

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

KYSELINA POLYMLÉČNÁ – MATERIÁL PRO BIODEGRADOVA- TELNÉ ODĚVNÍ A TECHNICKÉ TEXTILIE

**JIŘÍ BROŽEK^a, VÁCLAVA BENEŠOVÁ^a,
LENKA MALINOVÁ^a, RADKA KALOUSKOVÁ^a,
KAREL ŠANDA^b a ZDEŇKA LEDROVÁ^b**

^a Ústav polymerů, Vysoká škola chemicko-technologická
v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6,

^b SINTEX a.s., Moravská 1078, 560 02 Česká Třebová
jiri.brozek@vscht.cz

Došlo 10.3.14, přijato 25.4.14.

Klíčová slova: polymléčná kyselina, bioplast, tkanina,
kompostování, biodegradace

Úvod

Kyselina mléčná, přirozeně se vyskytující monomer, se vytváří v buňkách živočichů a mikroorganismů jako výsledek metabolismu glukos a je nejrozšířenější organickou kyselinou na zeměkouli. Zdrojem pro výrobu vysokomolekulárního polymeru poly(L-mléčné kyseliny) (PLA), systematicky poly[oxy(1-methyl-2-oxo-1,2-ethandiy)]_n, je kyselina L-mléčná [(S)-kyselina mléčná] získávaná fermentací polysacharidů. Ekonomická dostupnost monomeru a i technologicky zvládnutý proces polymerace rozhodně přispívají k atraktivitě polymeru, který se začíná postupně uplatňovat v řadě zajímavých oblastí.

PLA se zařazuje mezi bioplasty, tj. polymery pocházející z biomasy nebo vyrobené z monomerů získávaných z biomasy. Označení bioplast je zavádějící, neboť se obecně předpokládá, že polymer je šetrný k životnímu prostředí.

Kopolymery na bázi kyseliny mléčné (resp. L-laktidu) a kyseliny glykolové byly uvedeny na trh v roce 1974 ve formě vstřebatelných šicích materiálů (Polyglactine 910, Vicryl fy Ethicon). Tyto kopolymery se dále využívají při výrobě spojek pro přechodné spojení tkání a v systémech pro kontrolované uvolňování léčiv (implantáty, mikrosféry)^{1–3}.

Hmotnostně-průměrná molární hmotnost (M_w) PLA připravené polykondenzací L-mléčné kyseliny nepřevyšuje hodnotu cca 14 000 g mol⁻¹ a její praktické uplatnění je omezené. Využití její misitelnosti s poly((R)-3-hydroxybutyrátem) je jednou z možností, jak zlepšit zpracovatelnost tohoto polyesteru produkovaného některými kmeny

bakterií⁴. Při polykondenzaci za vhodných podmínek (čistota monomeru, azeotropická dehydratace např. difenyl-etherem v kombinaci s molekulárními sítí či P₂O₅) či využití „prodlužovačů řetězce“ (např. reakce diisokyanátů s koncovými skupinami nízkomolekulárního polyesteru) lze připravit PLA s M_w až 320 000 g mol⁻¹ (cit.¹). Vysokomolekulární PLA se připravuje i polymerací s otevřením kruhu (ROP) cyklického dimery (diesteru) odvozeného od kyseliny L-mléčné, tj. L-laktidu [(3S-*cis*)-3,6-dimethyl-1,4-dioxan-2,5-dionu]. K iniciaci polymerace se využívají především karboxyláty či alkoxydy cínu a hliníku. L-Laktid se snadno získává depolymerací PLA či v nezanedbatelném množství vzniká při polykondenzaci kyseliny L-mléčné.

Teplota tání se pohybuje v rozmezí 160–180 °C, teplota skelného přechodu 55–65 °C a obsah krystalické fáze dosahuje hodnoty až 60 % v závislosti na způsobu výroby polymeru i zpracování. U výrobků z PLA (folií) se cení jejich transparentnost i dobré bariérové vlastnosti¹. Začínáme se s nimi běžně setkávat v podobě kelímků na nápoje či obalů na potraviny se symbolem recyklace č. 7 a písmenným kódem PLA. Pro tvorbu předmětů technologií 3D tisku se vedle terpolymeru akrylonitril-butadienstyren (ABS) prosazuje i PLA.

Zajímavým materiálem je stereokomplex obsahující oba enantiomery poly(L-mléčnou kyselinu) a poly(D-mléčnou kyselinu) (PDLA), označovaný sc-PLA (cit.⁵). Stereokomplex se připravuje ze zředěných roztoků směsi vysokomolekulárních PLA a PDLA pomalým odpařováním rozpouštědla. Další možností je příprava sc-PLA míšením složek v tavenině či polymeračními postupy. Vytvoření sc-PLA se projeví v markantním zvýšení teploty tání oproti PLA na 230 °C. Jiný typ krystalické struktury se odráží i ve vlastnostech sc-PLA. Oproti PLA dochází u sc-PLA k zlepšení řady mechanických i termických vlastností, které jsou srovnatelné s inženýrským plastem – poly(butylentereftalátem) (PBT).

V oblasti aplikací PLA jako textilního materiálu jsou zvlášť ceněné termické vlastnosti – limitní kyslíkové číslo LOI = 26 % (polyethylentereftalát (PET) má LOI 22 %), při hoření se uvolňuje méně kouře než v případě PET (63 m² kg⁻¹ oproti 394 m² kg⁻¹) a spalné teplo 19 MJ kg⁻¹ je srovnatelné s bavlnou – 17 MJ kg⁻¹ (PET: 25–30 MJ kg⁻¹), cit.^{6,7}. Nespornou výhodou PLA je její plná odbouratelnost v biologicky aktivním prostředí.

Tato práce je zaměřena na využití PLA jako textilního materiálu, tj. zpracování PLA stříže na příze a tkaniny na zpracovatelských zařízeních shodných s těmi pro výrobu přízí a tkanin ze standardních textilních vláken bavlnářského charakteru. Byl sledován vliv fixace či barvení tkánin na jejich stabilitu při jejich údržbě (cykly prání) a degradaci v modelových prostředích (abiotická hydrolyza). Pozornost je věnována i rozložitelnosti textilií v biologicky aktivních prostředích. Rozsah degradace byl posuzován na základě změn mechanických vlastností, optických para-

metrů, molární hmotnosti, termických a fyzikálně-mechanických vlastností oproti referenčním materiálům.

Experimentální část

Materiál a jeho příprava

PLA stříž 1,4 dtex/38 mm byla získána od firmy Hai-ning Xin Neng Fibers & Non-Wovens Ltd. (Čína). Příze byly připraveny na lince pro výrobu kompaktních přízí bavlnářského typu firmy RIETER (posukovaný pramen – RIETER RSB D-35, přást – RIETER F15, příze – dopřá-dací prstencový stroj K 44). Tkanina byla vyrobena na jehlovém tkacím stroji SOMET ALPHA 190 vybave-ném listovým strojem Stäubli 2670.

Předúprava tkaniny se skládala z praní (60 °C) a ter-mofixace (sušení 100 °C, fixace 30 s při 130 °C). Barvení tkaniny bylo provedeno dispersním barvivem Itosperse Blue RAP (syťost vybarvení 2 %, doba barvení 40 min při teplotě 110 °C).

Modelové testy údržby a degradace tkanin

PLA tkaniny byly vystaveny opakovaným pracím cyklům ve standardním detergentu 3–4 g dm⁻³ dle cit.⁸. Jeden cyklus představuje ohřev, praní 15 min při 60 °C a pH 10,2 a čtyřikrát máchání.

Modelová abiotická hydrolýza vzorků tkanin byla prováděna v pufru při 60 °C. Do zábrusových zkumavek byl navážen 1 g PLA tkaniny a přidáno 70 cm³ pufru (Sørensen-Walburn, uváděná hodnota pH 10,4/50 °C). Pufr byl v týdenních intervalech vyměňován. Vzorek byl převe-den na fritu porozity S3 a při laboratorní teplotě změřeno pH filtrátu. Nakonec byl vzorek na fritě promyt destilova-nou vodou a sušen do konstantní hmotnosti. Hmotnostní úbytky byly vyhodnoceny porovnáním hmotnosti suchého vzorku před testem a po testu.

Pro testy degradace v prostředí kompostu byly aršíky tkanin (10 × 16 cm) zataveny do polyesterové síťoviny. Vzorky byly uloženy v průmyslové kompostárně Agro Jesenice v kompostu o složení koňský hnůj, rostlinné zbytky trávy, kal z čističek odpadních vod č. 190 805 (září – prosinec 2013 a září 2013 – březen 2014) či v Klas Za-hoří v kompostu tvořeném hnojem z chovu skotu (září – prosinec 2013).

Test kompostovatelnosti byl proveden dle cit.⁹. Test probíhal při teplotě 58 °C po dobu 91 dní.

Charakterizace

Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) byla pro-vedena na PLA stříži v režimu: 1. ohřev z 25 °C do 190 °C rychlostí ohřevu 10 °C min⁻¹, 5 min izotermně při 190 °C, prudké zchlazení vzorku ponořením kapsle do kapalného dusí-ku, 2. ohřev z 0 °C do 190 °C rychlostí ohřevu 10 °C min⁻¹ (průtok dusíku 50 cm³ min⁻¹), TA Instruments/Q100.

Plošná hmotnost tkaniny byla stanovena dle normy¹⁰, pevnost osnovy a útku dle normy¹¹.

Viskozimetrická měření byla prováděna v roztoku chloroformu při 30 °C (Ubbelohdeho viskozimetr, systém VistecTM). Rozsah degradace byl hodnocen z hodnot redu-kovaných viskozit roztoků PLA v chloroformu (30 °C, koncentrace 5,3·10⁻³ g cm⁻³).

Molární hmotnosti byly stanoveny rozměrově vylučo-vací chromatografií (SEC) pomocí chromatografického systému Waters Breeze s RI detektorem, pracujícím při vlnové délce 880 nm. Dělení probíhalo na dvou kolonách Polymer Laboratories Mixed C (7,8 mm × 300 mm) při 35 °C v chloroformu při průtoku 0,8 cm³ min⁻¹. Koncentra-ce roztoků polymerů byla přibližně 3 mg cm⁻³. Molární hmotnosti byly vyhodnoceny kalibrací na polystyrenové standardy a jsou uváděny jako zdánlivé početně-průměrné či hmotnostně-průměrné molární hmotnosti.

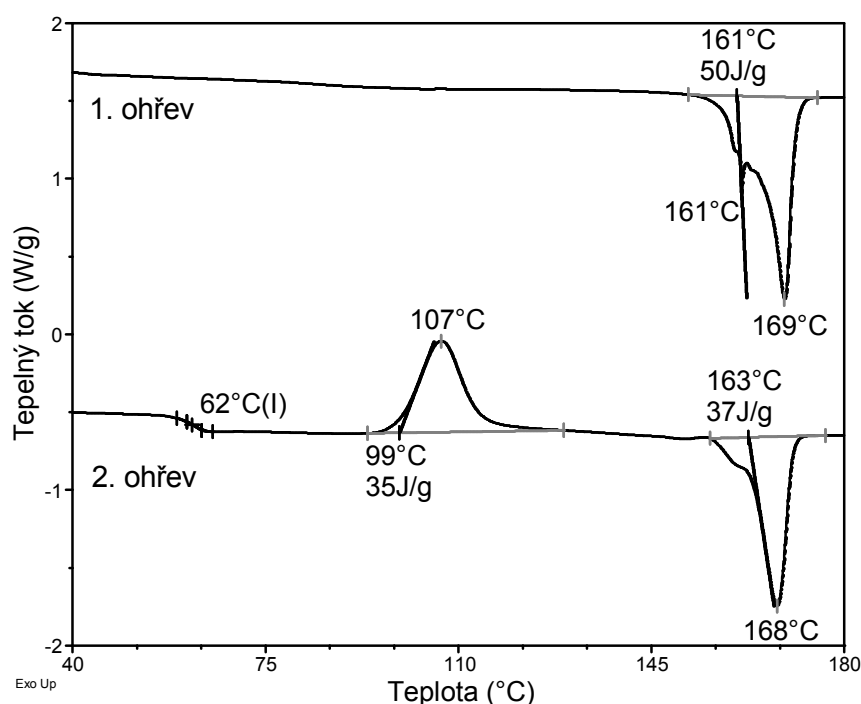
K vyhodnocení změny barvy předupravené barvené i nebarvené textilie byl použit spektrofotometr ColorQuest XE s tzv. kulovou geometrií. K vyhodnocení byla použita data celé remisní křivky v rozsahu 400–700 nm, měření v režimu RSIN. Měření bylo provedeno v barevném pro-storu CIE L*a*b* 1976, který umožňuje popsat barevné rozdíly mezi dvěma vzorky. Souřadnice L* odpovídá jasu, parametry a* (osa +červeno/–zelená), b* (osa +žluto/–modrá) vyjadřují barevný tón. K hodnocení změny vzhle-du nebarvené tkaniny byl použit i index bělosti WI, resp. index žlutosti YI (podle cit.¹²).

Výsledky a diskuse

V této práci jsme se zaměřili na posouzení odolnosti PLA v předupravených i následně obarvených tkaninách vystavených pracím cyklům, testům rozložitelnosti v simulovaných podmínkách (abiotická hydrolýza) a v biologicky aktivním prostředí.

Příprava a charakterizace textilního materiálu

Základem tkanin byla PLA stříž, která byla charakte-rizována optickou rotací $[\alpha]_{DD} = -148,1^\circ$ (25 °C; $c = 0,02$ g cm⁻³ v chloroformu). V literatuře je uváděná hodnota $[\alpha]_{DD} = -150^\circ$ pro obsah 98,5 % L-formy¹³. Z těchto výsledků vyplývá, že použitá stříž PLA obsahuje vysoký obsah L-formy. Termické chování PLA bylo hod-noceno diferenciální snímací kalorimetrií (DSC), viz obr. 1. Při 1. ohřevu vzorku nebyla patrná změna tepelné kapacity vzorku, příslušející teplotě skelného přechodu (T_g). Na záznamu je patrný hlavní endotherm tání s maximem 169 °C a entalpií tání krystalické fáze 50 J g⁻¹. Po prudkém zchlazení vzorku pod T_g se potlačila jeho krystalizace a při měření 2. ohřevu bylo možno spolehlivě odečíst $T_g = 62$ °C. Dále následuje exotherm studené krys-talizace vzorku při 107 °C s entalpií krystalizace 35 J g⁻¹ a endotherm tání s maximem 168 °C a entalpií tání 37 J g⁻¹. Rozdíl v entalpiích tání při 1. a 2. ohřevu je spojen s nerovnováznou krystalizací polymeru.



Obr. 1. DSC záznam PLA stříže v různých režimech měření

Tkaniny vystavené pracím cyklům

Vlivem pracích cyklů, tj. mechanického namáhání v kombinaci s působením okolního vodního prostředí o různé teplotě a pH (1 prací cyklus je spojen s působením detergentu při 60 °C po dobu 15 min a pH 10,2), dochází k pozvolnému poklesu pevnosti (σ) předupravené nebarvené i předupravené barvené tkaniny (tab. I). To souvisí s poklesem molární hmotnosti (viz dále) a také se snižováním plošné hmotnosti tkanin (A) vlivem oddělování vláken. Z praktického pohledu vydrží tkaniny až 100 stan-

dardních pracích cyklů. U všech vzorků lze pozorovat pozvolný pokles redukovaných viskozit roztoků (η_{red}), indikující pokles molární hmotnosti, jak u barvených tak nebarvených tkanin. Početně-průměrné molární hmotnosti (M_n) vyhodnocené ze SEC u předupravených a nebarvených tkanin kolísají. U barvených tkanin lze pozorovat pokles po 20 pracích cyklech a hodnoty pak oscilují kolem 50 kg mol⁻¹. I hodnota disperzity (D), tj. poměr hmotnostně a početně průměrné molární hmotnosti, se pohybuje kolem hodnoty 2, tj. hodnoty výchozích materiálů. Zde je patrný pozitivní vliv předúpravy tkanin na jejich odolnost

Tabulka I

Vlastnosti PLA tkanin vystavených pracím cyklům

Počet cyklů praní	Předupravená tkanina					Předupravená barvená tkanina				
	A [g m ⁻²]	σ [N]	η_{red} [cm ³ g ⁻¹]	M_n [kg mol ⁻¹]	D	A [g m ⁻²]	σ [N]	η_{red} [cm ³ g ⁻¹]	M_n [kg mol ⁻¹]	D
0	223	794	126	54,1	2,06	225	770	108	56,2	1,86
20	229	756	122	52,7	2,08	224	732	107	49,6	2,05
40	222	708	123	57,1	1,96	221	729	108	46,8	2,00
80	213	658	117	58,2	2,01	206	675	104	50,2	1,94
100	202	623	116	62,0	1,84	–	575	102	48,5	2,01

A – plošná hmotnost; σ – pevnost osnovy; η_{red} – redukovaná viskozita roztoků PLA v chloroformu; M_n – početně-průměrná molární hmotnost; D – disperzita

Tabulka II
Optické parametry PLA tkanin podrobených pracím cyklům

Tkanina	Počet cyklů praní	L^*	a^*	b^*	ΔE^*	YI	WI
Předupravená tkanina	0	92,9	−1,4	−0,2	0,0	−1,5	83,5
	20	92,9	−1,3	−0,2	0,1	−1,6	83,8
	40	92,8	−1,3	−0,3	0,2	−1,7	84,1
	60	92,9	−1,3	−0,4	0,2	−1,8	84,3
	80	92,8	−1,3	−0,3	0,2	−1,8	83,9
	100	92,7	−1,3	−0,3	0,2	−1,7	83,5
	120	92,7	−1,3	−0,3	0,2	−1,8	83,9
Předupravená barvená tkanina	0	44,8	10,5	−33,9	0,0	–	–
	20	45,6	11,1	−34,5	1,2	–	–
	40	46,1	11,0	−34,3	1,4	–	–
	80	47,0	11,7	−34,4	2,6	–	–
	100	46,4	11,9	−34,9	2,3	–	–

L^* – CIE 1976 psychometrická světlost (jas vzorku), přechod černá (0) – bílá (100); a^* – parametr vyjadřující přechod na ose zelená (−) – červená (+); b^* – parametr vyjadřující přechod barvy na ose modrá (−) – žlutá (+); ΔE^* – barevná diference; YI , WI index žlutosti, bělosti

vůči pracím cyklům. U neupravených tkanin docházelo po 60 pracích cyklech ke skokovému poklesu molární hmotnosti až o 50 % oproti výchozí tkanině a i k poklesu mechanických vlastností či plošné hmotnosti tkaniny¹⁴.

Řada nečistot v textilních absorbuje světlo krátkých vlnových délek, což vede k degradaci produktu vlivem světla, chemických procesů atd. Výsledkem je ztráta bělosti (resp. nástup žloutnutí) textile. Barevná změna samozřejmě provází i degradaci textilií v průběhu praní, resp. hydrolyzy a je nepochybně zřetelnější v případě barveného materiálu. Proto byla u barvených a nebarvených tkanin vyhodnocena změna optických parametrů v závislosti na počtu cyklů praní.

K hodnocení změny vzhledu tkanin byly použity parametry jasu (L^*), barevného tónu (a^* , b^*) a u nebarvené tkaniny navíc index bělosti (WI), resp. index žlutosti (YI). Z praktického hlediska je důležitý matematický popis barevné odchylky mezi standardem a vzorkem v barevném prostoru. Hodnota ΔE^* určuje nejkratší vzdálenost mezi souřadnicemi standardu a vzorku v uvedeném barevném prostoru. Odchylka ΔE^* menší než 0,5 je lidským okem nepostřehnutelná, do 1,5 je stěží postřehnutelná a od 3,0 patrná.

Z tab. II je zřejmé, že praní nebarvené i barvené upravené tkaniny nevede k ztrátě původní barvy. Hodnoty optických parametrů L^* a WI nebarvené tkaniny jsou i po 120 pracích cyklech konstantní, tomu odpovídá i minimální změna barevné difference. V případě barvené tkaniny dochází po 100 cyklech praní k mírnému nárůstu L^* a parametru a^* (zčervenání). Tato skutečnost se odrazila v navýšení barevné difference ($\Delta E^* = 2,3$), nicméně ani tyto změny nejsou lidským okem patrné.

Degradace tkanin v modelovém prostředí

K posouzení rychlosti degradace se využívají i zrychlené modelové testy. V našem případě byly vzorky tkanin vystaveny působení prostředí obdobného jako v pracích cyklech, tj. pufru o pH 10,4 při teplotě 60 °C viz exp. část, a výsledky jsou shrnuty v tab. III. Při testu byl pufr v týdenních intervalech měněn za čerstvý, čímž bylo zaručeno, že abiotická hydrolyza probíhala při konstantním pH prostředí. Bazické prostředí způsobuje rychlou degradaci vzorků projevující se poklesem hmotnosti vzorku (Δy_w). U barvených tkanin je pokles daleko vyšší než u nebarvených. V případě předupravené tkaniny dochází již ve 4. týdnů abiotické hydrolyzy k desintegraci vláken, v 5. týdnů byl získán pouze prášek a v dalších týdnech došlo k úplnému rozkladu vzorku. U barvené tkaniny uvedená posloupnost nastává o týden dříve. O rychlé hydrolyze polymerních molekul svědčí jednak strmý pokles hodnot η_{red} roztoků polymerů a pokles molárních hmotností stanovených SEC. Zvyšování hodnot D souvisí s nízkými hodnotami molárních hmotností a nastavením základní linie pro integraci píků.

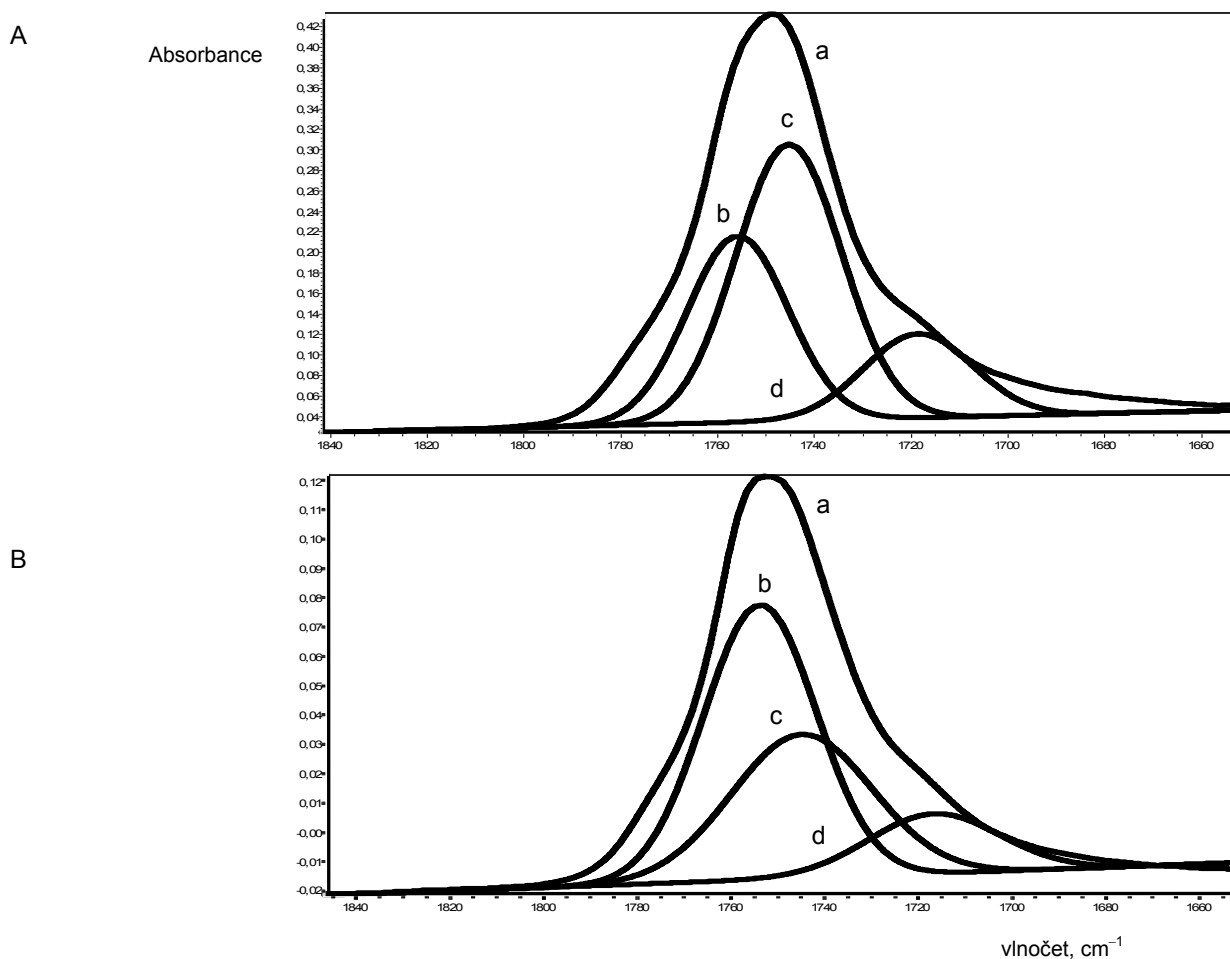
V počátečním stádiu degradace dochází i k náhodnému štěpení esterových vazeb v amorfních oblastech pro vodu přístupných. Mechanismus degradace řetězců PLA závisí na pH prostředí^{15,16}. V kyselém prostředí dochází ke štěpení esterové vazby v blízkosti koncové hydroxyskupiny a k odštěpování kyseliny mléčné. V neutrálním či bazickém prostředí degradace vzniká „backbiting“ mechanismem dimer (L-laktid), který se hydrolyzuje na lineární dimer a dále až na kyselinu mléčnou. Zvyšující se koncentrace produktů degradace rozpustných

Tabulka III

Výsledky abiotické hydrolýzy vzorků PLA tkanin

Doba hydrolýzy [týden]	Předupravená tkanina					Předupravená barvená tkanina				
	pH	Δy_w [%]	η_{red} [cm ³ g ⁻¹]	M_n [kg mol ⁻¹]	$\bar{D}$	pH	Δy_w [%]	η_{red} [cm ³ g ⁻¹]	M_n [kg mol ⁻¹]	$\bar{D}$
1	9,8	9,4	98	44,0	1,96	9,7	11,8	87	48,9	1,90
2	9,8	17,8	79	38,4	2,26	9,6	24,3	58	29,8	2,17
3	9,7	28,0	55	25,5	2,27	9,4	43,9	43	14,5	2,65
4	9,5	47,1	41	7,7	4,2	8,7	82,6	26	3,2	5,2
5	9,5	90,8	–	2,7	6,7	8,7	98,1	–	–	–
6	10,8	98,6	–	–	–	9,8	98,3	–	–	–
7	–	99,4	–	–	–	–	97,6	–	–	–

pH – hodnota vyměňovaného pufru; Δy_w – úbytek hmotnosti; η_{red} – redukovaná viskozita roztoků PLA v chloroformu; M_n – početně-průměrná molární hmotnost; $\bar{D}$ – disperzita



Obr. 2. FTIR spektrum výchozí PLA tkaniny (nahore) a tkaniny po 3 týdnech abiotické hydrolýzy (dole); po separaci pásu charakterizují vibraci karbonylových skupin, rozsah 1650 až 1850 cm⁻¹; A) a – C=O pás (původní tkanina), b – 1756 cm⁻¹, c – 1745 cm⁻¹, d – 1719 cm⁻¹, B) a – C=O pás (tkanina po 3 týdnech abiot. hydrolýzy), b – 1754 cm⁻¹, c – 1745 cm⁻¹, d – 1717 cm⁻¹

ve vodě, tj. kyseliny mléčné či jejich oligomerů, způsobuje pokles pH prostředí, viz tab. III. Největší poklesy pH u vyměňovaných roztoků byly zaznamenány během 3. až 5. týdne hydrolýzy, kdy také docházelo k největším úbytkům vzorků. S poklesem molární hmotnosti se zvyšuje podíl hydroxylových skupin ve vzorku polymeru a materiál se stává hydrofilnějším. Tím je usnadněn přístup vody a urychlena degradace polymerních řetězců.

Rozsah změn v chemické struktuře PLA v důsledku degradace, tj. vlivem pracích cyklů a abiotické hydrolýzy, jsme sledovali FTIR spektroskopií, která odráží změny v povrchové struktuře vláken vlivem degradace (obr. 2). Valenční vibrace C=O skupin, náležící esterovým skupinám v řetězci a terminálním karboxylovým skupinám, přispívají k absorpci pásu 1700 až 1800 cm⁻¹. Záznamy se zásadně nemění v průběhu pracích cyklů. Abychom mohli postřehnout změny ve struktuře vlivem degradace, byl pomocí produktové Gaussovy funkce karboxylový pás separován. V intervalu 1850–1650 cm⁻¹ se nacházejí dva intenzivní pásy odpovídající valenční vibraci C=O koncových karboxylových skupiny (1756 cm⁻¹) a esterových skupin (1745 cm⁻¹). Dimerní forma karboxylových skupin

je charakterizována pásem s maximem při cca 1718 cm⁻¹. Z porovnání charakteristických pásů u původní tkaniny a degradované tkaniny po abiotické hydrolýze je evidentní, že vlivem degradace se snižuje podíl esterových C=O skupin a zvyšuje se podíl C=O skupin obsažených v karboxylových skupinách na koncích řetězců.

Degradace tkanin v biologicky aktivním prostředí

Test rozložitelnosti PLA tkanin byl proveden v modelových podmínkách dle normy, viz exp. část. Po ukončení pokusu nebyly na síti o velikosti ok 2 mm zachyceny zbytky tkaniny, tzn., že PLA tkanina je kompostovatelná.

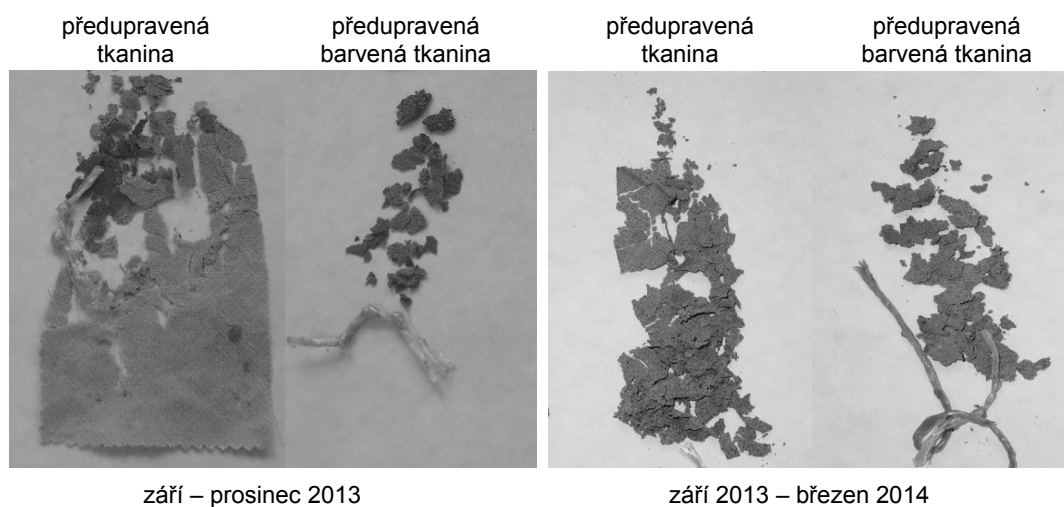
U materiálů vyrobených z biodegradovatelných polymerů se při likvidaci předpokládá jejich uložení na skládkách komunálního odpadu. Kvalifikovanějším přístupem bude jejich uložení v průmyslových kompostárnách, kde se zpracovává biologický odpad či v kompostech z chovu hospodářských zvířat. O rychlosti degradace rozhoduje teplota prostředí, která souvisí s tzv. maturací kompostu v závislosti na jeho složení. V kompostárně Agro Jesenice

Tabulka IV

Změny redukovaných viskozit roztoků PLA tkanin a molárních hmotností po kompostovacích testech v kompostárně Agro Jesenice

Doba kompostování	Předupravená tkanina			Předupravená barvená tkanina		
	η_{red} [cm ³ g ⁻¹]	M_n [kg mol ⁻¹]	$\bar{D}$	η_{red} [cm ³ g ⁻¹]	M_n [kg mol ⁻¹]	$\bar{D}$
září - prosinec 2013	46	9	2,5	29	4	2,9
září 2013 - březen 2014	22	3	1,7	23	4	1,6

η_{red} – redukovaná viskozita roztoků PLA v chloroformu; M_n – početně-průměrná molární hmotnost; $\bar{D}$ – disperzita



Obr. 3. PLA tkaniny po degradaci v kompostárně Agro Jesenice

se předupravená barvená PLA tkanina po třech měsících rozpadla na malé kousky, vzorek předupravené nebarvené tkaniny se zachoval ve větších částech a tkanina ztratila mechanickou pevnost. V zimním období došlo k další degradaci, ale ne k úplné dezintegraci (obr. 3). Degradace vzorků je spojena s významným poklesem molární hmotnosti a redukováné viskozity, jak dokládá tab. IV. I v zimní periodě kompostování, kdy teplota prostředí rapidně poklesne, poklesne molární hmotnost. Rozsah degradace v období září – prosinec v kompostárně Argo Jesenice byl srovnatelný s výsledky abiotické hydrolýzy po 4 týdnech (viz tab. III). V kompostu v Klas Zahorí se vzorky totálně rozpadly a v síťce nebyly nalezeny žádné zbytky.

Závěr

V práci byly posouzeny možnosti využití PLA v textilních aplikacích. Předupravené tkaniny (ne)barvené spolehlivě vydrží 100 standardních pracích cyklů bez ovlivnění mechanických vlastností a optických parametrů tkanin. Při modelových experimentech, tj. abiotické hydrolýze při pH 10,2 a teplotě 60 °C, je degradace doprovázena rychlým rozpadem struktury tkanin, poklesem hmotnosti vzorku i molární hmotností. PLA tkaniny jsou kompostovatelné, tj. vyhovují požadavkům normy ČSN EN 13432 jako obaly vhodné ke kompostování. Rovněž i v reálných podmínkách kompostování dochází k jejich rozkladu v závislosti na složení kompostu. Výsledky studia degradace PLA tkanin v různých prostředích ukazují na široké aplikační možnosti tohoto zajímavého bioplastu.

Tato práce byla financována s podporou TA ČR (TA01010641/Biodegradovatelné oděvní a technické textilie). Autoři příspěvku děkují Ing. Janu Mernovi, Ph.D. za provedení SEC, Evě Vlčkové za dokonalá viskozimetrická měření a Ing. Magdaleně Vaverkové, Ph.D. a Ing. Daně Adamcové, Ph.D. za realizaci kompostovacího testu.

LITERATURA

1. Auras R., Lim L.-T., Selke S. E. M., Tsuji H. (ed.): *Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*. J. Wiley, New Jersey 2010.
2. Jagur-Grodzinski J.: *Polym. Advan. Technol.* 17, 395 (2006).
3. Šnejdrová E., Dittrich M.: *Chem. Listy* 105, 27 (2011).
4. Malinová L., Brožek J.: *J. Therm. Anal. Calorim.* 103, 653 (2011).
5. Ikada Y., Jamshidi K., Tsuji H., Hyon S. H.: *Macromolecules* 20, 904 (1987).
6. Farrington D. W., Lunt J., Davies S., Blackburn R. S., v knize: *Biodegradable and sustainable fibres* (Blackburn R. S., ed.), kap. 6, Woodhead Publishers, Cambridge 2005.
7. Gruber P., O'Brien M., v knize: *Biopolymers Vol. 4: Polyesters III Applications and Commercial Products* (Steinbuechel A., Doi Y., ed.), kap. 8, Wiley-VCH, Weinheim 2002.
8. EN ISO 6330/A1: *Textiles. Domestic washing and drying procedures for textile testing* (2009).
9. ČSN EN 14806: *Obaly – Předběžné hodnocení rozpadu obalových materiálů v modelových podmínkách kompostování v laboratorním měřítku* (2006).
10. ČSN EN 12127: *Textilie – Plošné textilie – Zjišťování plošné hmotnosti pomocí malých vzorků* (1998).
11. ČSN EN ISO 13934-1: *Textilie – Tahové vlastnosti plošných textilií - Část 1: Zjišťování maximální síly a tažnosti při maximální síle pomocí metody Strip* (1999).
12. ASTM E313-96: *Standard Practice for Calculating Yellowness and Whiteness Indices from Instrumentally Measured Color Coordinates* (1996).
13. Tonelli A. E., Flory P. J.: *Macromolecules* 2, 225 (1969).
14. Brožek J., Benešová V., Malinová L., Kalousková R., Šanda K., Ledrová Z.: *Polym. Advan. Technol.* 25, 934 (2014).
15. de Jong S. J., Arias E. R., Rijkers D. T. S., van Nostrum C. F., Kettenes-van den Bosch J. J., Hennink W. E.: *Polymer* 42, 2795 (2001).
16. Yuan X., Mak A. F. T., Yao K.: *Polym. Degrad. Stab.* 79, 45 (2003).

J. Brožek^a, V. Benešová^a, L. Malinová^a, R. Kalousková^a, K. Šanda^b, and Z. Ledrová^b
^{(^a Department of Polymers, University of Chemistry and Technology, Prague, ^b SINTEX, Česká Třebová): Poly-lactic Acid – Material for Biodegradable Apparel and Industrial Textiles}

This study is focused on the use of poly(L-lactic acid) in textile applications. Planar fixed white and color fabrics made of staple were exposed to standard washing cycles imitating the maintenance of textile materials. The effect of temperature and pH of the washing bath on the degradation rate of poly(L-lactic acid) was monitored by the abiotic hydrolysis test. The properties of the fabrics after carrying out the tests were evaluated from the changes of areal weight and strength. The changes of the structure of polymer chains were assessed by the change of molar masses and reduced viscosities of polymer solutions and by IR spectroscopy. The fabrics made from poly(L-lactic acid) meet the requirements for packaging suitable for composting and biodegradation.