

Vliv aditiv na mechanické vlastnosti PLA

Bc. Anna Zíková

Diplomová práce
2024



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

Akademický rok: 2023/2024

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: Bc. Anna Zíková
Osobní číslo: T22357
Studijní program: N0722A130001 Inženýrství polymerů
Forma studia: Prezenční
Téma práce: Vliv aditiv na mechanické vlastnosti PLA

Zásady pro vypracování

V posledních letech je trend nahrazovat syntetické polymery biopolymery. Pozornost k těmto materiálům upírá zejména průmysl obalový, elektronický, automobilový a medicínský. Jedním z nejrozšířenějších biopolymerů je polylaktid (PLA). Přestože PLA nabízí řadu výhod jako je vysoká pevnost a vysoký modul, výborné optické vlastnosti, odolnost vůči vlhkosti a biokompatibilitu, tak se jedná o poměrně křehký materiál. Dalšími nevýhodami jsou pak v souvislosti se zmíněnou křehkostí špatná rázová odolnost a nízká tažnost. V rámci této studie se student bude zabývat vlivem aditiv na vlastnosti vzniklých systémů se zaměřením na mechanické vlastnosti. Zlepšení zmíněných vlastností pak úzce souvisí s rozšířením aplikačního potenciálu PLA.

V rámci DP student připraví sadu vzorků s vhodnými aditivami, provede testování připravených vzorků a to zejména z pohledu mechanických vlastností. V poslední fázi diplomové práce pak provede analýzu získaných výsledků.

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

Seznam doporučené literatury:

1. Sin, Lee Tin Tueen, Bee Soo. *Polylactic Acid – A Practical Guide for the Processing, Manufacturing, and Applications of PLA (2nd Edition)*. Elsevier (2019), London, UK, ISBN: 978-0-12-814472-5.
2. Malayarom, Pongsakorn, Somboonphong, Nilobol, Pattamaprom, Cattaleeya. Simultaneous improvement of impact strength and thermal resistance of PLA/PDLA stereocomplex with core-shell rubber blends, *International Journal of Analysis and Characterization* Vol 26 (3) (2021), p. 277-289, DOI10.1080/1023666X.2021.1887625.
3. Allothman, Othman Y., Awad, Sameer, Siakeng, Ramengmawii, Khalaf, Eman M., Fouad, Hassan, El-salam, Nasser Abd M., Ahmed, Faraz, Jawaid, M. Fabrication and characterization of polylactic acid/natural fiber extruded composites, *Polymer Engineering and Science* Vol. 63 (4), 2023, p. 1234-1245, DOI10.1002/pen.26278.
4. Bin Park, Seung, Lee, Young Jun, Ku, Kang Hee, Kim, Bumjoon J. Triallyl isocyanurate-assisted grafting of maleic anhydride to poly(lactic acid): Efficient compatibilizers for poly(lactic acid)/talc composites with enhanced mechanical properties, *Journal of Applied Polymer Science* Vol 139 (2), 2022, Article Number 51488, DOI10.1002/app.51488.

Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Alena Kalendová, Ph.D.**
Ústav inženýrství polymerů

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

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

L.S.

Ing. Jana Navrátilová, Ph.D. v.r.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 4. března 2024

PROHLÁŠENÍ AUTORKY DIPLOMOVÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

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

Prohlašuji,

- že jsem na diplomové práci pracovala samostatně a použitou literaturu jsem citovala. V případě publikace výsledků budu uvedena jako spoluautorka.
- že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně dne:

Jméno a příjmení studentky:

.....
podpis studentky

ABSTRAKT

Kyselina polylactická (PLA) je biodegradabilní polymer vyráběný z obnovitelných zdrojů, jako je kukuřičný škrob nebo cukrová třtina. Přestože má PLA potenciál nahradit tradiční plasty a je biologicky odbouratelný, trpí nedostatky v mechanických vlastnostech, což omezuje jeho použití. Cílem této diplomové práce bylo zkoumat možnosti zlepšení mechanických vlastností PLA pomocí aditiv. Pozornost byla také věnována tepelnému chování a studiu mezimolekulárních interakcí. Jako aditiva byly použity přírodní oleje, a to sojový a řepkový olej. Dále byl testován přírůstek nanokompozitních plniv POSS a Na⁺. V rámci testování byly provedeny testy mechanických vlastností – tahová zkouška, rázová zkouška a zkoušky tvrdosti. Pozornost byla také věnována tepelnému přechodům v připravených materiálech. V rámci provedené studie se u některých materiálů projevil pozitivní účinek studovaných aditiv na mechanické vlastnosti.

Klíčová slova: PLA, aditiva, mechanické vlastnosti, sojový olej, řepkový olej, POSS, Na⁺, L101

ABSTRACT

Poly(lactic acid) (PLA) is a biodegradable polymer produced from renewable sources such as corn starch or sugarcane. Although PLA has the potential to replace traditional plastics and is biodegradable, it suffers from deficiencies in mechanical properties, which limits its application. The aim of this master's thesis was to explore possibilities for improving the mechanical properties of PLA through the use of additives. Attention was also paid to thermal behavior and the study of intermolecular interactions. Natural oils, namely soybean and canola oil, were used as additives. Addition of nanocomposite fillers POSS and Na⁺ was also tested. Mechanical properties tests - tensile test, impact test and hardness tests were carried out. Attention was also paid to thermal transitions in the prepared mixtures. In the study carried out, some materials showed a positive effect of the studied additives on the mechanical properties.

Keywords: PLA, Soybean oil, Canola oil, POSS, Na⁺, L101, Additives, Mechanical Properties

Ráda bych tímto poděkovala své rodině za neuvěřitelnou podporu během mého studia. Mé největší díky patří paní doc. Ing. Aleně Kalendové, Ph.D. za cenné rady a trpělivost, při tvorbě této diplomové práce.

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

OBSAH

ÚVOD.....	9
I TEORETICKÁ ČÁST	10
1 BIOPOLYMERY	11
1.1 TERMINOLOGIE	11
1.1.1 Biologicky odbouratelné polymery vyrobené z obnovitelných surovin	12
1.1.2 Biologicky neodbouratelné polymery vyrobené z obnovitelných surovin.....	12
1.1.3 Biologicky odbouratelné polymery vyrobené z fosilních paliv	13
2 KYSELINA POLYMLÉČNÁ	14
2.1 SYNTÉZA MONOMERU – KYSELINA MLÉČNÁ.....	14
2.2 SYNTÉZA LAKTIDOVÉHO MONOMERU.....	14
2.2.1 Dvoustupňový proces.....	15
2.2.2 Syntéza v plynné fázi	16
2.2.3 Jednostupňový proces	16
2.3 VÝROBA PLA.....	16
2.4 PŘÍMÁ POLYKONDENZACE.....	17
2.5 SYNTÉZA OTEVÍRÁNÍM KRUHU	17
2.6 VLASTNOSTI PLA	19
3 ADITIVA.....	22
3.1 PLNIVA.....	22
3.1.1 Klasifikace plniv dle původu	23
3.1.2 Klasifikace plniv dle složení	23
3.1.3 Klasifikace plniv dle tvaru	23
3.1.4 Klasifikace plniv dle rozměru	24
3.2 ZMĚKČOVADLA	24
3.2.1 Tradiční změkčovadla	24
3.2.2 Změkčovadla na bázi rostlinných olejů.....	25
3.3 MODIFIKÁTORY HOUŽEVNATOSTI	26
3.3.1 Akrylátové modifikátory.....	26
3.3.2 Elastomery.....	26
4 SOUČASNÝ VÝZKUM A VÝVOJ	28
4.2 VÝROBA A CHARAKTERIZACE EXTRUDOVANÝCH KOMPOZITŮ KYSELINY POLYMLÉČNÉ/PŘÍRODNÍCH VLÁKEN S POUŽITÍM POLYETHYLEN GLYKOLU	29
4.3 ZLEPŠOVÁNÍ MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ SMĚSÍ PLA/ŠKROB POMOCÍ PŘEDSMĚSI OBSAHUJÍCÍCH AKTIVNÍ SLOŽKY NA BÁZI ROSTLINNÉHO OLEJE	31
4.4 SOUČASNÉ ZLEPŠENÍ RÁZOVÉ HOUŽEVNATOSTI A TEPELNÉ ODOLNOSTI STEREOKOMPLEXU PLA/PDLA S PRYŽOVÝMI SMĚSMI CORE-SHELL	34

4.5	TRIALLYL ISOKYANURÁTEM PODPOROVANÉ ROUBOVÁNÍ MALEINANHYDRIDU NA POLY(KYSELINU MLÉČNOU): ÚČINNÉ KOMPATIBILIZÁTORY PRO KOMPOZITY POLY(KYSELINA MLÉČNÁ)/MASTEK SE ZLEPŠENÝMI MECHANICKÝMI VLASTNOSTMI	37
II	PRAKTICKÁ ČÁST	39
5	CÍL PRÁCE	40
6	POUŽITÉ MATERIÁLY	41
6.1	PLA 2003D.....	41
6.3	ŘEPKOVÝ OLEJ	42
6.4	POSS	42
6.5	CLOISITE Na ⁺	42
6.6	LUPEROX® 101	43
7	PŘÍPRAVA SMĚSÍ.....	44
8	PŘÍPRAVA VZORKŮ.....	45
9	METODY CHARAKTERIZACE SMĚSÍ.....	46
9.1	TAHOVÁ ZKOUŠKA	46
9.2	RÁZOVÁ HOUŽEVNATOST	46
9.3	TVRDOST.....	47
9.4	DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE.....	47
9.5	INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE	47
III	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	48
10	TAHOVÁ ZKOUŠKA	49
11	RÁZOVÁ HOUŽEVNATOST	62
12	TVRDOST.....	67
13	DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE	71
13.1	CHLAZENÍ	71
13.2	DRUHÝ OHŘEV	75
14	INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE	80
	ZÁVĚR	84
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	86
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	93
	SEZNAM OBRÁZKŮ	95
	SEZNAM TABULEK.....	97

ÚVOD

Od počátku 70. let minulého století se biodegradabilní polymery staly předmětem zájmu vědců při hledání alternativ k tradičním plastům. S narůstajícím povědomím o důležitosti udržitelnosti životního prostředí a s přijímáním nových zákonů a politik se stále více společností obrací k výrobě ekologicky šetrných produktů [1].

Nejoblíbenějšími a biologicky odbouratelnými polymery jsou alifatické polyestery, jako je kyselina polymléčná (PLA), která lze vyrobit z kyseliny mléčné získané z obnovitelných zdrojů. Je to jeden z nejčastěji používaných biodegradabilních polymerů, zejména při balení potravin a biomedicínských aplikacích. Nicméně existují určité nedostatky, které limitují jeho použití. Mezi ně patří špatné mechanické vlastnosti, jako je nízká pevnost v tahu, nízký modul, křehkost a omezené prodloužení při přetržení. Za účelem zlepšení těchto vlastností byly vyvinuty různé strategie včetně míšení s jinými polymery, přidávání změkčovadel do polymerních systémů nebo použití různých typů plniv, aby se vyrovnaly nedostatkům a konkurovaly cenově dostupným a flexibilním komoditním polymerům [2].

Změkčovadla jsou široce využívány k vylepšení schopnosti zpracování, flexibility a tahových vlastností PLA. Tradiční změkčovadla, jako jsou ftaláty, jsou však často považována za problematická kvůli svým negativním dopadům na zdraví a životní prostředí. V této souvislosti se stále více zkoumají alternativní změkčovadla založená na přírodních surovinách, jako jsou rostlinné oleje [3].

Rostlinné oleje, ze sóji, palmy nebo slunečnice, mají potenciál sloužit jako účinná změkčovadla pro PLA. Tyto oleje jsou obnovitelné, biodegradovatelné a často dostupné za relativně nízkou cenu [4].

Předložená diplomová práce se zabývá zkoumáním mechanických vlastností směsí kyseliny polymléčné (PLA) s přídavkem sójového a řepkového oleje. Kromě toho byla zkoumána také možnost využití plniv POSS (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes) a Cloisite Na⁺ k modifikaci těchto směsí. Hlavním cílem práce bylo analyzovat mechanické vlastnosti těchto směsí. Práce se zaměřuje na studium tahových vlastností, rázové houževnatosti a tvrdosti. V rámci výzkumu byla dále provedena analýza tepelného chování pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie a infračervená spektroskopie pro zjištění možných chemických změn materiálů.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 BIOPOLYMERY

Termoplastické polymery patří mezi nejběžněji používané typy plastů díky své vysoké flexibilitě, tvarovatelnosti a širokému spektru aplikací. Tyto materiály poskytují značné výhody v průmyslových odvětvích, jako jsou obalový průmysl, automobilový průmysl a stavebnictví, díky svým vlastnostem a schopnosti snadno se zpracovávat a recyklovat. Některé z nich nabízí také možnost recyklace. Nicméně, s rostoucím povědomím o environmentálních dopadech tradičních plastů, se stále více upírá pozornost k alternativám, které by mohly přinést ekologicky šetrnější řešení [5, 6].

Jednou z těchto alternativ jsou biopolymery, látky, které mohou, ale nemusí být vyrobeny z obnovitelných zdrojů, a které mohou, ale nemusí být biologicky rozložitelné. Definice termínů jako je *biopolymer*, *rozložitelný*, *biologicky odbouratelný*, *přírodního původu (bio-based)* a *kompostovatelný* zatím nejsou zcela ustálené a nemají jednoznačný význam [7].

1.1 Terminologie

Pojem *rozložitelný* se používá pro označení polymerních materiálů, které se rozkládají různými procesy, včetně fyzikálního rozpadu, chemické degradace a biodegradace pomocí biologických mechanismů. V důsledku této definice může být polymer označen jako rozložitelný, ale ne nutně biologicky odbouratelný [7].

Biologicky odbouratelný (nebo také biodegradabilní) se zaměřuje na schopnost polymeru rozkládat se vlivem působení mikroorganismů, jako jsou plísně, houby a bakterie. Podle dříve platné normy ASTM D5488-94de1 se za biologicky odbouratelné polymery považují ty, které jsou schopny rozkladu na oxid uhličitý, anorganické sloučeniny, metan, vodu nebo biomasu, a to převážně pomocí enzymatického působení mikroorganismů. Tento rozklad je měřitelný standardními testy, probíhá v daném časovém intervalu a v souladu s dostupnými podmínkami likvidace. V dnešní době probíhá hodnocení biologické odbouratelnosti plastů podle metod a kritérií stanovených Mezinárodní organizací pro normalizaci (ISO). Polymery jsou ověřovány a certifikovány podle právně závazných mezinárodních norem [7, 8].

Přírodního původu (bio-based) je pojem soustředující se na původ surovin a používá se pro polymery, které jsou získávány z obnovitelných zdrojů. Suroviny jsou považovány za obnovitelné, pokud se přirozeně obnovují rychlostí, která je buď srovnatelná nebo vyšší

než rychlost, jakou jsou spotřebovány. Nicméně, fakt, že je polymer z přírodních obnovitelných surovin, neznamená automaticky, že je udržitelný a biodegradovatelný. To záleží na různých faktorech, včetně původu materiálu, procesu výroby a způsobu nakládání s materiálem po skončení jeho životnosti [7, 8].

Podle normy ASTM D6002 je *kompostovatelný* polymer takový, který se může biologicky rozložit na kompostovacím místě. Během tohoto procesu by mělo dojít k tomu, že plast nebude vizuálně rozlišitelný a bude se rozkládat na oxid uhličitý, vodu, anorganické sloučeniny a biomasu rychlostí, která je srovnatelná se známými kompostovatelnými materiály (celulóza) a nebude zanechávat žádné toxické zbytky [7].

Existují dvě odlišná kritéria, která definují biopolymer: původ surovin a schopnost polymeru se biologicky odbourávat. Z tohoto pohledu lze biopolymery dělit do 3 kategorií:

- Biologicky odbouratelné polymery vyrobené z obnovitelných surovin
- Biologicky neodbouratelné polymery vyrobené z obnovitelných surovin
- Biologicky odbouratelné polymery vyrobené z fosilních paliv [9]

1.1.1 Biologicky odbouratelné polymery vyrobené z obnovitelných surovin

Tyto polymery mohou vznikat buď pomocí biologických systémů (jako jsou mikroorganismy, rostliny a živočichové), nebo mohou být syntetizovány chemicky z přírodních surovin (například kukuřice, cukr, škrob apod.). Mezi biologicky odbouratelné biopolymery patří:

- Polymery získané syntézou z obnovitelných zdrojů – kyselina polyléčná (PLA)
- Biopolymery vytvořené mikroorganismy – polyhydroxyalkanoáty (PHA)
- Přírodně se vyskytující biopolymery – škrob nebo bílkoviny [7, 9]

1.1.2 Biologicky neodbouratelné polymery vyrobené z obnovitelných surovin

Mezi tyto biologicky nerozložitelné polymery se řadí:

- Syntetické polymery z obnovitelných zdrojů – specifické polyamidy z ricinového oleje (PA 11), specifické polyestery na bázi bio-propandiolu, bio-polypropylen (bio-PP), bio-polyethylen (bio-LDPE, bio-HDPE), bio-polyvinyl chlorid (bio-PVC) aj.
- Přírodně se vyskytující biopolymery – přírodní kaučuk nebo jantar [7]

1.1.3 Biologicky odbouratelné polymery vyrobené z fosilních paliv

Tyto syntetické alifatické polyestery jsou vytvořené z fosilních paliv a disponují certifikací pro kompostovatelnost a biologický rozklad. Mezi ně spadají polykaprolakton (PCL) a polybutylen sukcinát (PBS). Mezi ně rovněž spadají určité alifaticko-aromatické kopolyestery, které částečně pocházejí z fosilních paliv, avšak jsou schopny rozkladu pomocí mikroorganismů [7].

Tabulka 1 Příklady polymerních materiálů podle původu a rozložitelnosti [7]

	Biodegradabilní	Nebiodegradabilní
Bio-based	CA, CAB, CAP, CN, P3HB, PHBHV, PLA, škrob, chitosan	PE, PP, PVC, PA 11, PA 12, PET, PTT
Částečně bio-based	PBS, PBAT, PLA směsi, škrobové směsi	PBT, PET, PTT, PVC, SBR, ABS, PU, epoxidová pryskyřice
Z fosilních paliv	PBS, PBSA, PBSL, PCL, PGA, PTMAT, PVOH	PE, PP, PS, PVC, ABS, PBT, PET, PA 6, PA 6.6, PU, epoxidová pryskyřice, syntetický kaučuk

2 KYSELINA POLYMLÉČNÁ

Na trhu existuje široká škála biopolymerů, avšak kyselina polymléčná (PLA) mezi nimi zaujímá speciální místo. Je jedním z komerčně nejpoužívanějších a nejúspěšnějších bioplastů, a to díky dobré zpracovatelnosti a mechanickým vlastnostem. PLA je termoplastický alifatický polyester s lineární strukturou. V porovnání s ostatními biologicky odbouratelnými produkty, se vyznačuje vynikající odolností, mechanickou pevností a průhledností, což ho činí jedním z nejlepších materiálů v této oblasti [10].

2.1 Syntéza monomeru – kyselina mléčná

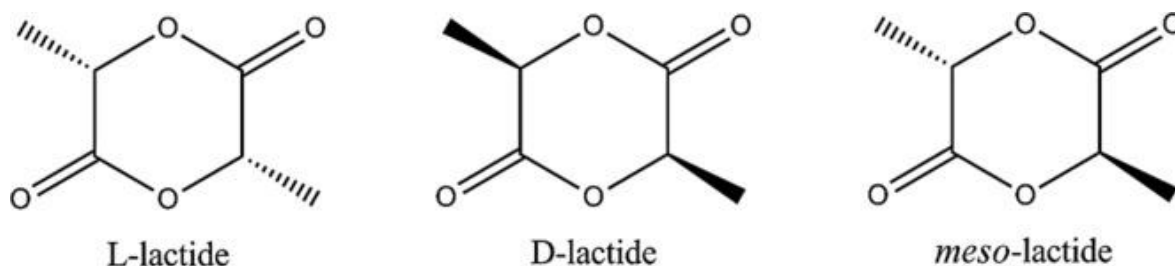
Kyselina mléčná, známá také jako kyselina 2-hydroxypropanová, je přírodní organická kyselina s dlouhou historií použití v potravinářském i nepotravinářském průmyslu. Přestože může být produkována chemickou syntézou z petrochemických zdrojů, tento způsob výroby vede vždy k racemické směsi kyseliny DL-mléčné. Proto se průmyslově vyrábí spíše anaerobní fermentací obnovitelných sacharidových biomas, kde jsou cukry a škrob přeměňovány na kyselinu mléčnou pomocí bakteriální fermentace. Mezi bakterie, které se při této fermentaci uplatňují, patří například *Lactobacillus casei*, *Lactococcus lactis*, *Lactobacillus acidophilus*, *Lactobacillus delbrueckii* subsp. *bulgaricus* (*Lactobacillus bulgaricus*), *Lactobacillus helveticus* a *Streptococcus salivarius* subsp. *Thermophilus* [11, 12].

Současná produkce PLA není primárně ovlivněna procesem polymerace nebo syntézou kyseliny mléčné, ale převážně procesem výroby cyklického laktidu. Právě tento krok představuje nejnákladnější část celého procesu výroby PLA, a přestože je široce studován, většina metod syntézy laktidu je založena na energeticky náročných, neselektivních procesech [11].

2.2 Syntéza laktidového monomeru

Laktid (3, 6-dimethyl-1, 4-dioxan-2, 5-dion) je cyklický ester kyseliny mléčné tvořený ze dvou laktátových jednotek spojených esterovou vazbou. Existují tři izomerní formy, a to konkrétně L-laktid (L-LD), D-laktid (D-LD) a meso-laktid (meso-LD), přičemž L-laktid je komerčně nejsnáze dostupný. Optická aktivita kyseliny mléčné určuje izomerii vytvořeného laktidu, což má zásadní vliv na vlastnosti finálního polymeru. Fyzikálně-chemické charakteristiky laktidu se mezi jednotlivými izomery značně neliší, avšak

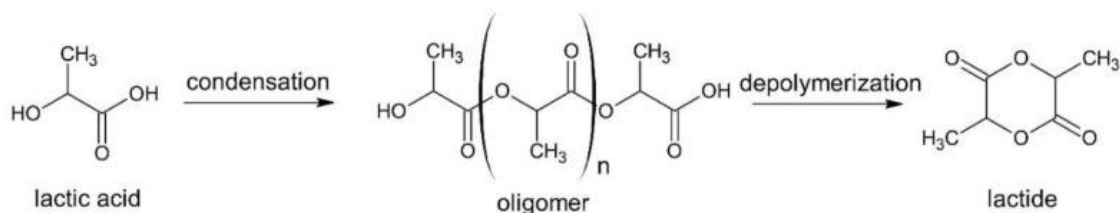
ovlivňují polymerační procesy. Tyto procesy vedou k různým vlastnostem a charakteristikám výsledného poly(laktidu), jako jsou struktura, teplota tání, mechanické vlastnosti, rychlost degradace, rychlost krystalizace, rozsah krystalizace atd. A ve srovnání s jinými izomery má meso-LT a jeho polymer ještě horší mechanické chování, což vede k menšímu zájmu [13, 14].



Obrázek 1 Stereoisomery laktidu [15]

2.2.1 Dvoustupňový proces

Tento proces je nejběžnějším a průmyslově nejpraktikovanějším způsobem výroby laktidu. Proces začíná polymerací kyseliny mléčné při teplotě 130 °C, což vede k vytvoření oligomerního prepolymeru kyseliny mléčné. Následně dochází k druhé fázi, kde probíhá depolymerace při teplotách mezi 150 až 180 °C a za nízkého tlaku, jehož výsledkem je vznik laktidového dimerového kruhu. Vyšší teploty vedou k lepšímu odstranění vody a kratším reakčním dobám, ale teploty přesahující 240 °C způsobují nežádoucí racemizaci [11, 13].



Obrázek 2 Dvoustupňový proces výroby laktidu [13]

2.2.2 Syntéza v plynné fázi

Jedná se o katalytickou metodu získávání laktidu, která byla navržena jako alternativa k překonání některých nevýhod spojených s dvoustupňovým procesem. Principem metody je odpařování a reakce kyseliny mléčné (nebo jejích esterů) nad ložem katalyzátoru s pístovým tokem. Během procesu se používá proud inertního plynu. Jednou z hlavních výhod ve srovnání s tradičním dvoustupňovým procesem jsou rychlejší reakční časy, které následně minimalizují degradační a racemizační reakce [11].

2.2.3 Jednostupňový proces

Jednostupňový proces v kapalně fázi představuje metodu syntézy laktidu, při níž dochází k odstraňování vody během reakce uzavírání kruhu. Tím je laktid syntetizován přímo z vodného roztoku kyseliny mléčné pomocí kondenzace. Tato nová metoda využívá zeolity jako heterogenní katalyzátory v bioplastovém průmyslu. Konkrétně se využívají H-Beta-zeolity, které dosahují výtěžků laktidu přes 80 % a stereoselektivity nad 99 %. To znamená, že není produkován nežádoucí meso-laktidový izomer, což je významné odlišení oproti dvoustupňovému procesu [11].

2.3 Výroba PLA

I když PLA nabízí velký potenciál pro rozvoj, skutečný rozmach nastal až koncem 80. let 20. století, kdy se díky průlomům v technologii postupně snižovaly výrobní náklady na kyselinu mléčnou (LA). To způsobilo rychlý rozvoj výroby biologicky odbouratelných materiálů, které využívaly kyselinu mléčnou jako surovinu. Je známo, že existují dva běžné syntetické postupy pro výrobu PLA, a to reakce otevírání kruhu (ROP) laktidu a výroba PLA pomocí přímé polykondenzace kyseliny mléčné na laktid. I když přímá polykondenzace kyseliny mléčné na výrobu PLA představuje jednostupňovou polymerizační reakci, špatná kontrola molekulové hmotnosti PLA vyrobeného touto metodou z ní činí méně preferovanou volbu pro průmyslovou výrobu PLA. Obecně je reakční postup ROP běžně používaný při průmyslové výrobě PLA díky snadné kontrole procesu polymerizace, přestože vyžaduje další reakční kroky [6, 13, 14].

2.4 Přímá polykondenzace

K polymeraci kondenzací dochází prostřednictvím intermolekulárních chemických reakcí, které zahrnují více než jeden monomer. Nízkomolekulární vedlejší produkt této reakce je typicky voda, která se odstraňuje nebo kondenzuje. Přímá polykondenzace kyseliny mléčné vede k nízkomolekulárnímu polymeru, protože každý polymerační krok produkuje molekulu vody, která rozkládá polymerní řetězec. Pro výrobu PLA s vysokou molekulovou hmotností je proto nutné odstraňovat vodu během kondenzace. Tato reakce vyžaduje dlouhou dobu a vysoké teploty [16].

Vzhledem k omezení účinného odstranění vody při přímé polykondenzaci, byla vyvinuta metoda nazvaná azeotropická dehydratační polykondenzace. Tato technika zahrnuje přidání jednoho rozpouštědla do původního reakčního systému. Tímto způsobem lze většinu vody odstranit z reakčního systému za mírných podmínek a malé množství vody zbývající v reakční směsi lze odstranit rozpouštědlem ve vysokém vakuu. Po vysušení se rozpouštědlo opětovně vrací do reakce a spolu s ním se do systému vrací i vedlejší produkty, jako jsou laktidy a oligomery kyseliny mléčné, které zabraňují vzniku vedlejších reakcí. Pomocí této metody lze syntetizovat PLA s vyšší molární hmotností. Hlavní nevýhodou této metody je obtížné úplné odstranění použitého rozpouštědla z produktu. Produkty PLA obsahující zbytková rozpouštědla nejsou vhodné pro oblast biomedicíny, jelikož úplné odstranění organických rozpouštědel vyžaduje extrémně vysokou separační a purifikační technologii, což zvyšuje náklady [14].

2.5 Syntéza otevíráním kruhu

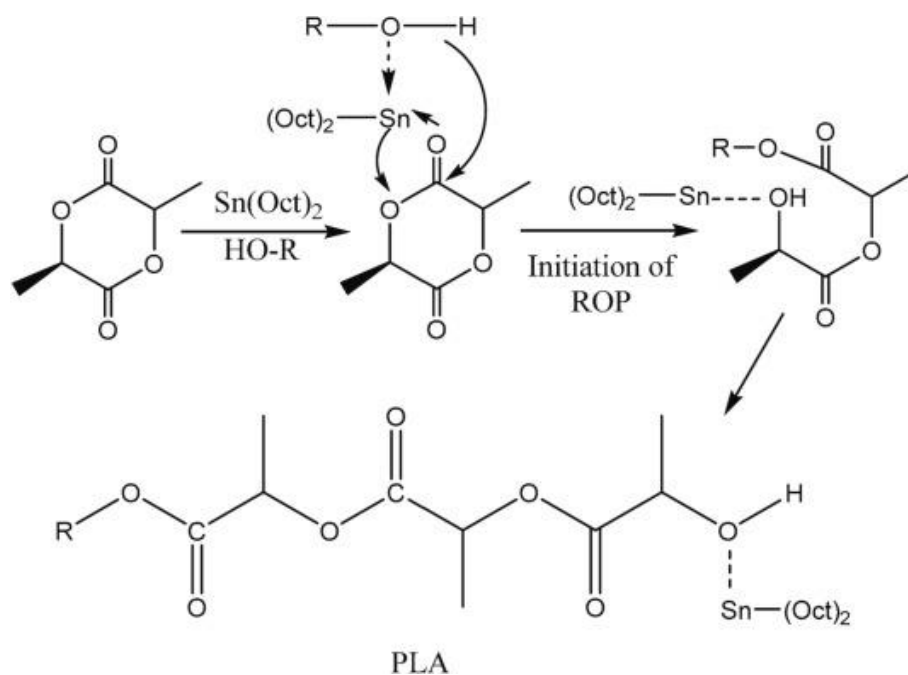
Carothers poprvé demonstroval syntézu otevíráním kruhu v roce 1932, avšak až v roce 1954 umožnil vývoj technik čištění laktidu společnosti Dupont získání PLA s vysokou molekulovou hmotností. Tato metoda získání PLA otevřením laktidového kruhu (ROP) je výhodná, protože umožňuje lepší kontrolu nad polymerací [16, 18].

V závislosti na použitém katalyzátoru lze polymeraci s otevřením kruhu (ROP) laktidu provádět pomocí aniontových, kationtových nebo koordinačních mechanismů. Vlastnosti výsledného polymeru jsou výrazně ovlivněny výběrem katalyzátoru, koiniciátoru jako řídicího činidla pro řetězení, koncentrací katalyzátoru, poměrem monomeru k iniciátoru, teplotou polymerace a časem reakce [17, 18].

Polymerizace s otevřením kruhu v rozpouštědlovém systému za použití aniontových a kationtových iniciátorů nabízí výhody v podobě vysoké reaktivity a selektivity, a také snížené úrovně racemizace a nečistot. Kationtové iniciátory jako trifluormethansulfonová kyselina a methyltrifluormethansulfonová kyselina jsou používány k polymerizaci laktidu při nízké teplotě (100 °C) a výsledný produkt PLA je opticky čistý polymer. Použití primárního alkoxidu, například methoxidu draselného, jako aniontového iniciátoru může vést k méně než 5% racemizaci PLA. Avšak, aniontová polymerizace laktidu vyžaduje vyšší reakční teplotu, obvykle pro slabší zásady, jako jsou benzoát draselný a fenoxid draselný, které zahajují reakci při 120 °C [6].

I když aniontové a kationtové metody iniciačního procesu nabízejí výhodu vytváření PLA s nízkou racemizací při nižší teplotě, reakční proces musí probíhat v rozpouštědlovém systému za zředěných podmínek, aby bylo možné regulovat jeho reaktivitu a citlivost na nečistoty. Navíc jsou aniontové a kationtové iniciátory vysoce toxické, což omezuje jejich použití. Proto se ve velkovýrobě PLA upřednostňuje přístup s využitím kovových katalyzátorů kvůli jejich rychlé a vysoké výtěžnosti [6, 18].

Kovové komplexy hliníku, hořčíku, zinku, vápníku, cínu a zirkonia vykazují vysokou katalytickou aktivitu při reakci otevírání kruhů cyklických esterů. $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, známý také jako 2-ethylhexanoát cínatý, je rozpustný v mnoha organických rozpouštědlech a roztavených monomerech laktidu. Tento katalyzátor prokázal výbornou katalytickou aktivitu ve srovnání s ostatními katalyzátory, což z něj činí jednoho z nejběžnějších katalyzátorů v průmyslové výrobě PLA pomocí otevírání kruhů. Mechanismus této reakce spočívá v tom, že $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ reaguje s alkoholovou skupinou hydroxylových sloučenin, čímž vytváří alkoxidovou vazbu s cínem. Tímto procesem dochází k dočasné interakci karbonylové skupiny laktidu s atomy cínu. Tato koordinace zvyšuje reaktivitu alkoxidu a karbonylové skupiny laktidu, což usnadňuje rozštěpení acyloxidové vazby a otevření cyklické struktury laktidu. V důsledku tvorby nového hydroxylylu může $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ pokračovat v reakci s dalším monomerem, čímž se prodlužuje délka řetězců PLA [14, 18]



Obrázek 3 Mechanismus syntézy PLA otevíráním kruhu [11]

2.6 Vlastnosti PLA

PLA je považován za jeden z nejrychleji se rozvíjejících biopolymerních materiálů díky jeho podobným vlastnostem s konvenčními polymery, jako je například polyvinylchlorid, polystyren aj. Porovnání vlastností PLA s běžnými polymery naznačuje, že PLA má vyšší modul pružnosti než PVC, PP a PA (nylon), zatímco má vyšší pevnost v ohybu než PP, což poukazuje na široký potenciál PLA. Kromě toho lze PLA zpracovat pomocí tradičních technologických postupů, což ho činí cenově dostupným polymerem. Je lesklý a průhledný, zůstává stabilní při nízkých teplotách, má mírnou propustnost pro kyslík a vodu a má vysokou odolnost proti mastnotě a oleji. Díky těmto vlastnostem a jeho dobré tvarovatelnosti prostřednictvím procesů jako je vytlačování a vstřikování získává PLA stále větší pozornost v potravinářském průmyslu, kde by mohl nahradit běžné polymery.

Tabulka 2 Porovnání mechanických vlastností PLA s komerčními polymery [19]

	Youngův modul [GPa]	Mez kluzu [MPa]	Pevnost v ohybu [MPa]	Prodloužení [%]
Kyseliny polymléčná (PLA)	3,2	49	70	2,5
Polyvinylchlorid (PVC)	2,6	35	90	3
Polypropylen (PP)	1,4	35	49	10
Polystyren (PS)	3,4	49	80	2,5
Nylon	2,9	71	95	5

Tabulka 3 Fyzikální vlastnosti PLA [19]

Hustota [g/cm ³]	1–1,5
Teplota tání [°C]	140–210
Molekulová hmotnost [Da]	1,6·10 ⁵
Index toku taveniny [g/10 min]	4–22
Krystalinita [%]	5–35
Teplota skelného přechodu [°C]	50–75

Vlastnosti PLA se mohou lišit v závislosti na daném typu polymeru. Tabulka 2 poskytuje přehled základních fyzikálních vlastností kyseliny polymléčné. Uvedené vlastnosti však nejsou konstantní a mění se s obsahem stereoisomerů a molekulové hmotnosti. Variabilní stereochemie přináší významné změny vlastností vedoucí k dalším možnostem přizpůsobení výsledných charakteristik, což lze považovat za výhodu PLA oproti jiným petrochemickým polymerům. Stereochemie vytváří rozmanité chemické uspořádání v PLA, což se projevuje ve formě semikrystalických nebo amorfních struktur, jež jsou závislé na poměru D- a L- obsahu. Fyzikální a mechanické vlastnosti a rychlost biodegradace závisejí na chemické struktuře. Obsah D-laktidu je klíčovým faktorem, který umožňuje modifikaci vlastností PLA různými způsoby. PLA může nabídnout vysokou pevnost v tahu, zejména při použití vysoce čistých stereochemických forem, které mají tendenci mít vyšší modul a pevnost, ovšem vyznačuje se nízkou houževnatostí. Tato vlastnost může být zlepšena pomocí různých modifikačních technik, jako je například

přidání změkčovadel. Naopak kopolymer L-laktidu a D-laktidu zůstává v amorfním stavu a má slabé mechanické vlastnosti. Zvýšení obsahu D-laktidu v PLA také může vést ke snížení rychlosti krystalizace, což následně snižuje teplotu tání [19, 20].

3 ADITIVA

V oblasti polymerních materiálů mají aditiva nezastupitelné místo ve zlepšování vlastností a rozšiřování možností aplikací. Aditiva, tedy látky přidané do polymerních materiálů, mají za cíl modifikovat jejich fyzikální, mechanické, chemické nebo procesní vlastnosti. Od svého objevu představují aditiva zásadní prvek v inženýrském navrhování a výrobě polymerů, jejichž výzkum a vývoj neustále pokračuje, zejména proto, že plastové materiály postupně pronikají do stále sofistikovanějších aplikací. Složení polymerů musí být pečlivě vyladěno tak, aby vyhovovalo klíčovým požadavkům, kterým inženýři čelí denně v důležitých odvětvích, jako jsou automobilový průmysl, letecký průmysl, elektronika, zdravotnictví a výroba a skladování energie [21, 22].

Polymerní aditiva jsou obvykle dostupná v různých formách, buď jako pevné materiály (prášky, vločky, granule, emulze) nebo vzácněji v kapalném stavu. Konečný tvar aditiv je určen způsobem jejich výroby, který může zahrnovat procesy jako vytlačování, peletování, mletí, rozprašování nebo vločkování [21].

Začlenění přídavných látek do polymerní matrice může probíhat v různých fázích zpracování polymeru: během výroby polymeru v reaktoru, během. Přísady mohou být také aplikovány přímo na povrch hotového výrobku. Například stabilizační přísady jsou obvykle přidávány během výrobní fáze surového materiálu, zatímco vysoce výkonné přídavné látky (například retardéry hoření) jsou přidávány během fáze míchání. Pro specializované aplikace jsou používány reaktivní techniky míchání k chemickému navázání reaktivních přídavných látek na polymerní základ. Prakticky řečeno, s použitím pouze několika základních typů polymerů, je rozsah receptur a formulací v podstatě nevyčerpatelný [21, 22].

3.1 Plniva

Plniva jsou důležitou složkou plastů, která umožňuje modifikaci jejich vlastností a rozšíření jejich aplikací. Použití plniv do plastů může mít několik cílů. Jedním z původních účelů plniv bylo snížení nákladů. Plniva však mají zcela odlišné vlastnosti než polymery, a správným výběrem lze vytvořit kompozitní materiály s vylepšenými mechanickými vlastnostmi pro dané použití, jako je pevnost a tuhost, zvýšení odolnosti vůči nárazům, zlepšení tepelné stability, snížení nákladů, zlepšení zpracovatelnosti

a mnoho dalších. Tyto vlastnosti plniv jsou však komplexně ovlivněny nejen chemickým složením, ale také tvarem, původem a velikostí [22].

3.1.1 Klasifikace plniv dle původu

Podle původu se mohou plniva rozdělit do dvou kategorií: přírodní a syntetická. Přírodní plniva jsou získávána z přírodních zdrojů a pro jejich použití je nutné provést určité přípravné kroky, jako je praní, mletí, prosévání a sušení. Příklady zahrnují bentonit, montmorillonit a další druhy jílu. Bioplنiva zaujímají zvláštní pozici mezi přírodními plnivami, protože představují produkty bioprocесů živých organismů a považují se za obnovitelné zdroje. Diatomitová zemina může být z chemického hlediska příkladem anorganického (minerálního) bioplнiva. Rostlinná plniva (kenaf, ramie) nebo vlákna živočišného původu (bavlna, hedvábí) jsou organickým bioplнivem. Syntetická plniva jsou produkty buď chemické syntézy materiálů nebo jiné chemické úpravy surovin, jako jsou např. kovové rudy. První skupinu představuje srážený uhličitán vápenatý nebo srážený oxid křemičitý, zatímco druhou skupinu tvoří TiO_2 vyrobený sulfátovým procesem nebo syntetické hedvábí, např. viskózovou metodou [21, 23].

3.1.2 Klasifikace plniv dle složení

Na základě složení je možné klasifikovat plniva do dvou hlavních typů: organických a anorganických. Anorganická plniva jsou převážně složena z různých chymických skupin, jako jsou oxidy (např. TiO_2 , Fe_3O_4), hydroxidy (např. $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$), soli kyselin (např. CaCO_3 , BaSO_4 , BaTiO_3), kovy (např. bór, ocel) a silikáty (např. mastek, slída). Naopak organická plniva zahrnují přírodní polymery (např. celulóza, kenaf, ramie, hedvábí). Dále mezi organické plniva patří saze a syntetické polymery, jako je polyamid nebo polyester či pryže [23].

3.1.3 Klasifikace plniv dle tvaru

Protože plniva obvykle nejsou zcela náhodně tvarovaná, mohou být klasifikována do podskupin s různými tvary, avšak s podobným poměrem stran (AR – aspect ratio). Tento poměr je klíčový z hlediska mechanické zpevnění, optických vlastností, jako je odrazivost a rozptyl světla, anizotropních účinků a reologie taveniny, kterou vykazují při zavádění do matrice polymeru [23].

Na základě toho rozlišujeme následující tvary plniv:

- Částicová:
 - sférická (silica)
 - kubická (kalcit)
 - vrstevnatá (kaolin, mastek, montmorillonite)
 - jiná
- Vlákniť (skleněná, čedičová a celulózová vlákna, uhlíková vlákna, uhlíkové nanotrubičky) [23, 24]

3.1.4 Klasifikace plniv dle rozměru

Další klasifikačním kritériem pro plniva je jejich rozměr. Z tohoto pohledu pak můžeme dělit plniva na:

- Mikroplniva (tradiční plniva jako mastek, uhličitán vápenatý, slída)
- Nanoplniva (novější typy plniva jako montmorillonit, grafen, uhlíkové nanotrubičky, nanočástice stříbra, nanosilika, oxidy kovů) [24]

3.2 Změkčovadla

Plastifikátory se jako přísady do polymerů používají od devatenáctého století. Podle rady Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii (IUPAC) byla změkčovadla definována jako látka nebo materiál přidávaný do materiálu za účelem zvýšení jeho pružnosti, zpracovatelnosti nebo roztažnosti [25]. Fyzikální působení změkčovadel způsobuje snížení Youngova modulu, hustoty, viskozity taveniny a teploty skelného přechodu polymeru, zatímco zvyšují pružnost, prodloužení a houževnatost konečného výrobku. Mechanismus plastifikace spočívá ve vytváření sekundárních vazeb mezi plastifikátorem a polymerními řetězci, kde plastifikátor působí jako "distanční prvek", zvětšuje vzdálenost mezi sousedními řetězci, brání jejich interakci a zvyšuje jejich pohyblivost [21].

3.2.1 Tradiční změkčovadla

Existuje mnoho případů, kdy polymerní matrice vyžadují použití plastifikačních přísad. To je většinou případ PVC, ale také jiných polymerů odvozených od petrochemie, jako jsou

polyolefiny, polyakryláty a polyamidy. Rozmanitost změkčovadel je proto obrovská, protože se mohou pohybovat od nízkomolekulárních až po vysokomolekulární systémy se specifickým chemickým složením.

V případě PVC jsou nejpoužívanějšími změkčovadly především ftalátové estery, estery alifatických dvojsytných kyselin, benzoátové estery, trimellitátové estery a citráty. Ohledně ftalátových změkčovadel se však objevily obavy ohledně použití, kvůli silné tendenci migrovat mimo polymerní matici v kombinaci s vysokou toxicitou pro člověka a životní prostředí [26].

3.2.2 Změkčovadla na bázi rostlinných olejů

Změkčovadla na bázi přírodních rostlinných olejů představují jednu z materiálových možností v oblasti měkčení. Pomineme-li aplikace PVC, byly široce přezkoumány produkty na přírodní bázi jako změkčovadla pro biopolymerní fólie různé povahy, jako jsou polysacharidy (škrob, celulóza, pektiny, chitosan atd.), mikrobiální polyhydroxyalkanoáty (PHA) a polyhydroxybutyráty (PHB) a kyselina polymléčná (PLA). Kromě vody jsou nejčastěji používanými změkčovadly glycerol, polyoly (např. sorbitol nebo xylitol) a rostlinné oleje, jako je sójový olej, palmový olej, řepkový olej aj. Jejich výhodou je, že jsou snadno dostupné, šetrné k životnímu prostředí, netoxické, biologicky rozložitelné a levné. Skládají se z rozmanitých triacylglycerolů, což jsou estery glycerolu a mastných kyselin, jež se liší v závislosti na rostlině a podmínkách pěstování [21,26].

Charakteristika rostlinných olejů primárně závisí na chemické struktuře mastných kyselin, konkrétně na počtu a poloze dvojných vazeb a délce řetězce. Díky nenasyčeným řetězcům mají mastné kyseliny schopnost vkládat se mezi polymerové řetězce a zvyšovat jejich pohyblivost. Naopak esterové skupiny mohou efektivně interagovat s funkčními skupinami polymeru, což zlepšuje jejich vzájemnou kompatibilitu s maticí. Kromě toho obsah karboxylových skupin a dvojných vazeb v zbytecích mastných kyselin způsobuje, že rostlinné oleje jsou citlivé na procesy epoxidace, acetylace a esterifikace, což vede k aditivům s vylepšenými plastifikačními vlastnostmi. Z tohoto důvodu se používání rostlinných olejů stalo trendem jak v akademických studiích, tak v průmyslových aplikacích [26].

3.3 Modifikátory houževnatosti

Tradiční rolí rázových modifikátorů je absorbovat energii nárazu tím, že umožní plastickou deformaci před prasknutím nebo šířením trhliny, což je zejména významné u křehkých materiálů jako je například PLA a PS. Nicméně, obecně lze říci, že modifikátor rázu je nezbytný vždy, kdy polymer nesplňuje specifické požadavky na odolnost proti nárazu v dané aplikaci [27, 28].

Obecně jsou modifikátory rázu elastomerního nebo pryžového charakteru, s nižším modulem ve srovnání s polymerní matricí a nízkou teplotou skelného přechodu (T_g). Kaučukovitá fáze by měla mít také dobré vlastnosti kompatibility s hostitelským polymerem a jemně distribuovanou velikost částic. Modifikátory rázu mohou být přidány buď v rámci syntézy polymeru, kam spadá například příprava blokových kopolymerů akrylonitril-butadien-styren (ABS), nebo mohou být inkorporovány jako pevné částice během procesu zpracování ve formě dispergovaných částic [21, 28].

3.3.1 Akrylátové modifikátory

Receptury polymerů určených pro venkovní použití vyžadují zvláštní pozornost, aby bylo dosaženo dlouhodobých strukturálních a estetických vlastností. V tomto ohledu se akrylátové modifikátory jeví jako nejvhodnější volba, jelikož překonávají problémy spojené s omezenou odolností vůči povětrnostním vlivům, které mohou postihnout materiály jako ABS. Typickou chemickou strukturou této třídy modifikátorů je terpolymer metylmetakrylát-butylakrylát-styren nebo akrylonitril-styren-akrylát. Mezi další výhody těchto formulací patří vysoká rázová pevnost, dobrá tepelná odolnost a stabilita [21, 28].

3.3.2 Elastomery

Mezi nejběžněji používané elastomerní modifikátory patří butadien, ethylen-propylen-dienový kaučuk (EPDM), ethylen-vinylacetát (EVA), styren-butadien-styren (SBS), a ethylen-propylen (EP) kaučuk. Tyto elastomery mají schopnost se deformovat a absorbovat energii nárazu, čímž přispívají k celkové houževnatosti a odolnosti materiálu. Jejich začlenění do plastických kompozitů umožňuje výrobě konstrukčně odolnějších a spolehlivějších produktů v různých aplikacích, včetně automobilového průmyslu, elektroniky a stavebnictví [21, 28].

Štěpné kopolymery na bázi butadienu tvoří významnou část trhu s modifikátory rázu, představují až 45 % celosvětového objemu. Jejich úspěch je především dán extrémně

nízkou hodnotou teploty skelného přechodu (T_g) dosahující až $-80\text{ }^\circ\text{C}$. Avšak jednou z hlavních nevýhod těchto kopolymerů je jejich citlivost na tepelnou a oxidační degradaci, která vychází z přítomnosti dvojných vazeb v dienových polymerech. Během zpracování a použití je polymer vystaven silnému tepelnému zatížení, UV záření a kyslíku, což vyžaduje přidání vhodných antioxidantů do směsí [21].

4 SOUČASNÝ VÝZKUM A VÝVOJ

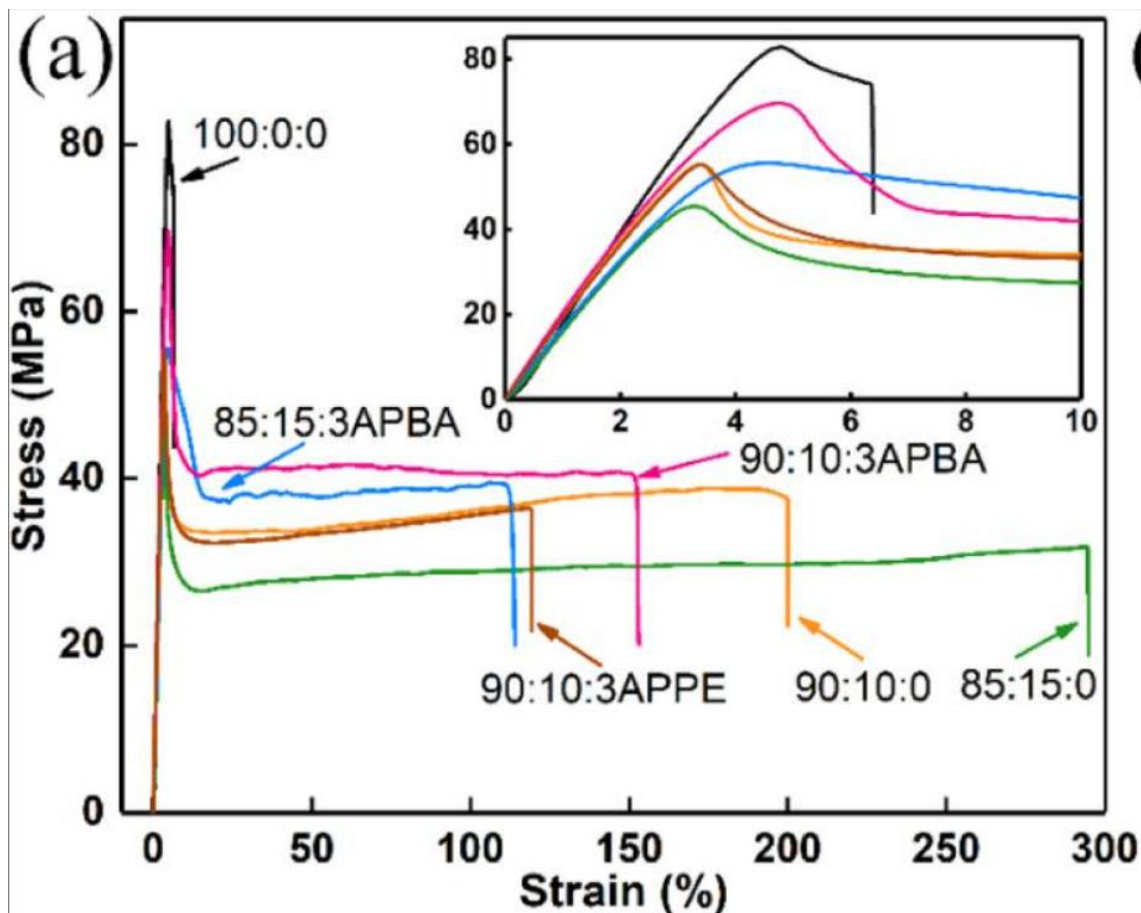
Tato kapitola se zaměřuje na aktuální výzkum a vývoj modifikace polymeru PLA s důrazem na zlepšení mechanických vlastností.

4.1 Zlepšení mechanických vlastností směsí poly(kyseliny mléčné)/epoxidovaného sójového oleje přidáním kyseliny 3-aminofenylboronové

Jinyu Xie a spol. zkoumali směsi poly(kyseliny mléčné) (PLA) s epoxidovaným sójovým olejem (ESO) a kyselinou 3-aminofenylboronovou (APBA). Použitými materiály bylo PLA (4032D, 2% D-laktid), které dodala NatureWorks LLC (USA). ESO, APBA a pinakolový ester 3-aminofenylboronové kyseliny (APPE) byly získány od Aladdin Industrial Corporation (Čína). Všechny ostatní chemikálie použité v této studii byly zakoupeny od Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd. Čína [29].

Výsledky měření mechanických vlastností ukázaly, že čistý PLA má vynikající mez kluzu (83,2 MPa) a modul v tahu (2200 MPa). Jeho prodloužení při přetržení je však velmi nízké (6,5 %) a jeho rázová houževnatost je pouze 16,54 kJ/m². S přidáním ESO se výrazně zlepšilo prodloužení při přetržení a rázová houževnatost (o více než 200 %), zatímco modul v tahu a mez kluzu se ve srovnání s PLA výrazně snížily.

Přidání APBA dále zlepšilo mechanické vlastnosti výsledných směsí PLA/ESO/APBA se zvýšením meze kluzu o více než 20 % ve srovnání s PLA/ESO. Například mez kluzu směsi PLA/ESO/APBA (90:10:3) byla 70 MPa, což je výrazně vyšší hodnota než u odpovídající směsi bez APBA (56 MPa). Kromě toho byla deformace při přetržení 160 % a rázová houževnatost a 25,23 kJ/m² [29].



Obrázek 4 Křivky napětí-deformace čistého PLA a směsí PLA/ESO/APBA [29]

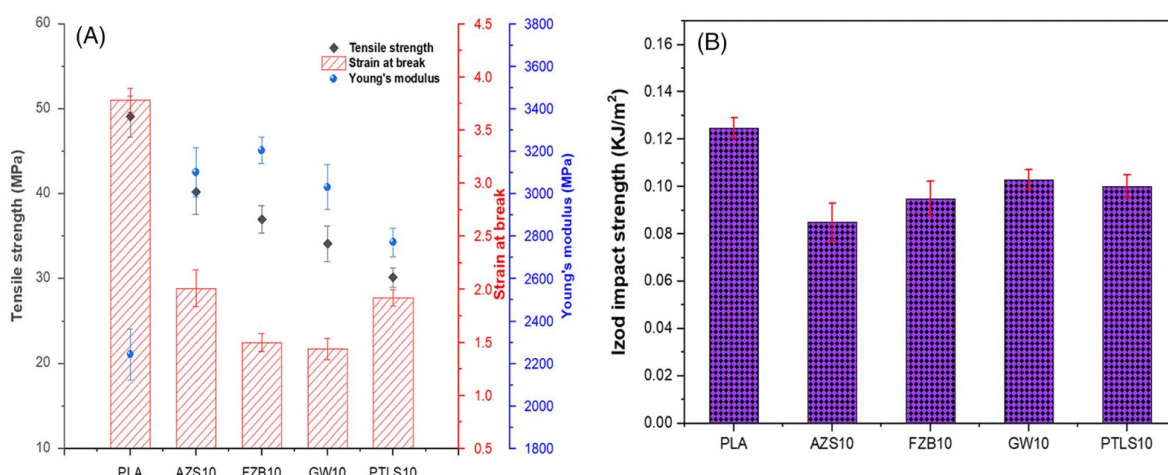
4.2 Výroba a charakterizace extrudovaných kompozitů kyseliny polylactoné/přírodních vláken s použitím polyethylen glykolu

Otham Y. Alothman spolu s jeho týmem vědců zkoumali extrudované biokompozity vyrobené z PLA a hybridních přírodních vláken. Ve studii byl použit PLA (Natureworks Ingeo™ Biopolymer-General Purpose Grade – TT Biotechnologies Sdn. Bhd., Penang, Malajsie. Přírodní vlákna AZS10: Palma olejná 10 % + PLA 90 %; FZB10 (vlákna Strboulně): FZB 10 % + PLA 90 %; GW10 (vlákna kmenu Washingtonie): GW 10 % + 90 % PLA; PTLS10: Bambus 10 % + PLA 90 %. Pro zlepšení zpracovatelnosti byl použit polyethylen glykol (PEG) [30].

Tabulka 4 Souhrn některých fyzikálních a chemických vlastností použitých vláken [30]

Properties	AZS	FZB	GW	PTLS
Density (g/cm ³)	-	-	1.55	1.2–1.5
Fiber diameter (μm)	358 ^[25]	200–300	245–286	150–250 ^[26]
Cellulose (%)	11.28 ^[27]	22.97 ^[28]	37–41	72.6
Hemicellulose (%)	14.78 ^[27]	9.67 ^[28]	20–22	11.2
Lignin (%)	16.33 ^[27]	18.78 ^[28]	19–22	6.5

Tahové charakteristiky různých PLA/NF biokompozitů byly měřeny pomocí Universal Testing Machine (Cometech Universal Testing Machine QC506M1204). Testy rázové houževnatosti vzorků byly provedeny na biokompozitech PLA/NF (Development Center [FIDEC]) za použití Izod Impact testeru (Zwick/Roell, 727,676, USA) [30].



Obrázek 5 Zkoušky tahem (A) a rázem (B) pro biokompozity kyseliny polymléčné (PLA)/přírodních vláken [30]

Výsledky mechanických zkoušek vzorků PLA/PV potvrdily významné snížení hodnot pevnosti v tahu, které činily (AZS10: 40,7 MPa, FZB10: 36,8 MPa, GW10: 34,3 MPa a PTLs10: 29,8 MPa) ve srovnání s hodnotami u vzorku PLA (48,7 MPa). Na druhou stranu PLA/PV biokompozity vykazovaly největší Youngovy hodnoty modulu ve srovnání se vzorky PLA, přičemž biokompozitní vzorek FZB10 vykázal ze všech vzorků nejvyšší Youngův modul (3200 MPa).

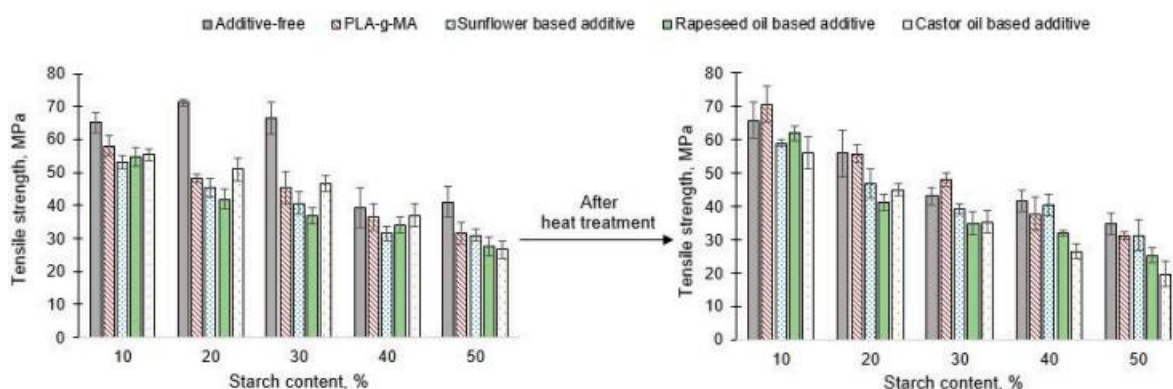
Test rázové houževnatosti ukázal významné snížení rázové houževnatosti, pokud jde o biokompozity PLA/PV ve srovnání se vzorky PLA. Hodnoty rázové houževnatosti

biokompozitů AZS10, FZB10, GW10 a PTL10 byly sníženy o 32,9 %, 23,8 %, 17,5 % a 19,9 %, na rozdíl od vzorku čistého PLA viz Obrázek XB [30].

4.3 Zlepšování mechanických vlastností směsí PLA/škrob pomocí předsměsi obsahujících aktivní složky na bázi rostlinného oleje

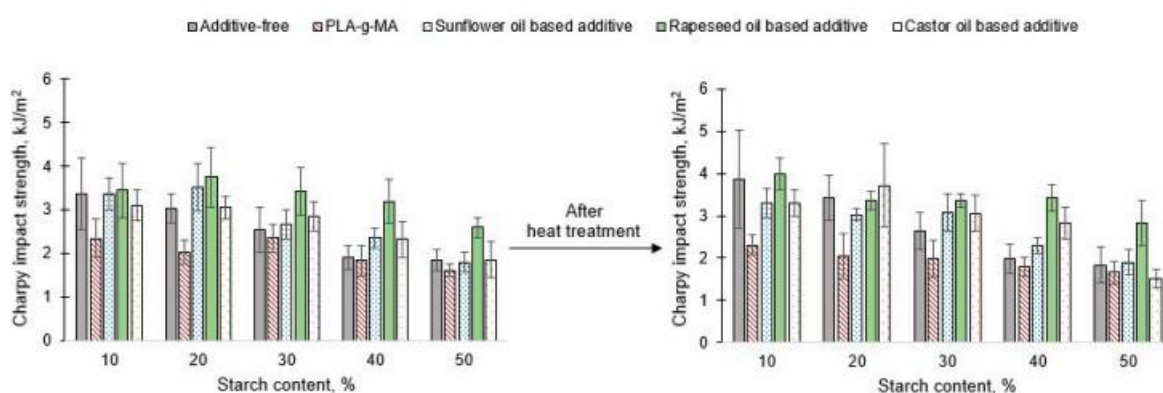
Cílem výzkumu pod vedením Bianky Nagy bylo zvýšit kompatibilitu mezi PLA a škrobem s přísadami na bázi rostlinných olejů. V této práci byl použit kukuřičný škrob – HungranaBioeconomy Company, Szabadegyháza, Maďarsko, který byl přimíchán do matricového materiálu PLA – Ingeo™ Biopolymer 4043D, Minnetonka, USA. K dosažení lepších mezofázových vlastností směsí PLA/škrob byly testovány tři typy technického rostlinného oleje: slunečnicový olej – Bunge PLC, Budapešť, Maďarsko; řepkový olej – Bunge PLC, Budapešť, Maďarsko a ricinový olej – Alfa Aeser, Haverhill, USA. Dále byl použit potenciální kompatibilizátor pro směsi na bázi PLA – PLA-g-MA (maleinanhydridem roubovaná poly(kyselina mléčná) [31, 32].

Syntetizovaná aditiva na bázi rostlinných olejů byla testována v kompozitech PLA/škrob ve formě předsměsi (masterbatch). Mechanické vlastnosti směsí PLA/škrob byly měřeny pomocí univerzálního zkušebního stroje INSTRON 3345 (USA). Ke zjištění Charpyho rázové houževnatosti vzorků byl použit stroj CEAST Resil Impactor (USA, 1J kladivo) se zářezy typu „A“ v neklimatizovaných i kondicionovaných případech.



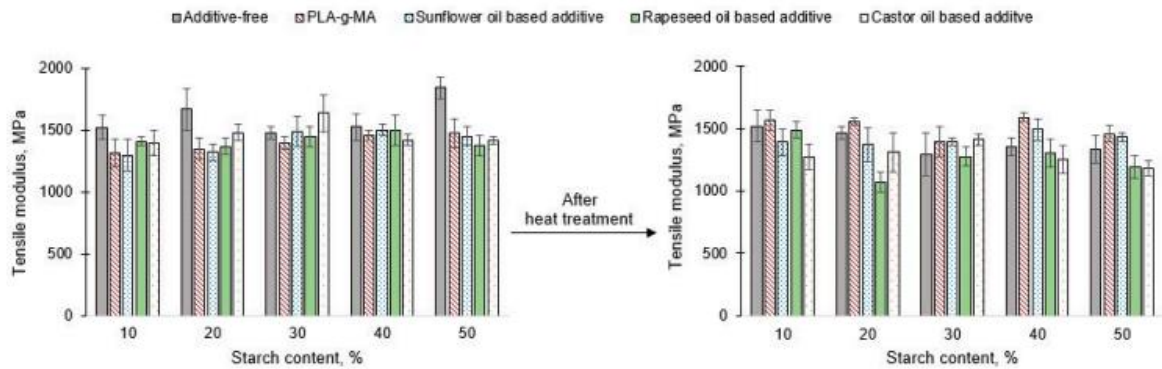
Obrázek 6 Pevnost v tahu kondicionovaných i nekondicionovaných vzorků směsí PLA/škrob [32]

Výsledky pevnosti v tahu ukázaly, že pevnost v tahu klesala se zvyšujícím se obsahem škrobu v nekondicionovaných i kondicionovaných vzorcích, jak pro směsi bez přísad, tak pro směsi obsahující přísady. U kondicionovaných vzorků obsahujících PLA-g-MA s obsahem škrobu 10 % – 40 % došlo k nárůstu pevnosti v tahu oproti nekondicionovaným vzorkům. V případě neupravených vzorků byla pevnost v tahu směsí obsahujících přísady na bázi rostlinných olejů nižší než u vzorků PLA/škrob bez přísad nebo vzorků PLA/škrob/PLA-g-MA. Tento výsledek byl podle výzkumníků pravděpodobně způsoben změkčujícím účinkem přísad na bázi rostlinných olejů [32].



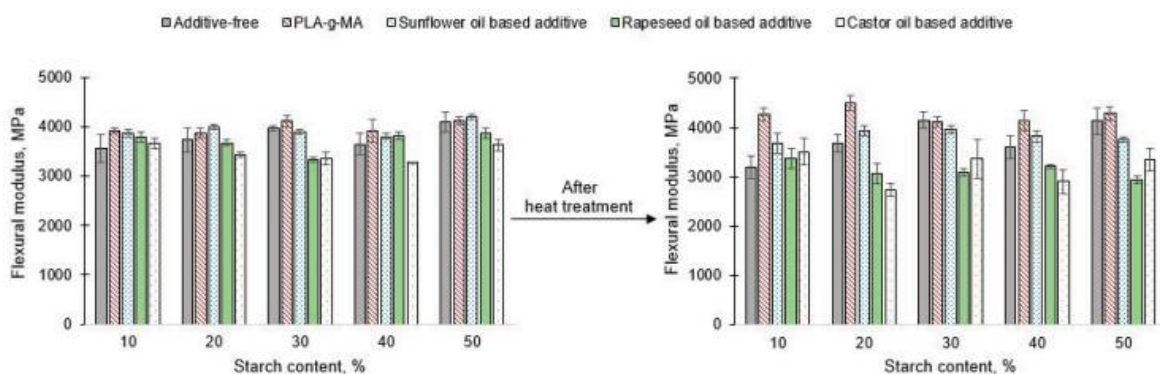
Obrázek 7 Charpyho rázová houževnatost nekondicionovaných a kondicionovaných vzorků směsí PLA/škrob [32]

Podobně jako u pevnosti v tahu, došli vědci k závěru, že hodnota rázové houževnatosti klesala s rostoucím obsahem škrobu v obou případech kondicionování. Vzorky s přísadami na bázi rostlinných olejů si vedly lépe jak vzorky bez olejů. Vzorky obsahující přísady na bázi řepkového oleje dosahovaly nejvyšší hodnoty rázové houževnatosti v obou případech kondicionování, oproti ostatním vzorkům. Vyjímkou byl kondicionovaný vzorek s přísadou na bázi ricinového oleje s obsahem škrobu 20 % [32].



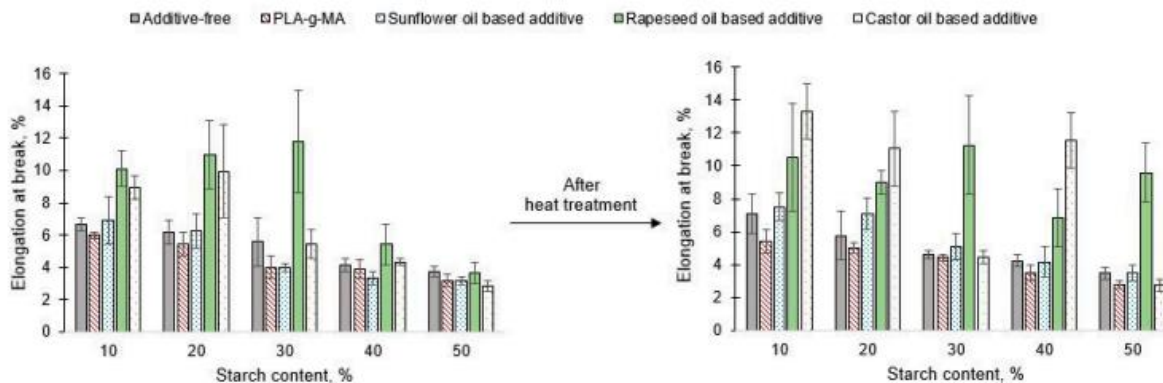
Obrázek 8 Modul v tahu nekondicionovaných a kondicionovaných vzorků směsí PLA/škrob [32]

V případě modulu v tahu, nebylo možné stanovit žádný trend v poměru ke zvyšování obsahu škrobu. Nejvyšší modul v tahu byl však zjištěn u kompozitů bez oleje PLA/škrob bez tepelného zpracování (s výjimkou kompozitů 70 % PLA/30 % škrob). Porovnáním výsledků bylo zjištěno, že vzorek 50/50 PLA/škrob (bez oleje) měl nejvyšší modul v tahu mezi nekondicionovanými vzorky. U kondicionovaných vzorků dosahoval nejvyšších hodnot vzorek s obsahem PLA-g-MA. U předsměsí s obsahem přísad na bázi rostlinných olejů, dosahoval nejvyšších hodnot nekondicionovaný vzorek s ricinovým olejem a 30 % škrobu. U kondicionovaných vzorků bylo nejvyšších hodnot naměřeno u předsměsí se slunečnicovým olejem. Tato směs však nemohla konkurovat hodnotám naměřených u směsí bez oleje [32].



Obrázek 9 Modul pružnosti v ohybu u nekondicionovaných a kondicionovaných vzorků směsí PLA/škrob [32]

U modulu pružnosti v ohybu byl zjištěn nepříznivý vliv kondicionování. Účinek teploty byl eliminován pouze u směsí s PLA-g-MA, a to ve všech poměrech.



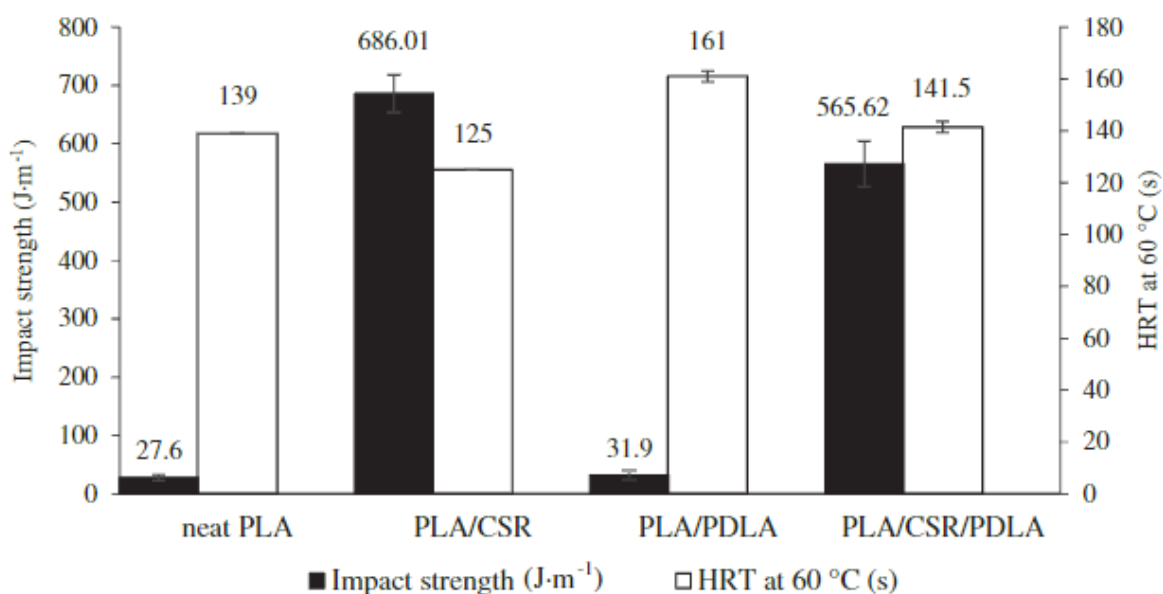
Obrázek 10 Prodloužení při přetržení nekondicionovaných a kondicionovaných vzůrků směsí PLA/škrob [32]

Bylo pozorováno, že zvyšující se obsah škrobu způsobuje snížení prodloužení při přetržení s ohledem na nekondicionované i kondicionované vzorky. Použitím přísady na bázi řepkového oleje bylo prodloužení při přetržení zvýšeno bez ohledu na složení a úpravu. Bez ohledu na úpravu vedly přísady na bázi ricinového a slunečnicového oleje také ke zvýšení v případě směsí obsahujících 10 % a 20 % škrobu [32].

4.4 Současné zlepšení rázové houževnatosti a tepelné odolnosti stereokomplexu PLA/PDLA s pryžovými směsmi core-shell

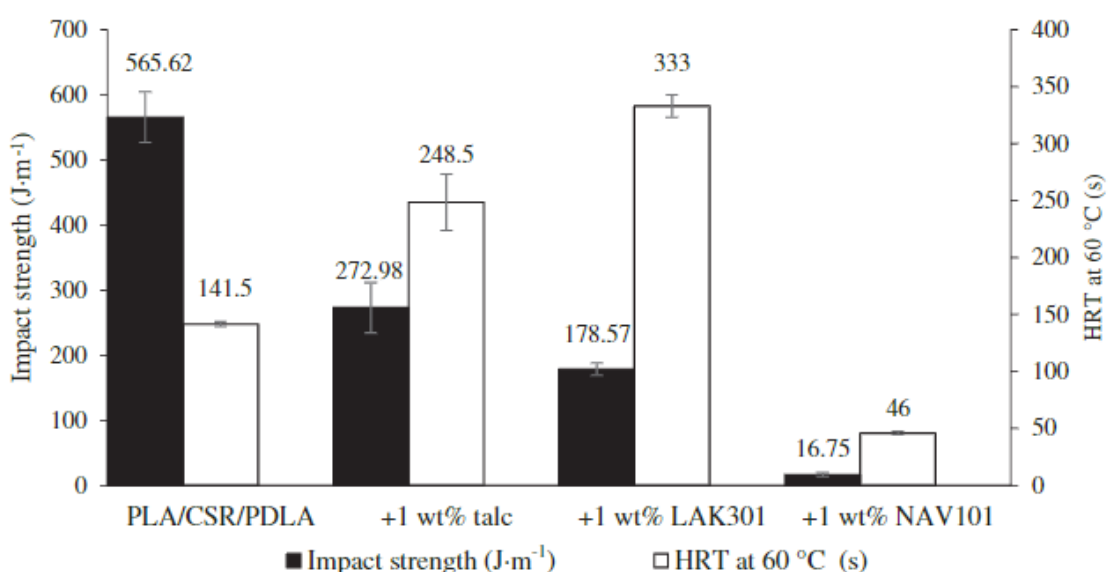
Pongsakorn Malayarom et al. ve své studii zkoumali zlepšení houževnatosti a tepelné odolnosti PLA začleněním core-shell pryže (CSR), kyseliny D-mléčné a nukleárních činidel. Materiály, použité v tomto výzkumu, byly: PLA grade 4043D – Natureworsk LLC; PDLA grade D100-H – Sulzer Chemtec Co. Ltd.; CSR Paraloid (jádro z polybutylakrylátu a plášť z PMMA) – Dow Chemical Co., Ltd. Použitá nukleární činidla byla mastek od společnosti Union CHEMICAL 1986 Co., Ltd.; LAK 301 (draselná sůl dimethyl 5-sulfoisofthalát) – Thai Kaseihin Co., Ltd. a Licomont NAV101 (sodná sůl kyseliny montanové) – Clariant GmbH.

Vrubová rázová zkouška Izod byla provedena na stroji Rasil. Doba tepelné odolnosti (HRT – heat resistance time) byl měřen v horkovzdušné peci při teplotě 60 °C pod zatížením 175 g do doby, než se vzorek ohnul o 9 mm [33].



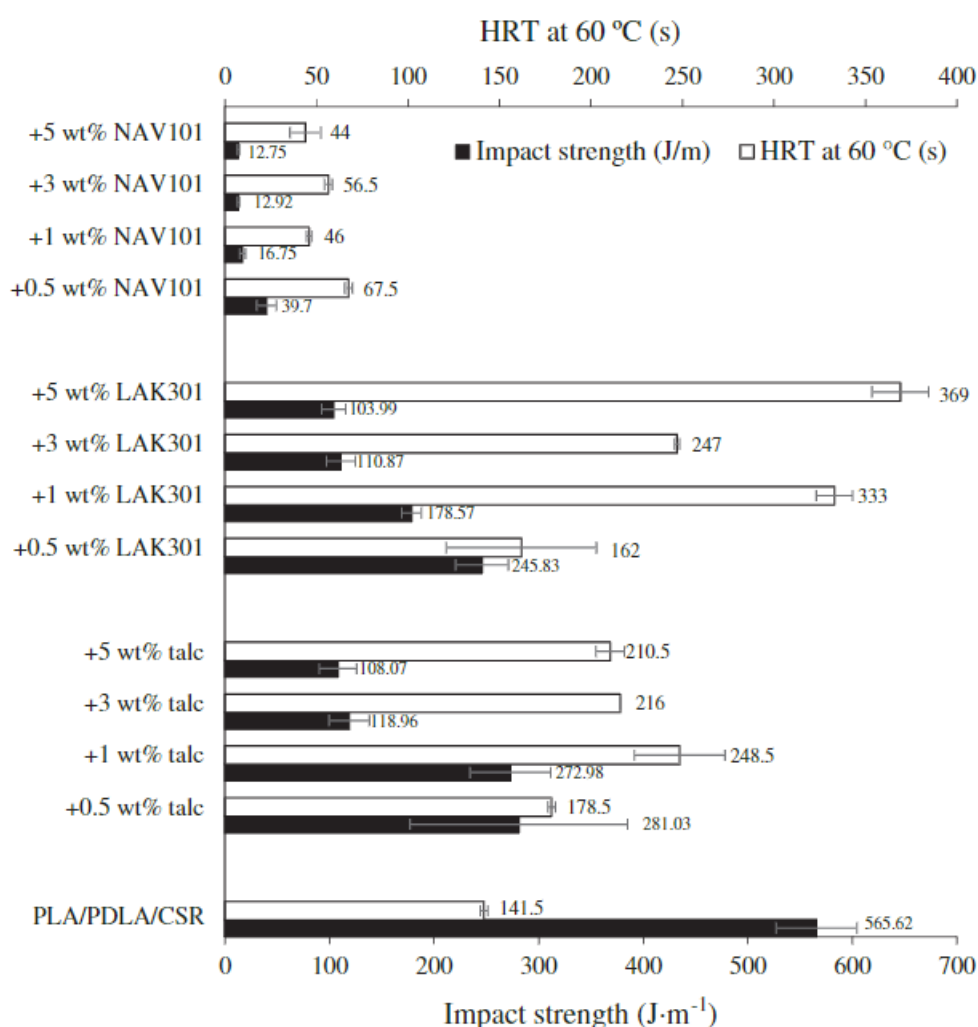
Obrázek 11 Rázová houževnatost a HRT čistého PLA, PLA/CSR, PLA/PDLA a PLA/PDLA/CSR [33]

V této části výzkumu byly použity směsi s 15 hm. % CSR a 5 hm. % PDLA. Výsledky ukázaly, že přidáním CSR do směsi vede ke snížení HRT, a to kvůli nižší T_g pryžového jádra. Na druhou stranu nižší HRT u směsi PLA/CSR byla kompenzována více než 25násobným zvýšením rázové houževnatosti. Dále bylo zjištěno, že přidáním 5 % PDLA do směsi zvyšuje HRT [33].



Obrázek 12 Rázová houževnatost a HRT pro směs PLA/PDLA/CSR s a bez 1 hm. % nukleačních činidel [33]

V další části výzkumu byla zkoumána komerční nukleační činidla (mastek, LAK301 a NAV101). Studie ukázala, že díky přítomnosti 1 hm. % LAK 301 dosahuje směs PLA/PDLA/CSR nejvyšší hodnoty HRT – 333 s. Přidání mastku sice poskytlo nižší HRT, ale bylo kompenzováno vyšší rázovou houževnatostí. NAV101 poskytl nejhorší výsledky, což naznačovalo, že NAV101 je pro směs PLA/PDLA/CSR jako nukleační činidlo nevhodný.



Obrázek 13 Rázová houževnatost a HRT PLA/PDLA/CSR s a bez 0,5-5 hm. % nukleačních činidel [33]

Vědci zjistili, že nejúčinnějším nukleačním činidlem při zvyšování HRT je LAK301, který dosahuje nejvyšších hodnot při 1 hm. % a 5 hm. %. Optimální množství mastku bylo také 1 hm. %. Vyšší obsah totiž vedl k nižším HRT a nižším rázovým pevnostem. Při použití

NAV101 rázová houževnatost i HRT klesaly a u vyšších koncentrací docházelo až k extrémně nízkým hodnotám [33].

4.5 Triallyl isokyanurátem podporované roubování maleinanhydridu na poly(kyselinu mléčnou): Účinné kompatibilizátory pro kompozity poly(kyselina mléčná)/mastek se zlepšenými mechanickými vlastnostmi

Pod vedením Seung Bin Park zkoumal tým vědců vliv kompabilizátorů na mechanické vlastnosti kompozitů PLA/mastek. Použitými materiály byly PLA ROVODE 190 (PLLA a obsahem 98,5 % kyseliny L-mléčné) od firmy Zhejiang Hisun Biomaterials, Čína. Iniciátor dikumyl peroxid (DCP) – Akzonobel, Německo. Maleinanhydrid (MAH) – Youngsan chemicals, Korejská republika. Triallyl isokyanurát (TAIC) – Nippon Kasei Chemical Co. Ltd, Japonsko. Mastek KC-3000 – KOCH, Korejská republika.

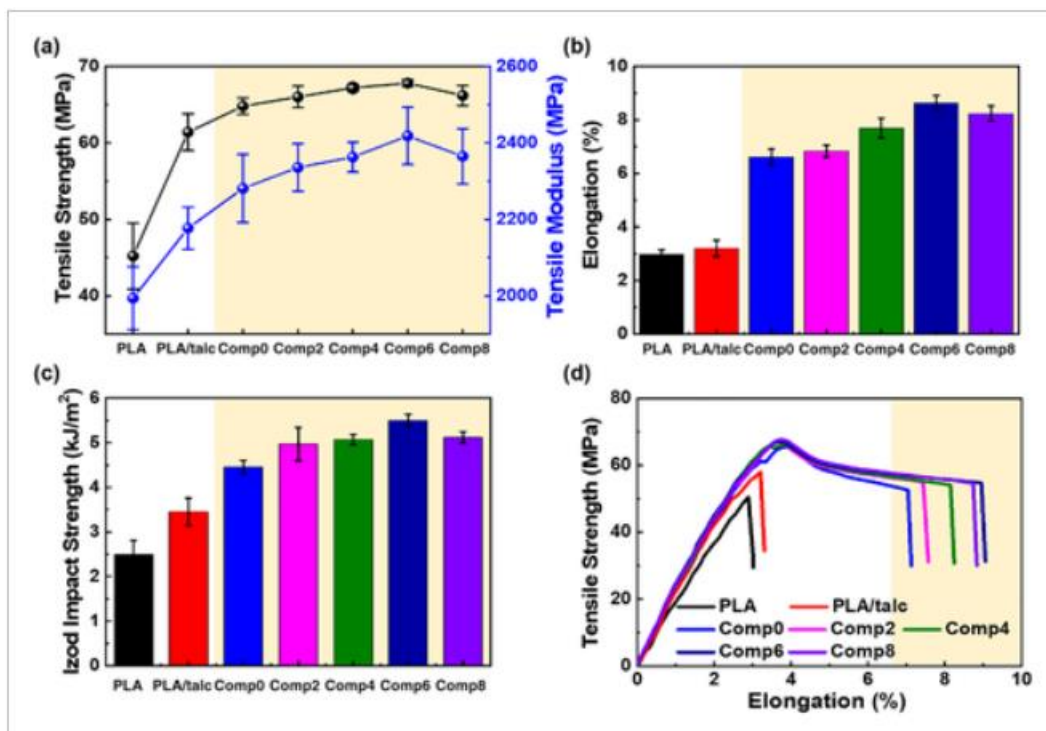
Stupeň roubování byl stanoven metodou chemické titrace. Hodnoty M a disperzita (D) byly naměřeny pomocí vylučovací chromatografie [34].

Tabulka 5 Souhrn PLA-g-(MAH/TAIC) kompozitů [34]

Sample	Composition			Grafting Degree (wt%)	M_n^a (kg/mol)	M_w^a (kg/mol)	D^a
	MAH (phr)	DCP (phr)	TAIC (phr)				
PLA (extruded)	0	0	0	—	125	207	1.65
PLA-M6T0	6	0.5	0	0.71 ± 0.02	93	157	1.69
PLA-M6T2	6	0.5	2	0.79 ± 0.02	95	155	1.63
PLA-M6T4	6	0.5	4	0.91 ± 0.02	103	173	1.68
PLA-M6T6	6	0.5	6	1.03 ± 0.05	100	194	1.94
PLA-M6T8	6	0.5	8	0.99 ± 0.03	104	191	1.84

Kompozity PLA/mastek byly připraveny smícháním PLA s 10 hm. % mastku a řadou kompatibilizátorů PLA-g-(MAH/TAIC) (tj. PLA-M6T0 až PLA M6T8). Pro usnadnění byly kompozity označeny jako CompX, kde X označuje koncentraci TAIC (v phr) použitou při přípravě kompatibilizátoru.

Mechanické vlastnosti (pevnost v tahu, modul v tahu a prodloužení při přetržení) kompozitů byly hodnoceny na univerzálním mechanickém testovacím stroji UTM, Istron 4466. Vrubová rázová houževnatost byla měřena pomocí stroje Toyoseiki [34].



Obrázek 14 Vliv PLA-g-(MAH/TAIC) na mechanické vlastnosti kompozitů PLA/talc: (a) pevnost v tahu/modul při kluzu, (b) prodloužení při přetržení, (c) rázová houževnatost podle Izoda a (d) napětí – křivka deformace [34]

Z měření mechanických vlastností vyplynulo, že pevnost v tahu a modul v tahu se zvýšily přidáním mastku a mechanické vlastnosti kompozitů PLA/mastek se postupně zlepšovaly se zvyšujícím se stupněm roubování PLA-g-(MAH/TAIC). Nejvyšší pevnost v tahu a modul v tahu byly získány pro Comp6, vykazující 67,8 MPa a 2,4 GPa.

Hodnota prodloužení při přetržení byla opět úměrná stupni naroubování PLA-g-(MAH/TAIC). V důsledku vyššího stupně roubování PLA-g-(MAH/TAIC) bylo prodloužení při přetržení Comp6 (8,6 %) přibližně o 30 % vyšší než u Comp0 (6,6 %).

Nejvyšší rázová houževnatost byla získána pro Comp6 (5,5 kJ/m²), kde procentuální přírůstek rázové houževnatosti Comp6 byl přibližně 17 % ve srovnání s Comp0 (4,7 kJ/m²).

Lze tedy říci, že přidání kompatibilizátorů PLA-g-(MAH/TAIC) do kopolymerů PLA/mastek vedlo k výraznému zlepšení mechanických vlastností, a to převážně pro kompatibilizátor PLA-M6T6 vzhledem k nejvyššímu stupni roubování ($1,03 \pm 0,05$ hm. %) [34].

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 CÍL PRÁCE

Cílem této diplomové práce bylo zkoumání mechanických vlastností směsí PLA za použití změkčovadel na bázi rostlinných olejů a nanoplniv. Pro zjištění mechanických vlastností byly provedena tahová zkouška, zkouška rázové houževnatosti a měření tvrdosti. Tepelné vlastnosti byly měřeny pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie a chemické struktury pomocí infračervené spektroskopie.

6 POUŽITÉ MATERIÁLY

6.1 PLA 2003D

Kyselina polymléčná Ingeo biopolymer 2003D od firmy NatureWorks LLC je transparentní termoplast vyráběný z obnovitelných zdrojů, který je speciálně navržen pro styk s potravinami. Jedná se o vysokomolekulární biopolymer, který se snadno zpracovává konvenčními vytlačovacími technologiemi. V tabulce 6 jsou uvedeny základní fyzikální, mechanické a tepelné vlastnosti udávané výrobcem [35].

Tabulka 6 Základní vlastnosti PLA 2003D [35]

Vlastnosti	PLA 2003D
Hustota [g/cm ³]	1,24
ITT [g/10 min, 210 °C, 16 kg]	6
Pevnost v tahu [Mpa]	53
Youngův modul [Mpa]	3 500
Prodloužení [%]	6
Teplota tání [°C]	210

6.2 Sójový olej

Prvním použitým změkčovadlem je biokvalitní sójový olej s obsahem 14 g nasycených mastných kyselin, vyráběný firmou Emile Noël ve Francii. Sójový olej obsahuje kyselinu linolovou (51 %), kyselinu olejovou (25 %), kyselinu palmitovou (11 %) kyselinu linolenovou (9 %) a kyselinu stearovou (4 %) [36].

Tabulka 7 Základní vlastnosti sójového oleje [37]

Vlastnosti	Sójový olej
Hustota [g/cm ³]	0,917
Molární hmotnost [g/mol]	872,33
Teplota vznícení [°C]	>230

6.3 Řepkový olej

Rafinovaný řepkový olej ARA od výrobce VFI GmbH (Rakousko) s obsahem 6,4 g nasycených mastných kyselin byl zakoupen v prodejně BILLA. Řepkový olej obecně obsahuje přibližně 65 % kyseliny olejové, 20 % linolové, 9 % linolenové a 2 % kyseliny stearové [38]

Tabulka 8 Základní vlastnosti řepkového oleje [38]

Vlastnosti	Řepkový olej
Hustota [g/cm ³]	0,915
Molární hmotnost [g/mol]	882,92
Teplota vznícení [°C]	>225

6.4 POSS

Epoxycyklohexyl polyhedrický oligomerní silsesquioxan (POSS) byl pořízen od společnosti Nanoshel LLC, Velká Británie. Jedná se o anorganicko-organické nanoplňivo s klecovými strukturami. V polymerní matrici poskytuje anorganické jádro molekulární výztuž a organické skupiny tak mohou zvýšit kompatibilitu s polymerními matricemi. Podle studií dokáže přidavek částic POSS zvýšit určité mechanické vlastnosti a stupeň krystalinity polymeru [39].

Tabulka 9 Vlastnosti nanoplňiva POSS [40]

Vlastnosti	POSS
Sumární vzorec	$(C_8H_{13}O)_n(SiO_{1,5})_n$
Hustota [g/cm ³]	1,24
Molární hmotnost [g/mol]	1418,20
Tepelná stabilita [°C]	403 [5% hm. úbytek]

6.5 Cloisite Na⁺

Cloisite Na⁺ od firmy BYK Additives je přírodní bentonit, který se používá jako práškové aditivum pro termoplasty. Funguje jako zdroj nanočástic v nanokompozitech, a také jako

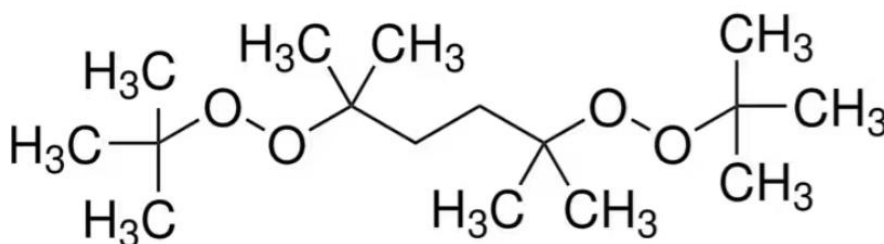
synergický zpomalovač hoření, který zároveň zlepšuje mechanické a bariérové vlastnosti [41].

Tabulka 10 Vlastnosti Cloisite Na⁺ [41]

Vlastnosti	Cloisite Na ⁺
Hustota [g/cm ³]	2,86
Velikost částic [μm]	<25

6.6 Luperox® 101

Luperox® 101 (L101) od společnosti Sigma-Aldrich je radikálový iniciátor polymerních reakcí, také známý pod chemickým názvem 2,5-bis(terc-butylperoxy)-2,5-dimethylhexan [42].



Obrázek 15 Chemický vzorec Luperox® 101 [42]

Tabulka 11 Vlastnosti iniciátoru Luperox 101 [42]

Vlastnosti	L101
Sumární vzorec	C ₁₆ H ₃₄ O ₄
Hustota [g/cm ³]	0,877
Molární hmotnost [g/mol]	290,44

7 PŘÍPRAVA SMĚSÍ

V rámci experimentální části bylo připraveno 22 směsí PLA s rostlinnými oleji a plnivy POSS a Na⁺. Před dalším zpracováním byly čistý PLA a plniva sušena při teplotě 60 °C po dobu 2 hodin. Čisté PLA a plniva byly nejprve sušeny při teplotě 60 °C po dobu 2 hodin k odstranění přebytečné vlhkosti. Poté byly polymerní směsi pečlivě ručně promíchány a vloženy do dvoušnekového vytlačovacího stroje Scientific–LabTech. Vyhřívací komory vytlačovacího stroje byly nastaveny následovně: 180, 185, 195, 195, 200, 200, 205, 210, 210 a 210 °C. Rychlost šneku byla 25 ot./min.

Tabulka 12 Složení směsí

	PLA [dl]	Olej [dl]	POSS [dl]	Cloisite Na ⁺ [dl]	Luperox 101 [dl]
PLA Pure	100	0	0	0	0
PLA/5SO	100	5	0	0	0
PLA/10SO	100	10	0	0	0
PLA/20SO	100	20	0	0	0
PLA/5SO/L101	100	5	0	0	0,5
PLA/10SO/L101	100	10	0	0	0,5
PLA/20SO/L101	100	20	0	0	0,5
PLA/1POSS	100	0	1	0	0
PLA/10SO/1POSS	100	10	1	0	0
PLA/20SO/1POSS	100	20	1	0	0
PLA/10SO/1POSS/L101	100	10	1	0	0,5
PLA/1Na ⁺	100	0	0	1	0
PLA/10SO/1Na ⁺	100	10	0	1	0
PLA/20SO/1Na ⁺	100	20	0	1	0
PLA/10SO/Na ⁺ /L101	100	10	0	1	0,5
PLA/5RO	100	5	0	0	0
PLA/10RO	100	10	0	0	0
PLA/20RO	100	20	0	0	0
PLA/5RO/L101	100	5	0	0	0,5
PLA/10RO/L101	100	10	0	0	0,5
PLA/20RO/L101	100	20	0	0	0,5
PLA/30RO/L101	100	30	0	0	0,5

U směsí PLA/10SO/1POSS/L101 a PLA/10SO/Na⁺/L101 bylo zjištěno, že během procesu vytlačování dochází k uvolňování plynů a vzniku jakoby napěněné struktury. Z tohoto důvodu byly tyto směsi vyloučeny z dalšího testování.

8 PŘÍPRAVA VZORKŮ

Vzorky určené k testování byly vylisovány na ručních lisech z připravených směsí. Granuláty směsí připravené v kapitole 7, byly nejdříve sušeny po dobu minimálně 2 hodin ve vakuové sušárně Vacucell 55 při teplotě 60 °C. Lisovací desky a rám, sloužící jako forma, byly nejdříve vytemperovány. Mezi vyhřáté desky a rám o požadované tloušťce byla následně vložena separační PET fólie a vysušený granulát. Lisovací desky byly poté vloženy lisu vyhřátého na 210 °C. Předehřev materiálu trval 1 minutu a zalisování probíhalo po dobu 2 minuty, po něm následovalo 10minutové chlazení v hydraulickém lisu.

Celkově byly od každé směsi zhotoveny 2 desky o rozměrech 125x125x1 mm, pro analýzu tahových vlastností, tvrdosti, DSC a FTIR, a 2 desky o rozměrech 80x90x3 mm pro testování rázové houževnatosti.

9 METODY CHARAKTERIZACE SMĚSÍ

Pro zjištění mechanických vlastností byly použity tahová zkouška, test rázové houževnatosti a měření tvrdosti. Dále bylo provedeno DSC pro zjištění tepelného chování směsí a FTIR pro zjištění chemické struktury.

9.1 Tahová zkouška

Tahová zkouška je jedním ze základních metod zkoumání mechanických vlastností polymerů. Principem metody je vystavení vzorku jednoosému zatížení v tahu požadovanou rychlostí, a to až do jeho porušení. Tento proces umožňuje důkladné zkoumání materiálu a poskytuje informace o jeho pevnosti, pružnosti a dalších vlastnostech. Tyto údaje jsou pak klíčové pro výběr vhodného materiálu pro specifické aplikace. Tahová zkouška je tedy nezbytným krokem při vývoji a testování nových polymerních materiálů a zajišťuje, že materiál bude plnit požadované funkce a odolávat zátěži v reálném provozním prostředí [43].

Testovací tělíska pro tahové zkoušky byla vyseknuta pomocí vysekávacího nože na hydraulickém vysekávacím stroji ZPS 06102 P1 z lisovaných desek o rozměru 125x125x1 mm. Byla testována na přístroji Galdabini Quasar 25 v souladu s normou u ČSN EN ISO 527-1. Vzorky byly namáhány konstantní rychlostí 50 mm/min. Pro stanovení modulu pružnosti byla počáteční rychlost nastavena na 1 mm/min. Zkoumanými vlastnostmi byly pevnost v tahu, prodloužení a Youngův modul.

9.2 Rázová houževnatost

Charpyho rázová zkouška je často označována jako jedna z nejběžněji využívaných metod pro rychlé určení relativní odolnosti materiálu vůči nárazům. Test spočívá v úderu kyvadlového kladiva do středu vzorku, při čemž je vyhodnocena energie absorbovaná vzorkem [44].

Pro test rázové houževnatosti byly testovací vzorky připraveny z lisovaných desek o rozměru 80x90x3 mm, které byly následně nařezány laserem na velikost 80x10x3 mm. Charpyho test byl proveden dle normy ČSN EN ISO 179-1 na tělískách bez vrubu podle metody ISO 179/1eU. Pro tento účel bylo využito rázové kladivo Tinius Olsen.

9.3 Tvrdost

Měření tvrdosti pomocí tvrdoměru spočívá vtlačováním hrotu s definovanou geometrií do testovaného materiálu. Přístroj následně za základě hloubky penetrace určí hodnotu tvrdosti [45].

Testování tvrdosti probíhalo na tělískách zhotovených z lisované desky o rozměru 125x125x1 mm, která byla následně vrstvena pro dosažení požadované tloušťky. Měření probíhalo na zařízení Bareiss HPP-2001 v souladu s normou ČSN EN ISO 868. Jednalo se o metodu Shore D. Hodnota tvrdosti se odečítala po 15 s.

9.4 Diferenciální skenovací kalorimetrie

Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) je analytická metoda, která zkoumá tepelné chování materiálu. Princip metody zahrnuje měření přenosu tepla pomocí porovnání vzorku testovaného materiálu s referenčním vzorkem. Během měření je udržována konstantní rychlost ohřevu nebo chlazení. DSC se používá při identifikaci polymerních materiálů na základě jejich vlastností, jako je teplota tání, skelný přechod a krystalizace [46].

Pro termickou analýzu směsí PLA s aditivou byl použit diferenciální snímací kalorimetr DSC1/700 Mettler Toledo. Z vylisovaných desek byly uříznuty vzorky o přibližné hmotnosti 5 mg, které byly pomocí pinzety vloženy do hliníkových pánviček a uzavřeny pokličkou. Vzorky byly nejdříve zahřívány z teploty -80 °C na teplotu 210 °C rychlostí ohřevu 10 °C/min. Následovalo chlazení zpátky na teplotu -80 °C opět rychlostí 10 °C/min. V krajních teplotách byla nastavena izotermní teplota s výdrží 2 min. Celkem byly provedeny 2 cykly ohřevu a chlazení.

9.5 Infračervená spektroskopie

Infračervená spektroskopie (FTIR) je metoda používaná k identifikaci chemických skupin přítomných v organických a anorganických sloučeninách měřením jejich absorpce infračerveného záření v daném rozsahu vlnových délek [47].

Pro studium chemických změn v testovaných směsích byl použit přístroj FTIR Thermo Nicolet Avatar 360. Byla použita metoda ATR s ZnSe krystalem. Rozsah vlnových délek měřeného spektra byl 550–4000 cm^{-1} a počet skenů 32, rozlišení 2. Pro tuto metodu analýzy byly použity vylisované destičky a tloušťce 1 mm.

III. VÝSLEDKY A DISKUZE

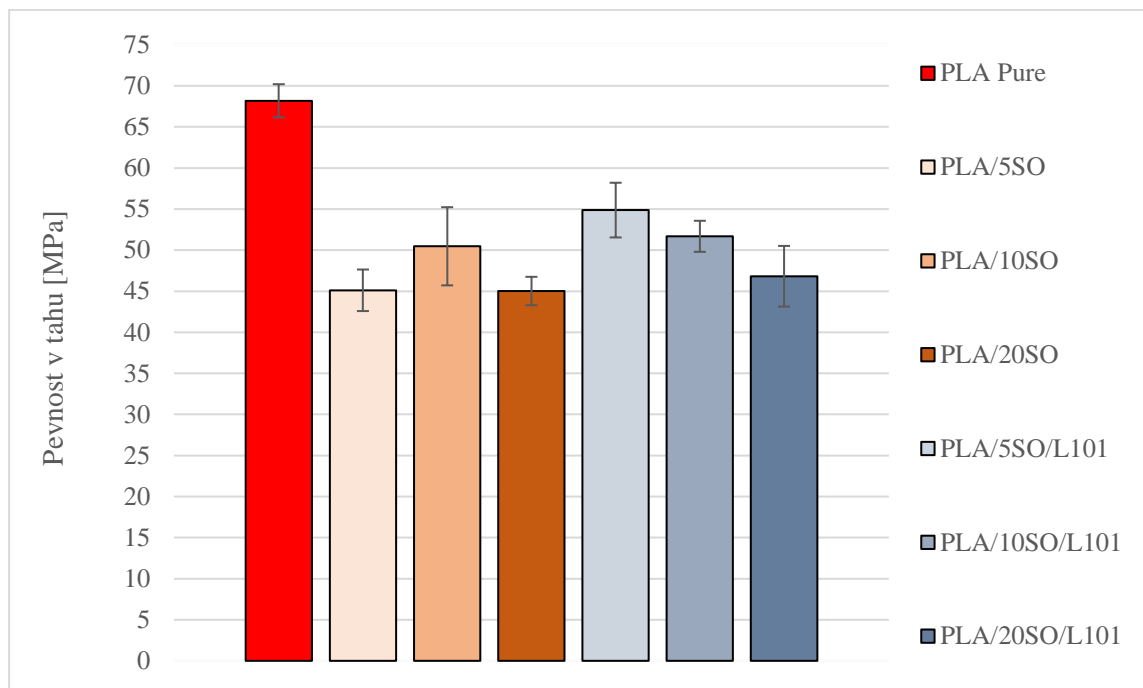
10 TAHOVÁ ZKOUŠKA

Získaná data z měření tahové zkoušky, konkrétně pevnost v tahu, prodloužení a modul, jsou zapsána v tabulce níže. Grafické znázornění daných veličin je pak vyneseno v grafech 16-30.

Tabulka 13 Naměřená data ze zkoušky tahem pro směsi PLA s aditivy

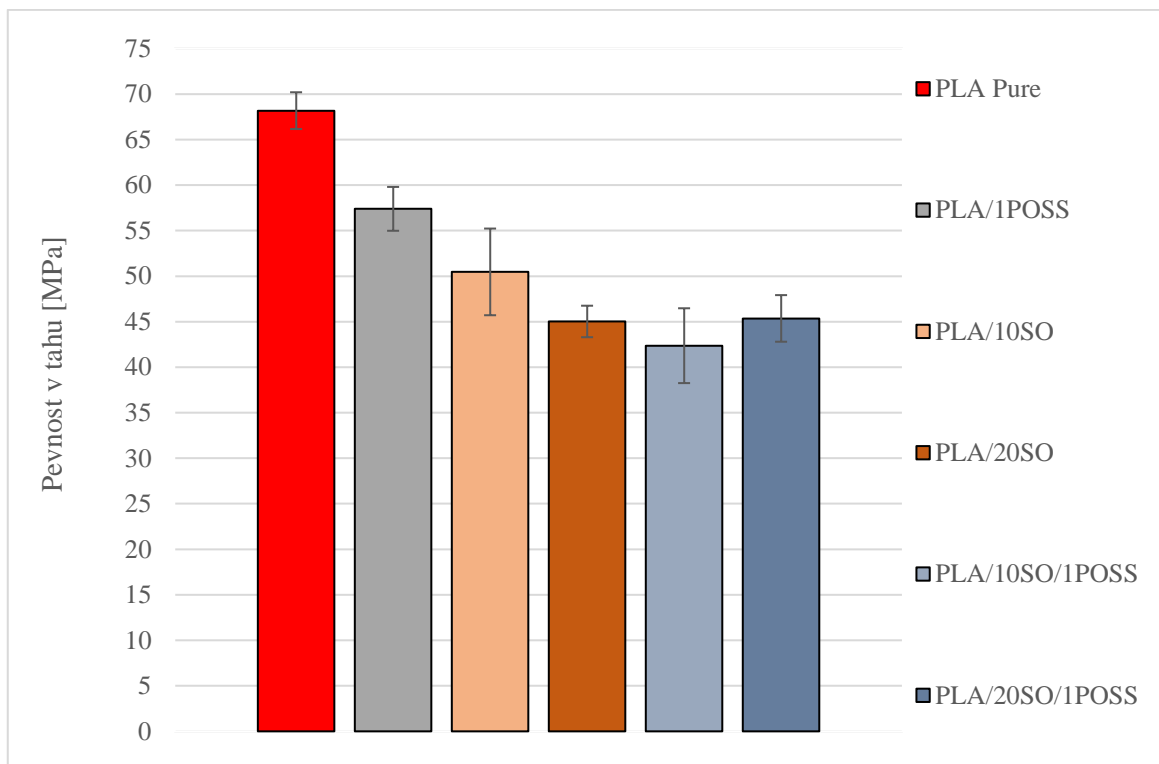
Směs	Pevnost v tahu [MPa]	Prodloužení při přetržení [%]	Youngův modul [MPa]
PLA Pure	68,18 ± 2,02	2,86 ± 0,23	2935 ± 112
PLA/5SO	45,11 ± 2,53	2,97 ± 0,87	2626 ± 125
PLA/10SO	50,47 ± 4,76	3,17 ± 0,89	2698 ± 157
PLA/20SO	45,03 ± 1,73	7,24 ± 4,27	2604 ± 143
PLA/5SO/L101	54,88 ± 3,33	3,34 ± 0,85	2834 ± 176
PLA/10SO/L101	51,69 ± 1,89	3,45 ± 0,61	2613 ± 124
PLA/20SO/L101	46,82 ± 3,69	21,11 ± 8,50	2620 ± 129
PLA/1POSS	57,40 ± 2,41	2,86 ± 0,43	2784 ± 128
PLA/10SO/1POSS	42,37 ± 4,11	14,24 ± 3,48	2545 ± 57
PLA/20SO/1POSS	45,36 ± 2,56	5,43 ± 1,36	2638 ± 176
PLA/10SO/1POSS/L101	-	-	-
PLA/1Na+	58,96 ± 2,05	3,34 ± 0,68	2865 ± 125
PLA/10SO/1Na+	42,54 ± 2,14	27,12 ± 7,72	2621 ± 126
PLA/20SO/1Na+	41,38 ± 2,32	29,92 ± 6,48	2518 ± 99
PLA/10SO/1Na+/L101	-	-	-
PLA/5RO	47,82 ± 1,35	27,26 ± 4,28	2444 ± 128
PLA/10RO	48,39 ± 2,22	21,26 ± 1,99	2644 ± 113
PLA/20RO	49,88 ± 1,64	25,32 ± 3,55	2719 ± 53
PLA/5RO/L101	50,66 ± 3,54	3,92 ± 1,21	2688 ± 168
PLA/10RO/L101	51,11 ± 2,14	3,92 ± 1,58	2662 ± 152
PLA/20RO/L101	51,13 ± 1,40	17,09 ± 5,98	2582 ± 83
PLA/30RO/L101	51,22 ± 3,03	22,37 ± 6,10	2671 ± 218

Vyhodnoená data ukázala, že nejvyšší pevnosti v tahu dosahoval čistý PLA (68,18 ± 2,02 MPa).

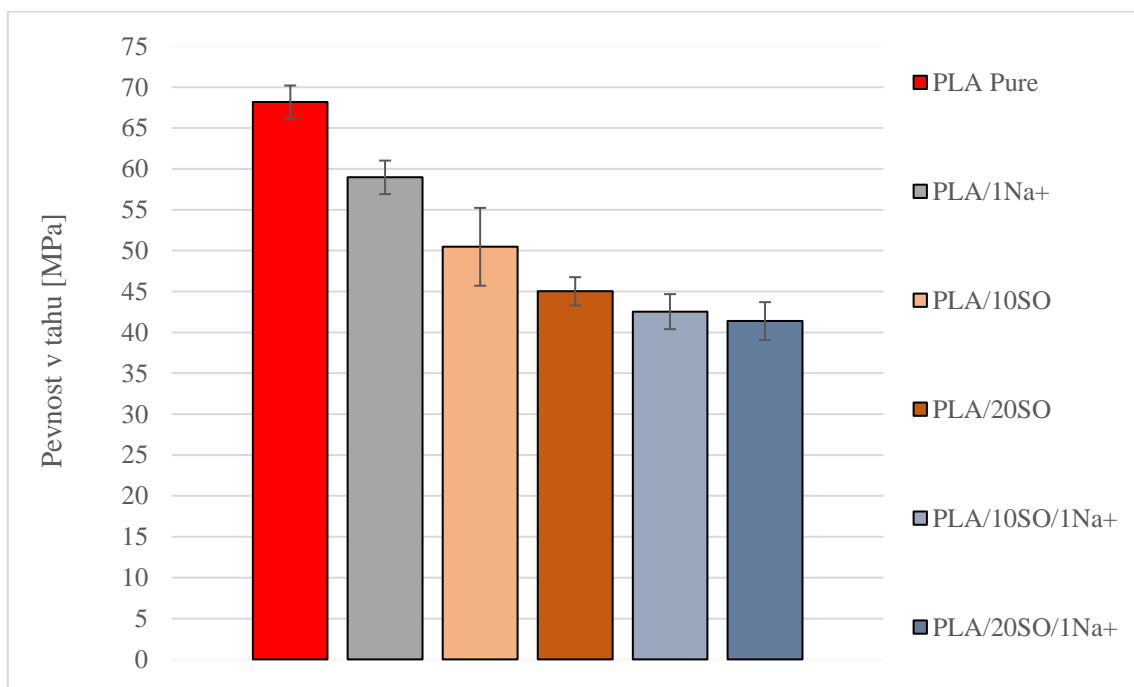


Obrázek 16 Porovnání pevností v tahu pro směsi SO a SO/L101

V případě směsí série SO (obrázek 16) můžeme sledovat maximum pevnosti v tahu při plnění 10 % SO (50 MPa). Směsi PLA/5SO a PLA/20SO dosahovaly pak podobných hodnot pevnosti v tahu a to okolo 45 MPa. Série vzorků PLA/SO/L101 vykazuje nárůst vůči sérii PLA/SO v hodnotách pevnosti v tahu. Přičemž s rostoucím množstvím SO dochází k poklesu sledovaného parametru. Maximální pevnost v této sadě činí téměř 55 MPa a minimální téměř 47 MPa. Procentuální rozdíl mezi těmito hodnotami představuje pokles pevnosti v tahu o 15 %. Vůči čistému PLA je pak pokles pevnosti v tahu v případě 5 SO/L101 20%-ní a pro 20 SO/L101 činí přibližně 30 %.



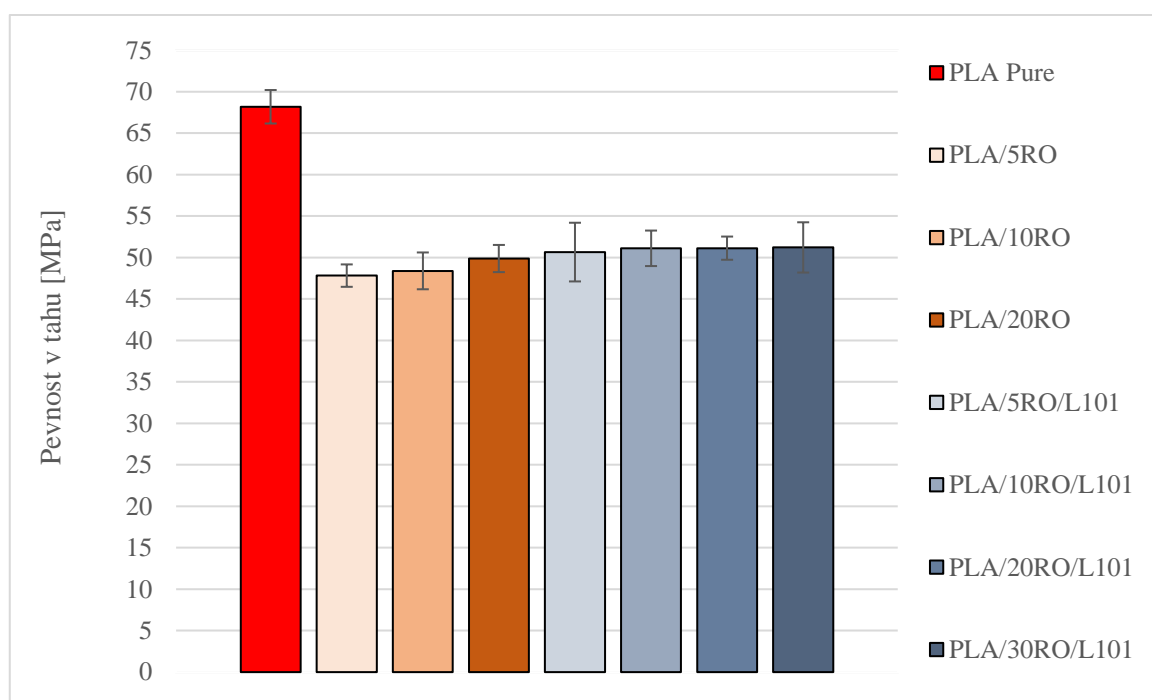
Obrázek 17 Porovnání pevností v tahu pro směsi SO a SO/1POSS



Obrázek 18 Porovnání pevností v tahu pro směsi SO a SO/1POSS

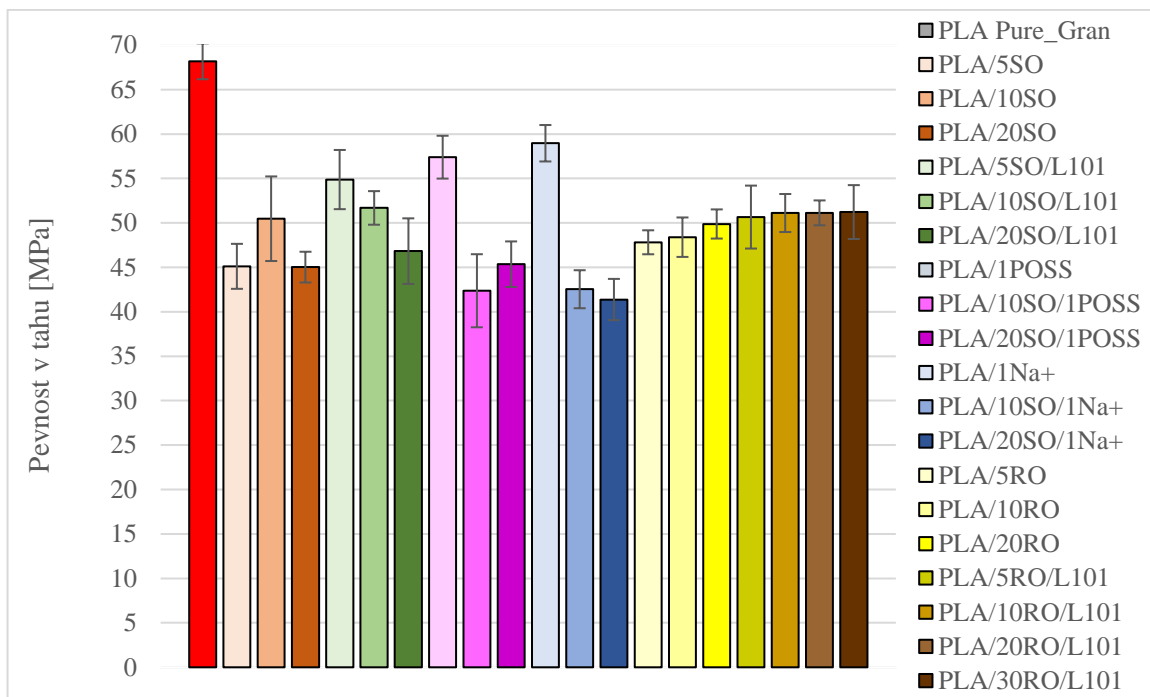
V případě přidavku plniva do PLA (obrázek 17 a 18) můžeme vůči čistému materiálu (68 MPa) pozorovat pokles pevnosti v tahu z 68 MPa na 57 MPa pro přidavek POSS

a 59 MPa pro přidavek minerálního plniva Cloisite Na⁺. Obecně po přidavku plniva dochází ke ztužení, které zde nebylo pozorováno. V kombinaci SO/plnivo byl pak zaznamenán další pokles pevnosti v tahu, a to na přibližně 42 MPa, což představuje pokles vůči čistému PLA o 38 %.



Obrázek 19 Porovnání pevnosti v tahu pro směsi RO a RO/L101

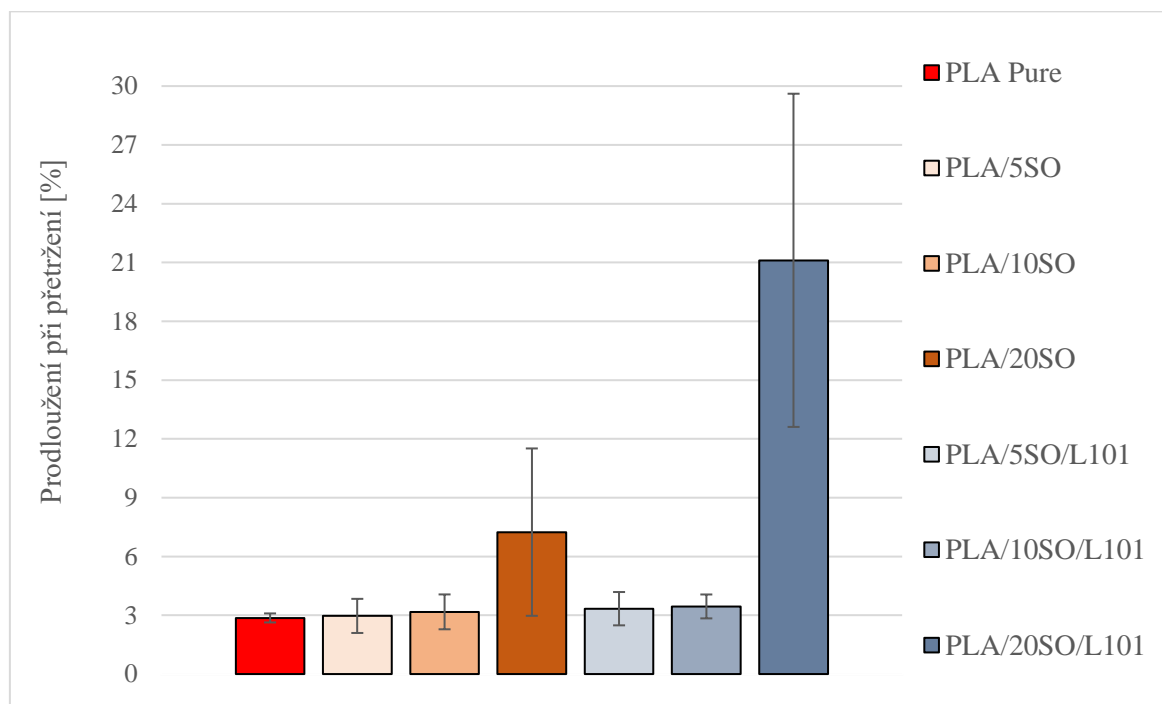
V dalším kroku byly připraveny směsi obsahující různé množství řepkového oleje (obrázek 19) a to od 5 do 30 dl. V této sérii vzorků byl pozorován Směsi s řepkovým olejem vykazovaly lehký nárůst pevnosti při rostoucím obsahu oleje. Rozdíl v pevnosti v tahu mezi 5 a 20 RO je okolo 4 %. Ve srovnání s PLA je zde pokles pevnosti v tahu mezi 26–30 %. V případě série RO/L101 byly dosaženy přibližně stejné hodnoty pevnosti v tahu pro všechny směsi. Na základě zjištěných hodnot můžeme říci, že při použití iniciátoru L101, obsah oleje nemá žádný vliv a hodnoty pevnosti v tahu.



Obrázek 20 Grafické znázornění hodnot pevnosti v tahu pro směsi PLA s aditivy

Pro lepší porovnání všech směsí byl vytvořen graf prezentující pevnosti v tahu jednotlivých směsí (Obrázek 20).

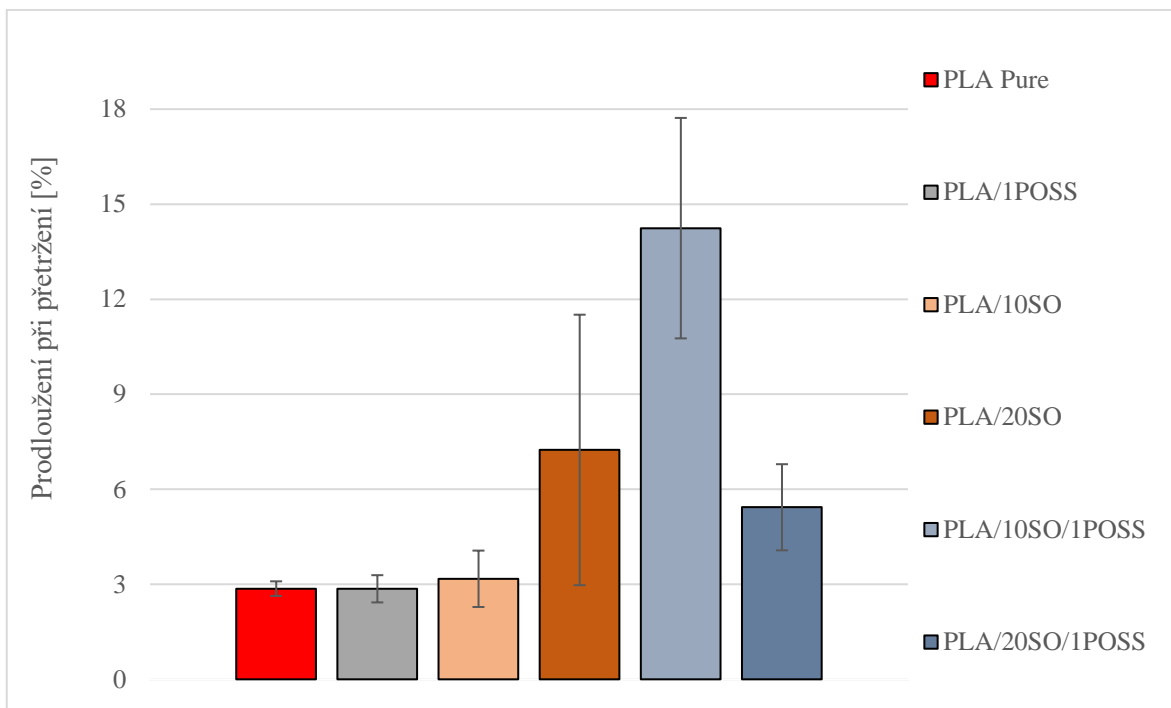
Další sada obrázků (21-25) reprezentuje výsledky pro prodloužení při přetržení.



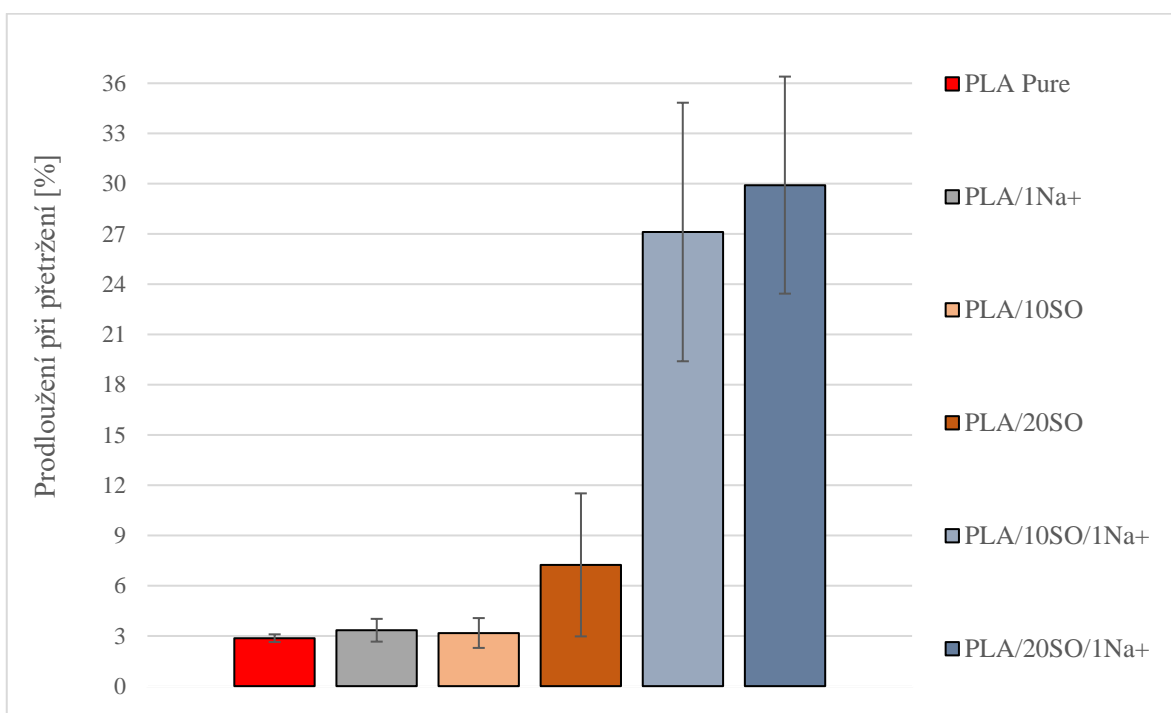
Obrázek 21 Porovnání prodloužení při přetržení pro směsi SO a SO/L101

Čisté PLA vykazuje prodloužení okolo 2,82 %. V případě série se sójovým olejem můžeme sledovat nepatrný růst tažnosti. V případě 5 a 10 SO je tento nárůst poměrně malý (nárůst 4 % a 10 % vůči čistému PLA), ale v případě 20 SO je nárůst více než 150 %.

Materiály ze série SO/L101 vykazují výraznější zlepšení tažnosti oproti sérii obsahující jen SO a to vůči čistému PLA o 18% a v případě 20 SO/L101 více než 600%.



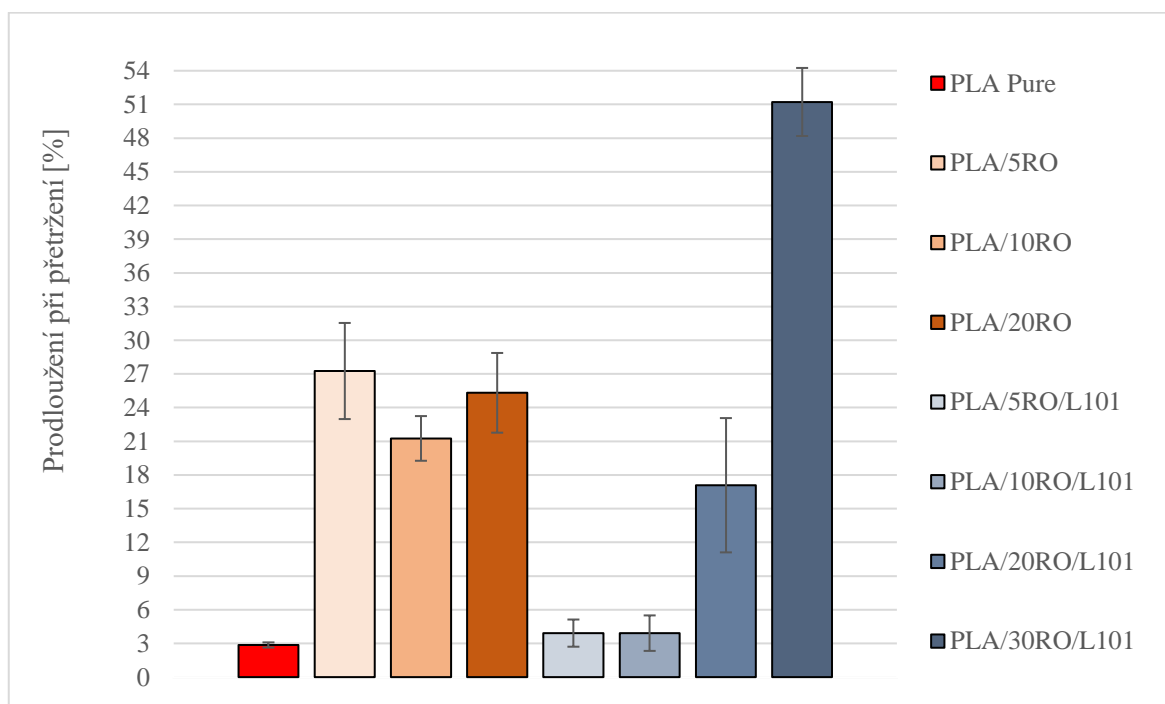
Obrázek 22 Porovnání prodloužení při přetržení pro směsi SO a SO/1POSS



Obrázek 23 Porovnání prodloužení při přetržení pro směsi SO a SO/1Na+

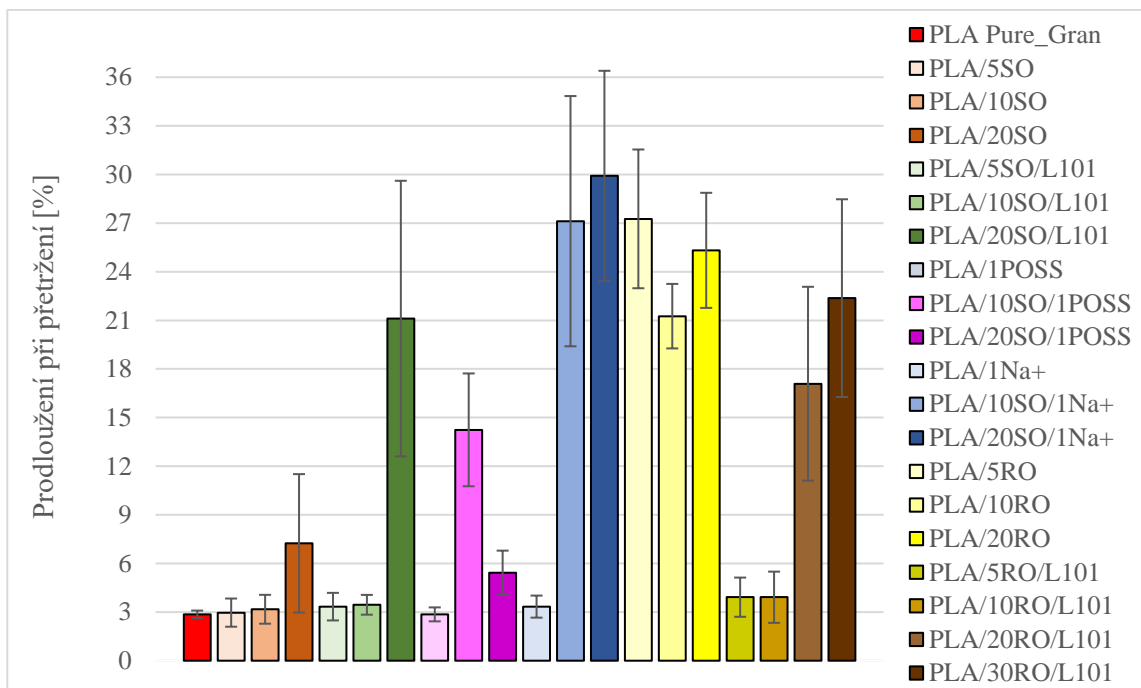
Na obrázku 22 a 23, můžeme pozorovat, že materiály jen s plnivý mají hodnoty prodloužení při přetržení blízko hodnotě čistého PLA (2,82 %). V případě PLA/POSS byla

naměřena hodnota 2,86 % a v případě PLA/Na⁺ pak hodnota 3,34 %. Materiály kombinující SO/POSS vykazují zlepšení o 400 % pro obsah SO 10 dl. Pro obsah 20 dl SO došlo k nárůstu prodloužení při přetržení na hodnotu 5,4 %, což představuje zlepšení o téměř 90 %. směsi obsahující SO/Na v případě 10 a 20 dl SO pak vykazují velmi podobně hodnoty tažnosti okolo 28 %, což představuje zlepšení o více než 800 %. Můžeme tedy konstatovat, že v rámci materiálů s SO bylo dosaženo nejlepšího výsledku právě ve směsi s SO/Na⁺.



Obrázek 24 Porovnání prodloužení při přetržení pro směsi RO a RO/L101

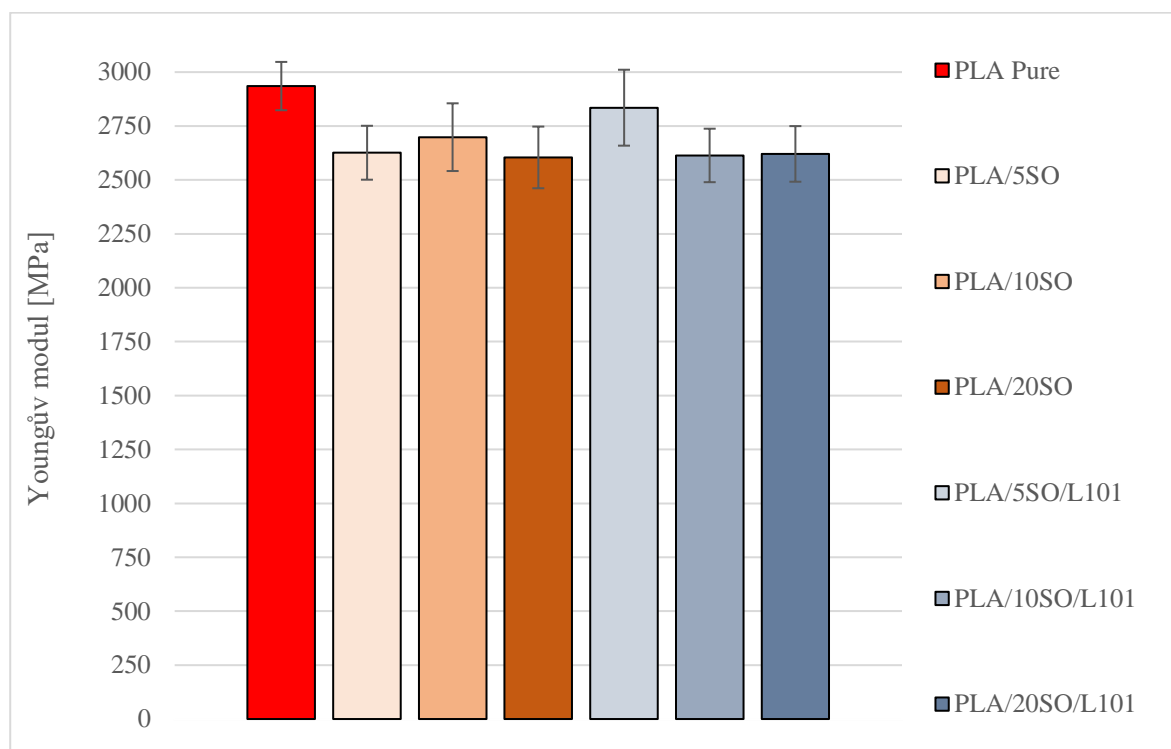
Směsi s řepkovým olejem (obrázek 24) si vedly podstatně lépe než směsi se sójovým olejem. Bez použití iniciátoru překračovaly všechny vzorky hodnoty tažnosti nad 20 %. Série obsahující RO/L101 pak při nižších koncentracích RO vykazovaly nižší nárůst tažnosti než vzorky obsahující jen samotný řepkový olej. Nicméně i zde bylo pozorováno zlepšení a to okolo 40 % ve srovnání s čistým PLA. Vzorky s vyšším podílem řepkového oleje PLA/20RO/L101 (17,09 %) a PLA/30RO/L101 (22,37 %) pak vykazovaly velmi výraznou změnu tažnosti, a to řádově o 500 a téměř 700 % vůči čistému PLA.



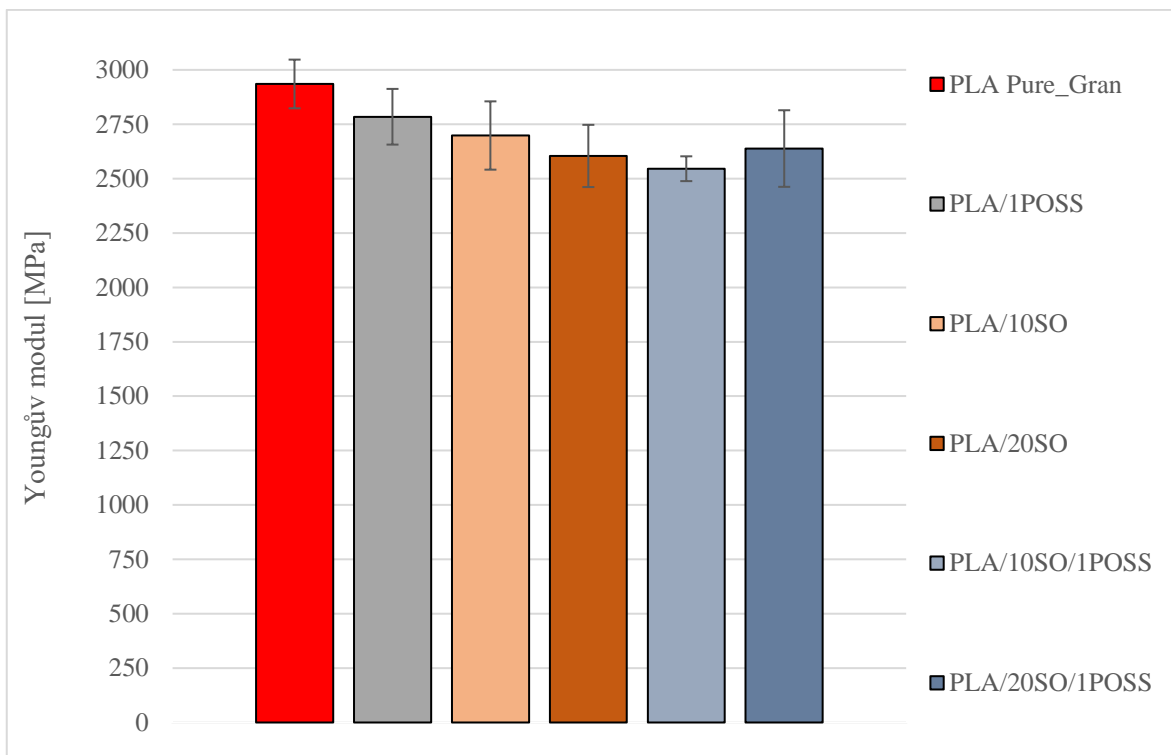
Obrázek 25 Grafické znázornění hodnot prodloužení pro směsi PLA s aditivy

Grafické vyhodnocení Youngova modulu je vyobrazeno na obrázcích 26 a 30. Z výsledků je patrné, že nejvyšší hodnoty modulu pružnosti dosahuje čistý PLA (2935 MPa).

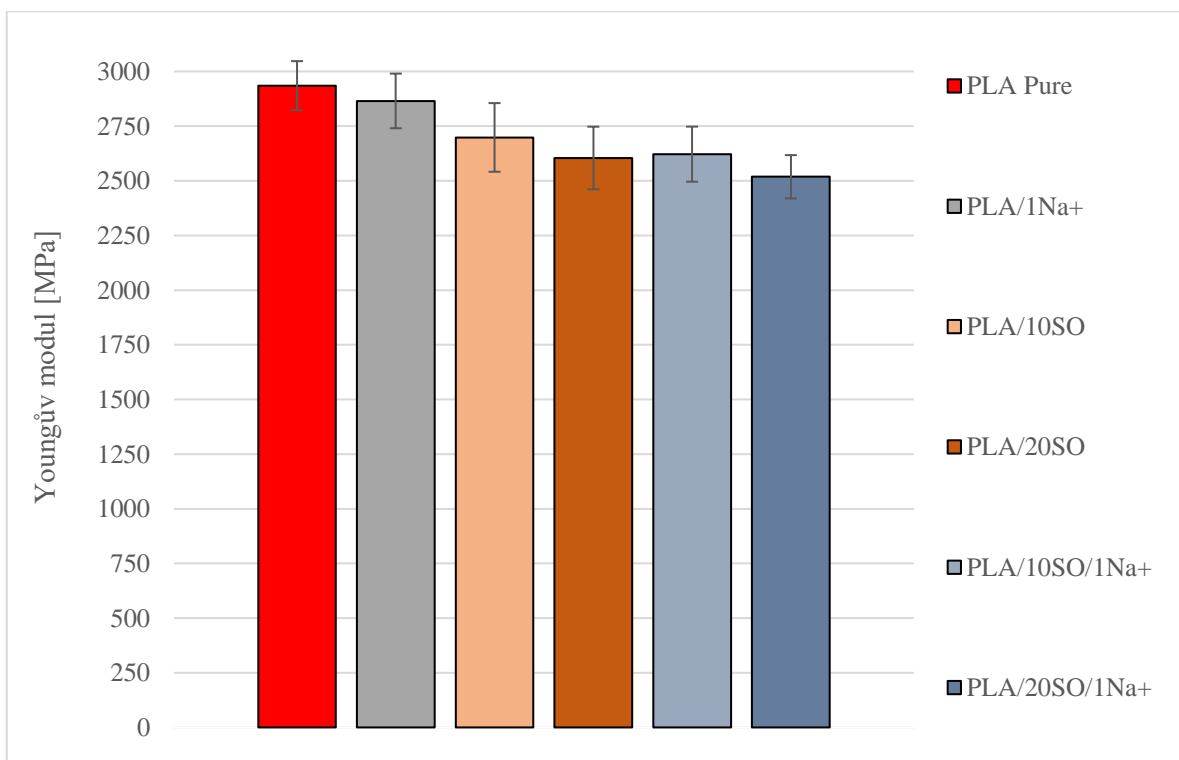
Pokud se podíváme na hodnoty v závislosti na složení materiálů můžeme říci, že série PLA/SO vykazovala pokles hodnot E-modulu okolo 10 %. Nejnižší pokles byl zaznamenán u směsi PLA/10SO. Při přidavku L101 – směsi PLA/SO/L101 pak u 5 dl SO vidíme sice pokles vůči čistému PLA (cca -4 %), ale vůči sérii PLA/SO je zde nárůst E modulu. Po přidavku L101 tedy došlo ke ztužení materiálu. S rostoucí koncentrací se pak dostáváme na hodnoty podobné v sérii PLA/SO (2620 MPa).



Obrázek 26 Porovnání Youngova modulu pro směsi SO a SO/L101

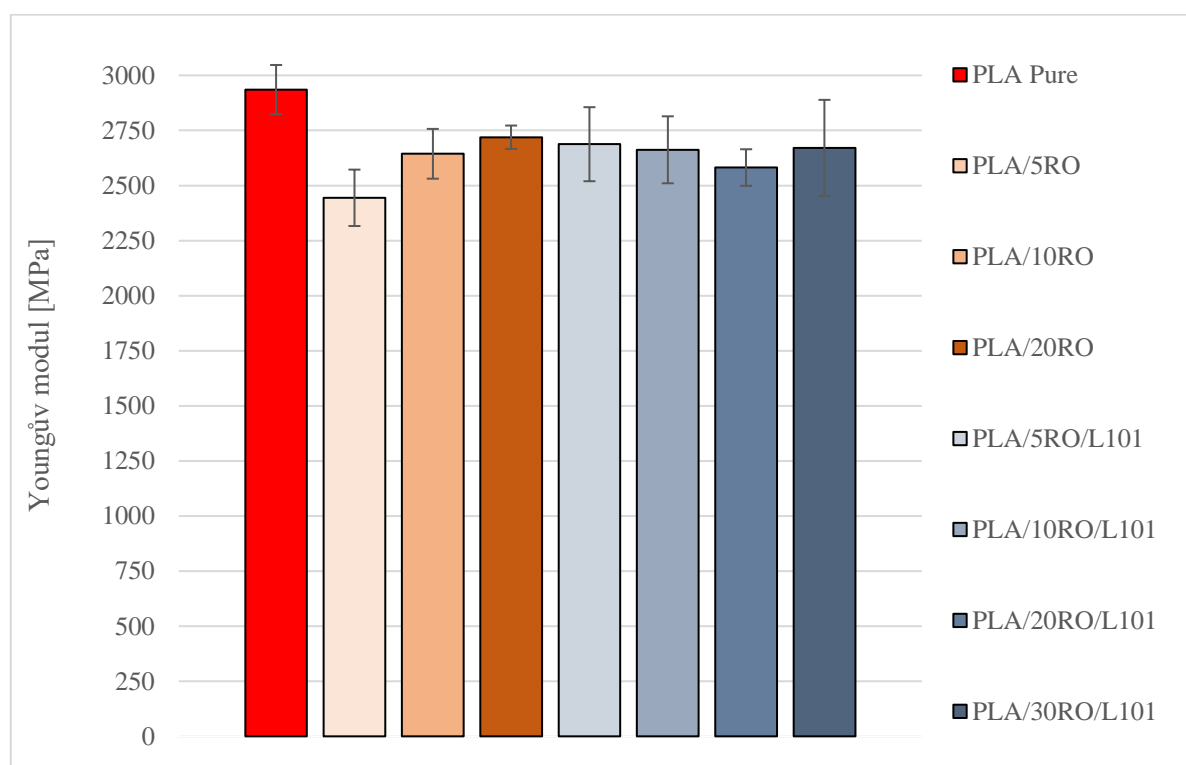


Obrázek 27 Porovnání Youngova modulu pro směsi SO a SO/1POSS



Obrázek 28 Porovnání Youngova modulu pro směsi SO a SO/1Na+

V případě vzorků s minerály (obrázek 27 a 28) bylo zaznamenáno ztužení vůči materiálů bez plniv jako v případě pevnosti v tahu. Při srovnání vůči čistému PLA pozorujeme mírný pokles v řádu jednotek procent (6 %). V materiálech PLA/10SO/POSS a PLA/20SO/POSS byl zaznamenán pokles E-modulu o 13 a 10 %. Podobně se chovaly materiály s Na⁺, kdy při 10dl SO byl pokles cca 10 % a při 20 dl SO ve směsi to bylo 14%. Material PLA/20SO/Na⁺ pak poskytl nejnižší hodnotu Youngova modulu pevnosti, 2545 MPa, v řadě vzorků obsahujících SO.

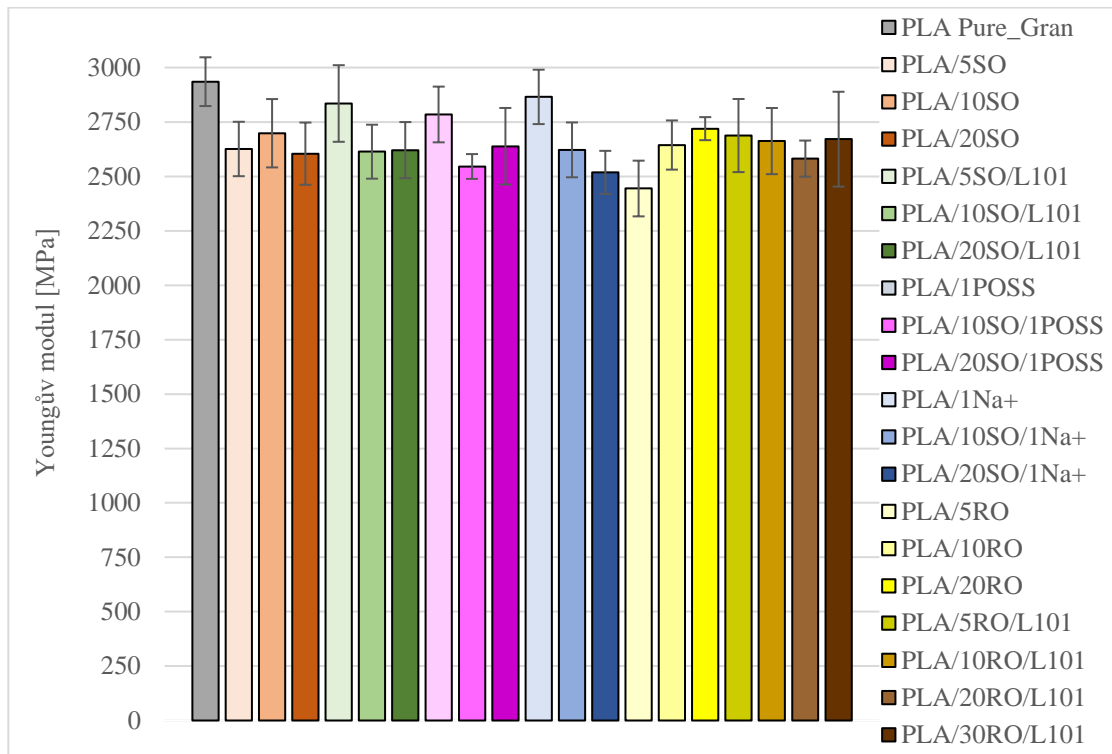


Obrázek 29 Porovnání Youngova modulu pro směsi RO a RO/L101

Nejnižší hodnota E-modulu v této sadě byla zjištěna pro vzorek PLA/5RO 2444 MPa (-17 % vůči čistému PLA). Toto je současně nejnižší zaznamenaná hodnota mezi všemi testovanými vzorky.

Přídavek L101 vedl ke ztužení materiálů, nicméně hodnoty nepřesáhly hodnotu pro čisté PLA a v rámci srovnání se sérií RO zde byly zaznamenány menší rozdíly související s podílem RO. Nejvyšší hodnoty v této sadě dosáhl vzorek PLA/5RO/L101 2688 MPa, když PLA/10RO/L101 2834 MPa. S dalším přídavkem RO je viditelný mírný pokles hodnot E-modulu. Neprojevovalo se zde tedy již atypické chování materiálu. Hodnoty Youngova

modulu se v této sérii pohybují okolo 2670 MPa, což představuje pokles vůči čistému PLA o 9 %.



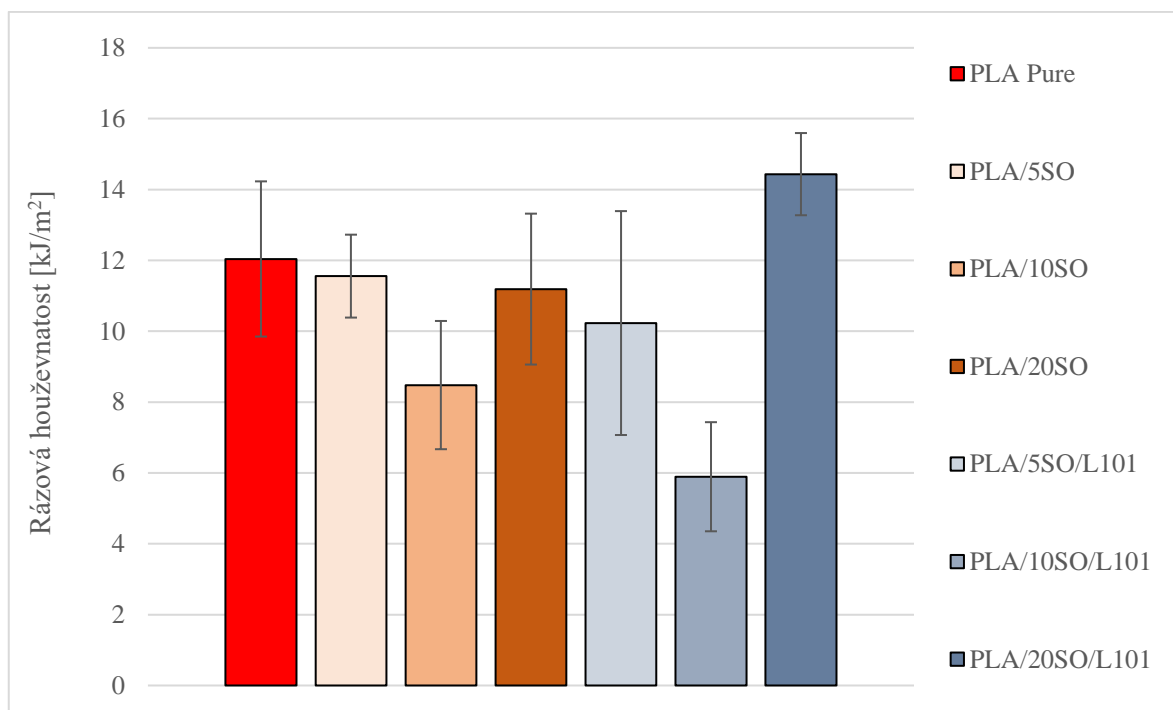
Obrázek 30 Grafické znázornění hodnot Youngova modulu pro směsi PLA s aditivou

11 RÁZOVÁ HOUŽEVNATOST

Rázová houževnatost připravených materiálů byla hodnocena pomocí rázové zkoušky Charpy. V tabulce 14 a grafech 31-35 jsou uvedeny naměřené průměrné hodnoty a odchylky jednotlivých směsí.

Tabulka 14 Naměřená data ze zkoušky rázové houževnatosti pro směsi PLA s aditivy

Směs	Rázová houževnatost [kJ/m ²]	Rázová houževnatost [J/m]	Rázová energie [J]
PLA Pure	12,04 ± 2,19	38,52 ± 7,06	0,39 ± 0,07
PLA/5SO	11,55 ± 1,17	35,89 ± 3,57	0,36 ± 0,04
PLA/10SO	8,48 ± 1,81	26,59 ± 5,67	0,27 ± 0,06
PLA/20SO	11,18 ± 2,13	33,95 ± 6,46	0,33 ± 0,08
PLA/5SO/L101	10,23 ± 3,16	33,07 ± 10,18	0,33 ± 0,10
PLA/10SO/L101	5,89 ± 1,54	18,30 ± 4,81	0,18 ± 0,05
PLA/20SO/L101	14,43 ± 1,16	43,81 ± 3,38	0,44 ± 0,03
PLA/1POSS	13,74 ± 1,39	42,47 ± 4,14	0,42 ± 0,04
PLA/10SO/1POSS	12,56 ± 1,15	37,23 ± 3,25	0,37 ± 0,03
PLA/20SO/1POSS	11,75 ± 1,37	35,61 ± 3,85	0,37 ± 0,04
PLA/10SO/1POSS/L101	-	-	-
PLA/1Na+	14,08 ± 0,98	42,48 ± 3,41	0,42 ± 0,03
PLA/10SO/1Na+	15,65 ± 1,71	47,80 ± 5,16	0,48 ± 0,05
PLA/20SO/1Na+	15,62 ± 0,81	46,17 ± 2,52	0,46 ± 0,03
PLA/10SO/1Na+/L101	-	-	-
PLA/5RO	12,61 ± 1,44	38,27 ± 4,45	0,38 ± 0,04
PLA/10RO	12,20 ± 1,25	36,55 ± 3,93	0,37 ± 0,04
PLA/20RO	12,28 ± 2,44	37,57 ± 7,29	0,38 ± 0,07
PLA/5RO/L101	13,70 ± 0,69	41,39 ± 2,09	0,41 ± 0,02
PLA/10RO/L101	13,13 ± 1,74	39,46 ± 5,28	0,39 ± 0,05
PLA/20RO/L101	12,91 ± 0,98	40,07 ± 2,89	0,40 ± 0,03
PLA/30RO/L101	13,28 ± 0,72	40,45 ± 2,44	0,40 ± 0,02



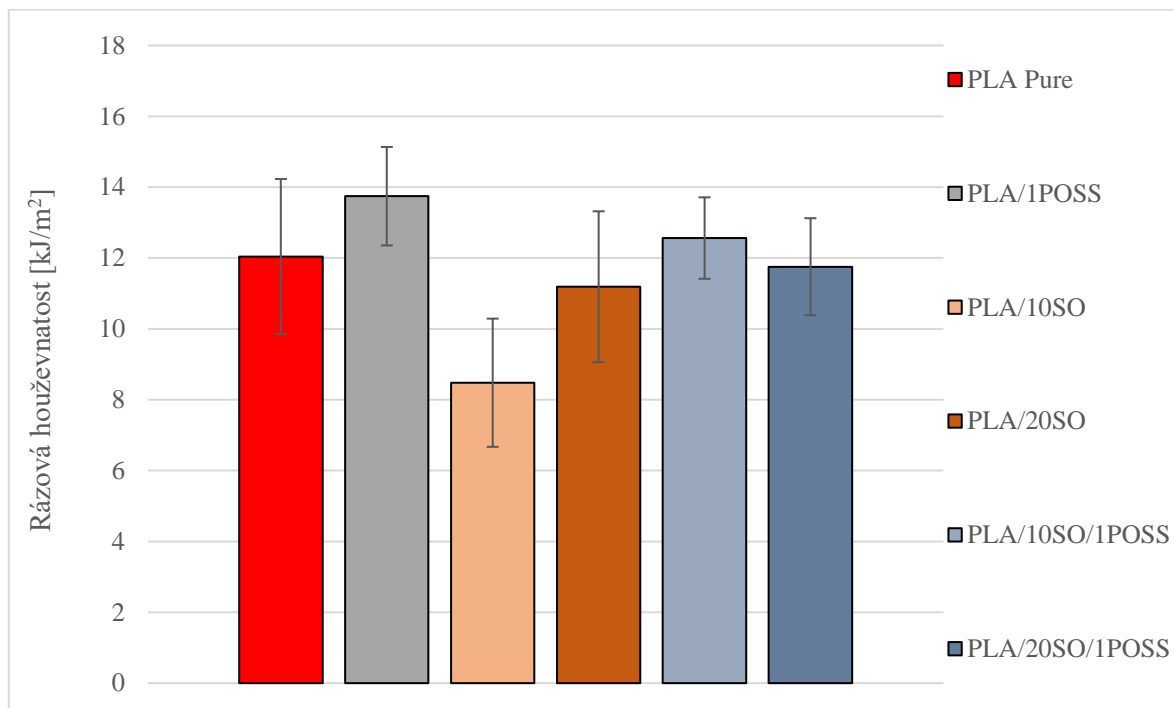
Obrázek 31 Porovnání rázové houževnatosti směsí SO a SO/L101

Měření ukázalo, že s u směsí se sójovým olejem na obrázku 31 nedochází oproti čistému PLA k výrazným nárůstům houževnatosti. Na obrázku 31 lze vidět, že směs PLA/5SO vykázala nepatrný nárůst, naopak u 10 SO byl zaznamenán pokles z hodnoty 11,55 na 8,48 kJ/m². Směs s 20SO (11,55 kJ/m²) se pohybuje nepatrně nad hodnotou čistého PLA, u něhož byla zjištěna hodnota 11,13 kJ/m². Stejný trend byl zaznamenán u směsí PLA/SO/L101.

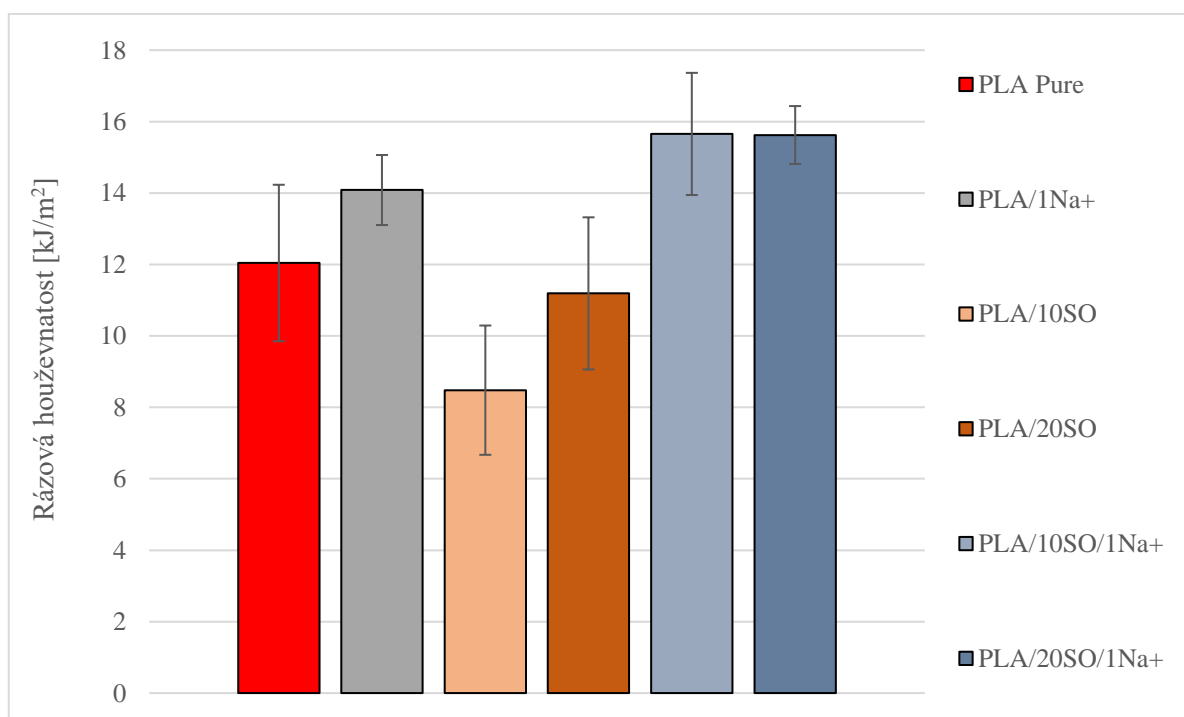
Přestože směsi s nižší koncentrací sójového oleje nevykazovaly nárůst odolnosti vůči rázu ve vztahu k čistému PLA, u vzorku PLA/20SO/L101 byl zaznamenán nárůst měřené hodnoty rázové houževnatosti, a to konkrétně na hodnotu 14,43 kJ/m², což představuje zlepšení o téměř 30 % vůči čistému PLA.

Vzorky obsahují plniva (obrázek 32 a 33) vykázaly také nárůst rázové houževnatosti okolo 30 %. Po přidavku SO v případě POSS vidíme nepatrný pokles s rostoucím podílem SO ve směsi. Vzorek PLA/10SO/POSS dosáhl hodnoty 12,56 kJ/m² (rozdíl vůči čistému PLA 13 %), zatímco vzorek PLA/20SO/POSS 11,75 kJ/m² (+ 6 %). V případě Na⁺ vidíme lepší zlepšení sledovaného parametru než v případě POSS. V případě Na⁺ se neprojevil vliv rostoucí koncentrace SO ve směsi a obě směsi PLA/SO/Na⁺ vykazují podobně hodnoty

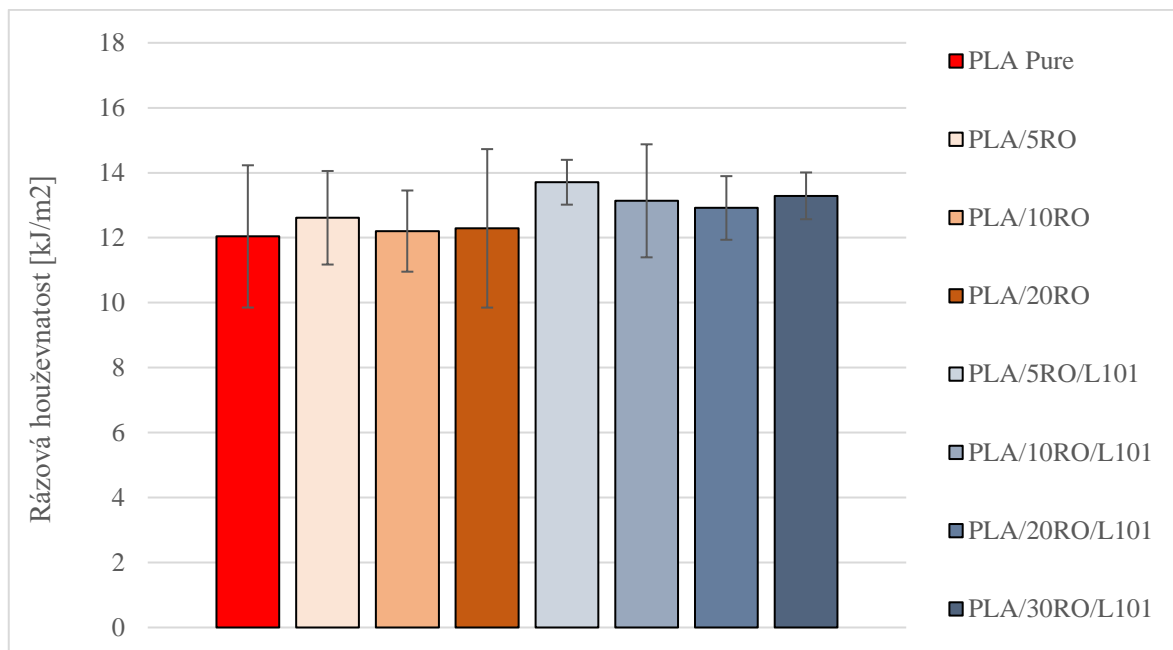
rázové houževnatosti 15,6 kJ/m² (+40 %). Tyto materiály vykázaly nejlepší zlepšení v sadě vzorků obsahujících SO.



Obrázek 32 Porovnání rázové houževnatosti směsí SO a SO/1POSS



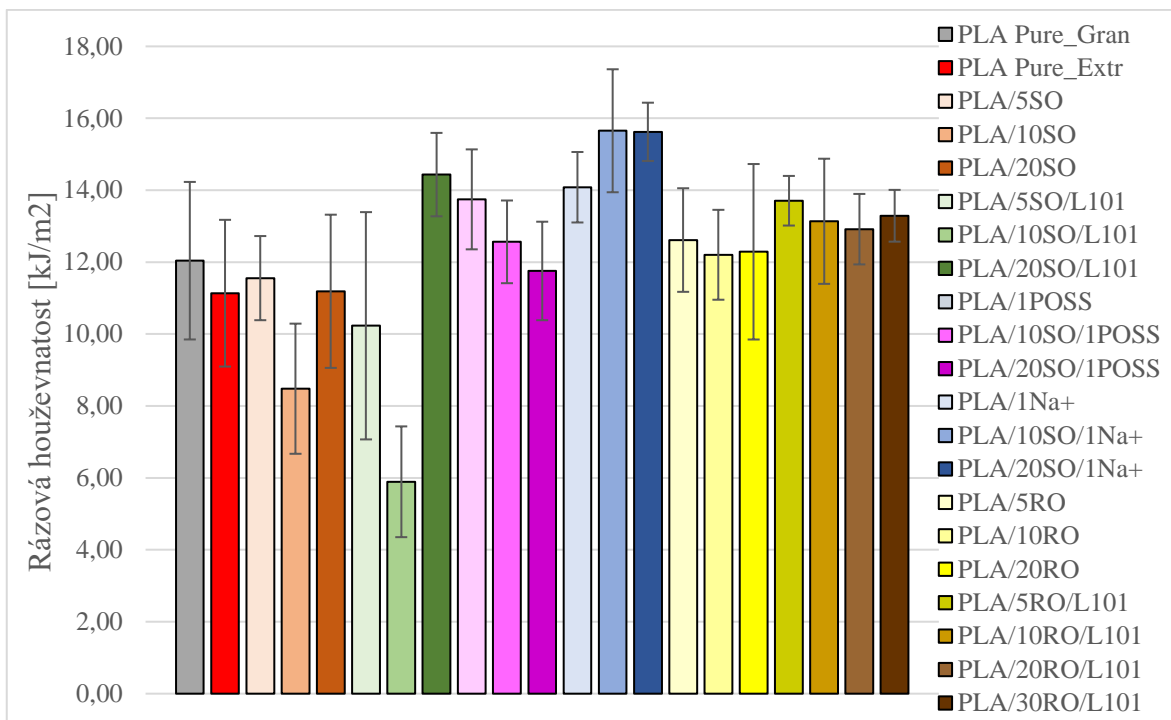
Obrázek 33 Porovnání rázové houževnatosti směsí SO a SO/1Na+



Obrázek 34 Porovnání rázové houževnatosti směsí RO a RO/L101

Směsi obsahující řepkový olej vykazují zlepšení vůči čistému PLA ve všech případech. S rostoucím množstvím oleje se hodnoty víceméně nemění. Nepatrně vyšších hodnot dosáhly vzorky s L101 (PLA/RO/L101), kde dosahujeme rázové houževnatosti okolo 13 kJ/m², což představuje zlepšení o 17 % vůči čistému PLA. Nejlepší parametry z této sady poskytl vzorek PLA/5RO/L101 13,7 kJ/m² (+23 %).

Celkově můžeme shrnout z pohledu rázové houževnatosti, že nejvyšší hodnoty poskytly vzorky PLA/SO/Na+.



Obrázek 35 Grafické znázornění hodnot rázové houževnatosti pro směsi PLA s aditivy

12 TVRDOST

Tato kapitola se věnuje měření tvrdosti směsí PLA a aditiv. Výsledky měření byly zpracovány do tabulky 15 a grafů (36-40) níže.

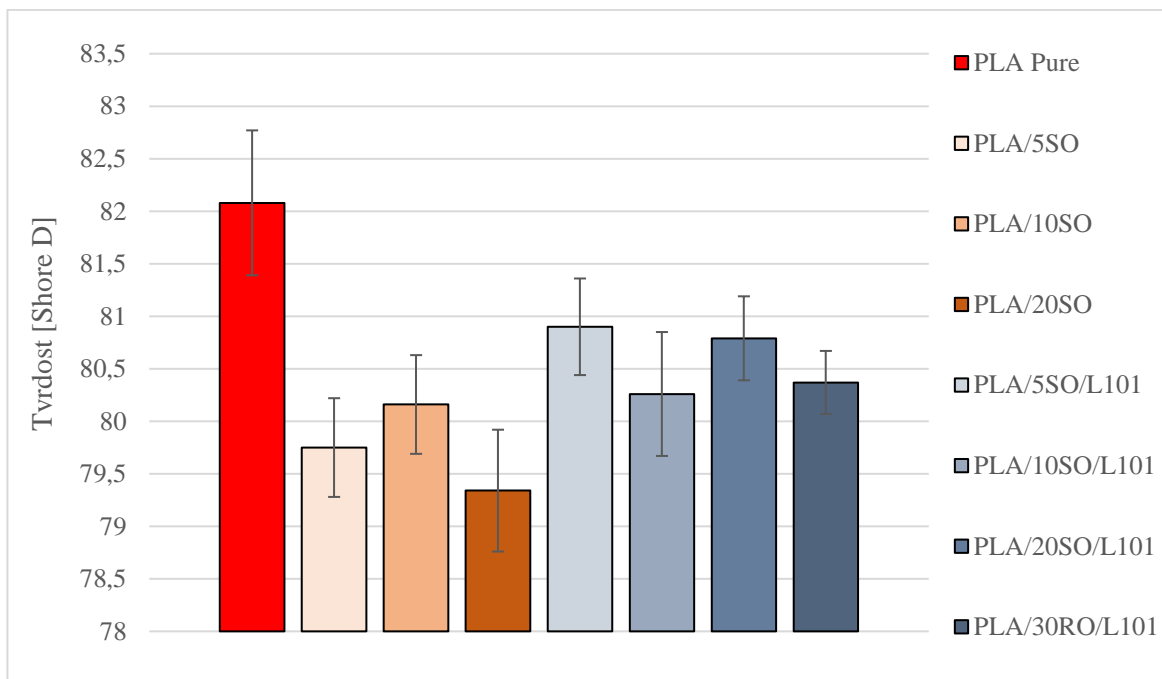
Tabulka 15 Naměřená data ze zkoušky tvrdosti PLA s aditivou

Směs	Tvrdość [Shore D]
PLA Pure	82,08 ± 0,69
PLA/5SO	79,75 ± 0,47
PLA/10SO	80,16 ± 0,47
PLA/20SO	79,34 ± 0,58
PLA/5SO/L101	80,90 ± 0,46
PLA/10SO/L101	80,26 ± 0,59
PLA/20SO/L101	80,79 ± 0,40
PLA/1POSS	82,45 ± 0,51
PLA/10SO/1POSS	79,83 ± 0,49
PLA/20SO/1POSS	80,48 ± 0,75
PLA/10SO/1POSS/L101	-
PLA/1Na+	80,87 ± 0,43
PLA/10SO/1Na+	79,85 ± 0,47
PLA/20SO/1Na+	78,72 ± 0,29
PLA/10SO/1Na+/L101	-
PLA/5RO	80,55 ± 0,42
PLA/10RO	79,88 ± 0,34
PLA/20RO	80,17 ± 0,45
PLA/5RO/L101	81,67 ± 0,33
PLA/10RO/L101	80,90 ± 0,70
PLA/20RO/L101	80,77 ± 0,46
PLA/30RO/L101	80,37 ± 0,30

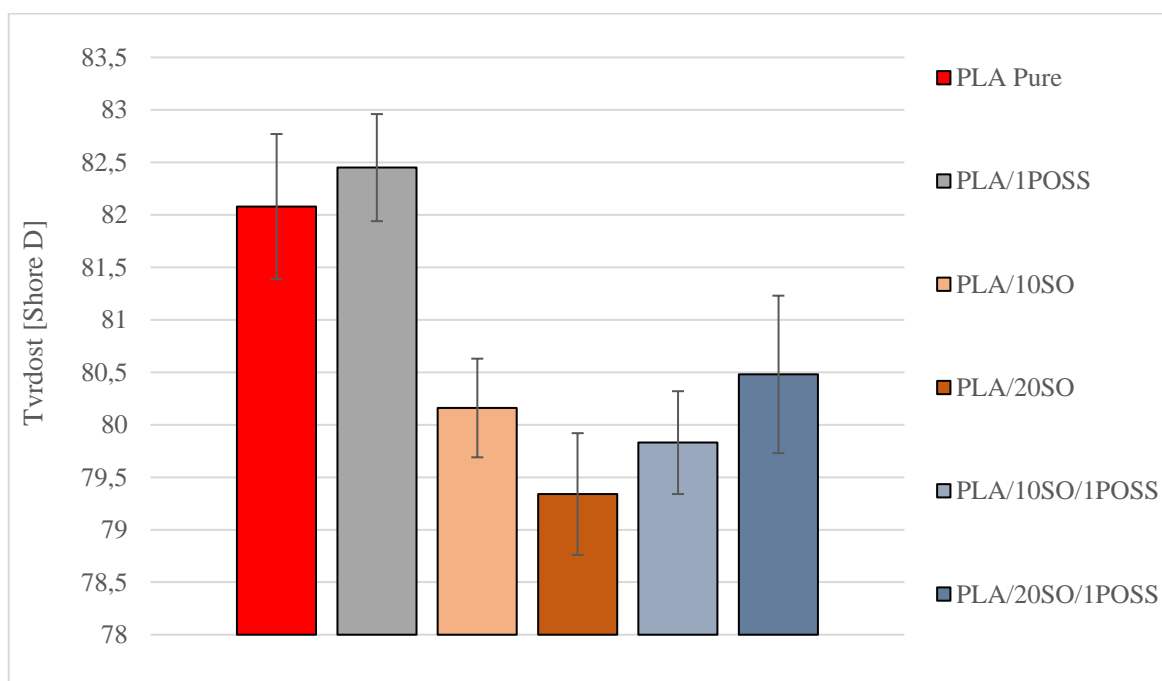
Graficky zpracované výsledky lze vidět na obrázcích 36-40. Z měření je patrné, že přidáním rostlinných olejů do směsi klesá tvrdost materiálu. Čisté PLA se pohybovalo okolo 82 Shore D, a to nehlédě na zpracování.

Jediná připravená směs, která dosahovala vyšší tvrdosti oproti čistému PLA, byla PLA/1POSS (82,45 Shore D) pouze však o 0,5 % oproti čistému PLA.

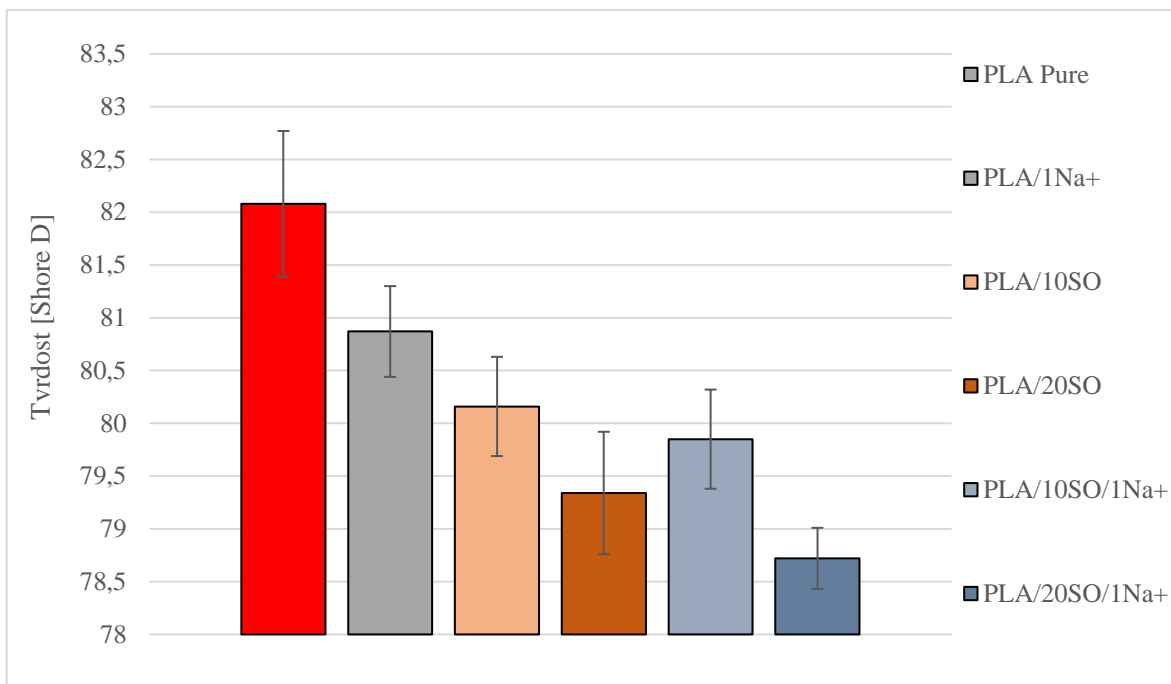
Porovnáním vzorků bez a s L101 lze říci, že iniciátor má pozitivní vliv na tvrdost směsí, a to nehlédě na typu přidaného oleje. Směs PLA/5RO/L101 (81,67 Shore D) vykazuje nejvyšší naměřenou hodnotu u směsí s oleji. Přesto vzhledem k čistému PLA se jedná o -0,5% pokles. U směsí následně tvrdost s rostoucím obsahem oleje postupně klesá.



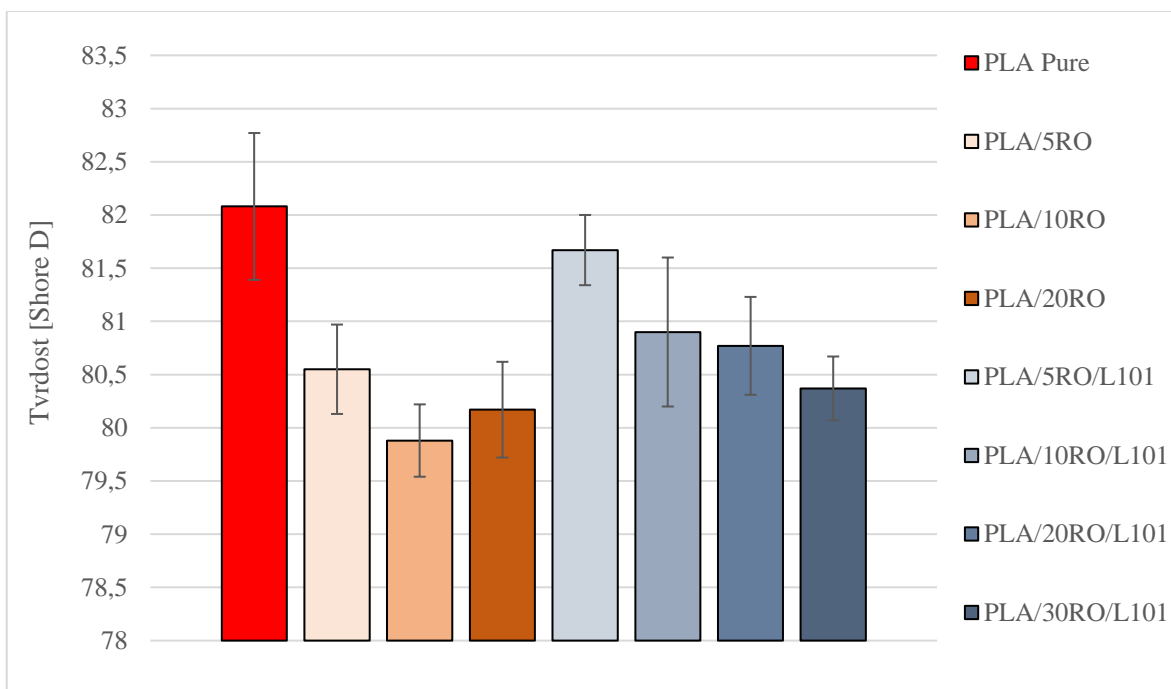
Obrázek 36 Porovnání naměřených hodnot tvrdosti směsí SO a SO/L101



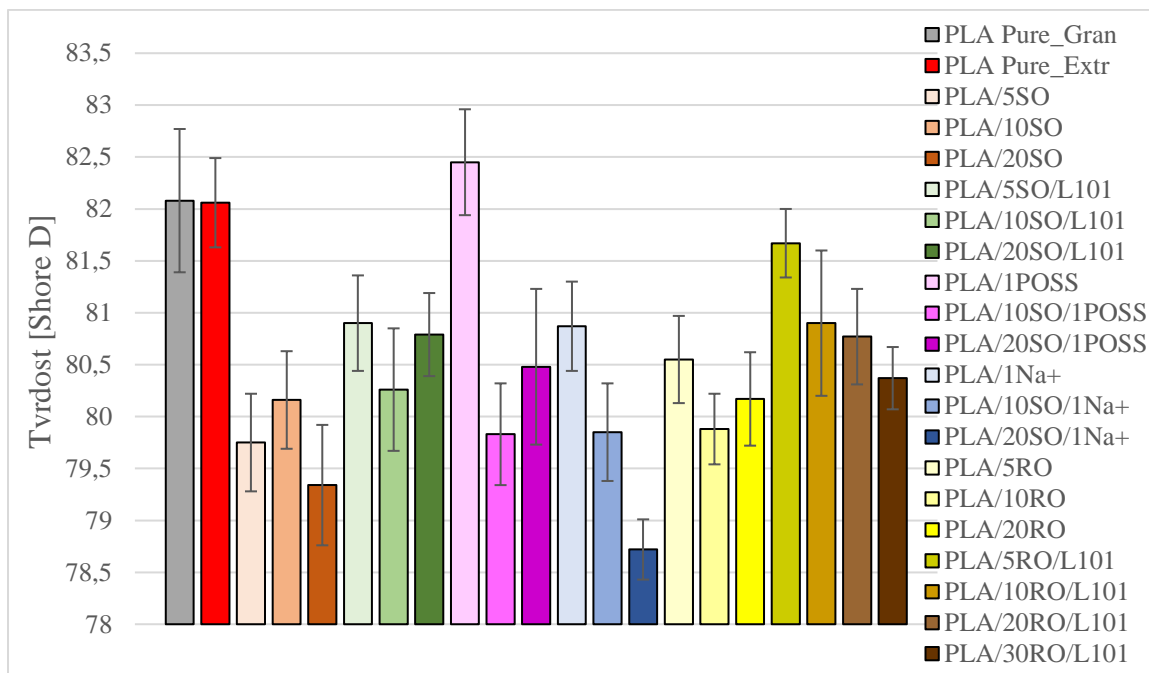
Obrázek 37 Porovnání naměřených hodnot tvrdosti směsí směsí SO a SO/IPOSS



Obrázek 38 Porovnání naměřených hodnot tvrdosti směsí SO a SO/1Na+



Obrázek 39 Porovnání naměřených hodnot tvrdosti směsí RO a RO/L101



Obrázek 40 Grafické znázornění hodnot tvrdosti pro směsi PLA s aditivy

13 DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE

Pomocí metody diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) byla provedena termická analýza směsí PLA s aditivu. Byly zjištěny hodnoty T_g , T_{cc} , T_m , T_c . Podmínky experimentu jsou popsány v metodice měření.

13.1 Chlazení

V tabulce 16 a na obrázcích 41-44 jsou zobrazeny naměřené hodnoty teploty skelného přechodu (T_g) a teploty krystalizace (T_c) jednotlivých směsí při prvním cyklu chlazení.

Tabulka 16 Naměřené teploty skelného přechodu a teploty krystalizace pro směsi PLA s aditivu

Směs	T_g [°C]	T_c [°C]
PLA Pure	54,5	-
PLA/5SO	53,5	-
PLA/10SO	54,2	-
PLA/20SO	52,9	-
PLA/5SO/L101	54,0	114,9
PLA/10SO/L101	52,9	114,3
PLA/20SO/L101	53,4	114,7
PLA/1POSS	54,3	-
PLA/10SO/1POSS	53,1	-
PLA/20SO/1POSS	53,3	-
PLA/10SO/L101	-	-
PLA/10SO/1POSS/L101	55,0	-
PLA/10SO/1Na+	53,8	-
PLA/20SO/1Na+	55,1	-
PLA/10SO/1Na+/L101	-	-
PLA/5RO	53,5	-
PLA/10RO	53,6	-
PLA/20RO	53,9	-
PLA/5RO/L101	53,8	-
PLA/10RO/L101	53,8	-
PLA/20RO/L101	53,8	-
PLA/30RO/L101	53,7	-

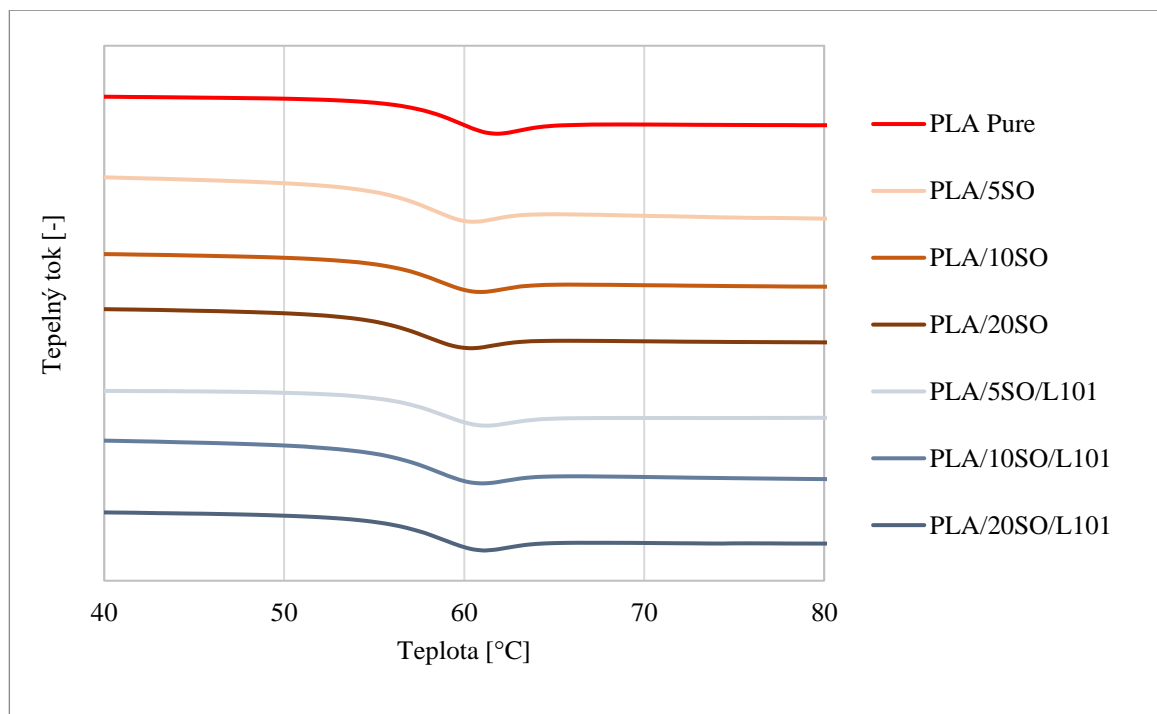
Získané křivky prvního chlazení jsou vykresleny na obrázku 20. Graf zobrazuje směsi s SO ve směsi. V případě série PLA/SO můžeme vidět, že teploty se pohybují mezi 54,2 až 52,9 °C. Nepozorujeme tedy žádnou výraznou změnu T_g , jak bychom očekávali v případě

použití změkčovadla. Čisté PLA dosahuje T_g 54,5 °C a nedá se tedy říct, že by došlo k výraznému posunu. Změna je v řádu jednotek %.

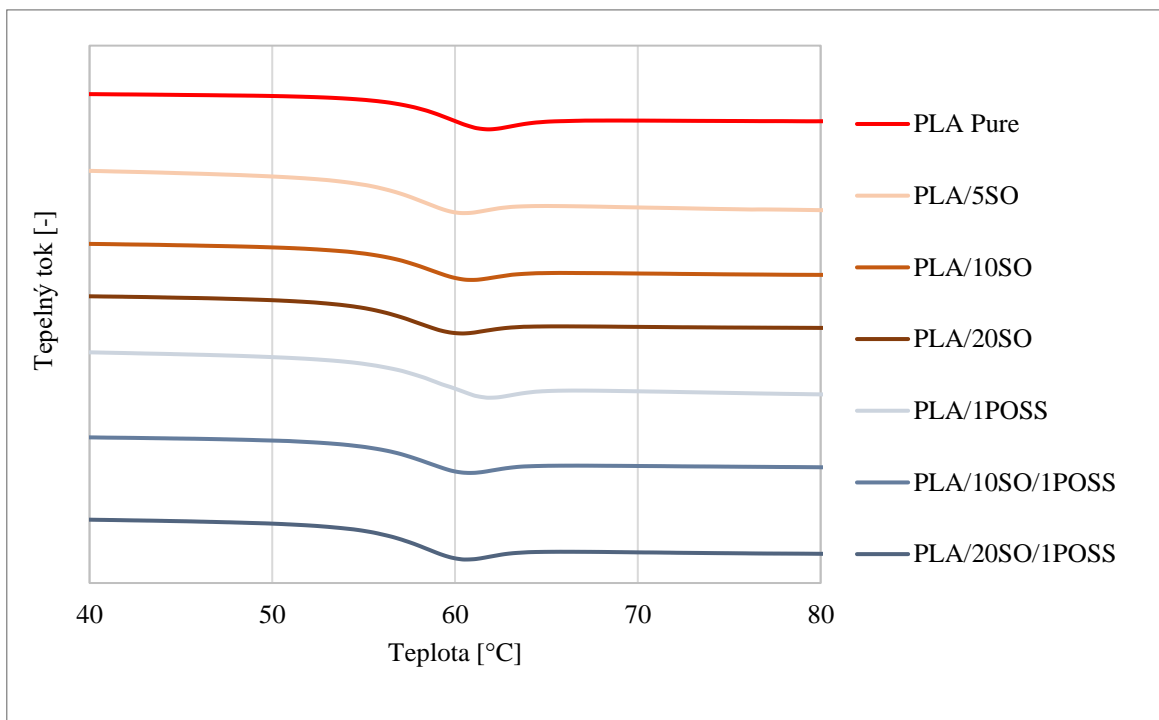
Ani v případě série PLA/SO/L101 (obrázek 41) nepozorujeme zásadní rozdíly v T_g vůči čistému polymeru, a i zde se pohybujeme od 54,3 do 52,9 °C, což je opět změna v nižších jednotkách %. U této sady byla však zaznamenána T_c při teplotě cca 115 °C. PLA ani ostatní vzorky T_c nevykazují.

Plnivo POSS vykazuje T_g téměř shodné (54,3 °C) s T_g čistého PLA (54,5 °C). Ostatní směsi s POSS se pohybují těsně nad 53°C. Plnivo Na⁺ má T_g nepatrně vyšší (55 °C) a na podobných hodnotách se drží i další připravené směsi s tímto plnivem. Křivky jsou vykresleny na obrázcích 42 a 43.

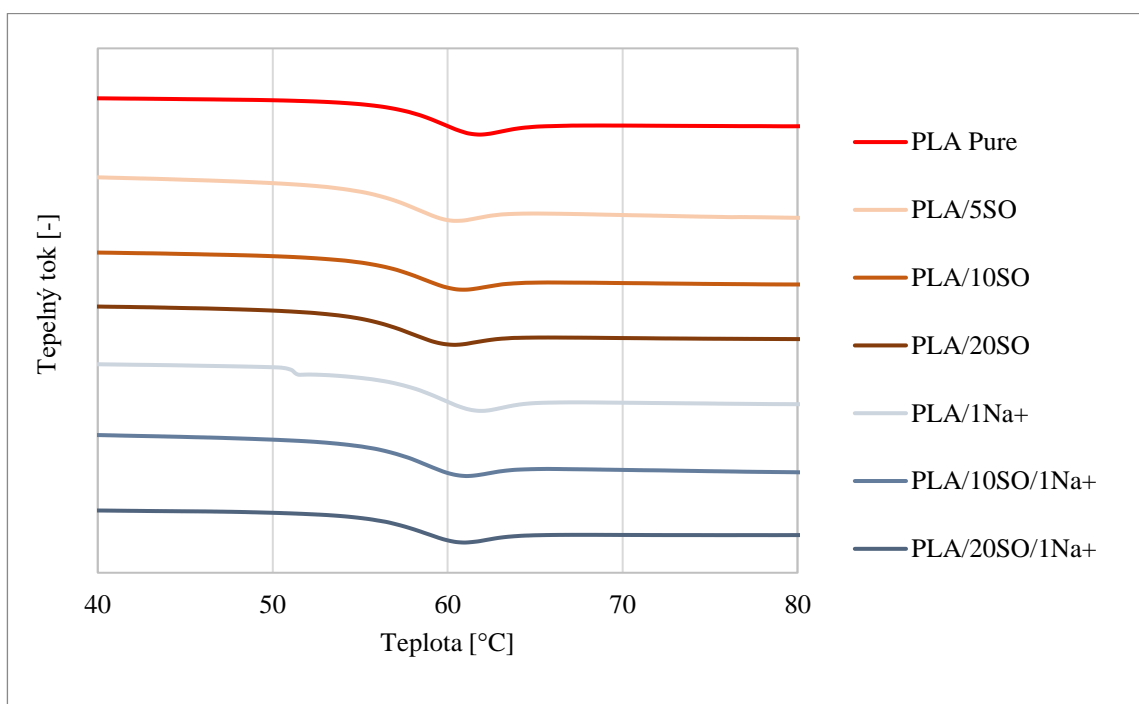
Při porovnávání tepelného chování směsí PLA/RO a PLA/RO/L101, nebyly zaznamenány žádné výrazné změny teploty skleného přechodu. Řepkový olej poskytuje směsi s menším rozptylem T_g pro jednotlivé kompozice (obrázek X). T_g se v těchto materiálech pohybuje od 53,6 do 53,9 °C.



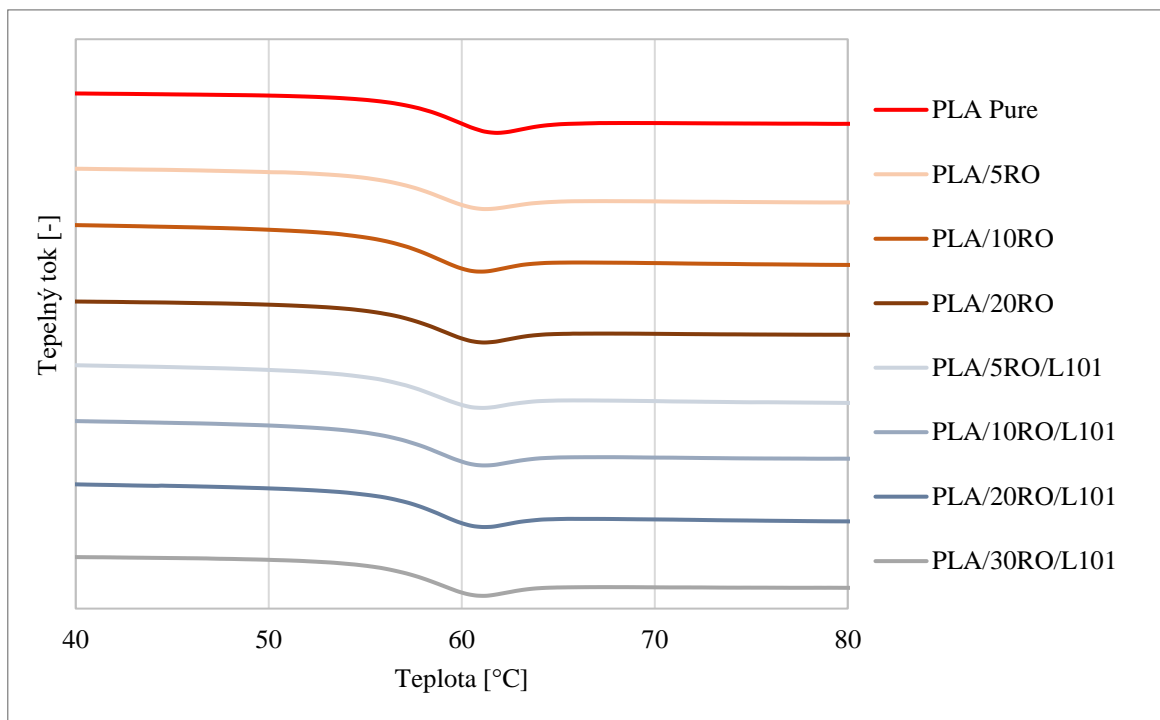
Obrázek 41 Termogramy chlazení směsí PLA/SO a PLA/SO/L101



Obrázek 42 Termogramy chlazení směsí PLA/SO a PLA/SO/1IPOSS



Obrázek 43 Termogramy chlazení směsí PLA/SO a PLA/SO/1Na+



Obrázek 44 Termogramy chlazení směsí PLA/RO a PLA/RO/L101

13.2 Druhý ohřev

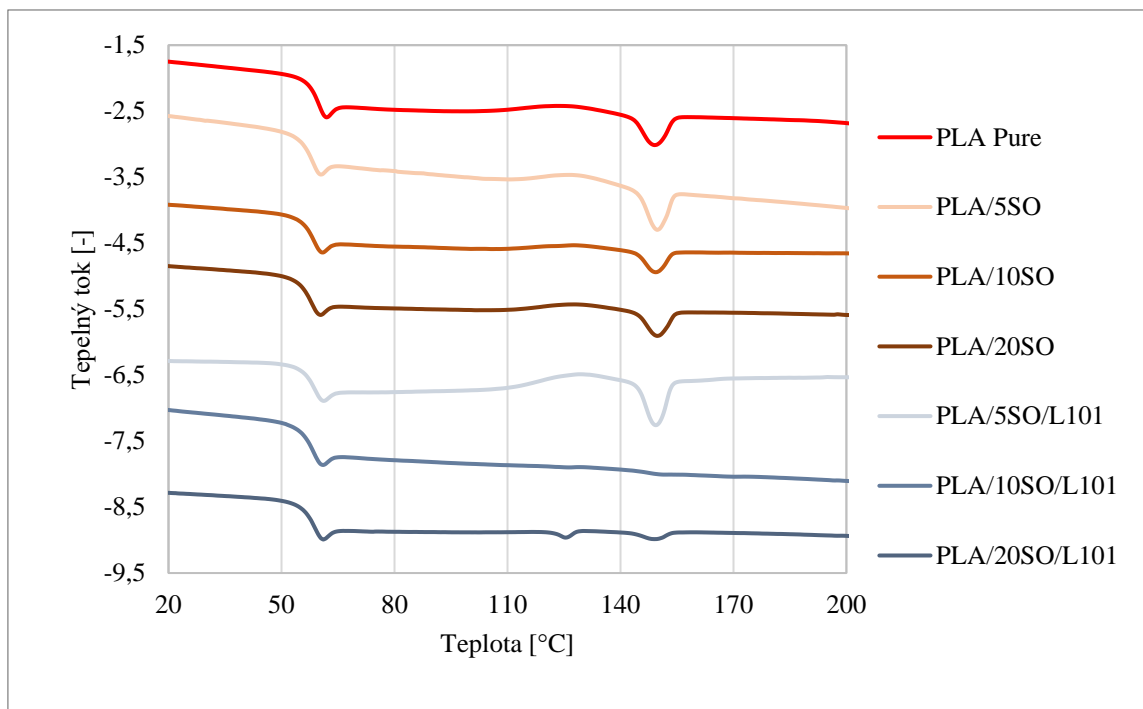
Tabulka 17 poskytuje souhrn naměřených charakteristických teplot jednotlivých směsí z druhého ohřevu. Tabulka zahrnuje teplotu skelného přechodu (T_g), teplotu studené krystalizace (T_{cc}) a teplotu tání (T_m).

Tabulka 17 Naměřené teploty skelného přechodu, teploty studené krystalizace a teploty tání pro směsi PLA s aditivy

Směs	T_g [°C]	T_{cc} [°C]	T_m [°C]
PLA Pure_Gran	58,2	125,7	149,1
PLA/5SO	56,4	128,4	149,7
PLA/10SO	56,9	128,4	149,4
PLA/20SO	56,4	128,4	149,7
PLA/5SO/L101	57,5	128,9	149,4
PLA/10SO/L101	56,7	-	-
PLA/20SO/L101	57,1	-	149,1
PLA/1POSS	57,7	123,1	149,3
PLA/10SO/1POSS	56,7	125,8	150,1
PLA/20SO/1POSS	56,8	129,1	150,1
PLA/1Na+	57,4	124,4	149,7
PLA/10SO/1Na+	57,1	130,6	150,0
PLA/20SO/1Na+	57,0	129,5	149,9
PLA/5RO	57,5	127,8	150,0
PLA/10RO	56,9	-	149,7
PLA/20RO	57,2	-	149,8
PLA/5RO/L101	56,9	126,4	148,4
PLA/10RO/L101	57,2	-	149,1
PLA/20RO/L101	57,1	-	149,7
PLA/30RO/L101	57,1	-	149,8

Teplota skelného přechodu u vzorků čistého PLA byla přibližně 58 °C, čímž je zároveň i nejvyšší naměřenou teplotou skelného přechodu ze všech směsí. Oproti tomu, u směsí obsahující sójový olej byla naměřena teplota přibližně 56,4 – 56,9 °C. Po přidání iniciátoru L101 pozorujeme nepatrný nárůst T_g v rozsahu 56,7-57,1°, což představuje změnu v rozsahu 1,5-2,5 % oproti čistému PLA. Při porovnání směsí série PLA/SO a PLA/SO/L101 je to nárůst přibližně o 1 %.

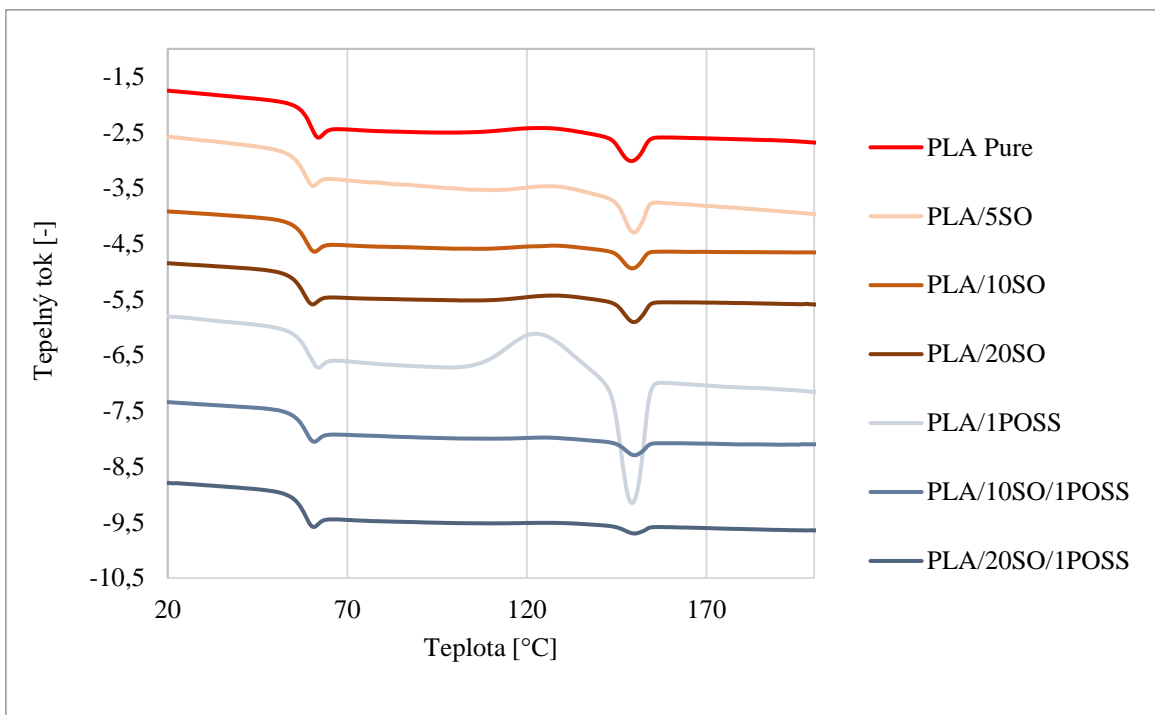
Co se týče teploty studené krystalizace z DSC křivek lze odečíst nepatrné zvýšení teploty studené krystalizace T_{cc} ze 125,7 na 128,4 °C pro sérii PLA/SO. Změna činí cca 2 % vůči čistému PLA. Teplota je stabilní pro všechny koncentrace SO. U směsi PLA/SO/L101 došlo k dalšímu nepatrnému navýšení této přechodové teploty a to na 128,9 °C. Další směsi s 10 a 20 dl SO T_{cc} nevykazují.



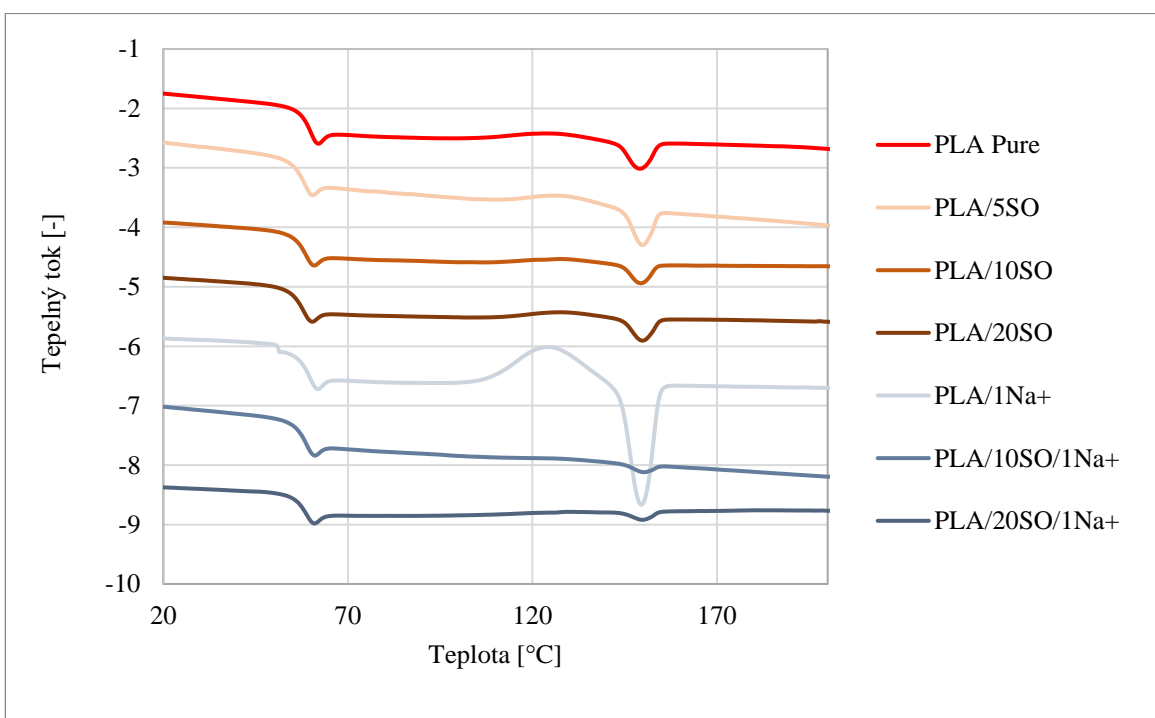
Obrázek 45 DSC křivky 2. ohřevu směsí PLA/SO a PLA/SO/L101

Stejně jako v případě procesu chlazení směsi s plnivou (obrázky 46-47) prezentují nepatrný nárůst T_g vůči materiálům s SO. Po přidavku SO k plnivou pozorujeme nepatrný pokles a v rámci koncentrace SO je vliv zanedbatelný.

Plniva naopak nepatrně snížila T_{cc} (PLA/POSS $T_{cc} = 123$ °C, PLA/Na+ $T_{cc} = 124$ °C). Po přidavku SO došlo k růstu T_{cc} a to s rostoucí koncentrací oleje až k teplotě 130 °C. Co se týká intenzity zaznamenaných tepelných jevů je viditelné, že směs PLA/1POSS vykazuje výrazný pík v oblasti T_{cc} podobně jako čisté PLA. Po přidání sójového oleje došlo k tvorbě méně intenzivních píků. Analýza píku teploty studené krystalizace u PLA/1Na+ ukazuje stejný nárůst krystaliniky jako u směsi PLA/1POSS. Po přidání sójového oleje se však tento jev už neobjevuje. Tato sada vykazuje také nejvyšší hodnoty T_{cc} (130,6 °C).



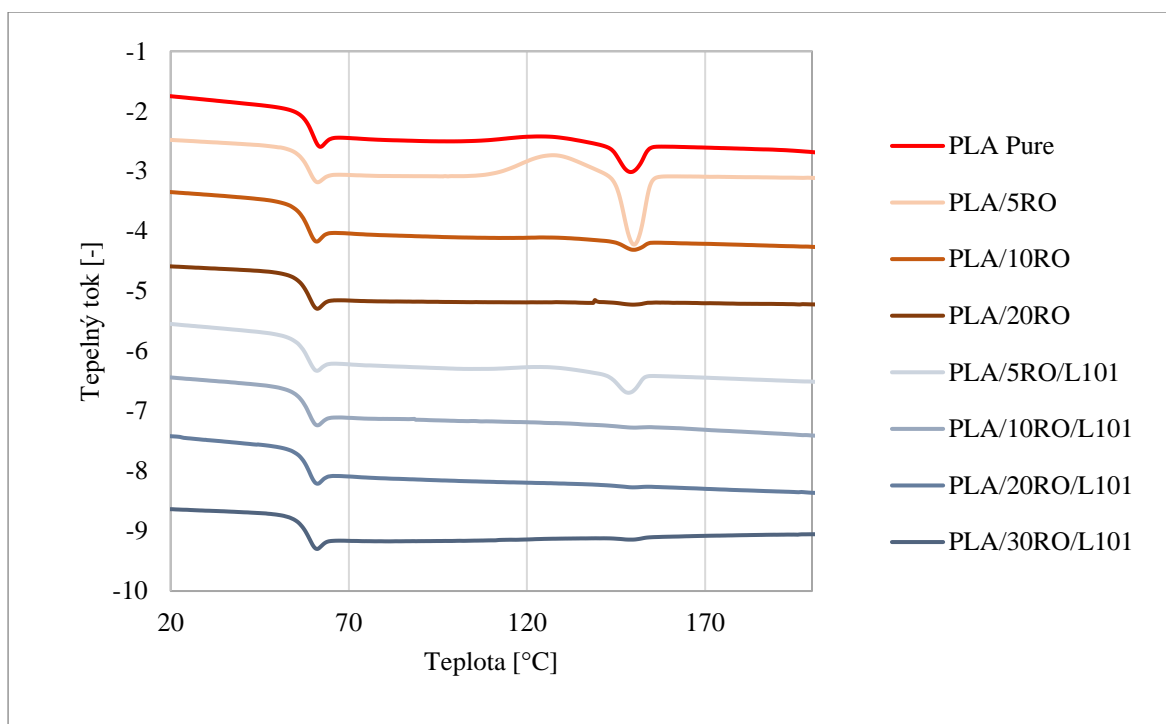
Obrázek 46 DSC křivky 2. ohřevu směsí PLA/SO a PLA/SO/1POSS



Obrázek 47 DSC křivky 2. ohřevu směsí PLA/SO a PLA/SO/1Na⁺

Materiály s RO (obrázek 48) vykazují nepatrně vyšší hodnoty T_g vůči sérii s SO. Také vykazují menší rozptyl v rámci jednotlivých směsí. Materiály PLA/RO/L101 vykazují mírně vyšší hodnoty vůči PLA/RO.

Co se týká T_{cc} u směsí s řepkovým olejem, byla zaznamenána pouze u 5 dl RO ve směsi, a to také u materiálu s L101 (bylo zaznamenána hodnota 128 a 126 °C). PLA/5RO navíc vykazuje vyšší intenzitu maxima než ostatní měřené směsi obsahující řepkový olej. Křivka ostatních materiálů z této skupiny tuto teplotu nedetekují. Lze předpokládat, že mohlo dojít k nějaké strukturální změně v materiálu, která tento jev omezila. Současně pík teploty studené krystalizace vykazoval u směsi PLA/5RO vyšší intenzitu než ostatní směsi obsahující řepkový olej.



Obrázek 48 DSC křivky 2. ohřevu směsí PLA/RO a PLA/RO/L101

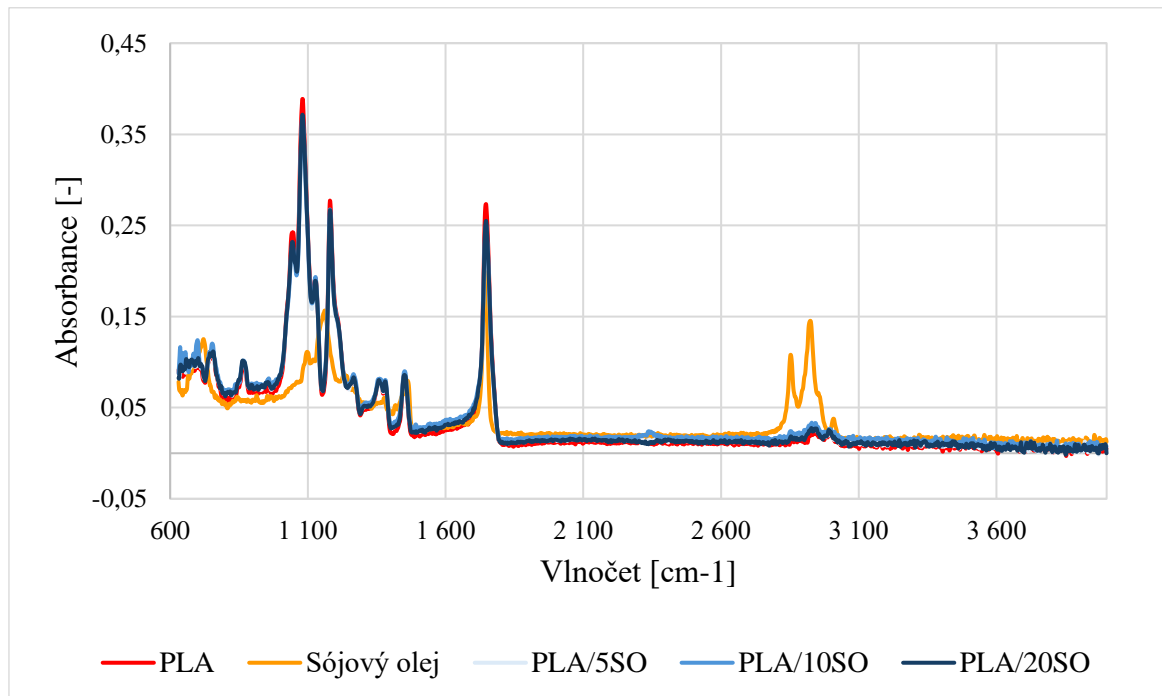
Záznamy z měření pro teplotu tání jsou zaneseny v obrázcích 45-48. Teplota tání čistého PLA je 149,1 °C. V případě teploty tání nebyly pozorovány výrazné rozdíly, T_m se pohybuje mezi 149-150 °C. Nejvyšší hodnoty T_m vykazují vzorky s plnivou, vůbec nejvyšší hodnota byla zaznamenána pro směsí PLA/SO/Na⁺ a to 150,1 °C. Čistý PLA vykazuje výrazný pík T_m . Oproti tomu u PLA/10SO/L101 pík prakticky vymizel. Lze předpokládat, že tato změna souvisí se strukturální změnou v materiálu. Dá se také předpokládat, že účinkem L101 mohlo dojít ke vzniku chemických vazeb, které brání v krystalizaci

materiálu. Také směs PLA/20SO/L101 vykazuje atypické chování. Objevují se zde 2 maxima, poměrně malé intenzity. Tady lze také očekávat, že došlo buď ke změně krystalických fází v materiálu, případně ke vzniku nízkomolekulárního produktu, který taje dříve, či k nějaké jiné chemické změně v materiálu. Co se týká T_m u série s RO, u směsi PLA/5RO (150 °C) a PLA/5RO/L101 (148,4 °C), byl naměřen zřetelný pík teploty tání. Naopak u směsí s vyšším obsahem řepkového olej jsou píky málo viditelné. Hodnoty T_m těchto směsí však bylo možné pomocí programu Star Systém vyhodnotit a pohybovaly se mezi 149-150 °C.

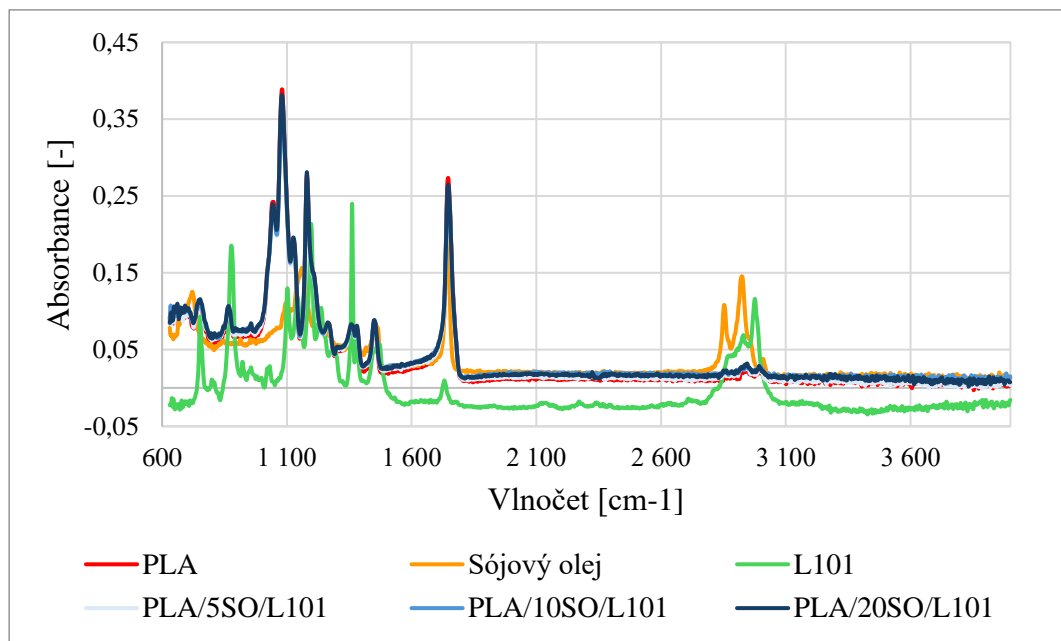
14 INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE

Metoda FTIR byla použita pro studium chemické interakce směsí PLA s aditivou. Díky tomuto měření byly identifikovány charakteristické píky pro PLA. Nejintenzivnější absorpční pík se vyskytuje při 1750 cm^{-1} a odpovídá „stretching“ vibraci karbonylových skupin (C=O). Další výrazný pík se objevuje při 1180 cm^{-1} a souvisí s možným asymetrickým axiálním protahováním skupiny C-O-C. Píky s vrcholy při 2930 a 3010 cm^{-1} náležejí vibracím CH. Vibrace při 1380 a 1445 cm^{-1} ukazují tvorbu aldehydu. CH_3 se následně objevuje při 1460 cm^{-1} [48].

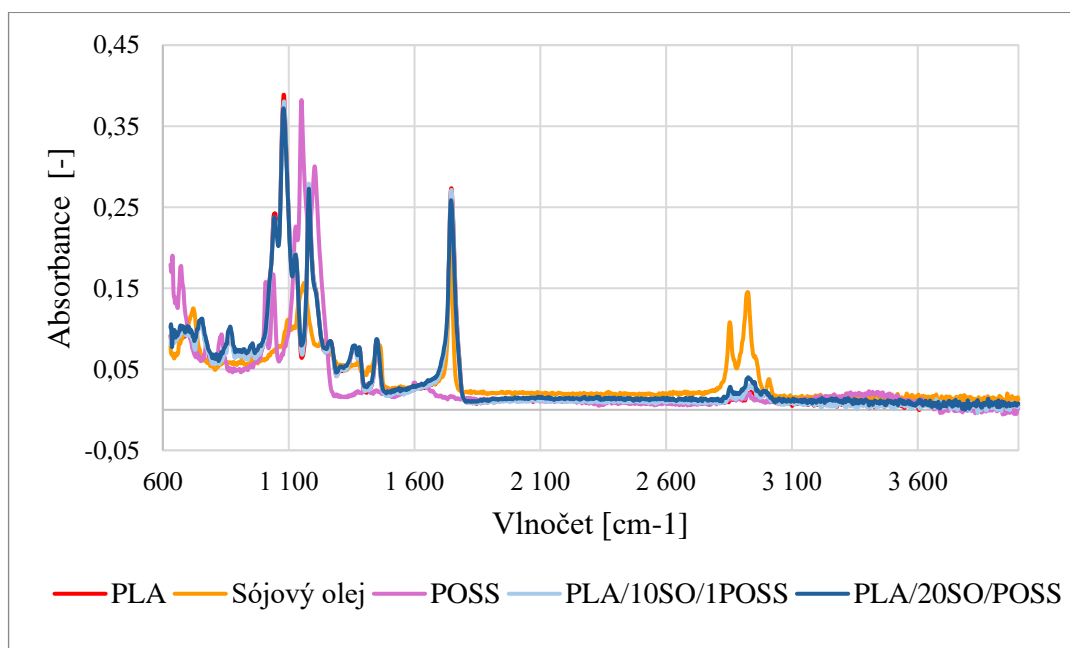
Na obrázcích 28-33 jsou vyobrazeny spektra jednotlivých směsí společně s odpovídajícími plnivou. Z výsledků lze usuzovat, že mezi PLA a aditivou nedošlo k žádným mezifázovým interakcím. V některých spektrech byla zaznamenány nepatrné změny. Vzhledem k jejich malé intenzitě, však nelze s jistotou tyto změny spojovat s chemickou proměnou materiálu. Toto studium případných chemických změn bude vyžadovat podrobnější studii, která již nebyla proveditelná z časových důvodů v rámci této DP.



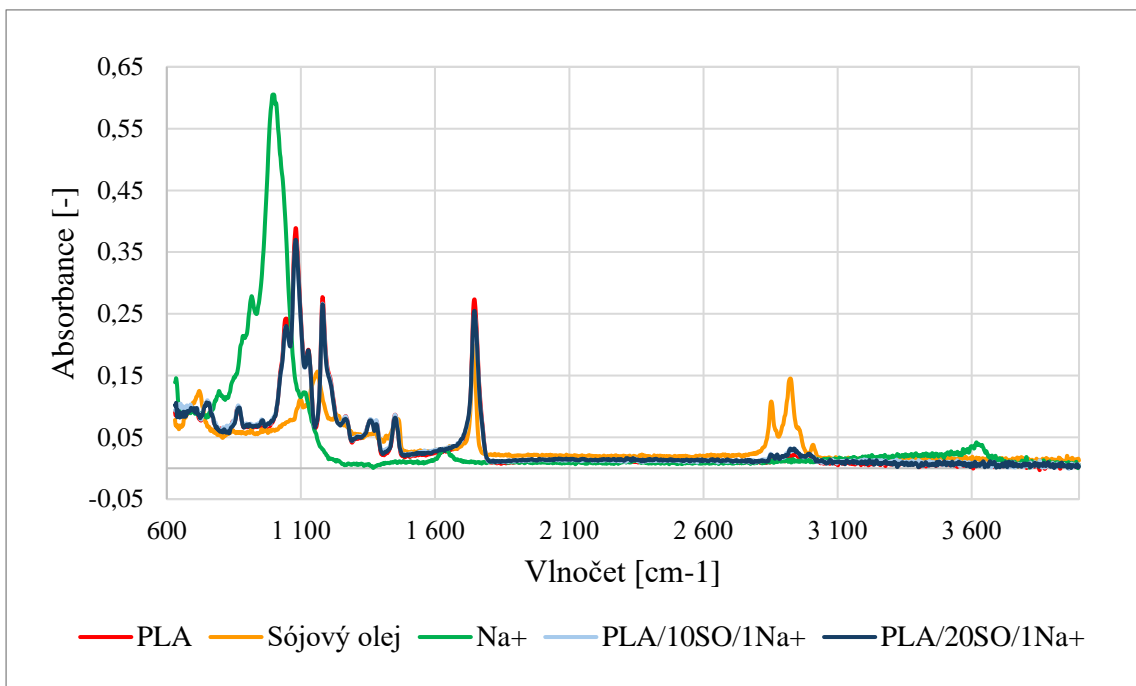
Obrázek 49 Spektrum FTIR směsí PLA/SO



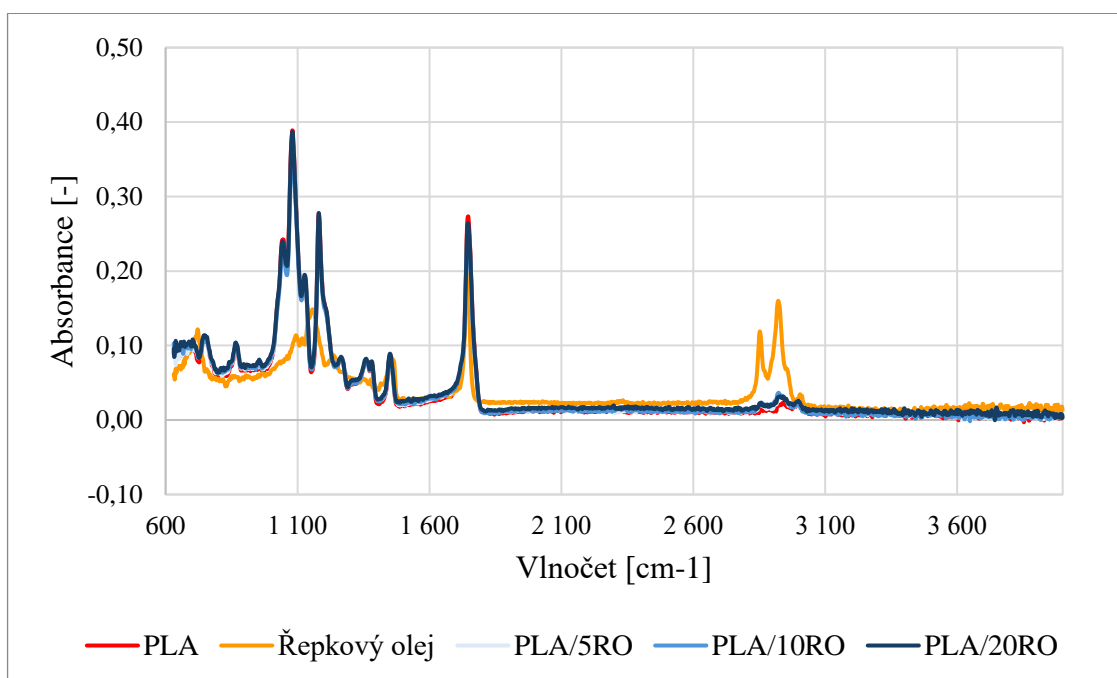
Obrázek 50 Spektrum FTIR směsí PLA/SO/L101



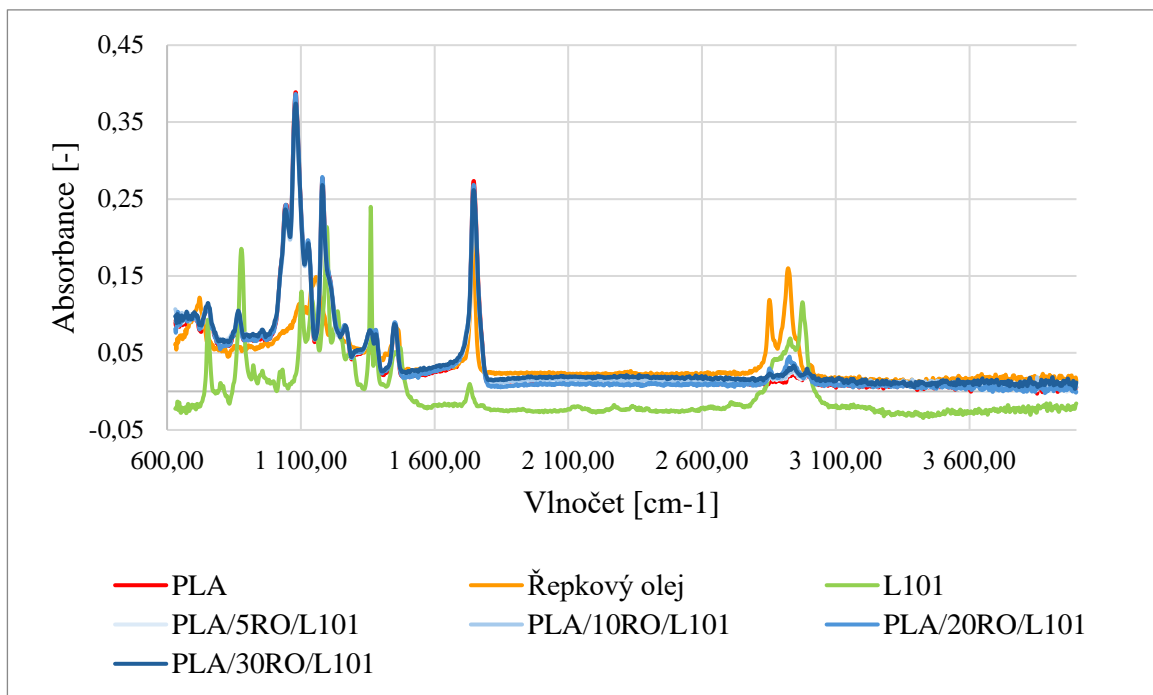
Obrázek 51 Spektrum FTIR směsí PLA/1POSS



Obrázek 52 Spektrum FTIR směsí PLA/1Na⁺



Obrázek 53 Spektrum FTIR směsí PLA/RO



Obrázek 54 Spektrum FTIR směsí PLA/RO/L101

ZÁVĚR

V rámci této diplomové práce byl detailně zkoumán vliv aditiv na mechanické vlastnosti kyseliny polylactoné (PLA). Celkem bylo připraveno 22 různých směsí (včetně referenčního vzorku PLA), přičemž každá směs byla charakterizována odlišnou koncentrací změkčovadel – sójového a řepkového oleje v množstvích 5, 10, 20 %. Pro směsi obsahující řepkový olej byla z důvodu lepší mísitelnosti připravena i 30 % směs. Kromě změkčovadel byla k modifikaci směsí použita i směsí plniva Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS) a Cloisite Na⁺ v koncentraci 1 %. Pro komplexní analýzu vlivu aditiv na vlastnosti PLA byly vzorky připraveny jak s, tak i bez přítomnosti iniciátoru Luperox 101.

Z výsledků tahové zkoušky vyplývá, že přidavek aditiv snížil pevnost v tahu oproti čistému PLA. Naopak v případě přidavku plniv POSS a Na⁺, došlo překvapivě k poklesu vůči čistému PLA, po přidavku oleje následoval pokles sledovaného parametru. Materiály s plnivem PLA/SO/Na⁺ vykazovaly nejnižší hodnotu pevnosti v tahu a to 42 MPa, což představuje pokles vůči čistému PLA o 38 %. Následovaly je směsi PLA/SO a směsi s PLA/SO/L101 s 20-30% snížením pevnosti v tahu. V sérii s RO byly hodnoty vyšší než pro sérii s SO a byly více stabilní.

Poměrné prodloužení vzorků o vyšších koncentracích oleje vykazovalo vysoký nárůst. Použitím vysokého obsahu oleje a plniva Na⁺ dosahoval nárůst prodloužení až 30 %. Youngův modul byl po použití aditiv oproti čistému PLA snížen a lze pozorovat podobné trendy jako v případě pevnosti v tahu. U směsí RO je pokles E-modulu vyšší než u SO směsí. V sérii PLA/RO je viditelný trend růstu E-modulu s přidavkem RO. Tento efekt není typickým jevem, neboť po přidavku změkčovadla bývá pozorován naopak pokles hodnot E-modulu.

Měření rázové houževnatosti ukázalo, že iniciátor L101 má pozitivní vliv na křehkost materiálu. Rázová odolnost směsí s plnivem Na⁺ se s rostoucím obsahem oleje roste. Nejlepší parametry z pohledu rázové houževnatosti byly zaznamenány u materiálů PLA/SO/Na⁺, které vykazovaly zlepšení až 40 % vůči čistému PLA.

Z pohledu tvrdosti nedošlo k zásadní změně. Obecně lze říci, že Luperox 101 způsobil mírný nárůst hodnot tvrdosti. Vzorek PLA/1POSS vykazoval nejvyšší tvrdost, která

s rostoucí koncentrací oleje klesá. Nejnižší hodnotu vykázal opět vzorek obsahující kombinaci SO/Na⁺.

Z pohledu tepelné chování směsí studovaného pomocí DSC metody, je viditelné, že při chlazení se teplota skelného přechodu se s přidávkem aditiv nemění a teplotu krystalizace vykazovaly pouze vzorky sójového oleje za použití iniciátoru L101. Z křivek druhého ohřevu vyplývá, že přidání aditiv snižuje nepatrně teplotu skelného přechodu. Teplota studené krystalizace byla přidávkem aditiv zvýšena, ovšem vymizí u vzorků s vyšším obsahem oleje po přidání L101. Stejný trend se objevuje i při vyšších koncentracích řepkového oleje bez L101. Teplota tání vykazuje nárůst maximálně o 1°C.

Infračervená spektroskopie ukázala charakteristické píky pro PLA. V některých spektrech byla zaznamenány nepatrné změny. Vzhledem k jejich malé intenzitě, však nelze s jistotou tyto změny spojovat s chemickou proměnou materiálu. Toto studium případných chemických změn bude vyžadovat podrobnější studii, která již nebyla proveditelná z časových důvodů v rámci této DP.

Závěrem lze říci, že smícháním vyšších koncentrací sójového oleje a plniva Na⁺, lze výrazně zlepšit prodloužení a rázovou houževnatost PLA. Směs olejů a iniciátoru Luperox 101 má pozitivní vliv na některé mechanické vlastnosti. Výsledky této práce přinesly důležité poznatky o možnostech optimalizace mechanických vlastností PLA prostřednictvím přidání vybraných aditiv. Tato studie může přispět k lepšímu porozumění chování PLA kompozitů a poskytnout užitečné informace pro jejich průmyslové využití v různých aplikacích.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] ILYAS, R.A.; SAPUAN, S.M.; HARUSSANI, M.M.; HAKIMI, M.Y.A.Y.; HAZIQ, M.Z.M. et al. Polylactic Acid (PLA) Biocomposite: Processing, Additive Manufacturing and Advanced Applications. Online. *Polymers*. 2021, roč. 13, č. 8. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/polym13081326>. [cit. 2024-03-13].
- [2] BOUTI, M.; IRINISLIMANE, R.; BELHANECHÉ-BENSEMRA, N. Properties Investigation of Epoxidized Sunflower Oil as Bioplasticizer for Poly (Lactic Acid). Online. *Journal of Polymers and the Environment*. 2022, roč. 30, č. 1, s. 232-245. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10924-021-02194-3>. [cit. 2024-03-15].
- [3] OMAR, A.A.; MOHD HANAFI, M.H.; RAZAK. Et al. A Best-Evidence Review of Bio-based Plasticizer and the Effects on the Mechanical Properties of PLA. Online. *Chemical Engineering Transactions*. 2021, s. 241,246. Dostupné z: <https://doi.org/10.3303/CET2189041> [cit. 2024-03-15].
- [4] BOHÓRQUEZ-AYALA, M.; ROJANO-QUIROZ, D.; GONZÁLEZ-CUELLO, R.; GARCÍA-ZAPATEIRO, L. a ORTEGA-TORO, R. Application of modified vegetable oil for improvement of biodegradable materials based on thermoplastic starch and polylactic acid. Online. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. 2020, roč. 20, č. 1, s. 423-433. Dostupné z: <https://doi.org/10.24275/rmiq/Poly2164>. [cit. 2024-03-20].
- [5] BRADY, J.; DÜRIG, T.; LEE, P.I. a LI, J.-X. Polymer Properties and Characterization. Online. In: *Developing Solid Oral Dosage Forms*. Elsevier, 2017, s. 181-223. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802447-8.00007-8>. [cit. 2024-03-20].
- [6] SIN, L. T., RAHMAT, A. R.; a RAHMAN, W. A. W. A. 2013. Overview of Poly(lactic Acid). *Poly(lactic Acid)*. *Poly(lactic Acid)* [online]. Elsevier, s. 1-70. ISBN 9781437744590. Dostupné z: [doi:10.1016/B978-1-4377-4459-0.00001-9](https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-4459-0.00001-9) [cit. 2022-03-21].
- [7] NIAOUNAKIS, M. *Biopolymers: Applications and Trends*. Online. Elsevier, 2016. ISBN 9780323353991. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/C2014-0-00936-7>. [cit. 2024-03-27].

- [8] CRUZ, Rui M. S.; KRAUTER, Victoria; KRAUTER, Simon; AGRIOPOULOU, Sofia; WEINRICH, Ramona et al. Bioplastics for Food Packaging: Environmental Impact, Trends and Regulatory Aspects. Online. *Foods*. 2022, roč. 11, č. 19. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/foods11193087>. [cit. 2024-03-27].
- [9] THOMAS, Anjaly P.; KASA, Vara Prasad; DUBEY, Brajesh Kumar; SEN, Ramkrishna a SARMAH, Ajit K. Synthesis and commercialization of bioplastics: Organic waste as a sustainable feedstock. Online. *Science of The Total Environment*. 2023, roč. 904. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.167243>. [cit. 2024-03-29].
- [10] JEM, K. J. a TAN, B. The development and challenges of poly (lactic acid) and poly (glycolic acid). Online. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*. 2020, roč. 3, č. 2, s. 60-70. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2020.01.002>. [cit. 2024-03-29].
- [11] BALLA, E.; DANIILIDIS, V.; KARLIOTI, G.; KALAMAS, T.; STEFANIDOU, M. et al. Poly(lactic Acid): A Versatile Biobased Polymer for the Future with Multifunctional Properties—From Monomer Synthesis, Polymerization Techniques and Molecular Weight Increase to PLA Applications. Online. *Polymers*. 2021, roč. 13, č. 11. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/polym13111822>. [cit. 2024-03-29].
- [12] ABDEL-RAHMAN, M. A.; TASHIRO, Y. a SONOMOTO, K. Lactic acid production from lignocellulose-derived sugars using lactic acid bacteria: Overview and limits. Online. *Journal of Biotechnology*. 2011, roč. 156, č. 4, s. 286-301. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2011.06.017>. [cit. 2024-03-29].
- [13] CUNHA, B. L. C.; BAHÚ, J. O.; XAVIER, L. F.; CRIVELLIN, S.; DE SOUZA, S. D. A. et al. Lactide: Production Routes, Properties, and Applications. Online. *Bioengineering*. 2022, roč. 9, č. 4. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/bioengineering9040164>. [cit. 2024-03-30].
- [14] YU, J.; XU, S.; LIU, B.; WANG, H.; QIAO, F. et al. PLA bioplastic production: From monomer to the polymer. Online. *European Polymer Journal*. 2023, roč. 193. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2023.112076>. [cit. 2024-03-30].
- [15] VAN WOUWE, P.; DUSSELIER, M.; VANLEEUEW, E. a SELS, B. Lactide Synthesis and Chirality Control for Polylactic acid Production. Online.

ChemSusChem. 2016, roč. 9, č. 9, s. 907-921. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/cssc.201501695>. [cit. 2024-04-01].

- [16] KHOURI, N. G.; BAHÚ, J. O.; BLANCO-LLAMERO, C.; SEVERINO, P.; CONCHA, V. et al. Polylactic acid (PLA): Properties, synthesis, and biomedical applications – A review of the literature. Online. Journal of Molecular Structure. 2024, roč. 1309. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.138243>. [cit. 2024-04-01].
- [17] SWETHA, T. A.; ANANTHI, V.; BORA, A.; SENGOTTUVELAN, N.; PONNUCHAMY, K. et al. A review on biodegradable polylactic acid (PLA) production from fermentative food waste - Its applications and degradation. Online. International Journal of Biological Macromolecules. 2023, roč. 234. ISSN 01418130. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123703>. [cit. 2024-04-06].
- [18] HORVÁTH, T.; MAROSSY, K. a SZABÓ, T. J. Ring-opening polymerization and plasticization of poly(L-lactic)acid by adding of glycerol-dioleate. Online. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2022, roč. 147, č. 3, s. 2221-2227. ISSN 1388-6150. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10973-020-10540-1>. [cit. 2024-04-06].
- [19] RANAKOTI, L.; GANGIL, B.; MISHRA, S.; SINGH, T.; SHARMA, S. et al. Critical Review on Polylactic Acid: Properties, Structure, Processing, Biocomposites, and Nanocomposites. Online. Materials. 2022, roč. 15, č. 12. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/ma15124312>. [cit. 2024-04-10].
- [20] SIN, L. T. a TUEEN, B. S. Mechanical Properties of Poly(Lactic Acid). Online. In: Polylactic Acid. Elsevier, 2019, s. 167-202. ISBN 9780128144725. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814472-5.00005-4>. [cit. 2024-04-10].
- [21] MARTURANO, V.; CERRUTI, P. a AMBROGI, V. Polymer additives. Online. Physical Sciences Reviews. 2017, roč. 2, č. 6. Dostupné z: <https://doi.org/10.1515/psr-2016-0130>. [cit. 2024-04-13].
- [22] DEARMITT, C. a ROTHON, R. Particulate Fillers, Selection, and Use in Polymer Composites. Online. In: PALSULE, Sanjay (ed.). Encyclopedia of Polymers and Composites. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015, s. 1-19. Dostupné z: https://doi.org/10.1007/978-3-642-37179-0_1-1. [cit. 2024-04-15].

- [23] SZTORCH, B.; BRZAŃKALSKI, D.; PAKUŁA, D.; FRYDRYCH, M.; ŠPITALSKÝ, Z. et al. Natural and Synthetic Polymer Fillers for Applications in 3D Printing—FDM Technology Area. Online. *Solids*. 2022, roč. 3, č. 3, s. 508-548. ISSN 2673-6497. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/solids3030034>. [cit. 2024-04-18].
- [24] FU, S.; SUN, Z.; HUANG, P.; LI, Y. a HU, N. Some basic aspects of polymer nanocomposites: A critical review. Online. *Nano Materials Science*. 2019, roč. 1, č. 1, s. 2-30. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2019.02.006>. [cit. 2024-04-21].
- [25] GODWIN, A. D. Plasticizers. Online. In: *Applied Plastics Engineering Handbook*. Elsevier, 2017, s. 533-553. ISBN 9780323390408. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-39040-8.00025-0>. [cit. 2024-04-25].
- [26] MARTURANO, V.; MAROTTA, A.; SALAZAR, S. A.; AMBROGI, V. a CERRUTI, P. Recent advances in bio-based functional additives for polymers. Online. *Progress in Materials Science*. 2023, roč. 139. ISSN 00796425. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2023.101186>. [cit. 2024-04-25].
- [27] TAIB, R. M.; GHALEB, Z. A. a MOHD ISHAK, Z. A. Thermal, mechanical, and morphological properties of polylactic acid toughened with an impact modifier. Online. *Journal of Applied Polymer Science*. 2012, roč. 123, č. 5, s. 2715-2725. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/app.34884>. [cit. 2024-04-29].
- [28] PETCHWATTANA, N.; NAKNAEN, P. a NARUPAI, B. Combination effects of reinforcing filler and impact modifier on the crystallization and toughening performances of poly(lactic acid). Online. *Express Polymer Letters*. 2020, roč. 14, č. 9, s. 848-859. Dostupné z: <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2020.70>. [cit. 2024-04-29].
- [29] XIE, J.; GU, K.; ZHAO, Y.; YAO, J.; CHEN, X. et al. Enhancement of the Mechanical Properties of Poly(lactic acid)/Epoxidized Soybean Oil Blends by the Addition of 3-Aminophenylboronic Acid. Online. *ACS Omega*. 2022, roč. 7, č. 21, s. 17841-17848. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c01102>. [cit. 2024-05-02].

- [30] ALOTHMAN, O. Y.; AWAD, S.; SIAKENG, R.; KHALAF, E. M.; FOUAD, H. et al. Fabrication and characterization of polylactic acid/natural fiber extruded composites. Online. *Polymer Engineering & Science*. 2023, roč. 63, č. 4, s. 1234-1245. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/pen.26278>. [cit. 2024-05-02].
- [31] NONKRATHOK, W; TRONGSATITKUL, T. a SUPPAKARN, N. Role of Maleic Anhydride-Grafted Poly(lactic acid) in Improving Shape Memory Properties of Thermoresponsive Poly(ethylene glycol) and Poly(lactic acid) Blends. Online. *Polymers*. 2022, roč. 14, č. 18. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/polym14183923>. [cit. 2024-05-02].
- [32] NAGY, B.; MISKOLCZI, N. a ELLER, Z. Improving Mechanical Properties of PLA/Starch Blends Using Masterbatch Containing Vegetable Oil Based Active Ingredients. Online. *Polymers*. 2021, roč. 13, č. 17. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/polym13172981>. [cit. 2024-05-02].
- [33] MALAYAROM, P.; SOMBOONPHONG, N. a PATTAMAPROM, C. Simultaneous improvement of impact strength and thermal resistance of PLA/PDLA stereocomplex with core-shell rubber blends. Online. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*. 2021, roč. 26, č. 3, s. 277-289. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/1023666X.2021.1887625>. [cit. 2024-05-02].
- [34] PARK, S. B.; LEE, Y. J.; KU, K. H. a KIM, B. J. Triallyl isocyanurate-assisted grafting of maleic anhydride to poly(lactic acid): Efficient compatibilizers for poly(lactic acid)/talc composites with enhanced mechanical properties. Online. *Journal of Applied Polymer Science*. 2022, roč. 139, č. 2. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/app.51488>. [cit. 2024-05-05].
- [35] INGEO™ BIOPOLYMER 2003D. Natureworksllc.com. Online. Minnetonka. 2020.
Dostupné z: https://www.natureworksllc.com/~media/Technical_Resources/Technical_Data_Sheets/TechnicalDataSheet_2003D_FFP-FSW_pdf.pdf [cit. 2024-05-05].
- [36] AYDIN, R. S. T.; AKYOL, E. a HAZER, B. Influence of Soybean Oil Blending with Polylactic Acid (PLA) Films: In Vitro and In Vivo Evaluation. Online. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 2017, roč. 94, č. 3, s. 413-424. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s11746-017-2954-6>. [cit. 2024-05-05].

- [37] SOYBEAN OIL. Online. Wwww.chemsrc.com. 2024. Dostupné z: https://www.chemsrc.com/en/cas/8001-22-7_1198869.html. [cit. 2024-05-05].
- [38] BEYZI, E.; GUNES, A.; BUYUKKILIC BEYZI, S. a KONCA, Y. Changes in fatty acid and mineral composition of rapeseed (*Brassica napus* ssp. *oleifera* L.) oil with seed sizes. Online. Industrial Crops and Products. 2019, roč. 129, s. 10-14. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.11.064>. [cit. 2024-05-05].
- [39] ZEYBEK, Y. M. a KAYNAK, C. Behaviour of PLA/POSS nanocomposites: Effects of filler content, functional group and copolymer compatibilization. Online. Polymers and Polymer Composites. 2021, roč. 29, č. 9, s. S485-S500. Dostupné z: <https://doi.org/10.1177/09673911211008020>. [cit. 2024-05-05].
- [40] EPOXYCYKLOHEXYL-POSS. Nanoshel.com. Online. 2020. Dostupné z: <https://www.nanoshel.com/product/epoxycyclohexyl-poss>. [cit. 2024-05-05].
- [41] CLOISITE NA⁺. Byk.com. 2013. Dostupné z: <https://www.byk.com/en/products/additive-guide/cloisite-na> [cit. 2024-05-06].
- [42] LUPEROX 101 – SIGMA – ALDRICH. Beta.lakela.edu. Dostupné z: [https://beta.lakeland.edu/AboutUs/MSDS/PDFs/2926/LUPEROX%20101%20\(25-bis\(tert-Butylperoxy\)-25%20dimethylhexane\)%20\[388092\]%20\(SACO-Sigma%20Aldrich\)%202-4-16.pdf](https://beta.lakeland.edu/AboutUs/MSDS/PDFs/2926/LUPEROX%20101%20(25-bis(tert-Butylperoxy)-25%20dimethylhexane)%20[388092]%20(SACO-Sigma%20Aldrich)%202-4-16.pdf) [cit. 2024-05-06].
- [43] DAVIS, R. J. Tensile Testing. Online. ASM International, 2004. ISBN 9781615030958. Dostupné z: https://books.google.cz/books?id=5uRiB3emLY8C&dq=tensile+test&lr=&hl=cs&source=gbs_navlinks_s. [cit. 2024-05-06]
- [44] JAWAID, M., THARIQ M. a SABA N. Mechanical and Physical Testing of Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites. Online. Elsevier, 2019. ISBN 9780081022924. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/C2016-0-04437-6>. [cit. 2024-05-06].
- [45] VIAN, W. D. a DENTON, N. L. Hardness Comparison of Polymer Specimens Produced with Different Processes. Online. ASEE IL-IN Section Conference. 3. Dostupné z: <https://docs.lib.purdue.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1026&context=aseeil-insectionconference> [cit. 2024-05-06]

- [46] DRZEŹDŹON, J.; JACEWICZ, D.; SIELICKA, A. a CHMURZYŃSKI, L. Characterization of polymers based on differential scanning calorimetry based techniques. Online. TrAC Trends in Analytical Chemistry. 2019, roč. 110, s. 51-56. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.10.037>. [cit. 2024-05-06].
- [47] BERNA, F. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). Online. In: GILBERT, Allan S. Encyclopedia of Geoarchaeology. Encyclopedia of Earth Sciences Series. Dordrecht: Springer Netherlands, 2017, s. 285-286. Dostupné z: https://doi.org/10.1007/978-1-4020-4409-0_15. [cit. 2024-05-06].
- [48] MATOS, M.; ROCHA, V.; DA SILVA, E. J.; MORO, F. H.; BOTTENE, A. C. et al. Evaluation of commercially available polylactic acid (PLA) filaments for 3D printing applications. Online. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2019, roč. 137, č. 2, s. 555-562. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7967-3>. [cit. 2024-05-06].

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

%	procento
°C	stupeň celsia
ABS	akrylonitril-butadien-styren
Bio-HDPE	vysokohustotní polyetylen vyrobený z obnovitelných surovin
Bio-LDPE	nízkohustotní polyetylen vyrobený z obnovitelných surovin
Bio-PVC	polyvinyl chlorid vyrobený z obnovitelných surovin
CA	acetát celulózy
CAB	acetát butyrát celulózy
CAP	acetát propionát celulózy
CN	nitrocelulóza
EP	etylen-propylen kaučuk
EPDM	dienový kaučuk
EVA	etylen vinylacetát
GPa	giga pascal
ITT	index toku taveniny
LA	kyselina mléčná
MPa	mega pascal
Na ⁺	plnivo Cloisite Na ⁺
P3HB	poly(3-hydroxybutyrát)
PA 11	polyamid 11
PA 6	polyamid 6
PA 6.6	polyamid 6.6
PA12	polyamid 12
PBAT	poly(butylen adipát-co-tereftalát)
PBS	polybutylen sukcinát
PBSA	poly(butylen sukcinát-co-adipát)
PBSL	poly(butylen sukcinát-co-laktid)
PBT	polybutylen tereftalát
PCL	polykaprolakton
PE	polyetylen
PET	polyetylen tereftalát
PGA	polyglykolová kyselina

PHA	polyhydroxyalkanoát
PHBV	poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerát)
PLA	kyselina polyléčná
POSS	polyedrický oligomerní silsesquioxan
PP	polypropylen
PS	polystyren
PTMAT	poly(metylen adipát-co-tereftalát)
PTT	polytrimetyl tereftalát
PU	polyuretan
PVC	polyvinyl chlorid
PVOH	polyvinyl alkohol
ROP	reakce otevíráním kruhu
SBR	styrenbutadienový kaučuk
SBS	styren-butadien-styren
T_c	teplota krystalizace
T_{cc}	teplota studené krystalizace
T_g	teplota skelného přechodu
T_m	teplota tání

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Stereoisomery laktidu [15]	15
Obrázek 2 Dvoustupňový proces výroby laktidu [13].....	15
Obrázek 3 Mechanismus syntézy PLA otevíráním kruhu [11].....	19
Obrázek 4 Křivky napětí-deformace čistého PLA a směsí PLA/ESO/APBA [29]	29
Obrázek 5 Zkoušky tahem (A) a rázem (B) pro biokompozity kyseliny polymlečné (PLA)/přírodních vláken [30]	30
Obrázek 6 Pevnost v tahu kondiciovaných i nekondiciovaných vzorků směsí PLA/škrob [32].....	31
Obrázek 7 Charpyho rázová houževnatost nekondiciovaných a kondiciovaných vzorků směsí PLA/škrob [32]	32
Obrázek 8 Modul v tahu nekondiciovaných a kondiciovaných vzorků směsí PLA/škrob [32].....	33
Obrázek 9 Modul pružnosti v ohybu u nekondiciovaných a kondiciovaných vzorků směsí PLA/škrob [32]	33
Obrázek 10 Prodloužení při přetržení nekondiciovaných a kondiciovaných vzorků směsí PLA/škrob [32]	34
Obrázek 11 Rázová houževnatost a HRT čistého PLA, PLA/CSR, PLA/PDLA a PLA/PDLA/CSR [33]	35
Obrázek 12 Rázová houževnatost a HRT pro směs PLA/PDLA/CSR s a bez 1 hm. % nukleačních činidel [33].....	35
Obrázek 13 Rázová houževnatost a HRT PLA/PDLA/CSR s a bez 0,5-5 hm. % nukleačních činidel [33].....	36
Obrázek 14 Vliv PLA-g-(MAH/TAIC) na mechanické vlastnosti kompozitů PLA/talc: (a) pevnost v tahu/modul při kluzu, (b) prodloužení při přetržení, (c) rázová houževnatost podle Izoda a (d) napětí – křivka deformace [34].....	38
Obrázek 15 Chemický vzorec Luperox® 101 [42].....	43
Obrázek 16 Porovnání pevností v tahu pro směsi SO a SO/L101	50
Obrázek 17 Porovnání pevností v tahu pro směsi SO a SO/1POSS.....	51
Obrázek 18 Porovnání pevností v tahu pro směsi SO a SO/1POSS.....	51
Obrázek 19 Porovnání pevností v tahu pro směsi RO a RO/L101	52
Obrázek 20 Grafické znázornění hodnot pevnosti v tahu pro směsi PLA s aditivou	53
Obrázek 21 Porovnání prodloužení při přetržení pro směsi SO a SO/L101.....	54
Obrázek 22 Porovnání prodloužení při přetržení pro směsi SO a SO/1POSS.....	55
Obrázek 23 Porovnání prodloužení při přetržení pro směsi SO a SO/1Na+	55
Obrázek 24 Porovnání prodloužení při přetržení pro směsi RO a RO/L101	56
Obrázek 25 Grafické znázornění hodnot prodloužení pro směsi PLA s aditivou	57
Obrázek 26 Porovnání Youngova modulu pro směsi SO a SO/L101.....	58

Obrázek 27 Porovnání Youngova modulu pro směsi SO a SO/1POSS	59
Obrázek 28 Porovnání Youngova modulu pro směsi SO a SO/1Na ⁺	59
Obrázek 29 Porovnání Youngova modulu pro směsi RO a RO/L101	60
Obrázek 30 Grafické znázornění hodnot Youngova modulu pro směsi PLA s aditivou.....	61
Obrázek 31 Porovnání rázové houževnatosti směsí SO a SO/L101	63
Obrázek 32 Porovnání rázové houževnatosti směsí SO a SO/1POSS.....	64
Obrázek 33 Porovnání rázové houževnatosti směsí SO a SO/1Na ⁺	64
Obrázek 34 Porovnání rázové houževnatosti směsí RO a RO/L101	65
Obrázek 35 Grafické znázornění hodnot rázové houževnatosti pro směsi PLA s aditivou...	66
Obrázek 36 Porovnání naměřených hodnot tvrdosti směsí SO a SO/L101	68
Obrázek 37 Porovnání naměřených hodnot tvrdosti směsí směsí SO a SO/1POSS.....	68
Obrázek 38 Porovnání naměřených hodnot tvrdosti směsí SO a SO/1Na ⁺	69
Obrázek 39 Porovnání naměřených hodnot tvrdosti směsí RO a RO/L101	69
Obrázek 40 Grafické znázornění hodnot tvrdosti pro směsi PLA s aditivou	70
Obrázek 41 Termogramy chlazení směsí PLA/SO a PLA/SO/L101	72
Obrázek 42 Termogramy chlazení směsí PLA/SO a PLA/SO/1POSS.....	73
Obrázek 43 Termogramy chlazení směsí PLA/SO a PLA/SO/1Na ⁺	73
Obrázek 44 Termogramy chlazení směsí PLA/RO a PLA/RO/L101	74
Obrázek 45 DSC křivky 2. ohřevu směsí PLA/SO a PLA/SO/L101.....	76
Obrázek 46 DSC křivky 2. ohřevu směsí PLA/SO a PLA/SO/1POSS	77
Obrázek 47 DSC křivky 2. ohřevu směsí PLA/SO a PLA/SO/1Na ⁺	77
Obrázek 48 DSC křivky 2. ohřevu směsí PLA/RO a PLA/RO/L101.....	78
Obrázek 49 Spektrum FTIR směsí PLA/SO	80
Obrázek 50 Spektrum FTIR směsí PLA/SO/L101	81
Obrázek 51 Spektrum FTIR směsí PLA/1POSS	81
Obrázek 52 Spektrum FTIR směsí PLA/1Na ⁺	82
Obrázek 53 Spektrum FTIR směsí PLA/RO	82
Obrázek 54 Spektrum FTIR směsí PLA/RO/L101	83

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Příklady polymerních materiálů podle původu a rozložitelnosti [7]	13
Tabulka 2 Porovnání mechanických vlastností PLA s komerčními polymery [19]	20
Tabulka 3 Fyzikální vlastnosti PLA [19].....	20
Tabulka 5 Souhrn některých fyzikálních a chemických vlastností použitých vláken [30]..	30
Tabulka 4 Souhrn PLA-g-(MAH/TAIC) kompozitů [34]	37
Tabulka 6 Základní vlastnosti PLA 2003D [35].....	41
Tabulka 7 Základní vlastnosti sójového oleje [37]	41
Tabulka 8 Základní vlastnosti řepkového oleje [38]	42
Tabulka 9 Vlastnosti nanoplňiva POSS [40]	42
Tabulka 10 Vlastnosti Cloisite Na ⁺ [41].....	43
Tabulka 11 Vlastnosti iniciátoru Luperox 101 [42].....	43
Tabulka 12 Složení směsí	44
Tabulka 13 Naměřená data ze zkoušky tahem pro směsi PLA s aditivou	49
Tabulka 14 Naměřená data ze zkoušky rázové houževnatosti pro směsi PLA s aditivou	62
Tabulka 15 Naměřená data ze zkoušky tvrdosti PLA s aditivou	67
Tabulka 16 Naměřené teploty skelného přechodu a teploty krystalizace pro směsi PLA s aditivou.....	71
Tabulka 17 Naměřené teploty skelného přechodu, teploty studené krystalizace a teploty tání pro směsi PLA s aditivou	75