



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

BIODEGRADOVATELNÉ NOSIČE SEMEN STROMŮ PRO VELKOPLOŠNOU OBNOVU LESŮ

BIODEGRADABLE SEED CARRIERS FOR LARGE AREA REGENERATION OF FORESTS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Marek Balej

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.

BRNO 2022

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1578/2020 Akademický rok: 2021/22
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Bc. Marek Balej**
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.**

Název diplomové práce:

Biodegradovatelné nosiče semen stromů pro velkoplošnou obnovu lesů

Zadání diplomové práce:

Nalezení vhodného přírodního polymeru pro konstrukci mechanicky aktivovaných nosičů semen lesních stromů.

1. Literární a patentová rešerše.
2. Výběr surovin a testování kinetiky jejich rozpadu v přirozeném prostředí lesa.
3. Příprava struny z vybraného materiálu pro použití v 3D tiskové přípravě nosiče.
4. 3D tisk nosičů a měření vlivu geometrie nosiče na rychlost enzymatické a hydrolytické biodegradace.
5. Vyhodnocení testů a popis výsledků pomocí stávajících modelů.
6. Závěr a sepsání práce.

Termín odevzdání diplomové práce: 13.5.2022:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Marek Balej
student

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2022

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

ABSTRAKT

Táto diplomová práca je zameraná na nájdenie vhodného biodegradovateľného polyméru pre konštrukciu mechanicky aktivovaných nosičov semien lesných stromov. Predmetom teoretickej časti práce je popis skúmaných polymérnych materiálov a charakterizácia druhového zloženia stromov v tuzemských lesoch. Ďalej je spracovaná problematika technológie výroby týchto nosičov semien pre prípravu prototypov pomocou 3D tlače a pre veľkoobjemovú produkciu prostredníctvom vstrekovania plastov. Ako posledná je pozornosť venovaná rozdielu medzi biodegradovateľnými a kompostovateľnými plastami.

Experimentálna časť sa zaoberá aplikáciou metódy stanovenia úplnej aeróbnej biodegradability skúmaných materiálov v pôde meraním množstva uvoľneného oxidu uhličitého a doplnkovej DSC, GPC a TGA analýzy. Ďalej skúma saturáciu vzoriek oxidom uhličitým, ich následné teplotou indukované dávkové vypeňovanie a SEM analýzu vzniknutej štruktúry. V závere sa zameriava na prípravu 3D tlačených prototypov nosičov semien a skúšobných teliesok, na ktorých je vykonaná skúška rázovej húževnatosti a ťahových vlastností.

Pre podrobnejšiu analýzu boli k ďalšiemu postupu vybrané dva komerčne dostupné bioplasty, NonOilen[®] a ecoflex[®]. Test úplnej aeróbnej biodegradability plastov v pôde podľa normy ISO 17556 dokázal, že biodegradácia materiálov NonOilen[®] a ecoflex[®] v pôde prebiehala. Toto sa následne podložilo výsledkami pridruženej DSC, GPC a TGA analýzy. Ďalej bolo u lisovaných vzoriek z oboch materiálov pomocou SEM pozorovania zistené, že metóda saturácie CO₂ a následného dávkového, teplotou indukovaného penenia je u daných materiálov neúčinnou pre získanie pórovitej štruktúry. U skúmaných materiálov (NonOilen[®] a ecoflex[®]) sa na koniec prostredníctvom 3D tlačených skúšobných teliesok stanovila rázová húževnatosť a ťahové vlastnosti 3D tlačených prototypov.

ABSTRACT

This diploma thesis is focused on finding a suitable biodegradable polymer for the construction of mechanically activated forest seed carriers. The subject of the theoretical part of the work is a description of the investigated polymeric materials and characterization of the species composition of trees in domestic forests. Furthermore, the issue of technology to produce these seed carriers for the preparation of prototypes using 3D printing and for high-volume production through plastic injection moulding is elaborated. Finally, in this section, attention is paid to the difference between biodegradable and compostable plastics.

The experimental part of the thesis deals with the application of the method of determining the complete aerobic biodegradability of the investigated materials in the soil, measuring the amount of carbon dioxide released and additional DSC, GPC and TGA analysis. It further investigates the saturation of the samples with carbon dioxide, their subsequent temperature-induced batch foaming and SEM analysis of the resulting structure. Finally, it focuses on the preparation of 3D printed prototypes of seed carriers and test specimens, on which the tests of their impact strength and tensile properties are performed.

For more detailed analysis, two commercially available bioplastics, NonOilen[®] and ecoflex[®] were selected. The test of complete aerobic biodegradability of plastics in soil according to ISO 17556 proved that the biodegradation of NonOilen[®] and ecoflex[®] in the soil took place. This was subsequently substantiated by the results of the associated DSC, GPC and TGA analysis. Furthermore, in pressed samples from both materials, it was found by SEM observation that the method of CO₂ saturation and subsequent batch, temperature-induced

foaming is ineffective in obtaining a porous structure in the given materials. Finally, the impact strength and tensile properties of 3D printed prototypes for the investigated materials (NonOilen[®] and ecoflex[®]) were determined using 3D printed test specimens.

KLÚČOVÉ SLOVÁ

biodegradovateľné plasty, nosiče semien stromov, PHB, PBAT, 3D tlač, vstrekovanie plastov, dreviny tuzemských lesov, stanovenie aeróbnej biodegradability plastov

KEY WORDS

biodegradable plastics, tree seed carriers, PHB, PBAT, 3D printing, plastic injection moulding, trees of domestic forests, determination of aerobic biodegradation of plastics

BALEJ, Marek. *Biodegradovatelné nosiče semen stromů pro velkoplošnou obnovu lesů*. Brno, 2022. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/133147>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Josef Jančář.

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som diplomovú prácu vypracoval samostatne a že som všetky použité literárne zdroje správne citoval. Diplomová práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brne a môže byť použitá ku komerčným účelom len so súhlasom vedúceho diplomovej práce a dekana FCH VUT.

.....
Podpis študenta

Podakovanie:

Na tomto mieste by som rád poďakoval vedúcemu mojej diplomovej práce prof. RNDr. Jozefovi Jančárovi, CSc. za odborné rady, konzultácie a čas, ktorý mi venoval pri riešení danej problematiky. Ďalej by som chcel zvlášť poďakovať aj všetkým ostatným z ústavu chémie materiálov, ktorý mi venovali svoj čas a pomoc pri realizácii experimentov a posudzovaní výsledkov. Napokon vďaka patrí mojej rodine a priateľom za ich podporu.

OBSAH

1 ÚVOD	8
2 TEORETICKÁ ČASŤ	9
2.1 Polyhydroxyalkanoáty (PHA)	9
2.1.1 Chemické a fyzikálne vlastnosti.....	9
2.1.2 Poly(3-hydroxybutyrát) P3HB	11
2.1.2.1 Modifikácie P3HB.....	11
2.1.3 Biodegradácia PHA	12
2.2 Polybutylén adipát tereftalát (PBAT).....	13
2.2.1 Chemické a fyzikálne vlastnosti.....	13
2.2.2 Biodegradácia PBAT.....	14
2.3 Druhové zloženie stromov tuzemských lesov	15
2.3.1 Klíčenie semien stromov tuzemských lesov	16
2.4 3D tlač	17
2.4.1 Rýchle prototypovanie vs. veľkoobjemová výroba.....	18
2.5 Technológia vstrekovania.....	19
2.5.1 Dizajn a konštrukcia vstrekovacej formy	19
2.5.1.1 Návrh vstrekovacej formy pre dutý perforovaný výlisok	19
2.5.2 Vstrekovanie bio-plastov	20
2.5.3 Vytváranie pórovitej štruktúry pomocou dávkového penenia	21
2.6 Biodegradácia vs. kompostovanie	21
2.6.1 Biodegradácia a biodegradabilita	22
2.6.1.1 Aeróbna biodegradácia v pôde.....	23
2.6.1.2 Kompostovanie.....	23
3 CIELE PRÁCE	24
4 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ	25
4.1 Použité testované materiály	25
4.2 Test biodegradácie v pôde	26
4.2.1 Použitá vzorka pôdy	26
4.2.2 Príprava vzoriek a pracovný postup experimentu	27
4.2.3 Výpočty	28
4.2.4 Diferenčná skenovacia kalorimetria (DSC)	29
4.2.5 Gélová permeačná chromatografia (GPC)	29
4.2.6 Termogravimetrická analýza (TGA)	29

4.3	Dávkové penenie vzoriek subkritickým CO ₂	30
4.3.1	Príprava vzoriek lisovaním.....	30
4.3.2	Sýtenie vzoriek CO ₂	31
4.3.3	Teplotou indukované vypeňovanie vzoriek	32
4.3.4	Skenovacia elektrónová mikroskopia (SEM).....	33
4.4	Testovanie mechanických vlastností	33
4.4.1	3D tlač	33
4.4.1.1	Príprava prototypov nosičov semien	34
4.4.1.2	Rázová húževnatosť	36
4.4.1.3	Ťahová skúška	36
5	VÝSLEDKY A DISKUSIA.....	37
5.1	Vyhodnotenie biodegradácie vzoriek v pôde	37
5.1.1	DSC analýza pred a po ukončení experimentu	39
5.1.2	GPC analýza pred a po ukončení experimentu	40
5.1.3	TGA analýza pred a po ukončení experimentu	41
5.2	Analýza penených vzoriek	41
5.2.1	SEM analýza.....	42
5.3	Mechanické vlastnosti 3D tlačných prototypov	45
5.3.1	Skúška rázovej húževnatosti	45
5.3.2	Ťahová skúška	46
5.4	Návrh ďalšieho postupu výskumu	48
6	ZÁVER	50
7	ZOZNAM POUŽITÝCH ZDROJOV	51
8	ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK.....	57
9	PRÍLOHY	58

1 ÚVOD

Jedným z ekologických problémov súčasnej doby je postupné odlesňovanie, či už v dôsledku ľudskej činnosti (ťažba, výstavba...) alebo prírodných faktorov (škodcovia, kalamity...). Opätovné zalesnenie a obnova vyrúbaných oblastí alebo tých, ktoré sú poškodené nejakým z prírodných vplyvov býva často problematickým a zdĺhavým procesom. V mnohých prípadoch sa tieto miesta taktiež nachádzajú v ťažko prístupnom teréne, a to proces obnovy ešte viac komplikuje. Riešením by mohlo byť nájdenie nejakého jednoduchého a čo najmenej finančne nákladného spôsobu, ako túto obnovu realizovať. Táto práca sa bude zaoberať práve skúmaním realizovateľnosti jedného z riešení veľkoplošnej obnovy lesa v ťažko prístupnom teréne. Konkrétnym navrhovaným riešením by mohli byť nosiče semien lesných stromov v tvare kompaktných projektilov/impakčných teliesok vyrobených z niektorého z biodegradovateľných plastov. Tieto telieska by potom boli mechanicky aktivované vystrelením pomocou stlačeného vzduchu z väčšej vzdialenosti, alebo zhodené z výšky nad oblasťou určenia prostredníctvom nejakého leteckého prostriedku. Po zapichnutí teliesok so semiačkami stromov do pôdy by malo dôjsť k ich postupnému vyrastaniu, rozloženiu polymérneho nosiča, a tým aj k veľkoplošnej obnove odlesnených plôch.

Ako bolo už vyššie spomínané, na výrobu týchto projektilov/teliesok je potrebné použitie biodegradovateľného plastu, ktorý by sa v prostredí lesa dokázal v prijateľnom čase rozložiť. V súčasnosti sa trh s bio-plastami pomerne rýchlo rozrástá a objavujú sa aj komerčne dostupné polyméry. Pre zameranie tejto práce bude pozornosť upriamená najmä na tieto komerčné biodegradovateľné plasty, s prihliadnutím na možnosť ich spracovania pre danú aplikáciu prostredníctvom veľkoobjemovej výrobnéj technológie vstrekovania. Ako najľubnejšie komerčne dostupné plasty pre tento účel sa javia materiály na báze PBAT a zmesi PHA s PLA. Oba typy polymérov sú radené do skupiny biodegradovateľných plastov, takže by mali vyhovovať danému použitiu, čo bude v práci aj experimentálne testované.

Práca je štandardne delená na teoretickú a praktickú časť. V teoretickej časti sa najskôr zaoberá popisom skúmaných polymérnych materiálov, ich fyzikálnej, chemickej a biodegradačnej charakterizácií. Potom sa venuje druhovému zloženiu drevín v slovenských a českých lesoch a parametrom, ktoré ovplyvňujú proces ich klíčenia. Následne detailnejšie rozoberá technológiu 3D tlače využívanú pre prípravu vzoriek a prototypov v experimentálnej časti. Ďalej je potom pozornosť venovaná technológií vstrekovania plastov a konštrukcii vstrekovacej formy, pričom sa zameriava najmä na vstrekovanie bioplastov a konštrukciu formy použiteľnú pre výrobu 3D tlačených prototypov. Nakoniec je v teoretickej časti rozobratá problematika často chybné interpretovaných pojmov biodegradovateľné a kompostovateľné plasty. Experimentálna časť sa zaoberá použitými materiálmi, popisom testovania a zvolených podmienok pri vybraných experimentálnych metódach. V diskusnej časti sa potom pozornosť venuje interpretácií a porovnaniu výsledkov získaných za použitia jednotlivých zvolených metód a nakoniec návrhu ďalšieho postupu pre realizáciu tohto projektu.

2 TEORETICKÁ ČASŤ

2.1 Polyhydroxyalkanoáty (PHA)

Objav PHA sa datuje na začiatok 20. storočia, niekedy medzi roky 1925 a 1926. Uskutočnil ho Francúzsky vedec a mikrobiológ Maurice Lemoigne pôsobiaci v Pasteurovom inštitúte. Lemoigne objavil intracelulárne granule poly(3-hydroxybutyrátu) (P3HB), nachádzajúce sa v Gram-pozitívnej baktérii *Bacillus megaterium*. Demonštroval tak, že táto aeróbna baktéria je schopná akumulovať 3-hydroxybutyrovú kyselinu za anaeróbných podmienok [1, 2, 4, 6, 8, 9, 11].

Vo všeobecnosti sú PHA lineárne polyestery 3, 4, 5 a 6-hydroxyalkánových kyselín, ktoré plnia u baktérií funkciu energetických rezerv. V prípade nedostatku zdroja uhlíka potom dochádza k ich depolymerizácií, degradácií a využitiu ako zdroj uhlíka a energie pre rast baktérií. Ich akumulácia u mnohých Gram-pozitívnych a Gram-negatívnych baktérií je spojená s nedostatkom živín (dusík, fosfor, kyslík, síra, horčík) alebo so zmenami pH a prebytkom zdroja uhlíka, avšak niektoré baktérie ich produkujú aj bez toho, aby boli vystavené výživovým obmedzeniam. Takáto akumulácia nastáva spravidla prostredníctvom fermentácie cukrov, lipidov, alkánov, alkénov, alkánových kyselín a môže dosiahnuť až 90 % suchej hmotnosti buniek. Z tohto dôvodu sú označované ako polyméry na biologickej báze, ktoré po extrakcii vykazujú termoplastické a elastoméne vlastnosti podobné syntetickým plastom. V závislosti od mikroorganizmov a zdrojov uhlíka dochádza k mikrobiálnej syntéze rôznych PHA homopolymérov, kopolymérov a ich kombináciám. Ako bolo už vyššie spomínané, k ich akumulácií dochádza v bakteriálnej cytoplazme, a to v podobe granúl s priemerom 0,2 – 0,5 μm , pričom ich množstvo a veľkosť sa môže líšiť v závislosti od druhu mikroorganizmu. Sú recyklovateľné a degradujú na oxid uhličitý (CO_2) a vodu. Vďaka svojej nízkej rozpustnosti a vysokej molekulovej hmotnosti, ktorá vyvíja na bakteriálnu bunku len zanedbateľný osmotický tlak, sú PHA ideálnym zásobným zdrojom uhlíka [1, 2, 5, 7–9].

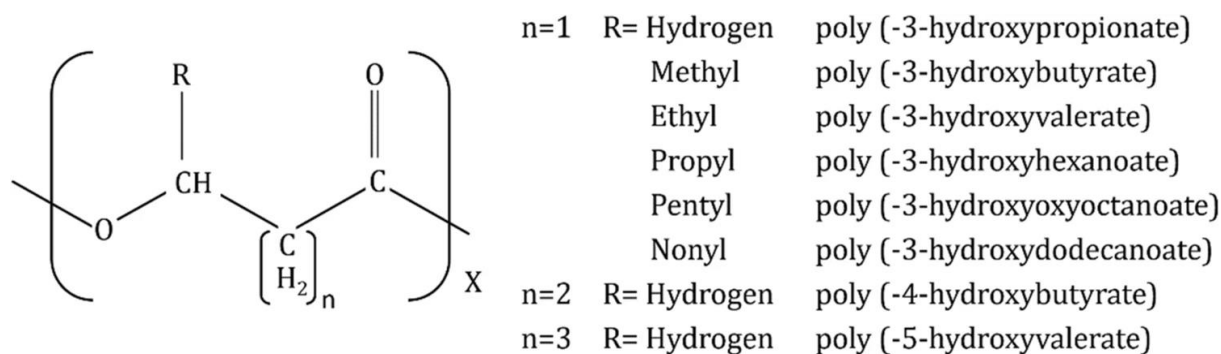
Priemyselne sú PHA získavané prostredníctvom procesov mikrobiálnej fermentácie za použitia rôznych zdrojov uhlíka, ktoré je však možné klasifikovať do troch hlavných kategórií, a to: jednoduché cukry (monosacharidy), uhľovodíky a triacylglyceroly. Pre komerčnú produkciu týchto bio-polyesterov je zvyčajne využívaná syntéza rekombinantnou baktériou *Escherichia coli*, a preto je ich cena v porovnaní s komerčnými polymérmi na ropnej báze relatívne vysoká. Jedna z hlavných dráh biosyntézy PHA zahŕňa dva hlavné kroky, v prvom dochádza k produkcii (R)-3-hydroxyacyl-CoA substrátov a následne k ich polymerizácii na PHA. Táto polymerizácia vedúca k tvorbe PHA reťazca je realizovaná prostredníctvom enzýmov nazývaných PHA syntázy [1, 3, 7–9].

2.1.1 Chemické a fyzikálne vlastnosti

Častou nevýhodou biodegradovateľných plastov bývajú ich nedostatočné mechanické vlastnosti, ktoré do značnej miery limitujú ich aplikácie. Fyzikálne a chemické vlastnosti PHA sú vo všeobecnosti ovplyvnené ich zložením z pohľadu zastúpených monomérov a chemickou štruktúrou (t. j. dĺžkou/veľkosťou postranných skupín presahujúcich od hlavného reťazca, ich chemickou povahou a vzdialenosťou esterových väzieb v hlavnom reťazci) [1, 3, 10].

PHA je možné z chemického hľadiska klasifikovať ako polyestery hydroxyalkanoátov (HA) so všeobecným vzorcom zobrazeným na Obrázku 1. U týchto polymérov dochádza k tvorbe esterovej väzby medzi karboxylovou skupinou jedného monoméru a hydroxylovou skupinou susedného monoméru. PHA sú tvorené 600 až 35 000 monomérnych jednotiek (R)-3 hydroxy mastných kyselín (zvyčajne 3HA), pričom všetky z nich sú izotaktické a

v stereochemickej konfigurácii R. Typ postranného reťazca „R“ ako aj počet metylénových skupín „n“ (Obrázok 1) určujú typ HA jednotky tvoriacej polymérny reťazec. Vo všeobecnosti je skupina „R“ nasýtenou alkylovou skupinou, ktorá je substituovaná nenasýtenou alkylovou, arylovou, alkenylovou, kyano, aromatickou, halogénoovu, epoxy alebo éter skupinou, kyslími skupinami a rozvetvenými monomérmi. Tieto variácie veľkostí a zloženia substituentov postranných reťazcov majú za následok chemické modifikácie PHA a ich širokú rozmanitosť v aplikáciách [1, 6, 8].



Obrázok 1: Všeobecná chemická štruktúra PHA [6]

V závislosti od počtu uhlíkových atómov v monomérnych jednotkách sa PHA rozdeľujú do troch skupín. Konkrétne ide o PHA s krátkym reťazcom (scl-PHA), ktoré obsahujú 3–5 atómov uhlíku, so stredne dlhým reťazcom (mcl-PHA) obsahujúce 6–14 uhlíkových atómov a s dlhým reťazcom (lcl-PHA) majúcich 15 a viac atómov uhlíku. Ako príklady scl-PHA je možné uviesť poly(3-hydroxybutyrát), P3HB alebo poly(4-hydroxybutyrát), P4HB, zástupcami mcl-PHA sú napríklad poly(3-hydroxyhexanoát), P(3HHx) alebo poly(3-hydroxyoktanoát), P(3HO), lcl-PHA nie sú také bežné a dobre preštudované ako predošlé dve skupiny, radí sa medzi ne napríklad kopolymér P(3HB-3HV-3HHD-3HOD). Všeobecne sú mcl-PHA štruktúrne rozmanitejšie ako scl-PHA. Z pohľadu zastúpených HA môžu byť PHA štandardne homopolymérmi (napr. P3HB), obsahujúce len jeden druh HA) alebo heteropolymérmi (napr. P(3HB-co-3HV), obsahujúce viac ako jeden druh HA) [1, 3, 4, 6, 11].

Všeobecne sú PHA nerozpustné vo vode (odolné voči hydrolýze), odolné voči UV žiareniu a vykazujú piezoelektrické vlastnosti. Sú rozpustné v chloroforme a iných chlórovaných rozpúšťadlách. Molekulová hmotnosť PHA sa pohybuje v rozmedzí 50 000 – 1 000 000 Da v závislosti od produkčných mikroorganizmov a ich podmienok. Z hľadiska fyzikálnych vlastností majú scl-PHA vysokú kryštalinitu a stupeň polymerizácie, s tým spojenú aj krehkosť, nízku pevnosť v ťahu a nie sú príliš flexibilné. Sú to typicky termoplastické polyméry, ktoré sa stávajú tekutými a nadobúdajú tvarovateľnosť nad ich teplotou topenia (T_m). Vďaka týmto vlastnostiam môžu do istej miery konkurovať petrochemickým plastom. Typický zástupca scl-PHA, P3HB má T_m 180 °C, teplotu skelného prechodu T_g 4 °C a vysokú kryštalinitu (55 – 80 %). Čo sa týka mcl-PHA, tie majú pomerne nízku kryštalinitu v porovnaní s scl-PHA, je to spôsobené pravdepodobne prítomnosťou väčších a nepravidelných postranných skupín, ktoré zabraňujú tesnému „zbaleniu“ reťazca potrebnému pre kryštalizáciu polymérov. Sú taktiež elastickejšie a flexibilnejšie ako scl-PHA, ich teploty topenia sa pohybujú v rozmedzí 40 až 60 °C a hodnoty T_g od –50 po –25 °C, pričom s narastajúcou dĺžkou bočného reťazca dochádza k znižovaniu ich T_g . Na základe kombinácie týchto parametrov (T_g nižšia ako izbová teplota a nízky stupeň kryštalinity) vykazujú mcl-PHA elastoméne vlastnosti. Ako pravé elastoméry sa však mcl-PHA správajú len pri určitých dĺžkach bočných reťazcov a vo veľmi

úzkom teplotnom rozmedzí. Mechanické vlastnosti mcl-PHA sú vďaka kryštalickým častiam, ktoré pôsobia ako fyzikálne sieťovanie veľmi odlišné od tých pre scl-PHA. Vysokým stupňom flexibility okrem mcl-PHA disponujú aj lcl-PHA, avšak pri vysokom obsahu monomérov s dlhými reťazcami môže dochádzať ku kryštalizácii týchto postranných reťazcov [1, 5–8, 11].

2.1.2 Poly(3-hydroxybutyrát) P3HB

Zo všetkých PHA je najbežnejším, komerčne dostupným a aj najlepšie preštudovaným zástupcom práve P3HB. Ako už bolo vyššie spomenuté, P3HB je pomerne dosť krehký polymér s T_m 175 – 180 °C, blížiacou sa teplote, pri ktorej sa začína jeho tepelný rozklad (185 °C) a T_g 4 °C. Táto krehkosť je spôsobená prítomnosťou veľkých sférolitických kryštalických domén tvorených v priebehu chladnutia taveniny a sekundárnou kryštalizáciou, čo do značnej miery zužuje potenciál jeho aplikovateľnosti. Vlastnosti P3HB môžu byť taktiež, ako aj u ostatných homopolymérov, ovplyvnené jeho takticitou. Kým ataktický P3HB je olej, izotaktický P3HB má vysokú T_m a jej znižovanie môže byť dosiahnuté znižovaním izotakticity na 70 – 80 %. Z hľadiska mechanických vlastností má P3HB Youngov modul pružnosti 3,5 GPa a pevnosť v ťahu 40 MPa, čo je podobné vlastnostiam polypropylénu (PP). Naproti tomu predĺženie pri pretrhnutí je u P3HB výrazne nižšie (okolo 5 %) ako u PP (približne 400 %) a znamená to, že P3HB má nízku ťažnosť. Pri syntéze syndiotaktického P3HB bola zistená významná závislosť Youngovho modulu pružnosti na jeho takticite, pričom so zvyšujúcim sa stupňom syndiotakticity rastie lineárne aj T_m (183 °C pri 94% syndiotakticite). Priemerná hmotnostná molekulová hmotnosť (M_w) P3HB sa pohybuje v rozmedzí 530 000 až 1 100 000 a polydisperzita okolo 1,75 [1–3, 7, 8].

2.1.2.1 Modifikácie P3HB

PHA všeobecne nemá ideálne materiálové vlastnosti, preto je potrebné ich nejakým spôsobom modifikovať. V prípade P3HB ide napríklad o jeho náchylnosť k teplotnej degradácii už pri teplotách veľmi blízkych jeho T_m alebo vysokú kryštalinitu, čo do významnej miery ovplyvňuje jeho spracovateľnosť a použiteľnosť. Cieľom takejto modifikácie je teda pre P3HB primárne zníženie T_m a kryštalinity, aby bola dosiahnutá jeho lepšia ťažnosť a spracovateľnosť. Modifikácia môže prebiehať pomocou chemickej funkcionalizácie P3HB alebo jeho fyzikálneho miešania s inými polymérmi. Chemická funkcionalizácia P3HB sa dá uskutočniť prostredníctvom jeho štepenia alebo blokovej kopolymerizácie [7, 8, 10].

Fyzikálne zmiešavanie polymérov je pomerne jednoduchým a efektívnym postupom pre získavanie nových materiálov s vylepšenými vlastnosťami pri potlačení nedostatkov ich parciálnych zložiek. Výberom vhodného zloženia a podmienok prípravy takýchto zmesí môžu byť upravené ich fyzikálne (napr. T_m , T_g , kryštalinita) a mechanické vlastnosti, čo potom zlepší ich aplikovateľnosť. Napríklad fyzikálne zmesi PHA s inými biodegradovateľmi polymérmi ako škrobom, lignínom, celulórou, inými PHA alebo polymliečnou kyselinou (PLA) môžu výrazne zlepšiť ich vlastnosti. PLA je termoplastický polymér, a z chemického hľadiska je možné ju zaradiť medzi lineárne alifatické polyestery. Podobne ako P3HB má aj PLA vo forme homopolyméru isté nedostatky (napr. nízka rázová húževnatosť) zužujúce jej použiteľnosť. V prípade zmesí P3HB s PLA dochádza v závislosti od množstva PLA k ovplyvneniu kryštalinity P3HB. V dôsledku tepelného namáhania pri príprave dochádza k zníženiu T_m a taktiež kryštalinity P3HB v týchto zmesiach. Komplikáciou pri fyzikálnom miešaní polymérov často bývajú medzifázové interakcie medzi polymérnymi zložkami. Dôsledkom nedostatočných medzifázových interakcií môžu byť zhoršené mechanické vlastnosti výslednej polymérnej zmesi. Bolo zistené, že miešateľnosť PLA a ataktického P3HB (a-P3HB) je

významne ovplyvnená molekulovou hmotnosťou α -P3HB. Napríklad α -P3HB s nízkou molekulovou hmotnosťou (9 400) je v tavenine miešateľný s PLA pri teplote 200 °C do maximálnej koncentrácie α -P3HB 50 % hmotn. Naproti tomu α -P3HB s vysokou molekulovou hmotnosťou (140 000) v tavenine s PLA vytvára dve nemiešateľné fázy [4, 10, 11].

2.1.3 Biodegradácia PHA

Degradácia PHA môže prebiehať ako v aeróbnom, tak aj anaeróbnom prostredí, pričom po nej už za relatívne krátky čas nezostávajú žiadne zvyšky. Takisto môžu byť PHA vystavené termálnej degradácii alebo enzymatickej hydrolýze. Ich biodegradabilita je ovplyvnená pomerne veľkým množstvom faktorov ako napríklad stereoregularita, molekulová hmotnosť, monoméne zloženie, výskyt funkčných skupín, hydrofilnosť alebo prítomnosť pravidelnej štruktúry, ako kryštalinita, orientácia a morfológické usporiadanie. S rastúcim podielom kryštalickej fázy a molekulovej hmotnosti u PHA rastie aj obťažnosť jeho degradácie. Je to tak preto, lebo pri tejto degradácii dochádza najskôr k erózii u amorfných oblastí a kryštalické časti sú rozložené až potom. Z rovnakého dôvodu podliehajú biodegradácii všeobecne kopolyméry s nižšou kryštalinitou rýchlejšie, ako homopolyméry, a to ako v aeróbnom aj anaeróbnom prostredí. Ďalšou zložkou do značnej miery ovplyvňujúcou degradabilitu PHA je ich merný povrch. So zväčšujúcim sa povrchom rastie aj rýchlosť biodegradácie PHA v dôsledku prístupnosti väčšieho množstva oblastí, kde môže prebiehať ich enzymatické alebo hydrolytické štiepenie [1, 3, 5, 7].

Fyzikálne zmiešavanie polymérov taktiež ovplyvňuje biodegradáciu PHA z fyzikálneho aj chemického hľadiska, a je potrebné ho zohľadňovať, keďže čisté PHA sa bežne priemyselne nepoužívajú. Zmesi PHA/PLA rovnako ako kopolyméry znižujú kryštalinitu výsledného polyméru, čo by malo mať za následok zlepšenie ich biodegradability. Čistá PLA však v pôde nie je ľahko biologicky odbúrateľná pri bežných teplotách, a tak pri obsahu 25 – 30 % PLA v P3HB dosahuje rýchlosť ich biodegradácie podobné alebo nižšie hodnoty [3].

Na biodegradácii PHA v prírode sa vo významnej miere podieľa mikrobiálna populácia prítomná v danom prostredí ako, aj teplota. Približne 90 % mikroorganizmov, ktoré sú schopné degradovať škrob, môžu degradovať aj scl-PHA. Všeobecne sa mikroorganizmy schopné biodegradácie PHA rozdeľujú na tie, ktoré ich degradujú fyzikálne, a tie, ktoré sa živia vedľajšími produktami ich degradácie. Za degradáciu PHA v aeróbnom a anaeróbnom prostredí sú zodpovedné prevažne členovia rodov baktérií *Variovorax*, *Stenotrophomonas*, *Acinetobacter*, *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Burkholderia*, *Cupriavidus*, *Mycobacterium* a *Streptomyces*. U týchto mikrobov prebieha sekrécia extracelulárnych enzýmov, ktoré polymér rozpustia, pričom následne dochádza k jeho absorpcii prostredníctvom ich bunkovej steny. Bolo zistené, že aj plesne (*Ascomycota*, *Basidiomycetes*, *Deuteromycetes*, *Zygomycotina*) môžu degradovať PHA, dokonca účinnejšie ako baktérie. Spoločenstvo húb sa vyskytuje spravidla vo vrchných vrstvách pôdy. Z pohľadu mikroorganizmov, ktoré sa vyskytujú v pôde 25 – 30 % z nich je schopných priamo degradovať PHA, u zvyšku dochádza iba k bioasimilácii produktov ich enzymatickej hydrolýzy. Rýchlosť biodegradácie PHA v pôde závisí najmä na druhu pôdy, jej vlhkosti, pH a teplote. Druh pôdy sa odvíja hlavne od miesta kde sa nachádza, ale podstatná je aj hĺbka a prítomná mikrobiálna populácia. S rastúcim počtom mikroorganizmov rastie aj rýchlosť biodegradácie PHA. Bolo zistené, že v neošetrenej poľnohospodárskej pôde napríklad prebieha degradácia PHA výrazne rýchlejšie, ako v pôde zo skleníka, ktorá bola ošetrovaná hnojivom a tým došlo k zníženiu počtu a diverzity baktérii. Čo sa vlhkosti pôdy týka, je dôležitá pre správnu enzymatickú hydrolýzu esterových väzieb PHA, a preto jej vysoký obsah maximalizuje biodegradačný účinok. V suchej pôde sa biotické a abiotické procesy spomaľujú,

preto sa tu aj čas degradácie môže predĺžiť. S vlhkosťou pôdy a maximalizáciou účinnosti enzýmov (napr. PHB depolymeráza) potrebných na biodegradáciu PHA úzko súvisí aj jej pH. Optimálne pH uplatňujúce sa najbežnejšie pri ich degradácii je v závislosti od konkrétneho enzýmu medzi 6 – 9. Okrem toho prebieha hydrolyza esterov P3HB alebo PHBV a ich fyzikálna degradácia prirodzene v alkalickom prostredí bez prítomnosti mikroorganizmov. Ideálnou pôdou pre degradáciu P3HB je slaná pôda s pH 7 – 8. Podobne ako vlhkosť a pH má aj teplota dopad na účinnosť a kinetiku enzýmov potrebných pre biodegradáciu PHA. Vo všeobecnosti platí, že pri vyšších teplotách je ich degradácia priaznivejšia. Niektoré štúdie ukazujú až 100% zlepšenie degradácie pri 30 °C oproti 20 °C. V bežných prípadoch by biodegradácia PHA v pôde mala prebiehať pri teplotách 20 – 28 °C. Vyplýva z toho teda, že PHA sú pomerne ľahko biologicky odbúrateľné vo väčšine anaeróbných (za vzniku: CO₂ a metánu) a aeróbných (za vzniku: CO₂ a vody) prostredí, pričom rýchlosť tohto procesu závisí do významnej miery na okolitých podmienkach [1, 3, 5].

2.2 Polybutylén adipát tereftalát (PBAT)

PBAT je syntetický termoplastický biodegradovateľný polymér na báze fosílnych zdrojov. Javí sa ako najslubnejší a najznámejší zástupca zo skupiny alifatických-aromatických ko-polyesterov, ktoré v posledných rokoch vzbudili pozornosť na pôde biodegradovateľných plastov. Kombinujú dobrú biodegradabilitu alifatických polyesterov (PCL, P3HB atď.) vďaka esterovým väzbám náchylným k hydrolyze a žiadané fyzikálne vlastnosti aromatických polyesterov (PET, PBT atď.), ktoré samostatne nepodliehajú mikrobiálnemu rozkladu [12, 13, 15].

Vo všeobecnosti prebieha syntéza PBAT, podobne ako aj u ostatných polyesterov, polykondenzáciou kombinácie diolov a dikarboxylových kyselín prostredníctvom esterifikácie alebo transesterifikácie. Konkrétne ide o polykondenzačnú reakciu v tavenine 1,4-butándiolu, kyseliny adipovej (AA) a tereftalovej kyseliny (TA) konvenčnými výrobnými technológiami polyesterov (vsádkový alebo kontinuálny proces), pričom pomer týchto dvoch kyselín sa môže meniť. Ako katalyzátory tejto reakcie môžu byť použité organometalické zlúčeniny na báze zinku, cínu a titánu. Príprava PBAT vyžaduje dlhý reakčný čas, vysoké vákuum a zvyčajne teploty vyššie ako 190 °C [12–16].

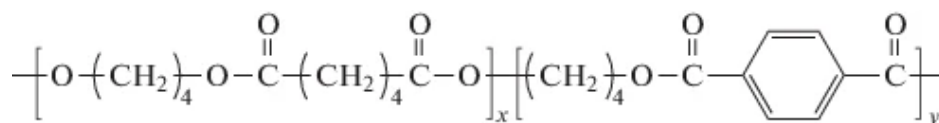
2.2.1 Chemické a fyzikálne vlastnosti

Ako bolo už vyššie spomínané, alifatické jednotky molekulového reťazca poskytujú PBAT biodegradabilné vlastnosti, a tie aromatické zase žiadané mechanické vlastnosti. V porovnaní s ostatnými biodegradovateľnými plastami je PBAT flexibilnejší a nie veľmi kryštalický, pričom svojimi vlastnosťami je najviac podobný nízko-hustotnému polyetylénu (LDPE), čo mu poskytuje pomerne širokú škálu potenciálnych aplikácií [12, 18].

Z chemického hľadiska je možné PBAT klasifikovať ako náhodný alifatický-aromatický ko-polyester štruktúrne zložený z butylén adipátu a butylén tereftalátu, ktorý je rozpustný v chloroforme. Jeho všeobecný chemický vzorec je vyobrazený na Obrázku 2. Výsledná číselná priemerná molekulová hmotnosť PBAT sa pohybuje medzi 1,2 – 1,7 · 10⁵ Da [15, 16].

Mechanické vlastnosti PBAT sa odvíjajú predovšetkým od jeho monomérneho zloženia a molekulárnej hmotnosti, ktorá môže byť upravovaná v závislosti od premenných pri ich syntéze, ako je tlak alebo teplota reaktoru. Kľúčovým faktorom ovplyvňujúcim tieto mechanické vlastnosti je obsah tereftalátových a adipátových segmentov, kde tereftalát je zodpovedný za tuhosť, tepelnú odolnosť a kryštalinitu polyméru, pričom adipát podmieňuje jeho flexibilitu a biodegradačné vlastnosti (viď Obrázok 2). Vo všeobecnosti je možné povedať,

že so zvyšujúcim sa podielom tereftalátových jednotiek rastie Youngov modul pružnosti a kryštalinita, naopak klesá predĺženie pri pretrhnutí. Tak isto klesá predĺženie pri pretrhnutí aj v súvislosti so zvyšovaním pevnosti v ťahu spôsobenej nárastom molekulovej hmotnosti.



Butylene adipate (BA)

- Soft segment
- Low crystallinity
- Low melt strength
- Low heat resistance
- Enhance flexibility
- Faster biodegradation

Butylene terephthalate (BT)

- Hard segment
- Increase crystallinity
- Increase melt strength
- Increase heat resistance
- Enhance rigidity
- Slow biodegradation

Obrázok 2: Všeobecná chemická štruktúra PBAT a z toho vyplývajúce mechanické vlastnosti [15]

Pevnosť v ťahu sa u PBAT (AA : TA = 50 : 50) pohybuje približne v rozmedzí 21 – 24 MPa, predĺženie pri pretrhnutí je zhruba 670 – 680 %, Youngov modul pružnosti medzi 20 – 35 MPa, pevnosť v ohybe približne 7,5 MPa a modul v ohybe 126 MPa. Index toku taveniny pri 190 °C a zaťaženi 2,16 kg je okolo 2 – 4 g/10 min. Hodnoty Youngovho modulu pružnosti sú charakteristické pre prakticky amorfné materiály, ktoré sú testované pri teplotách nad ich T_g . Z pohľadu teplotných závislostí má PBAT pomerne dobrú tepelnú stabilitu, od čoho sa odvíja aj jeho stabilita pri spracovaní konvenčnými spracovateľskými technológiami (extrúzia, injekčné vstrekovanie, vyfukovanie filmov atď.). Hustota tohto polyméru je zhruba 1,25 – 1,27 g/cm³. Teplota topenia PBAT T_m sa pohybuje okolo 115 – 120 °C, teplota skelného prechodu T_g je niekde medzi –23 a –30 °C a kryštalizačná teplota je približne 55 – 60 °C. So zvyšujúcim sa podielom tereftalátových jednotiek v polyméry dochádza k znižovaniu intenzity skelného prechodu a k posunu jeho hodnoty k vyšším teplotám z dôvodu nárastu kryštalinity (vid'. Obrázok 2). Tento polymér začína degradovať pri teplotách nad 350 °C, čo značí jeho pomerne široký teplotný rozsah spracovateľnosti [12, 13, 15, 17, 18].

2.2.2 Biodegradácia PBAT

Je pomerne známe, že aromatické polyestery ako PET alebo PBT sú za bežných podmienok odolné voči hydrolýze alebo mikrobiálnemu rozkladu, a preto bolo vykonaných mnoho štúdií pre zvýšenie ich citlivosti k hydrolýze a biologickej degradovateľnosti zavádzaním alifatických zložiek do ich aromatických polyesterových reťazcov. Biologický rozklad PBAT sa prvýkrát zdokumentoval v roku 1995 v komposte pri teplote 60 °C, pričom podiel TA bol do 50 mol% [12].

Vo všeobecnosti môže rozklad PBAT prebiehať dvomi spôsobmi, konkrétne enzymatickým alebo neenzymatickým procesom. V prvom prípade biodegradácia nastáva prostredníctvom enzymatickej aktivity mikroorganizmov, ako baktérie, huby alebo riasy, prítomných v danom prostredí. V druhom prípade k biodegradácii dochádza na základe

kombinácie depolymerizačnej reakcie spôsobenej napríklad chemickou hydrolýzou alebo tepelným rozkladom a následného spracovania vzniknutých medziproduktov pomocou metabolických procesov mikroorganizmov. Rýchlosť biologického rozkladu PBAT závisí do významnej miery na ich chemickej štruktúre, hlavne od obsahu TA, pričom so zvyšovaním jej obsahu dochádza ku kontinuálnemu poklesu tejto rýchlosti. Napriek tomu je možné odhadovať, že pri obsahu TA okolo 50 mol% je rýchlosť degradácie stále uspokojivá (optimálny obsah TA je 30 – 55 mol%). Ďalším o nič menej dôležitým faktorom ovplyvňujúcim rýchlosť biodegradácie PBAT sú podmienky prostredia, v ktorom prebieha. V prípade enzymatickej degradácie ide o povrchový proces, kde významnú rolu hrá najmä teplota, degradačné médium, ale aj prítomnosť rôznych plnív atď. Nárast teploty vo významnej miere podporuje biodegradáciu a jej rýchlosť, oproti tomu zvýšenie kyslosti prostredia na ňu nemá taký výrazný vplyv. Pomerne dôležitý vplyv na rýchlosť biologického rozkladu má aj kryštalinita, pričom s jej zvyšovaním dochádza k spomaleniu tohto procesu. Ak ide o neenzymatickú degradáciu, depolymerizácia PBAT je náhodná a prebieha hlavne prostredníctvom štiepenia esterových skupín, pričom medziprodukty sú asimilované a následne metabolizované mikroorganizmami ako napríklad *Pseudomona cepacia* alebo *Candida cylindracea*. Všeobecne tu platí, že alifatické časti, v tomto prípade adipátové esterové skupiny sú štiepené ľahšie a ich medziprodukty sa vyznačujú dobrou rozpustnosťou. Podobne ako pri enzymatickej degradácii, tak aj pri tej neenzymatickej zohráva významnú úlohu teplota a kryštalinita (primárny rozklad amorfných oblastí), ako aj obsah vody v prostredí alebo prítomnosť plnív [12, 13, 16, 18].

Schopnosť PBAT dezintegrovat' v pôde môže byť podporená použitím väčšiny prírodných plnív, kedy dochádza k zvýšeniu hydrofilnosti polyméru. Takýto polymér je potom náchylnejší k degradácii aeróbnymi baktériami, ktoré primárne rozložia plnivá a zanechajú v materiáli pórovitú štruktúru urýchľujúcu biodegradačný proces. V posledných rokoch sa vykonalo pomerne veľké množstvo degradačných testov na PBAT, v ktorých produktoch boli identifikované rôzne alifatické a aromatické oligoméry, pričom konečné produkty tvorili iba TA, AA a butándiol. Všetky z týchto zaznamenaných produktov môžu byť bez väčších komplikácií metabolizované populáciami mikroorganizmov, nachádzajúcimi sa bežne v komposte. PBAT vo všeobecnosti spĺňa hodnotiace kritéria pre materiálové charakteristiky, biodegradáciu, dezintegráciu a kvalitu kompostu podľa viacerých významných noriem (napr. En 13432, ASTM D6400) [12, 13].

2.3 Druhovú zloženie stromov tuzemských lesov

Stromy všeobecne tvoria jednu zo základných zložiek ekosystému ako prvky každej krajinskej oblasti či už rastú izolovane alebo v rozsiahlejších komplexoch drevín. Lesné dreviny napomáhajú biologickej rozmanitosti na každej z jej úrovní a tvoria významné genetické zdroje. Z pohľadu lesnatosti je Slovensko na 10. mieste v Európe, pričom lesnatosť dosahuje 41 % z jeho celkovej rozlohy, v prípade Česka je to o niečo menej (34 %). Čo sa týka zastúpenia listnatých stromov, tak na Slovensku tvoria 58 % lesov listnaté stromy, pričom v Čechách je to iba 26,5 %. Oproti tomu ihličnaté stromy majú v Čechách majoritné zastúpenie (72,3 %) a, na Slovensku tvoria menej ako polovicu zo všetkých stromov (42 %). Celkovo sa v našich lesoch vyskytuje až 54 druhov stromov, čo svedčí o relatívne vysokej druhovej rozmanitosti [19–21, 23].

Zloženie slovenských a českých lesov týkajúce sa zastúpenia jednotlivých druhov (vid' Tabuľka 1) je mierne odlišné. Na Slovensku prevláda buk lesný, ktorý má 32,2 % (ČR 8,2 %), na druhom mieste sa nachádza smrek obyčajný s 24,9 % (ČR 50,6 %), potom dub (zimný, letný) 10,6 % (ČR 7,1 %), borovica lesná 6,9 % (ČR 16,5 %), hrab obyčajný 5,9 % (ČR 1,3 %) a jedľa

biela 4,1 % (ČR 1,1 %). Práve jedľa sa radí v prírodných podmienkach Slovenska, ale aj Česka k jednej z najvýznamnejších drevín, ktorej zastúpenie oproti minulosti (SR 14 %) výrazne pokleslo [19, 20, 22, 23].

Tabuľka 1: Zastúpenie najvýznamnejších drevín s Slovenských a Českých lesoch [19, 20, 23]

Drevina	Zastúpenie drevín v % porastovej plochy	
	Slovensko	Česko
Smrek obyčajný	24,9	50,6
Jedľa biela	4,1	1,1
Borovica lesná	6,9	16,5
Smrekovec opadavý	2,4	3,9
Buk lesný	32,2	8,2
Dub (zimný, letný)	10,6	7,1
Hrab obyčajný	5,9	1,3
Javor	2,4	1,4

2.3.1 Klíčenie semien stromov tuzemských lesov

Fáza klíčenia a krátke obdobie po ňom sú všeobecne jednými z najcitlivejších období v živote stromov/rastlín, a ich priebeh môže byť ovplyvnený nespočetným množstvom rôznych faktorov. V prvom rade je pre úspešné vyklíčenie stromu potrebné primerané množstvo dostatočne kvalitných klíčivých semien s dobrou vitalitou. Samotný druh a zrelosť semien, doba ich prípadného skladovania (fyziologický vek) pri určitej teplote a vlhkosti a s tým spojený aj obsah vody, ktorý sa v nich nachádza, vplývajú na proces klíčenia. Ošetrovaním semien rôznymi metódami pred výsevom (napr. máčanie vo vode, studená stratifikácia a dodatočné vlhčenie, inkubácia semien...) sa dá klíčenie výrazne urýchliť. Druhou najdôležitejšou a kľúčovou úlohou v klíčnom procese zohrávajú rastové podmienky okolitého prostredia. Medzi rozhodujúce faktory pre proces klíčenia a následné ujímanie sa vyklíčených rastliniek patria: expozícia, priame žiarenie, teplota prostredia, obsah kyslíku v ovzduší, dostupnosť vody, stav a druh klíčneho lôžka, samozrejme aj geografická poloha a možný výskyt znečistenia alebo pesticídov. Viaceré z kľúčových faktorov sú v podstatnej miere podmienené počasím a klimatickými charakteristikami daného prostredia. Priame slnečné žiarenie (ale aj difúzne žiarenie), ktoré mnohí autori uvádzajú ako najdôležitejší z týchto faktorov vplyva pomerne významne na vlhkosť a teplotu pôdy. S tým priamo súvisí aj efekt konkurenčnej vegetácie, ktorá kvôli tieneniu predstavuje nezanedbateľnú prekážku pre klíčny proces. Ďalej má na proces klíčenia vplyv samozrejme aj druh samotnej dreviny, hĺbka zapracovania jej semien do pôdy, ale aj orientácia k určitej svetovej strane. Výhodnejšie podmienky na klíčenie a ďalší rast majú všeobecne stromy na severnej expozícii. Najmä v horských oblastiach, kde je vlhkosť prostredia rozhodujúcim faktorom klíčenia, môže byť tento proces uľahčený prítomnosťou machov, ale aj zvyškov mŕtveho dreva. Samotné klíčenie, ale aj vzhádzanie a pokračujúci vývin rastlín sa dá pri vysievaní v prípade drevín bez klíčneho pokoja ovplyvniť a urýchliť stimuláciou klíčenia prostredníctvom rôznych rastových stimulátorov [29–32, 34].

Priemerná alebo aj stredná doba klíčenia semien uvedených stromov (viď. Tabuľka 1) závisí, ako je vyššie spomenuté, od mnohých premenných a parametrov. Preto túto hodnotu nie je možné brať ako úplne exaktný a nemenný údaj. V prípade smreka obyčajného je stredná doba klíčenia približne v rozmedzí 6 – 17 dní. U jedle bielej sa táto hodnota pohybuje medzi 4 - 15 dňami. Z pohľadu konkurencie týchto dvoch stromov pri výseve dominuje jedľa. Čo sa týka

borovice lesnej, jej klíčenie trvá zhruba 3 – 14 dní. Posledným uvedeným ihličnanom zo zoznamu najvýznamnejšie zastúpených drevín je smrekovec opadavý. Jeho doba klíčenia trvá približne 17 – 33 dní. Ďalšími v poradí na zozname drevín sú listnaté stromy, konkrétne ide o buk lesný, pri ktorom sa pohybuje doba jeho klíčenia v rozmedzí 7 – 18 dní. Potom sa tam nachádza dub, ktorý klíči približne medzi 23 – 32 dňami. Nasleduje hrab obyčajný s dobou klíčenia okolo 6 – 30 dní a na koniec javor klíčiaci zhruba 6 – 20 dní [30–33, 35–39].

2.4 3D tlač

3D tlač je jednou z neustále sa rozvíjajúcich technológií tzv. aditívnej výroby, ktorá umožňuje vytváranie ľahkých a komplexných štruktúr. Popularita tejto metódy stále rastie vďaka jej komerčným a udržateľným výhodám. Svoje uplatnenie nachádza 3D tlač v pomerne širokom spektre odvetví: medicína, automobilový, strojársky, letecký a potravinársky priemysel, kozmonautika, umenie, dizajnérstvo. Je tomu tak aj vďaka jej mnohým výhodám, ako je napríklad jednoduchá realizovateľnosť výroby, možnosť vytvárania komplexných dizajnov, efektívnosť nákladov, ale aj pomerne krátky čas potrebný na realizáciu výroby a opakovateľnosť. [40, 41, 44].

Materiály, ktoré môžu byť spracovávané pomocou technológie 3D tlače zahŕňajú polyméry, kovy, keramiku a kompozity schopné existovať v polotekutej forme, kvapaliny alebo prášky v závislosti od typu 3D tlačového procesu. Od objavenia tejto technológie bola z dôvodu vysokého dopytu výrobného priemyslu vynájdená široká škála metód 3D tlače. Stručný prehľad týchto metód, ktoré sú najvýznamnejšie pre spracovanie polymérnych materiálov prostredníctvom 3D tlače je uvedený v Tabuľke 2. Pre účely tejto práce sú dôležité metódy selective laser sintering (SLS) a hlavne fused deposition modelling (FDM), keďže obe sa najviac využívajú pre spracovanie polymérov v pevnej fáze. FDM je navyše v súčasnosti veľmi populárnou a cenovo dostupnou metódou pre vytváranie prototypov [40].

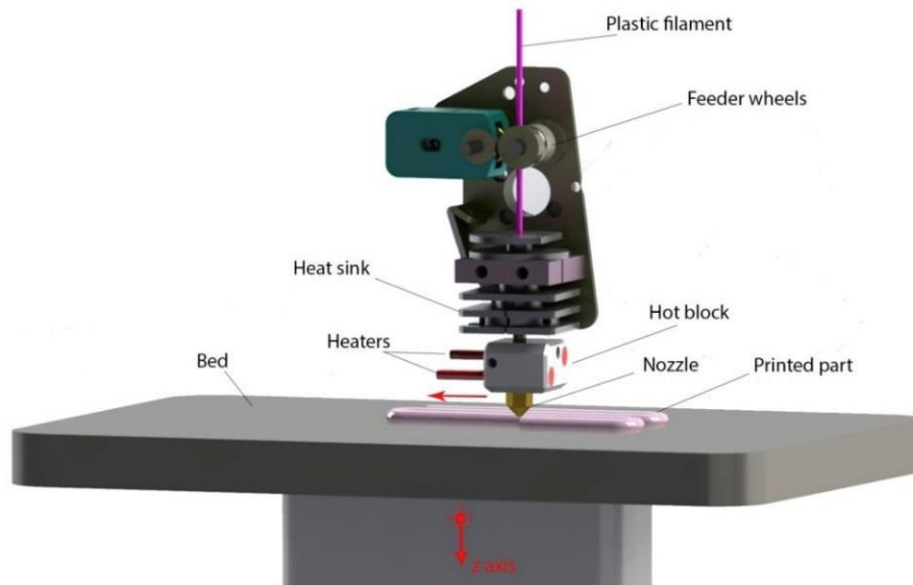
Tabuľka 2: Stručný prehľad metód 3D tlačových procesov [40, 44]

	Názov metódy	Používaná skratka
3D tlačové technológie	Stereolithography	SLA
	Selective laser sintering	SLS
	Laminated object manufacturing	LOM
	Solvent cast direct writing	SC-DW
	Fused deposition modelling	FDM

Metóda SLS funguje na báze práškového lôžka. Princípom je pohyb laserového lúču po určenej trajektórii, pričom v dôsledku kontaktu práškových častíc s lúčom dochádza k procesu ich sintrovania, a tým k vytvoreniu pevného telesa. Zlynutie práškových častíc dokopy je spôsobené teplom, ktoré je generované laserovým lúčom a každá novovzniknutá vrstva je pripojená rovnakým spôsobom k tej predošlej [40].

Metóda FDM využíva vyhrievanú trysku na rozstavenie filamentu vyrobeného z termoplastu do polo-rozstavenej podoby. Tento materiál po ochladnutí a zlynutí vytvára výslednú štruktúru produktu prostredníctvom nanášania jeho jednotlivých vrstiev na seba. Tak je dosiahnutá 3D geometria bez použitia komplexných foriem. Schematické zobrazenie FDM 3D tlačiarne je možné vidieť na Obrázku 3. Táto metóda je jednou z najrozšírenejších a najrýchlejších sa rozvíjajúcich v porovnaní s ostatnými. Všeobecne je FDM pomerne pomalý proces, ktorý je limitovaný pre materiály s nízkym bodom topenia a rozmery výrobkov sú

obmedzené. Výhodami sú naopak vysoká spoľahlivosť, veľká ponuka cenovo dostupných filamentov, nízke prevádzkové a vstupné náklady. Pomocou metódy FDM je možné spracovávať polyméry (ABS, PLA, PA, ASA, PET, PETG, PC, PEEK, PEKK, ULTEM, TPE), kompozity s polymérou maticou, bio-kompozity, polymérne keramické kompozity, nano-kompozity a kompozity vystužené vláknami [40, 44].



Obrázok 3: Schematické zobrazenie FDM 3D tlačiarne [44]

2.4.1 Rýchle prototypovanie vs. veľkoobjemová výroba

Hlavné využitie od jej objavu až po posledné roky nachádza 3D tlač najmä vo výrobe prototypov, keďže jej uplatnenie ako hlavnej výrobnéj technológie nie je až tak rozšírené. S príchodom 3D tlače sa výroba prototypov potrebných pre odhalenie prípadných konštrukčných nedokonalostí zjednodušila a urýchlila z časového horizontu týždňov (niekedy aj mesiacov) na dni, dokonca hodiny [40, 41].

Pri porovnávaní veľkoobjemovej výroby s 3D tlačou je potrebné zohľadniť pomerne veľké množstvo faktorov a rôznych uhlov pohľadu. Veľkoobjemová výroba spravidla vyžaduje prítomnosť obsluhy, zatiaľ čo pri 3D tlači je proces automatizovaný a riadený softvérom. Ako bolo už vyššie spomínané, vstupné náklady sú v prípade 3D tlače rádovo nižšie v porovnaní s nákladmi pre veľkoobjemovú výrobu, akou je napríklad vstrekovanie. Vyplýva z toho teda, že 3D tlač je ekonomicky výhodnejšia pri veľmi malých produkčných objemoch. Nespornou výhodou 3D tlače oproti veľkoobjemovej výrobe je možnosť jednoducho a rýchlo modifikovať dizajn produktov, čo ju predurčuje pre výrobu prototypov. Z pohľadu produkčnej výroby sa odhaduje, že 3D tlač je schopná cenovo konkurovať technológiám vstrekovania len vo veľmi malom produkčnom objeme (približne 1000 výrobkov). Predpokladá sa teda, že v blízkej budúcnosti zostane táto technológia (3D tlač) naďalej ekonomicky nevýhodná pre veľkoobjemovú výrobu. V neposlednej rade sa odlišuje 3D tlač a veľkoobjemová výroba vlastnosťami samotných výrobkov. 3D tlačené telesá dosahujú spravidla horšie mechanické vlastnosti (napr. pevnosť v ťahu, predĺženie, rázová odolnosť, tvrdosť...) ako napríklad výrobky pripravené vstrekovaním [40, 42, 43].

2.5 Technológia vstrekovania

Vstrekovanie je jednou z najčastejšie používaných, najefektívnejších a najviac všestranných technológií pre veľkoobjemové spracovanie plastov. Je vhodná pre výrobu komplikovaných plastových dielov čistých tvarov, pričom sú dosahované veľmi dobré rozmerové tolerancie. Spomedzi všetkých metód na spracovanie polymérnych materiálov je pomocou vstrekovania spracovaných viac ako 33 % z nich. Táto technológia však spravidla vyžaduje vysoké vstupné náklady a pomerne dlhý čas výroby a návrhu formy, pokým sa môže začať produkcia. Aj preto nedáva jej použitie zmysel pri produkcii malých objemov výrobkov. Oproti 3D tlači zmieňovanej v predošlej kapitole je však o 3 – 4 rády rýchlejšia. Vyznačuje sa kvalitou a detailnosťou produktov s možnosťou produkcie viacerých výliskov zároveň. Tieto a mnohé ďalšie parametre predurčili vstrekovanie ako metódu vhodnú pre veľkoobjemovú produkciu, ktorá má však pomerne malú možnosť prispôsobenia počas prebiehajúcej výroby [45–47].

2.5.1 Dizajn a konštrukcia vstrekovacej formy

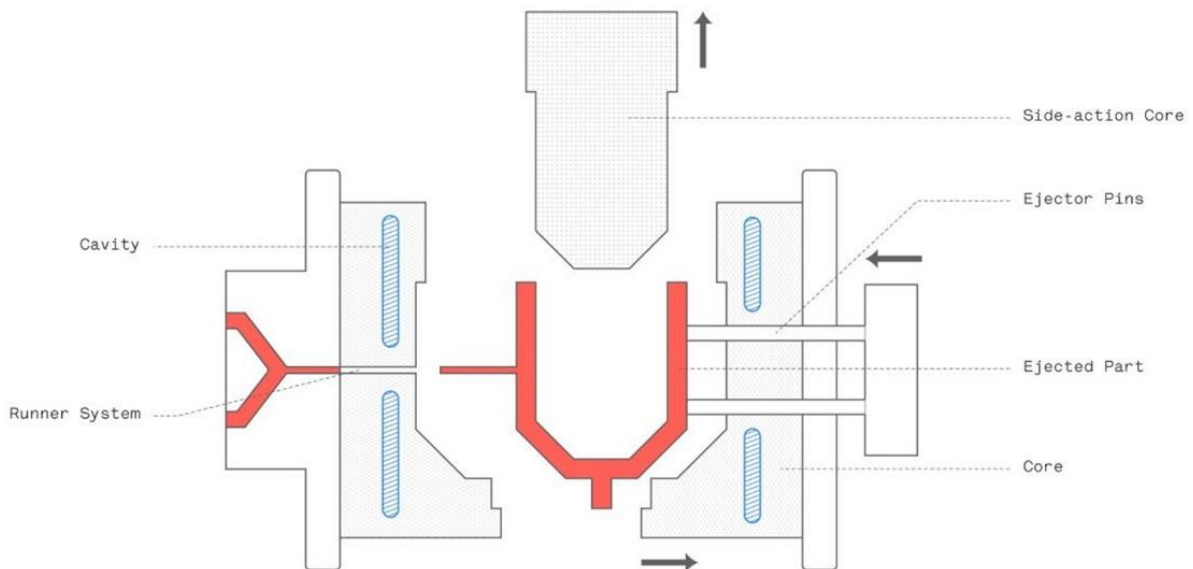
Je všeobecne známe, že technológia vstrekovania plastov je cyklický proces. Z pohľadu tvorby výlisku je možné ho rozdeliť na štyri základné časti, konkrétne je to plnenie, dotlak, chladnutie a vyhodenie. Samotný návrh vstrekovaných dielov s požadovanými vlastnosťami je nákladný proces, do veľkej miery založený na empirických skúsenostiach a modifikáciách nástrojov. Pre účely tejto práce je základný tvar výliskov daný, a tak sa v ďalších bodoch upriami pozornosť najmä na možnosti jeho realizácie prostredníctvom vstrekovania [48].

Návrh vstrekovacej formy si vyžaduje integráciu technológií z rôznych oblastí, ako materiálové inžinierstvo, termodynamika, dynamika tekutín, mechanika a produkčné inžinierstvo. Proces výroby formy zahŕňa niekoľko základných etáp, ktoré väčšinou začínajú počítačovým (CAD) modelom produktu. Nasleduje prehodnotenie výrobných možností, predbežný návrh štruktúry formy, a potom jeho detailné spracovanie pomocou počítačového softvéru. Proces pokračuje samotnou výrobou a strojovým opracovaním formy, pričom nakoniec prebehne jej montáž a testovanie kvality výliskov. Existujúci návrh formy býva často ešte dodatočne modifikovaný na základe výsledkov rôznych simulačných počítačových softvérov (napr. MoldFlow, C-MOLD...). Pri návrhu dizajnu vstrekovacej formy je potrebné brať do úvahy mnohé faktory, hlavnými sú: veľkosť a typ formy, materiál, konštrukcia vstrekovacích dutín a jadier, počet dutín a ich rozmiestnenie, dizajn mechanizmu ťahania (bočných) jadier, systém vtokov a vtokových kanálov, vyhadzovací mechanizmus, dizajn temperačných/chladiacich kanálov, odvzdušnenie, zmrštenie výrobku atď. Častým a pomerne charakteristickým problémom návrhu formy býva otázka, ako dostať/vyhodiť výlisok komplikovaných tvarov von zo vstrekovacej dutiny. Forma sa vo všeobecnosti skladá z dvoch častí (jadro konvexnej časti a dutina konkávnej časti), ktoré sa lineárne otvárajú a uzatvárajú v rovnakom smere. Medzi jadrom a dutinou sa nachádza priestor pre vstrekovanie plastu [48–51].

2.5.1.1 Návrh vstrekovacej formy pre dutý perforovaný výlisok

Dôležitým krokom pri výrobe formy je návrh jej deliacej roviny, a stým spojené umiestnenie vstrekovacej dutiny, kvôli otlaku deliacich línií na výlisku. Dizajn deliacej roviny formy si vyžaduje komplexnú geometrickú štúdiu obvykle podporenú 3D konštrukčnými údajmi výrobku produkovanými počítačom. Ak výlisok obsahuje otvor alebo má „podseknutý“ tvar, ktorého smerovanie nie je paralelné so smerom otvárania formy, je potrebné použitie bočného (alebo pohyblivého bočného) jadra, inštalovaného vo forme (viď. Obrázok 4). Toto pohyblivé jadro je potom lineárne ťahané a tlačené pozdĺž sklzu vo vnútri formy [48–51].

Perforovaná štruktúra (vhodná pre aplikáciu tejto práce) dutého valcového telesa (jeden uzavretý koniec) môže byť dosiahnutá prostredníctvom vhodnej konštrukcie vstrekovacej dutiny vo forme. Forma je v takomto prípade opatrená väčším množstvom drobných kolíkov, ktoré sú kolmé voči deliacej rovine a zasahujú do vstrekovacej dutiny. Ich dĺžka by mala byť rovnaká, ako je hrúbka steny spracovávaného výlisku a ich konce by mali byť tvarovo prispôbené protiľahlému nástroju, na ktorý budú pri uzavretí formy tesne dosadať (v prípade tejto práce je zamýšľané, aby kolíky dosadali na pohyblivé jadro). Tvar kolíkov vyčnievajúcich do tvarovej dutiny výrobku by mal byť mierne kónický, a taktiež by mali byť navzájom rovnobežné, aby bolo možné bezproblémové vyhodenie výlisku z formy [52].



Obrázok 4: Príklad schematickeho zobrazenia rezu formy vybavenej pohyblivým jadrom [53]

2.5.2 Vstrekovanie bio-plastov

Podobne ako u všetkých plastov, sú aj u bio-plastov výsledné parametre/vlastnosti produktov pri ich vstrekovaní ovplyvnené podmienkami spracovania (teplota, tlak, strihové namáhanie, tok taveniny atď.). Niektoré štúdie dokazujú, že pri vstrekovaní bioplastov (PLA) dochádza u polymérov k chemickým zmenám, ktoré môžu mať za následok zníženie ich schopnosti biodegradácie [54, 58].

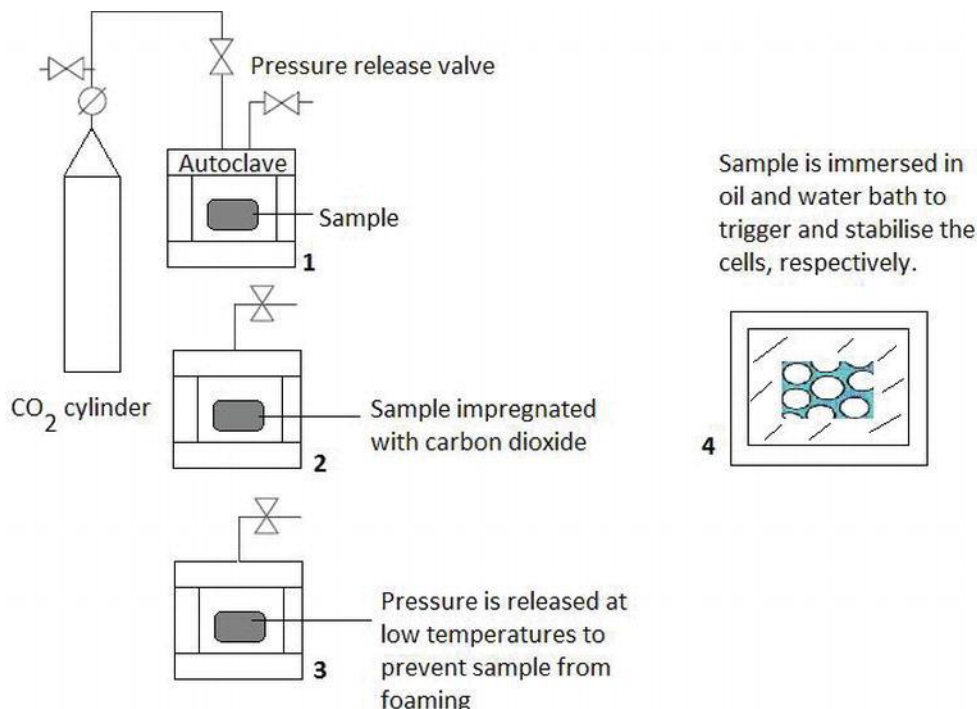
PHA majú vo všeobecnosti pomerne úzky rozsah teplôt, pri ktorých môžu byť spracované pre ich teplotnú nestabilitu ovplyvňujúcu ako ich reologické správanie sa, tak aj distribúciu molekulovej hmotnosti. K ďalšej termo-mechanickej degradácii materiálu dochádza pri vstrekovaní z dôvodu vysokých strihových síl pôsobiacich na materiál počas plastifikácie. Termálna degradácia PHA počas procesu vstrekovania môže byť minimalizovaná použitím tzv. reverzného teplotného profilu. V praxi to potom znamená, že teplota v blízkosti násypky sa nachádza nad bodom topenia polyméru a postupne klesá smerom od násypky, pričom teplota trysky je už mierne pod hodnotou spracovateľskej teploty. Vo všeobecnosti môže byť PHA a PBAT použité pre spracovanie prostredníctvom vstrekovania, je však potrebné špecifické nastavenie vstrekovacieho systému a mierne odlišný dizajn formy ako u bežných polyolefinov (rozdielne vlastnosti taveniny). PHB, ale rovnako aj PBAT sú totiž pomerne citlivé na správnu teplotu formy, a preto musia byť temperačné/chladiace kanály vhodne nadimenzované. Teplota formy potom totiž ovplyvňuje ich kryštalizačné správanie sa a orientáciu makromolekúl pri chladnutí.

Štruktúra a vnútorná orientácia PBAT je taktiež ovplyvnená strihovými silami pri plastifikácií [55–58].

2.5.3 Vytváranie pórovitej štruktúry pomocou dávkového penenia

Polymérne peny je možné podľa geometrie ich pórov rozdeliť na peny s otvorenými a uzavretými pórmi. V štruktúrach s otvorenými pórmi je možný prechod kvapaliny pórovitým materiálom. Najznámejšími procesmi pre prípravu termoplastických pien sú: dávkové penenie, extrúzne penenie, penenie pomocou vstrekovania. Spomedzi týchto metód je dávkové penenie finančne najmenej náročnou metódou [59].

Dávkové penenie môže byť realizované dvoma rôznymi metódami, konkrétne to je metóda penenia indukovaná tlakom a metóda penenia indukovaná teplotou (schematicky znázornená na Obrázku 5). Pri oboch metódach dochádza najskôr k saturácii vzorky polyméru nadúvadlom (CO_2) v uzavretej tlakovej komore. Proces penenia indukovaného teplotou vyžaduje spravidla nižšie teploty ako tlakom indukovaná metóda. Všeobecne tento postup prípravy pórovitých štruktúr potrebuje správnu kombináciu saturačných parametrov (saturačná teplota, tlak a čas). Po dokončení saturačného procesu je vzorka vybratá z tlakovej nádoby a umiestnená do horúceho ($80 - 150\text{ }^\circ\text{C}$) olejového kúpeľa na čas potrebný pre tvorbu pórovitej štruktúry. K vytvoreniu tejto štruktúry dochádza z dôvodu náhleho poklesu tlaku a zvýšenia teploty. Tieto kroky vedú k výraznému poklesu rozpustnosti CO_2 v polymérnej vzorke, polymér sa stane presýteným, a to vyvolá proces penenia. Nakoniec je vzorka umiestnená do chladiaceho kúpeľa s vodou, rozpúšťadlom alebo olejom kvôli stabilizácii nadobudnutej penovej morfológie. Výsledná morfológia pórovitej štruktúry polyméru je ovplyvnená jeho vlastnosťami: tepelné vlastnosti, viskozita, stupeň kryštalinity, pevnosť v tavenine [59–61].



Obrázok 5: Schematické znázornenie krokov pri penení teplotne indukovanou metódou [59]

2.6 Biodegradácia vs. kompostovanie

Európsky výbor pre normalizáciu (CEN) definuje degradáciu ako nevratný proces vedúci k významnej zmene štruktúry materiálu, typicky charakterizovaný stratou vlastností (napr.

integrita, molekulová hmotnosť, štruktúra alebo mechanická pevnosť) alebo fragmentáciou. Tento proces ovplyvňujú podmienky prostredia a prebieha v jednom alebo viacerých krokoch za určité časové obdobie. Ďalej definuje **biodegradáciu** ako proces degradácie spôsobený biologickou aktivitou, predovšetkým pôsobením enzýmov, ktoré vedie k významnej zmene chemickej štruktúry materiálu. **Kompostovateľnosť** ako schopnosť materiálu biodegradovať v procese kompostovania [24–26].

Biodegradovateľný polymér je potom podľa IUPACu (International Union of Pure and Applied Chemistry) zadefinovaný ako polymér náchylný k degradácii prostredníctvom biologickej aktivity, ktorá je sprevádzaná znižovaním jeho molekulovej hmotnosti [28].

2.6.1 Biodegradácia a biodegradabilita

Slová biodegradácia a biodegradabilita bývajú často dokonca aj medzi expertmi používané ako synonymá. Termín biodegradabilita sa vzťahuje k potenciálu/schopnosti polyméru degradovať pôsobením biologického činidla. Je teda známe, že existuje aspoň jeden enzým v biosfére, ktorý je schopný rozrušiť chemické väzby tohto polymérneho reťazca. Biodegradabilita polyméru sa určuje prostredníctvom štúdie biodegradačných procesov [24].

Biodegradácia sa vzťahuje na proces uskutočňujúci sa za istých podmienok v určitom časovom horizonte s merateľnými výsledkami, pričom biodegradácia polymérov je selektívny proces ich degradácie prostredníctvom mikroorganizmov, ktorý závisí na niekoľkých faktoroch vrátane ich fyzikálnych a chemických vlastností. Je definovaná ako mikrobiálna degradácia polyméru na oxid uhličitý, vodu, biomasu a metán prostredníctvom kompostovania, biodegradácie v pôde, morskej vode alebo inom biodegradačnom procese. Biodegradácia sa tiež označuje ako biotická, a môže byť podporená alebo naštartovaná niektorými abiotickými degradačnými procesmi ako mechanická, oxidačná alebo hydrolytická degradácia, ktoré môžu prispieť k zväčšeniu povrchu, a teda aj rozhrania medzi polymérom a mikroorganizmami. Okrem podmienok prostredia (vlhkosť, teplota atď.) je biodegradácia ovplyvnená ešte mnohými ďalšími faktormi, ako napríklad zloženie polyméru, molekulová hmotnosť, kryštalinita, chemická štruktúra, redukčný potenciál, hydrofilnosť, produkty rozkladu a ďalšie (viď. kapitoly *Biodegradácia PHA* a *Biodegradácia PBAT*). Taktiež je ovplyvnená náchylnosťou uhlíkového reťazca mikrobiálnemu vplyvu. Spravidla sa degradácia polymérov rozdeľuje na povrchový a objemový rozpad. Biotická degradácia prostredníctvom enzýmov prebieha zväčša na povrchu, dôvodom sú samotné častice enzýmy, ktorým ich veľkosť nedovoľuje prejsť hlbšie do štruktúry polymérov. Naproti tomu abiotická degradácia môže prebiehať na povrchu ale aj v celom objeme polyméru, a preto sa často používa ako predpríprava pre biodegradáciu. Vo všeobecnosti dochádza pri objemovej erózii materiálu k jeho dezintegrácii a zväčšeniu povrchu, čo napomáha biodegradácii [3, 24].

Biodegradácia polymérov môže prebiehať za aeróbnych (za prítomnosti kyslíku) alebo anaeróbných (bez prítomnosti kyslíku) podmienok, čo vedie k rôznym produktom. V prípade aeróbnej degradácie figuruje kyslík ako konečný akceptor elektrónov, naproti tomu mikroorganizmy vykonávajúce anaeróbnú degradáciu využívajú ako konečný akceptor elektrónov pre produkciu energie oxid uhličitý, nitráty, sulfáty atď. Základnou chemickou reakciou aeróbnej biodegradácie je premena organického uhlíka na oxid uhličitý prostredníctvom mikroorganizmov za prítomnosti kyslíka. Počas bunkovej respirácie zdroja uhlíka (glukózy) uvoľnený kyslík reaguje s voľnými vodíkovými iónmi za vzniku vody. V anaeróbných podmienkach sú výslednými produktami biodegradácie polyméru metán a určité množstvo oxidu uhličitého, ktoré závisí na zvyšnom kyslíku v prostredí alebo type degradovaného materiálu. Väčšina biodegradovateľných polymérov vykazuje známky

degradácie v oboch spomínaných prostrediach. Pre polyméry, ktoré degradujú enzymaticky, je to väčšinou teplota, ktorá určuje či štiepenie polyméru bude alebo nebude prebiehať [3, 27].

2.6.1.1 Aeróbná biodegradácia v pôde

Biodegradácia v pôde a s ňou spojené štúdie môžu byť rozdelené do dvoch kategórii. Konkrétne ide o štúdie sledujúce stupeň biodegradácie, a štúdie skúmajúce úbytok hmotnosti v čase ich priebehu. Druhý spôsob je jednoduchší na realizáciu, avšak z hľadiska noriem ASTM sám nestačí na určenie stupňa biodegradácie polymérov. Vo všeobecnosti dochádza k biodegradácii materiálu v pôde jeho vystavením mikróbom, ktoré sa v pôde vyskytujú. Toto sa odohráva v relatívne malej vzdialenosti od povrchu, aby bolo zachované aeróbnne prostredie. Biodegradácia v pôde je ošetrovaná normou ASTM D5988-18, ekvivalentná k nej je aj norma ISO 17556. Teplota, pri ktorej experiment prebieha je limitovaná na 20 – 28 °C, a používa sa pôda pochádzajúca z povrchu určitého prírodného prostredia. Od typu pôdy a jej pôvodu potom závisí aj účinnosť a diverzita pri degradácii polymérov, keďže od danej klímy sa odvíja aj typ a množstvo mikroorganizmov nachádzajúcich sa v pôde [3].

2.6.1.2 Kompostovanie

Kompostovanie polymérov je asi najznámejšia forma ich biodegradácie. Z chemického hľadiska je kompostovanie spôsob, ktorým je možné urýchliť biodegradáciu materiálu vďaka optimalizácii podmienok, vyžadujúce si ľudský zásah. Problematikou kompostovania sa zaoberá norma ASTM D5338-15, ku ktorej je ekvivalentná norma ISO 14855. Vo všeobecnosti existujú dva spôsoby kompostovania, konkrétne domáce a priemyselné. Spomínané štandardy/normy sa vzťahujú ako na komerčné, tak aj priemyselné aplikácie. Z hľadiska parametrov a počiatočných podmienok (vlhkosť, pomer uhlíka a dusíka atď.) prebiehajú v kontrolovanom alebo optimalizovanom stabilnom prostredí. Pri kompostovaní sú biodegradovateľné materiály vystavené zmesi rozložených materiálov, spravidla pri vyšších teplotách, než aké sú dosahované pri biodegradácii v pôde. Všeobecne sa proces kompostovania delí na 3 fázy, prvou je mezofilná fáza (rozklad ľahko rozložiteľnej organickej hmoty), po nej nasleduje termofilná fáza (zvýšenie teploty nad 40 °C) a nakoniec fáza dozrievania (chladnutie, zníženie mikrobiálnej aktivity) [3, 27].

3 CIELE PRÁCE

Cieľom tejto diplomovej práce je nájsť komerčne dostupného bio-polyurénu, vhodného pre konštrukciu mechanicky aktivovaných nosičov semien lesných stromov. Tento proces pozostáva z niekoľkých parciálnych pod-úloh:

- literárnej a patentovej rešerše problematiky
- výberu surovín a testovania kinetiky ich rozpadu v prirodzenom prostredí lesa
- prípravy struny z vybraného materiálu pre použitie v 3D tlači nosiča
- 3D tlače nosičov a merania vplyvu ich geometrie na rýchlosť enzymatickej a hydrolytickej biodegradácie
- vyhodnotenia testov a popisu výsledkov pomocou existujúcich modelov
- záveru a spísania práce

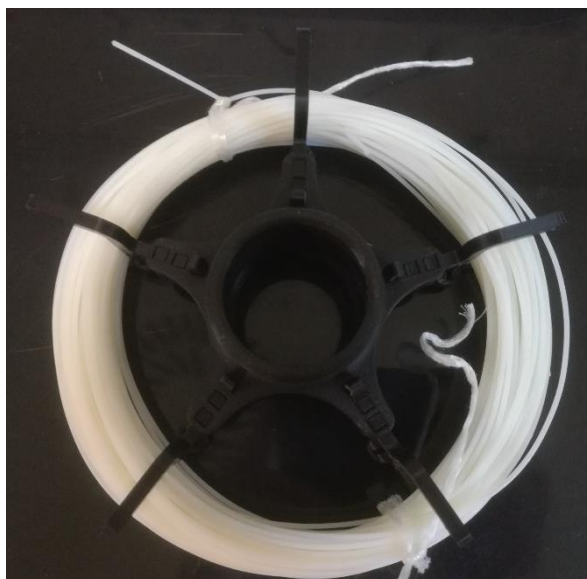
4 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

4.1 Použité testované materiály

Pre účely tejto práce boli použité dva polymérne materiály dostupné pod komerčnými názvami ako NonOilen[®] a ecoflex[®] F Blend C1200. V prípade oboch materiálov ide podľa výrobcov o biologicky rozložiteľné plasty. Niektoré ich vybrané materiálové vlastnosti, podstatné pre účely tejto práce sú uvedené v Tabuľke 3 [63, 64].

Materiál NonOilen[®] bol použitý vo forme struny pre 3D tlač. Ide o termoplastický polymér na báze zmesi PLA a PHB, ktorý bol vyrobený spoločnosťou PANARA a ďalej spracovaný a dodaný firmou Fillamentum [63, 64].

Druhý materiál ecoflex[®] F Blend C1200 bol dodaný vo forme granulátu, ktorý sa ďalej pre účely tejto práce spracovával do podoby struny, vhodnej pre použitie v 3D tlači (vid'. Obrázok 6). Ide o termoplastický polymér založený na báze PBAT vyrábaný spoločnosťou BASF. Výroba struny prebiehala na extrudéri Haake single screw (CEITEC) pri rýchlosti 15 ot/min. Teplotný profil stroja bol nastavený smerom od násypky k tryske nasledovne: 130; 140; 130; 120 °C. Odtáhovanie a navíjanie vyrobenej struny sa zabezpečilo pomocou zariadenia svojpomocne vyrobeného na FCH VUT [65].



Obrázok 6: 3D tlačová struna vyrobená z materiálu ecoflex[®] F Blend C1200

Tabuľka 3: Vybrané materiálové vlastnosti použitých polymérov NonOilen[®] a ecoflex[®] [63, 65]

Vlastnosti	NonOilen [®]	ecoflex [®]
Hustota [g/cm ³]	1,20	1,25 – 1,27
Index toku taveniny MFR (190 °C, 2,16 kg) [g/10 min]	12,6	2,7 – 4,9
Teplota topenia T _m [°C]	–	110 – 120
Spracovateľská teplota [°C]	175 – 195	–
Pevnosť v ťahu [MPa]	38,6	35

4.2 Test biodegradácie v pôde

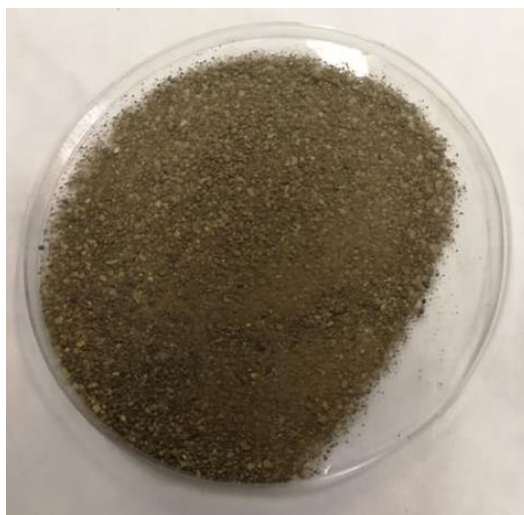
Pracovný postup biodegradačného testu vychádzal z normy ČSN EN ISO 17556 Plasty - stanovenie úplnej aeróbnej biodegradability materiálov z plastov v pôde meraním spotreby kyslíku v respirometri alebo meraním množstva uvoľneného oxidu uhličitého. Toto meranie je založené na skutočnosti, že mikroorganizmy žijúce v pôde využívajú bioplast ako zdroj uhlíku pri procese jeho biodegradácie (viď. kapitola *Biodegradácia PHA* a *Biodegradácia PBAT*). Keďže ide o aeróbny proces (viď. kapitola *Aeróbná biodegradácia v pôde*), dochádza pri ňom v testovacej nádobe k spotrebe kyslíka a uvoľneniu oxidu uhličitého prostredníctvom prítomných mikroorganizmov. Obsah týchto dvoch plynov sa dá stanoviť pomocou respirometrických metód, pričom množstvo biologicky rozloženého materiálu môže byť vyhodnotené na základe porovnania teoretického a reálne nameraného množstva plynu (kyslík alebo oxid uhličitý). Pre tento experiment bolo konkrétne stanovované množstvo uvoľneného oxidu uhličitého pomocou prístroja Respicond (viď. Obrázok 7) [62].



Obrázok 7: Respirometer Respicond VI

4.2.1 Použitá vzorka pôdy

Vybraná vzorka pôdy pre účely experimentu bola černozem, ktorá pochádzala z ornice Hovařanského vrchu (viď. Obrázok 8). Táto pôda je mierne zásaditá (pH 7,49), a taktiež vápnitá (obsah vápniku 2,36 %). Všeobecne sú černozeme jednými z najčastejšie sa vyskytujúcich pôdnych typov v ČR, ktoré sa vyznačujú veľkou úrodnosťou. Pomer medzi huminovými a fulvinovými kyselinami v pôde bol stanovený na 0,95, čo potvrdzuje jej kvalitu. Celkový obsah humusu v pôde činil 1,75 % z jej hmotnosti.

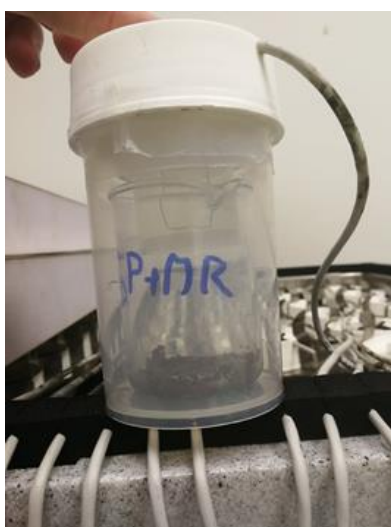


Obrázok 8: Vzorka pôdy (černoziem) vybraná pre biodegradačný test polymérov v pôde

4.2.2 Príprava vzoriek a pracovný postup experimentu

Vzorky pre tento experiment boli pripravené mechanickým oddelením drobných častí struny určenej pre 3D tlač. Boli použité dve struny, prvou bola struna z materiálu NonOilen[®], druhou bol ecoflex[®] F Blend C1200. Časti struny boli oddelené pomocou klieští na drôt. Následne sa pomocou analytických váh a klieští upravovala ich hmotnosť, až kým nebolo dosiahnuté požadované množstvo (0,050 g) vhodné pre experiment.

Príprava samotného biodegradačného experimentu pozostávala z naváženia 5,00 g na vzduchu vysušenej vzorky pôdy, ktorej frakcia mala <2 mm (pomocou predvážok). Táto vzorka pôdy bola umiestnená do sklenenej kadičky a následne sa pridala destilovaná voda tak, aby jej obsah v pôdnych póroch odpovedal 76 % pôdnej poľnej vodnej kapacity pF 1,8. Do takto pripravenej kadičky bola potom pridaná vzorka struny (0,050 g) a celá zmes sa dôkladne premiešala pomocou sklenenej tyčinky. Kadička s pripravenou zmesou sa potom vložila do respirometru, kde prebiehala jej inkubácia po dobu 137 dní (viď. Obrázok 7). Pre odlíšenie ostatných dejov, ktoré by mohli produkovať oxid uhličitý nezávisle od rozkladu biodegradovateľného polyméru, boli do respirometru umiestnené aj slepé pokusy, bez prítomnosti vzoriek. Tie merali produkciu oxidu uhličitého iba samotnej pôdy. Každé z meraní prebehlo dvakrát.



Obrázok 9: Uzavretá meracia nádoba so vzorkou

Ako bolo už vyššie spomínané, respirometrické meranie prebiehalo za použitia respirometru Respicond VI (vid'. Obrázok 7), v ktorom boli pripravené kadičky so zmesou uchované v plastových hermeticky uzavretých meracích nádobách (vid'. Obrázok 9). Tieto meracie nádoby sú po celý čas ponorené vo vodnom kúpeli so stálou teplotou $20,00 \pm 0,02$ °C, bez prístupu svetla (vid'. Obrázok 10).



Obrázok 10: Uloženie meracích nádob vo vodnom kúpeli prístroja Respicond VI

Oxid uhličitý, ktorý sa počas merania uvoľnil bol zachytávaný do rezervoáru umiestneného pod uzáverom meracej nádoby. Rezervoár je naplnený hydroxidom draselným s koncentráciou 0,6 mol/l, ktorý reaguje s uvoľneným oxidom uhličitým, pričom vzniká uhličitan draselný. Vznikom uhličitanu draselného dochádza k zmene konduktivity roztoku hydroxidu draselného. Konduktivita roztoku hydroxidu je meraná elektródami s platinovou čerňou ponorenými do roztoku v intervale 1x za hodinu. Software prístroja potom zo zmeny konduktivity počíta priamo množstvo naakumulovaného oxidu uhličitého.

4.2.3 Výpočty

Výpočet percent degradácie testovaného materiálu môže byť uskutočnený za predpokladu, že je známe teoretické množstvo uvoľneného oxidu uhličitého. Toto množstvo je možné stanoviť použitím rovnice:

$$ThCO_2 = \frac{M_r(CO_2)}{A_r(C)} \cdot m \cdot w_c \quad (1)$$

kde $ThCO_2$ je teoretické množstvo uvoľneného oxidu uhličitého pri degradácii testovaného materiálu v [mg]; $M_r(CO_2)$ je relatívna molekulová hmotnosť oxidu uhličitého; $A_r(C)$ je relatívna atómová hmotnosť uhlíku; m je hmotnosť testovaného materiálu počas experimentu v [mg] a w_c je obsah uhlíku v testovanom materiáli určený z chemického vzorca:

$$degradabilita (\%) = \frac{\sum m_t - \sum m_B}{ThCO_2} \cdot 100 \quad (2)$$

kde $\sum m_t$ je množstvo uvoľneného oxidu uhličitého v testovacej nádobe v [mg] a $\sum m_B$ je množstvo oxidu uhličitého uvoľnené pri slepom pokuse v [mg].

4.2.4 Diferenčná skenovacia kalorimetria (DSC)

Pre charakterizáciu zmeny termických vlastností skúmaných materiálov na začiatku a na konci biodegradačného experimentu bola vybraná metóda DSC. Podľa zmeny týchto termických vlastností je potom možné posúdiť či, a do akej miery podľahli testované materiály biodegradácii vo vybranej pôde. Konkrétne boli posudzované zmeny hodnôt T_m , T_g a entalpie topenia (ΔH_m).

Meranie bolo uskutočnené na prístroji DSC 2500 od firmy TA Instrument v dusíkovej atmosfére. Analýza prebiehala v hliníkových panvičkách T-Zero, pričom množstvo vzorky navážené pre experiment sa pohybovalo v rozmedzí 7 – 10 mg. Teplotný program použitý pre meranie vzoriek bol nasledovný:

- chladenie 10 °C/min na teplotu -70 °C pre ecoflex[®] (pre NonOilen[®] -30 °C) a výdrž 1 min
- prvý ohrev 10 °C/min na teplotu 200 °C a výdrž 1 min
- chladenie 10 °C/min na teplotu -70 °C pre ecoflex[®] (pre NonOilen[®] -30 °C) a výdrž 1 min
- druhý ohrev 10 °C/min na teplotu 200 °C a výdrž 1 min
- chladenie 10 °C/min na teplotu 30 °C a ukončenie merania

4.2.5 Gélková permeačná chromatografia (GPC)

Posúdenie zmien molekulovej hmotnosti skúmaných materiálov pred a po ukončení experimentu prebehlo pomocou metódy GPC. Posudzované boli hodnoty číselnej strednej molekulovej hmotnosti (M_n), zetovej strednej molekulovej hmotnosti (M_z), hmotnostne strednej molekulovej hmotnosti (M_w) a koeficientu polydisperzity (D).

Meranie prebehlo na prístroji Agilent technologies 1100 s kolónou PLlaboratories column mixed-C 10 μ m s prietokom 1 ml/min, nástrekom 50 μ l a teplotou 30 °C. Na rozpustenie vzoriek bol použitý chloroform stab. 1 % etanol (mobilná fáza) značky Penta. Kalibrácia prístroja sa uskutočnila za použitia 8 polystyrénových štandardov s molekulovou hmotnosťou 1050 – 1187000 g/mol. Detekcia bola vykonaná refraktometricky.

4.2.6 Termogravimetrická analýza (TGA)

Jedným z dôvodov pre použitie TGA bolo približné stanovenie hmotnostného podielu PHB a PLA v materiáli NonOilen[®], keďže tento podiel je potrebný pre výpočet obsahu uhlíku vo vzorke, na určenie teoretického množstva uvoľneného CO₂ (test biodegradácie v pôde). Ďalej sa na základe výsledkov z TGA posudzovali aj možné zmeny na vzorkách z testovaných materiálov (NonOilen[®] a ecoflex[®]) pred a po uskutočnení testu biodegradácie v pôde.

Analýza prebiehala na zariadení TGA Q500 od spoločnosti TA Instruments. Pre meranie bola použitá inertná dusíková atmosféra, ktorá sa po dosiahnutí teploty 600 °C prepla na kyslíkovú. Merané vzorky mali približne 15 mg a počas merania boli umiestnené v titánových panvičkách. Výsledky merania boli vyhodnotené pomocou programu TA Universal Analysis. Program prístroja pre meranie sa pre všetky vzorky nastavil nasledovne:

- temperácia prístroja na teplotu 40 °C po dobu 2 min (v atmosfére dusíku)
- rýchlosť ohrevu 10 °C/min do teploty 600 °C

- prepnutie na oxidačnú atmosféru vzduchu
- ochladenie vzorky na laboratórnu teplotu

4.3 Dávkové penenie vzoriek subkritickým CO₂

Pre dosiahnutie možného prestupu vody z okolia dovnútra nosičov semien, bolo jednou zo skúmaných možností, vytvorenie pórovitej štruktúry za použitia dávkového penenia pomocou subkritického CO₂. Táto metóda by bola pomerne jednoducho realizovateľná na už hotových telesách vyrobených aj veľkoobjemovou výrobnou technológiou vstrekovania.

4.3.1 Príprava vzoriek lisovaním

K príprave vzoriek pre dávkové penenie subkritickým CO₂ bola použitá metóda lisovania na vyhrievanom laboratórnom lise. Táto metóda bola zvolená z toho dôvodu, že spomedzi všetkých metód, ktoré boli k dispozícii, sa lisované vzorky štruktúrne najviac podobali tým, ktoré by vznikli pri použití veľkoobjemovej výrobnéj technológie vstrekovania.

Lisovanie vzoriek zo skúmaných polymérov (NonOilen[®] a ecoflex[®]) prebehlo na laboratórnom lise s ohrevom značky Qnubu Rosin Press (viď. Obrázok 11). Lis bol vybavený formou pre lisovanie telies s rozmermi 100 x 120 x 2 mm. Pred lisovaním sa materiál najskôr umiestnil do lisovacej formy v podobe granulátu (ecoflex[®]) alebo nadrobno nastrihaného filamentu (NonOilen[®]) pre 3D tlač. Potom bol granulát/filament po určitý čas nahrievaný do takmer úplne rozstaveného stavu a došlo k jeho zlisovaniu. Po zalisovaní boli ešte vzorky ponechané krátky čas vo vyhrievanom lise pre lepšie zlynutie a potom sa vybrali aj s formou a umiestnili na chladný povrch. Po vychladnutí boli z formy vybraté. Všetky parametre lisovania sa odhadli na základe materiálových parametrov skúmaných polymérov, a potom ešte empiricky upravili pre dosiahnutie čo najlepších výsledkov. Tieto parametre sú vyobrazené v Tabuľke 4.



Obrázok 11: Laboratórny lis s ohrevom Qnubu Rosin Press

Tabuľka 4: Parametre používané pri lisovaní vzoriek pre penenie subkritickým CO₂

Parametre lisovania	NonOilen®	ecoflex®
Množstvo materiálu [g]	26	25
Nahrievanie materiálu vo forme [min]	8	4
Teplota lisu [°C]	200	170
Doba lisovania [s]	60	20

4.3.2 Sýtenie vzoriek CO₂

Sýtenie vzoriek prebehlo oxidom uhličitým určeným pre potravinárske použitie, E290, od spoločnosti SIAD Czech s minimálnou čistotou > 99 % [66].

Pre sýtenie pripravených vzoriek oxidom uhličitým boli z týchto vzoriek kvôli obmedzeným rozmerom tlakovej komory odrezané (pomocou orezávača) menšie kusy s približnými rozmermi 1 x 5 cm. Takto upravené vzorky sa odvážili na analytických váhach a potom vložili do tlakovej komory aparatúry určenej na saturáciu CO₂ (viď. Obrázok 12). Vzorky boli do tlakovej komory vložené vertikálne, aby bol ich povrch v čo najväčšej miere vystavený difúzií oxidu uhličitého. V ďalšom kroku sa otvoril uzatvárací ventil a hlavný ventil na tlakovej fľaši s CO₂, pričom dekompresný ventil ostal ešte krátky čas otvorený, aby z komory mohli uniknúť zvyšky vzduchu, potom bol uzavretý aj ten. Tlak v komore sa reguloval pomocou redukčného ventilu a bol nastavený na hodnotu 5 MPa. Teplota pri saturácii sa regulovala pomocou chladiaceho zariadenia ThermoCube, ktoré bolo v tesnom kontakte s vonkajšou stenou tlakovej komory prostredníctvom silikónovej hadičky. Teplota saturácie sa nastavila na 15 °C, a proces prebiehal v dvoch sériách po dobu 22 a následne 120 hodín. Pred procesom sýtenia, a taktiež bezprostredne po ňom boli vzorky odvážené na analytických váhach. Množstvo oxidu uhličitého, ktorým sa vzorky počas tohto experimentu nasaturovali, bolo potom vypočítané podľa vzťahu:

$$w_g = \frac{m_g}{m_{vz+g}} \cdot 100 \% \quad (3)$$

kde m_g je hmotnosť nasýteného oxidu uhličitého vo vzorke; m_{vz+g} je celková hmotnosť vzorky aj s nasaturovaným plynom.

Všetky podmienky a parametre experimentu boli zvolené na základe materiálových vlastností používaných polymérov a predchádzajúcich experimentov s podobnými materiálmi, ktoré sa uskutočnili na pracovisku CEITEC VUT, kde prebiehal aj experiment, ktorý je súčasťou tejto práce [63, 65].



Obrázok 12: Aparatúra na sýtenie vzoriek oxidom uhličitým; 1 – tlaková fľaša s oxidom uhličitým; 2 – hlavný ventil; 3 – manometer na redukčnom ventile; 4 – redukčný ventil; 5 – uzatvárací ventil; 6 – teplomer; 7 – manometer; 8 – hadička napojená na temperačné zariadenie; 9 – tlaková komora; 10 – dekompresný ventil

4.3.3 Teplotou indukované vypeňovanie vzoriek

Keď bolo sýtenie vzoriek ukončené, najskôr sa uzavrel uzatvárací ventil, následnej aj hlavný ventil na tlakovej fľaši CO₂. Cez dekompresný ventil bol potom pomaly vypustený zvyšný plyn z tlakovej komory. Vzorky sa vyňali z tlakovej komory a opäť odvážili na analytických váhach. Z rozdielu váhy pred a po sýtení bol potom vypočítaný podiel nasaturovaného oxidu uhličitého (viď. rovnica (3)). Po odvážení sa vzorky v čo najkratšom čase vložili do kadičky so zohriatym (60 °C) silikónovým olejom, umiestnenej na magnetickej miešačke s ohrevom (viď. Obrázok 13), kde došlo k uvoľneniu nasaturovaného CO₂. Toto uvoľnenie bolo sprevádzané pozorovaním množstva malých bubliniek vychádzajúcich zo vzoriek. Po 60 s sa vzorky z vyhriateho kúpeľa vybrali a na pár sekúnd umiestnili do druhej kadičky so silikónovým olejom s laboratórnou teplotou, kvôli stabilizácii.



Obrázok 13: Aparatúra pre vypeňovanie nasaturovaných vzoriek

4.3.4 Skenovacia elektrónová mikroskopia (SEM)

Pre posúdenie úspešnosti dávkového penenia skúmaných materiálov subkritickým CO₂ bola uskutočnená analýza SEM.

Príprava vzoriek začínala ich ponorením do malej nádoby naplnenej tekutým dusíkom pre ochladenie pod teplotu T_g . Takto ochladené vzorky boli potom s pomocou klieští v jednom mieste, kolmo k ich najdlhšej strane zlomené, aby bolo možné pozorovať vzniknutú štruktúru v reze celého objemu. Skúmané úlomky vzoriek sa potom prilepili na kovové manipulačné terčíky pomocou obojstrannej uhlíkovej pásky. Ďalším krokom v príprave na SEM pozorovanie bolo ich pokovenie (sputtering) tenkou vrstvou zlata, ktoré sa uskutočnilo na prístroji LEICA EM ACE600. Pokovenie prebehlo v prostredí argónu, pri tlaku $2,8 \cdot 10^{-4}$ mbar, pričom nanosená vrstva zlata bola 10,21 nm. Potom už nasledovalo samotné SEM pozorovanie na zariadení TESCAN MIRA3 XMU, pričom boli detekované sekundárne elektróny poskytujúce informácie o topografii vzoriek.

4.4 Testovanie mechanických vlastností

Pre účely tejto práce boli vzhľadom na dostupné technologické vybavenie prototypy nosičov semien stromov vyhotovené prostredníctvom 3D tlače. Je všeobecne známe, že pri 3D tlačených telesách je možné očakávať mierne odlišné mechanické vlastnosti ako pri telesách vyrobených veľkoobjemovou výrobnou technológiou ako vstrekovanie (viď. kapitola *Rýchle prototypovanie vs. veľkoobjemová výroba*). Z tohto dôvodu bola uskutočnená analýza mechanických vlastností 3D vytlačených skúšobných telies, aby sa zistili skutočné mechanické vlastnosti pripravených prototypov. Metódy mechanického testovania boli zvolené s ohľadom na zamýšľané budúce použitie a funkciu nosičov semien stromov.

4.4.1 3D tlač

Prvým krokom, či už pri vytváraní prototypov alebo skúšobných teliesok, bol návrh ich geometrie, tvaru a rozmerov, ktorý prebehol v počítačovom programe určenom na trojrozmerné technické modelovanie: Autodesk Fusion 360. Takto pripravené modely vo formáte STL sa potom importovali do druhého počítačového programu PrusaSlicer, v ktorom boli nastavené

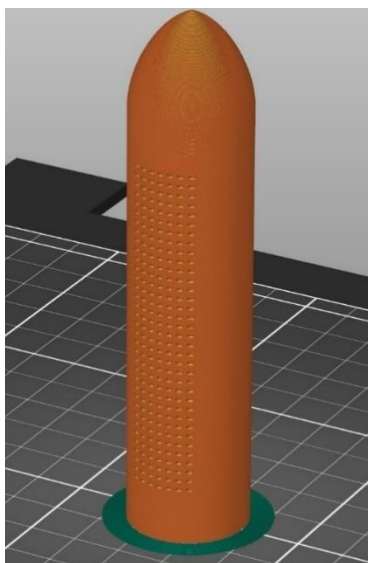
parametre 3D tlačového procesu (viď. Tabuľka 5). Samotná 3D tlač prebehla na tlačiarni Prusa i3MK3S s použitím komerčne dostupného filamentu NonOilen[®] a vyrobeného filamentu z komerčne dostupného granulátu ecoflex[®] F Blend C1200. V prípade prototypov nosičov semien boli vytlačené 2 vzorky z každého materiálu, a zo skúšobných teliesok to bolo 6 vzoriek pre každú testovaciu metódu a materiál.

Tabuľka 5: Zvolené parametre 3D tlače

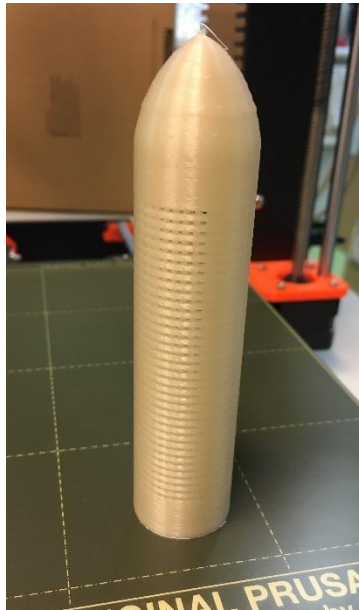
Parametre 3D tlače	NonOilen [®]	ecoflex [®]
Tryska [mm]	0,40	0,40
Výška vrstvy [mm]	0,2	0,2
Perimetre	3	3
Pracovná teplota trysky (1. vrstva) [°C]	195	170
Pracovná teplota trysky (ostatné vrstvy) [°C]	185	160
Pracovná teplota vyhrievanej podložky (1. vrstva) [°C]	50	20
Pracovná teplota vyhrievanej podložky (ostatné vrstvy) [°C]	50	20
Rýchlosť pohybu (perimetre) [mm/s]	25	25
Rýchlosť pohybu (výplň) [mm/s]	80	80

4.4.1.1 Príprava prototypov nosičov semien

Ako už bolo spomenuté, návrh dizajnu vzoriek prototypov prebehol za použitia počítačového modelovacieho softwaru určeného pre 3D tlač (viď. Obrázok 14). Dizajn a geometria prototypov (viď. Obrázok 15) bol navrhovaný tak, aby ich výroba bola uskutočniteľná prostredníctvom veľkoobjemovej výrobnéj technológie, konkrétne vstrekovania (viď. kapitola *Návrh vstrekovacej formy pre dutý perforovaný výlisok*). Výška nosičov semien bola 110 mm, vonkajší priemer činil 25 mm pri hrúbke steny 1,5 mm, pričom špička dosahovala väčšej hrúbky kvôli spevneniu pri kontakte s pôdou. Kvôli prestupu vody z okolitého prostredia dovnútra nosiča boli jeho steny navrhnuté perforované, s veľkosťou otvorov 1 mm a rozstupom 2 mm, pričom tieto parametre boli odhadnuté na základe odbornej konzultácie s nástrojárnou zaoberajúcou sa navrhovaním a výrobou vstrekovacích foriem.



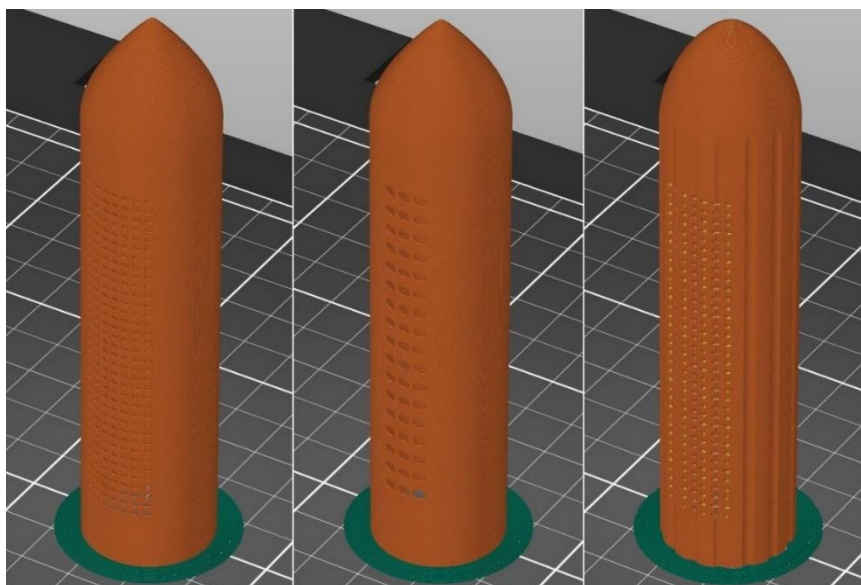
Obrázok 14: Počítačový model prototypu (č. 1) nosiča semien stromov z programu PrusaSlicer



Obrázok 15: Prototyp č. 1 nosiču semien (NonOilen®) vyrobený pomocou 3D tlače

Ďalej boli pre posúdenie vplyvu geometrie vzoriek na rýchlosť ich biodegradácie v reálnom prostredí lesa pripravené 3 modifikované návrhy prototypov, ktoré taktiež spĺňajú kritérium realizovateľnosti výroby prostredníctvom technológie vstrekovania (vid'. Obrázok 16). Tieto modifikované návrhy prototypov budú testované v spolupráci s vedeckým pracoviskom Mendelovej univerzity. Modifikácie geometrie prototypov nosičov sú u jednotlivých vzoriek nasledovné (všetky ostatné parametre ostali rovnaké ako pri pôvodných prototypoch):

- Modifikácia 1 (prototyp č. 2): hrúbka steny 0,75 mm
- Modifikácia 2 (prototyp č. 3): veľkosť pórov 2 mm
- Modifikácia 3 (prototyp č. 4): vrúbkovaný povrch nosiča



Obrázok 16: Modifikácie geometrie prototypov nosičov semien (označenie zľava doprava):
Prototyp č. 2; Prototyp č. 3; Prototyp č. 4

4.4.1.2 Rázová húževnatosť

Rázová húževnatosť prototypov vyrobených technológiou 3D tlače, bola zisťovaná testovaním skúšobných teliesok vyrobených rovnakým spôsobom ako nosiče (rovnaké podmienky a materiály pre 3D tlač). Testovanie sa uskutočnilo podľa normy ISO 179. Tieto testy prebiehali na zariadení typu Charpyho kladivo vyrobeného firmou ZWICK. Kladivo tohto prístroja dosahovalo energiu 10,8 J. Použili sa len skúšobné telieska typu 1, bez vrubov, vzhľadom k ich štruktúre podmienenej spôsobom výroby by nemalo význam posudzovanie teliesok s vrubmi (necelistvá štruktúra 3D tlačových vrstiev). Celkovo bolo testovaných 6 vzoriek normovaných rozmerov a meranie prebehlo za laboratórnej teploty.

Výpočet rázovej húževnatosti skúmaných vzoriek sa potom realizoval prostredníctvom nasledujúceho vzťahu:

$$A_n = \frac{E}{bh} \quad (4)$$

kde: A_n je rázová húževnatosť, teda kinetická energia použitého rázového kladiva, ktorá bola spotrebovaná pri prerazení skúšobného telieska bez oslabenia vrubom, vzťahnutá na pôvodnú plochu jeho priečného prierezu; E je deformačná energia spotrebovaná k prerazeniu telesa; b je šírka a h hrúbka skúšobného telieska.

4.4.1.3 Ťahová skúška

Ťahové vlastnosti (modul pružnosti v ťahu, napätie a deformácia na medzi klzu) nosičov semien stromov vyrobených pomocou 3D tlače boli stanovené prostredníctvom testovania skúšobných teliesok typu dogbone 5A (vyrobených taktiež 3D tlačou, rovnakým spôsobom ako prototypy), podľa normy ISO 527. Stanovenie prebehlo na prístroji ZWICK/Roell Z 010, pričom parametre testovania boli nastavené nasledovne:

- meracia hlava: max prípustné zaťaženie 10 kN
- upínacie čeľuste: 10 kN (mechanické, šróbovacie)
- vzdialenosť medzi čeľuťami (grip to grip separation): 50 mm
- predzaťaženie: 1 MPa
- rýchlosť predzaťaženia: 5 mm/min
- rýchlosť testovania: 5 mm/min
- oblasť deformácie pre vyhodnotenie modulu pružnosti: 0,05 – 0,25 %
- definícia podmienok ukončenia skúšky: pokles o 50 % maximálneho zaťaženia

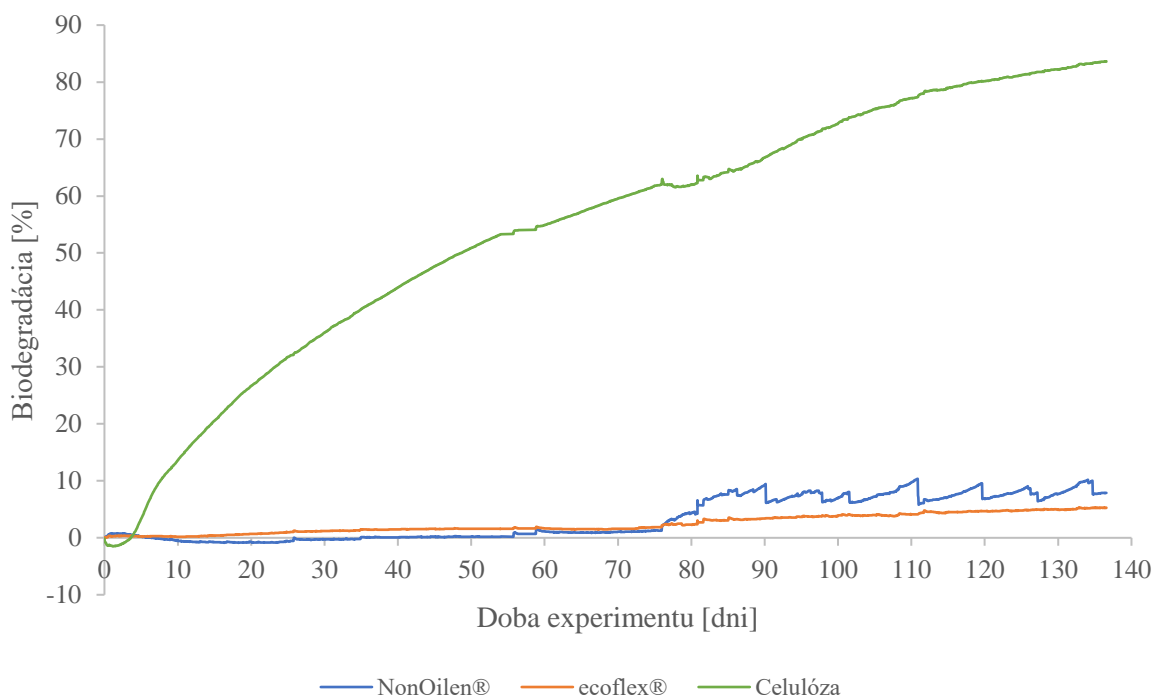
Celkovo bolo testovaných 6 vzoriek normovaných rozmerov a meranie prebehlo za laboratórnej teploty.

5 VÝSLEDKY A DISKUSIA

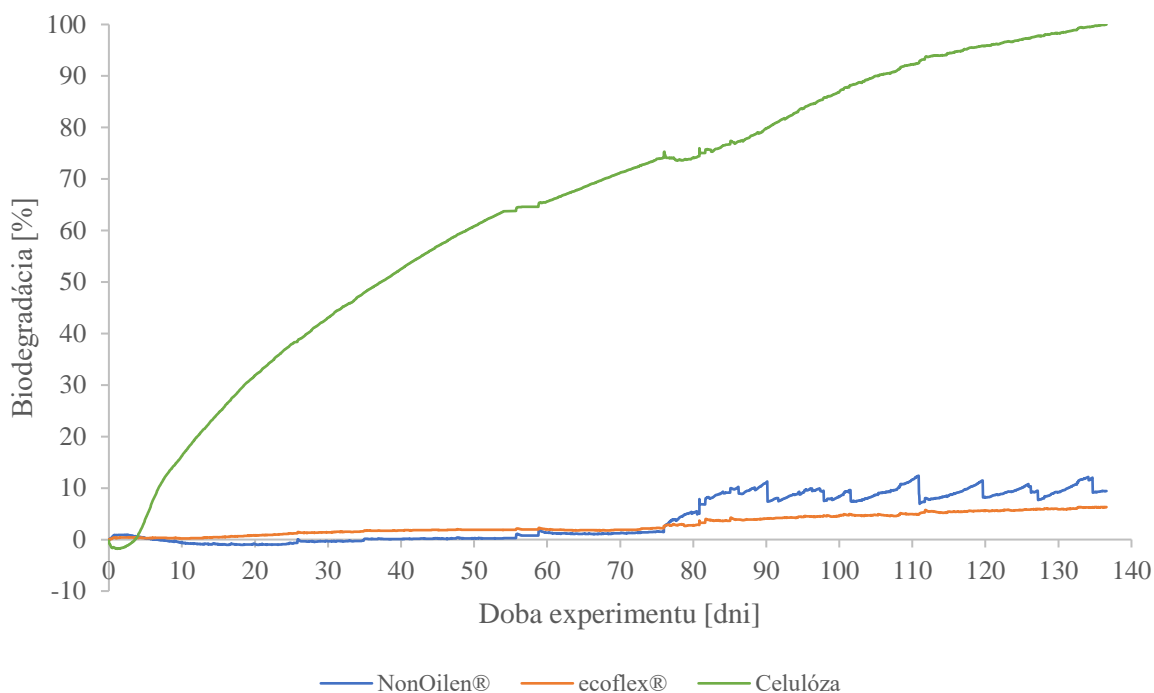
5.1 Vyhodnotenie biodegradácie vzoriek v pôde

Zahájenie experimentu prebehlo 17.12.2021 a ukončený bol 3.5.2022, čo je spolu 137 dní. Vzťahy uvedené v kapitole *Výpočty* boli použité pre stanovenie percent biodegradácie testovaných materiálov. Vyhodnocovanie biodegradačných experimentov zvyčajne prebieha stanovením percent degradácie testovaného materiálu. Skutočná rýchlosť biodegradácie závisí na množstve mikroorganizmov, ktoré sa nachádzajú v danom systéme. Z tohto dôvodu je rozsah biodegradácie uvádzaný nielen ako percentá degradácie, ale aj ako pomer k pozitívnej kontrole, tzv. normalizovaná degradácia. Pozitívnou kontrolou bola v tomto prípade celulóza, u ktorej dochádza pomerne ľahko k úplnej biodegradácii a predpokladá sa jej 100% rozklad za dostatočne dlhý časový úsek (overené v predchádzajúcich experimentoch výskumného tímu ústavu chémie a technológie ochrany životného prostredia FCH VUT). S ohľadom na nepresnosti merania odráža normalizovaná degradácia aj akumuláciu chybu opakovaných meraní.

Časový priebeh biodegradácie (percentá biodegradácie) je zobrazený na Obrázku 16. Na Obrázku 17 je potom možné vidieť normalizovaný časový priebeh biodegradácie. Z grafických závislostí (viď. Obrázok 17 a Obrázok 18) sa dá pozorovať postupná biodegradácia referenčnej vzorky a nie príliš výrazná degradácia testovaných materiálov. Drobné lokálne poklesy, ktoré sú pri všetkých grafických závislostiach pozorovateľné medzi 76. – 80. dňom vznikli pri výmene náplne hydroxidu draselného potrebného pre zachytávanie uvoľneného oxidu uhličitého. Tieto poklesy teda neodrážajú samotné meranie, ale ide o artefakty zapríčinené manipuláciou so vzorkami.



Obrázok 17: Grafické znázornenie priebehu biodegradácie v pôde po dobu 137 dní



Obrázok 18: Grafické znázornenie priebehu normalizovanej biodegradácie v pôde po dobu 137 dní

Výsledné hodnoty biodegradácií a normalizovaných biodegradácií sú zosumarizované v Tabuľke 6. V prvom stĺpci sa nachádza označenie vzorky, v druhom percentá biodegradácie a v poslednom sú to percentá normalizovanej biodegradácie, ktorá bola vypočítaná podelením degradácií testovaných materiálov a pozitívnej kontroly (celulóza).

Tabuľka 6: Zhrnutie výsledkov biodegradácie po 137 dňoch

Vzorka	Biodegradácia [%]	Normalizovaná biodegradácia [%]
NonOilen®	7,89	9,43
ecoflex®	5,29	6,33
Celulóza (pozitívna kontrola)	83,65	100,00

Z výsledkov biodegradácie skúmaných vzoriek v pôde je možné vidieť, že v prípade pozitívnej kontroly (celulóza) došlo k jej biodegradácii na viac ako 60 %, z čoho vyplýva, že test je platný. Priebeh kriviek oboch testovaných materiálov je pomerne odlišný. Zatiaľ čo pri vzorke 3D tlačovej struny z materiálu ecoflex® je jej priebeh pomerne lineárny, vzorka z materiálu NonOilen® je charakterizovaná výraznou členitosťou a nepravidelnosťou. V počiatočných dňoch experimentu je krivka pri materiáli NonOilen®, ale aj pri kontrolnej vzorke v záporných hodnotách, čo by mohlo byť spôsobené chybou merania prístroja, kým došlo k ustáleniu rovnováhy. Rovnako je možné chybe merania prisudzovať aj výraznú členitosť tej istej krivky (NonOilen®) v druhej polovici experimentu. Počiatočné záporné hodnoty by mohli byť spôsobené aj nedokonalou homogenitou negatívnych pokusov (čistá pôda bez vzoriek), ktoré sa pri výpočtoch odčítali od vzoriek. Pri príprave experimentu bolo totiž pozorované, že vzorka pôdy bola v malej miere znečistená drobnými čiastočkami slamy, z ktorých veľmi malý podiel sa nemuselo podariť odseparovať, a tento mohol pri rozklade spôsobiť diskutovanú chybu. Z hľadiska miery biodegradácie skúmaných vzoriek je už na

základe grafickej závislosti (viď. Obrázok 17 a Obrázok 18) možné usúdiť, že z pohľadu vylúčeného CO₂ vzorky degradovali pomerne málo (viď. Tabuľka 6), čo mohlo byť spôsobené viacerými príčinami. V prvom rade je nízka miera rozkladu spôsobená pravdepodobne pomerne krátkym trvaním testu, ktorý však kvôli obmedzeným časovým možnostiam na vypracovanie práce a obmedzeným kapacitám prístroja nemohol prebiehať dlhšie. Ďalej to mohlo byť spôsobené samotnou geometriou vzorky, keďže išlo o celistvý kus materiálu s relatívne malým povrchom, na ktorú v počiatočných fázach mohli pôdne mikroorganizmy pôsobiť. Avšak pre danú aplikáciu perforovaných nosičov semien, by mierne dlhšia doba biodegradácie v pôde nemala pre rast stromov a samotný proces zalesňovania predstavovať žiadnu prekážku. Dalo by sa predpokladať, že rast stromu a prerastanie týchto nosičov koreňkami by mohol proces ich dezintegrácie a biodegradácie dokonca urýchliť.

Každopádne je na základe experimentu sledujúceho vývin CO₂ možné konštatovať, že k biodegradácii dochádza u oboch skúmaných materiálov (NonOilen[®], ecoflex[®]), takže z daného hľadiska sa javia ako vhodné pre konštrukciu nosičov semien lesných stromov. Na základe tohoto pomerne krátkeho experimentu je ťažké predpovedať, ako by sa biodegradčné krivky vyvíjali ďalej, avšak podľa súčasnej situácie pôsobí spomedzi analyzovaných vzoriek materiál NonOilen[®] z pohľadu rýchlosti biodegradácie ako vhodnejšia alternatíva.

5.1.1 DSC analýza pred a po ukončení experimentu

Vzorky používaných materiálov (NonOilen[®] a ecoflex[®]) boli podrobené DSC analýze pred a po ukončení testu biodegradácie v pôde. Cieľom bolo zistiť, do akej miery boli ich termické vlastnosti zmenené, a či je možné tieto zmeny prisudzovať biodegradácii. Grafy, vyhodnotené pomocou programu TRIOS od TA Instruments, ktoré zaznamenávajú závislosti tepelného toku na teplote sú uvedené v Prílohe 1 a Prílohe 2. V oboch vzorkách sa vyhodnocovala T_g , T_m a ΔH_m , pričom tieto hodnoty boli navzájom pri jednotlivých vzorkách porovnávané pred začiatkom a po ukončení testu biodegradácie v pôde. Experimentálne získané parametre sú vyobrazené v Tabuľke 7.

Tabuľka 7: Experimentálne stanovené hodnoty DSC analýzy materiálov NonOilen[®] a ecoflex[®] pred a po uskutočnení testu biodegradácie v pôde

Pred uskutočnením biodegradáčného experimentu						
Materiál	NonOilen [®]			ecoflex [®]		
	T_g [°C]	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]	T_g [°C]	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]
1. ohrev	47,70	173,37	56,696	-34,50	122,77	26,251
Po uskutočnení biodegradáčného experimentu						
Materiál	NonOilen [®]			ecoflex [®]		
	T_g [°C]	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]	T_g [°C]	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]
1. ohrev	50,11	176,80	60,384	-32,86	123,29	26,828

Analýza všetkých vzoriek prebehla v priebehu dvoch ohrevov, pričom ako výsledky (materiálové parametre) sú brané hodnoty z prvého ohrevu, keďže tieto hodnoty boli z pohľadu experimentu relevantnejšie pre posúdenie aktuálneho stavu vzoriek.

U materiálu NonOilen[®] je možné po jeho uložení v pôde pozorovať (viď. Tabuľka 7) posun T_g k vyšším hodnotám, čo je presný opak toho, čo by sa dalo očakávať po prebehnutí biodegradácie. Mohlo by to však súvisieť s tým, že NonOilen[®] je primárne zložený z dvoch zložiek (PHB/PLA) a zmäkčovadla, pričom teplota T_g v tomto prípade podľa materiálových

charakteristík náleží PLA zložke. Zvýšenie T_g bude pravdepodobne spôsobené biodegradáciou alebo vyplavením spomínaného zmäkčovadla v priebehu biodegradačného experimentu v pôde. Hodnota T_g zložky PHB nebola zaznamenaná, je to pravdepodobne spôsobené tým, že PBH zložka má veľmi nízky podiel amorfnej fázy. Pri prvom ohreve (viď. Príloha 1) je možné takisto pozorovať pri vzorkách materiálu NonOilen® pred aj po biodegradačnom experimente studenú kryštalizáciu, ktorá bude zapríčinená rýchlym ochladením pri výrobe filamentu. Z pohľadu teploty topenia je taktiež viditeľný posun k vyšším teplotám (viď. Tabuľka 7) po uložení vzorky v pôde, táto skutočnosť je pravdepodobne spôsobená zvýšením kryštalinity (potvrďuje to aj vyššia entalpia) v dôsledku novej biodegradácie zmäkčovadla a časti amorfnej podielu. Trendy zaznamenané prvým ohrevom boli potvrdené aj pri druhom ohreve (po vymazaní teplotnej histórie vzoriek).

Pri vzorke vyrobenej z materiálu ecoflex® je po uskutočnení biodegradačného experimentu možné pozorovať mierny pokles hodnoty T_g (viď. Tabuľka 7). Dá sa teda predpokladať, že pravdepodobne došlo k jej miernej biodegradácii, konkrétne u amorfných častí, keďže teploty topenia aj entalpie ostali takmer nezmenené. Kryštalická časť polyméru teda zrejme ostala nezmenená a pozorovateľne nedegradovala. Podobne, ako v predošlom prípade, ostali aj v priebehu druhého ohrevu zaznamenané trendy rovnaké.

5.1.2 GPC analýza pred a po ukončení experimentu

Rovnako ako pri DSC analýze, boli vzorky skúmaných materiálov podrobené aj GPC analýze pred a po vykonaní testu biodegradácie v pôde. Cieľom bolo zistiť, či došlo v priebehu uloženia vzoriek v pôde k zmenám ich molekulových hmotností, čo by mohlo potvrdiť výskyt biodegradácie. Pri oboch vzorkách bola pozornosť zameraná na posudzovanie zmien M_n , M_z , M_w a D . Výsledky GPC analýzy materiálov NonOilen® a ecoflex® pred a po prebehnutí biodegradačného experimentu sú zobrazené v Tabuľke 8.

Tabuľka 8: Výsledky GPC analýzy materiálov NonOilen® a ecoflex® pred a po uskutočnení skúšky ich biodegradácie v pôde

Pred uskutočnením biodegradačného experimentu				
Vzorka	M_n [g/mol]	M_z [g/mol]	M_w [g/mol]	D
NonOilen®	$1,52 \cdot 10^4$	$3,02 \cdot 10^5$	$1,13 \cdot 10^5$	7,45
ecoflex®	$1,60 \cdot 10^4$	$9,04 \cdot 10^4$	$4,44 \cdot 10^4$	2,77
Po uskutočnení biodegradačného experimentu				
Vzorka	M_n [g/mol]	M_z [g/mol]	M_w [g/mol]	D
NonOilen®	$3,62 \cdot 10^4$	$3,18 \cdot 10^5$	$1,30 \cdot 10^5$	3,58
ecoflex®	$1,64 \cdot 10^4$	$8,65 \cdot 10^4$	$4,53 \cdot 10^4$	2,77

Pri pohľade na zistené molekulové hmotnosti pred a po uložení vzoriek materiálu NonOilen® v pôde je možné pozorovať ich zvýšenie, čo je paradoxne opäť opačné správanie, ako by sa dalo očakávať pri biodegradácii. Avšak práve toto správanie by mohlo byť spôsobené biodegradáciou, pri ktorej pravdepodobne dochádza k odbúraniu nízkomolekulárnych frakcií, a tým pádom sa stredné molekulové hmotnosti zvýšia. Túto teóriu by mohlo potvrdzovať aj výrazné zníženie koeficientu polydiperzity po prebehnutí biodegradačného experimentu. Diskutované odlišnosti sa dajú pozorovať aj v grafickej závislosti relatívnej početnosti na molekulovej hmotnosti (viď. Príloha 3), kde je vidieť zmeny v oblasti ako nižších, tak aj vyšších molekulových hmotností pred a po uložení vzoriek do pôdy [67].

U vzoriek vyrobených z materiálu ecoflex[®] sú zmeny molekulových hmotností pred a po uskutočnení biodegradačného experimentu len veľmi nevýrazné. Pri hodnotách M_n a M_w je možné pozorovať podobný trend (mierne zvýšenie) ako pri vzorkách z materiálu NonOilen[®], avšak nárast týchto molekulových hmotností je len veľmi nepatrný, takže sa nedá relevantne preukázať, či išlo o jav v dôsledku biodegradácie alebo chyby merania. Výskytu biodegradácie nenapovedá ani koeficient polydisperzity, ktorý ostal po uložení vzoriek do pôdy nezmenený. Tento výsledok môže byť spôsobený tým, že v materiály NonOilen[®] sa nachádza podiel zmäkčovadla, ktorého odbúranie (biodegradácia alebo vymytie) určite prispieva k pozorovanému trendu, kdežto v materiály ecoflex[®] sa žiadne zmäkčovadlo nenachádza.

5.1.3 TGA analýza pred a po ukončení experimentu

Pre zistenie približných hmotnostných podielov PHB a PLA v materiáli NonOilen[®] bola vykonaná TGA. Rovnako boli pomocou TGA posudzované aj zmeny v správaní oboch vzoriek zo skúmaných materiálov pred a po uskutočnení testu biodegradácie v pôde. Výsledné grafické znázornenie závislosti hmotnostného podielu a derivácie hmotnosti na teplote je uvedené v Prílohe 4 a Prílohe 5. Experimentálne zistené hodnoty, vyplývajúce z tejto grafickej závislosti sú potom zhrnuté v Tabuľke 9.

Tabuľka 9: Výsledky TGA analýzy materiálov NonOilen[®] a ecoflex[®] pred a po uskutočnení skúšky ich biodegradácie v pôde

Materiál	NonOilen [®]				ecoflex [®]	
	Pred		Po		Pred	Po
	PHB	PLA	PHB	PLA		
Hmotnostný podiel [%]	52,7	45,7	51,6	47,2	–	–
Teplota počiatku rozkladu [°C]	245,51	298,43	260,59	316,68	362,39	365,85
Teplota maxima rozkladu [°C]	273,30	319,48	275,66	345,53	393,74	392,00

Zo zistených hodnôt TGA je možné pozorovať, že v materiáli NonOilen[®] došlo k drobnému percentuálnemu zvýšeniu zastúpenia PLA fáze po uložení vzoriek do pôdy. Toto by mohla spôsobovať mierna biodegradácia amorfnej fázy a už spomínaného zmäkčovadla. Taktiež je pozorované pomerne výrazné zvýšenie teploty rozkladu u PLA zložky pred a po uskutočnení biodegradačného experimentu, čo by mohlo rovnako potvrdzovať zvýšenie jej kryštalickej fázy a absenciu zmäkčovadla. Pri PHB zložke tento posuv nie je taký výrazný pravdepodobne preto, lebo je zväčša kryštalická, čiže obsahuje nižšie zastúpenie amorfnej fázy.

Pri vzorke vyrobenej z materiálu ecoflex[®] je možné pozorovať, že v priebehu jeho uloženia v pôde nedošlo k žiadnej významnej zmene v správaní pri tepelnom rozklade. Podobne ako v prípadoch predošlých analýz (viď. *DSC analýza pred a po ukončení experimentu* a *GPC analýza pred a po ukončení experimentu*) je možné tento trend priradiť pravdepodobne absencii zmäkčovadla. Ak teda aj došlo k miernej biodegradácii tejto vzorky, zásadne neovplyvnila teplotu termického rozkladu materiálu.

5.2 Analýza penených vzoriek

Analýza vzoriek pripravených lisovaním, ktoré boli následne saturované subkritickým CO₂ a vypenené v horúcom olejovom kúpeli prebehla pomocou skenovacej elektrónovej

mikroskopie. Skúmané bolo, do akej miery došlo vo vzorkách jednotlivých materiálov (NonOilen[®] a ecoflex[®]) k nasýteniu oxidom uhličitým, a potom bola štruktúra ich krehkého lomu pozorovaná elektrónovým mikroskopom. Cieľom bolo zistiť, či je v daných materiáloch možné prostredníctvom skúmanej metódy vytvorenie štruktúry s otvorenými pórmí, vhodnými pre prestup vody.

Množstvo oxidu uhličitého, ktorým boli vzorky nasýtené bolo vypočítané pomocou rovnice (3). V prípade prvého sýtenia (22 hodín) došlo v materiáli NonOilen[®] k saturácií 9,08 % CO₂, z pohľadu materiálu ecoflex[®] to bolo 9,04 %. V druhom sýtení (120 hodín) sa dosiahlo 6,72% nasýtenie pri materiáli NonOilen[®] a 10,37% v materiáli ecoflex[®]. Z týchto výsledkov je zrejmé, že k istému nasýteniu vzoriek oxidom uhličitým došlo. V prípade prvého sýtenia sú hodnoty nasaturovaného CO₂ veľmi podobné pri oboch materiáloch. Cieľom druhého sýtenia bolo zistiť, koľko oxidu uhličitého je schopné sa do vybraných materiálov maximálne nasýtiť. Výsledky sa od prvého sýtenia veľmi neodlišovali, v prípade materiálu ecoflex[®] sa množstvo nasaturovaného CO₂ mierne zvýšilo, v materiáli NonOilen[®] bolo toto množstvo dokonca nižšie. Tento rozdiel by mohol byť spôsobený miernymi odlišnosťami v morfológii testovaných vzoriek spôsobených metódou ich prípravy, keďže lisovanie týchto vzoriek prebiehalo v niekoľkých sériách.

5.2.1 SEM analýza

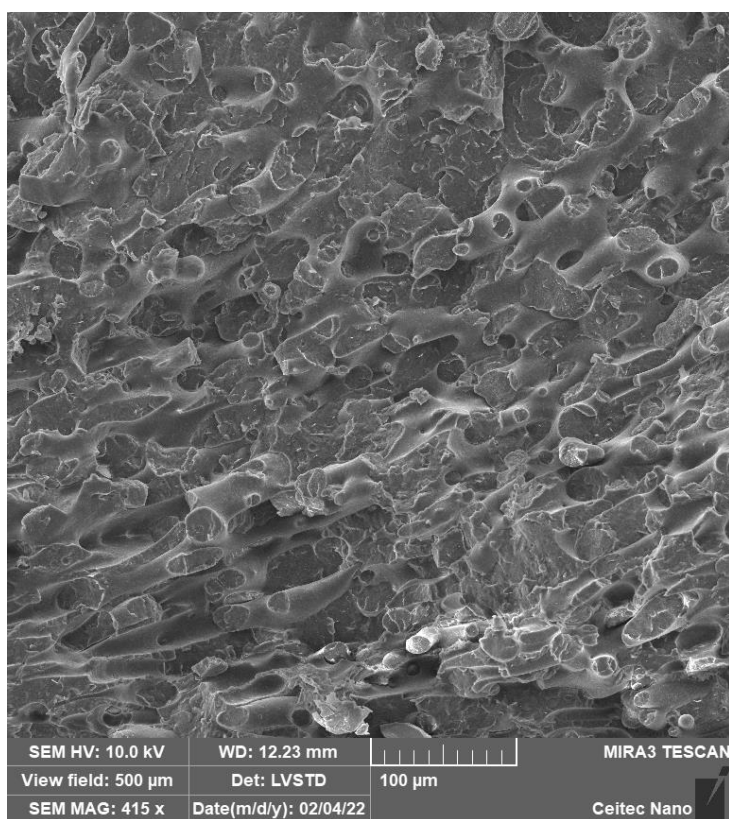
Posudzovaná bola jedna vzorka z každého materiálu, pričom k analýze SEM boli vybrané tie vzorky, v ktorých boli zistené najvyššie hodnoty saturácie CO₂, teda vzorka z materiálu NonOilen[®], ktorej sýtenie prebiehalo po dobu 22 hodín a vzorka z materiálu ecoflex[®], sýtená 120 hodín.

Na SEM snímkach vzoriek vyrobených z materiálu NonOilen[®] je možné vidieť, že povrch lomovej plochy je pomerne členitý (vid'. Obrázok 19 a Obrázok 20). Na prvý pohľad by sa mohlo z väčšej vzdialenosti zdať (vid'. Obrázok 19), že táto členitosť povrchu je spôsobená prítomnosťou pórov, avšak pri väčšom priblížení (vid'. Obrázok 20) je vidieť, že ide skôr o samotnú štruktúru materiálu. Ani pri detailnejšom zobrazení (vid'. Obrázok 20) výskyt porozity nie je postrehnutelný. Ak sa aj na snímkach vyskytujú určité oblasti, ktoré by mohli odpovedať drobným pórom/dutinám, ide pravdepodobne skôr o náhodnú porozitu spôsobenú prítomnosťou defektu, ktorý mohol vzniknúť v procese prípravy. Členitý vzhľad lomovej plochy tejto vzorky môže byť spôsobený prítomnosťou dvoch zložiek polymérnej zmesi, tvoriacej na snímke oddelené oblasti, keďže materiál NonOilen[®] je polymérou zmesou PHB a PLA, ktoré spolu nie sú miesiteľné.

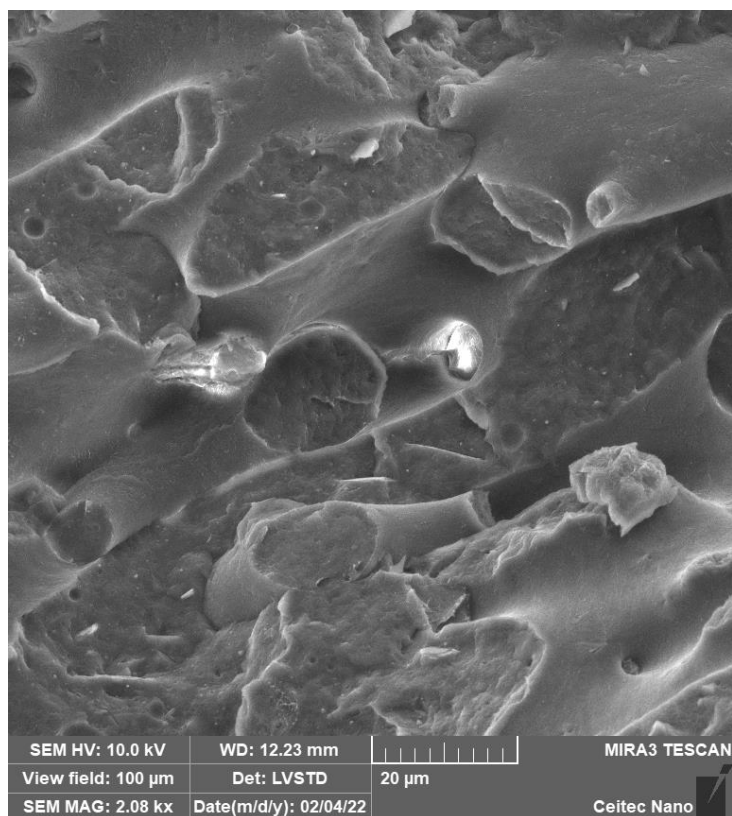
V prípade vzorky vyrobenej z druhého skúmaného materiálu (ecoflex[®]) je povrch jej lomovej plochy pomerne hladký v porovnaní s predošlým prípadom (vid'. Obrázok 21 a Obrázok 22). Už na prvý pohľad je pri snímke zachytenej z väčšej vzdialenosti (vid'. Obrázok 21) pozorovateľný výskyt prasklín. Tieto praskliny mohli vzniknúť pri príprave vzoriek na SEM pozorovanie v momente prudkého ochladenia tekutým dusíkom v dôsledku plastickej deformácie materiálu. Podobne ako v predošlom prípade, v materiáli ecoflex[®] nebol ani pri detailnejšom zobrazení (vid'. Obrázok 22) zachytený výskyt pórovitosti. Čo sa týka útvarov prítomných na tejto pomerne detailnej snímke, išlo pravdepodobne taktiež o mikroprasklinky, keďže ani pri priblížení sa vizuálne nejavili ako kanáliky vzniknutých pórov.

Na základe pozorovania lomových plôch lisovaných vzoriek z materiálov NonOilen[®] a ecoflex[®] boli zaznamenané pomerne veľké štruktúrne odlišnosti. Hlavným zistením tohto pozorovania však bolo to, že vo vzorkách vyrobených ani z jedného zo skúmaných materiálov nebol pozorovaný výskyt pórovitej štruktúry. Metóda saturácie prostredníctvom subkritického

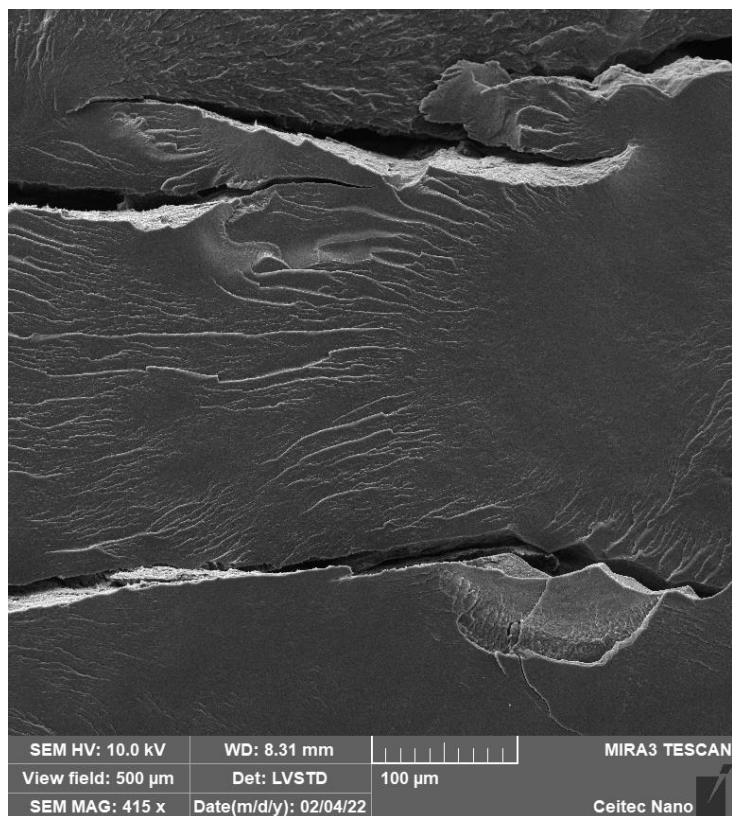
CO₂ a následného teplotou indukovaného vypeňovania sa pri daných materiáloch ukázala (navzdory sľubným predpokladom) ako neúčinná pre vznik pórovitej štruktúry. Z tohto dôvodu bolo potrebné navrhnuť iný spôsob, akým by bol umožnený prestup vody z okolitého prostredia dovnútra nosičov semien stromov. Ako riešenie bola zvolená perforovaná stena týchto nosičov (viď. kapitola *Príprava prototypov nosičov semien*) pričom spomínané perforovanie je možné zabezpečiť samotnou konštrukciou formy za predpokladu ich zamýšľanej veľkoobjemovej produkcie prostredníctvom technológie vstrekovania. Túto navrhovanú hypotézu však bolo pre účely práce možné overiť len teoreticky (viď. kapitoly *Návrh vstrekovacej formy pre dutý perforovaný výlisok* a *Príprava prototypov nosičov semien*) z dôvodu veľmi vysokých nákladov, ktoré by boli potrebné na výrobu vstrekovacej formy pre reálne testovanie.



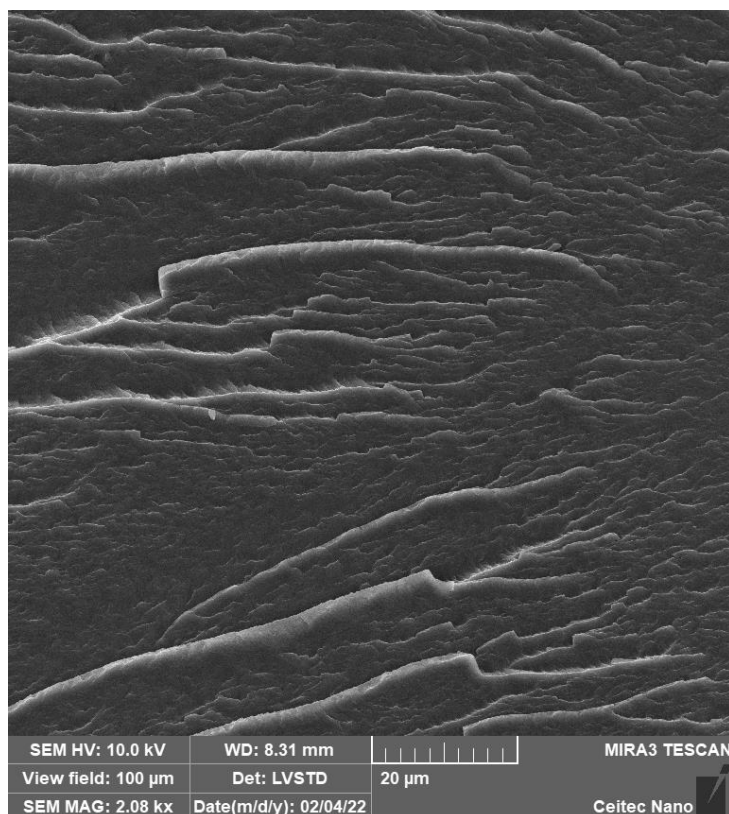
Obrázok 19: SEM snímka lomovej plochy vzorky vyrobenej z materiálu NonOilen® prostredníctvom lisovania, sýtenej oxidom uhličitým po dobu 22 hodín



Obrázok 20: SEM snímka lomovej plochy vzorky vyrobenej z materiálu NonOilen[®] prostredníctvom lisovania, sýtenej oxidom uhličítým po dobu 22 hodín – detailné zobrazenie



Obrázok 21: SEM snímka lomovej plochy vzorky vyrobenej z materiálu ecoflex[®] prostredníctvom lisovania, sýtenej oxidom uhličítým po dobu 120 hodín



Obrázok 22: SEM snímka lomovej plochy vzorky vyrobenej z materiálu ecoflex[®] prostredníctvom lisovania, sýtenej oxidom uhličítym po dobu 120 hodín – detailné zobrazenie

5.3 Mechanické vlastnosti 3D tlačných prototypov

5.3.1 Skúška rázovej húževnatosti

Namerané energie Charpyho kladiva potrebné pre výpočet rázových húževnatostí vzoriek sú uvedené v Tabuľke 10. Pre výpočet rázovej húževnatosti vzoriek bola použitá rovnica (4). Stratová energia meracieho zariadenia sa stanovila ako priemer z troch meraní bez prítomnosti skúšobného telieska (0,016 J). Rázová húževnatosť pripravených prototypov bola vypočítaná z priemeru rázových húževnatostí jednotlivých meraní.

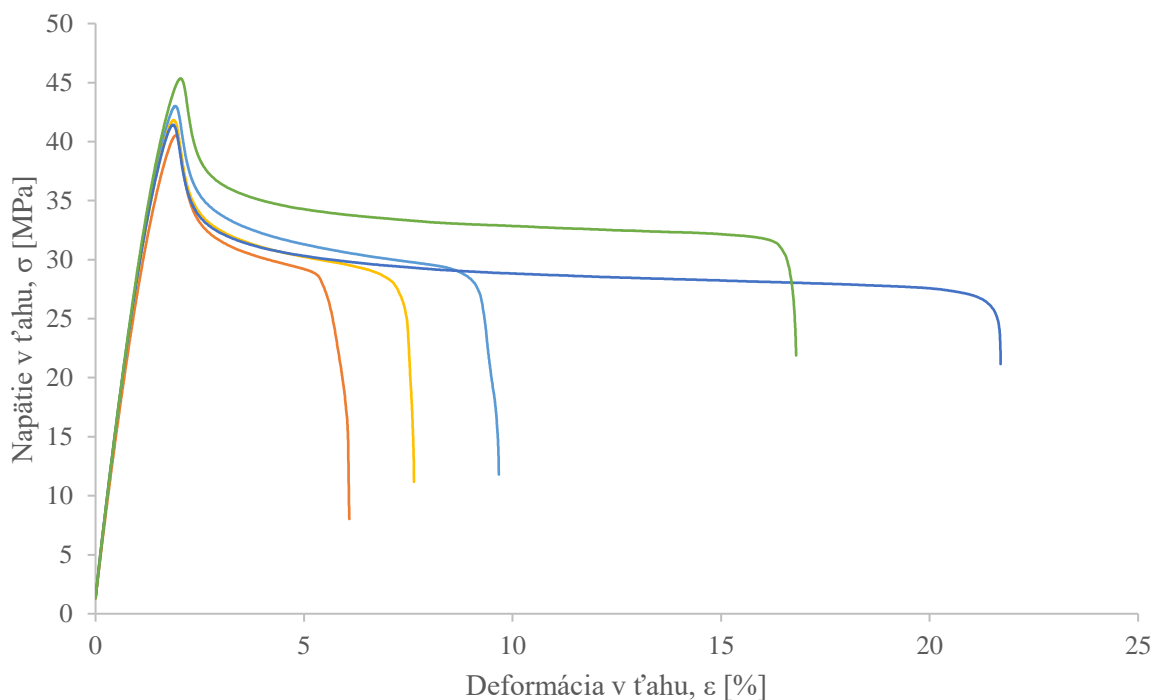
Tabuľka 10: Namerané hodnoty energií Charpyho kladiva a rozmerov 3D tlačných skúšobných teliesok z materiálu NonOilen[®]

Vzorka	Rozmery [mm]	Deformačná energia [J]	Rázová húževnatosť [kJ/m ²]
1	9,92 x 4,01	0,570	13,93
2	9,94 x 4,00	0,608	14,89
3	9,95 x 3,99	0,685	16,85
4	10,18 x 3,97	0,659	15,91
5	9,92 x 3,98	0,595	14,67
6	9,92 x 4,01	0,710	17,45

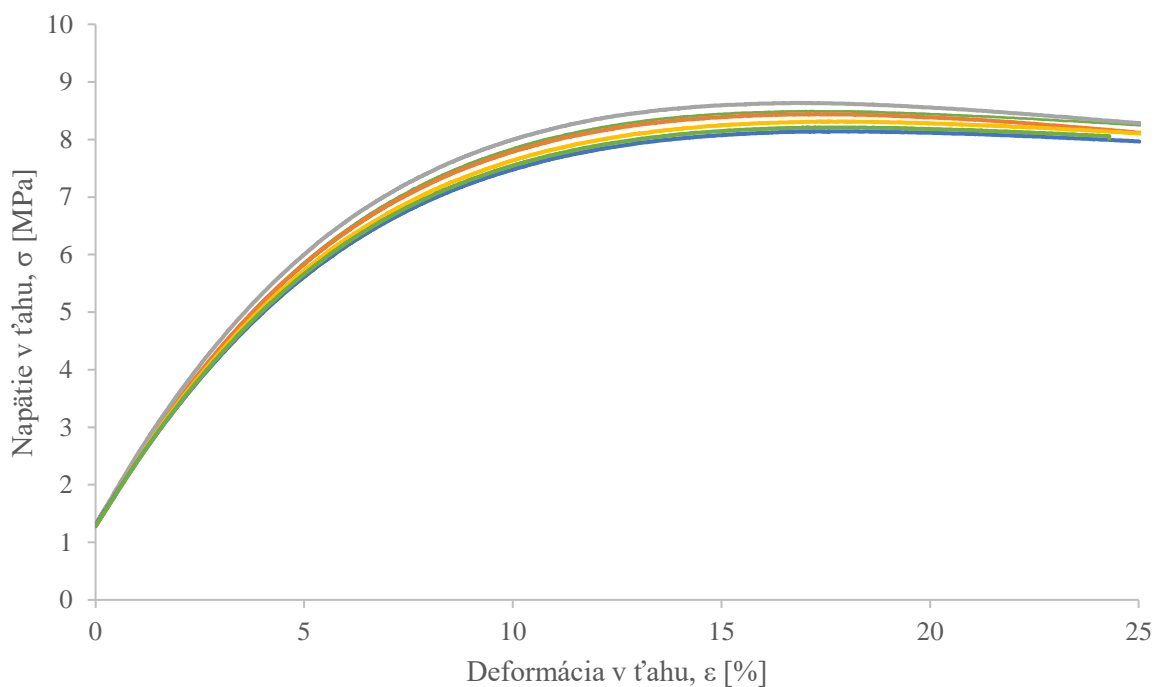
Zistená priemerná rázová húževnatosť pripravených skúšobných telies, vyrobených z materiálu NonOilen® bola $15,62 \pm 1,24 \text{ kJ/m}^2$. V prípade prototypov vyrobených z materiálu ecoflex® nebolo možné prostredníctvom tejto metódy namerať žiadnu platnú vyhodnotiteľnú energiu potrebnú na prerazenie skúšobného telieska. Všetky testované skúšobné telieska totiž boli príliš flexibilné na to, aby boli porušené, a po zásahu Charpiho kladiva došlo k ich ohnutiu, lom však nenastal.

5.3.2 Ťahová skúška

Grafické znázornenie priebehu ťahovej skúšky jednotlivých vzoriek a testovaných materiálov je uvedené na Obrázku 23 a Obrázku 24. V prípade materiálu ecoflex® sa pre lepšie rozlíšenie do ťahových kriviek zahrnula len oblasť blízko medze klzu, keďže na ich úplné pretrhnutie bola potrebná deformácia viac ako 400 %. V priebehu ťahovej skúšky sa skúmali mechanické vlastnosti 3D vytlačených skúšobných teliesok. Konkrétne išlo o modul pružnosti v ťahu (Youngov modul), ďalej napätie a deformáciu na medzi klzu. Priemer a smerodajné odchýlky týchto nameraných veličín zo šiestich posudzovaných skúšobných teliesok pre každý z materiálov sú uvedené v Tabuľke 11. Pevnosť materiálov je definovaná napätím a deformáciou na medzi klzu, keďže ide o silu, pri ktorej podliehajú nevratnej plastickej deformácii.



Obrázok 23: Ťahové krivky 3D vytlačených skúšobných teliesok z materiálu NonOilen®



Obrázok 24: Ťahové krivky 3D vytlačených skúšobných teliesok z materiálu ecoflex®

Všetky ťahové krivky vzoriek vyrobených z materiálu NonOilen® majú podobný priebeh. Z pohľadu veľkosti plastickej deformácie je zaznamenané odlišnosti možné prisúdiť nie úplne rovnakej štruktúre materiálu, ku ktorej pravdepodobne došlo narušením celistvosti 3D tlačových vrstiev v bode medze klzu. Toto je možné predpokladať, z dôvodu, že pred dosiahnutím medze klzu mali krivky takmer totožný priebeh. Z pohľadu výrobnéj technológie je pravdepodobné, že ak by išlo o vstrekované vzorky, priebeh kriviek by bol podobnejší aj za medzou klzu, z dôvodu absencie vrstevnatej štruktúry spôsobenej 3D tlačou.

Podobne ako v predošlom prípade, je medzi krivkami 3D tlačných vzoriek z materiálu ecoflex® pozorovateľná výrazná podobnosť. Ich priebeh je takmer totožný, a to pravdepodobne aj kvôli tomu, že do úvahy je braná len krátka oblasť deformácie za medzou klzu na rozdiel od predošlého prípadu.

Z podobnosti priebehov ťahových kriviek je možné usúdiť, že v prípade 3D tlačou spracovaných prototypov oboch materiálov boli ich skúmané ťahové vlastnosti určené správne a s dostatočnou opakovateľnosťou. Pri materiály NonOilen® je pozorovaný pomerne strmý sklon ťahovej krivky v oblasti elastickej deformácie, charakterizovaný rádovo vyšším modulom pružnosti ako v materiáli ecoflex® (viď. Tabuľka 11). V materiáli NonOilen® tvorí prechod na medzi klzu pomerne ostré a výrazné maximum, naopak pri materiáli ecoflex® ide skôr o oblý vrchol, pomerne ťažko postrehnutelný voľným okom. Napätie potrebné na dosiahnutie medze klzu je v prvom spomínanom materiáli približne 5x vyššie ako v tom druhom (viď. Tabuľka 11). NonOilen® je teda možné považovať za pevnejší materiál, naopak ecoflex® je oproti nemu výrazne pružnejší (viď. hodnota deformácie na medzi klzu v Tabuľke 11). Pri porovnaní nameraných hodnôt ťahových pevností skúmaných materiálov s hodnotami udávanými v ich materiálových listoch sa zistilo, že pri materiáli NonOilen® táto hodnota približne odpovedá, dokonca je o približne 8 % vyššia. Čo sa týka materiálu ecoflex®, nameraná hodnota je oproti tej uvádzanej v jeho materiálovom liste výrazne nižšia. Táto skutočnosť je pravdepodobne zapríčinená tým, že pevnosť v ťahu udaná materiálovým listom

prináleží ťahovej charakteristike filmu s hrúbkou 50 μm . Z pohľadu rázovej húževnatosti vzoriek z dvoch analyzovaných materiálov medzi sebou nie je možné ich navzájom porovnať, keďže prostredníctvom metódy Charpyho kladiva sa táto hodnota pri materiáli ecoflex[®] nedala určiť.

Tabuľka 11: Ťahové vlastnosti testovaných 3D tlačných skúšobných teliesok z materiálov NonOilen[®] a ecoflex[®]

Posudzovaná mech. vlastnosť	NonOilen [®]	ecoflex [®]
Youngov modul [MPa]	2979,36 \pm 92,39	115,21 \pm 3,94
Napätie na medzi klzu [MPa]	42,02 \pm 1,92	8,37 \pm 0,19
Deformácia na medzi klzu [%]	1,93 \pm 0,07	17,48 \pm 0,54

Vykonaná mechanická analýza na 3D tlačných skúšobných telieskach odhalila, že materiál NonOilen[®] je z pohľadu namáhania v ťahu pevnejším, ale aj krehkejším materiálom ako ecoflex[®]. Na druhej strane ecoflex[®] vykazoval výrazne vyššiu flexibilitu a húževnatosť. Na základe študovanej literatúry (viď. kapitola *Rýchle prototypovanie vs. veľkoobjemová výroba*) ale aj praktických skúseností sa dá predpokladať, že vstrekané nosiče semien budú mať odlišné a takmer určite lepšie mechanické vlastnosti. Avšak vzájomný vzťah medzi týmito mechanickými vlastnosťami dvoch skúmaných materiálov, by mal vzhľadom na rovnaký postup prípravy 3D tlačných vzoriek z oboch materiálov ostať prevažne nezmenený. Dá sa teda predpokladať podobný charakter ich správania ako v skúmaných vzorkách. Z ohľadom na zamýšľaný spôsob využitia nosičov semien je možné skonštatovať, že v súčasnom stave sa z pohľadu mechanických vlastností javí ako vhodnejší materiál na ich výrobu NonOilen[®]. Je to tak kvôli jeho pevnosti, ktorá bude rozhodujúcou pre dostatočne hlbokú penetráciu do pôdy. Z pohľadu materiálu ecoflex[®] je na základe výsledkov skúšky rázovej húževnatosti nepravdepodobné, že jeho penetračné vlastnosti pôdy by boli dostatočné.

5.4 Návrh ďalšieho postupu výskumu

Problematika, ktorou sa zaoberá táto diplomová práca je veľmi komplexná a vyžaduje si vykonanie množstva časovo pomerne náročných experimentov. Okrem toho ide o inovatívny a perspektívny projekt, ktorý sa v súčasnosti nachádza len v počiatkovej fáze. Preto je pre jeho úspešné pokračovanie potrebné definovať odporúčania/návrhy, ako by sa dalo postupovať v ďalšom výskume. Jednotlivé body týchto odporúčaní/návrhov sú nasledovné:

- uskutočnenie ďalšieho testu biodegradácie v pôde, ktorý by trval dlhšie ako testovaných 137 dní s väčším počtom vzoriek (napr. 4 od každého materiálu), pre zamedzenie lokálnym nepresnostiam a lepšiu opakovateľnosť
- v spolupráci s lesníckou fakultou Mendelovej univerzity navrhnúť ideálnu náplň nosiča semien (substrát, množstvo vody, hnojivo...) pre optimálne klíčenie a rast konkrétnych druhov semien stromov
- vykonať test klíčenia a rastu stromov v reálnych podmienkach lesa, za použitia 3D tlačných prototypov nosičov s optimalizovanou náplňou
- pre zlepšenie mechanických vlastností najmä pri materiáli ecoflex[®] skúmať použitie rôznych anorganických, alebo aj prírodných plnív, ktoré by mohli zlepšiť nielen mechanické správanie, ale aj zvýšiť rýchlosť biodegradácie

- uskutočniť mechanické testy na vstrekaných skúšobných telieskach, a na základe ich zistených charakteristík potom s použitím balistických výpočtov predpokladať penetračnú schopnosť nosičov do rôznych druhov pôdy
- v spolupráci s Fakultou strojného inžinierstva vytvoriť návrh vstrekovacej formy (3D model) a pomocou simulačného počítačového softvéru (simulácia plnenia tvarovej dutiny taveninou) tento návrh optimalizovať pre čo najlepšiu funkčnosť

6 ZÁVER

Cieľom tejto diplomovej práce bolo nájsť komerčne dostupného bio-polyméru, ktorý by bol vhodný pre konštrukciu mechanicky aktivovaných nosičov semien lesných stromov. Pre nájsť tohto materiálu sa najskôr vykonala komplexná literárna a patentová rešerš, pozostávajúca z popisu skúmaných polymérnych materiálov, ich fyzikálnej, chemickej a biodegradačnej charakterizácie. Ďalej sa zaoberala druhovým zložením drevín v slovenských a českých lesoch, taktiež parametrami ovplyvňujúcimi proces ich klíčenia a rastu. Následne je detailnejšie rozobratá technológia 3D tlače využívaná pre prípravu vzoriek a prototypov. Pozornosť je venovaná aj technológii vstrekovania plastov a konštrukcii vstrekovacej formy, pričom sa zameriava najmä na vstrekovanie bio-plastov a konštrukciu formy použiteľnú pre veľkoobjemovú výrobu výliskov tvarovo identických 3D tlačeným prototypom. Nakoniec bola rozobratá problematika rozdielu medzi pojmami biodegradovateľné a kompostovateľné plasty.

Na základe tohto štúdia odbornej literatúry a dostupných možností sa pristúpilo k výberu dvoch najľubnejších komerčne dostupných bio-plastov, konkrétne NonOilen[®] a ecoflex[®], ktorý bol spracovaný do podoby 3D tlačovej struny. Test biodegradácie týchto materiálov v pôde, uskutočnený podľa normy ČSN EN ISO 17556, bol doplnený ešte analýzou DSC, GPC a TGA. Tento experiment nahradil pôvodne plánované testovanie rozpadu v prirodzenom prostredí lesa kvôli možnosti normalizácie a kontrolovaného priebehu v laboratórnych podmienkach. Biodegradácia v pôde prebiehala po dobu 137 dní, v materiáli NonOilen[®] dosiahla 7,89 %, normalizovaná biodegradácia potom bola 9,43 %, pri materiáli ecoflex[®] dosiahla 5,29 % a normalizovaná biodegradácia bola 6,33 %. Výsledky DSC, GPC a TGA potvrdili výsledky experimentu stanovujúceho biodegradáciu v pôde pri materiáli NonOilen[®] a nevyvrátili ich v prípade materiálu ecoflex[®]. Dá sa teda povedať, že oba testované materiály vykazujú miernu tendenciu degradovať v pôde, takže z pohľadu biodegradovateľnosti materiálu sú vhodné pre konštrukciu nosičov semien lesných stromov. Saturáciou lisovaných vzoriek oxidom uhličitým, ako prípravného procesu pre penenie bolo dosiahnuté maximálne nasýtenie pri vzorke z materiálu NonOilen[®] 10,37 % a v materiáli ecoflex[®] 9,04 %. SEM analýza po ich vypenení ukázala, že saturácia subkritickým CO₂ a teplotou indukované penenie je pre dané materiály neúčinným spôsobom tvorby pórovitej štruktúry. Mechanickými testami bola pomocou analýzy 3D tlačených skúšobných teliesok stanovená rázová húževnatosť (NonOilen[®] 15,62 ± 1,24 kJ/m²), Youngov modul (NonOilen[®] 2979,36 ± 92,39 MPa; ecoflex[®] 115,21 ± 3,94 MPa), napätie na medzi klzu (NonOilen[®] 42,02 ± 1,92 MPa; ecoflex[®] 8,37 ± 0,19 MPa) a deformácia na medzi klzu (NonOilen[®] 1,93 ± 0,07 %; ecoflex[®] 17,48 ± 0,54 %) 3D tlačených prototypov. Pre posúdenie vplyvu geometrie prototypov nosičov semien stromov na rýchlosť ich biodegradácie v reálnom prostredí lesa boli navrhnuté 4 odlišné prototypy, ktoré budú testované v rámci spolupráce s výskumným ústavom Mendelovej univerzity.

Z pohľadu vykonaných testov biodegradácie v pôde, ale najmä testov mechanických vlastností sa v súčasnom stave výskumu javí materiál NonOilen[®] ako vhodnejšia alternatíva pre konštrukciu biodegradovateľných nosičov semien stromov. Je to pre jeho o málo rýchlejšiu a výraznejšiu biodegradáciu, ale hlavne kvôli lepším mechanickým vlastnostiam, ktoré sú pre jeho zamýšľanú aplikáciu podstatné. Avšak pre definitívne posúdenie a výber finálneho materiálu je ešte potrebné pokračovať v ďalšom výskume (viď. kapitola *Návrh ďalšieho postupu výskumu*).

7 ZOZNAM POUŽITÝCH ZDROJOV

- [1] *Handbook of Applied Biopolymer Technology: Synthesis, Degradation and Applications*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, The, 2011. ISBN 978-1-84973-151-5.
- [2] URTUVIA, Viviana, Pamela VILLEGAS, Myriam GONZÁLEZ a Michael SEEGER. Bacterial production of the biodegradable plastics polyhydroxyalkanoates. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2014, **70**(70), 208-213. ISSN 01418130. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijbiomac.2014.06.001
- [3] MEEREBOER, Kjeld W., Manjusri MISRA a Amar K. MOHANTY. Review of recent advances in the biodegradability of polyhydroxyalkanoate (PHA) bioplastics and their composites. *Green Chemistry*. 2020, **22**(17), 5519-5558. ISSN 1463-9262. Dostupné z: doi:10.1039/D0GC01647K
- [4] VOLOVA, T. G. *Polyhydroxyalkanoates--plastic materials of the 21st century: production, properties, applications*. Hauppauge, N.Y.: Nova Science Publishers, c2004. ISBN 15-903-3992-4
- [5] REDDY, C.S.K, R GHAI, RASHMI a V.C KALIA. Polyhydroxyalkanoates: an overview. *Bioresource Technology*. 2003, **87**(2), 137-146. ISSN 09608524. Dostupné z: doi:10.1016/S0960-8524(02)00212-2
- [6] PRAJAPATI, Karan, Radhika NAYAK, Arpit SHUKLA, Paritosh PARMAR, Dweipayan GOSWAMI a Meenu SARAF. Polyhydroxyalkanoates: An Exotic Gleam in the Gloomy Tale of Plastics. *Journal of Polymers and the Environment*. 2021, **29**(7), 2013-2032. ISSN 1566-2543. Dostupné z: doi:10.1007/s10924-020-02025-x
- [7] SURENDRAN, Arthy, Manoj LAKSHMANAN, Jiun Yee CHEE, Azlinah Mohd SULAIMAN, Doan Van THUOC a Kumar SUDESH. Can Polyhydroxyalkanoates Be Produced Efficiently From Waste Plant and Animal Oils? *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. 2020, **8**. ISSN 2296-4185. Dostupné z: doi:10.3389/fbioe.2020.00169
- [8] WINNACKER, Malte. Polyhydroxyalkanoates: Recent Advances in Their Synthesis and Applications. *European Journal of Lipid Science and Technology*. 2019, **121**(11). ISSN 1438-7697. Dostupné z: doi:10.1002/ejlt.201900101
- [9] *Polyhydroxyalkanoates* [online]. New Zealand: AOCS Headquarters [cit. 2022-01-07]. Dostupné z: <https://lipidlibrary.aocs.org/chemistry/physics/microbial-lipid/polyhydroxyalkanoates>
- [10] LI, Zibiao, Jing YANG a Xian Jun LOH. Polyhydroxyalkanoates: opening doors for a sustainable future. *NPG Asia Materials*. 2016, **8**(4), e265-e265. ISSN 1884-4049. Dostupné z: doi:10.1038/am.2016.48
- [11] RAZA, Zulfiqar Ali, Sharjeel ABID a Ibrahim M. BANAT. Polyhydroxyalkanoates: Characteristics, production, recent developments and applications. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2018, **126**(Volume 126), 45-56. ISSN 09648305. Dostupné z: doi:10.1016/j.ibiod.2017.10.001
- [12] JIAN, Jiao, Zeng XIANGBIN a Huang XIANBO. An overview on synthesis, properties and applications of poly(butylene-adipate-co-terephthalate)–PBAT. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*. 2020, **3**(1), 19-26. ISSN 25425048. Dostupné z: doi:10.1016/j.aiepr.2020.01.001

- [13] FERREIRA, Filipe V., Luciana S. CIVIDANES, Rubia F. GOUVEIA a Liliane M.F. LONA. An overview on properties and applications of poly(butylene adipate-co-terephthalate)-PBAT based composites. *POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE*. 2019, **59**(s2), E7-E15. ISSN 00323888. Dostupné z: doi:10.1002/pen.24770
- [14] *Materials for Biomedical Engineering: Biopolymer Fibers*. Chennai, India: Elsevier, 2019. ISBN 9780128168738.
- [15] DENIAL MAHATA, Sangeetha KARTHIKEYAN, Rahul GODSE a Virendra Kumar GUPTA. Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Polyester Synthesis Process and Product Development. *Polymer Science, Series C*. 2021, **63**(1), 102-111. ISSN 1811-2382. Dostupné z: doi:10.1134/S1811238221010045
- [16] LI, Gaobin, Shiv SHANKAR, Jong-Whan RHIM a Bong-Yun OH. Effects of preparation method on properties of poly(butylene adipate-co-terephthalate) films. *Food Science and Biotechnology*. 2015, **24**(5), 1679-1685. ISSN 1226-7708. Dostupné z: doi:10.1007/s10068-015-0218-5
- [17] JIANG, Long, Michael P. WOLCOTT a Jinwen ZHANG. Study of Biodegradable Polylactide/Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blends. *Biomacromolecules*. 2006, **7**(1), 199-207. ISSN 1525-7797. Dostupné z: doi:10.1021/bm050581q
- [18] HERRERA, Ricard, Lourdes FRANCO, Alfonso RODRÍGUEZ-GALÁN a Jordi PUIGGALÍ. Characterization and degradation behavior of poly(butylene adipate-co-terephthalate)s. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2002, **40**(23), 4141-4157. ISSN 0887624X. Dostupné z: doi:10.1002/pola.10501
- [19] *Životné prostredie: revue pre teóriu a starostlivosť o životné prostredie*. 49. Bratislava: Ústav krajinej ekológie SAV, 2015. ISSN 0044-4863.
- [20] *Zpráva o stavu lesa a lesního hospodářství České republiky*. Praha: Ministerstvo zemědělství v nakladatelství Lesnická práce, 2017. ISBN 978-80-7434-389-6.
- [21] ŠEBEŇ, VLADIMÍR, JÁN MERGANIČ a MICHAL BOŠEĽA. DRUHOVÁ BOHATOSŤ VEGETÁCIE LESOV SLOVENSKA ZISTENÁ V RÁMCI NÁRODNEJ INVENTARIZÁCIE A MONITORINGU LESOV SR. *Lesnícky časopis – Forestry Journal*. Národné lesnícke centrum – Lesnícky výskumný ústav Zvolen, 2008, **54**(1), 81-89.
- [22] ŠTEFANČÍK, Igor. POROVNANIE RASTU JEDLE BIELEJ (ABIES ALBA MILL.) V ROVNORODOM A ZMIEŠANÝCH PORASTOCH SMREKA, JEDLE A BUKA. *ZPRÁVY LESNICKÉHO VÝZKUMU*. 2019, **64**(2), 94-101.
- [23] *Lesy v ČR* [online]. MeziStromy.cz, 2016 [cit. 2022-03-12]. Dostupné z: <https://www.mezistromy.cz/lesnik-a-jeho-cinnost/lesy-v-cr/odborny>
- [24] INNOCENTI, Francesco Degli. Biodegradability and Compostability. *Biodegradable Polymers and Plastics*. Boston, MA: Springer US, 2003, 2003, , 33-45. ISBN 978-1-4613-4854-2. Dostupné z: doi:10.1007/978-1-4419-9240-6_2
- [25] PAGGA, U., D. B. BEIMBORN a M. YAMAMOTO. Biodegradability and compostability of polymers—test methods and criteria for evaluation. *Journal of Environmental Polymer Degradation*. 1996, **4**(3), 173-178. ISSN 1064-7564. Dostupné z: doi:10.1007/BF02067451

- [26] PAGGA, Udo. Biodegradability and compostability of polymeric materials in the context of the European packaging regulation. *Polymer Degradation and Stability*. 1998, **59**(1-3), 371-376. ISSN 01413910. Dostupné z: doi:10.1016/S0141-3910(97)00192-4
- [27] *What is the Difference Between Biodegradable, Compostable and OXO Biodegradable?* [online]. Bioplastics NEWS, 2019 [cit. 2021-11-14]. Dostupné z: <https://bioplasticsnews.com/2019/04/13/what-is-the-difference-between-biodegradable-compostable-and-oxo-degradable/>
- [28] *Biodegradable polymer* [online]. Oxford: IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2014 [cit. 2021-12-10]. Dostupné z: <https://goldbook.iupac.org/terms/view/BT07169>
- [29] JAŘUŇ, Ján, Ján PITTNER a Zora SNOPOKOVÁ. VPLYV KLIMATICKÝCH A SVETELNÝCH FAKTOROV NA KLÍČENIE A PREŽÍVANIE SEMENÁČIKOV JEDLE BIELEJ (ABIES ALBA MILL.) A SMREKA OBYČAJNÉHO (PICEA ABIES L. KARST.) VO VÝBERKOVOM LESE. *ZPRÁVY LESNICKÉHO VÝZKUMU*. 2014, **59**(3), 167-174.
- [30] HOUŠKOVÁ, Kateřina, Jan KLEPÁRNÍK a Oldřich MAUER. How to accelerate the germination of Scots pine and Norway spruce seeds?. *Journal of Forest Science*. 2021, **67**(3), 134-142. ISSN 12124834. Dostupné z: doi:10.17221/133/2020-JFS
- [31] LEINONEN, Kari. Effects of storage conditions on dormancy and vigor of *Picea abies* seeds. *New Forests*. 1998, **16**(3), 231-249. ISSN 01694286. Dostupné z: doi:10.1023/A:1006537226920
- [32] BONCALDO, E., G. BRUNO, G. SICOLI, F. TOMMASI a L. MASTROPASQUA. Germinability and fungal occurrence in seeds of *Abies alba* Mill. populations in southern Italy. *Plant Biosystems - An International Journal Dealing with all Aspects of Plant Biology*. 2010, **144**(3), 740-745. ISSN 1126-3504. Dostupné z: doi:10.1080/11263501003755549
- [33] ZHU, Jiaojun, Hongzhang KANG, Hui TAN a Meiling XU. Effects of drought stresses induced by polyethylene glycol on germination of *Pinus sylvestris* var. *mongolica* seeds from natural and plantation forests on sandy land. *Journal of Forest Research*. 2017, **11**(5), 319-328. ISSN 1341-6979. Dostupné z: doi:10.1007/s10310-006-0214-y
- [34] KALINIEWICZ, Z, P MARKOWSKI, A ANDERS, T RAWA, A LISZEWSKI a S FURA. Correlations between the Germination Capacity and Selected Attributes of European Larch Seeds (*Larix Decidua* Mill.). *Technical Sciences / University of Warmia and Mazury in Olsztyn*. 2012, **15**(2), 229-242.
- [35] DAVID, Andrew. Germination Percentage and Germination Speed of European Larch (*Larix decidua* Mill.) Seed After Prolonged Storage. *Northern Journal of Applied Forestry*. 2002, **19**(4), 168-170. ISSN 0742-6348. Dostupné z: doi:10.1093/njaf/19.4.168
- [36] MULLER, Claudine, Elyane LAROPPE a Marc BONNET-MASIMBERT. Further developments in the redrying and storage of prechilled beechnuts (*Fagus sylvatica* L.): effect of seed moisture content and prechilling duration. *Annals of Forest Science*. 1999, **56**(1), 49-57.
- [37] ANISZEWSKA, Monika, Urszula BŁUSZKOWSKA, Witold ZYCHOWICZ a Jacek BRZÓZKO. Impact of mechanical treatment of pedunculate oak (*Quercus robur* L.) seeds

- on germination time and seedling quality. *Journal of Forest Research*. 2020, **25**(6), 420-425. ISSN 1341-6979. Dostupné z: doi:10.1080/13416979.2020.1824630
- [38] SUSZKA, Bolesław. Conditions for the breaking of dormancy and germination of hornbeam (*Carpinus betulus* L.) seeds. *Arboretum Kornickie*. 1968, **13**, 167-190.
- [39] TREMBLAY, M.-F., Y. MAUFFETTE a Y. BERGERON. Germination Responses of Northern Red Maple (*Acer rubrum*) Populations. *Forest Science*. 1996, **42**(2), 154–159.
- [40] WICKRAMASINGHE, Sachini, Truong DO a Phuong TRAN. FDM-Based 3D Printing of Polymer and Associated Composite: A Review on Mechanical Properties, Defects and Treatments. *Polymers*. 2020, **12**(7). ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym12071529
- [41] RAYNA, Thierry a Ludmila STRIUKOVA. From rapid prototyping to home fabrication: How 3D printing is changing business model innovation. *Technological Forecasting and Social Change*. 2016, **102**, 214-224. ISSN 00401625. Dostupné z: doi:10.1016/j.techfore.2015.07.023
- [42] BERMAN, Barry. 3-D printing: The new industrial revolution. *Business Horizons*. 2012, **55**(2), 155-162. ISSN 00076813. Dostupné z: doi:10.1016/j.bushor.2011.11.003
- [43] SHUBHAM, Pritish, Arnab SIKIDAR a Teg CHAND. The Influence of Layer Thickness on Mechanical Properties of the 3D Printed ABS Polymer by Fused Deposition Modeling. *Key Engineering Materials*. 2016, **706**, 63-67. ISSN 1662-9795. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.706.63
- [44] HEIDARI-RARANI, M., M. RAFIEE-AFARANI a A.M. ZAHEDI. Mechanical characterization of FDM 3D printing of continuous carbon fiber reinforced PLA composites. *Composites Part B: Engineering*. 2019, **175**. ISSN 13598368. Dostupné z: doi:10.1016/j.compositesb.2019.107147
- [45] CHEN, Zhongbao a Lih-Sheng TURNG. A review of current developments in process and quality control for injection molding. *Advances in Polymer Technology*. 2005, **24**(3), 165-182. ISSN 0730-6679. Dostupné z: doi:10.1002/adv.20046
- [46] RAJAMANI, Praveen Kannan, Tatyana AGEYEVA a József Gábor KOVÁCS. Personalized Mass Production by Hybridization of Additive Manufacturing and Injection Molding. *Polymers*. 2021, **13**(2). ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym13020309
- [47] *WHY IS INJECTION MOLDING GOOD FOR MASS PRODUCTION?* [online]. Singapore: KORE Industries, 2019 [cit. 2022-04-11]. Dostupné z: <https://www.koreindustries.com/why-is-plastic-injection-molding-good-for-mass-production/>
- [48] TANG, S.H., Y.M. KONG, S.M. SAPUAN, R. SAMIN a S. SULAIMAN. Design and thermal analysis of plastic injection mould. *Journal of Materials Processing Technology*. 2006, **171**(2), 259-267. ISSN 09240136. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmatprotec.2005.06.075
- [49] YING, Wang, Li XIAOCHENG a Zhou FENG. Design of Plastic Injection Mould for Plastic Bracket. *Journal of Physics: Conference Series*. 2020, **1653**(1). ISSN 1742-6588. Dostupné z: doi:10.1088/1742-6596/1653/1/012020

- [50] HARADA, Takashi, Naomichi TANAKA a Takayuki FUJITSUKA. Design of an Arc-Core Moving Mechanism for Injection Molding Using a Link and Cam Mechanism. *International Journal of Automation Technology*. 2021, **15**(3), 366-374. ISSN 1883-8022. Dostupné z: doi:10.20965/ijat.2021.p0366
- [51] FU, M. W., J. Y. H. FUH a A. Y. C. NEE. Core and cavity generation method in injection mould design. *International Journal of Production Research*. 2001, **39**(1), 121-138. ISSN 0020-7543. Dostupné z: doi:10.1080/00207540010002379
- [52] CELIK, Kenan, Manfred HÖRR, Arno ORTH a Ulrich ZEHM. *Production of shaped perforated parts*.
- [53] *The manufacturing & design guide: Manufacturing the mold* [online]. HUBS A PROTOLABS COMPANY [cit. 2022-04-21]. Dostupné z: <https://www.hubs.com/guides/injection-molding/>
- [54] AHN, H.K., M.S. HUDA, M.C. SMITH, W. MULBRY, W.F. SCHMIDT a J.B. REEVES. Biodegradability of injection molded bioplastic pots containing polylactic acid and poultry feather fiber. *Bioresource Technology*. 2011, **102**(7), 4930-4933. ISSN 09608524. Dostupné z: doi:10.1016/j.biortech.2011.01.042
- [55] LEROY, Eric, Isabelle PETIT, Jean Luc AUDIC, Gaël COLOMINES a Rémi DETERRE. Rheological characterization of a thermally unstable bioplastic in injection molding conditions. *Polymer Degradation and Stability*. 2012, **97**(10), 1915-1921. ISSN 01413910. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymdegradstab.2012.03.021
- [56] BUCCI, D.Z., L.B.B. TAVARES a I. SELL. PHB packaging for the storage of food products. *Polymer Testing*. 2005, **24**(5), 564-571. ISSN 01429418. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymertesting.2005.02.008
- [57] BUCCI, D.Z., L.B.B. TAVARES a I. SELL. Biodegradation and physical evaluation of PHB packaging. *Polymer Testing*. 2007, **26**(7), 908-915. ISSN 01429418. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymertesting.2007.06.013
- [58] MENG, Nan, Jianrong ZENG, Fenggang BIAN, Ganji ZHONG, Zhongming LI, Zhaobo SUN a Jiayao WANG. Internal nanostructure and structure-processing relationship of injection molded poly (butylene adipate-co-terephthalate) studied by SAXS-CT. *Polymer*. 2021, **237**. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2021.124359
- [59] ALTAN, Mihrigul. Thermoplastic Foams: Processing, Manufacturing, and Characterization. *Recent Research in Polymerization*. InTech, 2018, 2018-01-17, 117-137. ISBN 978-953-51-3746-7. Dostupné z: doi:10.5772/intechopen.71083
- [60] DING, WeiDan, Takashi KUBOKI, Anson WONG, Chul B. PARK a Mohini SAIN. Rheology, thermal properties, and foaming behavior of high d -content polylactic acid/cellulose nanofiber composites. *RSC Advances*. 2015, **5**(111), 91544-91557. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/C5RA16901A
- [61] SALERNO, Aurelio a Concepción DOMINGO. Polycaprolactone foams prepared by supercritical CO₂ batch foaming of polymer/organic solvent solutions. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2019, **143**, 146-156. ISSN 08968446. Dostupné z: doi:10.1016/j.supflu.2018.08.006

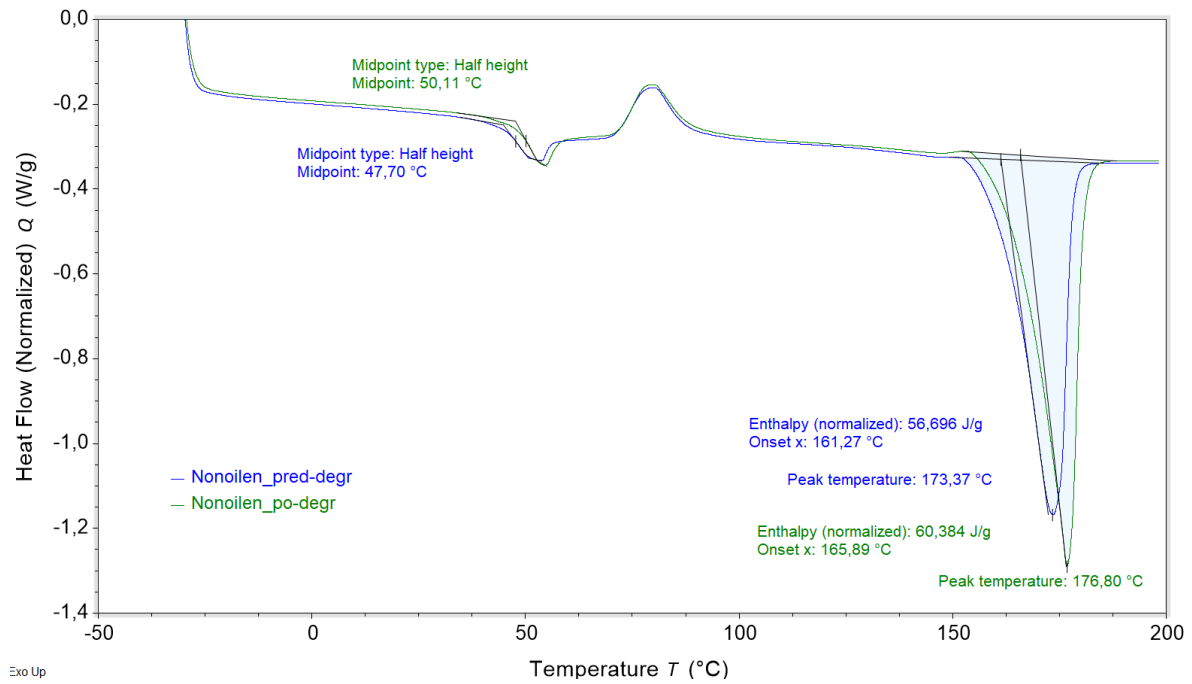
- [62] EN ISO 17556. *Plasty - Stanovení úplné aerobní biodegradability materiálů z plastů v půdě měřením spotřeby kyslíku v respirometru nebo měřením množství uvolněného oxidu uhličitého*. 2019.
- [63] *Datasheet Nonoilen®* [online]. Hulin: Fillamentum Manufacturing Czech [cit. 2022-04-23]. Dostupné z: http://www.fillamentumautomotive.com/wp-content/uploads/2021/01/Technical-Data-Sheet_NonOilen_EN_03082020_FfN.pdf
- [64] *Nonoilen, kompostovatelný materiál* [online]. Nitra: PANARA, 2021 [cit. 2022-04-23]. Dostupné z: <https://www.nonoilen.com/sk/nonoilen/>
- [65] *Ecoflex® F Blend C1200* [online]. Ludwigshafen: BASF SE, 2013 [cit. 2022-04-23]. Dostupné z: https://documents.basf.com/c32f5c099d8e29ac42869b975517bdbdda6e62f4/ecoflex_F_Blend_C1200.pdf?response-content-disposition=inline
- [66] *Oxid uhličitý* [online]. Praha: SIAD Czech, 2020 [cit. 2022-04-28]. Dostupné z: <https://www.siad.com/cs/oxid-uhlicity>
- [67] YOON, Jin-San, In-Joo CHIN, Mal-Nam KIM a Chulhee KIM. Degradation of Microbial Polyesters: A Theoretical Prediction of Molecular Weight and Polydispersity. *Macromolecules*. 1996, **29**(9), 3303-3307. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/ma950314k

8 ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK

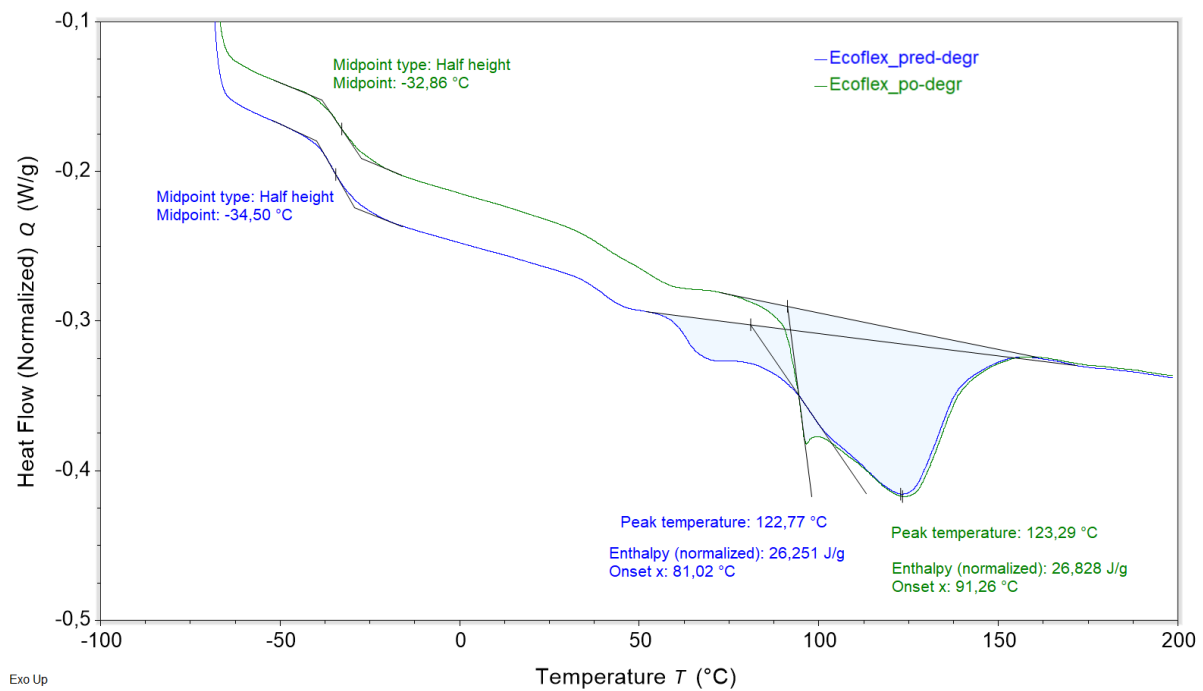
Polyhydroxyalkanoáty	PHA
Poly(3-hydroxybutyrát)	P3HB
Hydroxyalkanoát	HA
Short-chain-length PHA	scl-PHA
Medium-chain-length PHA	mcl-PHA
Long-chain-length PHA	lcl-PHA
Teplota topenia (melting temperature)	T_m
Teplota skelného prechodu (glass transition temperature)	T_g
Polypropylén	PP
Priemerná hmotnostná molekulová hmotnosť	M_w
Kyselina polymliečna (polylactic acid)	PLA
Ataktický poly(3-hydroxybutyrát)	a-P3HB
Polykaprolaktón	PCL
Polyetyléntereftalát	PET
Polybutylén tereftalát	PBT
Adipová kyselina (adipic acid)	AA
Tereftalová kyselina (terephthalic acid)	TA
American Society for Testing and Materials	ASTM
International Union of Pure and Applied Chemistry	IUPAC
International Organization for Standardization	ISO
Stereolithography	SLA
Selective laser sintering	SLS
Laminated object manufacturing	LOM
Solvent cast direct writing	SC-DW
Fused deposition modelling	FDM
Akrylonitrilbutadiénstyrén	ABS
Polyamid	PA
Akrylonitril styrén akrylát	ASA
Polyetylén tereftalát glykol	PETG
Polykarbonát	PC
Polyéteréterketón	PEEK
Polyéterketónketón	PEKK
Polyéterimid	PEI
Termoplastický elastomér	TPE
Computer aided design	CAD
Index toku taveniny (melt flow rate)	MFR
Diferenčná skenovacia kalorimetria	DSC
Gélová permeačná chromatografia	GPC
Termogravimetrická analýza	TGA
Skenovacia elektrónová mikroskopia	SEM

9 PRÍLOHY

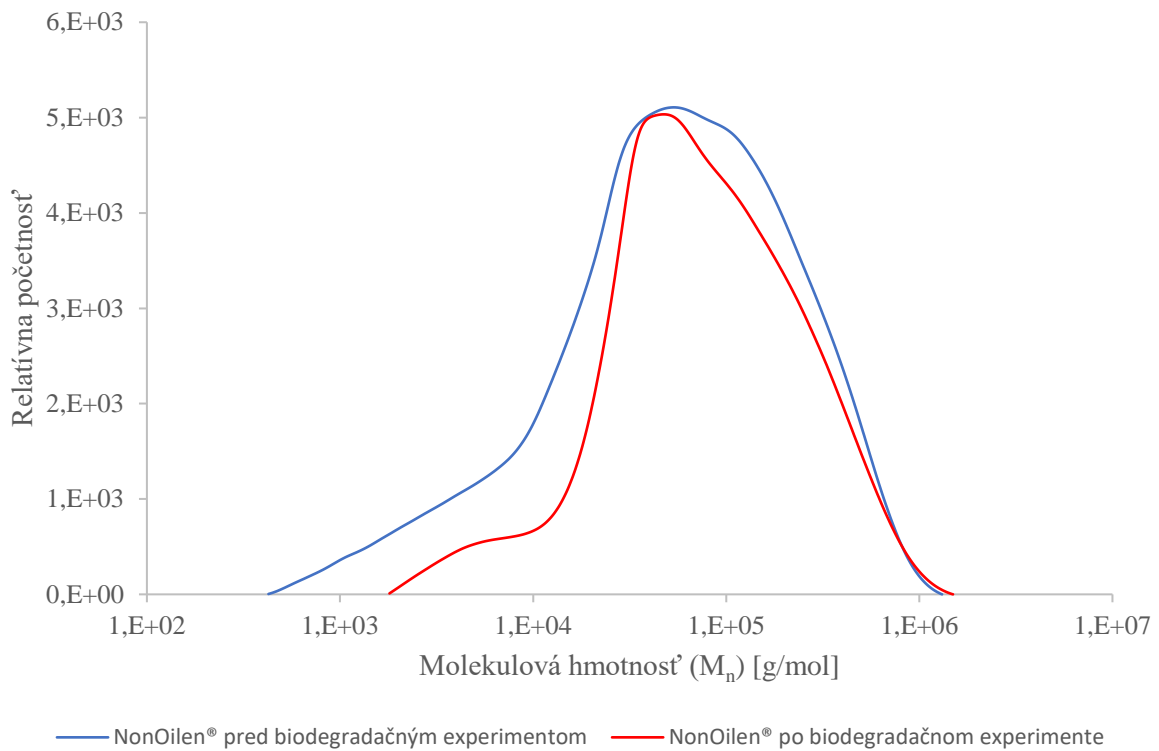
Príloha 1: DSC krivky 1. ohrevu materiálu NonOilen® pred a po uskutočnení skúšky biodegradácie v pôde



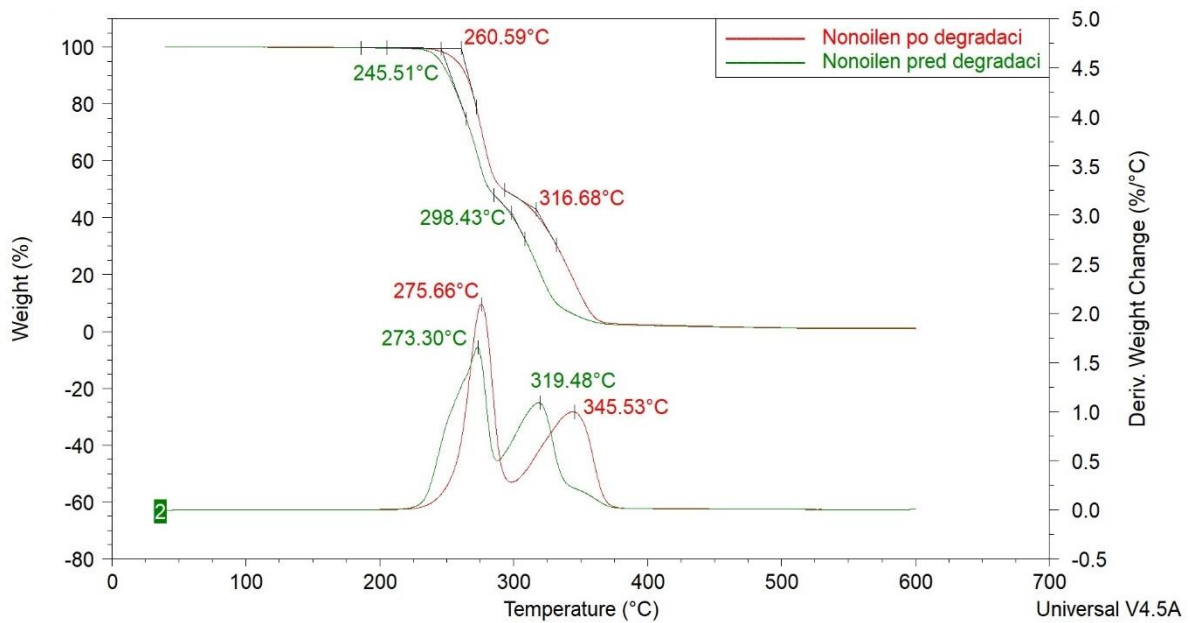
Príloha 2: DSC krivky 1. ohrevu materiálu ecoflex® pred a po uskutočnení skúšky biodegradácie v pôde



Príloha 3: GPC krivky materiálu NonOilen® pred a po uskutočnení skúšky biodegradácie v pôde



Príloha 4: TGA krivky materiálu NonOilen® pred a po uskutočnení skúšky biodegradácie v pôde



Priloha 5: TGA krivky materiálu ecoflex® pred a po uskutočnení skúšky biodegradácie v pôde

