactic Acid. *A Practical Guide for the Processing, Manufacturing, and Applications of PLA*. A volume in *Plastics Design Library*, Book • Second Edition • 2019, ISBN: 978-0-12-814472-5.
- [5] Syed Ali Ashter, Introduction to Bioplastics Engineering, *Plastics Design Library*, William Andrew, 2016. Dostupné z: <https://books.google.cz/books>.
- [6] https://www.tp-plasty/images/dokumenty/SVA_CTP_Plasty_2019_04.
- [7] Narayanan, Niju, Roychoudhury, Pradip K., Srivastava, Aradhana. L (+) lactic acid fermentation and its product polymerization. *Electronic Journal of Biotechnology* 7.2 (2004): 167-178.
- [8] Blackburn, R.S., et al. *Biodegradable and sustainable fibres*. [s.l.]: [s.n.], 2005. 464 s. ISBN 1 85573 916 X.
- [9] Rudik, E., 2008: *Compostable Polymer Materiále*. 1.vyd. Elsevier, Oxford, 211 s., ISBN 978-0-08-045371-2.
- [10] L. Bouapao, H. Tsuji, K. Tashiro, J. Zhang, M. Hanesaka, Crystallization, spherulite growth, and structure of blends of crystalline and amorphous poly(lactide)s, *Polymer* 50.16 (2009) 4007–4017. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.06.040>.
- [11] Domb, Abraham J., Kost, Joseph, Wiseman, David M. *Handbook of Biodegradable Polymers*. Vol. 7. Amsterdam: [s.n.], 1997. ISBN 90-5702-153-6. Polyglycolide and polylactide, s. 3-21.

- [12] Steinbuchel, Alexander, Merchessault, Robert H. *Biopolymers for medical and pharmaceutical applications*. Vol. 1. [s.l.]: [s.n.], 2005. ISBN 978-3-527-311. Polylactides, s. 186-219.
- [13] Garlotta, D., 2001. *A literature review of poly(lactic acid)*. *J. Polym. Environ.* 9, 63-84.
- [14] S. Farah, D.G. Anderson, R. Langer, Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — *A comprehensive review*, *Adv Drug Deliv Rev* 107 (2016) 367–392. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.06.012>.
- [15] H. Balakrishnan, A. Hassan, M.U. Wahit, A.A. Yussuf, S.B.A. Razak, Novel toughened polylactic acid nanocomposite: Mechanical, thermal and morphological properties, *Mater Des* 31 (2010) 3289–3298. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.02.008>.
- [16] J.H. Lee, T.G. Park, H.S. Park, D.S. Lee, Y.K. Lee, S.C. Yoon, J.-D. Nam, Thermal and mechanical characteristics of poly(L-lactic acid) nanocomposite scaffold, *Biomaterials* 24 (2003) 2773–2778. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00080-2](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00080-2).
- [17] S. Ouchiar, G. Stoclet, C. Cabaret, E. Georges, A. Smith, C. Martias, A. Addad, V. Gloaguen, Comparison of the influence of talc and kaolinite as inorganic fillers on morphology, structure and thermomechanical properties of polylactide based composites, *Appl Clay Sci* 116–117 (2015) 231–240. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.03.020>.
- [18] C. Swaroop, M. Shukla, Nano-magnesium oxide reinforced polylactic acid biofilms for food packaging applications, *Int J Biol Macromol* 113 (2018) 729–736. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.02.156>.
- [19] Q. Ma, G. Georgiev, P. Cebe, Constraints in semicrystalline polymers: Using quasi-isothermal analysis to investigate the mechanisms of formation and loss of the rigid amorphous fraction, *Polymer* 52.20 (2011) 4562–4570. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.08.006>.
- [20] V. Nagarajan, A.K. Mohanty, M. Misra, Perspective on Polylactic Acid (PLA) based Sustainable Materials for Durable Applications: Focus on Toughness and Heat Resistance, *ACS Sustain Chem Eng* 4 (2016) 2899–2916. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00321>.

- [21] F. Yu, T. Liu, X. Zhao, X. Yu, A. Lu, J. Wang, Effects of talc on the mechanical and thermal properties of polylactide, *J Appl Polym Sci* 125 (2012). Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/app.36260>.
- [22] L. Wang, J. Qiu, E. Sakai, X. Wei, The relationship between microstructure and mechanical properties of carbon nanotubes/polylactic acid nanocomposites prepared by twin-screw extrusion, *Compos Part A Appl Sci Manuf* 89 (2016) 18–25. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.12.016>.
- [23] M.L. Iglesias-Montes, D.A. D'Amico, L.B. Malbos, I.T. Seoane, V.P. Cyras, L.B. Manfredi, Thermal Degradation Kinetics of Completely Biodegradable and Biobased PLA/PHB Blends, *Thermochim Acta* 725 (2023) 179530. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2023.179530>.
- [24] A.R. Kakroodi, Y. Kazemi, M. Nofar, C.B. Park, Tailoring poly(lactic acid) for packaging applications via the production of fully bio-based in situ microfibrillar composite films, *Chemical Engineering Journal* 308 (2017) 772–782. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.130>.
- [25] A. Awal, M. Rana, M. Sain, Thermorheological and mechanical properties of cellulose reinforced PLA bio-composites, *Mechanics of Materials* 80 (2015) 87–95. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2014.09.009>.
- [26] X. Liu, L. Yu, K. Dean, G. Toikka, S. Bateman, T. Nguyen, Q. Yuan, C. Filippou, Improving Melt Strength of Polylactic Acid, *International Polymer Processing* 28 (2013) 64–71. Dostupné z: <https://doi.org/10.3139/217.2667>.
- [27] G.J. Field, P. Micic, S.N. Bhattacharya, Melt strength and film bubble instability of LLDPE/LDPE blends, *Polym Int* 48 (1999) 461–466. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0126\(199906\)48:6<461: AID-PI169>3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0126(199906)48:6<461: AID-PI169>3.0.CO;2-7).
- [28] S. Moon, F. Jin, C. Lee, S. Tsutsumi, S. Hyon, Novel Carbon Nanotube/Poly(L-lactic acid) Nanocomposites; Their Modulus, Thermal Stability, and Electrical Conductivity, *Macromol Symp* 224 (2005) 287–296. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/masy.200550625>.

- [29] T.F. da Silva, F. Menezes, L.S. Montagna, A.P. Lemes, F.R. Passador, Preparation and characterization of antistatic packaging for electronic components based on poly(lactic acid)/carbon black composites, *J Appl Polym Sci* 136 (2019). Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/app.47273>.
- [30] D. Notta-Cuvier, J. Odent, R. Delille, M. Murariu, F. Lauro, J.M. Raquez, B. Bennani, P. Dubois, Tailoring polylactide (PLA) properties for automotive applications: Effect of addition of designed additives on main mechanical properties, *Polym Test* 36 (2014) 1–9. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2014.03.007>.
- [31] L. Wang, W. Ma, R.A. Gross, S.P. McCarthy, Reactive compatibilization of biodegradable blends of poly(lactic acid) and poly(ϵ -caprolactone), *Polym Degrad Stab* 59 (1998) 161–168. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(97\)00196-1](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(97)00196-1).
- [32] M. Broz, Structure and mechanical properties of poly(D,L-lactic acid)/poly(ϵ -caprolactone) blends, *Biomaterials* 24 (2003) 4181–4190. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00314-4](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00314-4).
- [33] J. Odent, J.-M. Raquez, E. Duquesne, P. Dubois, Random aliphatic copolyesters as new biodegradable impact modifiers for polylactide materials, *Eur Polym J* 48 (2012) 331–340. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2011.11.002>.
- [34] M.J. John, R.D. Anandjiwala, Recent developments in chemical modification and characterization of natural fiber-reinforced composites, *Polym Compos* 29 (2008) 187–207. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/pc.20461>.
- [35] Mr. Foruzanmehr, P.Y. Vuillaume, S. Elkoun, M. Robert, Physical and mechanical properties of PLA composites reinforced by TiO₂ grafted flax fibers, *Mater Des* 106 (2016) 295–304. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.05.103>.
- [36] B.-H. Lee, H.-S. Kim, S. Lee, H.-J. Kim, J.R. Dorgan, Bio-composites of kenaf fibers in polylactide: Role of improved interfacial adhesion in the carding process, *Compos Sci Technol* 69 (2009) 2573–2579. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2009.07.015>.

- [37] R. Kumar, M.K. Yakabu, R.D. Anandjiwala, Effect of montmorillonite clay on flax fabric reinforced poly lactic acid composites with amphiphilic additives, *Compos Part A Appl Sci Manuf* 41 (2010) 1620–1627. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.07.012>.
- [38] Wang, Y., Qi, R., Xiong, C., Huang, M., 2011. Effects of coupling agent and interfacial modifiers on mechanical properties of poly(lactic acid) and wood flour biocomposites. *Iran. Polym. J.* 20 (4), 281-294.
- [39] L.-T. Lim, R. Auras, M. Rubino, Processing technologies for poly(lactic acid), *Prog Polym Sci* 33 (2008) 820–852. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.05.004>.
- [40] Kuhnert, I., Sporer, Y., Brunig, H., Tran, N.H.A., Rudolph, N., 2017. Processing of poly(lactic acid). *Adv. Polym. Sci.* 282, 133.
- [41] E. Castro-Aguirre, F. Iñiguez-Franco, H. Samsudin, X. Fang, R. Auras, Poly(lactic acid)—Mass production, processing, industrial applications, and end of life, *Adv Drug Deliv Rev* 107 (2016) 333–366. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.03.010>.
- [42] H.-M. Ng, S.-T. Bee, C.T. Ratnam, L.T. Sin, Y.-Y. Phang, T.-T. Tee, A.R. Rahmat, Effectiveness of trimethylpropane trimethacrylate for the electron-beam-irradiation-induced cross-linking of polylactic acid, *Nucl Instrum Methods Phys Res B* 319 (2014) 62–70. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2013.10.027>.
- [43] P. Rytlewski, R. Malinowski, K. Moraczewski, M. Żenkiewicz, Influence of some crosslinking agents on thermal and mechanical properties of electron beam irradiated polylactide, *Radiation Physics and Chemistry* 79 (2010) 1052–1057. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2010.04.013>.
- [44] Směrnice evropského parlamentu a rady 94/62/ES ze dne 20. prosince 1994 o obalech a obalových odpadech.
- [45] Směrnice evropského parlamentu a rady 2000/53/ES ze dne 18. září 2000 o vozidlech s ukončenou životností.
- [46] *Úř. věst.* L 155, 12.6.2019.

- [47] M. Vert, S.M. Li, G. Spenlehauer, P. Guerin, Bioresorbability and biocompatibility of aliphatic polyesters, *J Mater Sci Mater Med* 3 (1992) 432–446. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/BF00701240>.
- [48] D. Puppi, F. Chiellini, A.M. Piras, E. Chiellini, Polymeric materials for bone and cartilage repair, *Prog Polym Sci* 35 (2010) 403–440. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.01.006>.
- [49] J.H. Gu, Y.J. Huang, A. Beekman, M. Goldenberg, Simplified preparation of low polydispersity, low molecular weight poly(D,L-lactic acid) by liquid/liquid phase separation for drug delivery systems with discussion of molecular weight characterization, *Polym Int* 59 (2010) 1571–1577. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/pi.2888>.
- [50] R. Bodmeier, K. H. Oh, and H. Chen, *International Journal of Pharmaceutics*, 51, p. 1, 1989.
- [51] A. Kumari, S. K. Yadav, and S. C. Yadav, Biodegradable polymeric nanoparticles based drug delivery systems. *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces*, 75, p. 1, 2010.
- [52] J. Lunt, Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers. *Polymer Degradation and Stability*, 59.1-3, 1998: p. 145-152.
- [53] K. Petersen, P. Væggemose Nielsen, G. Bertelsen, M. Lawther, M.B. Olsen, N.H. Nilsson, G. Mortensen, Potential of biobased materials for food packaging, *Trends Food Sci Technol* 10 (1999) 52–68. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0924-2244\(99\)00019-9](https://doi.org/10.1016/S0924-2244(99)00019-9).
- [54] R. Auras, B. Harte, S. Selke, An Overview of Polylactides as Packaging Materials, *Macromol Biosci* 4 (2004) 835–864. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/mabi.200400043>.
- [55] L. Avérous, Polylactic Acid: Synthesis, Properties and Applications, in: *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, Elsevier, 2008: pp. 433–450. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-045316-3.00021-1>.
- [56] V. Siracusa, P. Rocculi, S. Romani, M.D. Rosa, Biodegradable polymers for food packaging: a review, *Trends Food Sci Technol* 19 (2008) 634–643. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2008.07.003>.

- [57] G. Mensitieri, E. Di Maio, G.G. Buonocore, I. Nedi, M. Oliviero, L. Sansone, S. Iannace, Processing and shelf life issues of selected food packaging materials and structures from renewable resources, *Trends Food Sci Technol* 22 (2011) 72–80. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2010.10.001>.
- [58] P. Bordes, E. Pollet, and L. Averous, Nano-biocomposites: biodegradable polyester/nanoclay systems, *Progress in Polymer Science*, 34, p. 125, 2009.
- [59] L. Cabedo, J. L. Feijoo, M. P. Villanueva, J. M. Lagaron, and E. Gimenez, Optimization of biodegradable nanocomposites based on a PLA/PCL blends for food packaging applications, *Macromolecular Symposia*, 233, p. 191, 2006.
- [60] O. Avinc, and A. Khoddami, Overview of poly (lactic acid)(PLA) fibre: Part II: Wet processing; pretreatment, dyeing, clearing, finishing, and washing properties of poly (lactic acid) fibres, *Fibre Chemistry*, 42, p. 68, 2010.
- [61] Purac. Dostupné z: <http://www.purac.com>, 2010.
- [62] <http://www.c2c-centre.com/product/packing-paper/biofoam>.
- [63] S. Bourbigot, and G. Fontaine, Flame retardancy of polylactide: an overview, *Polymer Chemistry*, 1, p. 1413, 2010.
- [64] K. Fukushima, M. Murariu, G. Camino, and P. Dubois, Effect of expanded graphite/layered-silicate clay on thermal, mechanical and fire retardant properties of poly (lactic acid), *Polymer Degradation and Stability*, 95, p. 1063, 2010.
- [65] Y. N. Chang, R. E. Mueller, and E. L. Iannotti, Use of low MW polylactic acid and lactide to stimulate growth and yield of soybeans, *Plant Growth Regulation*, 19, p. 223, 1996.
- [66] J. Zhao, and R. M. Wilkins, Low molecular weight polylactic acid as a matrix for the delayed release of pesticides, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, p. 4076, 2005.

- [67] The Association of Plastic Recyclers, 2018. The APR Designs Guide for Plastics Recyclability - *PLA Packaging*. Dostupné z: www.plasticsrecycling.org.
- [68] European Bioplastics (2019), New market data 2019: Bioplastics industry shows dynamic growth – *European Bioplastics e.V. (european-bioplastics.org)*.
- [69] I. Dedieu, S. Peyron, N. Gontard, C. Aouf, The thermo-mechanical recyclability potential of biodegradable biopolyesters: Perspectives and limits for food packaging application, *Polym Test* 111 (2022) 107620. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2022.107620>.
- [70] P.B.S. Albuquerque, C.B. Malafaia, Perspectives on the production, structural characteristics and potential applications of bioplastics derived from polyhydroxyalkanoates, *Int J Biol Macromol* 107 (2018) 615–625. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.09.026>.
- [71] N. Singh, D. Hui, R. Singh, I.P.S. Ahuja, L. Feo, F. Fraternali, Recycling of plastic solid waste: A state of art review and future applications, *Compos B Eng* 115 (2017) 409–422. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.09.013>.
- [72] L. Shen, E. Worrell, M.K. Patel, Open-loop recycling: A LCA case study of PET bottle-to-fibre recycling, *Resour Conserv Recycl* 55 (2010) 34–52. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2010.06.014>.
- [73] D. Maga, M. Hiebel, N. Thonemann, Life cycle assessment of recycling options for polylactic acid, *Resour Conserv Recycl* 149 (2019) 86–96. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.05.018>.
- [74] V. Piemonte, S. Sabatini, F. Gironi, Chemical Recycling of PLA: A Great Opportunity Towards the Sustainable Development?, *J Polym Environ* 21 (2013) 640–647. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10924-013-0608-9>.
- [75] F.M. Lamberti, L.A. Román-Ramírez, J. Wood, Recycling of Bioplastics: Routes and Benefits, *J Polym Environ* 28 (2020) 2551–2571. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01795-8>.
- [76] I. Pillin, N. Montrelay, A. Bourmaud, Y. Grohens, Effect of thermo-mechanical cycles on the physico-chemical properties of poly(lactic acid),

- Polym Degrad Stab* 93 (2008) 321–328. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.12.005>.
- [77] E. Feghali, L. Tauk, P. Ortiz, K. Vanbroekhoven, W. Eevers, Catalytic chemical recycling of biodegradable polyesters, *Polym Degrad Stab* 179 (2020) 109241. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109241>.
- [78] P. McKeown, M.D. Jones, The Chemical Recycling of PLA: *A Review*, *Sustainable Chemistry* 1 (2020) 1–22. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/suschem1010001>.
- [79] H. Ariffin, H. Nishida, M.A. Hassan, Y. Shirai, Chemical recycling of polyhydroxyalkanoates as a method towards sustainable development, *Biotechnol J* 5 (2010) 484–492. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/biot.200900293>.
- [80] G.W. Coates, Y.D.Y.L. Getzler, Chemical recycling to monomer for an ideal, circular polymer economy, *Nat Rev Mater* 5 (2020) 501–516. Dostupné z: <https://doi.org/10.1038/s41578-020-0190-4>.
- [81] A.L. Merchan, T. Fischöder, J. Hee, M.S. Lehnertz, O. Osterthun, S. Pielsticker, J. Schleier, T. Tiso, L.M. Blank, J. Klankermayer, R. Kneer, P. Quicker, G. Walther, R. Palkovits, Chemical recycling of bioplastics: technical opportunities to preserve chemical functionality as path towards a circular economy, *Green Chemistry* 24 (2022) 9428–9449. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/D2GC02244C>.
- [82] G. Fredi, A. Dorigato, Recycling of bioplastic waste: *A review*, *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research* 4 (2021) 159–177. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2021.06.006>.
- [83] K. Hirao, Y. Nakatsuchi, H. Ohara, Alcoholysis of Poly(L-lactic acid) under microwave irradiation, *Polym Degrad Stab* 95 (2010) 925–928. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.03.027>.
- [84] M. Dusselier, P. Van Wouwe, A. Dewaele, E. Makshina, B.F. Sels, Lactic acid as a platform chemical in the biobased economy: the role of chemocatalysis, *Energy Environ Sci* 6 (2013) 1415. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/c3ee00069a>.

- [85] F. Iñiguez-Franco, R. Auras, J. Ahmed, S. Selke, M. Rubino, K. Dolan, H. Soto-Valdez, Control of hydrolytic degradation of Poly(lactic acid) by incorporation of chain extender: From bulk to surface erosion, *Polym Test* 67 (2018) 190–196. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.02.028>.
- [86] S.J. de Jong, E.R. Arias, D.T.S. Rijkers, C.F. van Nostrum, J.J. Kettenes-van den Bosch, W.E. Hennink, New insights into the hydrolytic degradation of poly(lactic acid): participation of the alcohol terminus, *Polymer (Guildf)* 42 (2001) 2795–2802. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00646-7](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00646-7).
- [87] M.A. Elsayy, K.-H. Kim, J.-W. Park, A. Deep, Hydrolytic degradation of polylactic acid (PLA) and its composites, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 79 (2017) 1346–1352. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.143>.
- [88] T. Kijchavengkul, R. Auras, Compostability of polymers, *Polym Int* 57 (2008) 793–804. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/pi.2420>.
- [89] W. Pattanasuttichonlakul, N. Sombatsompop, B. Prapagdee, Accelerating biodegradation of PLA using microbial consortium from dairy wastewater sludge combined with PLA-degrading bacterium, *Int Biodeterior & Biodegradation* 132 (2018) 74–83. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2018.05.014>.
- [90] F. Carrasco, P. Pagès, J. Gámez-Pérez, O.O. Santana, M.L. Maspocho, Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties, *Polym Degrad Stab* 95 (2010) 116–125. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.11.045>.
- [91] B. Brüster, F. Addiego, F. Hassouna, D. Ruch, J.-M. Raquez, P. Dubois, Thermo-mechanical degradation of plasticized poly(lactide) after multiple reprocessing to simulate recycling: Multi-scale analysis and underlying mechanisms, *Polym Degrad Stab* 131 (2016) 132–144. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.07.017>.
- [92] L. Alaerts, M. Augustinus, K. Van Acker, Impact of Bio-Based Plastics on Current Recycling of Plastics, *Sustainability* 10 (2018) 1487. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/su10051487>.

- [93] X. Liu, M. Dever, N. Fair, R.S. Benson, Thermal and mechanical properties of poly(lactic Acid) and poly(ethylene/butylene Succinate) blends, *J Environ Polym Degrad* 5 (1997) 225–235. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/BF02763666>.
- [94] R.A. Franco, A. Sadiasa, H.S. Seo, B.-T. Lee, Biphasic calcium phosphate loading on polycaprolactone/poly(lacto- *co* -glycolic acid) membranes for improved tensile strength, in vitro biocompatibility, and in vivo tissue regeneration, *J Biomater Appl* 28 (2014) 1164–1179. Dostupné z: <https://doi.org/10.1177/0885328213500544>.
- [95] A., K.M., Detzel, Life Cycle Assessment of PLA A Comparison of Food Packaging Made From NatureWorks ® PLA and Alternative Materials., *Institut für Energie-und Umweltforschung* (2006).
- [96] A. Morão, F. de Bie, Life Cycle Impact Assessment of Polylactic Acid (PLA) Produced from Sugarcane in Thailand, *J Polym Environ* 27 (2019) 2523–2539. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10924-019-01525-9>.
- [97] E.T.H. Vink, S. Davies, Life Cycle Inventory and Impact Assessment Data for 2014 Ingeo™ Polylactide Production, *Industrial Biotechnology* 11 (2015) 167–180. Dostupné z: <https://doi.org/10.1089/ind.2015.0003>.
- [98] F. Sariatli, Linear Economy Versus Circular Economy: A Comparative and Analyzer Study for Optimization of Economy for Sustainability, *Visegrad Journal on Bioeconomy and Sustainable Development* 6 (2017) 31–34. Dostupné z: <https://doi.org/10.1515/vjbsd-2017-0005>.
- [99] M. a M.C.NCIBI. SILLANPÄÄ, *The Circular Economy: Case Studies about the Transition from the Linear Economy.*, Department of Green Chemistry LUT University, Finland: Elsevier, 2019. ISBN 978-0-12-815267-6.
- [100] C. Karuppalah, N. Vasiljevic, Z. Chen, Circular Economy of Polymers - Electrochemical Recycling and Upcycling, *Electrochem Soc Interface* 30 (2021) 55–58. Dostupné z: <https://doi.org/10.1149/2.F08213F>.
- [101] ČSN EN 16760 (659806) *Produkty z biologického materiálu - Posuzování životního cyklu*. Praha: Český normalizační institut, 2016. Třídící znak 659806.

- [102] Farah, S., Anderson, D.G., Langer, R., 2016. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — a comprehensive review. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 107, 367–392. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.06.012>.
- [103] A.S. Mathuriya, J. V. Yakhmi, Polyhydroxyalkanoates: Biodegradable Plastics and Their Applications, in: *Handbook of Ecomaterials*, Springer International Publishing, Cham, 2017: pp. 1–29. Dostupné z: https://doi.org/10.1007/978-3-319-48281-1_84-1.
- [104] MARSH, Kenneth and Betty BUGUSU. Food Packaging—Roles, Materials, and Environmental Issues. *Journal of Food Science*. 2007, 72(3), R39–R55. ISSN 0022-1147.
- [105] LEONG, Teen Wei and Assc. Prof. Dr. Rashad YAZDANIFARD. Edible Food Packaging as an Eco-friendly Technology using Green Marketing Strategy. *Global Journal of Commerce & Management Perspective*. 2013, 2, 12–15.
- [106] <https://cs.wikipedia.org/wiki/SWOT>– Wikipedie.
- [107] <https://www.vlastnicesta.cz/metody/swot-analyza/>.
- [108] F.R.P. and G.Titomanlio. De Santis, Nucleation and crystallization kinetics of poly (lactic acid), *Thermochimica Acta* 522.1-2 (2011): 128-134.
- [109] J. Cisar, P. Drohsler, M. Pummerova, V. Sedlarik, D. Skoda, Composite based on PLA with improved shape stability under high-temperature conditions, *Polymer* 276 (2023) 125943. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2023.125943>.
- [110] L. Aliotta, P. Cinelli, M.B. Coltelli, A. Lazzeri, Rigid filler toughening in PLA-Calcium Carbonate composites: Effect of particle surface treatment and matrix plasticization, *Eur Polym J* 113 (2019) 78–88. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.12.042>.
- [111] B. Andričić, T. Kovačić, S. Perinović, A. Grgić, Thermal Properties of Poly(L-lactide)/Calcium Carbonate Nanocomposites, *Macromol Symp* 263 (2008) 96–101. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/masy.200850312>.
- [112] W.M. Aframehr, B. Molki, P. Heidarian, T. Behzad, M. Sadeghi, R. Bagheri, Effect of calcium carbonate nanoparticles on barrier properties

and biodegradability of polylactic acid, *Fibers and Polymers* 18 (2017) 2041–2048. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s12221-017-6853-0>.

- [113] Z. Asadi, A. Javadi, F. Mohammadzadeh, K. Alavi, Investigation on the role of nanoclay and nano calcium carbonate on morphology, rheology, crystallinity and mechanical properties of binary and ternary nanocomposites based on PLA, *International Journal of Polymer Analysis and Characterization* 26 (2021) 1–16. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/1023666X.2020.1836459>.
- [114] H. Kim, B.H. Park, J.H. Choi, J. Yoon, Mechanical properties and thermal stability of poly(L-lactide)/calcium carbonate composites, *J Appl Polym Sci* 109 (2008) 3087–3092. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/app.28229>.
- [115] D. Li, Y. Jiang, S. Lv, X. Liu, J. Gu, Q. Chen, Y. Zhang, Preparation of plasticized poly (lactic acid) and its influence on the properties of composite materials, *PLoS One* 13 (2018) e0193520. Dostupné z: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0193520>.
- [116] R. Avolio, R. Castaldo, M. Avella, M. Cocca, G. Gentile, S. Fiori, M.E. Errico, PLA-based plasticized nanocomposites: Effect of polymer/plasticizer/filler interactions on the time evolution of properties, *Compos B Eng* 152 (2018) 267–274. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.07.011>.
- [117] X. Shi, G. Zhang, T. Phuong, A. Lazzeri, Synergistic Effects of Nucleating Agents and Plasticizers on the Crystallization Behavior of Poly(lactic acid), *Molecules* 20 (2015) 1579–1593. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/molecules20011579>.
- [118] A. Chaos, A. Sangroniz, J. Fernández, J. del Río, M. Iriarte, J.R. Sarasua, A. Etxeberria, Plasticization of poly(lactide) with poly(ethylene glycol): Low weight plasticizer vs triblock copolymers. Effect on free volume and barrier properties, *J Appl Polym Sci* 137 (2020). Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/app.48868>.
- [119] J. Muller, A. Jiménez, C. González-Martínez, A. Chiralt, Influence of plasticizers on thermal properties and crystallization behaviour of poly(lactic acid) films obtained by compression moulding, *Polym Int* 65 (2016) 970–978. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/pi.5142>.

- [120] F. Nedaipour, H. Bagheri, S. Mohammadi, Polylactic acid-polyethylene glycol-hydroxyapatite composite an efficient composition for interference screws, *Nanocomposites* 6 (2020) 99–110. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/20550324.2020.1794688>.
- [121] M. Cvek, U.C. Paul, J. Zia, G. Mancini, V. Sedlarik, A. Athanassiou, Biodegradable Films of PLA/PPC and Curcumin as Packaging Materials and Smart Indicators of Food Spoilage, *ACS Appl Mater Interfaces* 14 (2022) 14654–14667. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acsami.2c02181>.
- [122] A. Södergård, M. Stolt, Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition, *Prog Polym Sci* 27 (2002) 1123–1163. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(02\)00012-6](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(02)00012-6).
- [123] ISO 527-1: 2019. *Plastics - Determination of Tensile Properties - Part 1: General Principles*, ISO/TC 61/SC 2 *Mechanical behavior*. Geneva: International Organization for Standardization, 2019. ICS: 83.080.01.
- [124] ISO 6721-4:2019. *Plastics - determination of dynamic mechanical properties - Part 4: Tensile vibration - non-resonance method*, ISO/TC 61/SC 5. Geneva: International Organization for Standardization, 2019. ICS: 83.080.01.
- [125] ISO 15105-1:2007. *Plastics – film and sheeting – determination of gas-transmission rate – Part 1: differential-pressure methods*, ISO/TC 61/SC 11. Geneva: International Organization for Standardization, 2007. ICS: 83.140.10.
- [126] BS 3177:1959 *Method for determining the permeability to water vapor of flexible sheet material used for packaging*, BSI PAI/ 11 (1959) 18.
- [127] Y. V. Kissin, Molecular weight distributions of linear polymers: Detailed analysis from GPC data, *J Polym Sci A Polym Chem* 33 (1995) 227–237. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/pola.1995.080330205>.
- [128] J. Gamez-Perez, L. Nascimento, J.J. Bou, E. Franco-Urquiza, O.O. Santana, F. Carrasco, M. Ll. Maspoch, Influence of crystallinity on the fracture toughness of poly(lactic acid)/montmorillonite nanocomposites prepared by twin-screw extrusion, *J Appl Polym Sci* 120 (2011) 896–905. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/app.33191>.

- [129] M. et al. Behzadnasab, Effects of processing conditions on mechanical properties of PLA printed parts., *Rapid Prototyping Journal* 26.2 (2020): 381-389.
- [130] F.-D. Kopinke, M. Remmler, K. Mackenzie, M. Möder, O. Wachsen, Thermal decomposition of biodegradable polyesters—II. Poly(lactic acid), *Polym Degrad Stab* 53 (1996) 329–342. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(96\)00102-4](https://doi.org/10.1016/0141-3910(96)00102-4).
- [131] F. Carrasco, P. Pagès, J. Gámez-Pérez, O.O. Santana, M.L. Maspocho, Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties, *Polym Degrad Stab* 95 (2010) 116–125. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.11.045>.
- [132] V.S.G. Silverajah, N.A. Ibrahim, W.M.Z.W. Yunus, H.A. Hassan, C.B. Woei, A Comparative Study on the Mechanical, Thermal and Morphological Characterization of Poly(lactic acid)/Epoxidized Palm Oil Blend, *Int J Mol Sci* 13 (2012) 5878–5898. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/ijms13055878>.
- [133] S. Teixeira, K.M. Eblagon, F. Miranda, M.F. R. Pereira, J.L. Figueiredo, Towards Controlled Degradation of Poly(lactic) Acid in Technical Applications, *C (Basel)* 7.2 (2021) 42. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/c7020042>.
- [134] Y. Fan, H. Nishida, Y. Shirai, T. Endo, Thermal stability of poly (L-lactide): influence of end protection by acetyl group, *Polym Degrad Stab* 84 (2004) 143–149. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2003.10.004>.
- [135] H. Kang, Y. Li, M. Gong, Y. Guo, Z. Guo, Q. Fang, X. Li, An environmentally sustainable plasticizer toughened polylactide, *RSC Adv* 8 (2018) 11643–11651. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/C7RA13448G>.
- [136] J.R. Sarasua, A.L. Arraiza, P. Balerdi, I. Maiza, Crystallinity and mechanical properties of optically pure polylactides and their blends, *Polym Eng Sci* 45 (2005) 745–753. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/pen.20331>.

- [137] B.M., C.C.C. and T.H. Mekonnen. Trinh, Facile fabrication of thermoplastic starch/poly (lactic acid) multilayer films with superior gas and moisture barrier properties., *Polymer* 223 (2021): 123679.
- [138] N.S.C. and S. Petthai. Petchwattana, Influence of talc particle size and content on crystallization behavior, mechanical properties and morphology of poly (lactic acid)., *Polymer Bulletin* 71 (2014): 1947-1959.
- [139] X. Liu, T. Wang, L.C. Chow, M. Yang, J.W. Mitchell, Effects of Inorganic Fillers on the Thermal and Mechanical Properties of Poly(lactic acid), *Int J Polym Sci* 2014 (2014) 1–8. Dostupné z: <https://doi.org/10.1155/2014/827028>.
- [140] J. Yang, C. Wang, K. Shao, G. Ding, Y. Tao, J. Zhu, Morphologies, mechanical properties and thermal stability of poly(lactic acid) toughened by precipitated barium sulfate, *Russian Journal of Physical Chemistry A* 89 (2015) 2092–2096. Dostupné z: <https://doi.org/10.1134/S0036024415110242>.
- [141] P. Klonos, Z. Terzopoulou, S. Koutsoumpis, S. Zidropoulos, S. Kriptomou, G.Z. Papageorgiou, D.N. Bikiaris, A. Kyritsis, P. Pissis, Rigid amorphous fraction and segmental dynamics in nanocomposites based on poly(L–lactic acid) and nano-inclusions of 1–3D geometry studied by thermal and dielectric techniques, *Eur Polym J* 82 (2016) 16–34. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.07.002>.
- [142] Z. Terzopoulou, P.A. Klonos, A. Kyritsis, A. Tziolas, A. Avgeropoulos, G.Z. Papageorgiou, D.N. Bikiaris, Interfacial interactions, crystallization and molecular mobility in nanocomposites of Poly(lactic acid) filled with new hybrid inclusions based on graphene oxide and silica nanoparticles, *Polymer* 166 (2019) 1–12. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.01.041>.
- [143] D. Li, Y. Jiang, S. Lv, X. Liu, J. Gu, Q. Chen, Y. Zhang, Preparation of plasticized poly (lactic acid) and its influence on the properties of composite materials, *PLoS One* 13 (2018) e0193520. Dostupné z: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0193520>.
- [144] A. Guinault, C. Sollogoub, V. Ducruet, S. Domenek, Impact of crystallinity of poly(lactide) on helium and oxygen barrier properties, *Eur*

Polym J 48 (2012) 779–788. Dostupné z:
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2012.01.014>.

- [145] A. Wurm, M. Ismail, B. Kretzschmar, D. Pospiech, C. Schick, Retarded Crystallization in Polyamide/Layered Silicates Nanocomposites caused by an Immobilized Interphase, *Macromolecules* 43 (2010) 1480–1487. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ma902175r>.
- [146] A. Guinault, C. Sollogoub, V. Ducruet, S. Domenek, Impact of crystallinity of poly(lactide) on helium and oxygen barrier properties, *Eur Polym J* 48 (2012) 779–788. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2012.01.014>.
- [147] J. Leng, P. Szymoniak, N.-J. Kang, D.-Y. Wang, A. Wurm, C. Schick, A. Schönhals, Influence of interfaces on the crystallization behavior and the rigid amorphous phase of poly(l-lactide)-based nanocomposites with different layered doubled hydroxides as nanofiller, *Polymer* 184 (2019) 121929. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.121929>.
- [148] B.M. Trinh, C.C. Chang, T.H. Mekonnen, Facile fabrication of thermoplastic starch/poly (lactic acid) multilayer films with superior gas and moisture barrier properties, *Polymer* 223 (2021) 123679. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.123679>.
- [149] V. Thirtha, R. Lehman, T. Nosker, Morphological effects on glass transition behavior in selected immiscible blends of amorphous and semicrystalline polymers, *Polymer* 47 (2006) 5392–5401. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.05.014>.
- [150] R. Picciochi, Y. Wang, N.M. Alves, J.F. Mano, Glass transition of semi-crystalline PLLA with different morphologies as studied by dynamic mechanical analysis, *Colloid Polym Sci* 285 (2007) 575–580. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s00396-006-1590-8>.
- [151] M. Cristea, D. Ionita, M.M. Iftime, Dynamic Mechanical Analysis Investigations of PLA-Based Renewable Materials: How Are They Useful?, *Materials* 13 (2020) 5302. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/ma13225302>.
- [152] C.B.B. Luna, D.D. Siqueira, E.M. Araújo, R.M.R. Wellen, Annealing efficacy on PLA. Insights on mechanical, thermomechanical and

- crystallinity characters, *MOMENTO* (2021) 1–17. Dostupné z: <https://doi.org/10.15446/mo.n62.89099>.
- [153] W.T.Y.B. P. Srihanam, Phase morphology, mechanical, and thermal Properties of calcium carbonate-reinforced poly(L-lactide)-b-poly(ethylene glycol)-b-poly(L-lactide) bioplastics, *Polymers* 301 (2023) 1–15.
- [154] V. Kumar, A. Dev, A.P. Gupta, Studies of poly(lactic acid) based calcium carbonate nanocomposites, *Compos B Eng* 56 (2014) 184–188. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.08.021>.
- [155] C. Maes, M. te Molder, W. Luyten, G. Herremans, N. Winckelmans, R. Peeters, R. Carleer, M. Buntinx, Determination of the nitrogen gas transmission rate (N₂GTR) of ethylene vinyl alcohol copolymer, using a newly developed permeation measurement system, *Polym Test* 93 (2021) 106979. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106979>.
- [156] V. Siracusa, Food Packaging Permeability Behaviour: *A Report*, *Int J Polym Sci* 2012 (2012) 1–11. Dostupné z: <https://doi.org/10.1155/2012/302029>.
- [157] W.M. Aframehr, B. Molki, P. Heidarian, T. Behzad, M. Sadeghi, R. Bagheri, Effect of calcium carbonate nanoparticles on barrier properties and biodegradability of polylactic acid, *Fibers and Polymers* 18 (2017) 2041–2048. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s12221-017-6853-0>.
- [158] J.M.G. Cowie, S. Harris, J.L. Gómez Ribelles, J.M. Meseguer, F. Romero, C. Torregrosa, Glass Transition and Structural Relaxation in Polystyrene/Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) Miscible Blends, *Macromolecules* 32 (1999) 4430–4438. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ma971531j>.
- [159] U. Sonchaeng, F. Iñiguez-Franco, R. Auras, S. Selke, M. Rubino, L.-T. Lim, Poly(lactic acid) mass transfer properties, *Prog Polym Sci* 86 (2018) 85–121. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.06.008>.
- [160] S. Marano, E. Laudadio, C. Minnelli, P. Stipa, Tailoring the Barrier Properties of PLA: A State-of-the-Art Review for Food Packaging Applications, *Polymers (Basel)* 14 (2022) 1626. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/polym14081626>.

- [161] K. Janczak, G.B. Dąbrowska, A. Raszewska-Kaczor, D. Kaczor, K. Hryniewicz, A. Richert, Biodegradation of the plastics PLA and PET in cultivated soil with the participation of microorganisms and plants, *Int Biodeterior Biodegradation* 155 (2020) 105087. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2020.105087>.
- [162] J.-W. Rhim, S.-I. Hong, C.-S. Ha, Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films, *LWT - Food Science and Technology* 42 (2009) 612–617. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2008.02.015>.
- [163] N. Delpouve, G. Stoclet, A. Saiter, E. Dargent, S. Marais, Water Barrier Properties in Biaxially Drawn Poly(lactic acid) Films, *J Phys Chem B* 116 (2012) 4615–4625. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/jp211670g>.
- [164] E.A.J. Al-Mulla, W.Md.Z.W. Yunus, N.A.B. Ibrahim, M.Z.Ab. Rahman, Properties of epoxidized palm oil plasticized polylactic acid, *J Mater Sci* 45 (2010) 1942–1946. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10853-009-4185-1>.
- [165] M. Drieskens, R. Peeters, J. Mullens, D. Franco, P.J. Lemstra, D.G. Hristova-Bogaerds, Structure versus properties relationship of poly(lactic acid). I. Effect of crystallinity on barrier properties, *J Polym Sci B Polym Phys* 47 (2009) 2247–2258. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/polb.21822>.
- [166] J. Trifol, D. Plackett, P. Szabo, A.E. Daugaard, M. Giacinti Baschetti, Effect of Crystallinity on Water Vapor Sorption, Diffusion, and Permeation of PLA-Based Nanocomposites, *ACS Omega* 5 (2020) 15362–15369. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01468>.
- [167] S. Wang, Q. Shen, C. Guo, H. Guo, Comparative Study on Water Vapour Resistance of Poly(lactic acid) Films Prepared by Blending, Filling and Surface Deposit, *Membranes (Basel)* 11 (2021) 915. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/membranes11120915>.
- [168] M. Cocca, M.L. Di Lorenzo, M. Malinconico, V. Frezza, Influence of crystal polymorphism on mechanical and barrier properties of poly(l-lactic acid), *Eur Polym J* 47 (2011) 1073–1080. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2011.02.009>.

- [169] J.R. Rocca-Smith, N. Chau, D. Champion, C.-H. Brachais, E. Marcuzzo, A. Sensidoni, F. Piasente, T. Karbowski, F. Debeaufort, Effect of the state of water and relative humidity on ageing of PLA films, *Food Chem* 236 (2017) 109–119. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.02.113>.
- [170] T. et al. Kawai, Crystallization and melting behavior of poly (L-lactic acid)., *Macromolecules* 40.26 (2007): 9463-9469.
- [171] L. Dobircau, N. Delpouve, R. Herbinet, S. Domenek, L. Le Pluart, L. Delbreilh, V. Ducruet, E. Dargent, Molecular mobility and physical ageing of plasticized poly(lactide), *Polym Eng Sci* 55 (2015) 858–865. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/pen.23952>.
- [172] B. Patanair, A. Saiter-Fourcin, S. Thomas, M.G. Thomas, P. Parathukkamparambil Pundarikashan, K. Gopalan Nair, V.K. Kumar, H.J. Maria, N. Delpouve, Promoting Interfacial Interactions with the Addition of Lignin in Poly(Lactic Acid) Hybrid Nanocomposites, *Polymers* (Basel) 13 (2021) 272. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/polym13020272>.
- [173] T. Kawai, N. Rahman, G. Matsuba, K. Nishida, T. Kanaya, M. Nakano, H. Okamoto, J. Kawada, A. Usuki, N. Honma, K. Nakajima, M. Matsuda, Crystallization and Melting Behavior of Poly (L-lactic Acid), *Macromolecules* 40 (2007) 9463–9469. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ma070082c>.
- [174] S. Saeidlou, M.A. Huneault, H. Li, C.B. Park, Poly(lactic acid) crystallization, *Prog Polym Sci* 37 (2012) 1657–1677. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.07.005>.
- [175] J.J. Andrew, H.N. Dhakal, Sustainable biobased composites for advanced applications: recent trends and future opportunities – A critical review, *Composites Part C: Open Access* 7 (2022) 100220. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jcomc.2021.100220>.
- [176] A.M. Ali, The impact of the thermal annealing conditions on the structural properties of polylactic acid fibers, *Microsc Res Tech* 85 (2022) 875–881. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/jemt.23956>.
- [177] R. Auras, B. Harte, S. Selke, Effect of water on the oxygen barrier properties of poly(ethylene terephthalate) and polylactide films, *J Appl*

Polym Sci 92 (2004) 1790–1803. Dostupné z:
<https://doi.org/10.1002/app.20148>.

- [178] J. et al. Zhang, Disorder-to-order phase transition and multiple melting behavior of poly (L-lactide) investigated by simultaneous measurements of WAXD and DSC., *Macromolecules* 41.4 (2008): 1352-1357.
- [179] K. Wasanasuk, K. Tashiro, Crystal structure and disorder in Poly(l-lactic acid) δ form (α' form) and the phase transition mechanism to the ordered α form, *Polymer* (Guildf) 52 (2011) 6097–6109. Dostupné z:
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.10.046>.
- [180] I. Pillin, N. Montrelay, A. Bourmaud, Y. Grohens, Effect of thermo-mechanical cycles on the physico-chemical properties of poly(lactic acid), *Polym Degrad Stab* 93 (2008) 321–328.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.12.005>.
- [181] K.I. Ku Marsilla, C.J.R. Verbeek, Crystallization of itaconic anhydride grafted poly(lactic acid) during annealing, *J Appl Polym Sci* 134 (2017). Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/app.44614>.
- [182] D. Nie, X. Yin, Z. Cai, J. Wang, Effect of Crystallization on Shape Memory Effect of Poly(lactic Acid), *Polymers* (Basel) 14 (2022) 1569. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/polym14081569>.
- [183] M.P. Balaguer, C. Aliaga, C. Fito, M. Hortal, Compostability assessment of nano-reinforced poly(lactic acid) films, *Waste Management* 48 (2016) 143–155. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.10.030>.
- [184] F. Ruggero, S. Belardi, E. Carretti, T. Lotti, C. Lubello, R. Gori, Rigid and film bioplastics degradation under suboptimal composting conditions: A kinetic study, *Waste Management & Research: The Journal for a Sustainable Circular Economy* 40 (2022) 1311–1321. Dostupné z: <https://doi.org/10.1177/0734242X211063731>.
- [185] D. Briassoulis, A. Pikasi, M. Hiskakis, Organic recycling of post-consumer /industrial bio-based plastics through industrial aerobic composting and anaerobic digestion - Techno-economic sustainability criteria and indicators, *Polym Degrad Stab* 190 (2021) 109642. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109642>.

- [186] T.A. Hottle, M.L. Agüero, M.M. Bilec, A.E. Landis, Alkaline Amendment for the Enhancement of Compost Degradation for Polylactic Acid Biopolymer Products, *Compost Sci Util* 24 (2016) 159–173. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/1065657X.2015.1102664>.
- [187] G. Kale, R. Auras, S.P. Singh, R. Narayan, Biodegradability of polylactide bottles in real and simulated composting conditions, *Polym Test* 26 (2007) 1049–1061. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2007.07.006>.
- [188] A. Guzman-Sielicka, H. Janik, P. Sielicki, Proposal of New Starch-Blends Composition Quickly Degradable in Marine Environment, *J Polym Environ* 21 (2013) 802–806. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10924-012-0558-7>.
- [189] E. Olewnik-Kruszkowska, Influence of the type of buffer solution on thermal and structural properties of polylactide-based composites, *Polym Degrad Stab* 129 (2016) 87–95. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.04.009>.
- [190] R. Donate, M. Monzón, M.E. Alemán-Domínguez, F. Rodríguez-Esparragón, Effects of ceramic additives and bioactive coatings on the degradation of polylactic acid-based bone scaffolds under hydrolytic conditions, *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 111 (2023) 429–441. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/jbm.b.35162>.
- [191] P. Stloukal, M. Koutny, V. Sedlarik, P. Kucharczyk, Biodegradation of high molecular weight polylactic acid, in: *AIP Conf. Proc.*, Vol. 1459, No. 1 American Institute of Physics, 2012. Dostupné z: <https://doi.org/10.1063/1.4738385>.
- [192] N.A. Rosli, M. Karamanlioglu, H. Kargarzadeh, I. Ahmad, Comprehensive exploration of natural degradation of poly(lactic acid) blends in various degradation media: A review, *Int J Biol Macromol* 187 (2021) 732–741. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.07.196>.
- [193] M.A. Elsayy, K.-H. Kim, J.-W. Park, A. Deep, Hydrolytic degradation of polylactic acid (PLA) and its composites, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 79 (2017) 1346–1352. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.143>.

- [194] T. Kijchavengkul, R. Auras, Compostability of polymers, *Polym Int* 57 (2008) 793–804. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/pi.2420>.
- [195] A.K. Mohanty, M. Misra, L.T. Drzal, eds., *Natural Fibers, Biopolymers and Biocomposites*, CRC Press, 2005. Dostupné z: <https://doi.org/10.1201/9780203508206>.
- [196] J. Cisar, M. Pummerova, P. Drohsler, M. Masar, V. Sedlarik, Changes in the Thermal and Structural Properties of Polylactide and Its Composites During a Long-Term Degradation Process. *Polymers*, 17.10 (2025) 1326.
- [197] R. Donate, M. Monzón, M.E. Alemán-Domínguez, Z. Ortega, Enzymatic degradation study of PLA-based composite scaffolds, *REVIEWS ON ADVANCED MATERIALS SCIENCE* 59 (2020) 170–175. Dostupné z: <https://doi.org/10.1515/rams-2020-0005>.
- [198] A. M. M. D. L. Mohanty, *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites, vol. 1*, CRC Press, 2005.
- [199] Hideto. Tsuji, *Poly (lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications*. Wiley, 2011., 2011.
- [200] C.C. Chu, Hydrolytic degradation of polyglycolic acid: tensile strength and crystallinity study., *Journal of Applied Polymer Science* 26.5 (1981): 1727-1734.
- [201] H. Tsuji, *Polyesters 3, Biopolymers*, Y. Doiand and A. Steinbuechel, Wiley-VCH, Weinheim, 2002, Vol. 4, p. 129.
- [202] F.L.S. and A.G. Von Burkersroda, Why degradable polymers undergo surface erosion or bulk erosion., *Biomaterials* 23.21 (2002): 4221-4231.
- [203] C. and K.J.Zhu. Jie, Preparation, Characterization and Biodegradable Characteristics of Poly (D, L-lactide-co-1, 3-trimethylene carbonate), *Polymer International* 42.4 (1997): 373-379.
- [204] I. et al. Grizzi, Hydrolytic degradation of devices based on poly (DL-lactic acid) size-dependence, *Biomaterials* 16.4 (1995): 305-311.
- [205] G., and M.V. Schwach, In vitro and in vivo degradation of lactic acid-based interference screws used in cruciate ligament reconstruction., *International Journal of Biological Macromolecules* 25.1-3 (1999): 283-291.

- [206] Grizzi, Iisoto. et al. Hydrolytic degradation of devices based on poly (DL-lactic acid) size-dependence., *Biomaterials* 16.4 (1995): 305-311.
- [207] Li S., and M. Vert., *Biodegradation of aliphatic polyesters.*, *Degradable Polymers: Principles and Applications*, (G. Scott and D. Gilead Eds.). (1995): 43-87.
- [208] S. Li, H. Garreau, M. Vert, Structure-property relationships in the case of the degradation of massive poly (α -hydroxy acids) in aqueous media: Part 3 Influence of the morphology of poly (l-lactic acid)., *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 1.4 (1990): 198-206.
- [209] H. Tsuji, *Polyesters 3, Biopolymers*, Y. Doi and A. Steinbuechel, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [210] M. Hakkarainen, A.-C. Albertsson, S. Karlsson, Weight losses and molecular weight changes correlated with the evolution of hydroxyacids in simulated in vivo degradation of homo- and copolymers of PLA and PGA, *Polym Degrad Stab* 52 (1996) 283–291. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(96\)00009-2](https://doi.org/10.1016/0141-3910(96)00009-2).
- [211] S. Li, H. Garreau, M. Vert, Structure-property relationships in the case of the degradation of massive poly(α -hydroxy acids) in aqueous media, *J Mater Sci Mater Med* 1 (1990) 198–206. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/BF00701077>.
- [212] G.G. Pitt, M.M. Gratzl, G.L. Kimmel, J. Surles, A. Sohindler, Aliphatic polyesters II. The degradation of poly (DL-lactide), poly (ϵ -caprolactone), and their copolymers in vivo, *Biomaterials* 2 (1981) 215–220. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/0142-9612\(81\)90060-0](https://doi.org/10.1016/0142-9612(81)90060-0).
- [213] ČSN EN 13432 OPRAVA 1:2005. *Obaly - Požadavky na obaly využitelné ke kompostování a biodegradaci - Zkušební schéma a kritéria hodnocení pro konečné přijetí obalu*. Praha: Český normalizační institut, 2005. Třídící znak 770153.
- [214] ČSN EN 14995 (640781). *Plasty - Hodnocení kompostability - Zkušební plán a specifikace*. Praha: Český normalizační institut, 2005. Třídící znak 640781.

- [215] ISO 17088: 2021. *Plastics — Organic recycling — Specifications for compostable plastics*. ISO/TC 61/SC 14. Geneva: International Organization for Standardization, 2021. ICS: 83.080.01.
- [216] G. Kale, R. Auras, S.P. Singh, R. Narayan, Biodegradability of polylactide bottles in real and simulated composting conditions, *Polym Test* 26 (2007) 1049–1061. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2007.07.006>.
- [217] P.E., F.L., Q.J.C., B.J.C., B.F., G.S., et al., 2014. Le Marec, Influence of melt processing conditions on poly(lactic acid) degradation: molar mass distribution and crystallization., *Polym. Degrad. Stab.* 110, 353-363, 2014.
- [218] J.J., M.M.E. Cooper-White, Rheological properties of poly(lactides). Effect of molecular weight and temperature on the viscoelasticity of poly (L-lactic acid), *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 37, 1803-1814.
- [219] T.G. Mezger, *Applied rheology. With Joe flow on rheology road*. Anton Paar, 2015.
- [220] M. Nofar, R. Salehiyan and S.S. Ray., Rheology of poly (lactic acid)-based systems., *Polymer Reviews* 59.3 (2019): 465-509. (2019) 465–509.
- [221] B. Nekhamanurak, P. Patanathabutr, N. Hongsriphan, The Influence of Micro-/Nano-CaCO₃ on Thermal Stability and Melt Rheology Behavior of Poly(Lactic Acid), *Energy Procedia* 56 (2014) 118–128. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.07.139>.
- [222] J. Wang, R. Kean, J. Randall, D. Giles, The Effect of Crystallinity on the Rheological Behavior of Poly(lactide), *International Journal of Polymer Analysis and Characterization* 4 (1998) 393–405. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/10236669808009725>.
- [223] Q. and M.A.Hanna. Fang, Rheological properties of amorphous and semicrystalline polylactic acid polymers., *Industrial Crops and Products* 10.1 (1999): 47-53.
- [224] M. Mihai, M.A. Huneault, B.D. Favis, Rheology and extrusion foaming of chain-branched poly(lactic acid), *Polym Eng Sci* 50 (2010) 629–642. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/pen.21561>.

- [225] S. Kalia, L. Avérous, eds., *Biodegradable and Biobased Polymers for Environmental and Biomedical Applications*, Wiley, 2016. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/9781119117360>.
- [226] S. Solarski, M. Ferreira, E. Devaux, Characterization of the thermal properties of PLA fibers by modulated differential scanning calorimetry, *Polymer* 46 (2005) 11187–11192. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.10.027>.
- [227] L. Dobircau, N. Delpouve, R. Herbinet, S. Domenek, L. Le Pluart, L. Delbreilh, V. Ducruet, E. Dargent, Molecular mobility and physical ageing of plasticized poly(lactide), *Polym Eng Sci* 55 (2015) 858–865. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/pen.23952>.
- [228] T. Kawai, N. Rahman, G. Matsuba, K. Nishida, T. Kanaya, M. Nakano, H. Okamoto, J. Kawada, A. Usuki, N. Honma, K. Nakajima, M. Matsuda, Crystallization and Melting Behavior of Poly (L-lactic Acid), *Macromolecules* 40 (2007) 9463–9469. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ma070082c>.
- [229] J. Zhang, K. Tashiro, H. Tsuji, A.J. Domb, Disorder-to-Order Phase Transition and Multiple Melting Behavior of Poly(L-lactide) Investigated by Simultaneous Measurements of WAXD and DSC, *Macromolecules* 41 (2008) 1352–1357. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ma0706071>.
- [230] J. Zhang, H. Tsuji, I. Noda, Y. Ozaki, Structural Changes and Crystallization Dynamics of Poly(L-lactide) during the Cold-Crystallization Process Investigated by Infrared and Two-Dimensional Infrared Correlation Spectroscopy, *Macromolecules* 37 (2004) 6433–6439. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ma049288t>.
- [231] P. Pan, B. Zhu, W. Kai, T. Dong, Y. Inoue, Effect of crystallization temperature on crystal modifications and crystallization kinetics of poly(L-lactide), *J Appl Polym Sci* 107 (2008) 54–62. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/app.27102>.
- [232] T.-Y. Cho, G. Strobl, Temperature dependent variations in the lamellar structure of poly(l-lactide), *Polymer* 47 (2006) 1036–1043. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.12.027>.

- [233] S.-H. Hyon, K. Jamshidi, Y. Ikada, Effects of residual monomer on the degradation of DL-lactide polymer, *Polym Int* 46 (1998) 196–202. Dostupné z: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0126\(199807\)46:3<196::AID-PI914>3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0126(199807)46:3<196::AID-PI914>3.0.CO;2-Y).
- [234] M.L. Di Lorenzo, Crystallization behavior of poly(L-lactic acid), *Eur Polym J* 41 (2005) 569–575. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.10.020>.
- [235] M. Day, A.V. Nawaby, X. Liao, A DSC study of the crystallization behaviour of polylactic acid and its nanocomposites, *J Therm Anal Calorim* 86 (2006) 623–629. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10973-006-7717-9>.
- [236] M.L. Di Lorenzo, The Crystallization and Melting Processes of Poly(L-lactic acid), *Macromol Symp* 234 (2006) 176–183. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/masy.200650223>.
- [237] H. Tsuji, M. Ogiwara, S.K. Saha, T. Sakaki, Enzymatic, Alkaline, and Autocatalytic Degradation of Poly(L-lactic acid): Effects of Biaxial Orientation, *Biomacromolecules* 7 (2006) 380–387. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/bm0507453>.
- [238] C. Courgneau, Sandra Domenek, R. Lebossé, A. Guinault, L. Avérous, V. Ducruet, Effect of crystallization on barrier properties of formulated polylactide, *Polym Int* 61 (2012) 180–189. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/pi.3167>.
- [239] M.L. Di Lorenzo, The Crystallization and Melting Processes of Poly(L-lactic acid), *Macromol Symp* 234 (2006) 176–183. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/masy.200650223>.
- [240] M. Coltelli, I. Della Maggiore, M. Bertoldo, F. Signori, S. Bronco, F. Ciardelli, Poly(lactic acid) properties as a consequence of poly(butylene adipate-*co*-terephthalate) blending and acetyl tributyl citrate plasticization, *J Appl Polym Sci* 110 (2008) 1250–1262. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/app.28512>.
- [241] K.I. Park, M. Xanthos, A study on the degradation of polylactic acid in the presence of phosphonium ionic liquids, *Polym Degrad Stab* 94 (2009)

- 834–844. Dostupné z:
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.01.030>.
- [242] A. Celli, M. Scandola, Thermal properties and physical ageing of poly (L-lactic acid), *Polymer* 33 (1992) 2699–2703. Dostupné z:
[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(92\)90440-8](https://doi.org/10.1016/0032-3861(92)90440-8).
- [243] A. Södergård, M. Stolt, Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition, *Prog Polym Sci* 27 (2002) 1123–1163.
Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(02\)00012-6](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(02)00012-6).
- [244] H. Kim, B.H. Park, J.H. Choi, J. Yoon, Mechanical properties and thermal stability of poly(L-lactide)/calcium carbonate composites, *J Appl Polym Sci* 109 (2008) 3087–3092. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/app.28229>.
- [245] V.A.D. and A.P.G. Kumar, Studies of poly (lactic acid) based calcium carbonate nanocomposites, *Composites Part B: Engineering* 56 (2014): 184–188.
- [246] F. Carrasco, P. Pagès, J. Gámez-Pérez, O.O. Santana, M.L. Maspocho, Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties, *Polym Degrad Stab* 95 (2010) 116–125. Dostupné z:
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.11.045>.
- [247] R. Auras, B. Harte, S. Selke, An Overview of Polylactides as Packaging Materials, *Macromol Biosci* 4 (2004) 835–864. Dostupné z:
<https://doi.org/10.1002/mabi.200400043>.
- [248] G. Kister, G. Cassanas, M. Vert, Effects of morphology, conformation and configuration on the IR and Raman spectra of various poly(lactic acid)s, *Polymer* 39 (1998) 267–273. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(97\)00229-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(97)00229-2).
- [249] G. Kister, G. Cassanas, M. Vert, B. Pauvert, A. Térol, Vibrational analysis of poly(L-lactic acid), *Journal of Raman Spectroscopy* 26 (1995) 307–311. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/jrs.1250260409>.
- [250] H. Younes, D. Cohn, Phase separation in poly(ethylene glycol)/poly(lactic acid) blends, *Eur Polym J* 24 (1988) 765–773. Dostupné z:
[https://doi.org/10.1016/0014-3057\(88\)90013-4](https://doi.org/10.1016/0014-3057(88)90013-4).

- [251] A. Södergård, J.-F. Selin, J.H. Näsman, Hydrolytic degradation of peroxide modified poly(L-lactide), *Polym Degrad Stab* 51 (1996) 351–359. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(95\)00271-5](https://doi.org/10.1016/0141-3910(95)00271-5).
- [252] R.M.R. Wellen, M.S. Rabello, The kinetics of isothermal cold crystallization and tensile properties of poly(ethylene terephthalate), *J Mater Sci* 40 (2005) 6099–6104. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10853-005-3173-3>.
- [253] Y.Y. Leu, W.S. Chow, Kinetics of water absorption and thermal properties of poly(lactic acid)/organomontmorillonite/poly(ethylene glycol) nanocomposites, *Journal of Vinyl and Additive Technology* 17 (2011) 40–47. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/vnl.20259>.
- [254] E. Vidović, F. Faraguna, A. Jukić, Influence of inorganic fillers on PLA crystallinity and thermal properties, *J Therm Anal Calorim* 127 (2017) 371–380. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5750-x>.
- [255] H. Tsuji, S. Miyauchi, Poly(l-lactide): VI Effects of crystallinity on enzymatic hydrolysis of poly(l-lactide) without free amorphous region, *Polym Degrad Stab* 71 (2001) 415–424. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(00\)00191-9](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(00)00191-9).
- [256] M. Itävaara, S. Karjomaa, J.-F. Selin, Biodegradation of polylactide in aerobic and anaerobic thermophilic conditions, *Chemosphere* 46 (2002) 879–885. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00163-1](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00163-1).
- [257] A. Södergård, J.H. Näsman, Stabilization of poly(l-lactide) in the melt, *Polym Degrad Stab* 46 (1994) 25–30. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(94\)90104-X](https://doi.org/10.1016/0141-3910(94)90104-X).
- [258] R. Pantani, A. Sorrentino, Influence of crystallinity on the biodegradation rate of injection-moulded poly(lactic acid) samples in controlled composting conditions, *Polym Degrad Stab* 98 (2013) 1089–1096. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.01.005>.
- [259] R. Liao, B. Yang, W. Yu, C. Zhou, Isothermal cold crystallization kinetics of polylactide/nucleating agents, *J Appl Polym Sci* 104 (2007) 310–317. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/app.25733>.
- [260] J. Dreier, C. Brütting, H. Ruckdäschel, V. Altstädt, C. Bonten, Investigation of the Thermal and Hydrolytic Degradation of Polylactide

- during Autoclave Foaming, *Polymers* (Basel) 13 (2021) 2624. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/polym13162624>.
- [261] K. Odelius, A. Höglund, S. Kumar, M. Hakkarainen, A.K. Ghosh, N. Bhatnagar, A.-C. Albertsson, Porosity and Pore Size Regulate the Degradation Product Profile of Polylactide, *Biomacromolecules* 12 (2011) 1250–1258. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/bm1015464>.
- [262] Z. Zhou, J. Zhou, Q. Yi, L. Liu, Y. Zhao, H. Nie, X. Liu, J. Zou, L. Chen, Biological evaluation of poly-L-lactic acid composite containing bioactive glass, *Polymer Bulletin* 65 (2010) 411–423. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s00289-010-0266-1>.
- [263] M.H. Wolf, O. Gil-Castell, J. Cea, J.C. Carrasco, A. Ribes-Greus, Degradation of Plasticised Poly(lactide) Composites with Nanofibrillated Cellulose in Different Hydrothermal Environments, *J Polym Environ* 31 (2023) 2055–2072. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10924-022-02711-y>.
- [264] E. Luiz de Paula, V. Mano, F.V. Pereira, Influence of cellulose nanowhiskers on the hydrolytic degradation behavior of poly(d,l-lactide), *Polym Degrad Stab* 96 (2011) 1631–1638. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.06.006>.
- [265] G.L. Gonzaga, A.S. Babetto, L.M.G. Gonçalves, S.H.P. Bettini, A.M.C. Souza, Biodegradation behavior of poly (lactic acid) samples obtained by three-dimensional printing: Influence of temperature and pigment presence, *Polym Eng Sci* 64 (2024) 2812–2823. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/pen.26727>.
- [266] Y. Kara, K. Molnár, Decomposition Behavior of Stereocomplex PLA Melt-Blown Fine Fiber Mats in Water and in Compost, *J Polym Environ* 31 (2023) 1398–1414. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10924-022-02694-w>.
- [267] Z. Saadi, A. Rasmont, G. Cesar, H. Bewa, L. Benguigui, Fungal Degradation of Poly(L-lactide) in Soil and in Compost, *J Polym Environ* 20 (2012) 273–282. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10924-011-0399-9>.

- [268] O. Cadar, M. Paul, C. Roman, M. Miclean, C. Majdik, Biodegradation behaviour of poly(lactic acid) and (lactic acid-ethylene glycol-malonic or succinic acid) copolymers under controlled composting conditions in a laboratory test system, *Polym Degrad Stab* 97 (2012) 354–357. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.12.006>.
- [269] H. Kim, B.H. Park, J.H. Choi, J. Yoon, Mechanical properties and thermal stability of poly(L-lactide)/calcium carbonate composites, *J Appl Polym Sci* 109 (2008) 3087–3092. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/app.28229>.
- [270] B.S. Ndazi, S. Karlsson, Characterization of hydrolytic degradation of polylactic acid/rice hulls composites in water at different temperatures, *Express Polym Lett* 5 (2011) 119–131. Dostupné z: <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2011.13>.
- [271] H. Ebadi-Dehaghani, M. Barikani, S. Borhani, B. Bolvardi, H.A. Khonakdar, S.H. Jafari, A. Aarabi, Biodegradation and hydrolysis studies on polypropylene/polylactide/organo-clay nanocomposites, *Polymer Bulletin* 73 (2016) 3287–3304. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s00289-016-1655-x>.
- [272] Y. Yu, B. Zhu, Y. Ding, C. Zhou, S. Ge, Impacts of poly(lactic acid) microplastics on organic compound leaching and heavy metal distribution during hydrothermal treatment of sludge, *Science of The Total Environment* 901 (2023) 166012. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.166012>.
- [273] D.M. Krishnudu, P.V. Reddy, M.V. Kumar, R.V.S. Reddy, A.C. Umamaheshwer Rao, Effect of CaCO₃ filler reinforcement on PLA matrix composites fabricated through injection moulding, *Phys Scr* 99 (2024) 065053. Dostupné z: <https://doi.org/10.1088/1402-4896/ad4eae>.
- [274] O.J. Gbadeyan, L.Z. Liganiso, N. Deenadayalu, Thermomechanical characterization of bioplastic films produced using a combination of polylactic acid and bionano calcium carbonate, *Sci Rep* 12 (2022) 15538. Dostupné z: <https://doi.org/10.1038/s41598-022-20004-1>.
- [275] Z. Sun, S. Xu, B. Zhang, J. Zhong, K. Dai, G. Zheng, C. Liu, C. Shen, Supertoughened poly(lactic acid) containing low content of poly(ethylene oxide) with balanced mechanical property: The role of mesophase and

phase morphology, *Polymer* 295 (2024) 126788. Dostupné z:
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2024.126788>.

- [276] S.M. Lebedev, Manufacturing poly(lactic acid)/metal composites and their characterization, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 102 (2019) 3213–3216. Dostupné z:
<https://doi.org/10.1007/s00170-019-03420-y>.

SEZNAM OBRÁZKŮ

TEORETICKÁ ČÁST

Obr. 1: Obecný trend vývoje polymerů ve světě	10
Obr. 2: Rozdělení bio-based plastů	11
Obr. 3: Rozdělení biodegradovatelných plastů z hlediska původu	11
Obr. 4: Stereoizomery kyseliny mléčné	13
Obr. 5: Příprava kyseliny mléčné – chemická syntéza a fermentační proces	15
Obr. 6: Strukturní vzorec kyseliny polymléčné	17
Obr. 7: Obecné schéma výroby poly(kyseliny mléčné)	18
Obr. 8: Způsoby polymerace PLA z kyseliny mléčné	19
Obr. 9a): Přehled celosvětové výrobní produkce bioplastů v roce 2024	19
Obr. 9b): Přehled celosvětové výrobní produkce bioplastů v roce 2029	20
Obr. 10: Recyklační kód pro PLA (Resin identification code RIC)	29
Obr. 11: Mechanická, chemická and bio- recyklace bio-plastů	30
Obr.12: Schéma hierarchie nakládání s odpady aplikovaný na biologicky rozložitelné obalové materiály	31
Obr. 13: Schématická ilustrace mechanické recyklace	32
Obr. 14: PLA, poly(kyselina mléčná). Metodika zpracování recyklovaného PLA: (a) postindustriální PLA fólie z výroby, (b) proces vytlačování, (c) vytlačené struny chlazené ve vodní lázni a (d) recyklované PLA pelety	32
Obr. 15: Mechanismus hydrolytické degradace polymerů	33
Obr. 16: Faktory ovlivňující biodegradaci polymerů	35
Obr. 17: Cirkulární vs. lineární ekonomika	38

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST I.

Obr. 1: Kelímky z polymeru PLA (amorfní struktura)	44
Obr. 2: DSC analýza vzorků: granulát PLA 2003 D, první a druhý ohřev, vytlačená fólie PLA 2003 D, první a druhý ohřev – sled naměřených výsledků	46
Obr. 3: Přístroj PL-GPC 220 (Agilent, Santa Clara, USA)	49
Obr. 4 - 6: Přístroj DSC Mettler Toledo DSC1 Star	51
Obr. 7: Přístroj TA Instruments Q500 TGA	52
Obr. 8: Přístroj Dynamicko-mechanický analyzátor (Thermal Analysis System DMA 1 Mettler Toledo)	52
Obr. 9: Schéma sestavy k měření plynopropustnosti (a) a zobrazení průběhu měření (b) – upraveno	54
Obr. 10: Schéma sestavy k měření propustnosti pro vodní páru u tenkých fólií dle BS 3177	55
Obr. 11: TGA analýza vzorků: granulát PLA 2003 D, vytlačená fólie PLA 2003 D pure a PLA 2003 D + 10 % CaCO ₃ + 4 % PLA/PEG – sled naměřených výsledků.....	58
Obr. 12: Laboratorní trhací přístroj Testometric MT350-5CT	60
Obr. 13-17: DMS analýza vzorků	63
Obr. 18: Rentgenové difrakční obrazce změřené na vzorcích fólií PLA a) netemperovaných a b) temperovaných	64
Obr. 19: Schéma mechanismu propustnosti molekul permeantu napříč tloušťkovým profilem polymerní fólie	65
Obr. 20-28: Laboratorní přístroje a zařízení	67
Obr. 29-30: DSC analýza fólie PLA 2003 D pure a kompozitu	72
Obr. 31-41: DSC analýza fólie PLA 2003 D pure a kompozitu	74
Obr. 42-68: Zpracovatelské zařízení a vzorky	81

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST II.

Obr. 1: Degradční modely pro biopolymery (a) povrchová eroze, (b) objemová degradace a (c) objemová eroze urychlovaná v jádře	98
Obr. 2: Enzymatická degradace PLA za přítomnosti mikroorganismů	98
Obr. 3: Vztah mezi strukturou směsi PLA a absorpcí vody	99
Obr. 4: Schématické znázornění struktury krystalického materiálu PLA před a po hydrolytické degradaci a vzniku krystalických zbytků	100

VÝSLEDKY A DISKUSE

Obr. 1: Biodegradace láhve (Biota) z PLA (NatureWorks) v podmínkách kompostu	102
Obr. 2-4: Laboratorní zařízení	105

DISKUSE K VÝSLEDKŮM – NEEXPONOVANÉ VZORKY

Obr. 5-10: Reologická analýza materiálu PLA 2003 D pure a PLA 2003 D + 10 % CaCO ₃ + 4 % PLA/PEG	109
Obr. 11: DSC analýza vzorku kompozitu PLA 2003 D pure a kompozitů PLA + 10 % CaCO ₃ a PLA + 10 % CaCO ₃ + 4 % PLA/PEG	114
Obr. 12: TGA analýza vzorků granulátu – vysušený a nevysušený vzorek	115
Obr. 13: TGA analýza vzorků neexponovaných (1) PLA 2003 D pure a kompozitů (2) PLA 2003 D + 10 % CaCO ₃ a (3) PLA 2003 D + 10 % + 4 % PLA/PEG – sled naměřených výsledků	117
Obr. 14: FT-IR analýza – PLA pure (červená), PLA 2003 D + 10 % CaCO ₃ (modrá) a PLA 2003 D + 10 % CaCO ₃ + 4 % PLA/PEG (zelená)	121
Obr. 15: FT-IR analýza – CaCO ₃ práškové plnivo (kalcitový typ)-klencová krystalická struktura	121

DISKUSE K VÝSLEDKŮM – EXPONOVANÉ VZORKY

- Obr. 1-4: DSC analýza vzorků PLA 2003 D pure: neexponovaný a exponovaný ve vodě 50 – 55 – 60 °C – sled naměřených výsledků 125
- Obr. 5-8: DSC analýza vzorků PLA 2003 D + 10 % CaCO₃: neexponovaný a exponovaný ve vodě 50 – 55 – 60 °C – sled naměřených výsledků 127
- Obr. 9-12: DSC analýza vzorků PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG: neexponovaný a exponovaný ve vodě 50–55– 60 °C – sled naměřených výsledků 129
- Obr. 13,14,19,20,25,26: PLA 2003 D pure a kompozity – obsah krystalické fáze a úbytek hmotnosti ve vzorcích při expozici ve vodě T = 50 °C, 55 °C a 60 °C - sled naměřených výsledků 134
- Obr. 15-18,21-24,27-33: Vzhled vzorků PLA a kompozitů před a po expozici 135
- Obr. 34-36: TGA analýza vzorků neexponovaných a exponovaných PLA 2003 D pure, PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ a PLA 2003 D + 10 % + 4 % PLA/PEG – sled naměřených výsledků 141
- Obr. 37: Reologická analýza materiálu PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ při teplotě T = 170 °C, rozsah smykového napětí 50 – 20 000 Pa, expozice 120 s, geometrie kužel – deska – sled naměřených hodnot 146
- Obr. 38-40: FT-IR analýza – PLA pure, PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ a PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG 148
- Obr. 41-46: Vzhled vzorků fólií PLA pure a PLA kompozitů a krystalického zbytku po hydrolytické degradaci 149
- Obr. 47-48: DSC analýza vzorku fólie a krystalického zbytku po hydrolytické degradaci 151

SEZNAM TABULEK

Tab. 1: Přehled způsobů (strategie) recyklace biologicky rozložitelných plastů a jejich směsí, aplikované technologické operace a příslušné hlavní výstupy	34
Tab. 2: Hlavní mikroorganismy a enzymy schopné rozkládat biologicky rozložitelné plasty, jak jsou uvedeny v literatuře	36
Tab. 3: Seznam společností, které vyrábějí biologicky rozložitelné plasty.....	40
Tab. 4: SWOP analýza pro PLA.....	42

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST I.

Tab. 1: Teplotní charakteristiky PLA 2003 D získané z DSC analýzy	46
Tab. 2: DSC teplotní charakteristiky PLA 2003 D pure a kompozitů	48

VÝSLEDKY A DISKUSE

Tab. 1: Molární hmotnost vzorků a indexu disperzity	57
Tab. 2: TGA analýza - charakteristické teploty tepelného rozkladu PLA 2003 D pure a kompozitů	59
Tab. 3: Tahová zkouška – výsledky měření	60
Tab. 4a) a 4b): Hodnoty rychlosti difuze plynů GTR	67
Tab. 5: Hodnoty propustnosti pro vodní páru WVTR	69
Tab. 6: Návrh receptury kompozitního materiálu na bázi PLA	70
Tab. 7: DSC analýza – izotermní krystalizace	75
Tab. 8: DSC analýza – vliv teploty při prvním ohřevu na průběh studené krystalizace a obsah krystalické fáze	78
Tab. 9: DSC analýza – izotermní krystalizace	79
Tab. 10: Teplotní charakteristiky čistého PLA a kompozitu získané z prvního ohřevu DSC analýzy	89

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST II.

VÝSLEDKY A DISKUSE

Tab. 1: Materiálové složení PLA fólií z čistého materiálu a kompozitů 103

DISKUSE K VÝSLEDKŮM – NEEXPONOVANÉ VZORKY

Tab. 1: GPC výsledky molekulových hmotností u vzorků před expozicí 106

Tab. 2: DSC analýza polymerního materiálu PLA pure a kompozitů – naměřená data 114

Tab. 3: TGA analýza vzorků granulátu PLA 2003 D – sušený a nesušený 115

Tab. 4: Charakteristické teploty tepelného rozkladu PLA 2003 D pure a kompozitů naměřené TGA analýzou 117

Tab. 5: Teplota rozkladu plniva CaCO_3 118

Tab. 6: Obsah vlhkosti ve fólii PLA 2003 D pure a PLA 2003 D kompozitu .. 118

Tab. 7: Přiřazení absorpčních pásů (píků) v infračervené spektroskopii pro PLA 2003 D pure a kompozitů 120

DISKUSE K VÝSLEDKŮM – EXPONOVANÉ VZORKY

Tab. 1: Obsah krystalické fáze při dané teplotě expozice a teplota tání krystalické oblasti na konci experimentu u PLA 2003 D pure 126

Tab. 2: Obsah krystalické fáze při dané teplotě expozice a teplota tání krystalické oblasti na konci experimentu u PLA 2003 D + 10 % CaCO_3 128

Tab. 3: Obsah krystalické fáze při dané teplotě expozice a teplota tání krystalické oblasti na konci experimentu dosahuje u PLA 2003 D + 10 % CaCO_3 + 4 % PLA/PEG..... 130

Tab. 4: TGA analýza polymerního materiálu PLA pure při expozici (5003 hod.) ve vodě (50 °C, 55 °C a 60 °C) a při expozici 6380 hod. ve vodě 60 °C 142

Tab. 5: TGA analýza (T_m) polymerního materiálu PLA 2003 D + 10 % CaCO_3 při expozici (5003 hod.) ve vodě (50 °C, 55 °C a 60 °C) a při expozici 6380 hod. ve vodě 60 °C 143

Tab. 6: TGA analýza (T_m) polymerního materiálu PLA 2003 D + 10 % CaCO_3 + 4 % PLA/PEG při expozici (5003 hod.) ve vodě $T = 50$ °C, 55 °C a 60 °C a při expozici 6380 hod. ve vodě 60 °C 145

Tab. 7: Měření pH vodného prostředí na konci expozce vzorků PLA 149

PŘEHLED SKRATEK POLYMERŮ

LA	kyselina mléčná
PLA	kyselina polymléčná
PLLA	kyselina poly(L-mléčná)
PDLA	kyselina poly(D-mléčná)
PDLLA	kyselina poly(D, L-mléčná)
LLDPE	lineární polyetylén s nízkou hustotou
PCL	poly(ϵ -kapolakton)
P(CL/L-LA)	poly(ϵ -kapolakton/ L-laktid)
PHB	poly(3-hydroxybutyrát)
PA	polyamid
kopolymer PLA s glykolidem	kopolymer poly[(D,L–kyseliny mléčné)-co-(glykolové kyseliny)]
PS	polystyren
PUR	polyuretan
PP	polypropylen
ABS	poly(akylonitrilbutadienstyren)
PEG	polyetylglykol

PŘEHLED SKRATEK A ZNAČEK

DSC	Diferenční kompenzační kalorimetrie
TGA	Termogravimetrie
T_g	Teplota skelného přechodu
T_{cc}	Teplota studené krystalizace
T_m	Teplota tání
ΔH_{cc}	Entalpie studené krystalizace
ΔH_m	Entalpie tání
χ_c	Obsah krystalické fáze
$T_5\%$, $T_{50\%}$, $T_{95\%}$	Termogravimetrie – ztráty hmotnosti vzorku v % při dané teplotě
E	Modul pružnosti v tahu
σ	Mechanické napětí v tahu
ε	Poměrné prodloužení
α , α'	Forma krystalické struktury
E^*	Komplexní modul pružnosti
E'	Reálná (akumulační) složka modulu pružnosti
E''	Imaginární (strátová) složka modulu pružnosti
$\text{tg } \delta$	Ztrátový faktor
DMA	Dynamická mechanická analýza
GTR	Plynopropustnost
WVTR	Rychlost propustnosti pro vodní páru
ATR-FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
M_w	Průměrná hodnota molekulových hmotností (hmotnostní)
D (-)	Index polydisperzity
GPC	Gelová permeační chromatografie
SWOT	Silné a slabé stránky, příležitosti a hrozby

CURRICULUM VITAE

OSOBNÍ ÚDAJE

Jméno a příjmení: Jaroslav Císař
Datum narození: 09. 02. 1953
Místo narození: Zlín
Bydliště: Budovatelská 4794, 760 05
E-mail: jcisar@utb.cz
Národnost: česká

VZDĚLÁNÍ

2017 – nyní
Doktorské studium, Ph.D.
Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Studijní obor: Biomateriály a biokompozity

1979 – 1982
Postgraduální studium
Vysoké učení technické v Brně, fakulta
technologická ve Zlíně
Studijní obor: Technologie zpracování
polymerních materiálů

1972 – 1977
inženýrské studium, Ing.
Vysoké učení technické v Brně, fakulta
technologická ve Zlíně
Studijní obor: Technologie textilu, kůže,
gumy a plastických hmot

ZNALOST JAZYKŮ

Anglický jazyk B2

SPOLUPRÁCE NA PROJEKTECH

- 01/2020 – 12/2022 Člen týmu
Project 8J20PL026 – Biodegradable polymer nanocomposite systems with improved thermal and mechanical properties
- 06/2020 – 12/2021 Člen týmu
Project 07/1/2020/GAMA2 – The technology of plastic recycles processing with mineral fillers for composites preparation
- 06/2018 – 12/2019 Člen týmu
Project 07/3/2018/GAMA – Development of biodegradable material with improved processing properties
- 2017 – 2020 Člen týmu
Project TH02020836 – Development of novel plastic based environmentally friendly food packaging materials with added value

SPOLUPRÁCE NA PROJEKTECH GRANTOVÉ AGENTURY IGA na UTB

- 01/2021 – 12/2021 Člen týmu
Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Centrum polymerních systémů
Project IGA/CPS/2021/002 – Preparation and characterization of nanocomposite systems
- 01/2020 – 12/2020 Člen týmu
Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Centrum polymerních systémů
Project IGA/CPS/2020/002 – Bioactive polymer systems for environmental applications
- 01/2019 – 12/2019 Člen týmu
Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Centrum polymerních systémů
Project IGA/CPS/2019/006 –Polymeric composites for Bioapplications

Předcházející praxe

- 05/1992 - 10/2017 Fatra, a.s. Napajedla, Česká republika
Technický pracovník - specialista
- 11/1979 - 04/1992 VÚGPT (ITC) Zlín-Louky, Česká republika
Výzkumný pracovník
- 06/1977 – 10/1979 PCHZ Žilina, Československo
Technický pracovník

ČLÁNKY V ODBORNÝCH ČASOPISECH

1. CÍSAŘ Jaroslav, PUMMEROVÁ Martina, DRÖHSLER Petra, MASAŘ Milan, SEDLAŘÍK Vladimír. Changes in the Thermal and structural properties of PLA and its composites during a long-term degradation process. *Polymers* 17. 10 (2025) 1326. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/polym17101326>.
2. CÍSAŘ Jaroslav, DRÖHSLER Petra, PUMMEROVÁ Martina, ŠKODA David, SEDLAŘÍK Vladimír. Composite based on PLA with improved shape stability under high-temperature conditions. *Polymer* 276 (2023) 125943. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2023.125943>.
3. KHELLOUF, Riyadh Abdekadir, BUBULINCA Constantin, CYRIAC Vipin, CÍSAŘ Jaroslav, DUŘPEKOVÁ Silvie, SEDLAŘÍK Vladimír. Insight into structure-property correlations in plasticized sodium carboxymethyl cellulose/pectin blend-based polymer electrolyte for EDLC application. *Journal of Energy Storage* 101 (2024); 113769. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.est.2024.113769>
4. FILATOVA Kateryna, DOMINCOVÁ BERGEROVÁ Eva, KAZANTSEVA Natalia, MASAŘ Milan, ŠULY Pavol, ŠOPÍK Tomáš, CÍSAŘ Jaroslav, DUŘPEKOVÁ Silvie, SEDLAŘÍK Vladimír. Design and Fabrication of Electrospun PLA-Based Silica-Modified Composite Nanofibers with Antibacterial Properties for Perspective Wound Treatment, *Polymers* 2023, 15, 3500. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/polym15173500>

5. FABIAN Dalila Rubicela Cruz, DUŘPEKOVÁ Silvie, DUŠÁNKOVÁ Miroslava, CÍSAŘ Jaroslav, Dröhsler Petra, Elich Ondřej, ... & Sedlařík Vladimír. Renewable Poly (Lactic Acid) lignocellulose Biocomposites for the enhancement of the water retention capacity of the soil. *Polymers*, 15(10), 2243, 2023. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/polym15102243>.

6. FILATOVA Kataryna, DOMINCOVÁ BERGEROVÁ Eva, KAZANTSEVA Natalie, MASAR Milan, ŠULY Pavol, ŠOPIK Tomáš, CÍSAŘ Jaroslav ... & SEDLAŘÍK Vladimír. Design and fabrication of electrospun PLA-based silica-modified composite nanofibers with antibacterial properties for perspective wound treatment. *Polymers*, 2023, 15(17), 3500. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/polym15173500>.

7. KHELLOUF Riyadh Abdekadir, DUŘPEKOVÁ Silvie, CYRIAC Vipin, CÍSAŘ Jaroslav, BUBULINCA Constantin, LENGÁLOVÁ Anežka, ŠKODA David, SEDLAŘÍK Vladimír. Correlations between the dopant concentration and ion transport properties of plasticized NaCMC-Pectin polyblend electrolyte membranes for electrochemical device applications. *Solid State Ionics* 402 (2023): 116379. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2023.116379>

8. FABIAN Dalila Rubicela Cruz, DUŘPEKOVÁ Silvie, DUŠÁNKOVÁ Miroslava, CÍSAŘ Jaroslav, Dröhsler Petra, Elich Ondřej, ... & Sedlařík Vladimír. Renewable Poly (Lactic Acid) lignocellulose Biocomposites for the enhancement of the water retention capacity of the soil. *Polymers*, 15(10), 2243, 2023. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/polym15102243>.

9. DROHSLER Petra, YASIR Muhammad, FABIAN Dalila Rubicela Cruz, CÍSAŘ Jaroslav, YADOLLAHI Zahra, SEDLAŘÍK Vladimír. Comparative degradation study of a biodegradable composite based on polylactide with halloysite nanotubes and a polyacrylic acid copolymer. *Materials Today Communications* 33 (2022): 104400. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104400>

10. MOGHADDAM Amini Maliheh, DI MARTINO Antonio, ŠOPIK Tomáš, FEI Haojie, CÍSAŘ Jaroslav, PUMMEROVÁ Martina, SEDLAŘÍK Vladimír. Polylactide/polyvinylalcohol-based porous bioscaffold loaded with gentamicin for wound dressing applications. *Polymers*, 13(6), 921, 2021. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/polym13060921>

11. MOTIEI Marjan, PLENO DE GOUVEIA Luis, ŠOPÍK Tomáš, VÍCHA Robert, ŠKODA David, CÍSAŘ Jaroslav, ... & SÁHA Petr. Nanoparticle-based rifampicin delivery system development. *Molecules* 2021, 26(7), 2067.

Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/molecules26072067>

12. DRÖHSLER Petra, CÍSAŘ Jaroslav, Šopík Tomáš, SEDLAŘÍK Vladimír, PUMMEROVÁ Martina. Effect of an Antioxidant Based on Red Beetroot Extract on the Abiotic Stability of Polylactide and Polycaprolactone, *Molecules* 2021, 26(17), 5190. Dostupné z:

<https://doi.org/10.3390/molecules26175190>

13. DUŘPEKOVÁ Silvie, FILATOVA Kateryna, CÍSAŘ Jaroslav, RONZOVÁ Alena, KUTALKOVÁ Erika, SEDLAŘÍK Vladimír. A novel hydrogel based on renewable materials for agricultural application. *International Journal of Polymer Science* 2020.1 (2020): 8363418. Dostupné z:

<https://doi.org/10.1155/2020/8363418>

PŘÍSPĚVEK NA NÁRODNÍ KONFERENCI

1. CÍSAŘ Jaroslav, SEDLAŘÍK Vladimír. DSC analýza kompozitního materiálu na bázi PLA s aditivou. 42. Kalorimetrický seminář, 23. -26. května 2022, Karlov pod Pradědem, Česká republika.

2. CÍSAŘ Jaroslav, SEDLAŘÍK Vladimír. PLA 2003 D čistý a PLA 2003 D kompozit – studium krystalického chování těchto materiálů za exotermních a neexotermních podmínek. Vliv teplotních podmínek při kompostování PLA materiálů fólií na průběh degradace, a to se zřetelem na změny v krystalické struktuře. 43. Kalorimetrický seminář, 22. -25. května 2023, Karolinka, Česká republika.

PŘÍSPĚVEK NA MEZINÁRODNÍ KONFERENCI

1. VÁLKOVÁ, Petra; CÍSAŘ, Jaroslav a SEDLAŘÍK, Vladimír. Eco-Friendly Composites Based on Lactic Acid with Improved Thermal Stability Suitable for Green Packaging. XI. Slovensko-Česká konferencia POLYMERY 2020, 5. – 8. 10. 2020, Bratislava, Slovenská Republika, p. 66-67. ISBN 978-80-89841-14-1.

2. VÁLKOVÁ, Petra; CÍSAŘ, Jaroslav a SEDLAŘÍK, Vladimír. Biodegradable Polylactide Composites with Improved Thermal Stability for Food Packaging. Polychar 27: World Forum on Advanced Materials, 14-17 October 2019, Naples, Italy, p.49.

VÝSTUPY APLIKOVANÉHO VÝZKUMU

1. CÍSAŘ, Jaroslav; VÁLKOVÁ, Petra; KOLAŘÍK, Roman; SEDLAŘÍK, Vladimír. Biodegradable polymer composition, in particular for producing packaging films with increased barrier properties, and a method of producing films, patent No. 309087 (Industrial Property Office of the Czech Republic), accepted: December 09, 2021.

2. CÍSAŘ, Jaroslav; VÁLKOVÁ, Petra; KOLAŘÍK, Roman; SEDLAŘÍK, Vladimír. Biodegradable polymer composition, especially for producing packaging films with increased barrier properties, utility model No. 34756 (Industrial Property Office of the Czech Republic), accepted: January 12, 2021.

3. DRÖHSLER, Petra; YASIR, Muhammad; CÍSAŘ, Jaroslav; CRUZ FABIÁN, Dalila Rubicela; YADOLLAHI, Zahra; SEDLAŘÍK, Vladimír. PLA-based composite material with accelerated degradation mechanism under composting conditions. ID 43882757, 2021.

4. CÍSAŘ, Jaroslav; HAUSNER, David; DRÖHSLER, Petra. Construction roofing, covering and paving material for horizontal, inclined and vertical structures, utility model No. 35506 (Industrial Property Office of the Czech Republic), accepted: November 02, 2021.

5. CÍSAŘ, Jaroslav; VÁLKOVÁ, Petra; KOLAŘÍK, Roman; SEDLAŘÍK, Vladimír. Pilot plant test of the production of a single-layer thin film based on polylactide with increased barrier properties suitable for packaging applications, ID 43881355, 2020.

6. SEDLAŘÍK, Vladimír; CÍSAŘ, Jaroslav; VÁLKOVÁ, Petra. Production of a new generation of disposable biodegradable bowls with increased thermal stability suitable for microwave heating of food, ID 43881354, 2020.

7. VÁLKOVÁ, Petra; CÍSAŘ, Jaroslav; SEDLAŘÍK, Vladimír. Biodegradable polymeric lactic acid polymer composition for products with enhanced shape stability, utility model No. 33185 (Industrial Property Office of the Czech Republic), accepted: March 03, 2019.

8. CÍSAŘ, Jaroslav; Hausner, David. Building cladding material, utility model No. 33490 (Industrial Property Office of the Czech Republic), accepted: December 04, 2019.

PŘÍLOHA TABULEK

Tabulka 1. Výsledky z DSC analýzy vzorků PLA 2003 D pure: neexponovaný a exponované ve vodě T = 50 °C, 55 °C a 60 °C – sled naměřených výsledků. Obr. 1–3, str. 125.

PLA 2003 D pure, expozice ve vodě 50 °C					
Expozice ve vodě (hod.)	T _g (°C)	T _c (°C)	ΔH _c (J·g ⁻¹)	T _m (°C)	ΔH _m (J·g ⁻¹)
0	62,4	115,9	25,72	146,7	-25,71
46,0	61,7	109,96	29,66	145,5	-29,30
405,0	63,3	91,42 131,74	12,10 2,16	149,0	-36,67
811,0	62,5	95,91 133,06	5,65 1,33	149,5	-40,58
1338,0	-	103,42	3,52	148,5	-61,46
2080,0	-	82,66	3,58	141,4	-55,70
3301,5	-	86,52	2,26	129,3	-61,46
3953,0	-	80,19	4,21	124,1	-67,11
5003,0	-	-	-	108,9	-52,61
PLA 2003 D pure, expozice ve vodě 55 °C					
Expozice ve vodě (hod.)	T _g (°C)	T _c (°C)	ΔH _c (J·g ⁻¹)	T _m (°C)	ΔH _m (J·g ⁻¹)
0	62,4	115,9	25,72	146,7	-25,71
46,0	63,7	96,93 133,25	6,83 1,70	148,0	-26,75
405,0	-	105,25	3,55	151,2	-39,69
811,0	63,0	88,75	9,35	141,3	-54,87
1338,0	-	89,11	8,27	132,5	-66,78
2080,0	-	84,83	3,78	128,2	-68,22
3301,5	-	-	-	110,4	-52,09
3953,0	-	-	-	91,5	-67,11
5003,0	-	-	-	69,4	-57,74
PLA 2003 D pure, expozice ve vodě 60 °C					
Expozice ve vodě (hod.)	T _g (°C)	T _c (°C)	ΔH _c (J·g ⁻¹)	T _m (°C)	ΔH _m (J·g ⁻¹)
0	62,4	115,9	25,72	146,7	-25,71
46,0	63,2	126,38	6,41	149,3	-26,24
405,0	-	86,43	5,94	140,2	-62,77
811,0	-	86,79	8,95	133,8	-66,74
1338,0	-	83,27	3,85	124,7	-65,69
2080,0	-	-	-	118,0	-65,41
3301,5	-	-	-	82,1	-63,91
3953,0	-	-	-	72,1 86,5	-60,97
5003,0	-	-	-	81,4 108,1 128,7	-61,25 -1,90 -6,00

Tabulka 2. Obsah krystalické fáze PLA 2003 D pure při teplotě T = 50 °C, 55 °C a 60 °C, viz Obr. 13, str. 134.

Polymerní materiál PLA 2003 D pure – obsah krystalické fáze při hydrolyze ve vodním prostředí při teplotě 50 °C, 55 °C a 60 °C.			
	Obsah krystalické fáze (%)	Obsah krystalické fáze (%)	Obsah krystalické fáze (%)
Expozice (hod.)	Teplota 50 °C	Teplota 55 °C	Teplota 60 °C
0,0	0,00	0,00	0,00
46,0	0,00	19,57	21,30
405,0	24,07	35,60	61,04
811,0	36,10	48,89	62,07
1338,0	62,23	62,85	66,42
2080,0	56,05	69,22	57,33
3301,5	63,59	65,41	68,65
3953,0	67,56	72,08	65,49
5003,	56,51	62,02	74,27

Tabulka 3. Úbytek hmotnosti vzorků materiálu PLA 2003 D pure při teplotě T = 50 °C, 55 °C a 60 °C, viz Obr. 14, str. 134.

Polymerní materiál PLA 2003 D pure – úbytek hmotnosti při hydrolyze ve vodním prostředí při teplotě 50 °C, 55 °C a 60 °C.			
	Úbytek hmotnosti (%)	Úbytek hmotnosti (%)	Úbytek hmotnosti (%)
Expozice (hod.)	Teplota 50 °C	Teplota 55 °C	Teplota 60 °C
0,0	0,00	0,00	0,00
46,0	0,48 ± 0,02	0,58 ± 0,01	0,56 ± 0,06
405,0	0,70 ± 0,02	0,57 ± 0,00	8,84 ± 0,31
811,0	0,77 ± 0,02	8,98 ± 0,21	28,68 ± 0,15

Tabulka 3 (pokračování). Úbytek hmotnosti vzorků materiálu PLA 2003 D pure při teplotě $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, viz Obr. 14.

1338,0	$0,67 \pm 0,00$	$28,24 \pm 0,16$	$44,02 \pm 0,16$
2080,0	$10,46 \pm 0,56$	$41,83 \pm 0,12$	$59,26 \pm 0,24$
3301,5	$33,05 \pm 0,07$	$64,12 \pm 0,00$	$82,66 \pm 0,09$
3953,0	$43,12 \pm 0,17$	$76,77 \pm 0,67$	$92,62 \pm 0,12$
5003,	$42,36 \pm 0,37$	$90,83 \pm 0,17$	$99,44 \pm 0,00$

Tabulka 4. Výsledky z DSC analýzy vzorků PLA 2003 D + 10 % CaCO_3 : neexponovaný a exponovaný ve vodě $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ – sled naměřených výsledků. Obr. 5–7, str. 127.

PLA 2003 D + 10 % CaCO_3 , expozice ve vodě $50\text{ }^{\circ}\text{C}$					
Expozice ve vodě (hod.)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_c ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_m ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)
0	64,5	117,6	17,54	147,2	-17,25
46,0	64,4	105,64	22,96	142,9	-22,65
405,0	64,2	97,12	19,00	143,4	-23,03
811,0	65,1	92,96	8,84	143,7	-23,84
1338,0	68,0	101,62	5,39	146,4	-23,44
2080,0	69,6	96,68	3,51	149,5	-25,86
3301,5	-	99,53	3,40	149,9	-26,83
3953,0	-	-	-	149,5	-28,54
5003,0	-	-	-	150,0	-40,39
PLA 2003 D + 10 % CaCO_3 , expozice ve vodě $55\text{ }^{\circ}\text{C}$					
Expozice ve vodě (hod.)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_c ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_m ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)
0	64,5	117,6	17,54	147,2	-17,25
46,0	64,4	96,62	7,48	144,7	-21,04
405,0	65,1	104,09	5,41	145,1	-24,37
811,0	64,2	101,75	6,83	146,1	-26,69
1338,0	68,2	-	-	149,4	-27,25
2080,0	68,0	-	-	149,7	-42,60
3301,5	--	85,91	4,73	136,7	-65,03
3953,0	-	83,35	3,73	127,8	-65,19
5003,0	-	-	-	113,7	-54,95

Legenda: T_g – teplota skelného přechodu, T_c – teplota studené krystalizace, ΔH_c – entalpie srudené krystalizace, T_m – teplota tání, ΔH_m – entalpie tání.

Tabulka 4 (pokračování). Výsledky z DSC analýzy vzorků PLA 2003 D + 10 % CaCO₃: neexponovaný a exponované ve vodě T = 50 °C, 55 °C a 60 °C – sled naměřených výsledků. Obr. 5–7.

PLA 2003 D + 10 % CaCO₃, expozice ve vodě 60 °C					
Expozice ve vodě (hod.)	T_g (°C)	T_c (°C)	ΔH_c (J·g⁻¹)	T_m (°C)	ΔH_m (J·g⁻¹)
0	64.5	117.6	17.54	147.2	-17.25
46,0	64,4	101,78	3,81	149.3	-20,42
405,0	65,5	-	-	140.2	-30,73
811,0	-	-	-	133.8	-38,77
1338,0	-	-	-	127.9	-64,41
2080,0	-	-	-	131.1	-73,39
3301,5	-	-	-	111.5	-71,80
3953,0	-	-	-	89.8	-69,66
5003,0	-	-	-	70,0 84.4	-56.40

Tabulka 5. Obsah krystalické fáze PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ při teplotě T = 50 °C, 55 °C a 60 °C, viz Obr. 19, str. 136.

Polymerní materiál PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ – obsah krystalické fáze při hydrolyze ve vodním prostředí při teplotě 50 °C, 55 °C a 60 °C.			
	Obsah krystalické fáze (%)	Obsah krystalické fáze (%)	Obsah krystalické fáze (%)
Expozice (hod.)	Teplota 50 °C	Teplota 55 °C	Teplota 60 °C
0,0	0,00	0,00	0,00
46,0	0,00	16,18	19,82
405,0	4,81	22,63	36,68
811,0	17,90	23,70	46,27
1338,0	21,54	32,52	76,87
2080,0	26,67	50,84	87,59
3301,5	27,96	71,96	85,69
3953,0	30,65	73,35	85,14
5003,	43,38	65,58	67,31

Tabulka 6. Úbytek hmotnosti vzorků materiálu PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ při teplotě T = 50 °C, 55 °C a 60 °C, viz Obr. 20, str. 136.

Polymerní materiál PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ – úbytek hmotnosti při hydrolýze ve vodním prostředí při teplotě 50 °C, 55 °C a 60 °C.			
	Úbytek hmotnosti (%)	Úbytek hmotnosti (%)	Úbytek hmotnosti (%)
Expozice (hod.)	Teplota 50 °C	Teplota 55 °C	Teplota 60 °C
0,0	0,00	0,00	0,00
46,0	1,06 ± 0,24	1,05 ± 0,21	1,09 ± 0,22
405,0	1,46 ± 0,25	1,71 ± 0,33	4,23 ± 0,41
811,0	1,83 ± 0,25	5,81 ± 0,54	16,59 ± 1,27
1338,0	5,65 ± 0,31	10,05 ± 0,53	38,97 ± 0,28
2080,0	8,46 ± 0,37	20,34 ± 1,67	49,87 ± 1,89
3301,5	12,05 ± 0,29	43,00 ± 1,62	71,87 ± 0,19
3953,0	13,98 ± 0,19	52,40 ± 1,46	82,81 ± 0,72
5003,	19,48 ± 1,06	66,83 ± 1,33	96,08 ± 0,65

Tabulka 7. Výsledky z DSC analýzy vzorků PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG: neexponovaný a exponované ve vodě T = 50 °C, 55 °C a 60 °C – sled naměřených výsledků. Obr. 9–11, str. 129.

PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG, expozice ve vodě 50 °C					
Expozice ve vodě (hod.)	T_g (°C)	T_c (°C)	ΔH_c (J·g⁻¹)	T_m (°C)	ΔH_m (J·g⁻¹)
0	60.2	109.5	31.90	144.8 150.4	-31.82

Tabulka 7 (pokračování). Výsledky z DSC analýzy vzorků PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG: neexponovaný a exponované ve vodě T = 50 °C, 55 °C a 60 °C – sled naměřených výsledků. Obr. 9–11.

46,0	62,8	96,13	28,92	148.6	-30,71
405,0	64,2	104,37	7,42	148.6	-31,24
811,0	63,0	104,93	7,41	149.3	-32,19
1338,0	-	97,41	4,90	147.9	-39,57
2080,0	-	-	-	150.4	-48,57
3301,5	-	90,18	3,22	140.0	-57,86
3953,0	-	88,35	3,42	129.5	-55,48
5003,0	-	77,16	3,02	121.8	-54,14
PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG, expozice ve vodě 55 °C					
Expozice ve vodě (hod.)	T _g (°C)	T _c (°C)	ΔH _c (J·g ⁻¹)	T _m (°C)	ΔH _m (J·g ⁻¹)
0	60.2	115.9	25.72	144.8 150.4	-31.82
46,0	62,1	103,58 133,24	3,71 0,44	148.4	-28,52
405,0	62,7	109,90	3,33	149.2	-34,56
811,0	63,5	-	-	149.3	-44,05
1338,0	--	84,78	4,12	138.9	-58,05
2080,0	--	87,33	0,86	131.0	-59,17
3301,5	-	-	-	112.0	-75,56
3953,0	-	-	-	76,60 82,56	- 67,38
5003,0	-	-	-	75.6	-66.4
PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG, expozice ve vodě 60 °C					
Expozice ve vodě (hod.)	T _g (°C)	T _c (°C)	ΔH _c (J·g ⁻¹)	T _m (°C)	ΔH _m (J·g ⁻¹)
0	60.2	115.9	25.72	144.8 150.4	-31.82
46,0	64,3	101,78	3,81	148.7	-26,16
405,0	64,3	-	-	147.0	-52,70
811,0	-	-	-	138.1	-65,83
1338,0	-	-	-	125.9	-65,61
2080,0	-	-	-	117.1	-65,57
3301,5	-	-	-	81.5	-79,86
3953,0	-	-	-	85.7	-73,08
5003,0	-	-	-	58.8 82.2 110.5	-2.35 -67.93 -1.46

Legenda: T_g – teplota skelného přechodu, T_c – teplota studené krystalizace, ΔH_c – entalpie srudené krystalizace, T_m – teplota tání, ΔH_m – entalpie tání.

Tabulka 8. Obsah krystalické fáze PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG – hydrolyza při teplotě T = 50 °C, 55 °C a 60 °C, viz Obr. 25, str. 138.

Polymerní materiál PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG – obsah krystalické fáze při hydrolyze ve vodním prostředí při teplotě 50 °C, 55 °C a 60 °C.			
	Obsah krystalické fáze (%)	Obsah krystalické fáze (%)	Obsah krystalické fáze (%)
Expozice (hod.)	Teplota 50 °C	Teplota 55 °C	Teplota 60 °C
0,0	0,00	0,00	0,00
46,0	2,23	30,43	27,91
405,0	29,75	39,01	65,82
811,0	30,95	55,02	82,22
1338,0	43,30	67,36	81,94
2080,0	60,66	72,83	81,89
3301,5	68,24	94,37	99,74
3953,0	65,02	87,16	91,27
5003,0	63,85	82,93	92,97

Tabulka 9. Úbytek hmotnosti vzorků materiálu PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG – hydrolyza při teplotě T = 50 °C, 55 °C a 60 °C, viz Obr. 26, str. 138.

Polymerní materiál PLA 2003 D + 10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG – úbytek hmotnosti při hydrolyze ve vodním prostředí při teplotě 50 °C, 55 °C a 60 °C.			
	Úbytek hmotnosti (%)	Úbytek hmotnosti (%)	Úbytek hmotnosti (%)
Expozice (hod.)	Teplota 50 °C	Teplota 55 °C	Teplota 60 °C
0,0	0,00	0,00	0,00
46,0	0,68 ± 0,09	0,62 ± 0,02	0,70 ± 0,05

Tabulka 9 (pokračování). Úbytek hmotnosti vzorků materiálu PLA 2003 D +10 % CaCO₃ + 4 % PLA/PEG – hydrolýza při teplotě T = 50 °C, 55 °C a 60 °C, viz Obr.39.

405,0	0,90 ± 0,12	5,37 ± 0,02	20,29 ± 0,12
811,0	5,21 ± 0,13	14,91 ± 0,07	37,97 ± 0,05
1338,0	10,65 ± 0,13	32,95 ± 0,09	51,08 ± 0,03
2080,0	18,38 ± 0,06	45,43 ± 0,07	64,39 ± 0,13
3301,5	35,42 ± 0,04	64,62 ± 0,01	83,86 ± 0,01
3953,0	44,38 ± 0,10	75,14 ± 0,02	93,89 ± 0,08
5003,0	56,00 ± 0,06	88,13 ± 0,09	99,38 ± 0,23

Ing. Jaroslav Císař

**Modifikace biokompozitních systémů na bázi
polylaktidu za účelem rozšíření jejich aplikačního potenciálu**

Modification of polylactide-based biocomposite systems to expand their
application potential

Disertační práce

Vydala Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně,
nám. T. G. Masaryka 5555, 760 01 Zlín.

Sazba: Ing. Jaroslav Císař

Publikace neprošla jazykovou ani redakční úpravou.

Rok vydání 2025