

Přírodní fotosensitivní látky a jejich vliv na stabilitu vybraných polymerů

Bc. Oleg Egorov

Diplomová práce
2024

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

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

Akademický rok: 2023/2024

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: Bc. Oleg Egorov
Osobní číslo: T22342
Studijní program: N0712A030001 Environmentální inženýrství
Forma studia: Prezenční
Téma práce: Přírodní fotosensitivní látky a jejich vliv na stabilitu vybraných polymerů

Zásady pro vypracování

1. Vypracujte literární rešerši na zadané téma.
2. Připravte zvolené varianty polymerních materiálů v kombinaci s fotosensitivními látkami.
3. Charakterizujte připravené polymerní materiály.
4. Realizujte testy UV degradace.
5. Provedte testy biologické rozložitelnosti.
6. Výsledky změn ve vlastnostech a struktuře materiálů potvrďte dostupnými analytickými metodami.
7. Naměřená a vypočtená data zpracujte a dosažené výsledky kriticky zhodnotte.

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

Seznam doporučené literatury:

vědecké zdroje zahrnuté v databázích Web of Science, ScienceDirect, SciFinder Scholar, Medline aj.

Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Markéta Julinová, Ph.D.**
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Datum zadání diplomové práce: **2. ledna 2024**
Termín odevzdání diplomové práce: **10. května 2024**

L.S.

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

Ing. Jaroslav Filip, Ph.D.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 6. února 2024

PROHLÁŠENÍ AUTORA DIPLOMOVÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

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

Prohlašuji,

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

Ve Zlíně dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....
podpis studenta

ABSTRAKT

Tato diplomová práce je zaměřena na sledování vlivu komplexního extraktu *Heracleum mantegazzianum* a fotoaktivních látek obsažených v něm na strukturu a vlastnosti folií vyrobených z kyseliny polymléčné (PLA). Literární část této práce je věnována jak přehledu běžně používaných syntetických přísad do polymerů, tak i přehledu nových perspektivních přísad přírodního původu. Kromě toho byla shrnuta environmentální problematika použití některých typů přísad. Praktická část této práce byla zaměřena na sledování vlivu UV-C záření na strukturu a vlastnosti jak čistých PLA folií, tak i folií modifikovaných přísadkou extraktu *Heracleum mantegazzianum*. Pro charakterizaci strukturních změn byly použity metody FTIR-spektrometrie, RTG a pro studium tepelných vlastností DSC analýza. Povrchová morfologie sledovaných vzorků byla charakterizována pomocí rastrovací elektronové mikroskopie. Biologická rozložitelnost studovaných vzorků byla hodnocena v půdním prostředí (při $T = 37\text{ }^{\circ}\text{C}$) a v prostředí kompostu (při $T = 58\text{ }^{\circ}\text{C}$). Také byla provedena abiotická hydrolýza v prostředí fosforečnanového pufru při $T = 58\text{ }^{\circ}\text{C}$. Na základě provedených testů bylo prokázáno, že přísadka 3 hm. % sušiny extraktu *Heracleum mantegazzianum* má významný stabilizační efekt na PLA folie při jejich exponování UV-C zářením. Bylo zjištěno, že přísadka extraktu *Heracleum mantegazzianum* nemá významný inhibiční vliv na mikroorganismy půdy či kompostu, avšak může ovlivňovat diverzitu mikrobiálních konsorcií, což bylo prokázáno pomocí rastrovací elektronové mikroskopie a fluorescenční mikroskopie.

Klíčová slova: fotosensitivní látky, *Heracleum mantegazzianum*, furanokumariny, kyselina polymléčná, fotooxidace, biodegradace.

ABSTRACT

This thesis is focused on monitoring the influence of the complex extract of *Heracleum mantegazzianum* and the photoactive substances contained in it on the structure and properties of foils made from polylactic acid (PLA). The literary part of this work is devoted to both an overview of commonly used synthetic additives for polymers, as well as an overview of new perspective additives of natural origin. In addition, the environmental issue of the use of some types of additives was summarized. The practical part of this work was focused on monitoring the effect of UV-C radiation on the structure and properties of both pure PLA foils and foils modified with the addition of *Heracleum mantegazzianum* extract. FTIR-spectrometry, X-ray and DSC analysis were used to characterize the structural changes. The surface morphology of the monitored samples was characterized using scanning electron microscopy. The biodegradability of the studied samples was evaluated in the soil environment (at T = 37 °C) and in the compost environment (at T = 58 °C). Abiotic hydrolysis was also performed in a phosphate buffer environment at T = 58 °C. Based on the tests, it was proven that the addition of 3 wt. % dry matter of *Heracleum mantegazzianum* extract has a significant stabilizing effect on PLA films when they are exposed to UV-C radiation. It was found that the addition of *Heracleum mantegazzianum* extract does not have a significant inhibitory effect on soil or compost microorganisms, but it can influence the diversity of microbial consortia, which was demonstrated using scanning electron microscopy and fluorescence microscopy.

Keywords: photoactive compounds, *Heracleum mantegazzianum*, furanocoumarins, polylactide, photooxidation, biodegradation.

Na tomto místě bych především chtěl poděkovat vedoucí této diplomové práce doc. Ing. Markétě Julinové, Ph.D. za dokonalou organizaci, neustálé a velmi precizní řízení výzkumného procesu, díky čemuž byly získány dovednosti jakostní realizace vědecké činnosti a objevila se touha pokračovat v dalším vzdělávání v této oblasti.

Mnohokrát bych chtěl poděkovat řediteli našeho ústavu Ing. Jaroslavu Filipovi, Ph.D. a Ing. Markétě Kadlečkové, Ph.D. Díky nim tato práce získala SEM mikrofotografie, což bylo velmi užitečné pro pochopení sledovaných procesů.

Dále bych chtěl vyjádřit svou vděčnost doc. Janu Růžičkovi, RNDr., Ph.D. a také Ing. Veronice Kučabové za neocenitelnou pomoc při provedení mikrobiologického rozboru půdy.

Slova vděčnosti taktéž patří i paní doc. Ing. Aleně Kalendové, Ph.D. za obrovskou pomoc při provedení DSC analýzy a jejím zpracování. Bez její pomoci bylo by těžké představit si realizaci této části výzkumu.

Velké poděkování bych chtěl adresovat Ing. Dagmar Šašinkové a taktéž Ing. Zuzaně Vinterové za pomoc v realizaci laboratorní činnosti, při provedení kompostovacích testů a fluorescenční mikroskopie.

Vyjadřuji hlubokou vděčnost společnosti OriginLab Corporation za poskytnutí výukové verze programu OriginPro 2024, díky které bylo umožněno kvalitní zpracování experimentálních dat.

Osobně bych rád poděkoval své učitelce českého jazyka Mgr. Tereze Havránkové, jež položila základy mého studia v České republice a bez níž by bylo gramaticky korektní napsání této práce zcela nemožné.

„Ničeho jsem nenabyl lehce, každá věc mě stála nejtvrděší práci. Nehledejte lehké cesty. Ty hledá tolik lidí, že se po nich nedá přijít nikam.“

Tomáš Baťa

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

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 PŘÍSADY DO POLYMERŮ	12
1.1 ZPRACOVATELSKÉ PŘÍSADY	12
1.1.1 Tepelné stabilizátory	12
1.1.2 Plastifikační činidla	14
1.1.3 Změkčovadla	14
1.2 ANTIDEGRADANTY	16
1.2.1 Antioxidanty	16
1.2.2 Antiozonanty	18
1.2.3 Světelné stabilizátory	19
1.3 PRO-DEGRADAČNÍ PŘÍSADY	21
2 PŘÍSADY DO POLYMERŮ PŘÍRODNÍHO PŮVODU	25
2.1 ZPRACOVATELSKÉ PŘÍSADY PŘÍRODNÍHO PŮVODU	25
2.1.1 Tepelné stabilizátory přírodního původu	25
2.1.2 Změkčovadla přírodního původu	26
2.2 ANTIDEGRADANTY PŘÍRODNÍHO PŮVODU	27
2.2.1 Antioxidanty přírodní povahy	27
2.2.2 Světelné stabilizátory přírodního původu	29
2.3 PRO-DEGRADAČNÍ PŘÍSADY PŘÍRODNÍHO PŮVODU	29
3 BOLŠEVNÍK VELKOLEPÝ (<i>HERACLEUM MANTEGAZZIANUM</i>)	31
II PRAKTICKÁ ČÁST	33
4 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE A LABORATORNÍ VYBAVENÍ	34
4.1 CHEMIKÁLIE.....	34
4.2 PŘÍSTROJE A LABORATORNÍ VYBAVENÍ	34
5 PŘÍPRAVA A CHARAKTERISTIKA EXTRAKTU BOLŠEVNÍKU VELKOLEPÉHO (<i>HERACLEUM MANTEGAZZIANUM</i>)	36
5.1 EXTRAKČNÍ POSTUP	36
6 PŘÍPRAVA PLA FOLIÍ A JEJICH CHARAKTERISTIKA	37
6.1 PŘÍPRAVA PLA FOLIÍ.....	37
6.2 STANOVENÍ CELKOVÉHO UHLÍKU (TC).....	37
6.3 STANOVENÍ CHEMICKÉ SPOTŘEBY KYSLÍKU (CHSK)	37
6.4 DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE (DSC)	39
6.5 RTG DIFRAKČNÍ ANALÝZA (XRD).....	39
6.6 INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE (FTIR)	39
6.7 RASTROVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE (SEM).....	39

7	FOTODEGRADACE PLA FOLIÍ.....	40
8	ABIOTICKÁ HYDROLÝZA PLA FOLIÍ	41
8.1	MĚŘENÍ KONCENTRACE ROZPUŠTĚNÉHO ORGANICKÉHO UHLÍKU	41
9	BIODEGRADACE PLA FOLIÍ.....	43
9.1	BIODEGRADACE V PŮDNÍM PROSTŘEDÍ.....	43
9.1.1	Sledování průběhu degradace PLA folií v půdním prostředí.....	44
9.2	BIODEGRADACE V PROSTŘEDÍ KOMPOSTU	45
9.2.1	Příprava kompostu a zahájení experimentu	46
9.2.2	Sledování průběhu degradace PLA folií v prostředí kompostu	47
III	VÝSLEDKY A DISKUSE	49
10	VSTUPNÍ CHARAKTERISTIKA PŘÍPRAVENÝCH PLA FOLIÍ.....	50
11	UV-DEGRADACE PLA FOLIÍ.....	55
12	ABIOTICKÁ HYDROLÝZA PLA FOLIÍ	62
13	BIODEGRADACE PLA FOLIÍ V PROSTŘEDÍ PŮDY	64
14	BIODEGADACE PLA FOLIÍ V PROSTŘEDÍ KOMPOSTU.....	68
	ZÁVĚR	72
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	74
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	86
	SEZNAM OBRÁZKŮ	87
	SEZNAM TABULEK.....	89
	SEZNAM PŘÍLOH.....	90

ÚVOD

Historickým účelem přidavku fotoaktivních látek do polymerních výrobků bylo dosažení větší odolnosti vůči fotooxidaci, tudíž prodloužení doby jejich životnosti. Bylo vyvinuto rozmanité množství fotoaktivních přísad jako jsou světelné stabilizátory, barviva a některé druhy antioxidantů (Allen, Edge, 2021).

Široké používání tradičních polymerních materiálů, které jsou v přírodních podmínkách prakticky nerozložitelné, potenciálně vede k zátěži životního prostředí. Tento problém je aktuální zejména v oblasti odpadového hospodářství. V současné době se tedy kvůli rozvoji environmentálních trendů víc a víc v požadovaném případě některých polymerních materiálů stalo dosažení opačného efektu – degradace (Zhang, X.S., et al 2022).

Přídavek fotodegradačních látek v řadě případů může zabránit nejenom vytváření mikroplastů, ale i zabezpečit kontrolu času životnosti polymerního materiálu (Watuthanthrige et al., 2023).

Nicméně některé z běžně používaných fotoaktivních přísad nejsou environmentálně přívětivé a můžou mít negativní vliv na životní prostředí. Například v odborné literatuře se objevuje víc a víc publikací, které uvádí data o detekci zbytkových iontů přechodných kovů v prostředí, jež se používají k urychlení abiotické degradace polyolefinů. Jedná se především o karboxyláty Fe, Co, Ni a Mn (Turner, Filella, 2021).

Proto hledání nových alternativních fotoaktivních přísad do polymerů, jež by neškodily životnímu prostředí, se ukazuje velmi aktuálním.

Předmětem zájmu této diplomové práce jsou fotoaktivní látky přírodního původu, jež byly získány ze zelené biomasy bolševníku velkolepého (*Heracleum mantegazzianum*).

Cílem této práce je studium vlivu komplexního extraktu bolševníku velkolepého (*Heracleum mantegazzianum*) a fotoaktivních látek obsažených v něm na strukturu a vlastnosti kyseliny polymléčné (PLA) vystavené působení UV-C záření.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 PŘÍSAKY DO POLYMERŮ

Použití samotných polymerů jakožto materiálů pro produkci polymerních výrobků je omezeno řadou faktorů. K těmto faktorům patří nedostatečná termo- a fotostabilita, hořlavost, nízká houževnatost a tvrdost, vznik elektrostatického náboje na povrchu materiálu, nevhodné optické vlastnosti, vysoká cena samotného polymeru aj. (Ambrogio et al., 2017).

Pro dosažení optimálních vlastností konečných produktů při jejich výrobě se používají tzv. polymerní směsi. Tyto směsi se skládají ze samotného polymeru, jenž určuje základní vlastnosti produktu, a různých přísad, jež pomáhají dosáhnout vhodných charakteristik finálního produktu. K těmto přísadám patří zpracovatelské přísady, antidegradanty, síťovací prostředky aj. (Ducháček, 2006). Podrobný popis těchto aditiv bude uveden v dalších kapitolách.

1.1 Zpracovatelské přísady

Zpracovatelské přísady (Polymer Processing Aids (PPA)) zahrnují několik skupin aditiv, jejichž použití usnadňuje zpracování polymerních materiálů pomocí dostupných technologií.

1.1.1 Tepelné stabilizátory

Účelem přidání těchto sloučenin do polymerní směsi je zvýšení tepelné stability polymerů v průběhu jejich zpracování. Pod vlivem vysokých teplot a vzdušného kyslíku (200 až 250 °C) začínají v polymerní matici autooxidační pochody. Při těchto procesech dochází k strukturním změnám makromolekulárního řetězce – ke štěpení anebo k síťování polymerních molekul, což vede k ztrátě počátečních vlastností polymerů (Pielichowski et al., 2022).

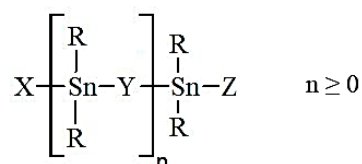
Klasickým příkladem použití tepelných stabilizátorů je modifikace polyvinylchloridu (PVC). Jelikož PVC obsahuje atomy chloru, působení tepla v souvislosti s dalšími faktory může vést k barevným změnám materiálu a uvolňování chlorovodíku. (Folarin, Sadiku, 2011a).

Z chemického hlediska lze tepelné stabilizátory rozdělit do tří základních skupin: kovové soli, organokovové sloučeniny a nekovové organické stabilizátory (Ambrogio et al., 2017).

K první skupině patří soli anorganických a organických kyselin obsahující kationty Na, Ca, Zn, Cd, Ba, Pb, Mg, Li aj. Organická část obvykle představuje zbytek alifatické karboxylové

kyseliny s lineárním ($C_8 - C_{18}$) či rozvětveným řetězcem. Používají se také deriváty aromatických kyselin. Tyto stabilizátory se často aplikují ve směsné formě (kombinace několika individuálních sloučenin) pro dosažení synergetického efektu. Historicky tato skupina stabilizátorů je první, jež byla použita v průmyslovém měřítku pro stabilizaci výrobků z PVC. Avšak v současné době se použití těchto stabilizátorů omezuje vzhledem k negativnímu vlivu těžkých kovů na zdraví člověka a na životní prostředí (Turner, Filella, 2021).

Druhou velkou a důležitou skupinou tepelných stabilizátorů je skupina organokovových sloučenin, nejčastěji na bázi cínu (Obr. 1). Fyzikálně-chemické vlastnosti těchto sloučenin závisí na charakteru skupin spojených s atomem cínu (Ducháček, 2006).



kde X je alkoxy skupina nebo zbytek karboxylové skupiny,
 Y - atom kyslíku nebo síry,
 Z - thioalkyl, thioaryl nebo thioacyl
 R - alkyl, většinou butyl nebo oktyl, ale může být i vyšší,
 např. lauryl

Obrázek 1 Souhrnná struktura tepelných stabilizátorů na bázi cínu

Mezi výhody těchto stabilizátorů patří jejich dobrá kompatibilita s ostatními typy aditiv a jejich výborná účinnost. Nicméně použití některých představitelů těchto sloučenin jako tri- a di-butylcín, trifenylcín, dioktylcín je omezeno na 1000 mg/kg hmotnosti Sn rozhodnutím evropské komise vzhledem k tomu, že tyto sloučeniny představují riziko pro vodní organismy a taky pro lidské zdraví, zejména pro děti v důsledku účinků narušujících endokrinní systém (Evropská unie, 2009).

K poslední skupině tepelných stabilizátorů patří tzv. nekovové organické stabilizátory. Jejich použití se v poslední době šíří kvůli omezení použití a zpřísnění limitů obsahu některých kovových nebo organokovových stabilizátorů v polymerních výrobcích. Do této skupiny stabilizátorů patří nízkomolekulární a vysokomolekulární látky. Mezi nízkomolekulární sloučeniny patří dusíkaté heterocyklické sloučeniny, epoxidové sloučeniny, aminokrotonáty, thioly, bráněné fenoly, beta-diketony, polyoly aj. K druhé skupině patří například poly(N-acryloylbenzhydrazide) (PABH) (Folarin, Sadiku, 2011b).

1.1.2 Plastifikační činidla

Plastikační činidlo čili peptizační činidlo (peptizátor, peptizér) je přísadou do kaučuků, jež usnadňuje proces plastikace (počáteční míchání elastomeru). Tyto sloučeniny mají dvojitou funkci. Na jednu stranu působí jako oxidační katalyzátory (usnadňují štěpení makromolekulárních řetězců), na druhou jako akceptory radikálů vznikajících při mechanickém namáhání. Tím pádem dochází k zabránění rekombinačních pochodů (sít'ování polymerních řetězců), což vede k poklesu molekulární hmotnosti elastomeru a rovněž i k poklesu jeho viskozity. Pozitivním vlivem použití těchto sloučenin je zvětšení homogenity, zlepšení zpracovatelnosti elastomerní směsi, a tudíž snížení energetických nákladů během míchání (Mark et al., 2013).

Nejpoužívanějšími peptizačními činidly jsou pentachlorthiofenol, fenylylhydrazin, xylylmerkaptan a některé difenylsulfidy například bis(o-benzamidofenyl)disulfid a N,S-dibenzoyl-o-aninothiofenol (Edition, 2013).

Dávkování plastikačních činidel do kaučukových směsí se pohybuje v rozmezí od 0,05 až do 4 hm. % (v případě odpadní pryže). Avšak použití těchto činidel ve vyšších koncentracích může vést k zhoršení fyzikálně-mechanických vlastností materiálu v důsledku nadměrného rozpadu polymerních makromolekul.

1.1.3 Změkčovadla

Změkčovadla neboli plastifikační činidla jsou přísady do polymerů, které přidávají nebo zvyšují plasticitu polymerního materiálu při jeho zpracování. Kromě toho tato činidla zvětšují homogenitu polymerní směsi, zlepšují ohebnost, rázovou houževnatost a snižují viskozitu taveniny. Avšak jejich použití může vést k zhoršení některých vlastností materiálu, například mechanických vlastností (mez pevnosti).

Mechanismus působení změkčovadel je založen na zvětšení vnitřní pohyblivosti makromolekulárních řetězců. Předpokládá se, že molekuly změkčovadla zaplňují prostor mezi makromolekulami, což vede k snížení interakce polymer-polymer, a tudíž k poklesu krystalinity a teploty skelného přechodu.

Základními požadavky při výběru vhodného změkčovadla jsou termodynamická kompatibilita s polymerem, nízká tekutost, chemická inertnost a odolnost vůči různým rozpouštědlům či chemickým látkám.

Kolem 70 až 85 % celkové produkce změkčovadel se vztahuje na plastové výrobky z polyvinylchloridu (PVC). Modifikace polyolefinů není účinná, poněvadž dochází k tzv. vyloučení změkčovadla na povrch materiálu kvůli silným interakcím mezi makromolekulami, vysoké krystalinitě a tudíž k nízké termodynamické kompatibilitě polymer/změkčovadlo (Stuart et al., 2010).

Klasifikace změkčovadel je založena na jejich chemickém složení. Tyto sloučeniny je možné rozdělit na tři základní kategorie – polyalkoholy, estery a oleje, resp. glyceridy.

Do skupiny polyalkoholů patří glycerin, propylenglykol a různé polyethylenglykoly (PEG). V poslední době je nejrozšířenější používání PEG, které mají řadu výhod. Tyto sloučeniny jsou omezeně rozpustné v různých organických rozpouštědlech, skoro se nevylučují z polymerní matrice a nejsou toxické pro životní prostředí (Hoffmann, 2022).

Do skupiny esterů lze zařadit organické estery dikarboxylových kyselin a deriváty kyseliny fosforečné. Z dikarboxylových kyselin se nejčastěji používá ftalová, citronová, adipinová a sebaková. Tato změkčovadla se používají především k modifikaci polárních kaučuků a polárních termoplastů.

Avšak některé typy změkčovadel esterového typu mají negativní vliv na zdraví člověka a životní prostředí. Tak například celá řada studií ((Ma et al., 2021); (Yang et al., 2020); (Kwan et al., 2021) (Cui et al., 2020) prokázala toxicitu jednoho z nejpoužívanějších změkčovadel, kterým je di(2-ethylhexil)ftalátu (DEHP), a jeho metabolitů.

Skupina olejů, resp. glyceridů zahrnuje některé přírodní oleje, například frakcionovaný kokosový olej a ricinový olej, olejové produkty rafinace ropy a acetylované monoglyceridy. Tyto sloučeniny slouží především k modifikaci nepolárních či málo polárních kaučuků, například ethylen-propylenových a ethylen-propylen-dienových kaučuků.

Dávkování změkčovadla do polymerního materiálu se může lišit a pohybuje se v rozmezí od 1-2 až 100 hm. % (v případě některých kaučuků).

1.1.4 Maziva

Maziva čili lubrikační činidla jsou aditiva, která se používají pro zlepšení tekutosti taveniny polymerního materiálu při jeho zpracování. Tyto přísady lze rozdělit na dvě základní kategorie: maziva s vnějším a vnitřním účinkem (Sanes et al., 2006).

K první skupině patří sloučeniny, jež se špatně rozpouštějí v objemu polymerní matrice. Tyto přísady se vylučují na povrch materiálu a vytvářejí tenkou vrstvu filmu mezi výrobkem

a povrchem zařízení, což značně usnadňuje proces vyjmutí konečného produktu z formy. Jedná se především o vápenaté a zinečnaté soli mastných kyselin (nejčastěji kyseliny stearové), estery (hlavně butanolu a oktanolu), amidy, uhlovodíky a vosky (Al-Malaika et al., 2017).

Do druhé skupiny maziv lze zařadit látky, které jsou dobře rozpustné v polymerní matrici. Tato aditiva snižují mezimolekulární síly a interakce polymerních molekul, a tudíž snižují viskozitu roztaveného polymeru. Kromě toho tyto přísady zabraňují vzniku tepla během zpracování polymerní směsi. Z chemického hlediska se jedná o vosky (například včelí vosk), vyšší alkoholy, estery glycerolu aj. Díky relativně dlouhému uhlovodíkovému řetězci (více než 30 atomů uhlíku) jsou tyto látky homogenně distribuovány v celém objemu polymeru.

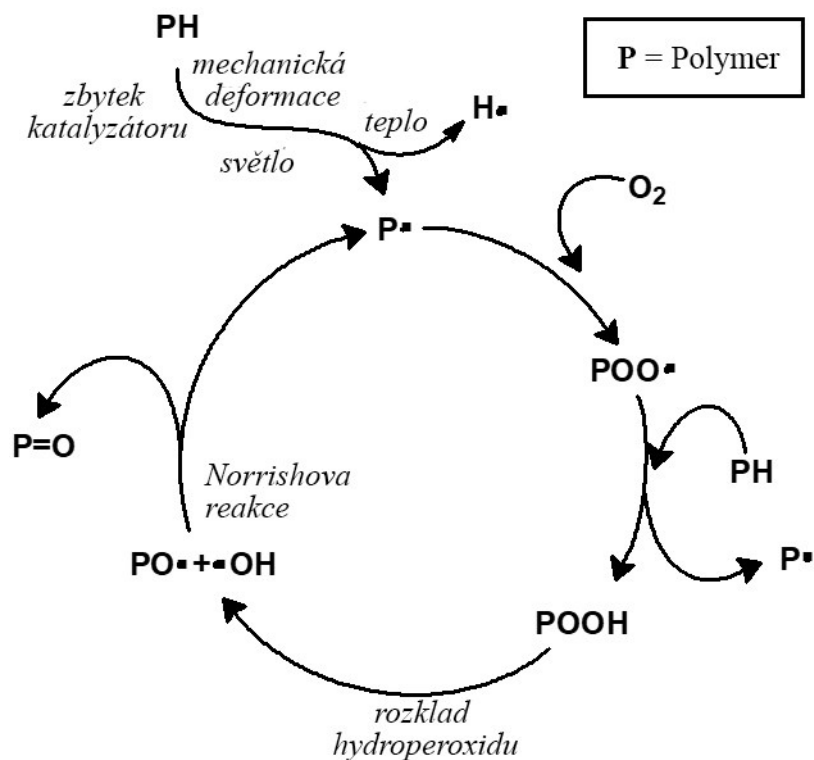
Na rozdíl od plastikátorů mají maziva malý vliv na vlastnosti konečného výrobku. Dávkování maziv závisí na typu polymerního materiálu a pohybuje se v rozmezí od 0,3 až do 3 hm. %. Pro dosažení některých speciálních vlastností konečného výrobku v praxi se maziva často kombinují.

1.2 Antidegradanty

Za antidegradanty jsou považovány přísady, jež zabraňují degradaci polymerních materiálů během jejich používání. Rozvoj degradačních pochodů v polymerním materiálu v drtivé většině případů probíhá vlivem vnějších faktorů, jako je sluneční záření, působení vzdušného kyslíku a ozonu. Antidegradanty jako skupinu přísad lze rozdělit na tři základní podskupiny. To jsou antioxidanty, antiozonanty a světelné stabilizátory. Podrobný popis těchto aditiv bude uveden v dalších kapitolách.

1.2.1 Antioxidanty

Antioxidanty jsou skupinou přísad, které se přidávají do polymerních směsí za účelem zabránění jejich stárnutí. Stárnutí polymerních materiálů je především dáno strukturními změnami polymerních řetězců pod vlivem vzdušného kyslíku (oxidační stárnutí). Avšak oxidační stárnutí může být katalyzováno vlivem tepla. V tomto případě se jedná o tzv. tepelně-oxidační stárnutí. V nezávislosti na tom, který z těchto procesů převažuje, jde o autokatalytický radikálový proces, jenž je stručně popsán pomocí schématu uvedeného na (Obr. 2).



Obrázek 2 Schéma popisující oxidační stárnutí polymerů

Převzato a upraveno z (Sodré et al., 2023)

Pod vlivem jednoho či několika iniciujících faktorů, jako jsou vysoká teplota, sluneční záření, mechanické namáhání anebo přítomnost těžkých kovů v podobě příměsí, dochází ke štěpení vazby (P-H) za vzniku alkylového makroradikálu (P•). Při reakci tohoto radikálu s atmosférickým kyslíkem vznikají hydroxyl radikály, jež reagují s další makromolekulou za vzniku nového makroradikálu (P•) a hydroperoxidu (POOH). Hydroperoxydy nejsou stabilní, jedná se o velmi reaktivní molekuly, které se dále rozpadají na hydroxy a alkoxy radikály ($\text{POOH} \rightarrow \text{PO}\cdot + \cdot\text{OH}$). Tyto radikály samy o sobě jsou také velmi reaktivní. Při interakci s makromolekulami polymeru vyvolávají další generaci radikálů, a proto je oxidační stárnutí polymerů procesem řetězovým a autokatalytickým.

Oxidace polymerů může probíhat jak při zpracování, tak po celou dobu jejich používání. Nejvíce citlivé k oxidačnímu stárnutí jsou polymery obsahující dvojná vazby, například různé kaučuky, poněvadž vícenásobné π -vazby jsou více reaktivní než δ -vazby (mají různé vazebné energie, a tudíž různou reakční schopnost).

Přídavek antioxidantů zabraňuje vzniku nových radikálů, čímž zvyšuje odolnost polymerního materiálu proti oxidačnímu stárnutí.

Podle mechanismu působení je možné antioxidanty rozdělit na dvě základní skupiny. K první skupině patří molekuly, jež mají labilní atom vodíku (H-donory), například

sekundární aromatické aminy a fenoly. Interakcí molekuly antioxidantu s radikálem dochází k jeho inhibici a tím pádem k přerušení větvení řetězců (Pospíšil, 1988).

K druhé skupině (Hydroperoxide decomposers) náleží sloučeniny, jež interagují se vznikajícími meziprodukty – hydroperoxydy. Nejčastěji to jsou organické sulfidy a fosfity, přičemž v průběhu této interakce dochází k redukci hydroperoxidové skupiny za vzniku stabilní -OH skupiny (Holdsworth et al., 1964).

Jedněmi z nejčastěji používaných jsou syntetické antioxidanty fenolového typu, nicméně v současné době vedl rozvoj organické chemie a chemie vysokomolekulárních sloučenin k vývoji řady nových syntetických antioxidantů. Jejich stručný přehled je uveden v tabulce (Tab. 1).

Tabulka 1 Základní představitelé syntetických antioxidantů

č.	Název	Zdroj
1	4-Alkyl-2-merkaptothiazoliny	(Al-Malaika et al., 1985)
2	Aromatické aminové antioxidanty	(Marinova et al., 2013);(Pospíšil et al., 2001); (Greci et al., 1995); (Carloni et al., 1994)
3	Thiofosforyldisulfidy	(Al-Malaika et al., 1985)
4	Fenolické sulfidy	(Asakura et al., 1989);(Ovchinnikova et al., 2009);(Katbab et al., 1985); (Scott, 1985)
5	Galvinoxový radikálový systém	(Bagheri et al., 1983);(Scott, Suharto, 1984); (Screttas et al., 1984)
6	Inhibované fenoly	(Nagarajan et al., 2020);(Pospíšil, 1988)
7	Kovové dithioláty	(Mutlu et al., 2019); (Al-Malaika, 2003)
11	Organofosforové antioxidanty	(Kirpichnikov et al., 1983)
12	Thiofenoly a sulfony	(Foti, Amorati, 2009)

K jednoznačným výhodám těchto sloučenin patří jejich vysoká účinnost, nízká cena a relativně dobrá distribuce v celém objemu polymerní hmoty. Nevýhodou těchto antioxidantů je jejich potenciální toxicita (Mukhopadhyay, 2006). V současné době je snaha nahradit některé antioxidanty syntetické povahy jejich přírodními analogy, jež jsou popsány v kapitole (Kap. 2.2.1).

Obvykle se obsah antioxidantu v polymerním materiálu pohybuje kolem 2 hm. % (Ritter et al., 2005).

1.2.2 Antiozonanty

Ozon je silným oxidačním činidlem. Ačkoli jeho koncentrace ve vzduchu je velmi malá, řada polymerních materiálů může podléhat jeho oxidačnímu působení. K těmto polymerům patří některé elastomery, například přírodní kaučuk čili latex. Polyizoprenové monomerní

jednotky, jež obsahují dvojně vazby, relativně snadno reagují i s velice nízkými hladinami ozonu za vzniku tzv. ozonidu. Rozpad těchto monomerních jednotek pak vede ke zkrácení polymerních řetězců, což způsobuje vznik prasklin na povrchu materiálu.

Podle principu působení lze antiozonanty rozdělit dvou kategorií.

Chemicky aktivní antiozonanty reagují s ozonem rychleji než s dvojnými vazbami polymeru, a tím pádem chrání materiál od oxidačního působení ozonu. Jedna se o deriváty 1,4-fenylendiaminu a thiomocoviny.

K fyzikální ochraně jsou využívány antiozonanty jako vosky, parafíny anebo polymery odolné vůči ozonu jako např. chloroprenový kaučuk (anebo chlorsulfovaný polyethylen). Tyto přísady fyzicky chrání povrch polymeru před kontaktem s ozonem. Avšak jejich efektivita klesá při častých mechanických deformacích polymerního výrobku, protože dochází k porušení této ochranné vrstvy.

Dávkování antiozonantů se provádí při výrobě polymerní směsi v koncentraci 1 až 3 hm. %.

1.2.3 Světelné stabilizátory

Působení slunečního záření má degradační vliv na drtivou většinu polymerních materiálů. Sluneční světlo obsahuje tři spektrální oblasti: UV-oblast (200 až 400 nm), viditelná oblast (400 až 700 nm) a infračervená oblast (700 až 2000 nm). Nejvíce škodlivý efekt má UV-oblast spektra, poněvadž má největší energii, dostatečnou pro štěpení některých vazeb makromolekulárního řetězce.

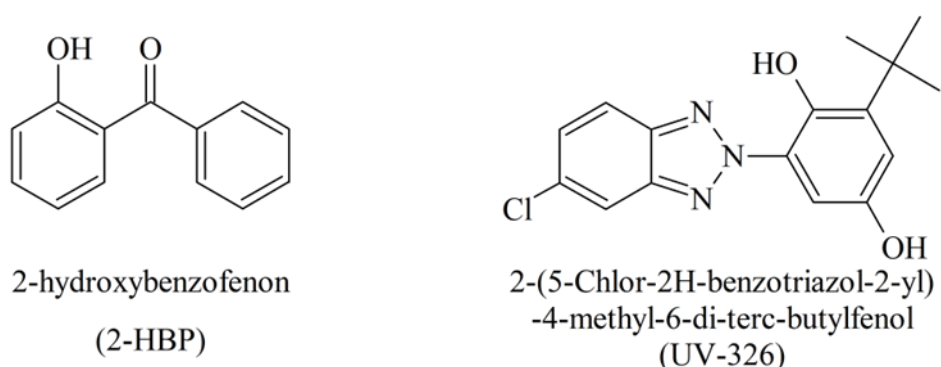
Proces degradace polymerního materiálu působením UV záření se nazývá fotodegradace. Mechanismus fotodegradace je téměř podobný mechanismu oxidační destrukce. Stručný popis tohoto procesu byl uveden v předcházející kapitole (Viz Kap. 1.2.1).

K potlačení těchto nežádoucích fotodegradačních procesů probíhajících v polymeru se používají speciální přísady – světelné stabilizátory.

Tyto přísady musí být dobře rozpustné v celém objemu polymerního materiálu, mají mít nízkou volatilitu a měly by být inertní vůči jiným aditivům. Kromě toho tyto látky nesmí měnit barvu polymerního materiálu.

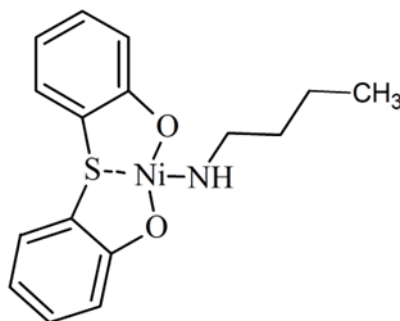
Skupina světelných stabilizátorů se skládá ze třech zástupců: UV-absorbéry, zhášeče excitovaných stavů a stericky stíněné aminy (HALS).

UV-absorbéry jsou skupina sloučenin, jež je schopna pohlcovat (absorpce) UV záření a přeměňovat ho na tepelnou energii, která nesmí poškodit samotný polymerní materiál. Kromě toho by tyto sloučeniny měly být odolné vůči UV záření, jelikož jinak budou příliš rychle spotřebovány. Z chemického hlediska se jedná o hydroxybenzofenony, hydroxyfenyltriaziny a triazoly, benzylidenmalonáty, oxalanilidy, deriváty kyseliny skořicové, estery kyseliny salicylové a p-hydroxybenzoové. Hlavním nedostatkem UV-absorbérů je nízká efektivita při malých tloušťkách vzorků (UV záření musí být absorbováno a nesmí být propouštěno), a proto stabilizátory tohoto typu mají omezenou účinnost pro tenké vzorky, jako jsou vlákna a filmy.



Obrázek 3 Chemická struktura vybraných světelných stabilizátorů

Další zajímavou kategorií světelných stabilizátorů jsou tzv. zhášče excitovaných stavů. Účinnost těchto přísad spočívá v deaktivaci čili zhášení excitovaných stavů v souvislosti s mechanismem mezimolekulárního přenosu. Energie z excitované molekuly polymeru (donor) se přenáší na molekulu stabilizátoru (akceptor). Jedná se především o různé organické komplexy niklu, například 2,2'-thiobis(4-tert-octylfenolato)-n-butylamin nikl (II) (komerční název GC NIQ 84) (Obr. 4).



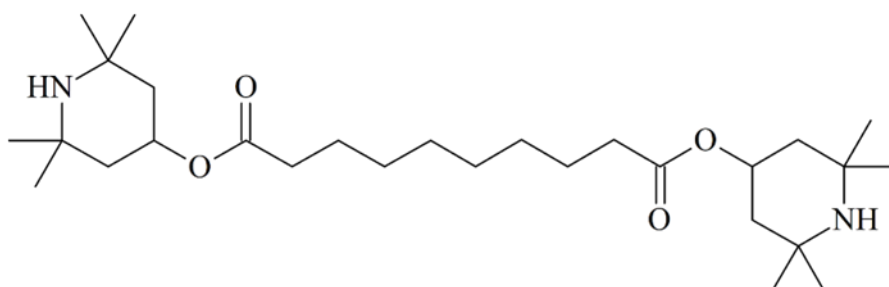
2,2'-thiobis(4-tert-oktylfenolato)-N-butylamin nikl (II)

Obrázek 4 Chemická struktura jednoho z představitelů zháščeů excitovaných stavů

Zhášeče excitovaných stavů mohou stabilizovat tenkostěnné produkty, jako jsou filmy a vlákna, protože jejich účinnost nezávisí na tloušťce vzorku. Avšak skupina těchto světelných stabilizátorů má své nevýhody. Tato aditiva mohou barvit polymer a nejsou stabilní při vysokých teplotách zpracování polymerních směsí.

Z praktického hlediska významnou skupinou světelných stabilizátorů jsou tzv. stericky stíněné aminy (HALS – hindered amine light stabilizer). Tyto sloučeniny jsou zajímavé především svou multifunkčností. Na jednu stranu působí jako typické antioxidanty, protože mají schopnost rozkládat hydroperoxydy. Na druhou stranu jsou HALS schopné omezeně pohlcovat UV záření a tlumit excitované stavy. Tyto látky mají velký stabilizační účinek a často se jejich použití kombinuje s jinými typy světelných stabilizátorů. Značnou nevýhodou těchto stabilizátorů je jejich malá rozpustnost v polymerní směsi, velká těkavost, a tudíž tendence se vylučovat na povrch výrobku.

Mezi tyto sloučeniny patří deriváty alifatických cyklických aminů, jako jsou piperazin a piperidin. Příkladem světelného stabilizátoru tohoto typu může být tzv. HALS-1, jehož strukturní vzorec je uveden na (Obr. 5).



Obrázek 5 HALS-1: bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebakát

Dávkování světelných stabilizátorů se provádí během přípravy polymerní směsi a pohybuje se v rozmezí od 0,1 % až do 5 hm. %.

Dobrý stabilizační efekt mají i některé pigmenty jako jsou saze, oxid titaničitý a zinečnatý. Podrobný popis těchto aditiv bude uveden v dalších kapitolách.

1.3 Pro-degradační přísady

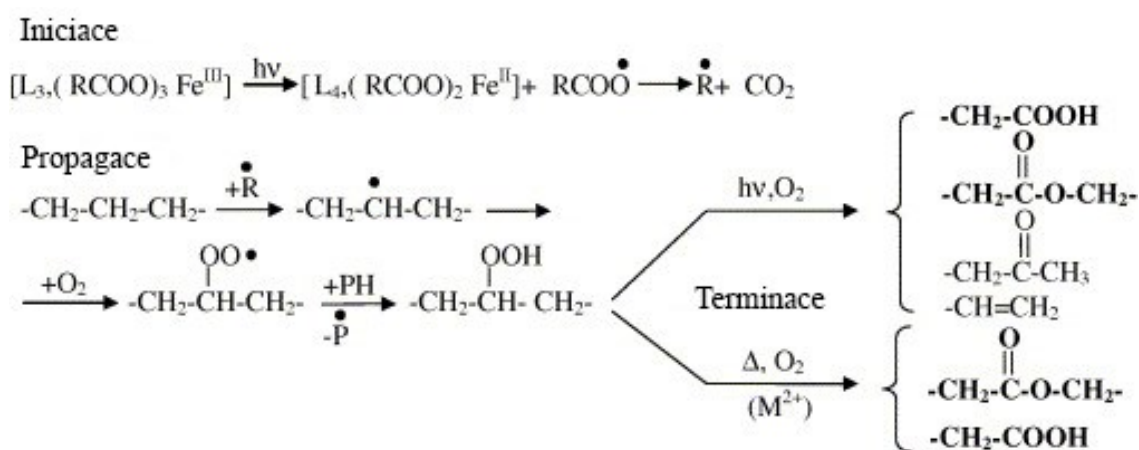
Většina používaných komerčních plastů není rozložitelná v normálních přírodních podmínkách. Vzhledem k tomuto problému, který je v současné době velmi aktuální, jsou hledána řešení pro vývoj nových materiálů, které nebudou představovat zátěž pro životní prostředí.

Jednou z možných cest vyřešení tohoto problému je modifikace výrobků (komerčních materiálů) speciálními přísadami, jež můžou podpořit či iniciovat rozklad těchto polymerů v prostředí vlivem biologických nebo abiotických faktorů. Jedna se o tzv. pro-degradační přísady.

Tyto přísady jsou ve většině případů ionty přechodných kovů. K těmto iontům především patří Fe^{3+} a Mn^{2+} , ale taktéž Ti^{4+} a Co^{2+} (Abrusci et al., 2013); (Fa et al., 2020); (Azhar et al., 2022).

Všechny kovové ionty (Fe^{3+} , Mn^{2+} a Co^{2+}) mohou působit jako tepelné katalyzátory a fotokatalyzátory, přičemž Fe^{3+} je vysoce účinné při urychlování fotodegradace, zatímco Mn^{2+} a Co^{2+} jsou citlivé na tepelnou degradaci (Liu et al., 2014). Focke a kol. (2011) uvádí, že rychlost fotodegradace polymerů roste v následujícím pořadí $\text{Co}^{3+} > \text{Fe}^{2+} \sim \text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+}$ (Focke et al., 2011). Zajímavou skutečností je, že tento trend je stejný i v případě termooxidace, což dokládá výzkum Roy a kol. (Roy et al., 2009).

Mechanismus oxidačního působení těchto přísad zahrnuje několik stadií. Na obrázku 6 je uveden zjednodušený mechanismus abiotické degradace polyethylenu (PE) pod vlivem pro-oxidačního činidla.



Obrázek 6 Zjednodušené schéma abiotické degradace PE s obsahem prooxidantů působením vzdušného kyslíku, světla a/nebo tepla (Koutný et al., 2006).

Působením UV záření/tepla v první fázi dochází za přítomnosti pro-oxidačního činidla ke generaci redukované formy kovového iontu a volných radikálů, které atakují polymerní molekulu za vzniku makroradikálu. Přítomnost kyslíku způsobuje oxidaci tohoto radikálu s následujícím štěpením polymerního řetězce, což vede ke vzniku fragmentů s menší velikostí, které obsahují funkční skupiny, jako jsou karbonyly, karboxylové kyseliny, estery a také aldehydy a alkoholy.

Ve druhé fázi dochází k procesu biodegradace vzniklých fragmentů působením různých druhů mikroorganismů (bakterie, houby, řasy aj.) za vzniku oxidu uhličitého, vody a nové biomasy (Vazquez et al., 2019).

V současné době existuje celá řada komerčně dostupných pro-degradačních přísad na bázi iontů přechodných kovů s organickými ligandy. V tabulce 2 jsou uvedeny některé z těchto přísad a jejich základní charakteristika.

Tabulka 2 Souhrnná tabulka některých komerčně dostupných pro-degradačních přísad. Převzato a upraveno (Abdelmoez et al., 2021)

Komerční název	Výrobce	Aktivní komponent	Dávkování, (hm. %)	Degradální podmínky		Typy polymerů
				Světlo	Kyslík	
TDPA	EPI	Stearáty kovů (Fe, Ce, Co) a kyselina citrónová	2-3	Ano	Ano	PP, PE, PS
Renatura	Nor-X industries	Stearát železitý a kombinace stabilizátorů/antioxidantů	2	Ano	Možná ne	PP, PE
Reverte	Wells plastic limited	Nezveřejněno - fotoinhibiční směs prodegradantu kovových iontů a promotoru biologického rozkladu (mikrocelulóza)	1-5	Ano	Možná ne	PP, PE, PS, PET, ABS
Addiflex	Add-X-biotech	Karboxyláty kovů (Fe, Mn, Cu, Co, Ni), škrob, CaCO ₃	10–20	Ano	Možná ne	PP, PE, PS
d2W	Synphony environmental	Stearáty kovů a stabilizátory (typicky Mn)	1-3	Ne	Ne	PP, PE

Kromě stearátů a karboxylátů přechodných kovů jsou také používány i dithiokarbamáty či dithiofosfáty na bázi Fe³⁺. Specifikou těchto přísad je, že na začátku mají antioxidační efekt a potom působí jako pro-degradanty. Tyto přísady jsou známé pod obchodním názvem Plastor a používají se pro výrobu a komercializaci fotodegradovatelných mulčovacích folií (Rizzarelli et al., 2021).

Z hlediska podpory degradace je zajímavé použití oxidu titaničitého. Klasický oxid titaničitý se v polymerním průmyslu používá jako bílý pigment při výrobě plastových výrobků. Avšak v posledních dvou desetiletích je mu věnována velká pozornost z hlediska jeho fotokatalytické aktivity (Ainali et al., 2021).

Zhuang, W. a kol (2009) ve své práci popisují přípravu nanokompozitu na bázi kyseliny polylaktónové (PLA) modifikované TiO₂. Z výsledků jejich experimentů je patrné, že při osvětlení kompozitu UV zářením je jeho degradace tím vyšší, čím vyšší je obsah TiO₂. Kromě toho bylo zjištěno, že nanokompozit TiO₂/PLA vykazuje dobrou bakteriostatickou aktivitu (Zhuang et al., 2009).

Jiným příkladem použití TiO_2 jako pro-degradačního činidla je výzkum Fonseca a kol. (Fonseca et al., 2018), jenž popisuje přípravu směsi polypropylen/kyselina polyhydroxymáselná/ TiO_2 (PP/PHB/ TiO_2) s následujícím hodnocením vlivu UV záření na strukturu a vlastnosti tohoto materiálu. Výsledky ukazují, že nanočástice TiO_2 jsou schopné působit jako pro-degradační činidlo pro směs PP/PHB. Také úspěšně zlepšily některé mechanické a dynamicko-mechanické vlastnosti směsi. Důležitým zjištěním bylo také, že při vyšších koncentracích oxidu titaničitého nad 7,5 hm. % dochází ke ztrátě jeho fotooxidačních účinků v důsledku aglomerace nanočástic.

Další práce Kima a kol. (Kim et al., 2006) se zabývá studiem fotokatalytické aktivity oxidu titaničitého na nanohybrid PVC/ TiO_2 pod vlivem UV záření. Výsledky této studie prokázaly fotokatalytickou degradaci nanohybridu PVC/ TiO_2 a potvrdily tak potenciál oxidu titaničitého pro jeho možné využití jako ekologicky šetrné alternativy pro snižování odpadů PVC.

Další široce známý pigment používaný v plastikářském průmyslu je ZnO, u kterého byly prokázány fotooxidační účinky.

Např. Amato, P. a kol. (2023) ve své studii popisují přípravu nanočástic ZnO a jejich vliv na stabilitu polymerní folie vyrobené z nízkohustotního polyethylenu. Autory bylo prokázáno, že nanočástice zinku dopované humnovými kyselinami zvyšují fotooxidaci filmů lineárního nízkohustotního polyethylenu a polymléčné kyseliny (PLA) (Amato et al., 2023).

Ve studii Loyo a kol. autoři sledují vliv nanočástic oxidu vápenatého (CaO) modifikovaných kyselinou olejovou na fotodegradaci PLA folií. Bylo zjištěno, že přídavek 5 až 8 hm. % nanočástic CaO do polymerní matrice podporuje fotodegradaci PLA. Avšak taktéž bylo prokázáno, že nanočástice CaO mají antimikrobiální účinek, což potenciálně může vést k inhibici biologického rozkladu (Loyo et al., 2022).

Nicméně v Evropské unii podle směrnice Evropského parlamentu a Rady (EU) 2019/904 od roku 2021 je uvádění oxo-rozložitelných plastů na trh zakázáno (EUR-Lex, 2019).

Proto vývoj nových environmentálně přívětivých materiálů anebo jiných způsobů modifikace již existujících polymerů se ukazuje zvláště aktuálním.

2 PŘÍSAKY DO POLYMERŮ PŘÍRODNÍHO PŮVODU

V chemii a technologii polymerů našly široké uplatnění různé přísady jak organického, tak i anorganického původu. Jejich podrobný popis bylo uvedeno v minulých kapitolách. Nicméně v poslední době se šíří kritické publikace, jež popisují negativní vliv některých syntetických přísad do polymerů na životní prostředí (Turner, Filella, 2021); (Sridharan et al., 2022); (Luo et al., 2022).

Vzhledem k tomu je v odborné literatuře viditelný trend hledání nových environmentálně přívětivých přísad do polymerů. V této kapitole budou popsány některé přísady přírodního původu, jež mohou být potenciálně slibnými alternativami již existujících syntetických přísad.

I přesto, že oblast polymerních přísad přírodní povahy se intenzivně rozvíjí, stále ještě neexistuje striktní klasifikace těchto látek. Proto další kapitoly budou rozděleny, podle již existující klasifikace pro tradiční průmyslové přísady, jež byly popsány v předcházejících kapitolách.

2.1 Zpracovatelské přísady přírodního původu

2.1.1 Tepelné stabilizátory přírodního původu

Z výzkumného hlediska je zajímavá práce Shnawa (2017), který se zabýval studiem tepelné a tepelně-oxidační stability PVC po přidavku komplexu taninu s Cd. Podle experimentálních dat získaných diferenciální skenovací kalorimetrií (DSC) bylo zjištěno, že přídavek 1 až 3 hm. % taninového komplexu kadmia má lepší stabilizační účinky na polyvinylchlorid než komerční tepelný stabilizátor Ca/Zn (Shnawa, 2017). Práce Shnawa ukázala, že komplex tanin-Cd lze snadno použít jako multifunkční aditivum pro PVC, o kterém je dobře známo, že je vysoce citlivé na termooxidační degradaci. Podle Shnawa lze tento produkt použít pro některé průmyslové aplikace PVC, ale ne pro potravinářské nebo lékařské aplikace vzhledem ke škodlivým účinkům kadmia.

Vzhledem k toxicitě Cd se Shnawa a kol. (2018) zaměřili ve své další práci na studium vlivu epoxidových sloučenin bázi taninu na teplotní stabilitu PVC. Taninepoxidová pryskyřice byla autory připravena z taninu extrahovaného z vnější kůry eukalyptu a následnou modifikací epichlorhydrinem. V této studii byla procenta taninu epoxidu zvolena autory v rozmezí 5, 10 a 20 hm. %, což odpovídá dávkování jak komerčních tepelných stabilizátorů PVC, tak změkčovadel v průmyslu. Experimentální výsledky termogravimetrické analýzy a

DSC potvrdily, že taninový epoxid zvyšuje tepelnou stabilitu PVC. Kromě toho bylo zjištěno, že deriváty taninu mají schopnost fungovat jako primární a sekundární tepelné stabilizátory pro PVC se samosynergickým účinkem (Shnawa et al., 2018).

Jiný zajímavý příklad použití epoxidových derivátů jako tepelných stabilizátorů pro polyvinylchlorid byl popsán v práci (Marceneiro et al., 2022). V této studii bylo prokázáno, že vápenatá mýdla na bázi epoxidovaných olejů ze sójových bobů a lněných semen (ESO/ELO) a uhličitanu vápenatého, získaného ze skořápek slepičích vajec (EG) vykazují dobré stabilizační účinky na tepelnou stabilitu PVC.

Ve studii Olejnik a kol. autoři sledují vliv flavonu, *trans*-chalkonu a ligninu na tepelnou stabilitu extrudovaných směsí PLA/PHB. Ze získaných dat vyplývá, že tyto látky jsou schopné zlepšit tepelné vlastnosti polymerního materiálu, což potvrzují výsledky termogravimetrické analýzy a diferenciální skenovací kalorimetrie (Olejnik et al., 2020). Navíc na základě výsledků změny barvy nebo FTIR analýzy lze podle autorů některé vybrané antioxidanty, včetně ligninu a *trans*-chalkonu, využít jako barviva nebo indikátory stárnutí.

2.1.2 Změkčovadla přírodního původu

Největším problémem použití tradičních syntetických změkčovadel je jejich potenciální toxicita a jejich migrace z polymerní matrice. Vzhledem k tomu neustále pokračuje hledání nových alternativních změkčovadel na přírodní bázi. V současné době existuje několik skupin těchto přísad, jako jsou různé deriváty rostlinných olejů, glycerol, estery isosorbidu aj. (Bocqué et al., 2016) V tabulce 3 je uveden stručný přehled základních zástupců.

Tabulka 3 Základní představitelé přírodních změkčovadel

č.	Změkčovadlo	Druh polymerního materiálu	Zdroj
1	Deriváty rostlinných olejů	PVC	(Gan et al., 1995); (Benaniba, Massardier-Nageotte, 2010); (Biermann et al., 2012); (Feng et al., 2018);
2	Glycerin	škrob – chitosan	(Muscat et al., 2012); (Liu et al., 2013)
3	Fosforylované deriváty kardanolu	kaučuky	(Menon et al., 1998); (Menon, Visconte, 2006);
5	Estery isosorbidu	PVC	(Yin, Hakkarainen, 2011)
6	Tetraestery kyseliny citronové	PLA, PVC	(Ljungberg et al., 2003); (Johnson Jr, 2002)

Taktéž zajímavými se představují pokusy použití různých rostlinných biomas jako změkčovadel.

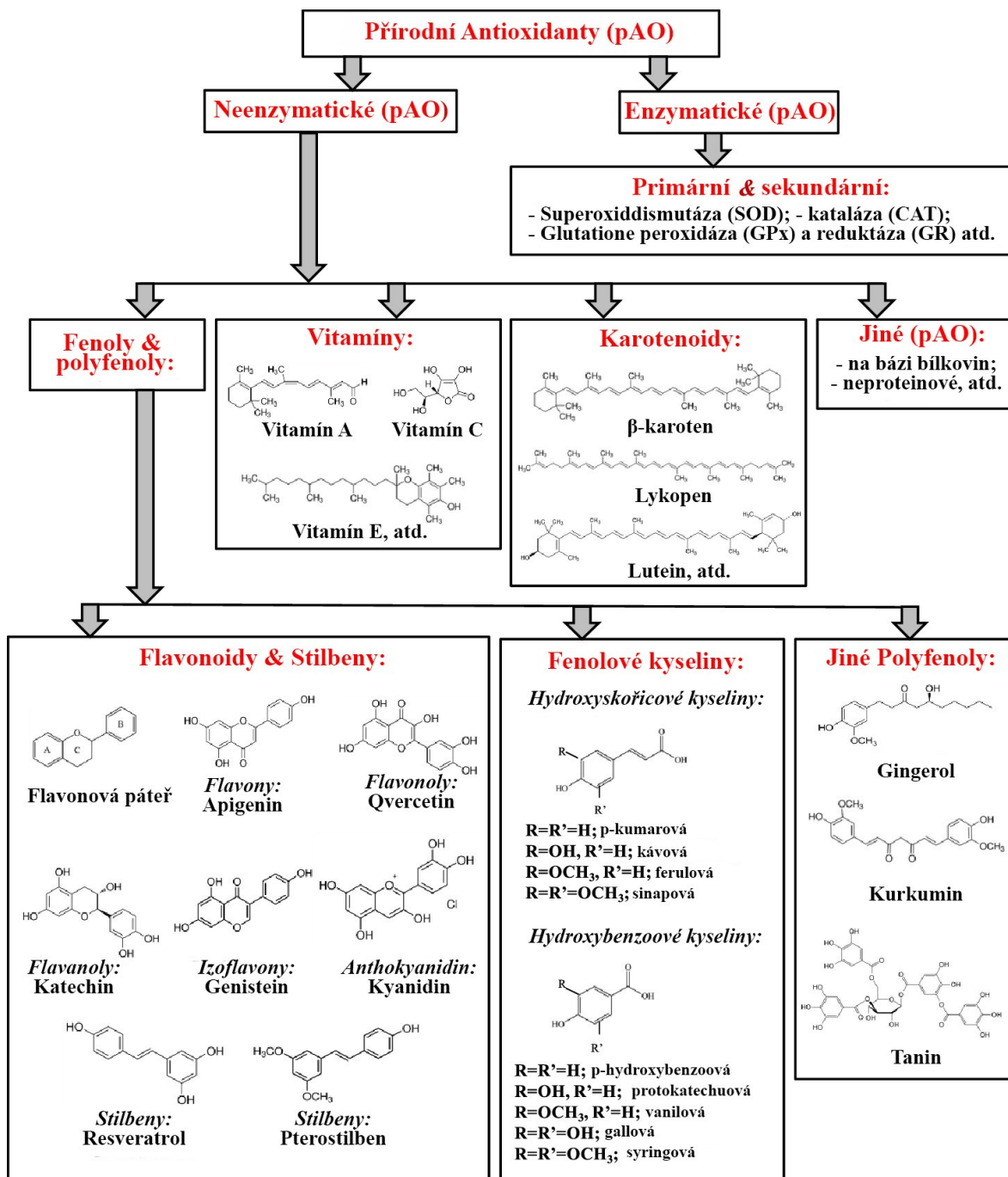
Tak například Yin a kol. ve své studii popisují plastifikační účinky změkčovadel připravených z dřevěné moučky. Dřevěná moučka byla zkapalněna na nízkomolekulární polyoly kyselé katalyzovanou reakcí. Výsledná polyolová směs, včetně zbývajících rozpouštědel glycerolu a diethylenglykolu, byla dále využita pro syntézu nízkomolekulárních esterových změkčovadel. Monomerní a oligomerní změkčovadla byla následně připravena esterifikací polyolů kyselinou hexanovou nebo směsí kyseliny hexanové a kyseliny adipové. Připravené estery podle autorů vykazovaly dobrou mísitelnost s PVC a podobný nebo dokonce lepší plastifikační účinek ve srovnání s komerčním dioktylfталátem. (Yin, Hakkarainen, 2014).

Jiným příkladem získání tzv. „zelených“ změkčovadel je práce Jasiukaitytė-Grojzdek a kol., ve které se popisuje výroba polyesterového změkčovadla pro polyvinylacetát, které bylo připraveno ze zkapalněného dřeva a depolymerovaného polyethylentereftalátu (Jasiukaitytė-Grojzdek et al., 2013).

2.2 Antidegradanty přírodního původu

2.2.1 Antioxidanty přírodní povahy

V odborné literatuře v poslední době bylo popsáno velké množství antioxidantů přírodního původu. Klasifikace a základní chemické struktury nejběžnějších přírodních antioxidantů je uvedena na obrázku 7.



Obrázek 7 Klasifikace a základní chemické struktury nejběžnějších přírodních antioxidantů. Převzato a upraveno z (Dintcheva, D'Anna, 2019).

Kromě přírodních antioxidantů uvedených na obrázku 7 se jako velice zajímavé představují publikace, ve kterých se popisují stabilizační účinky chlorofylu.

Například v práci (Latos-Brozio, Masek, 2023) autoři uvádí, že přidavek chlorofylu do polymerní směsi PLA/PHB zvyšuje odolnost vůči tepelné oxidaci, což bylo potvrzeno pomocí DSC-analýzy.

2.2.2 Světelné stabilizátory přírodního původu

Zajímavým nálezem z hlediska chemického složení a původu přísady jsou vlastnosti horniny opuka. Jedná se o horninu přírodního původu, jež vznikla usazením jílovitých a prachovitých částic, vápencových složek a jehlic mořských hub mikroskopických rozměrů na mořském dně. Ve studii Jakubowska a kol. byl sledován vliv 5 hm. % této speciálně upravené horniny na stabilitu polypropylenu. Plnivo bylo autory použito ve dvou formách jako průmyslová surovina pocházející z přírodního materiálu a hornina kalcinovaná při 1000 °C používaná pro výrobu fosforových sorbentů. Výsledky měření mechanických vlastností, strukturních a povrchových změn a karbonylového indexu jako funkce zrychleného stárnutí prokázaly, že opuka je účinný UV stabilizátor, který v tomto ohledu výrazně převyšuje referenční uhlíčitán vápenatý (Jakubowska et al., 2022).

Neméně zajímavou studií je práce Dintcheva a kol. Autoři této práce popisují stabilizační účinek bioflavonoidu kvercetinů vůči komerčnímu biodegradabilnímu polymeru na bázi škrobu (nová generace Mater-Bi materiálů). Výsledky získané při zkoumání této sloučeniny ukazují, že kvercetin funguje velmi podobně jako referenční světelný stabilizátor syntetického původu, z čehož autoři vyvodili, že kvercetin lze považovat za vynikající přírodní stabilizátor, který by mohl nahradit některé syntetické světelné stabilizátory (Dintcheva et al., 2014).

2.3 Pro-degradační přísady přírodního původu

V současné odborné literatuře se objevuje více a více publikací, které uvádí data o detekci zbytkových iontů přechodných kovů v prostředí, jež se používají k urychlení abiotické degradace polyolefinů. Jedná se především o karboxyláty Fe, Co, Ni a Mn (Turner, Filella, 2021).

I v Evropské unii podle směrnice Evropského parlamentu a Rady (EU) 2019/904 od roku 2021 bylo uvádění oxo-rozložitelných plastů na trh zakázáno (EUR-Lex, 2019).

Proto vývoj nových environmentálně přívětivých pro-degradačních přísad do polymeru je velmi aktuální.

Slibnými alternativami ke karboxylům přechodných kovů jako pro-degradačních přísad mohou být například různá vlákna, biouhel a biomasy rostlinného původu aj.

Tak například Kane a Ryan (2022) ve své práci zkoumají biouhel vyrobený z potravinového odpadu jako plnivo pro materiál na bázi PLA. Bylo zjištěno, že přídavek 5 až 20 hm. %

biouhlu zvýšil rychlost degradace PLA za podmínek kompostování s téměř dvojnásobnou ztrátou hmoty po 40 dnech ve srovnání s čistým PLA (Kane, Ryan, 2022).

Autoři Bagheria a kol. ve své práci sledovali vliv kukuřičného škrobu na UV-degradaci polypropylenu. Bylo prokázáno, že polypropylenové folie, jež obsahovaly 6 hm. % škrobu, v terénních podmínkách degradovaly rychleji než vzorky čistého polypropylenu, což bylo potvrzeno metodami FTIR a UV-spektroskopie. Autoři uvádí, že přítomnost škrobu zvyšuje tvorbu karbonylové skupiny a podporuje štěpení polymerního řetězce (Bagheri, Darvishi, 2015).

Velice překvapujícím je nález Tzanková Dintcheva a kol., který informuje o prodegradačních účincích některých přírodních fenolických sloučenin, jež jsou považovány primárně za antioxidanty. Bylo zjištěno, že u řady sloučenin tohoto typu velmi záleží na aplikované koncentraci. Např. kyselina ferulová, kyselina vanilová, vitamín E a kvercetin můžou vykazovat jako stabilizační, tak i degradační účinek na PLA (Dintcheva et al., 2017).

Na rozdíl od předchozí práce (Latos-Brozio, Masek, 2023), která popisovala stabilizační účinky chlorofylu, studie Tawfic, M a kol. (2022) uvádí chlorofyl jako perspektivní prodegradant přírodního původu. Připravený kompozit na bázi polypentanmaleátu a lineárního nízkohustotního polyethylenu byl modifikován přídatkem chlorofylu. Autory bylo prokázáno, že za přítomnosti chlorofylu došlo k rychlejšímu poklesu krystalinity a taktéž se snižuje pevnost v tahu po 20 dnech osvětlení UV zářením. Tyto výsledky potvrzují, že chlorofyl je účinný prodegradant (Tawfic et al., 2022).

3 BOLŠEVNÍK VELKOLEPÝ (*HERACLEUM MANTEGAZZIANUM*)

Heracleum mantegazzianum (bolševník velkolepý) je invazivní rostlina z čeledi miříkovitých pocházející z oblasti centrální Asie. Rozšíření tohoto invazivního druhu na území Evropy začalo od první poloviny 19. století a je spojeno s jejím pěstováním jako okrasné rostliny a taktéž jako silážní plodiny. Avšak po vstupu do ekosystému bolševník poměrně rychle „zdivočil“ (Anibaba et al., 2022).

Nicméně v současné době se *Heracleum mantegazzianum* považuje za nebezpečnou rostlinu a byl zařazen do seznamu invazních nepůvodních druhů s významným dopadem na ekosystém Evropské unie (Commission, 2017).

Kromě rizik pro ekosystémy *Heracleum mantegazzianum* nese potenciální zdravotní rizika i pro člověka, poněvadž obsahuje fototoxické furanokumariny, jež jsou obsaženy ve všech částech této rostliny, ale největší nebezpečí představují listy. Tytéž sloučeniny při kontaktu s kůží člověka pod vlivem slunečního záření (aktivují se zářením o vlnové délce 320 až 380 nm) způsobují vznik puchýřů.

Avšak *Heracleum mantegazzianum* obsahuje nejenom fotoaktivní furanokumariny, nýbrž velkou řadu rozmanitých sloučenin. Stručný přehled sloučenin obsažených v esenciálním oleji ze semen je uveden v tabulce 4.

Tabulka 4 Složení esenciálního oleje ze semen *Heracleum mantegazzianum*.
Převzato a upraveno (Jakubská-Busse et al., 2013).

Sloučenina	Skupina látek	Sloučenina	Skupina látek
1-dekanol	Alkoholy	4-hexen-1-ol acetát	Estery
1-hexadekanol		isobutylisobutyrát	
1-oktanol		oktylbutyrát	
1-tetradekanol		oktylvalerát	
1-tetrakosanol		butyl-2-methylbutanoát	
2-decen-1-ol		dodecylester	
kaprylaldehyd	Aldehydy	hexylester	
kyselina oktadekanová	Karboxylové kyseliny	hexylisobutyrát	
kyselina butanová		hexylisovalerianát	
kyselina octová		hexyl-2-methylbutanoát	
kyselina oktanová		hexyl-3-methyl-2-butenoát	
kyselina propanová		hexylacetát	
γ -terpinen	Terpeny	hexylhexanoát	
bergapten	Furanokumariny	isoamyl butyrát	
isobergapten		isopropylisovaleroát	
isopimpinellin		oktyl isobutyrát	
methoxsalen		oktylester	
pimpinellin			
psoralen			

Vzhledem k rozmanitému obsahu látek v *Heracleum mantegazzianum* je potenciál použití této rostliny jako cenný zdroj přísad do polymerů přírodního původu.

Tak například ve studii (Marturano et al., 2017) je uvedeno, že estery kyseliny citrónové, adipáty nebo sebakáty a estery kyseliny trimellitové jsou potenciálními „neftalátovými“ změkčovadly pro polyvinylchlorid.

Kromě toho ve studii (Mangeon et al., 2018) se uvádí informace, že přírodní terpeny, jako je linalool, geraniol a geranyl acetát v množství od 10 do 20 hm. % vykazují plastifikační efekt na PHB.

Velice slibnými sloučeninami, jež by mohly najít své místo mezi přísadami do polymerů přírodního původu, jsou furanokumariny.

Tak např. v práci (Cuevas et al., 2020) autoři popisují výrobu nitročoček s použitím „Kumarinu 102“, jenž má vynikající absorpční účinky. Přídavek 0,1 hm. % tohoto kumarinu do materiálu nitročočky vyznačoval úplnou absorpci UV záření pod 450 nm narozdíl od jiných alternativních chromoforů obsahujících hydroxylové skupiny na bázi benzofenonů a benzotriazolů.

Článek (Potapenko, 1991) uvádí, že některé furanokumariny, jako je například psoralen, jsou pod vlivem UV záření schopné generace volných radikálů a singletního kyslíku ($^1\text{O}_2$) jako vedlejších produktů vlastní fotooxidace. Tento nález experimentálně potvrdili autoři Rajendran a kol. (Rajendran et al., 2006).

Taktéž zajímavou studií je práce (Safavi-Mirmahalleh et al., 2023), která popisuje možnost výroby fotoaktivního samoopravného polymeru na bázi kumarinu a polyuretanové matrice. Princip produkce takových materiálů spočívá na tzv. „kumarinové dimerizační reakci“ charakteristické pro furanokumariny. Pod vlivem UV záření roztržené úseky makromolekul modifikovaných furanokumariny se můžou znovu spojit mezi sebou. Tento nález může vést k výrobě nového typu polymerních materiálů.

PRAKTICKÁ ČÁST

4 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE A LABORATORNÍ VYBAVENÍ

4.1 Chemikálie

V této diplomové práci byly použity následující chemikálie:

Celulóza mikrokrytalická $((C_6H_{10}O_5)_n)$, Sigma-Aldrich, Irsko; chlorid amonný p.a. (NH_4Cl) , Lachema, ČR; chlorid sodný p.a. $(NaCl)$, Lachema, ČR; chlorid vápenatý dihydrát p.a. $(CaCl_2 \cdot 2H_2O)$, Penta, ČR; chloroform stabilizovaný etanolem p.a. $(CHCl_3)$, Penta, ČR; dihydrogenfosforečnan draselný p.a. (KH_2PO_4) , Lachema, ČR; hydrogenfosforečnan sodný dodekahydrát p.a. $(Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O)$, Lachema, ČR; kyselina boritá p.a. (H_3BO_3) , Lachema, ČR; molybdenan amonný p.a. $((NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O)$, Penta, ČR; síran hořečnatý heptahydrát p.a. $(MgSO_4 \cdot 7H_2O)$, Lachema, ČR; síran manganatý pentahydrát p.a. $(MnSO_4 \cdot 5H_2O)$, Lachema, ČR; síran měďnatý pentahydrát p.a. $(CuSO_4 \cdot 5H_2O)$, Lachema, ČR; síran diamonno-železnatý hexahydrát p.a. $(Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O)$, Penta, ČR; chlorid draselný p.a. (KCl) , Penta, ČR; síran zinečnatý pentahydrát p.a. $(ZnSO_4 \cdot 5H_2O)$, Penta, ČR; uhličitán draselný kyselý p.a. $(KHCO_3)$, Lachema, ČR; kyselina chlorovodíková 35 % p.a. (HCl) , Lach-Ner, ČR.

Pro fluorescenční stanovení mikrobiálního oživení povrchu materiálu byl použit LIVE/DEAD™ BacLight™ Bacterial Viability Kits, Life Technologies Corporation, USA.

Jako studovaný polymerní materiál byla použita kyselina polymléčná – Luminy (R) PLA L175, TotalEnergies Corbion, Nizozemsko. Jedná se o vysokoteplotní a vysokohustotní typ PLA, který je vhodný pro extruzi filmů, tvarování za tepla a také zvláknování.

4.2 Přístroje a laboratorní vybavení

V této diplomové práci byly použity následující přístroje a laboratorní vybavení:

Analytické váhy Kern WEW 1500-2M (KERN&Sohn GmbH, Německo); analyzátor uhlíku TOC-LCSH/SSM-5000AL (Shimadzu, Japonsko); diferenční skenovací kalorimetr DSC1 (Mettler Toledo, USA); mikroskop biologický BX53F (Olympus, Japonsko); napájecím zdrojem záření pro fluorescenční mikroskopii byla rtuťová žárovka U-RFL-T (Olympus, Japonsko); fluorescenční světelný zdroj U-LH100HG (Olympus, Japonsko); membránový hmotnostní spektrometr HPR-40 DSA (Hiden Analytical, Velká Británie); infračervený spektrometr Thermo scientific Nicolet iS10 FTIR spektrometr (Thermo Fisher Scientific Inc., USA); laboratorní autokláv LaM-3-20-MCS; ionometr pH/ION 735 (WTW inoLab,

Německo); pH-elektroda SenTix 41 (WTW inoLab, Německo); lampa germicidní stropní GL08 1X11W s rtuťovou výbojkou (MALAPA, ČR); spektrofotometr DR/2010 (Hach Company, USA); uzavřený respirometr OxiTop Control OC100 (WTW, Německo); váha sušící MB25 (Ohaus, USA); váhy SCALTEC SPB4, (Scaltec Instruments, Německo); rentgenový difraktometr XRDynamic 500 (Anton Paar, Rakousko); termoreaktor RD 125 pro stanovení CHSK (Lovibond, Německo); termostatická skříň TS 606-G/4-i (WTW, Německo); míchací plato IS 6-Var (WTW, Německo); mikrometr vnější 0-25/0,01 mm (Mitutoyo, Japonsko); rastrovací elektronový mikroskop Phenom Pro X (Phenom-World BV, Eindhoven, Nizozemsko).

K vyhodnocení naměřených dat byl použit následující software: OLYMPUS cellSens Standard (verze 1.18; Build 16686); MASsoft (verze 10.31.0.13); TOC-Control L (verze 1.07); OMNIC (verze 9.8.372); Achat OS (verze 3.2.0.0); Mettler Toledo STARe evaluation (verze 15.0); softwarové balíčky XRDdrive a XRDanalysis (verze 2.0); OriginPro 2024 (64-bit) (verze 10.1.0.170 (Learning Edition)); ScopePhoto (64-bit) (verze 3.1.615).

5 PŘÍPRAVA A CHARAKTERISTIKA EXTRAKTU BOLŠEVNÍKU VELKOLEPÉHO (*HERACLEUM MANTEGAZZIANUM*)

Zelená biomasa bolševníku velkolepého (*Heracleum mantegazzianum*) byla odebrána z lokality v okolí Mariánských Lázní (GPS souřadnice odběru: 49.94758902238078, 12.699081294386259). Odběr byl proveden 10. října v roce 2023. Odběr listů byl proveden do hermeticky uzavřeného tmavého polyethylenového sáčku. Tento materiál byl zvolen s ohledem na vlastnosti bolševníku velkolepého. Vzorky byly do 48 hodin převezeny do laboratoře a zpracovány postupem uvedeným v kap. 5.1.

5.1 Extrakční postup

Na základě literárních studií byl jako rozpouštědlo pro účinnou extrakci fotoaktivních látek z bolševníku velkolepého (*Heracleum mantegazzianum*) zvolen chloroform (Kerekes et al., 2019), (Kulikov et al., 2022).

Čerstvá rostlinná biomasa bolševníku (pouze listy) byla 3x opláchnuta demineralizovanou vodou za účelem odstranění tuhých nečistot, jako jsou prachové částice, hmyz a produkty jejich metabolismu. Poté byly listy usušeny při laboratorní teplotě (cca 25 °C) pro odstranění přebytečné vody a poté nakrájeny na malé kousky o velikosti cca 1x1 cm. Extrakce byla prováděna v tmavé skleněné láhvi o objemu 1000 ml následujícím postupem: k 433,7 g upravené a nakrájené zelené hmoty bylo přidáno cca 400 ml chloroformu. Kvůli zachování co nejvyššího obsahu fotosensitivních látek probíhala extrakce ve tmě při teplotě cca 4 °C po dobu 16 dnů. Po 16 dnech byla extrakční směs přefiltrována přes skelnou vatu; pomocí dělicí nálevky chloroformová fáze, přelita do tmavé láhve a uschována v ledničce (4 °C, tma).

6 PŘÍPRAVA PLA FOLIÍ A JEJICH CHARAKTERISTIKA

6.1 Příprava PLA folií

PLA folie byly připraveny metodou odlévání z roztoku (Jamshidian et al., 2013). Roztok PLA byl připraven rozpouštěním $1,000 \pm 0,13$ g granulí PLA (*Luminy PLA L175*) ve 30 ml chloroformu anebo chloroformového extraktu bolševníku velkolepého při laboratorní teplotě a rychlosti míchání 250 rpm po dobu 60 minut. Takto připravený roztok (30 ml) byl přelit na Petriho misku o průměru 9 cm. Dávkování polymerního roztoku na Petriho misku bylo při přípravě všech folií shodné pro zajištění stejné tloušťky všech připravovaných folií. Po odpaření rozpouštědla (cca 24 h) při laboratorní teplotě 25 °C byly získány folie o tloušťce cca 120 ± 10 μm .

6.2 Stanovení celkového uhlíku (TC)

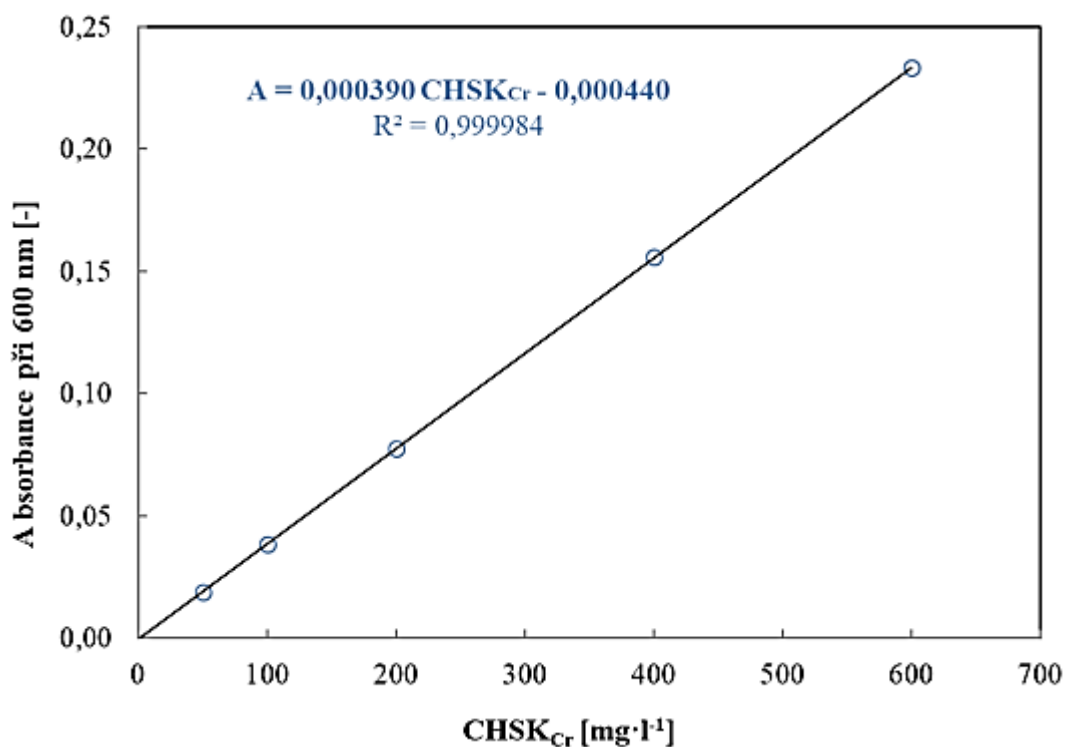
Stanovení celkového uhlíku bylo provedeno pomocí analyzátoru uhlíku TOC-LCSH/SSM-5000AL, (Shimadzu, Japonsko). Do speciálních keramických lodiček bylo s přesností na pět desetinných míst naváženo 0,025 až 0,030 g vzorku PLA folie. Spalování vzorků se provádělo v proudu kyslíku při teplotě 900 °C v přítomnosti směsného katalyzátoru ($\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Pt}$). Vznikající CO_2 byl detekován na NDIR (Non-disperse infrared detector), kde signál vznikající absorpcí příslušné vlnové délky je zaznamenán jako plocha píku přímo úměrná obsahu TC ve vzorku. Výsledky jsou uvedeny v % TC. Stanovení bylo prováděno vždy 3x vedle sebe pro každý vzorek. Výsledné hodnoty TC jsou uváděny jako průměr \pm směrodatná odchylka.

6.3 Stanovení chemické spotřeby kyslíku (CHSK)

Stanovení CHSK pro vzorky PLA folií bylo provedeno dichromanovou metodou (ČSN ISO 15705, 2008) následujícím postupem:

Do baňky o objemu 100 ml bylo naváženo cca 15 mg vzorku PLA folie a pak k tomu bylo přidáno 25 ml chloroformu. Po rozpuštění folie (laboratorní teplota, rychlost míchání 250 rpm) byl 1 ml chloroformového roztoku polymeru pomocí automatické pipety nadávkován do speciálních mineralizačních CHSK-zkumavek. Po úplném odpaření chloroformu (cca 3 dny, ve tmě) byly do CHSK-zkumavek přidány 3 ml katalyzačního roztoku, 1 ml oxidačního roztoku $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a 2 ml demineralizované vody. Uzavřené zkumavky byly důkladně promíchány a umístěny do termoreaktoru. Mineralizace probíhala po dobu 2 hodin

při teplotě 150 °C. Po ochlazení zkumavek na laboratorní teplotu bylo provedeno spektrofotometrické stanovení hodnot absorbance při vlnové délce 600 nm. Výpočet hodnot $CHSK_{Cr}$ pro vzorky PLA folií byl proveden, podle již známé kalibrační závislosti (Obr. 8). Stanovení bylo prováděno vždy 3x vedle sebe pro každý vzorek. Výsledné hodnoty $CHSK$ jsou uváděny jako průměr \pm směrodatná odchylka.



Obrázek 8 Kalibrační křivka pro stanovení $CHSK_{Cr}$ v rozsahu 0 až 600 $mg \cdot l^{-1}$
Převzato z (Julinová, 2020).

Pro výpočet hodnoty $CHSK$ byla použita regresní rovnice kalibrační křivky (obr. 8) Hodnoty $CHSK_{Cr}$ pro vzorky PLA folie, vyjádřené v $mg(O_2) \cdot mg^{-1}(PLA \text{ folie})$ byly vypočteny podle rovnice č. 1:

$$CHSK_{Cr} = \frac{((\overline{A_{vz.}} - \overline{A_{Blank}}) - 0,00039) \cdot V \cdot R}{0,00044 \cdot m_{vz.}} \quad (1)$$

kde $\overline{A_{vz.}}$ – průměrná hodnota absorbance vzorku, (-); $\overline{A_{Blank}}$ – průměrná hodnota absorbance slepého pokusu, (-); $CHSK_{Cr}$ – hodnota chemické spotřeby kyslíku stanovená dichromanovou metodou, ($mg(O_2) \cdot mg^{-1}(PLA \text{ folie})$); V – objem připraveného roztoku PLA folie, (l); R – koeficient ředění, (-); $m_{vz.}$ – hmotnost navážky PLA folie, (mg).

6.4 Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)

Měření bylo provedeno pomocí diferenčního skenovacího kalorimetru DSC1 (Mettler Toledo, USA). Do předem zvážených hliníkových pánviček bylo naváženo $5 \pm 0,5$ mg vzorku PLA folie. Následně byly hliníkové pánvičky uzavřeny víčkem pomocí krimpovacího lisu. Víčko bylo před analýzou propíchnuto. Měření se provádělo v teplotním rozsahu -30 až 200 °C při rychlosti ohřevu 10 °C·min⁻¹. Tepelný program byl nastaven na dva ohřevy a dvě chlazení. Jako inertní plyn byl použit dusík. Teploty fázových přechodů (teplota skelného přechodu T_g , teplota tání T_m , teplota studené krystalizace T_{cc} a teplota krystalizace T_c) byly stanoveny až po druhém ohřevu. Stupeň krystalinity PLA folií byl vypočten z následující rovnice č. 2:

$$X_c = \left| \frac{\Delta H_m}{\Delta H_0 \cdot \omega} \right| \cdot 100 \quad (2)$$

kde X_c – stupeň krystalinity PLA folií, (%); ΔH_m – entalpie tání PLA, ($J \cdot g^{-1}$); ΔH_0 – entalpie tání 100% krystalické PLA, ($93,0 J \cdot g^{-1}$); ω – hmotnost PLA folie, (mg).

6.5 RTG difrakční analýza (XRD)

RTG difrakční analýza vzorků folií PLA byla provedena pomocí rentgenového difrakčního systému XRDynamic 500 (Anton Paar, Rakousko). Záření CuK_α bylo filtrováno Ni. XRD spektra ($4,5^\circ 2\Theta/\text{min}$) byla měřena v reflexním režimu v rozsahu 5° až $35^\circ 2\Theta$ při laboratorní teplotě a vzdušné atmosféře.

6.6 Infračervená spektroskopie (FTIR)

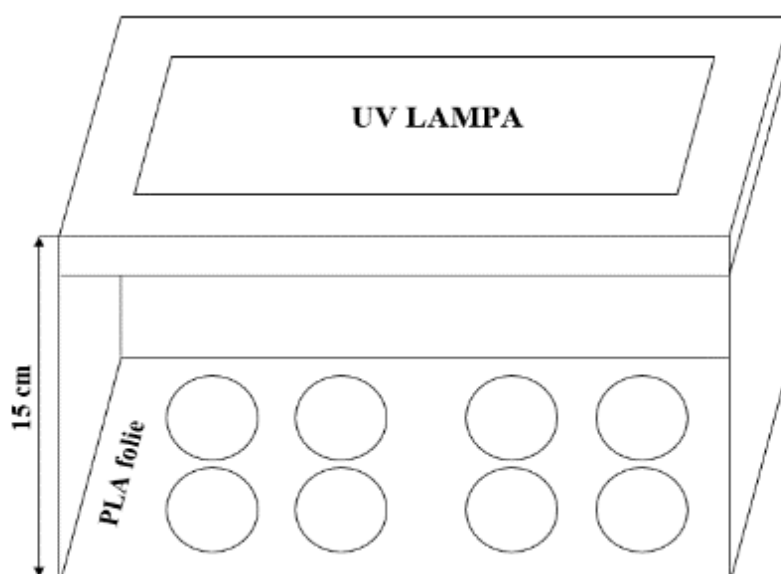
FTIR-analýza PLA folií byla provedena pomocí FTIR spektrometru Nicolet iS10 vybaveného adaptérem ATR Smart MIRacle a diamantovým krystalem. Měření bylo realizováno v rozsahu vlnových délek 4000 až 500 cm⁻¹. Při rozlišení 4 cm⁻¹ a s počtem skanů 64. Experimentální data byla vyhodnocena v softwaru Omnic verze 9.8.372, (Thermo Fisher Scientific, USA).

6.7 Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)

Povrchová morfologie PLA filmů byla hodnocena pomocí rastrovací elektronové mikroskopie. SEM snímky PLA filmů byly získány pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu Phenom Pro X, (Eindhoven, Nizozemsko) nastaveném na zvětšení 1000krát a 2500krát při urychlovacím napětí 15 kV bez depozice vodivé vrstvy.

7 FOTODEGRADACE PLA FOLIÍ

Vzorky folií jak čistého PLA, tak obsahujícího extrakt bolševníku velkolepého byly vystaveny působení UV-C záření. Jako zdroj záření byla použita laboratorní germicidní stropní lampa GL08 1X11W s rtuťovou výbojkou (MALAPA, ČR). Experiment probíhal při laboratorní teplotě a vlhkosti. Vlnová délka UV záření použité rtuťové výbojky uváděná výrobcem se rovná 253,7 nm. Vzdálenost od povrchu všech zkušebních vzorků ke rtuťové výbojce byla vždy stejná, a to 15 cm od zdroje záření. Exponování UV-C zářením bylo provedeno bez přístupu venkovního světla a při konstantí teplotě 25 ± 1 °C. Zjednodušená schémata je uvedeno na obrázku 9.



Obrázek 9 Zjednodušené schéma zařízení pro exponování PLA folií UV zářením

V předem zvolených časových intervalech 120, 280, 360 a 720 hodin byly odebrány vzorky PLA folií k dalším analýzám. Základní popis stupně UV-degradace PLA folií byl proveden pomocí FTIR spektrometrie. FTIR spektra vzorků byla pořízena vždy v pěti různých místech na povrchu folie, přičemž měřena byla strana exponovaná UV zářením. V souladu s prací Wanga a kol. (2023) byl stupeň UV degradace PLA folií vyjádřen na základě karbonylového indexu, jenž uvádí poměr mezi charakteristickými absorpčními pásy 1452 a 1754 cm^{-1} FTIR spektra (Wang et al., 2023) podle rovnice č. 3:

$$I = \frac{A(1754)}{A(1452)} \quad (3)$$

kde $A(1754)$ – plocha absorpčního pásu, jež odpovídá valenční vibrace v (C=O) skupině; $A(1452)$ - plocha absorpčního pásu, jež odpovídá symetrické a asymetrické deformační vibraci skupiny (-CH₃).

8 ABIOTICKÁ HYDROLÝZA PLA FOLIÍ

Pro provedení abiotické hydrolýzy byly připraveny vzorky folií jak čistého PLA, tak i s přidavkem extraktu bolševníku. Pro sledování vlivu fotodegradace na abiotickou hydrolýzu byly vybrány vzorky nevystavené UV záření (0 h) a exponované UV zářením po dobu 120 a 360 hodin. Abiotická hydrolýza probíhala v prostředí fosforečnanového pufru při teplotě 58 ± 2 °C, bez přístupu světla po dobu 4 měsíců.

Příprava reakčních nádob

Jako reakční nádoby byly použity skleněné láhve o objemu 250 ml, jež před začátkem experimentu byly důkladně umyty, opláchnuty 1% roztokem kyseliny chlorovodíkové a demineralizovanou vodou. Takto připravené lahve byly sterilizovány v laboratorním autoklávu.

Příprava fosforečnanového pufru

Fosforečnanový pufr byl připraven rozpuštěním 27,22 g dihydrogenfosforečnanu draselného KH_2PO_4 v 2,0 litrech demineralizované vody. Pak přidavkem 1M hydroxidu sodného bylo upraveno pH roztoku na hodnotu 7. Připravený fosforečnanový pufr byl sterilizován v autoklávu.

Provádění experimentu

Do sterilních skleněných láhví objemem 250 ml bylo přidáno 100 ml sterilního fosforečnanového pufru a pak 100 ± 1 mg kousků PLA folie o velikosti cca $5,0 \pm 1$ mm. Pak lahve se vzorky byly hermeticky uzavřeny a uloženy do termostatu při teplotě 58 ± 2 °C. Pro každý vzorek experiment byl proveden paralelně 3krát vedle sebe.

8.1 Měření koncentrace rozpuštěného organického uhlíku

Sledování abiotické hydrolýzy bylo založeno na měření koncentrace rozpuštěného organického uhlíku pomocí analyzátoru uhlíku TOC-LCSH/SSM-5000AL, (Shimadzu, Japonsko) metodou kalibrační křivky.

Odběry byly realizovány v předem daných časových intervalech. Na počátku experimentu – jednou týdně a na konci – jednou za dva týdny. Po vytemperování hydrolyzačních láhví na laboratorní teplotu bylo odebráno 1,5 ml vodné fáze do vialek a k tomu se přidávalo 6,5 ml

demineralizované vody. Obsah vialek byl pečlivě promíchán. Měření TOC se provádělo 3krát vedle sebe pro každý odběr.

Procento hydrolýzy PLA folií bylo vypočteno z následující rovnice č. 4:

$$H = \frac{TOC \cdot V}{m_{vz.} \cdot \omega(C)} \cdot 100 \quad (4)$$

kde H – procento hydrolýzy, (%); TOC – obsah celkového organického uhlíku v kapalné fázi, (mg/l); V – aktuální objem vodné fáze v lahvi, (l); $m_{vz.}$ – navážka vzorku PLA folie, (mg); $\omega(C)$ – hmotnostní zlomek uhlíku obsaženého ve vzorku PLA folie (Tab. 5), (-).

9 BIODEGRADACE PLA FOLIÍ

9.1 Biodegradace v půdním prostředí

Pro provedení tohoto experimentu byly připraveny vzorky folií jak čistého PLA, tak i s přidavkem extraktu bolševníku. Pro sledování vlivu fotodegradace na biologický rozklad folií byly vybrány vzorky exponované UV zářením po dobu 120 a 360 hodin. Biodegradace probíhala v souladu s prací Šerá a kol. (Šerá et al., 2020) v půdním prostředí při teplotě 37 ± 2 °C 2,5 měsíce. Zvýšená teplota byla zvolena s ohledem na nízkou rychlost biologického rozkladu PLA při teplotě 25 °C.

Příprava biometrických lahví

Jakožto biometrické lahve pro sledování biodegradace byly použity skleněné lahve o objemu 500 ml opatřené šroubovacím víkovým adaptérem AD/SK, jež před začátkem experimentu byly důkladně umyty, opláchnuty 1% roztokem kyseliny chlorovodíkové a demineralizovanou vodou. Pro zamezení růstu rostlin a řas byly biometrické lahve inkubovány ve tmě.

Příprava půdní směsi a její charakteristika

Pro přípravu půdní směsi byla odebrána půda v lokalitě Zlín (GPS souřadnice odběru: 49.21996817718875, 17.665117299713785). Odběr byl proveden 24. dubna v roce 2023. Pomocí síta o velikosti oka 1,0 mm půda byla zbavena hrubých frakcí, jako jsou kaménky, kořínky a zbytky rostlin.

Takto připravená půda byla smíchána s komerčním univerzálním zahradnickým substrátem (COMPO GmbH, Německo) v poměru (1 substrát : 4 půda). Tento poměr zajišťoval optimální vlhkost směsi a dostatečné mikrobiální oživení pro stanovení biologického rozkladu pomocí manometrického respirometru OxiTop Control. Připravená směs byla inkubována při teplotě 37 ± 2 °C po dobu 7 dnů v uzavřené nádobě. Každý den tato směs byla zvlhčena převařenou pitnou vodou a promíchána za účelem homogenizace a mechanického provzdušnění. Před začátkem experimentu byla provedena základní charakteristika aklimatizované půdní směsi (Růžička, 2001). Podle výsledků mikrobiologického rozboru půdy (Růžička, 2001) bylo zjištěno, že celkový počet mikroorganismů je $8,4 \cdot 10^6$ CFU \cdot g⁻¹. Z toho $1,1 \cdot 10^4$ CFU \cdot g⁻¹ – vláknité plísňe; $2,2 \cdot 10^6$ CFU \cdot g⁻¹ – aktinomycety a $9 \cdot 10^5$ CFU \cdot g⁻¹ – proteolytické bakterie. Půdní výměnná

kapacita měla hodnotu $pH_{KCl} = 7,8$ a vlhkost půdy byla 33,15 % podle výsledků termogravimetrického stanovení.

Zahájení experimentu

Do sterilních skleněných láhví o objemu 500 ml bylo přidáno $35,0 \pm 0,5$ g půdní směsi (objem půdní směsi byl 50 ml) a pak $50,0 \pm 0,3$ mg PLA folie ve formě zkušebních tělísek o velikosti cca $5,0 \pm 1$ mm. Pak lahve se vzorky byly uzavřeny automatickými měřicími hlavicemi OxiTop Control a uloženy do termostatu při teplotě 37 ± 2 °C. Pro zajištění aerobních podmínek v průběhu celého testu byly biometrické lahve provzdušňovány každých 7 dnů na počátku experimentu a na konci jednou za dva týdny. Pro každý vzorek experiment byl proveden paralelně 3krát vedle sebe, taktéž 3krát pro práškovou glukózu použitou jako standard a 4krát pro slepý pokus, pro sledování respirační aktivity samotné půdní směsi a taky byla založená řada biometrických láhví pro odběry vzorků v průběhu testů (pohřbívací testy).

9.1.1 Sledování průběhu degradace PLA folií v půdním prostředí

Sledování průběhu degradace PLA folií v půdním prostředí bylo provedeno pomocí automatického měřicího systému OxiTop Control. Stanovení stupně biodegradace je založeno na detekci změny tlaku v systému, jež je způsobena úbytkem kyslíku v lahvi kvůli biodegradacním pochodům (OxiTop Control Operating Manual, 2014). Jako absorbent pro odstraňování oxidu uhličitého vyprodukovaného mikroorganismy bylo použito nátronové vápno s indikátorem (Intersurgical Ltd, Velká Británie).

Zaznamenávání hodnot biologické spotřeby kyslíku se provádělo každých 7 dní. Kumulativní biologická spotřeba kyslíku je daná následující rovnicí č. 5:

$$BSK_{\Sigma} = BSK_n + BSK_{n+7} \quad (5)$$

kde BSK_{Σ} – celková biologická spotřeba kyslíku, ($mg \cdot l^{-1}$); BSK_n – biologická spotřeba kyslíku za n dnů, ($mg \cdot l^{-1}$); BSK_{n+7} – biologická spotřeba kyslíku za dalších 7 dnů, ($mg \cdot l^{-1}$).

Substrátová biologická spotřeba kyslíku je vyjádřena jako kumulativní biologická spotřeba kyslíku v lahvích se vzorky po korekci na slepé stanovení (bez vzorků – endogenní respirace), rovnice č. 6:

$$BSK_S = BSK_{VZORKU} - BSK_{SL.POKUS} \quad (6)$$

kde BSK_S – substrátová biologická spotřeba kyslíku testovaného vzorku, ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$); BSK_{VZORKU} – biologická spotřeba kyslíku testovaného vzorku, ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$); $BSK_{SL.POKUS}$ – biologická spotřeba kyslíku slepého pokusu, ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$).

Procento biologického rozkladu v půdním prostředí bylo vypočteno dle poměru $BSK/CHSK_{Cr}$ podle následující rovnice č. 7:

$$D_{CHSK} = \frac{BSK_S \cdot V}{m_{VZORKU} \cdot CHSK_{Cr}} \cdot 100 \quad (7)$$

kde D_{CHSK} – procento biologického rozkladu testovaného vzorku, (%); BSK_S – substrátová biologická spotřeba kyslíku testovaného vzorku, ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$); V – objem půdní směsi, (l); m_{VZORKU} – navážka testovaného vzorku, (mg); $CHSK_{Cr}$ – chemická spotřeba kyslíku testovaného vzorku stanovená dichromanovou metodou, ($\text{mgO}_2\cdot\text{mg}^{-1}\text{VZORKU}$).

9.2 Biodegradace v prostředí kompostu

Pro provedení tohoto experimentu byly připraveny vzorky folií jak čistého PLA, tak i s přidavkem extraktu bolševníku. Pro sledování vlivu fotodegradace na biologický rozklad folií byly vybrány vzorky exponované UV zářením po dobu 120 a 360 hodin. Biodegradace probíhala v prostředí kompostu při teplotě 57 ± 2 °C 4,5 měsíce bez přístupu světla.

Příprava biometrických lahví

Jako biometrické lahve pro sledování biodegradace byly použity skleněné lahve o objemu 500 ml opatřené šroubovacím uzávěrem se septem a silikonovým těsněním potaženým teflonem, jež před začátkem experimentu byly důkladně umyty, opláchnuty 1% roztokem kyseliny chlorovodíkové a demineralizovanou vodou.

Příprava perlitu

Perlit firmy AGRO CS a.s. byl dekantován vařící demineralizovanou vodou (3krát) a následně sušen při teplotě 105 °C.

Příprava minerálního media

Pro zvlhčení kompostu a jako zdroj nutrientů byl použito minerální medium, které bylo připraveno následujícím způsobem:

Do odměrné baňky o objemu 1000 ml bylo nejprve dáno cca 800 ml destilované vody a poté postupně dávkovány roztoky dle rozpisu uvedeného v Tabulce 6. Na závěr byla odměrná baňka doplněna destilovanou vodou po rysku. Připravené minerální medium bylo na závěr sterilizováno v laboratorním autoklávu při teplotě 125 °C po dobu 30 minut.

Tabulka 6 Roztoky a jejich dávkování pro přípravu 1 litru minerálního media

Složení roztoků	Koncentrace (g/l)	Potřebný objem (ml)
CaCl ₂ ·2H ₂ O	1,0	10,0
Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	3,0	10,0
KH ₂ PO ₄	9,07	20,0
MgSO ₄ ·7H ₂ O	10,0	10,0
NaCl	50,0	10,0
Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	23,90	80,0
NH ₄ Cl	30,0	10,0
Roztok stopových prvků: MnSO ₄ ·5H ₂ O 0,043 g/l H ₃ BO ₃ 0,057 g/l ZnSO ₄ ·7H ₂ O 0,043 g/l (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ 0,037 g/l Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,025 g/l CuSO ₄ ·5H ₂ O 0,040 g/l	X	2,4

9.2.1 Příprava kompostu a zahájení experimentu

Pro přípravu kompostu byl odebrán vyzrálý technický kompost z kompostárny „Suchý důl“ ve Zlíně. Odběr byl proveden 6. října v roce 2023. Pomocí síta o velikosti oka 1,0 mm kompost byl zbaven hrubých frakcí. Takto připravený kompost byl inkubován při teplotě 57 ± 2 °C po dobu 14 dnů v uzavřeném boxu, jenž byl automaticky provzdušňován každých 8 hodin po dobu 60 minut (zajištění aerobních podmínek aklimatizace). V průběhu aklimatizace byl každý den kompost zvlhčen převařenou pitnou vodou (cca 10 ml) a promíchán za účelem homogenizace a mechanického provzdušnění.

Po ukončení 14denní aklimatizace byl kompost smíchán s perlitem dle rozpisu uvedeného níže. Vlhkost směsi byla upravena přidáním minerálního media v takovém množství, aby celková vlhkost byla 50 %. Složení směsi kompost/perlit pro jednotlivé biometrické lahve o objemu 500 ml:

- Upravený kompost 3,3 ± 0,15 g;
- Upravený perlit 1,5 ± 0,1 g;
- Minerální medium 2,2 ml.

Do takto připravených biometrických lahví bylo přidáno $50,0 \pm 0,3$ mg testované folie ve formě zkušebních tělísek o velikosti cca $5,0 \pm 1$ mm. Poté lahve se vzorky byly hermeticky uzavřeny plynotěsným šroubovacím uzávěrem opatřeným septem se silikonovým těsněním potaženým teflonem a uloženy do termostatu při teplotě 57 ± 2 °C. Jako standard pro sledování biodegradace v kompostu byla použita mikrokrytalická celulóza. Provzdušňování bioreaktoru se provádělo každých 7 dnů na počátku experimentu a na konci jednou za dva týdny. Pro každý vzorek experiment byl proveden paralelně 3krát vedle sebe. Taky byla založená řada biometrických láhví pro odběry vzorků v průběhu testů (pohřbívací testy).

9.2.2 Sledování průběhu degradace PLA folií v prostředí kompostu

Sledování průběhu degradace PLA folií v prostředí kompostu bylo založeno na měření množství oxidu uhličitého vyprodukovaného mikroorganismy pomocí membránového hmotnostního spektrometru HPR-40 DSA (Hiden Analytical, Velká Británie) metodou kalibrační křivky.

Pro získání kvalitních dat a eliminace změny takových faktorů, jako jsou atmosférický tlak, teplota prostředí aj., pokaždé před provedením nového měření byla měřena nová kalibrační křivka, jež zahrnuje následující koncentrace oxidu uhličitého: 0; 0,2; 0,45; 1; 1,5; 2; 3 a 8 %. Získání kalibračních standardů je založeno na reakci mezi roztokem KHCO_3 o koncentraci 1,1g/100ml s nadměrným množstvím roztoku HCl (10 ml) o koncentraci 1 M v hermeticky uzavřených biometrických lahvích s objemem 500 ml opatřených plynotěsným šroubovacím uzávěrem se septem. Pro dosažení ustálené koncentrace oxidu uhličitého v plynné fázi, a tudíž reprodukovatelné kalibrační závislosti, kalibrační lahve před měřením byly ponechány stát cca 2 hodiny (Rumpová, 2021).

Pokaždé před začátkem měření byly biometrické lahve temperovány cca 2 hodiny pro dosažení laboratorní teploty. Po ukončení měření biometrické lahve byly provzdušňovány vzduchem, jenž procházel přes promývací láhev s vodou za účelem jeho zvlhčování. Pro obnovu plynné atmosféry a zajištění aerobních podmínek bylo dostačující Provzdušňování trvalo 5 min., poté biometrické lahve byly hermeticky uzavřeny a vráceny do termostatu.

Analýza plynné fáze byla prováděna v předem zvolených časových intervalech – na počátku experimentu – jednou týdně a na konci – jednou za dva týdny.

Denní produkce uhlíku (mg) byla vypočtena z následující rovnice č. 8:

$$m(C) = \left(\frac{\left(P \cdot \left(\frac{s_{CO_2}}{s_{Ar}} - q \right) \cdot V \right)}{100 \cdot k \cdot R \cdot T} \right) \cdot Ar(C) \quad (8)$$

P – atmosférický tlak v den provedení měření, (kPa); s_{CO_2} – signál oxidu uhličitého, (mbar); s_{Ar} – signál argonu, (mbar); q – absolutní člen získaný z lineární regrese pro kalibraci, (-); V – objem biometrické lahve, (ml); k – směrnice přímky získaná z lineární regrese pro kalibraci, (-); R – molární plynová konstanta, ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$); T – laboratorní teplota v den provedení měření, (K); $Ar(C)$ – atomární hmotnost uhlíku, ($g \cdot mol^{-1}$).

Kumulativní produkce uhlíku, (mg) je dána následující rovnicí č. 9:

$$m(C)_\Sigma = m(C)_n + m(C)_{n+7} \quad (9)$$

kde $m(C)_\Sigma$ – kumulativní produkce uhlíku, (mg); $m(C)_n$ – produkce uhlíku za n dnů, (mg); $m(C)_{n+7}$ – produkce uhlíku za dalších 7 dnů, (mg).

Substrátová produkce uhlíku je vyjádřena jako kumulativní produkce uhlíku v lahvích se vzorky po korekci na slepé stanovení (bez vzorků), rovnice č. 10:

$$m(C)_S = m(C)_\Sigma - m(C)_{SL.POKUS} \quad (10)$$

kde $m(C)_S$ – substrátová produkce uhlíku pro testovaný vzorek, (mg); $m(C)_\Sigma$ – kumulativní produkce uhlíku, (mg); $m(C)_{SL.POKUS}$ – kumulativní produkce uhlíku pro slepý pokus – endogenní respirace, (mg).

Procento biologického rozkladu PLA folií v prostředí kompostu (Viz Obr. 26) bylo vypočteno dle TC z následující rovnice č. 11:

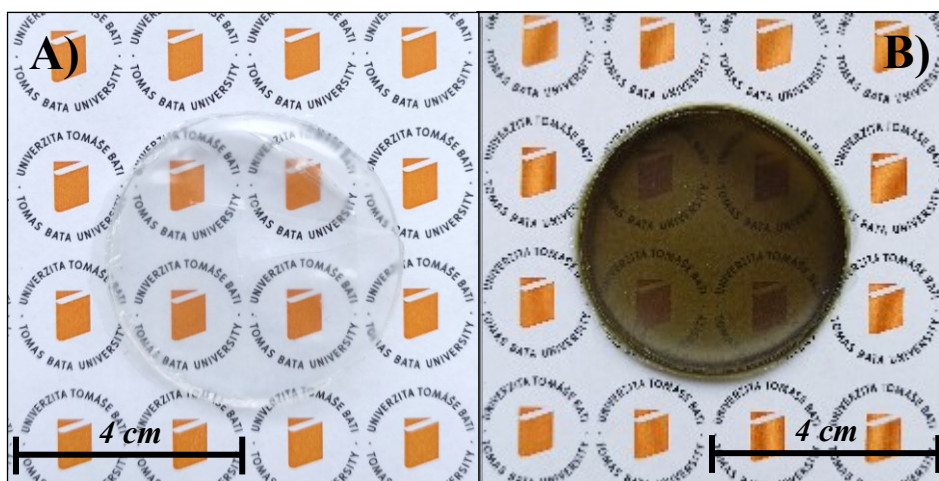
$$D_{TC} = \frac{m(C)_S}{m_{VZORKU} \cdot \omega(C)} \cdot 100 \quad (11)$$

kde D_{TC} – procento biologického rozkladu testovaného vzorku, (%); $m(C)_S$ – substrátová produkce uhlíku pro testovaný vzorek, (mg); m_{VZORKU} – navážka testovaného vzorku do biometrické lahve, (mg); $\omega(C)$ – hmotnostní zlomek uhlíku ve vzorku, (-).

III. VÝSLEDKY A DISKUSE

10 VSTUPNÍ CHARAKTERISTIKA PŘÍPRAVENÝCH PLA FOLIÍ

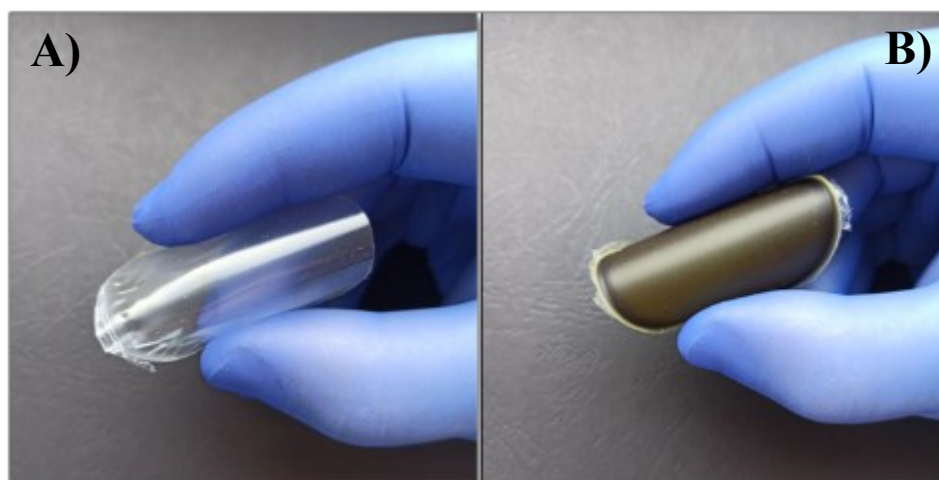
PLA folie jak s přidavkem extraktu *Heracleum mantegazzianum* (dále jen modifikované PLA folie), tak i z čistého PLA byly připraveny metodou odlévání z roztoku, jež byla podrobně popsána v předcházející kapitole (Kap. 6.2). Na obrázcích 10 a 11 jsou uvedeny fotografie PLA folií připravených tímto způsobem (Obr. 10, 11).



Obrázek 10 Fotografie připravených PLA folií, jež nebyly exponované UV zářením:

A – bez přidavku extraktu; **B** – s přidavkem extraktu *Heracleum mantegazzianum*

Podle vizuálního hodnocení (Obr. 10) je vidět, že obě připravené PLA folie jsou kompaktní, mají hladký povrch, makroskopicky jsou homogenní bez zjevných vad. Vzorek čisté PLA folie je průhledný v celé ploše, nemá žádné zabarvení a zápach. Na rozdíl od ní modifikovaná PLA folie má charakteristické zelené zabarvení, velmi omezenou průhlednost a také zápach specifický pro rostlinu *Heracleum mantegazzianum*.



Obrázek 11 Fotografie ohybů PLA folií, jež nebyly exponované UV zářením:

A – bez přidavku extraktu; **B** – s přidavkem extraktu *Heracleum mantegazzianum*

Z fotografií prezentovaných na Obr. 11 je dobře vidět, že obě připravené folie jsou pružné a jejich deformace není doprovázena vznikem prasklin či jiných mechanických defektů.

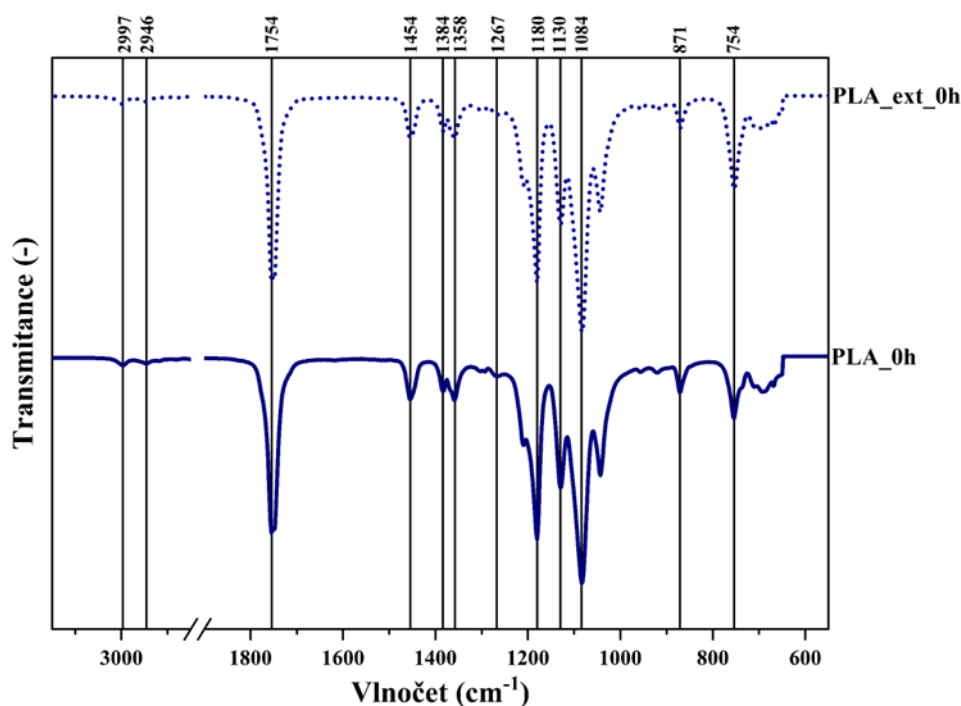
Vstupní charakteristika vyrobených PLA folií byla studována řadou technik. Mimo jiné byly určeny takové základní parametry, jako jsou tloušťka folie, obsah uhlíku vyjádřený v procentech a chemická spotřeba kyslíku, které jsou důležité pro posouzení biologického rozkladu. Výsledky těchto stanovení jsou uvedené v Tab. 5.

Tabulka 5 Vstupní charakteristika PLA folií, jež nebyly exponované UV zářením (n = 3; průměr ± směrodatná odchylka)

č	Parametr	Čistá PLA folie		Modifikovaná PLA folie	
		Hodnota	SD	Hodnota	SD
1	Tloušťka folie (mm)	0,12	0,1	0,12	0,1
2	Obsah sušiny extraktu (hm. %)	X	X	3,13	0,001
3	Obsahu uhlíku (%)	46,66	0,085	46,97	0,14
4	CHSK _{Cr} (mgO ₂ ·mg ⁻¹ _{PLA})	0,985	0,003	1,264	0,007

Vstupní charakteristika struktury PLA folií neexponovaných UV zářením byla provedena pomocí infračervené spektrometrie (FTIR), RTG difrakční analýzy (XRD). Stupeň krystalinity a tepelné vlastnosti byly studovány pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC).

Na obrázku 12 jsou uvedena FTIR spektra neexponovaných UV zářením PLA folií s přidavkem extraktu *Heracleum mantegazzianum* a bez něj.



Obrázek 12 FTIR spektra neexponovaných UV zářením folií: **PLA_0h** – čistá PLA folie; **PLA_ext_0h** – s přidavkem extraktu *Heracleum mantegazzianum*

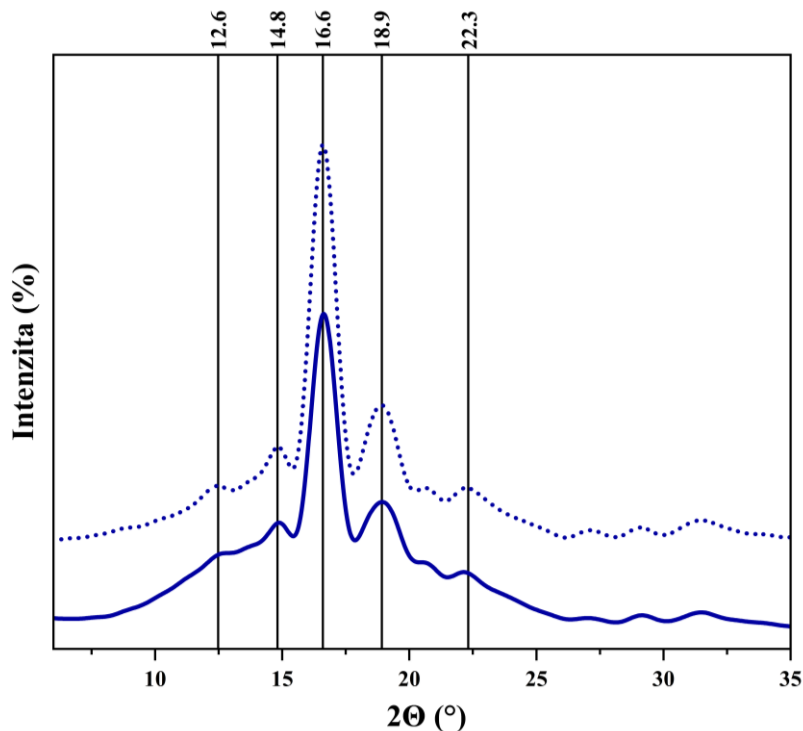
Charakteristické absorpční pásy typické pro PLA a jejich význam jsou uvedeny v tabulce 6 (Muller, J., 2017).

Z FTIR spekter uvedených na Obr. 12 je dobře vidět, že rozdíly mezi vzorky čisté PLA folie a modifikované PLA folie nejsou viditelné, z čehož lze usuzovat, že mezi látkami obsaženými v extraktu a PLA nedochází k významným mezifázovým interakcím.

Tabulka 6 Vlnočty pásů charakteristických vibrací ve FTIR spektrech PLA folií neexponovaných UV zářením

Vlnočet (cm^{-1})	Přiřazení
2997	symetrické a asymetrické valenční vibrace alifatických vazeb C–H
2946	
1754	valenční vibrace v (C=O) skupině
1454	symetrické a asymetrické deformační vibrace skupiny (–CH ₃)
1358	
1267	deformační vibrace v (C=O) skupině
1180	valenční vibrace v esterové skupině (O–C–O)
1130	symetrické a asymetrické valenční vibrace vazby C–O
1084	
871	valenční vibrace vazby C–C v amorfní fázi
754	valenční vibrace vazby C–C v krystalické fázi

Na obrázku 13 jsou uvedeny záznamy RTG difrakční analýzy PLA folií neexponovaných UV zářením s přidavkem extraktu *Heracleum mantegazzianum* a bez něj.



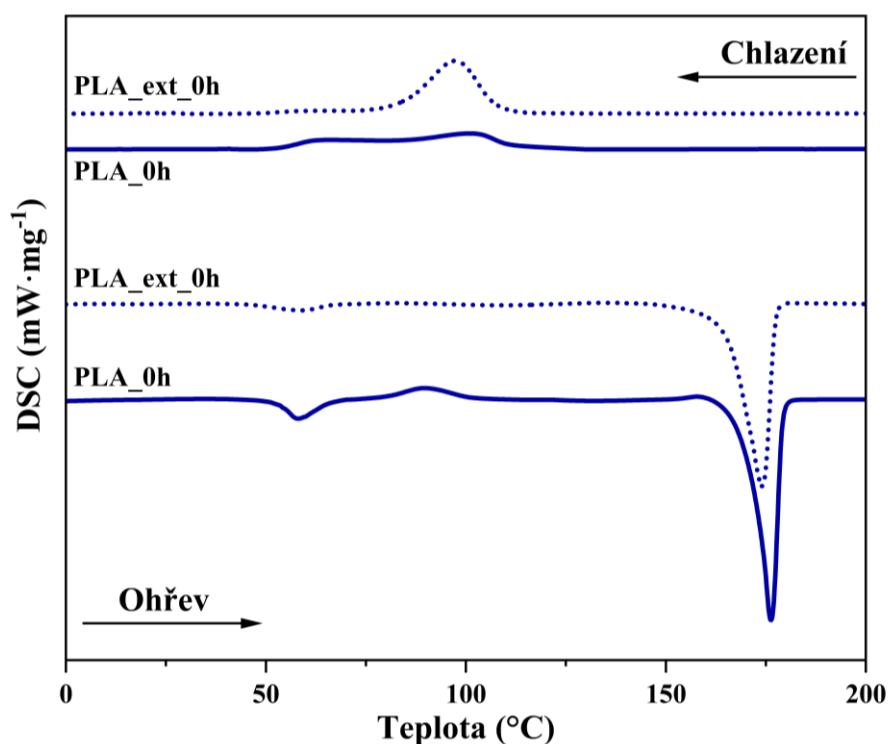
Obrázek 13 Záznamy RTG difrakční analýzy folií neexponovaných UV zářením: **PLA_0h** – čistá PLA folie; **PLA_ext_0h** – s přidavkem extraktu *Heracleum mantegazzianum*

RTG analýza ukazuje, že vzorky připravených PLA folií se charakterizují téměř stejným fázovým složením a krystalinitou. Je dobře vidět, že u všech vzorků převládá α -krystalická fáze. Podrobnější charakteristika XRD spekter je uvedena v Tabulce 7 (Zhang, H., 2017).

Tabulka 7 Difrakční píky pro PLA folie neexponované UV zářením

$\theta(^{\circ})$	Krystalická forma	Typ
12,6	α -forma	$(103)_{\alpha}$
14,8	α -forma	$(010)_{\alpha}$
16,6	α -forma	$(100)_{\alpha}/(200)_{\alpha}$
18,9	α -forma	$(203)_{\alpha}$
22,3	α -forma	$(015)_{\alpha}$

Na obrázku 14 jsou uvedeny DSC křivky PLA folií neexponovaných UV zářením s přídavkem extraktu *Heracleum mantegazzianum* a bez něj.



Obrázek 14 DSC křivky z druhého ohřevu a následného chlazení vzorků folií: PLA_0h – čistá PLA folie; PLA_ext_0h – s přídavkem extraktu *Heracleum mantegazzianum*

Z DSC křivek vyplývá, že přídavek extraktu *Heracleum mantegazzianum* nemá zásadní vliv na fázové složení polymeru. Stupeň krystalinity (X_c) PLA folie s přídavkem extraktu *Heracleum mantegazzianum* se zvýšil pouze o 0,94 % a teplota tání se naopak (T_m) snížila o 1,65 °C, což nelze považovat za významný rozdíl. Nicméně výraznější vliv má přídavek extraktu *Heracleum mantegazzianum* na teplotu skelného přechodu a na teploty krystalizace. Teplota skelného přechodu (T_g) PLA folie s přídavkem extraktu *Heracleum mantegazzianum* se snížila o 5,83 °C, první teplota krystalizace (T_{c1}) klesla o 12,73 °C a

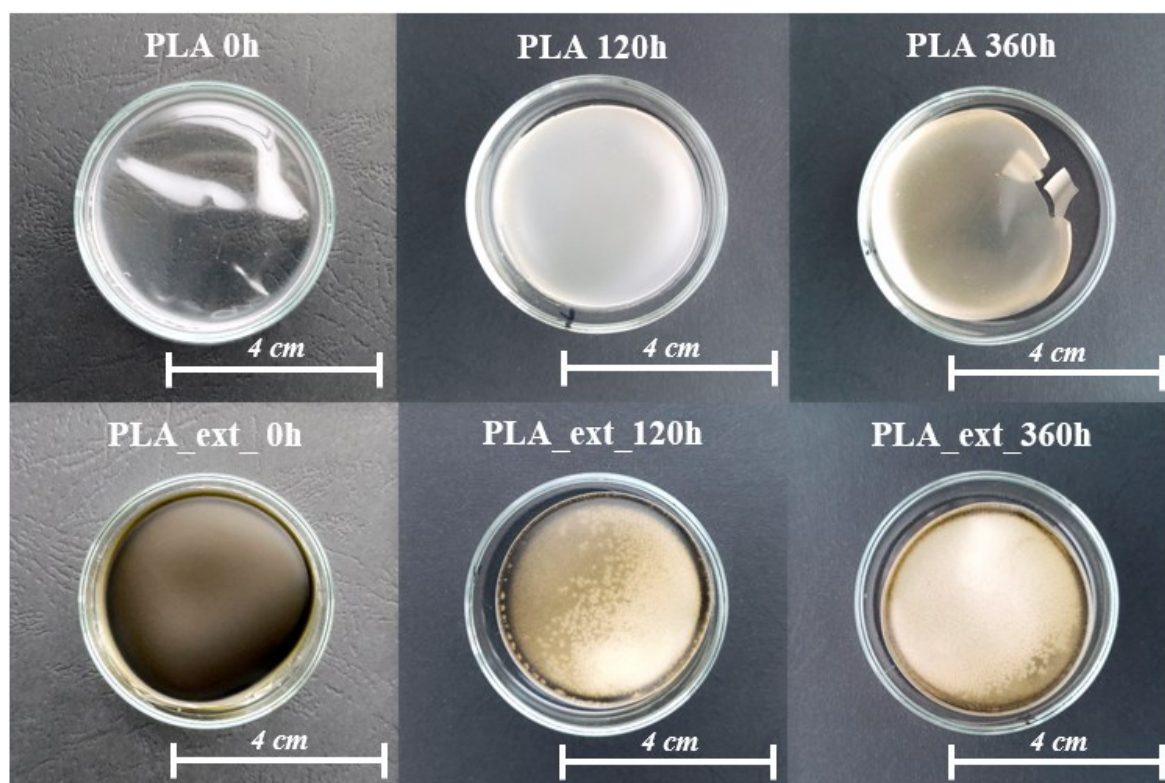
druhá teplota krystalizace (T_{c2}) o 4,68 °C. Výrazná změna těchto parametrů při téměř stejné krystalinitě může být způsobena zhoršením kvality krystalů, což je dáno jejich geometrickými parametry a jejich velikostí. Podrobnější charakteristika je uvedena v (Kap. 11).

11 UV-DEGRADACE PLA FOLIÍ

Pro sledování vlivu extraktu *Heracleum mantegazzianum* a fotoaktivních látek obsažených v něm na fotodegradaci připravených PLA folií bylo provedeno jejich exponování UV zářením. Podrobný popis experimentu je uveden v (Kap. 7).

Pro odběr vzorků folií byla zvolena časová řada expozice UV-C zářením od 0 do 760 hodin.

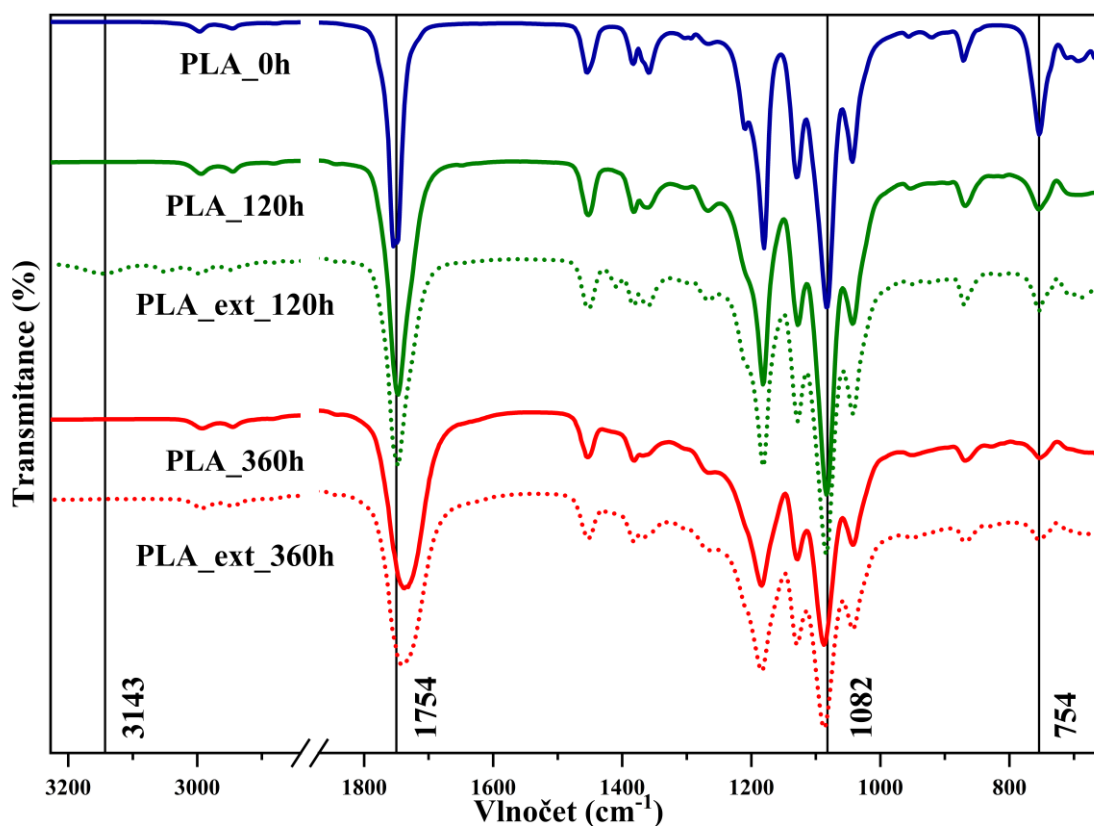
Z uvedeného obrázku 15 je vidět, že expozice UV zářením vede k barevným změnám PLA folií a také ke ztrátě fyzikálně-mechanických vlastností. Barva vzorku čisté PLA folie po 120 hodinách exponování UV zářením se změnila z čiré do mléčné a po 360 hodinách do karamelové. Modifikované vzorky PLA folií v průběhu exponování UV zářením postupně měnily svou barvu z charakteristické zelené až do karamelové. Vzorky čistého PLA už po 120 hodinách expozice začaly křehnout, začala se projevovat jejich lepivost a při manipulaci docházelo k defragmentaci na částice o velikosti cca 3 ± 2 mm. Na rozdíl od folií čistého PLA modifikované vzorky zachovaly svou pevnost a pružnost, což naznačuje, že extrakt *Heracleum mantegazzianum* má stabilizační účinky na PLA matici.



Obrázek 15 Fotografie vybraných vzorků připravených PLA folií před a po expozici UV zářením

Sledování strukturálních změn PLA folií vyvolávaných UV zářením bylo nejprve studováno pomocí FTIR-spektrometrie u všech vzorků (FTIR spektra jsou součástí přílohy P I). Na

obrázku 16 jsou uvedena FTIR-spektra vybraných vzorků modifikovaných a nemodifikovaných folií.



Obrázek 16 FTIR spektra PLA folií

Z uvedených FTIR spekter PLA folií je dobře vidět, že s dobou ozáření intenzita hlavních absorpčních pásů jako jsou 1754 cm^{-1} a 1082 cm^{-1} výrazně klesá, což poukazuje na degradaci polymerních řetězců, hlavně kvůli rozrušení karboxylových a esterových skupin. Tato tendence potvrzuje mechanismus fotodegradace PLA, jenž byl popsán Wei Wang a kol. (Wang, W., 2021). Také je dobře vidět rozšíření absorpčního pásu 1754 cm^{-1} a jeho postupné posouvání až do hodnoty vlnočtu 1735 cm^{-1} . Tento posun podle studie Zhang a kol. je způsoben strukturálními změnami souvisejícími s interakcí stereokomplexů makromolekul PLA (Zhang et al., 2005).

Kromě toho zajímavým nálezem je vznik absorpčního pásu 3143 cm^{-1} pouze pro vzorek PLA modifikovaného extraktem s dobou expozice 120 hodin. Hodnota tohoto vlnočtu odpovídá valenčním deformacím ($>\text{CH}=\text{CH}_2$) skupiny, což ukazuje na vznik meziproduktů fotodegradace PLA podle Norrishova mechanismu II typu (Borská, K., 2014). Nicméně vznik dvojných vazeb byl zaznamenán pouze v čase expozice 120 hodin, a to i při opakování experimentu. S rostoucí dobou expozice tyto vazby zanikaly. Jednou z možností, jak vysvětlit tuto změnu probíhající v čase, je práce (Safavi-Mirmahalleh et al., 2023), která

poukazuje na skutečnost, že furanokumariny se podílí na tzv. „kumarinové dimerizační reakci“. Pod vlivem UV záření se roztržené úseky makromolekul modifikovaných furanokumariny mohou znovu spojit mezi sebou.

Taktéž je důležité označit tendenci poklesu intenzity absorpčního pásu 754 cm^{-1} , což může naznačovat primární degradaci PLA v krystalické fázi.

Ze získaných FTIR spekter byly vypočteny karbonylové indexy, podle kterých lze posoudit stupeň fotodegradace připravených vzorků (Tab. 8).

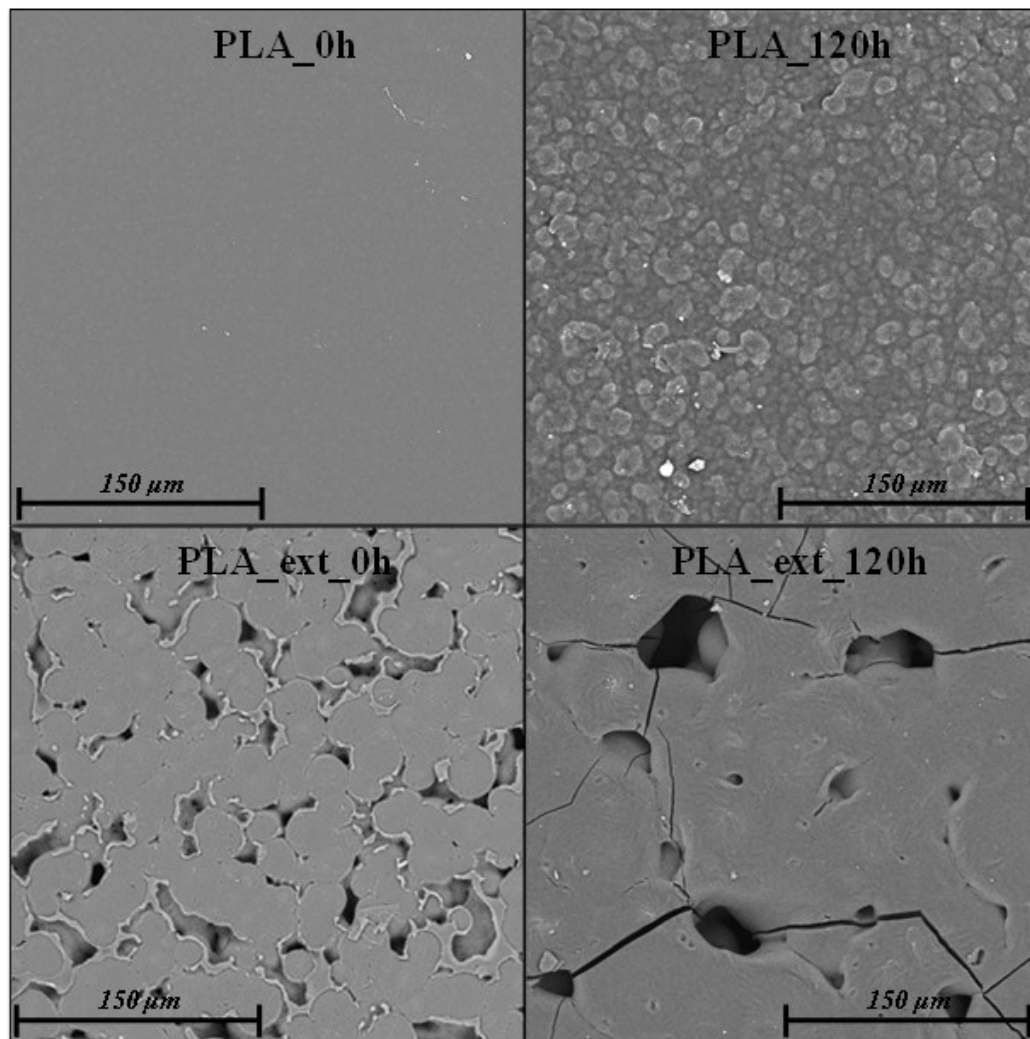
Tabulka 8 Karbonylové indexy PLA folií exponovaných UV-C zářením (n=5; průměr ± směrodatná odchylka)

Doba exponování UV zářením (h)	Čistá PLA folie		PLA folie s přidavkem extraktu	
	$I_{1750/1452}$	SD	$I_{1750/1452}$	SD
0	6,26	0,10	6,24	0,12
120	10,71	0,14	10,34	0,23
280	12,97	0,17	12,13	0,21
360	16,40	0,36	15,81	0,24
760	22,85	0,85	21,34	0,49

Podle dat uvedených v Tab. 8 je vidět, že hodnoty karbonylových indexů vzorků PLA folií rostou s dobou působení UV-C záření, což poukazuje na degradaci PLA matrice. Nicméně dle hodnot karbonylového indexu nelze jednoznačně prokázat prodegradační či stabilizační účinek látek obsažených v extraktu *Heracleum mantegazzianum*.

Na základě FTIR analýzy a vizuálního hodnocení vzorků po UV expozici byly pro další experimenty zvoleny časy odběru 120 a 360 hodin. Vzorky odebrané v těchto časových intervalech mají významné strukturální změny a zároveň jsou ještě kompaktní (Viz Obr. 16).

Protože u vzorků vystavených působení UV-C záření po dobu 120 h byl zaznamenán vznik dvojných vazeb naznačující případnou degradaci PLA, byly tyto vzorky podrobeny SEM mikroskopii. Vliv UV-C záření na povrchovou morfologii PLA folií exponovaných 120 h byl sledován pomocí rastrovací elektronové mikroskopie. Mikrofotografie povrchu původních a UV-C zářením exponovaných PLA folií jsou uvedeny na obrázku 17 (Obr. 17).



Obrázek 17 SEM-mikrofotografie PLA folií původních a exponovaných UV-C zářením

Z uvedených SEM-mikrofotografií PLA folií je zřejmé, že povrchová morfologie vzorků je odlišná jak pro folie exponované, tak i pro neexponované UV-C zářením (Obr. 17). PLA folie neexponované UV-C zářením mají odlišnou povrchovou morfologii. Vzorek čisté PLA folie má zcela hladký povrch bez viditelných děr a vad. Na rozdíl od toho modifikovaná PLA folie má porézní strukturu s množstvím pórů o velikosti $22,8 \pm 7,4 \mu\text{m}$, na jejichž okrajích je patrná vrstva, což může ukazovat na špatnou mísitelnost některých komponent komplexního extraktu *Heracleum mantegazzianum* s PLA. Také ze SEM-mikrofotografie původní modifikované PLA folie je vidět vznik kruhových krystalizačních struktur o velikosti $19,7 \pm 3,7 \mu\text{m}$, což ukazuje, že extrakt *Heracleum mantegazzianum* může působit jako nukleační činidlo čili způsobuje vznik lokálních center krystalizace.

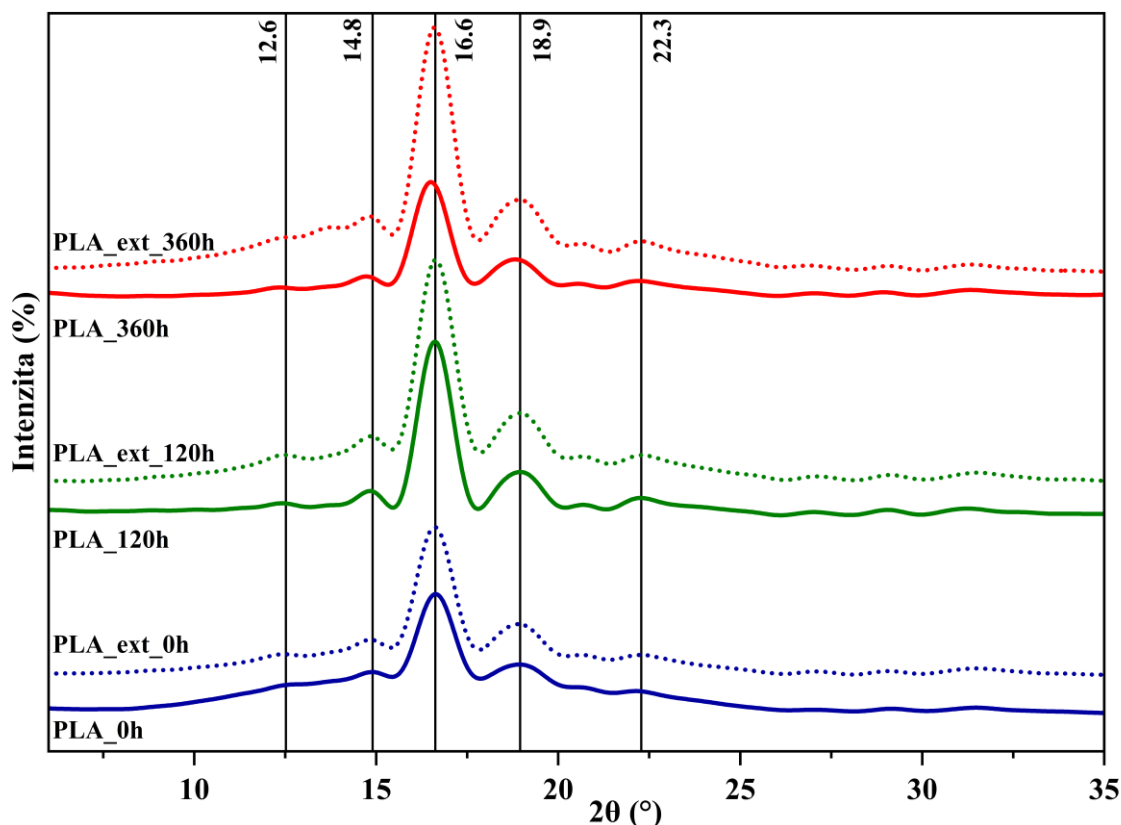
Vliv UV-C záření taktéž má významný vliv na povrchovou morfologii exponovaných PLA folií. Jak je dobře vidět na Obr. 17, po 120 h došlo ke vzniku semikrystalické struktury. Tuto sekundární krystalizaci lze podle Wang a kol. přisuzovat malým molekulám generovaným

štěpením řetězce PLA (Wang et al., 2021). Avšak u vzorků s přidavkem extraktu *Heracleum mantegazzianum* lze pozorovat poněkud jiné změny. UV-C zářením došlo na jedné straně ke snížení počtu pórů, a na druhé straně ke zvětšení jejich velikosti ($25,6 \pm 6,2 \mu\text{m}$). Uvnitř pórů již není viditelná vrstva látek obsažených v extraktu *Heracleum mantegazzianum*. Také je dobře vidět zánik kruhových krystalizačních struktur a vytváření prasklin na povrchu materiálu.

Z tohoto lze vyvodit, že přidavek extraktu *Heracleum mantegazzianum* vedl jak k významné změně povrchové morfologie PLA folií nevystavených působení UV-C záření, tak měl vliv i na charakter změn po expozici.

RTG difrakční analýza (XRD)

Sledování změn ve fázovém složení PLA folií vyvolaných UV zářením bylo sledováno pomocí RTG difrakční analýzy. Na obrázku 18 jsou uvedeny RTG záznamy modifikovaných a nemodifikovaných folií po 120 a 360 hodinách expozice.



Obrázek 18 Záznamy RTG difrakční analýzy PLA folií

Z uvedených RTG záznamů je vidět, že intenzity odrazů pro čisté folie PLA jsou menší nežli intenzity odrazů pro folie PLA, jež byly modifikované přidavkem extraktu *Heracleum mantegazzianum*. Tento náleží je v souladu s výsledky FTIR analýzy o přednostní degradaci

krystalické fáze u nemodifikovaných vzorků. Avšak fázové složení krystalických fází je téměř stejné, poněvadž pozice odrazu a jejich hodnoty jsou skoro stejné.

Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)

Změny stupně krystalinity a tepelných vlastností PLA folií vyvolávané UV zářením byly studovány pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC). V Tabulce 9 jsou uvedeny hodnoty teplot tání, krystalizace, teploty skelného přechodu a vypočtené stupně krystalinity pro modifikované a nemodifikované PLA folie. Pro sledování vlivu fotodegradace byly zvoleny následující časové úseky – 0, 120 a 360 hodin.

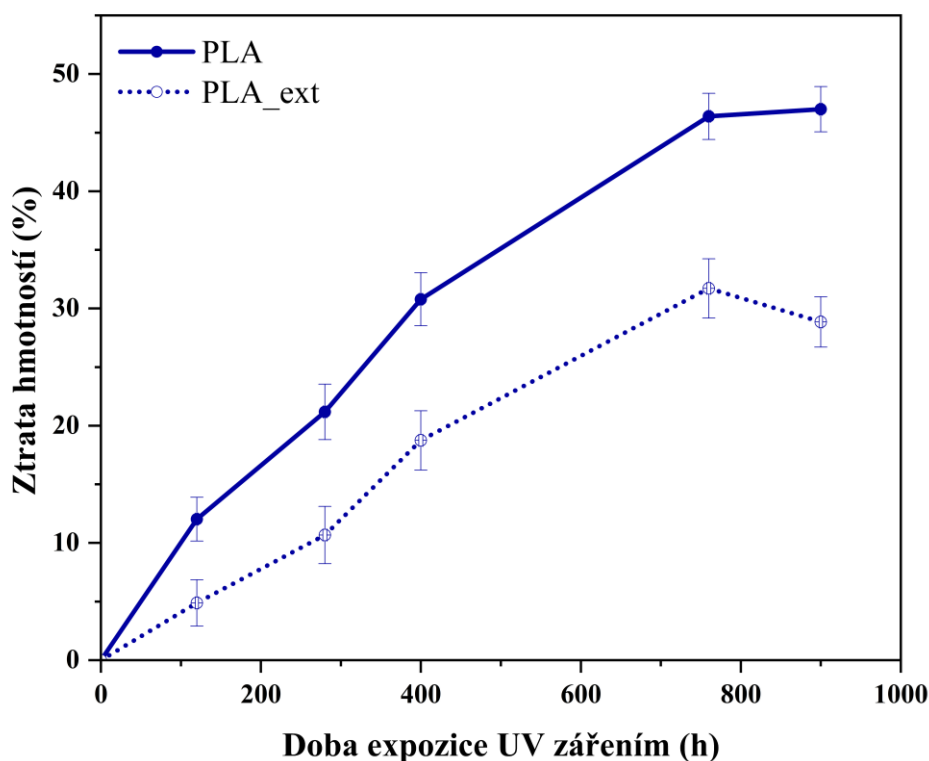
Tabulka 9 Výsledky měření vzorků PLA pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie

Vzorek	T _g (°C)	T _{c1} (°C)	T _{c2} (°C)	T _m (°C)	X _c (%)
PLA 0h	62,63	106,64	159,39	173,91	46,67
PLA ext 0h	56,80	93,91	154,71	172,26	47,31
PLA 120h	43,81	98,65	123,93	135,65	39,93
PLA ext 120h	51,36	100,61	149,70	169,56	42,53
PLA 360h	34,31	X	X	121,88	0,72
PLA ext 360h	48,25	104,32	X	165,43	44,90

Z dat uvedených v Tabulce 9 je vidět jasný trend poklesu teplot tání, krystalizace, teploty skelného přechodu a stupně krystalinity, přičemž pokles těchto parametrů je výraznější u vzorků nemodifikovaných PLA folií. Z tohoto nálezu lze vyvodit, že látky obsažené v extraktu *Heracleum mantegazzianum* mají stabilizační účinky.

Gravimetrická analýza

Sledování hmotnostních ztrát PLA folií vyvolávaných působením UV zářením bylo sledováno pomocí gravimetrické analýzy. Na obrázku 19 jsou uvedeny závislosti změny hmotností vzorku na čase expozice pro modifikované a nemodifikované PLA folie. Experiment probíhal 900 hodin.



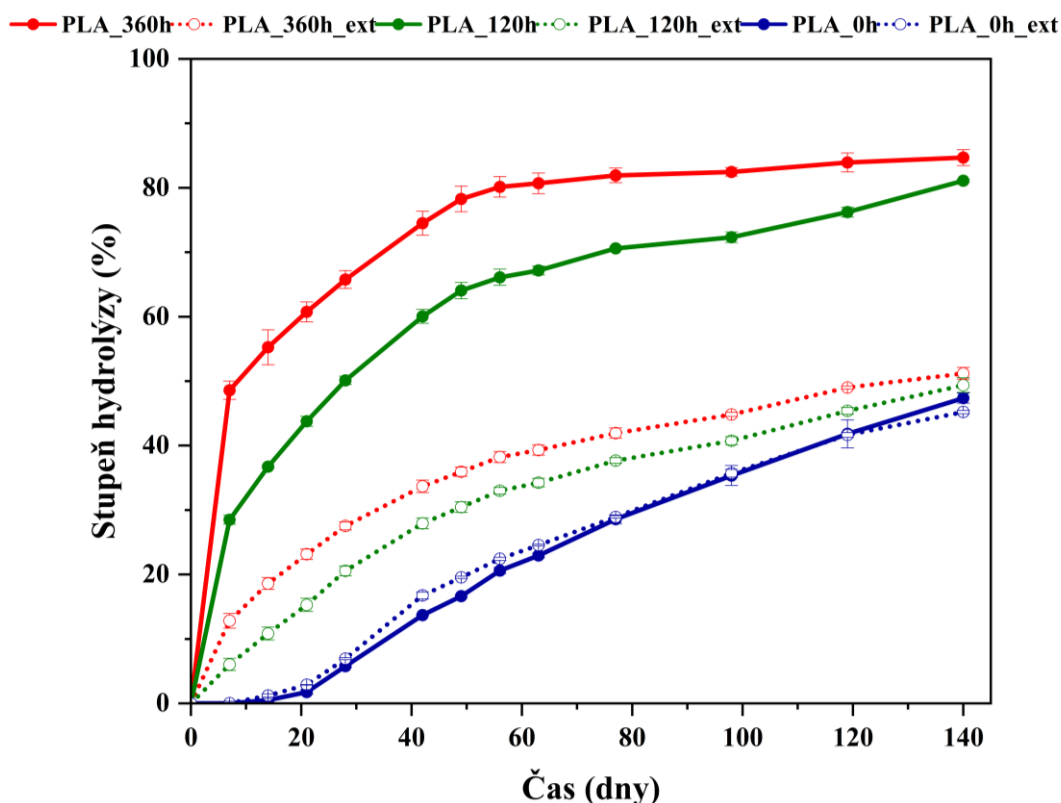
Obrázek 19 Závislost ztráty hmotnosti vzorku na době expozice pro modifikované a nemodifikované PLA folie

Ze závislostí uvedených na obrázku 19 vyplývá, že u nemodifikovaných vzorků PLA folií hmotnostní ztráty jsou větší v každém časovém bodu nežli u modifikovaných extraktem *Heracleum mantegazzianum*. Tyto výsledky opět poukazují, že extrakt *Heracleum mantegazzianum* má stabilizační účinky na PLA folie.

Na základě předchozích dat je možné předpokládat, že v případě štěpení makromolekulárního řetězce PLA budou UV zářením exponované vzorky PLA folií náchylnější k abiotické hydrolyze a biologickému rozkladu. Pro potvrzení nebo vyvrácení této hypotézy byly provedeny testy abiotické hydrolyzy (Viz Kap. 12) a biodegradační pokusy v prostředí půdy (Viz Kap. 13) a kompostu (Viz Kap. 14).

12 ABIOTICKÁ HYDROLÝZA PLA FOLIÍ

Jak je dobře známo, abiotická hydrolyza je prvním krokem při biologickém rozkladu PLA (Husárová, L., 2014). Proto je zejména důležité vědět, jaký vliv mají látky obsažené v extraktu *Heracleum mantegazzianum* na tento proces. Na obrázku 20 jsou uvedeny časové závislosti procent hydrolyzy pro čisté a modifikované PLA folie před a po UV expozici.



Obrázek 20 Abiotická hydrolyza (58 °C) modifikovaných a nemodifikovaných PLA folií

Abiotická hydrolyza modifikovaných a nemodifikovaných PLA folií probíhala 140 dnů, což odpovídá době téměř 5 měsíců.

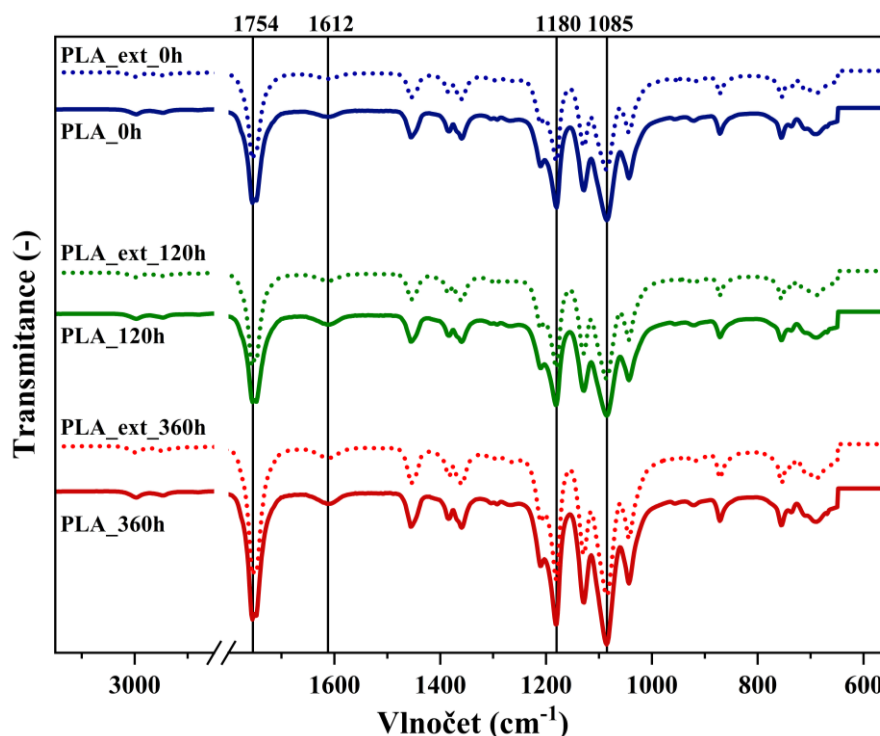
Z uvedeného grafu je vidět, že vzorky PLA folie, jež nebyly exponované UV zářením, mají stejný trend, a proto se můžeme domnívat, že nedochází k interakci mezi látkami, jež jsou obsažené v extraktu *Heracleum mantegazzianum* s PLA, což je v souladu s FTIR analýzou (Viz Kap. 10). Největší stupeň hydrolyzy mají vzorky s časem osvětlení 120 a 360 hodin, jež nebyly modifikované extraktem *Heracleum mantegazzianum*. Výsledky testu abiotické hydrolyzy naznačují, že přídavek extraktu *Heracleum mantegazzianum* výrazně zvětšuje odolnost PLA folie vůči UV záření, neboť u modifikovaných folií bylo dosaženo nižšího stupně hydrolyzy oproti foliím nemodifikovaným.

V Tabulce 10 jsou uvedeny výsledné hodnoty abiotické hydrolyzy pro vzorky PLA folie.

Tabulka 10 Souhrn výsledků abiotické hydrolýzy PLA folie po 140 dnech experimentu

Název vzorku	Stupeň hydrolýzy (%)
PLA_0h	47,36 ± 0,78
PLA_ext_0h	45,21 ± 0,28
PLA_120h	81,09 ± 0,22
PLA_ext_120h	49,39 ± 1,13
PLA_360h	84,68 ± 1,12
PLA_ext_360h	51,20 ± 0,93

Sledování strukturních změn v PLA foliích způsobených abiotickou hydrolýzou bylo sledováno pomocí FTIR spektrometrie. Na obrázku 21 jsou uvedena FTIR spektra modifikovaných a nemodifikovaných folií po ukončení 140denního experimentu.

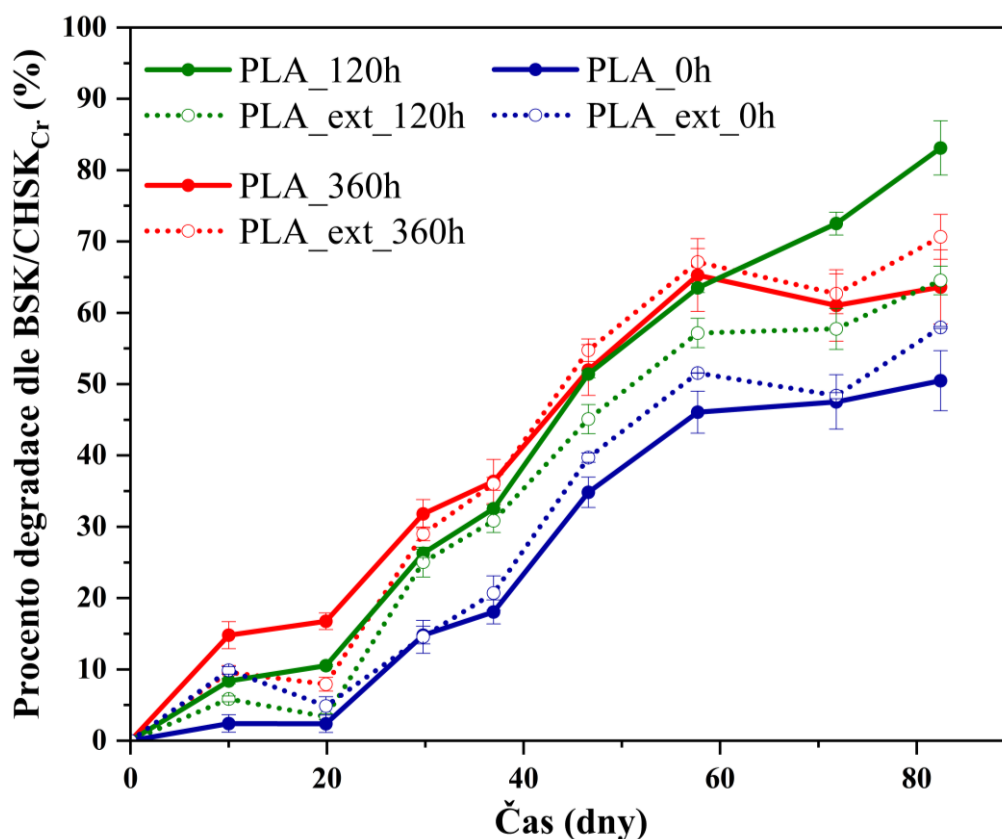


Obrázek 21 FTIR spektra PLA folií po ukončení abiotické hydrolýzy (140 dnů)

Z uvedených FTIR spekter PLA folií je dobře vidět, že nejsou významné rozdíly v počtu a pozicích hlavních absorpčních pásů, jež jsou charakteristické pro PLA. Avšak v každém z naměřených spekter je vidět vznik nového absorpčního pásu v oblasti 1612 cm^{-1} . David K. Wang a kol. uvádí, že tento absorpční pás vzniká tvorbou koncových karboxylových skupin v řetězci během hydrolýzy (Wang, D.K., 2013). Zajímavé je, že intenzita tohoto absorpčního pásu je větší u nemodifikovaných vzorků a zvětšuje se s dobou expozice UV zářením, což opět poukazuje na stabilizační účinek látek obsažených v extraktu *Heracleum mantegazzianum*.

13 BIODEGRADACE PLA FOLIÍ V PROSTŘEDÍ PŮDY

Schopnost PLA folií modifikovaných komplexním extraktem *Heracleum mantegazzianum* se rozkládat v půdním prostředí byla ohodnocena pomocí automatického měřicího systému OxiTop. Pro tento experiment byly zvoleny opět vzorky folií vystavené UV záření po dobu 120 a 360 hodin. Výsledky tohoto experimentu jsou uvedeny na obrázku 22.



Obrázek 22 Závislost procent degradace dle BSK/CHSK PLA folie na čase v půdním prostředí při $T = 37\text{ °C}$

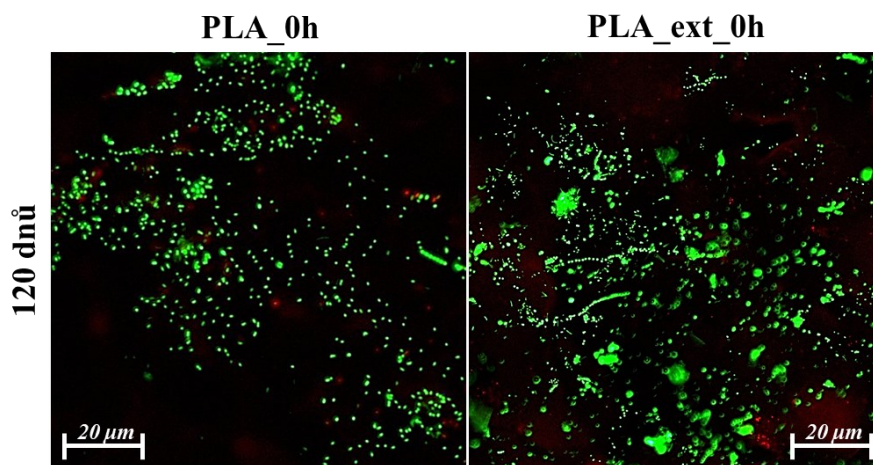
Jak je z biodegradačních křivek patrné (Obr. 22), vzorky jak čistých, tak i modifikovaných PLA folií se rozkládají v půdě téměř stejnou rychlostí. Rozdíl hodnot mezi modifikovanými a nemodifikovanými vzorky při stejném čase expozice UV zářením je nevýrazný (naměřená data jsou v rámci směrodatné odchylky). Největší rozdíly v průběhu degradace tedy jsou mezi vzorky, jež byly exponované UV zářením vůči neexponovaným PLA foliím. Jelikož PLA se v půdách rozkládá pomalu, 80 dnů testu je krátká doba pro vyhodnocení vlivu extraktu *Heracleum mantegazzianum* na biodegradaci sledovaných folií.

V Tabulce 11 jsou uvedeny výsledné hodnoty biodegradace po 80 dnech v půdním prostředí pro vzorky PLA folie.

Tabulka 11 Souhrn výsledků biodegradace v půdním prostředí pro vzorky PLA folie po 80 dnech testu

Název vzorku	Biodegradace (%)
PLA 0h	50,5 ± 4,2
PLA_ext 0h	58,0 ± 0,1
PLA 120h	83,1 ± 3,8
PLA_ext 120h	64,5 ± 2,0
PLA 360h	63,6 ± 5,2
PLA_ext 360h	70,7 ± 3,1

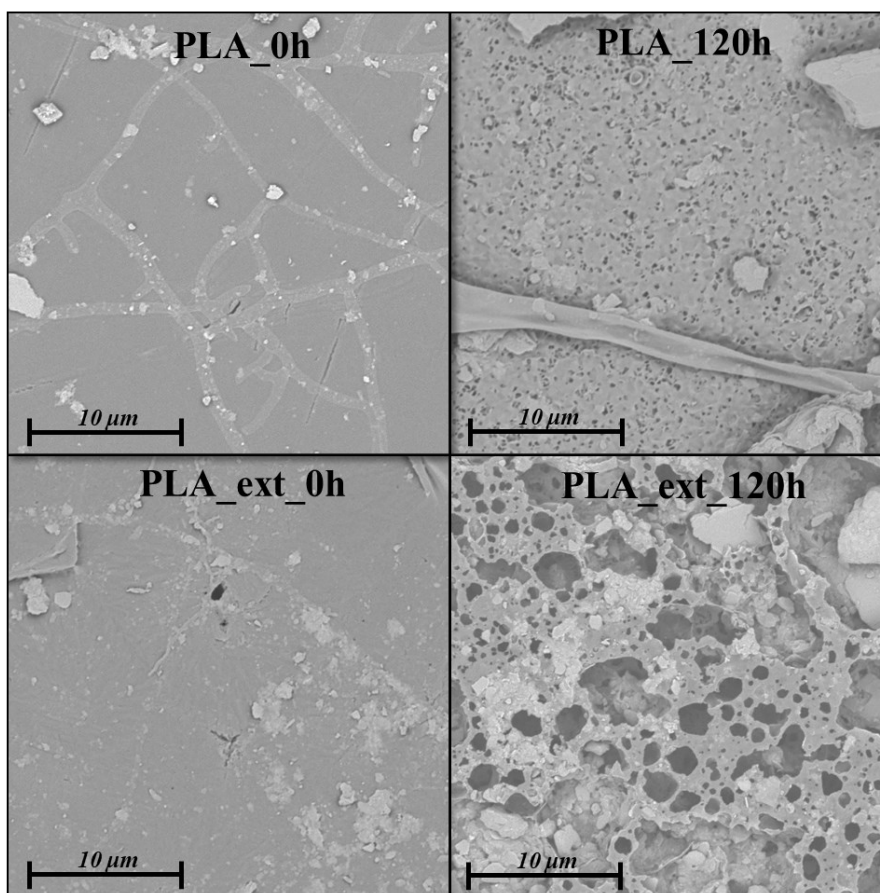
Nicméně na základě biodegradačních křivek bylo pozitivním zjištěním, že přidavek extraktu nemá inhibiční účinek na rozklad PLA v půdním prostředí. Pro potvrzení této hypotézy byla provedena fluorescenční mikroskopie (Obr. 23).



Obrázek 23 Fluorescenční mikrofotografie mikrobiálních konsorcií na vzorcích PLA folií neexponovaných UV zářením po 120 dnech inkubace v půdním prostředí, pohřbívací test (zelené, živé; červené, mrtvé)

Z uvedených mikrofotografií je vidět, že intenzita mikrobiálního oživení PLA folie s přidavkem extraktu *Heracleum mantegazzianum* a bez něj je téměř stejná, nicméně charakter mikrobiálního oživení je poněkud odlišný. Mikrobiální konsorcia, jež se vyskytují na povrchu modifikované PLA folie, jsou výrazně větší, což může ukazovat na rozdíly v druhovém složení mikrobiálního oživení.

Povrchová morfologie PLA folií a jejich povrchové mikrobiologické oživení po 60 dnech biodegradace v půdním prostředí byla sledována pomocí SEM. Na obrázku 24 jsou uvedeny SEM-mikrofotografie vzorků PLA folií. Nicméně při pořizování SEM snímků již nebylo možné rozlišovat mezi exponovanou či neexponovanou stranou testované folie.

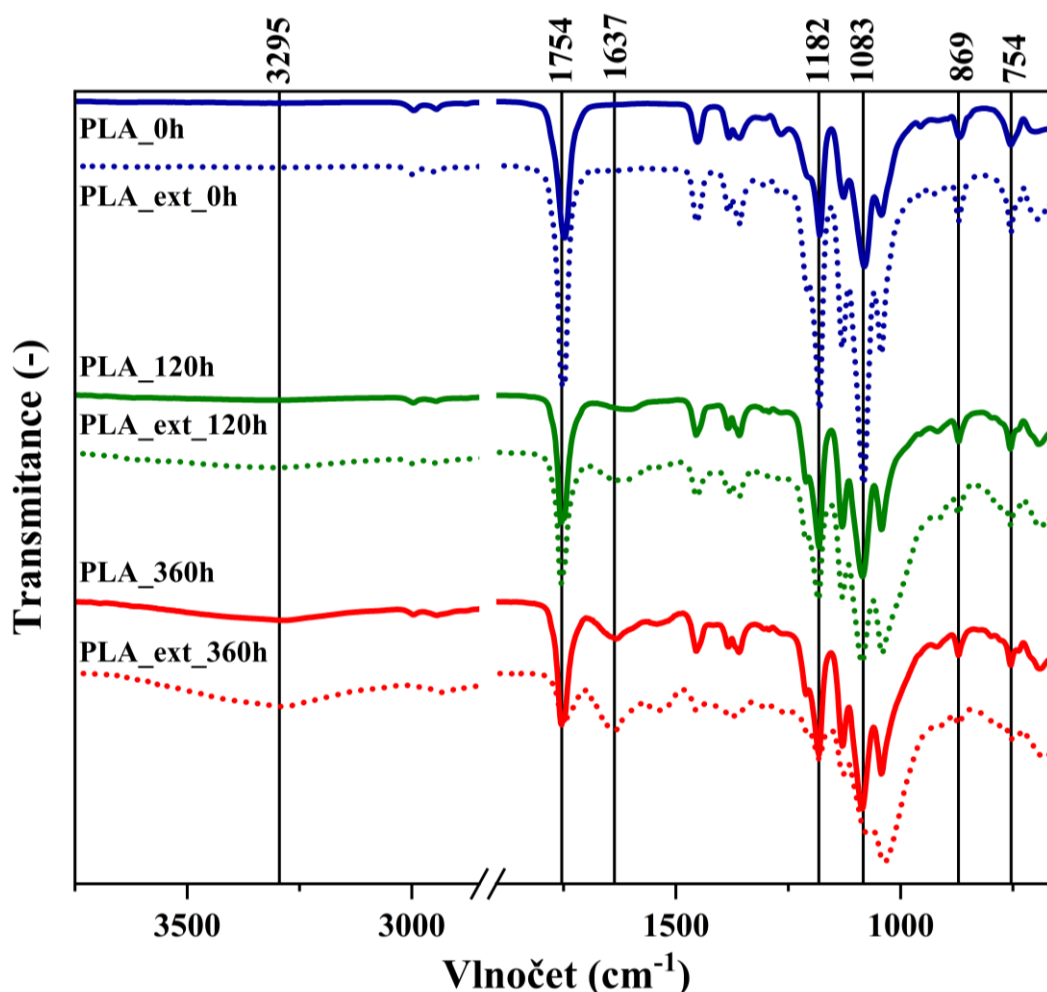


Obrázek 24 SEM-mikrografie PLA folií po 60 dnech biodegradace v půdním prostředí při $T = 37\text{ }^{\circ}\text{C}$, pohřbivací test

Z uvedených SEM-mikro fotografií PLA folií je dobře vidět, že povrchová morfologie vzorků je odlišná. Vzorek PLA folie neexponovaný UV zářením má zcela hladký povrch, na kterém jsou viditelné kolonie vláknitých mikroorganismů. Na rozdíl od toho neexponovaný vzorek modifikované PLA folie na svém povrchu má póry a charakter mikrobiálního oživení ukazuje nejspíš na výskyt jednotlivých nevláknitých mikrobiálních kolonií. Tento nálezní ukazuje, že přidavek extraktu *Heracleum mantegazzianum* může mít vliv na druh mikrobiálního oživení. Látky, jež jsou obsažené v komplexním extraktu *Heracleum mantegazzianum*, mohou podporovat rozvoj jedněch mikroorganismů, ale jiné druhy mikroorganismů naopak potlačovat.

Také jsou dobře viditelné rozdíly v povrchové morfologii vzorků, jež byly vystaveny působení UV záření. Oba vzorky mají na svém povrchu póry, které jsou důsledkem mikrobiální činnosti. Nicméně vzorek čisté PLA folie má výrazně menší díry na rozdíl od modifikované PLA folie. Tento rozdíl může být vyvolán na jedné straně tím, že modifikované folie byly porézní (viz Obr. 17), a na druhé straně tím, že látky, jež jsou

obsažené v komplexním extraktu *Heracleum mantegazzianum* jsou snadněji rozložitelné než PLA matrice.



Obrázek 25 FTIR spektra PLA folií po ukončení biodegradace v půdním prostředí

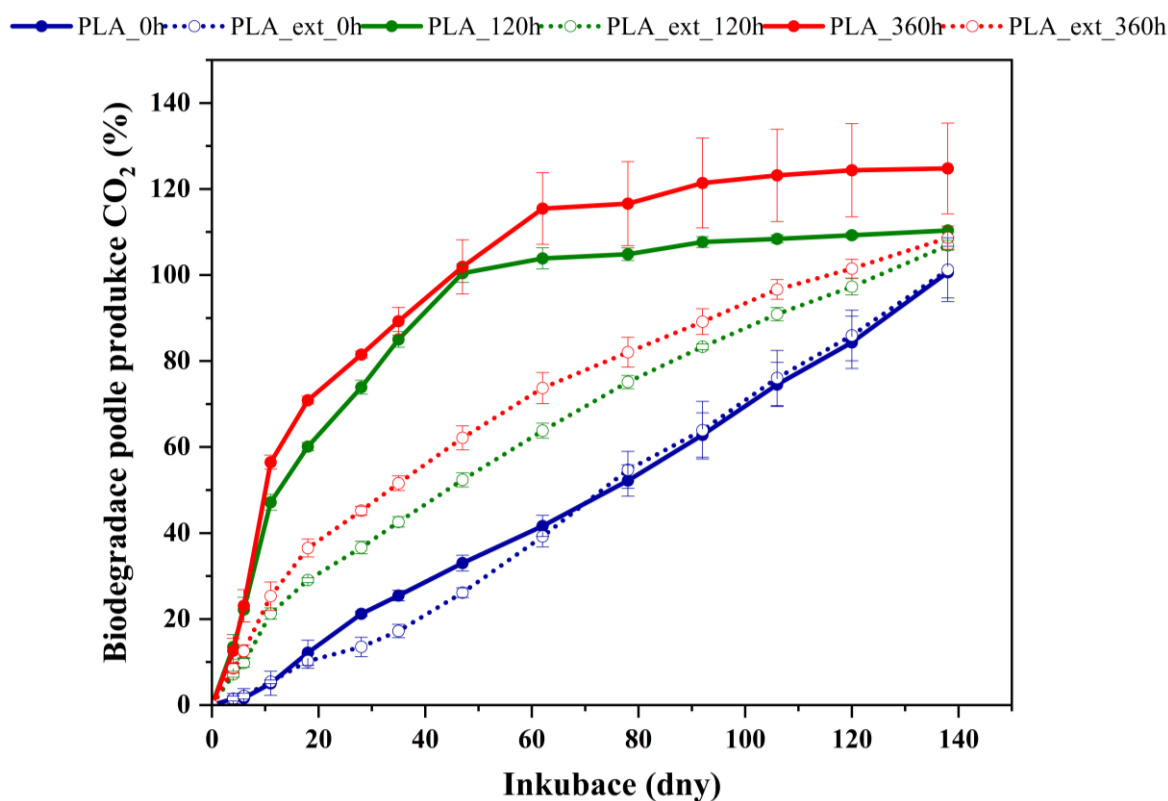
Z uvedených FTIR spekter PLA folie po ukončení biodegradačního experimentu je dobře vidět, že změny v intenzitě hlavních absorpčních pásů jsou různé a závisí hlavně na čase expozice.

Nicméně na konci experimentu byl zaznamenán vznik nového absorpčního pásu pro vzorky 120 a 360 hodin v oblasti 3295 cm^{-1} , přičemž intenzita tohoto pásu je větší u vzorků modifikovaných extraktem *Heracleum mantegazzianum*. Podle studie (Mousa, N., 2022) vznik tohoto absorpčního pásu odpovídá vytváření OH-skupin na povrchu polymerního materiálu, což také podporuje hypotézu o pozitivním vlivu extraktu *Heracleum mantegazzianum* na degradaci PLA folie v půdním prostředí.

14 BIODEGADACE PLA FOLIÍ V PROSTŘEDÍ KOMPOSTU

Schopnost PLA folií, jež jsou modifikované komplexním extraktem *Heracleum mantegazzianum*, rozkládat se v prostředí kompostu byla hodnocena pomocí měření oxidu uhličitého. I pro tento experiment byly zvoleny vzorky folií vystavených UV záření po dobu 120 a 360 hodin.

Výsledky experimentu jsou uvedeny na Obr. 26. V průběhu testu však byla zjištěna technická závada u biometrických lahví připravených na rozklad standardu. Z tohoto důvodu nejsou uvedena procenta rozkladu mikrokrystalické celulózy. I přesto lze říct, že tento experiment je platný na základě rozkladu čistého PLA, jehož průběh je v souladu s výsledky prací Tselana a kol., 2023 velice podobný (Tselana et al., 2023). Tento test byl opakován – výsledky ještě nejsou k dispozici.

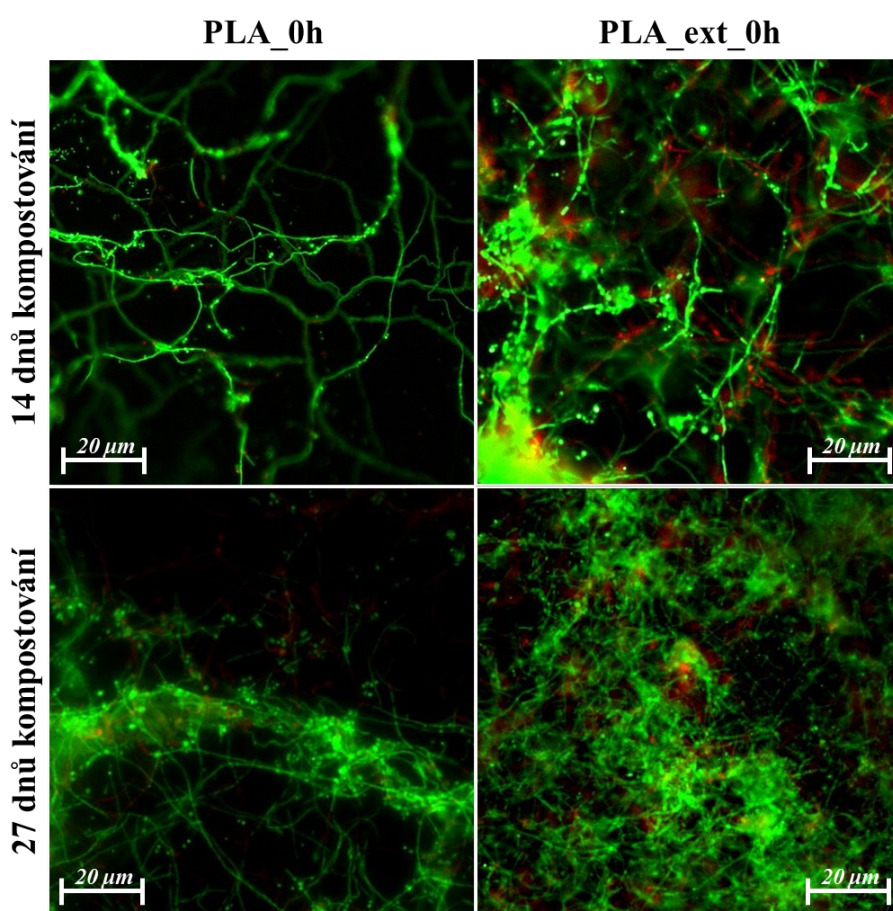


Obrázek 26 Biodegradace vzorku PLA folie v prostředí kompostu

Z biodegradčních křivek uvedených na obrázku 26 je dobře vidět, že neexponované PLA folie s přidavkem extraktu *Heracleum mantegazzianum* a bez něj se rozkládají v kompostu téměř stejnou rychlostí. Po 62 dnech inkubace vzorku čisté, neexponované PLA folie bylo dosaženo $41,64 \pm 2,47$ % biodegradace, což je pouze o 2,41 % více, než bylo dosaženo za stejnou dobu inkubace pro vzorek neexponované, modifikované PLA folie.

Největší rozdíl hodnot degradace v prostředí kompostu je mezi modifikovanými a nemodifikovanými vzorky při stejném času expozice. Trend spočívá v tom, že exponované vzorky PLA folie bez přídavku extraktu *Heracleum mantegazzianum* se rozkládají výrazně rychleji než vzorky s jeho přídavkem. Například vzorek čisté PLA folie s UV expozicí 360 hodin byl zcela biodegradován po 47 dnech inkubace, zatímco modifikovaná PLA folie se stejnou dobou expozice dosáhla pouze 62,15% biodegradace. Jako v případě abiotické hydrolyzy lze konstatovat, že přídavek extraktu *Heracleum mantegazzianum* má stabilizační účinek.

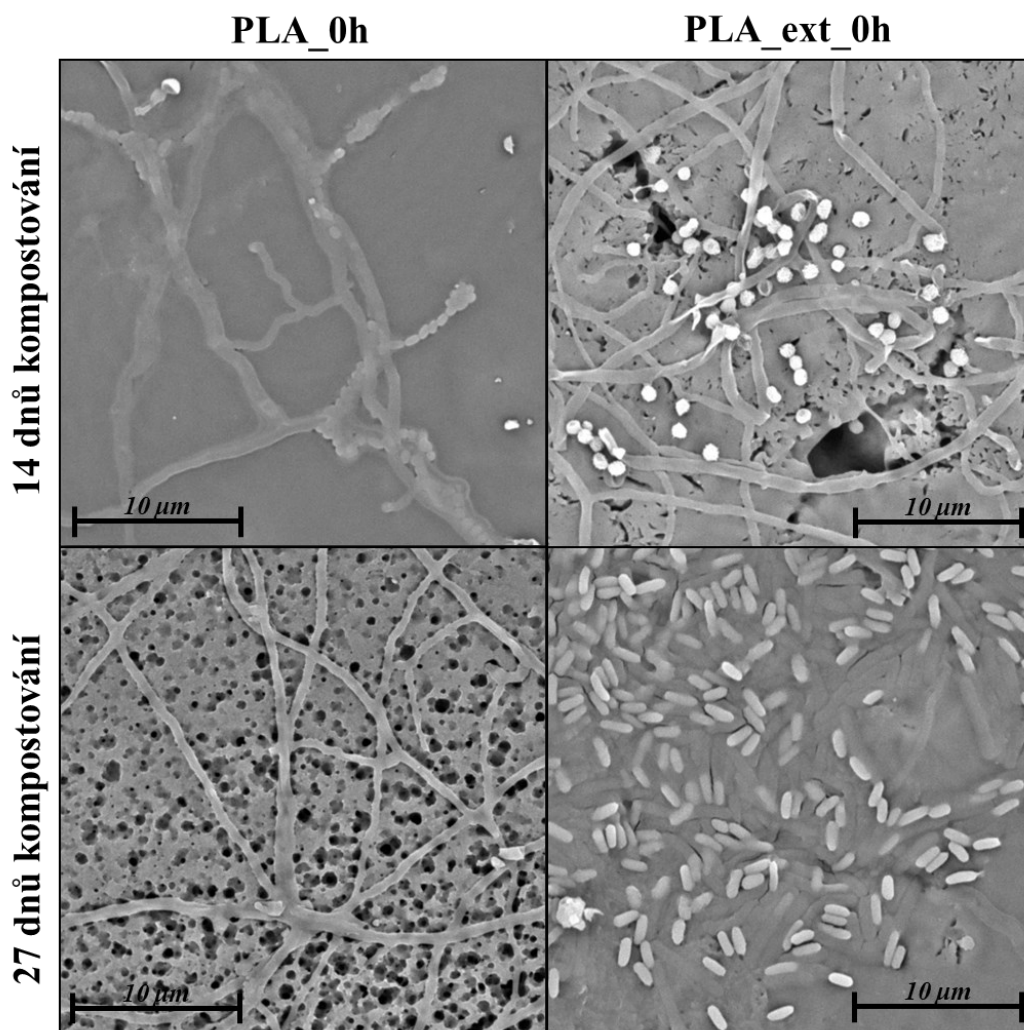
Nicméně z křivek uvedených na obrázku 26 pro vzorky PLA folií neexponovaných UV-C zářením s přídavkem extraktu *Heracleum mantegazzianum* a bez přídavku lze pozorovat, že v době mezi 20. až 40. dnem experimentu došlo ke zpomalení biodegradace. To by mohlo naznačovat, že po narušení povrchu materiálu dochází k inhibičnímu působení látek, jež jsou obsažené v extraktu *Heracleum mantegazzianum*, na biodegradaci PLA folií v prostředí kompostu. Pro potvrzení nebo vyvrácení této hypotézy byly pořízeny fluorescenční mikrofotografie vzorků PLA folií po 14 a 27 dnech kompostování (Obr. 27).



Obrázek 27 Fluorescenční mikrofotografie vzorků PLA folií po 14 a 27 dnech kompostování

Z fluorescenčních mikrofotografií vzorků PLA folií uvedených na obrázku 27 je vidět, že hustota mikrobiálního oživení vzorků s přidavkem extraktu *Heracleum mantegazzianum* je výrazně větší než u vzorků čisté PLA folie. Tudíž hypotézu o inhibičním vlivu látek, jež jsou obsažené v extraktu *Heracleum mantegazzianum*, na biodegradaci PLA folií v prostředí kompostu lze odmítnout. Avšak je také dobře vidět, že počet mrtvých mikroorganismů (červené oblasti) je větší u modifikovaných vzorků než u vzorků čisté PLA folie. Tím pádem lze vyvodit, že látky obsažené v komplexním extraktu *Heracleum mantegazzianum* mohou podporovat rozvoj jedněch mikroorganismů, ale množení jiných druhů naproti tomu potlačovat.

Mikrobiální oživení povrchu PLA folií a jeho morfologie po biodegradaci v prostředí kompostu byla sledována pomocí SEM. Na obrázku 28 jsou uvedeny SEM-mikrofotografie vzorků PLA folií. Nicméně při pořizování SEM snímků již nebylo možné rozlišovat mezi exponovanou či neexponovanou stranou testované folie.



Obrázek 28 SEM-mikrofotografie PLA folií po 14 a 27 dnech kompostování

Z uvedených SEM-mikrofotografií je dobře vidět, že se liší nejenom povrchová morfologie vzorků PLA folií v závislosti na přídavku extraktu *Heracleum mantegazzianum*, ale i jejich mikrobiální oživení. Vzorek čisté PLA folie na svém povrchu má převládající výskyt mikroorganismů vláknitého typu na rozdíl od vzorku s přídavkem extraktu *Heracleum mantegazzianum* na povrchu, u kterého se vyskytují převážně jednotlivé bakteriální buňky. Tento nálezný potvrzuje hypotézu o vlivu komponent extraktu *Heracleum mantegazzianum* na diverzitu mikrobiálního oživení PLA folií při jejich biodegradaci.

Na druhou stranu lze také pozorovat, že v průběhu degradace se povrchová morfologie vzorku PLA folií mění rozdílně. Pro vzorek čisté PLA folie je charakteristický vznik velkého množství pórů na povrchu materiálu na rozdíl od vzorku PLA folie s přídavkem extraktu *Heracleum mantegazzianum*, jež má výrazně menší počet děr a prasklin na svém povrchu.

ZÁVĚR

Cílem této práce bylo sledování vlivu komplexního extraktu bolševníku velkolepého (*Heracleum mantegazzianum*) a fotoaktivních látek obsažených v něm na strukturu a vlastnosti kyseliny polymléčné (PLA).

Pro dosažení tohoto cíle byla provedena příprava řady vzorků PLA folií metodou odlévání z roztoku (Jamshidian et al., 2013). Byly připraveny vzorky jak čisté PLA folie, tak i s přidavkem extraktu bolševníku velkolepého (*Heracleum mantegazzianum*). Výsledná koncentrace extraktu v připravených PLA foliích vztažená na obsah sušiny byla 3,1 hm. %, což odpovídá dávkám komerčně používaných přísad.

Základní charakteristika vzorků jak čisté PLA folie, tak i té s přidavkem extraktu bolševníku velkolepého (*Heracleum mantegazzianum*) byla provedena pomocí FTIR-spektrometrie, XRD a DSC analýzy. Povrchová morfologie připravených PLA folií byla sledována pomocí rastrovací elektronové mikroskopie. Bylo zjištěno, že přidavek extraktu nemá významný vliv na strukturu a vlastnosti PLA.

Bylo provedeno exponování PLA folií UV-C zářením po dobu od 0 až do 720 hodin. Na základě hodnot karbonylových indexů a fyzikálně-mechanických vlastností byly pro další experimenty zvoleny časy expozice 120 a 360 hodin, protože po 120 hodinách expozice byl zaznamenán vznik dvojných vazeb charakteristický pro štěpení hlavního řetězce PLA podle Norrishova mechanismu II typu (Borská, K., 2014). Vzorky PLA folií jak čistého, tak i modifikovaného extraktem *Heracleum mantegazzianum* PLA při expozici UV zářením po dobu 360 hodin ještě byly zcela kompaktní a použitelné pro provádění dalších testů.

Podle dat získaných pomocí FTIR spektrometrie bylo prokázáno, že modifikované PLA folie degradují pomaleji než folie čistého PLA, což ukazuje na stabilizační efekt extraktu *Heracleum mantegazzianum*. Výsledky DSC a XRD analýz potvrzují, že během exponování UV zářením klesá podíl krystalické fáze, přičemž u vzorků čistého PLA mnohem rychleji než u modifikovaných folií. Největší rozdíl byl zaznamenán pro vzorky, jež měly dobu expozice 360 hodin. Stupeň krystalinity se pro ně liší o 44,18 %, což také potvrzuje stabilizační účinky extraktu *Heracleum mantegazzianum*.

Data získaná z abiotické hydrolýzy v prostředí fosforečnanového pufru při 58 °C také ukazují na stabilizační efekt extraktu. Bylo prokázáno, že procento hydrolýzy modifikovaných vzorků exponovaných UV zářením je výrazně menší než u vzorku čistého PLA.

Biodegradace PLA folií v prostředí půdy při 37 °C sice neukázala významné rozdíly mezi sledovanými vzorky, ale na základě tohoto pokusu bylo prokázáno, že extrakt *Heracleum mantegazzianum* nemá významný inhibiční vliv na půdní mikroorganismy, což také bylo potvrzeno fluorescenční mikroskopií.

Biodegradace připravených folií v prostředí kompostu taktéž potvrzuje hypotézu o stabilizačním působení extraktu *Heracleum mantegazzianum* na PLA. Vzorky čistého PLA exponované UV zářením degradovaly mnohem rychleji než vzorky modifikovaného PLA.

Kromě toho pomocí fluorescenční a rastrovací elektronové mikroskopie bylo zjištěno, že vzorky čistého PLA a modifikovaného extraktem *Heracleum mantegazzianum* mají jiné kvalitativní i kvantitativní mikrobiální oživení. Vzorky čistého PLA měly ve srovnání s modifikovaným PLA méně oživený povrch. Diverzita mikrobiálního oživení také byla odlišná. Povrch čisté PLA folie byl převážně oživen mikroorganismy vláknitého typu, zatímco na povrchu modifikovaných folií se vyskytovaly převážně kolonie jednotlivých bakteriálních buněk.

Ze souhrnu uvedených výsledků lze říct, že přídavek 3,1 hm. % sušiny extraktu *Heracleum mantegazzianum* má významný stabilizační efekt na PLA při působení UV-C záření. Také je možné vyvodit, že látky, jež jsou obsaženy v extraktu *Heracleum mantegazzianum*, nemají významný inhibiční vliv jak na půdní mikroorganismy, tak i na mikroorganismy vyskytující se v kompostu. Avšak přídavek extraktu *Heracleum mantegazzianum* může mít značný vliv na diverzitu mikrobiálního oživení.

Do budoucna: Pro lepší pochopení mechanismu působení extraktu *Heracleum mantegazzianum* na strukturu a vlastnosti PLA by bylo dobré provést separaci jednotlivých látek v něm obsažených a pokusit se prozkoumat koncentrační řadu přídatku těchto sloučenin. Taktéž bylo by zajímavé sledování fotodegradace nejenom pod vlivem UV-C záření, ale i při působení slunečního záření v terénních podmínkách.

Nicméně látky sledované v této práci, jež byly získány z přírodního zdroje, by mohly najít své uplatnění v oblastech, kde je požadavkem použití biodegradabilních materiálů, které jsou odolné vůči působení UV-C záření. Například jako obalový materiál anebo jako součást lékařských pomůcek, které mohou být při sterilizaci vystaveny UV záření.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

ABDELMOEZ, Wael; DAHAB, Islam; RAGAB, Esraa M; ABDELSALAM, Omnia A a MUSTAFA, Ahmad, 2021. Bio-and oxo-degradable plastics: Insights on facts and challenges: Insights on facts and challenges. *Polymers for Advanced Technologies*. Roč. 32, č. 5, s. 1981-1996. ISSN 1042-7147.

ABRUSCI, C; PABLOS, Jesús L; MARÍN, Irma; ESPÍ, E; CORRALES, Teresa et al., 2013. Comparative effect of metal stearates as pro-oxidant additives on bacterial biodegradation of thermal-and photo-degraded low density polyethylene mulching films. *International biodeterioration & biodegradation*. Roč. 83, s. 25-32. ISSN 0964-8305.

AINALI, Nina Maria; KALARONIS, Dimitrios; EVGENIDOU, Eleni; BIKIARIS, Dimitrios N a LAMBROPOULOU, Dimitra A, 2021. Insights into biodegradable polymer-supported titanium dioxide photocatalysts for environmental remediation. *Macromol*. Roč. 1, č. 3, s. 201-233. ISSN 2673-6209.

AL-MALAIKA, S; CHAKRABORTY, KB; SCOTT, G a TAO, ZB, 1985. Mechanisms of antioxidant action: The photo-antioxidant mechanisms of the 4-alkyl-2-mercapto thiazolines in polypropylene: The photo-antioxidant mechanisms of the 4-alkyl-2-mercapto thiazolines in polypropylene. *Polymer degradation and stability*. Roč. 13, č. 3, s. 261-276. ISSN 0141-3910.

AL-MALAIKA, Sahar, 2003. Oxidative degradation and stabilisation of polymers. *International Materials Reviews*. Roč. 48, č. 3, s. 165-185. ISSN 0950-6608.

AL-MALAIKA, Sahar; AXTELL, Frederick; ROTHON, Roger a GILBERT, Marianne, 2017. Additives for plastics. In: *Brydson's plastics materials*. Elsevier, s. 127-168.

ALLEN, Norman S a EDGE, Michele, 2021. Perspectives on additives for polymers. Part 2. Aspects of photostabilization and role of fillers and pigments. *Journal of Vinyl and Additive Technology*. Roč. 27, č. 2, s. 211-239. ISSN 1083-5601.

AMATO, Paola; MUSCETTA, Marica; VENEZIA, Virginia; COCCA, Mariacristina; GENTILE, Gennaro et al., 2023. Eco-sustainable design of humic acids-doped ZnO nanoparticles for UVA/light photocatalytic degradation of LLDPE and PLA plastics. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Roč. 11, č. 1, s. 109003. ISSN 2213-3437.

AMBROGI, V.; CARFAGNA, C.; CERRUTI, P. a MARTURANO, V., 2017. 4 - Additives in Polymers. In: . William Andrew Publishing, s. 87-108. ISBN 978-0-323-44353-1. Dostupné z: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-323-44353-1.00004-X>.

ANIBABA, Quadri A; DYDERSKI, Marcin K a JAGODZIŃSKI, Andrzej M, 2022. Predicted range shifts of invasive giant hogweed (*Heracleum mantegazzianum*) in Europe. *Science of the Total Environment*. Roč. 825, s. 154053. ISSN 0048-9697.

ASAKURA, Kouichi; MATSUMURA, Shuichi; YOSHIKAWA, Sadao; KAWADA, Kazuo a UCHIBORI, Tsuyoshi, 1989. Antioxidant effect and antimicrobial activity of phenolic sulfides. *Journal of the American Oil Chemists Society*. Roč. 66, s. 1450-1453. ISSN 0003-021X.

AZHAR, Natasya Nabilla Hairon; CHENG, Acga; LEE, Siang Yin a ANG, Desmond Teck Chye, 2022. Thermal and photo oxidative degradation of natural rubber film in the presence of iron (III) stearate. *Journal of Polymer Research*. Roč. 29, č. 11, s. 476. ISSN 1022-9760.

BAGHERI, Rouhalla; CHAKRABORTY, Khirud B a SCOTT, Gerald, 1983. Mechanisms of antioxidant action: evidence for a regenerative cycle during the melt stabilisation of polypropylene by galvinoxyl: evidence for a regenerative cycle during the melt stabilisation of polypropylene by galvinoxyl. *Polymer Degradation and Stability*. Roč. 5, č. 2, s. 145-160. ISSN 0141-3910.

BAGHERI, Rouhollah a DARVISHI, Reza, 2015. Study of the effect of natural weathering on degradation of Polypropylene/starch filled polymer containing photo initiators by spectroscopic methods. *International Journal of Plastics Technology*. Roč. 19, s. 56-67. ISSN 0972-656X.

BENANIBA, Mohamed Tahar a MASSARDIER-NAGEOTTE, Valérie, 2010. Evaluation effects of biobased plasticizer on the thermal, mechanical, dynamical mechanical properties, and permanence of plasticized PVC. *Journal of applied polymer science*. Roč. 118, č. 6, s. 3499-3508. ISSN 0021-8995.

BIERMANN, Ursula; JUNGBAUER, Anton a METZGER, Jürgen O, 2012. Esters of maleinized fatty compounds as plasticizers. *European Journal of Lipid Science and Technology*. Roč. 114, č. 1, s. 49-54. ISSN 1438-7697.

BOCQUÉ, Maëva; VOIRIN, Coline; LAPINTE, Vincent; CAILLOL, Sylvain a ROBIN, Jean-Jacques, 2016. Petro-based and bio-based plasticizers: chemical structures to

plasticizing properties: chemical structures to plasticizing properties. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. Roč. 54, č. 1, s. 11-33. ISSN 0887-624X.

CARLONI, Patricia; GRECI, Lucedio; MAR'IN, Alexander a STIPA, Pierluigi, 1994. Aromatic secondary amines as antioxidants for polyolefins: part 1—9, 10-dihydroacridine (acridan) derivatives: part 1—9, 10-dihydroacridine (acridan) derivatives. *Polymer degradation and stability*. Roč. 44, č. 2, s. 201-209. ISSN 0141-3910.

COMMISSION, European, 2017. Commission implementing regulation (EU) 2017/1263 of 12 July 2017 updating the list of invasive alien species of Union concern established by implementing regulation (EU) 2016/1141 pursuant to regulation (EU) No 1143/2014 of the European Parliament and of. *Off J Eur Union L*. Roč. 182, s. 37-39.

ČSN ISO 15705, 2008. 15705 (757521) Jakost vod. *Stanovení chemické spotřeby kyslíku (CHSKcr)-Metoda ve zkumavkách. Září*.

CUEVAS, José María; SEOANE-RIVERO, Rubén; NAVARRO, Rodrigo a MARCOS-FERNÁNDEZ, Ángel, 2020. Coumarins into polyurethanes for smart and functional materials. *Polymers*. Roč. 12, č. 3, s. 630. ISSN 2073-4360.

CUI, Yuan; ZHANG, Qiaojian; YIN, Kai; SONG, Nuan; WANG, Bing et al., 2020. DEHP-induce damage in grass carp hepatocytes and the remedy of Eucalyptol. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. Roč. 206, s. 111151. ISSN 0147-6513.

DINTCHEVA, Nadka Tz a D'ANNA, Francesca, 2019. Anti-/pro-oxidant behavior of naturally occurring molecules in polymers and biopolymers: A brief review: A brief review. *ACS sustainable chemistry & engineering*. Roč. 7, č. 15, s. 12656-12670. ISSN 2168-0485.

DINTCHEVA, Nadka Tzankova; ARRIGO, Rossella; BAIAMONTE, Marilena; RIZZARELLI, Paola a CURCURUTO, Giusy, 2017. Concentration-dependent anti-/pro-oxidant activity of natural phenolic compounds in bio-polyesters. *Polymer Degradation and Stability*. Roč. 142, s. 21-28. ISSN 0141-3910.

DINTCHEVA, NadkaTz; LA MANTIA, Francesco Paolo a ARRIGO, Rossella, 2014. Natural compounds as light stabilizer for a starch-based biodegradable polymer. *Journal of Polymer Engineering*. Roč. 34, č. 5, s. 441-449. ISSN 2191-0340.

DUCHÁČEK, Vratislav, 2006. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vydavatelství VŠCHT. ISBN 8070806176.

EDITION, Fourth, 2013. *The Science and Technology of Rubber*.

EUR-Lex, 2019. Online. Dostupné z: <http://data.europa.eu/eli/dir/2019/904/oj>. [cit. 2024-04-12].

EVROPSKÁ UNIE, 2009. ROZHODNUTÍ KOMISE ze dne 28. května 2009, kterým se mění směrnice Rady 76/769/EHS, pokud jde o omezení uvádění na trh a používání organických sloučenin cínu, pro účely přizpůsobení přílohy I uvedené směrnice technickému pokroku. In: *Úřední věstník Evropské unie*. L 338, s. 18. ISSN 1725-5074.

FA, Wenjun; WANG, Jie; GE, Suxiang a CHAO, Chunying, 2020. Performance of photo-degradation and thermo-degradation of polyethylene with photo-catalysts and thermo-oxidant additives. *Polymer Bulletin*. Roč. 77, s. 1417-1432. ISSN 0170-0839.

FENG, Guodong; HU, Lihong; MA, Yan; JIA, Puyou; HU, Yun et al., 2018. An efficient bio-based plasticizer for poly (vinyl chloride) from waste cooking oil and citric acid: synthesis and evaluation in PVC films: synthesis and evaluation in PVC films. *Journal of Cleaner Production*. Roč. 189, s. 334-343. ISSN 0959-6526.

FOCKE, Walter W; MASHELE, R Puxley a NHLAPO, Nontete S, 2011. Stabilization of low-density polyethylene films containing metal stearates as photodegradants. *Journal of Vinyl and Additive Technology*. Roč. 17, č. 1, s. 21-27. ISSN 1083-5601.

FOLARIN, Olujinmi Moses a SADIKU, ER, 2011. Thermal stabilizers for poly (vinyl chloride): A review: A review. *Int. J. Phys. Sci.* Roč. 6, č. 18, s. 4323-4330.

FOLARIN, Olujinmi Moses a SADIKU, ER, 2011. Thermal stabilizers for poly (vinyl chloride): A review: A review. *Int. J. Phys. Sci.* Roč. 6, č. 18, s. 4323-4330.

FONSECA, Flávio MC; PATRICIO, Patrícia SO; SOUZA, Sâmara D a ORÉFICE, Rodrigo L, 2018. Prodegradant effect of titanium dioxide nanoparticulates on polypropylene-polyhydroxybutyrate blends. *Journal of Applied Polymer Science*. Roč. 135, č. 33, s. 46636. ISSN 0021-8995.

FOTI, Mario C a AMORATI, Riccardo, 2009. Non-phenolic radical-trapping antioxidants. *Journal of pharmacy and pharmacology*. Roč. 61, č. 11, s. 1435-1448. ISSN 0022-3573.

GAN, LH; OOI, KS; GOH, SH; GAN, LM a LEONG, YC, 1995. Epoxidized esters of palm olein as plasticizers for poly (vinyl chloride). *European polymer journal*. Roč. 31, č. 8, s. 719-724. ISSN 0014-3057.

GRECI, Lucedio; MAR'IN, Alexander; STIPA, Pierluigi a CARLONI, Patricia, 1995. Aromatic secondary amines as antioxidants for polyolefins. Part 2: phenothiazines:

phenothiazines. *Polymer degradation and stability*. Roč. 50, č. 3, s. 305-312. ISSN 0141-3910.

HOFFMANN, Markus M, 2022. Polyethylene glycol as a green chemical solvent. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. Roč. 57, s. 101537. ISSN 1359-0294.

HOLDSWORTH, John D; SCOTT, Gerald a WILLIAMS, Derek, 1964. 906. Mechanisms of antioxidant action: sulphur-containing antioxidants: sulphur-containing antioxidants. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. S. 4692-4699.

JAKUBOWSKA, Paulina; BORKOWSKI, Grzegorz; BRZAŃKALSKI, Dariusz; SZTORCH, Bogna; KLOZIŃSKI, Arkadiusz et al., 2022. The accelerated aging impact on mechanical and thermal properties of polypropylene composites with sedimentary rock opoka-hybrid natural filler. *Materials*. Roč. 15, č. 1, s. 338. ISSN 1996-1944.

JAKUBSKA-BUSSE, A; ŚLIWIŃSKI, M a KOBYLKA, M, 2013. Identification of bioactive components of essential oils in *Heracleum sosnowskyi* and *Heracleum mantegazzianum* (Apiaceae). *Archives of Biological Sciences*. Roč. 65, č. 3, s. 877-883.

JAMSHIDIAN, Majid; TEHRANY, Elmira Arab a DESOBRY, Stéphane, 2013. Antioxidants release from solvent-cast PLA film: Investigation of PLA antioxidant-active packaging: Investigation of PLA antioxidant-active packaging. *Food and Bioprocess Technology*. Roč. 6, s. 1450-1463. ISSN 1935-5130.

JASIUKAITYTĖ-GROJZDEK, Edita; KUNAVER, Matjaž; KUKANJA, Dolores a MODERC, Darko, 2013. Renewable (waste) material based polyesters as plasticizers for adhesives. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. Roč. 46, s. 56-61. ISSN 0143-7496.

JOHNSON JR, Wilburn, 2002. Final report on the safety assessment of acetyl triethyl citrate, acetyl tributyl citrate, acetyl trihexyl citrate, and acetyl trioctyl citrate. *International journal of toxicology*. Roč. 21, s. 1-17. ISSN 1091-5818.

JULINOVÁ, Markéta, 2020. *Stanovení chemické spotřeby kyslíku*. Zlín.

KANE, Seth a RYAN, Cecily, 2022. Biochar from food waste as a sustainable replacement for carbon black in upcycled or compostable composites. *Composites Part C: Open Access*. Roč. 8, s. 100274. ISSN 2666-6820.

KATBAB, AA; OGUNBANJO, A a SCOTT, G, 1985. Mechanisms of antioxidant action: antidegradant activities of phenols and quinones derived from phenolic sulphides in a

peroxide vulcanisate: antidegradant activities of phenols and quinones derived from phenolic sulphides in a peroxide vulcanisate. *Polymer degradation and stability*. Roč. 12, č. 4, s. 333-347. ISSN 0141-3910.

KEREKES, Diána; CSORBA, Attila; GOSZTOLA, Beáta; NÉMETH-ZÁMBORI, Éva; KISS, Tivadar et al., 2019. Furocoumarin Content of Fennel—Below the Safety Threshold. *Molecules*. Roč. 24, č. 15, s. 2844. ISSN 1420-3049.

KIM, Sung Ho; KWAK, Seung-Yeop a SUZUKI, Takenori, 2006. Photocatalytic degradation of flexible PVC/TiO₂ nanohybrid as an eco-friendly alternative to the current waste landfill and dioxin-emitting incineration of post-use PVC. *Polymer*. Roč. 47, č. 9, s. 3005-3016. ISSN 0032-3861.

KIRPICHNIKOV, Petr Anatol'evich; MUKMENEVA, Nataliya Aleksandrovna a POBEDIMSKII, Dmitrii Glebovich, 1983. Organophosphorus Stabilisers of Polymers: Efficiency and the Mechanisms of Action: Efficiency and the Mechanisms of Action. *Russian Chemical Reviews*. Roč. 52, č. 11, s. 1051. ISSN 0036-021X.

KOUTNY, Marek; LEMAIRE, Jacques a DELORT, Anne-Marie, 2006. Biodegradation of polyethylene films with prooxidant additives. *Chemosphere*. Roč. 64, č. 8, s. 1243-1252. ISSN 0045-6535.

KULIKOV, Oleg A; AGEEV, Valentin P; BRODOVSKAYA, Ekaterina P; SHLYAPKINA, Vasilisa I; PETROV, Pavel S et al., 2022. Evaluation of photocytotoxicity liposomal form of furanocoumarins Sosnowsky's hogweed. *Chemico-Biological Interactions*. Roč. 357, s. 109880. ISSN 0009-2797.

KWAN, Wing Sum; ROY, Vellaisamy AL a YU, Kwan Ngok, 2021. Review on toxic effects of Di (2-ethylhexyl) phthalate on zebrafish embryos. *Toxics*. Roč. 9, č. 8, s. 193. ISSN 2305-6304.

LATOS-BROZIO, M. a MASEK, A., 2023. Biodegradable polyester blends containing multifunctional substances of plant origin. *Nenalezený vydavatel*. Roč. 2023, č. 119(1), s. 5-11. Dostupné také z: <https://archivesmse.org/publication/01.3001.0016.3148/M-LatosBrozio-Biodegradable-polyester-blends>.

LIU, Huihua; ADHIKARI, Raju; GUO, Qipeng a ADHIKARI, Benu, 2013. Preparation and characterization of glycerol plasticized (high-amylose) starch–chitosan films. *Journal of Food Engineering*. Roč. 116, č. 2, s. 588-597. ISSN 0260-8774.

LIU, Xingxun; GAO, Chengcheng; SANGWAN, Parveen; YU, Long a TONG, Zhen, 2014. Accelerating the degradation of polyolefins through additives and blending. *Journal of Applied Polymer Science*. Roč. 131, č. 18. ISSN 0021-8995.

LJUNGBERG, Nadia; ANDERSSON, Thorbjörn a WESSLÉN, Bengt, 2003. Film extrusion and film weldability of poly (lactic acid) plasticized with triacetine and tributyl citrate. *Journal of Applied Polymer Science*. Roč. 88, č. 14, s. 3239-3247. ISSN 0021-8995.

LOYO, Carlos; MORENO-SERNA, Viviana; FUENTES, Jairo; AMIGO, Nicolás; SEPÚLVEDA, Francesca Antonella et al., 2022. PLA/CaO nanocomposites with antimicrobial and photodegradation properties. *Polymer Degradation and Stability*. Roč. 197, s. 109865. ISSN 0141-3910.

LUO, Hongwei; LIU, Chenyang; HE, Dongqin; SUN, Jianqiang; LI, Jun et al., 2022. Effects of aging on environmental behavior of plastic additives: Migration, leaching, and ecotoxicity: Migration, leaching, and ecotoxicity. *Science of The Total Environment*. Roč. 849, s. 157951. ISSN 0048-9697.

MA, Yan-Bo; MANZOOR, Rakia; JIA, Pan-Pan; BIAN, Wan-Ping; HAMID, Naima et al., 2021. Transcriptome and in silico approaches provide new insights into the mechanism of male reproductive toxicity induced by chronic exposure to DEHP. *Environmental Pollution*. Roč. 289, s. 117944. ISSN 0269-7491.

MANGEON, Carine; MICHELY, Laurent; RIOS DE ANDA, Agustín; THEVENIEAU, France; RENARD, Estelle et al., 2018. Natural terpenes used as plasticizers for poly (3-hydroxybutyrate). *ACS sustainable chemistry & engineering*. Roč. 6, č. 12, s. 16160-16168. ISSN 2168-0485.

MARCENEIRO, Sofia; LOBO, Irene; DIAS, Isabel; DE PINHO, Elizabete; DIAS, Ana MA et al., 2022. Eco-friendlier and sustainable natural-based additives for poly (vinyl chloride)-based composites. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. Roč. 110, s. 248-261. ISSN 1226-086X.

MARINOVA, Emma; GEORGIEV, Lubomir; TOTSEVA, Iskra; SEIZOVA, Katya a MILKOVA, Tsenka, 2013. Antioxidant activity and mechanism of action of some synthesised phenolic acid amides of aromatic amines. *Czech Journal of Food Sciences*. Roč. 31, č. 1. ISSN 1212-1800.

MARK, James E; ERMAN, Burak a ROLAND, Mike, 2013. *The science and technology of rubber*. Academic press. ISBN 0123948320.

MARTURANO, Valentina; CERRUTI, Pierfrancesco a AMBROGI, Veronica, 2017. Polymer additives. *Physical Sciences Reviews*. Roč. 2, č. 6, s. 20160130. ISSN 2365-659X.

MENON, ARR a VISCONTE, LLY, 2006. Studies on blends of polychloroprene and polybutadiene rubber containing phosphorylated cardanol prepolymer: melt rheology, cure characteristics, and mechanical properties: melt rheology, cure characteristics, and mechanical properties. *Journal of applied polymer science*. Roč. 102, č. 4, s. 3195-3200. ISSN 0021-8995.

MENON, ARR; PILLAI, CKS a NANDO, GB, 1998. Modification of natural rubber with phosphatic plasticizers: a comparison of phosphorylated cashew nut shell liquid prepolymer with 2-ethyl hexyl diphenyl phosphate: a comparison of phosphorylated cashew nut shell liquid prepolymer with 2-ethyl hexyl diphenyl phosphate. *European polymer journal*. Roč. 34, č. 7, s. 923-929. ISSN 0014-3057.

MUKHOPADHYAY, Asim Kumar, 2006. *Antioxidants-natural and Synthetic*. Amani Int'l Publishers. ISBN 3938054050.

MUSCAT, Delina; ADHIKARI, Benu; ADHIKARI, Raju a CHAUDHARY, Deeptangshu Shekhar, 2012. Comparative study of film forming behaviour of low and high amylose starches using glycerol and xylitol as plasticizers. *Journal of Food Engineering*. Roč. 109, č. 2, s. 189-201. ISSN 0260-8774.

MUTLU, Hatice; CEPER, Ezgi Berfin; LI, Xiaohui; YANG, Jingmei; DONG, Wenyuan et al., 2019. Sulfur chemistry in polymer and materials science. *Macromolecular rapid communications*. Roč. 40, č. 1, s. 1800650. ISSN 1022-1336.

NAGARAJAN, Subhalakshmi; NAGARAJAN, Ramaswamy; KUMAR, Jayant; SALEMME, Adele; TOGNA, Anna Rita et al., 2020. Antioxidant activity of synthetic polymers of phenolic compounds. *Polymers*. Roč. 12, č. 8, s. 1646. ISSN 2073-4360.

OLEJNIK, Olga; MASEK, Anna a KIERSNOWSKI, Adam, 2020. Thermal analysis of aliphatic polyester blends with natural antioxidants. *Polymers*. Roč. 12, č. 1, s. 74. ISSN 2073-4360.

OVCHINNIKOVA, LP; ROTSKAYA, UN; VASYUNINA, EA; SINITSINA, OI; KANDALINTSEVA, NV et al., 2009. Antioxidative activity of thiophane [bis (3-(3, 5-di-

tret-butyl-4-hydroxyphenyl) propyl) sulfide]. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*. Roč. 35, s. 379-384. ISSN 1068-1620.

OXITOP CONTROL OPERATING MANUAL, Control, 2014. *Wtw OxiTop Control OC 110 Operating Manual*. Online. ManualsLib. Dostupné z: <https://www.manualslib.com/manual/1527414/Wtw-Oxitop-Control-Oc-110.html>. [cit. 2024-04-20].

PIELICHOWSKI, Krzysztof; NJUGUNA, James a MAJKA, Tomasz M, 2022. *Thermal degradation of polymeric materials*. Elsevier. ISBN 0128231424.

POSPÍŠIL, Jan, 1988. Mechanistic action of phenolic antioxidants in polymers—A review. *Polymer degradation and stability*. Roč. 20, č. 3-4, s. 181-202. ISSN 0141-3910.

POSPÍŠIL, Jan; HABICHER, Wolf-Dieter; AL-MALAIKA, Sahar; ZWEIFEL, Hans a NEŠPREK, Stanislav, 2001. Phenols and aromatic amines as thermal stabilizers in polyolefin processing. In: *Macromolecular Symposia*. Wiley Online Library, s. 55-64. ISSN 1022-1360.

POTAPENKO, A Ya, 1991. New trends in photobiology: mechanisms of photodynamic effects of furocoumarins: mechanisms of photodynamic effects of furocoumarins. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. Roč. 9, č. 1, s. 1-33. ISSN 1011-1344.

RAJENDRAN, M; INBARAJ, J Johnson; GANDHIDASAN, R a MURUGESAN, R, 2006. Photogeneration of reactive oxygen species by 3-aryl coumarin and flavanocoumarin derivatives. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. Roč. 182, č. 1, s. 67-74. ISSN 1010-6030.

RITTER, Axel; MICHEL, Elisabeth; SCHMID, Manfred a AFFOLTER, Samuel, 2005. Interlaboratory test on polymers: determination of antioxidants in polyolefins: determination of antioxidants in polyolefins. *Polymer Testing*. Roč. 24, č. 4, s. 498-506. ISSN 0142-9418.

RIZZARELLI, Paola; RAPISARDA, Marco; ASCIONE, Laura; DEGLI INNOCENTI, Francesco a LA MANTIA, Francesco Paolo, 2021. Influence of photo-oxidation on the performance and soil degradation of oxo- and biodegradable polymer-based items for agricultural applications. *Polymer Degradation and Stability*. Roč. 188, s. 109578. ISSN 0141-3910.

ROY, PK; SUREKHA, P; RAMAN, R a RAJAGOPAL, C, 2009. Investigating the role of metal oxidation state on the degradation behaviour of LDPE. *Polymer Degradation and Stability*. Roč. 94, č. 7, s. 1033-1039. ISSN 0141-3910.

RUMPOVÁ, Daniela, 2021. *Mikroskopická a molekulárně biologická analýza biodegradabilního polyesteru*. Bakalářská práce, vedoucí Ing. Jana Šerá, Ph.D. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.

RŮŽIČKA, Jan, 2001. *Mikrobiologická cvičení*. Univerzita Tomáše Bati, Technologická fakulta. ISBN 8073180170.

SAFAVI-MIRMAHALLEH, Seyedeh-Arefeh; GOLSHAN, Marzieh; GHEITARANI, Behnam; HOSSEINI, Mahdi Salami a SALAMI-KALAJAHI, Mehdi, 2023. A review on applications of coumarin and its derivatives in preparation of photo-responsive polymers. *European Polymer Journal*. S. 112430. ISSN 0014-3057.

SANES, J; CARRION, FJ; BERMUDEZ, MD a MARTINEZ-NICOLAS, G, 2006. Ionic liquids as lubricants of polystyrene and polyamide 6-steel contacts. Preparation and properties of new polymer-ionic liquid dispersions. *Tribology Letters*. Roč. 21, s. 121-133. ISSN 1023-8883.

SCOTT, G a SUHARTO, Rosediana, 1984. Mechanisms of antioxidant action: The reaction of (3, 5-di-tert. butyl-4-hydroxyphenyl) methane thiol with tert. butyl hydroperoxide: The reaction of (3, 5-di-tert. butyl-4-hydroxyphenyl) methane thiol with tert. butyl hydroperoxide. *European polymer journal*. Roč. 20, č. 2, s. 139-147. ISSN 0014-3057.

SCOTT, Gerald, 1985. A review of recent developments in the mechanisms of antifatigue agents. *Rubber chemistry and technology*. Roč. 58, č. 2, s. 269-283. ISSN 1943-4804.

SCRETTAS, Constantinos G; HEROPOULOS, Georgios A a KARAYANNIS, Miltiades I, 1984. A question concerning the pk range within which an organic free radical exhibits normal radical behaviour. The case of galvinoxyl. *Tetrahedron*. Roč. 40, č. 24, s. 5275-5279. ISSN 0040-4020.

ŠERÁ, Jana; SERBRUYNS, Lynn; DE WILDE, Bruno a KOUTNÝ, Marek, 2020. Accelerated biodegradation testing of slowly degradable polyesters in soil. *Polymer degradation and stability*. Roč. 171, s. 109031. ISSN 0141-3910.

SHNAWA, Hussein Ali, 2017. Thermal stabilization of polyvinyl chloride with traditional and naturally derived antioxidant and thermal stabilizer synthesized from tannins. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. Roč. 129, s. 789-799. ISSN 1388-6150.

SHNAWA, Hussein Ali; KHALAF, Moayad Naeem a JAHANI, Yousef, 2018. Thermal degradation, dynamic mechanical and morphological properties of PVC stabilized with natural polyphenol-based epoxy resin. *Polymer Bulletin*. Roč. 75, s. 3473-3498. ISSN 0170-0839.

SRIDHARAN, Srinidhi; KUMAR, Manish; SAHA, Mahua; KIRKHAM, MB; SINGH, Lal et al., 2022. The polymers and their additives in particulate plastics: what makes them hazardous to the fauna?: what makes them hazardous to the fauna? *Science of the Total Environment*. Roč. 824, s. 153828. ISSN 0048-9697.

STUART, Amanda; MCCALLUM, Megan M; FAN, Daming; LECAPTAIN, Dale J; LEE, Choon Y et al., 2010. Poly (vinyl chloride) plasticized with succinate esters: synthesis and characterization: synthesis and characterization. *Polymer bulletin*. Roč. 65, s. 589-598. ISSN 0170-0839.

TAWFIC, Medhat L; M. MORSI, Samir a SHAFIK, Emad S, 2022. Natural abundant prodegradant for Oxo-degradation of polymers. *Journal of Polymer Research*. Roč. 29, č. 2, s. 60. ISSN 1022-9760.

TSELANA, Bethuel M; MUNIYASAMY, Sudhakar; OJIJO, Vincent O a MHIKE, Washington, 2023. Melt processible biodegradable blends of polyethylene glycol plasticized cellulose diacetate with polylactic acid and polybutylene adipate-co-terephthalate. *Journal of Polymers and the Environment*. Roč. 31, č. 11, s. 4891-4908. ISSN 1566-2543.

TURNER, Andrew a FILELLA, Montserrat, 2021. Hazardous metal additives in plastics and their environmental impacts. *Environment International*. Roč. 156, s. 106622. ISSN 0160-4120.

VAZQUEZ, Yamila Victoria; RESSIA, Jorge Aníbal; CERRADA, María Luisa; BARBOSA, Silvia Elena a VALLES, Enrique Marcelo, 2019. Prodegradant additives effect onto comercial polyolefins. *Journal of Polymers and the Environment*. Roč. 27, s. 464-471. ISSN 1566-2543.

WANG, Wei; YE, Guangchao; FAN, Dapeng; LU, Yang; SHI, Peng et al., 2021. Photo-oxidative resistance and adjustable degradation of poly-lactic acid (PLA) obtained by

biomass addition and interfacial construction. *Polymer Degradation and Stability*. Roč. 194, s. 109762. ISSN 0141-3910.

WANG, Zhenguog; DING, Jiannan; SONG, Xiaojun; ZHENG, Lixing; HUANG, Jichao et al., 2023. Aging of poly (lactic acid)/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends under different conditions: Environmental concerns on biodegradable plastic: Environmental concerns on biodegradable plastic. *Science of The Total Environment*. Roč. 855, s. 158921. ISSN 0048-9697.

WATUTHANTHRIGE, Nethmi De Alwis; WEERASINGHE, MA Sachini N; OESTREICHER, Zachery a KONKOLEWICZ, Dominik, 2023. Controlled photodegradation of phenyl vinyl ketone polymers by reinforcement with softer networks. *Polymer Chemistry*. Roč. 14, č. 36, s. 4160-4168.

YANG, Luchen; YANG, Bo; LU, Dongliang; PENG, Zhufeng; REN, Zhengju et al., 2020. The dynamic assessment of toxicity and pathological process of DEHP in germ cells of male Sprague Dawley rats. *Reproductive Biology*. Roč. 20, č. 4, s. 465-473. ISSN 1642-431X.

YIN, Bo a HAKKARAINEN, Minna, 2011. Oligomeric isosorbide esters as alternative renewable resource plasticizers for PVC. *Journal of Applied Polymer Science*. Roč. 119, č. 4, s. 2400-2407. ISSN 0021-8995.

YIN, Bo a HAKKARAINEN, Minna, 2014. Green plasticizers from liquefied wood. *Waste and Biomass Valorization*. Roč. 5, s. 651-659. ISSN 1877-2641.

ZHANG, Jianming; SATO, Harumi; TSUJI, Hideto; NODA, Isao a OZAKI, Yukihiro, 2005. Infrared Spectroscopic Study of CH₃⊙⊙⊙ OC Interaction during Poly (l-lactide)/Poly (d-lactide) Stereocomplex Formation. *Macromolecules*. Roč. 38, č. 5, s. 1822-1828. ISSN 0024-9297.

ZHUANG, Wei; LIU, Jing; ZHANG, Jian Hua; HU, Bai Xing a SHEN, Jian, 2009. Preparation, characterization, and properties of TiO₂/PLA nanocomposites by in situ polymerization. *Polymer composites*. Roč. 30, č. 8, s. 1074-1080. ISSN 0272-8397.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

ABS	Akrylonitrilbutadienstyren
BSK	Biologická spotřeba kyslíku
CFU	Colony-forming unit
ČSN	Česká technická norma
DEHP	(2-ethylhexil) ftalát
DSC	Diferenční skenovací kalorimetrie
ELO	Epoxidovaný lněný olej
ESO	Epoxidovaný sluneční olej
FTIR	Fourier-transform infrared spectroscopy
HALS	Význam druhé zkratky
CHSK	Chemická spotřeba kyslíku
PABH	poly(N-acryloylbenzhydrazide)
PE	Polyethylen
PEG	Polyethylenglycol
PET	Polyetylentereftalát
PHB	Polyhydroxybutirat
PLA	Kyselina polymléčná
PP	Polypropylen
PPA	Polymer Processing Aids
PS	Polystyrol
PVC	Polyvinylchlorid
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
TOC	Total organic carbon
UV	Ultrafialové záření
XRD	X-Ray diffraction analysis

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Souhrnná struktura tepelných stabilizátorů na bázi cínu.....	13
Obrázek 2 Schéma popisující oxidační stárnutí polymerů	17
Obrázek 3 Chemická struktura vybraných světelných stabilizátorů.....	20
Obrázek 4 Chemická struktura jednoho z představitelů zhášeců excitovaných stavů.....	20
Obrázek 5 HALS-1: bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebakát.....	21
Obrázek 6 Zjednodušené schéma abiotické degradace PE s obsahem prooxidantů působením vzdušného kyslíku, světla a/nebo tepla.....	22
Obrázek 7 Klasifikace a základní chemické struktury nejběžnějších přírodních antioxidantů.	28
Obrázek 8 Kalibrační křivka pro stanovení $CHSK_{Cr}$ v rozsahu 0 až $600 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$	38
Obrázek 9 Zjednodušené schéma zařízení pro exponování PLA folií UV zářením.....	40
Obrázek 10 Fotografie připravených PLA folií, jež nebyly exponované UV zářením:	50
Obrázek 11 Fotografie ohybů PLA folií, jež nebyly exponované UV zářením:	50
Obrázek 12 FTIR spektra neexponovaných UV zářením folií: PLA_0h – čistá PLA folie; PLA_ext_0h – s přidavkem extraktu <i>Heracleum mantegazzianum</i>	51
Obrázek 13 Záznamy RTG difrakční analýzy folií neexponovaných UV zářením: PLA_0h – čistá PLA folie; PLA_ext_0h – s přidavkem extraktu <i>Heracleum mantegazzianum</i>	52
Obrázek 14 DSC křivky z druhého ohřevu a následného chlazení vzorků folií: PLA_0h – čistá PLA folie; PLA_ext_0h – s přidavkem extraktu <i>Heracleum mantegazzianum</i>	53
Obrázek 15 Fotografie vybraných vzorků připravených PLA folií před a po expozici UV zářením.....	55
Obrázek 16 FTIR spektra PLA folií	56
Obrázek 17 SEM-mikrofotografie PLA folií původních a exponovaných UV-C zářením .	58
Obrázek 18 Záznamy RTG difrakční analýzy PLA folií.....	59
Obrázek 19 Závislost ztráty hmotnosti vzorku na době expozice pro modifikované a nemodifikované PLA folie.....	61
Obrázek 20 Abiotická hydrolýza ($58 \text{ }^\circ\text{C}$) modifikovaných a nemodifikovaných PLA folií	62
Obrázek 21 FTIR spektra PLA folií po ukončení abiotické hydrolýzy (140 dnů)	63
Obrázek 22 Závislost procent degradace dle BSK/CHSK PLA folie na čase v půdním prostředí při $T = 37 \text{ }^\circ\text{C}$	64
Obrázek 23 Fluorescenční mikrofotografie mikrobiálních konsorcií na vzorcích PLA folií neexponovaných UV zářením po 120 dnech inkubace v půdním prostředí, pohřbivací test (zelené, živé; červené, mrtvé).....	65
Obrázek 24 SEM-mikrofotografie PLA folií po 60 dnů biodegradace v půdním prostředí při $T = 37 \text{ }^\circ\text{C}$, pohřbivací test.....	66
Obrázek 25 FTIR spektra PLA folií po ukončení biodegradace v půdním prostředí.....	67

Obrázek 26 Biodegradace vzorku PLA folie v prostředí kompostu.....	68
Obrázek 27 Fluorescenční mikrofotografie vzorků PLA folií po 14 a 27 dnech kompostování	69
Obrázek 28 SEM-mikrofotografie PLA folií po 14 a 27 dnech kompostování.....	70

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Základní představitelé syntetických antioxidantů	18
Tabulka 2 Souhrnná tabulka některých komerčně dostupných pro-degradačních přísad ...	23
Tabulka 3 Základní představitelé přírodních změkčovadel	26
Tabulka 4 Složení esenciálního oleje ze semen <i>Heracleum mantegazzianum</i>	31
Tabulka 5 Vstupní charakteristika PLA folií, jež nebyly exponované UV zářením	51
Tabulka 6 Vlnočty pásů charakteristických vibrací ve FTIR spektrech PLA folií neexponovaných UV zářením.....	52
Tabulka 7 Difrakční píky pro PLA folie neexponované UV zářením	53
Tabulka 8 Karbonylové indexy PLA folií exponovaných UV-C zářením	57
Tabulka 9 Výsledky měření vzorků PLA pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie	60
Tabulka 10 Souhrn výsledků abiotické hydrolýzy PLA folie po 140 dnech experimentu ..	63
Tabulka 11 Souhrn výsledků biodegradace v půdním prostředí pro vzorky PLA folie	65

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha P I: FTIR spektra PLA folií

PŘÍLOHA P I: FTIR SPEKTRA PLA FOLIÍ

