

# Studium možností nukleace PLA

Bc. Tereza Mlýnková

---

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. Tereza Mlýnková**  
Osobní číslo: **T22354**  
Studijní program: **N0722A130001 Inženýrství polymerů**  
Forma studia: **Prezenční**  
Téma práce: **Studium možností nukleace PLA**

## Zásady pro vypracování

V současnosti lze pozorovat rostoucí znečištění životního prostředí plasty na bázi ropy. Tento fakt vede k tlakům na změny odpadové legislativy a podněcuje studium biologicky rozložitelných materiálů. Jeden z takových perspektivních materiálů představuje poly-laktid neboli kyselina polymléčná (PLA). Tento materiál se svou teplotou tání a zpracovatelností podobá polypropylenu. Kromě řady výhod má však nedostatky, které brání jeho většímu využití v aplikacích. PLA se vyznačuje pomalou kinetikou krystalizace, a tak při konvenčních zpracovatelských technologiích zůstává v amorfním stavu. Tento fakt pak vede k jeho horší tepelné odolnosti a špatné rozměrové stálosti při zvýšených teplotách. Z těchto důvodů se hledají přísady tzv. nukleační činidla, které by proces krystalizace mohly urychlit a tím vylepšit zmíněné parametry materiálu. Tato diplomová práce se z výše zmíněných důvodů zaměřuje na studium přísad vhodných jako nukleační činidla pro PLA. Při výběru potenciálně vhodných nukleačních činidel bude brán zřetel také na vliv těchto přísad na biodegradabilitu PLA. Student v rámci diplomové práce zpracuje rešerši na dané téma. Dále na základě rešerše provede výběr potenciálně zajímavých nukleačních činidel. Připraví sadu testovacích vzorků a provede jejich analýzu. Jako poslední se pokusí vyvodit závěry plynoucí z provedené studie.

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

**Seznam doporučené literatury:**

1. Zhiyong Wei, Shengnan Shao, Meili Sui, Ping Song, Maomao He, Qiang Xu, Xuefei Leng, Yanshai Wang, Yang Li. Development of zinc salts of amino acids as a new class of biocompatible nucleating agents for poly(L-lactide), *European Polymer Journal* 118 (2019), 337–346.
2. Sin, Lee Tin Tureen, 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.
3. Li, J; Wang, YK; Wang, ZF; Wu, DF. Insight into melting point depression of polylactide nanocomposites with acetylated chitin nanocrystals, *Carbohydrate Polymers Vol 273* (2021), Article Number118594, DOI10.1016/j.carbpol.2021.118594.
4. Hamad, K., Kaseem, M., Ayyoob, M., Joo, J., Deri, F. Polylactic acid blends: The future of green, light and tough, *Progress in Polymer Science*, 2018, 85, pp. 83-127.

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 užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- pokud bylo k vypracování diplomové práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem diplomové práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

### **Prohlašuji,**

- že jsem na diplomové práci 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 v současné době jedním z nejvíce studovaných bioplastů díky svému potenciálu nahradit běžné komoditní polymery na bázi ropy v různých aplikacích. Její aplikace jsou však limitovány pomalou krystalizací při použití konvenčních zpracovatelských metod, která má za následek nízkou krystalinitu výsledných výrobků. Z tohoto důvodu jsou stále zkoumány možnosti urychlení krystalizace PLA za pomoci nukleačních činidel, nejlépe těch na přírodní bázi, jejichž použití vede k zachování biodegradability polymeru. Diplomová práce se proto zabývá použitím zinečnatých solí organických kyselin, a to jablečné, vinné a orotové, jako potenciálních nukleačních činidel pro PLA. Použitá nukleační činidla v kombinaci s více cykly míchání polymerních směsí přispěla k potlačení studené krystalizace PLA. U směsí se zinečnatou solí kyseliny (Zn OA) byl také zaznamenán výrazný nárůst teploty krystalizace při procesu chlazení z taveniny o 30 °C oproti čistému PLA při obsahu 1 dl Zn OA ve směsi.

Klíčová slova: PLA, krystalizace, nukleační činidla, DSC, zinečnaté soli organických kyselin

## **ABSTRACT**

Poly(lactic acid) (PLA) is one of the most studied bioplastics due to its potential to replace common petroleum-based commodity polymers in various applications. However, its applications are limited by slow crystallization when using conventional processing methods, which results in low crystallinity of the products. For this reason, the possibilities of accelerating the crystallization of PLA with the help of nucleating agents, preferably those on a natural basis, whose use leads to preserving the biodegradability of the polymer, are still being investigated. The thesis therefore deals with using zinc salts of organic acids, namely malic, tartaric, and orotic, as potential nucleating agents for PLA. The used nucleating agents in combination with multiple mixing cycles of the polymer mixtures contributed to suppressing the cold crystallization of PLA. For mixtures with zinc salt of orotic acid (Zn OA), a significant increase of the crystallization temperature by 30 °C compared with neat PLA during the cooling process from the melt was recorded for a mixture with 1 phr of Zn OA.

Keywords: PLA, Crystallization, Nucleating Agents, DSC, Zinc Salts of Organic Acids

Nejprve bych ráda poděkovala doc. Ing. Aleně Kalendové, Ph.D. za cenné rady, jak odborné při měřeních, tak i praktické k vypracování diplomové práce. Dále patří poděkování paním laborantkám, Ivě Macíkové za podnětné rady při práci v laboratoři a Jiřině Dohnalové za naměření WAXD a pomoc při mikroskopii.

Velké poděkování také patří mým nejbližším, kteří mě podporovali po celou dobu mého studia, a především svému příteli, který mi poskytoval psychickou podporu a pravidelné svačinky při psaní této práce.

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

## OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>10</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>11</b>
<b>1 BIOPOLYMERY</b> .....	<b>12</b>
1.1 VLASTNOSTI BIOPOLYMERŮ .....	13
1.1.1 Relativní vlastnosti .....	13
1.1.2 Zpracovatelské vlastnosti .....	14
1.1.3 Komponentní vlastnosti .....	14
1.2 APLIKACE BIOPOLYMERŮ .....	15
<b>2 KYSELINA POLYMLÉČNÁ</b> .....	<b>16</b>
2.1 SYNTÉZA .....	17
2.1.1 Získ monomeru .....	18
2.1.2 Polymerace otevíráním kruhů (ROP) .....	20
2.1.3 Přímá polykondenzace .....	21
2.1.4 Azeotropní dehydratační kondenzace .....	21
2.2 VLASTNOSTI .....	22
2.2.1 Tepelné vlastnosti .....	22
2.2.2 Fyzikální a mechanické vlastnosti .....	22
2.2.3 Chemické vlastnosti .....	23
2.3 KRYSTALIZACE .....	24
2.3.1 Krystalická struktura .....	25
2.3.2 Schopnost krystalizace a její zlepšení .....	26
2.4 APLIKACE .....	27
2.5 DEGRADACE .....	29
<b>3 NUKLEAČNÍ ČINIDLA PRO PLA</b> .....	<b>30</b>
3.1 ANORGANICKÁ NUKLEAČNÍ ČINIDLA .....	30
3.2 ORGANICKÁ NUKLEAČNÍ ČINIDLA .....	31
3.3 PŘÍKLADY PROVEDENÝCH STUDIÍ ORGANICKÝCH NUKLEAČNÍCH ČINIDEL .....	31
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>33</b>
<b>4 PŘÍPRAVA NUKLEAČNÍCH ČINIDEL</b> .....	<b>34</b>
4.1 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE .....	34
4.1.1 Kyselina jablečná (MA) .....	34
4.1.2 Kyselina vinná .....	34
4.1.3 Kyselina orotová (OA) .....	35

4.1.4	Octan zinečnatý dihydrát.....	35
4.1.5	Síran zinečnatý heptahydrát .....	35
4.1.6	Hydroxid sodný .....	35
4.1.7	Ethylester kyseliny octové (ethylacetát) .....	35
4.2	APARATURA PRO SYNTÉZU NUKLEAČNÍCH ČINIDEL.....	36
4.3	PŘÍPRAVA ZINEČNATÉ SOLI KYSELINY JABLEČNÉ (ZN MA).....	36
4.4	PŘÍPRAVA ZINEČNATÉ SOLI KYSELINY VINNÉ (ZN TA) .....	37
4.5	PŘÍPRAVA ZINEČNATÉ SOLI KYSELINY OROTOVÉ (ZN OA) .....	37
<b>5</b>	<b>PŘÍPRAVA POLYMERNÍCH VZORKŮ.....</b>	<b>38</b>
5.1	POUŽITÉ POLYMERNÍ MATERIÁLY.....	38
5.1.1	PLA L175 .....	38
5.2	MÍCHÁNÍ PLA SMĚSÍ .....	39
5.3	LISOVÁNÍ .....	40
<b>6</b>	<b>POUŽITÉ METODY CHARAKTERIZACE .....</b>	<b>42</b>
6.1	INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE S FOURIEROVOU TRANSFORMACÍ (FTIR).....	42
6.2	DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE (DSC) .....	42
6.3	ŠIROKOUHLÁ RENTGENOVÁ DIFRAKCE (WAXD).....	43
6.4	TAHOVÁ ZKOUŠKA .....	44
6.5	TERMOGRAVIMETRICKÁ ANALÝZA (TGA) .....	44
6.6	OPTICKÁ MIKROSKOPIE.....	45
<b>7</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUZE.....</b>	<b>46</b>
7.1	CHARAKTERIZACE NUKLEAČNÍCH ČINIDEL .....	46
7.1.1	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) .....	46
7.1.2	Širokouhlá rentgenová difrakce (WAXD) .....	48
7.1.3	Termogravimetrická analýza (TGA).....	51
7.1.4	Optická mikroskopie .....	55
7.2	INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE S FOURIEROVOU TRANSFORMACÍ (FTIR).....	56
7.3	DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE (DSC) .....	58
7.3.1	Zn MA .....	61
7.3.2	Zn TA .....	67
7.3.3	Zn OA.....	74
7.4	ŠIROKOUHLÁ RENTGENOVÁ DIFRAKCE (WAXD).....	80
7.5	TAHOVÁ ZKOUŠKA .....	85



<b>ZÁVĚR.....</b>	<b>95</b>
<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....</b>	<b>97</b>
<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....</b>	<b>103</b>
<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>104</b>
<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>107</b>
<b>PŘÍLOHA P I: DSC KŘIVKY ČISTÝCH NUKLEAČNÍCH ČINIDEL.....</b>	<b>108</b>

## ÚVOD

V současnosti je jedním z nejvíce celosvětově řešených problémů narůstající spotřeba plastů na bázi ropy. Poptávka je zejména po cenově dostupných, dobře zpracovatelných a odolných plastech. V roce 2022 dosáhla poptávka neuvěřitelných 400,3 milionů tun, z čehož 39 % pochází z obalového průmyslu. Navzdory rozsáhlým snahám o zlepšení této situace rozvojem v oblasti recyklace bylo v posledních 5 letech úspěšně recyklováno pouze 10 % spotřebitelských plastů [1].

Díky neustále rostoucí poptávce, a také zvyšujícímu se environmentálnímu tlaku na řešení globálního oteplování a plastového znečištění, se do popředí vědeckého zájmu dostaly bioplasty. V současnosti tyto plasty nacházejí uplatnění například v potravinových a jiných obalech, nádobí, zemědělství (mulčovací fólie), biomedicíně, 3D tisku (filamenty) a mnoha jiných aplikacích [2,3]. Jedním z nejvíce studovaných bioplastů v současné době je kyselina polylactonová (PLA), jejíž poptávka se na světovém trhu zdvojnásobuje každé 3–4 roky [4].

Velkou předností PLA je biodegradabilita a možnost získání monomeru biologickou syntézou. Komerčně nejpoužívanější cestou pro získání monomeru je mikrobiální fermentace, která má nízký dopad na životní prostředí, nižší emise oxidu uhličitého a zároveň je ekonomicky efektivní [1].

Přes nespočet výhod jsou aplikace PLA limitovány jejími vlastnostmi jako jsou špatné bariérové vlastnosti, nízká tepelná stabilita, vysoká křehkost a malá schopnost elongace v porovnání s plasty na bázi ropy jako je polyethylen (PE) a polypropylen (PP) [1,5].

Další negativní vlastností PLA omezující její širší uplatnění je nízká rychlost krystalizace, která znemožňuje zpracování čistého PLA konvenčními metodami při dodržení běžných zpracovatelských časů. Pro dosažení maximální krystalinity je nutné čisté PLA při zpracování vystavit vyšším teplotám po delší časový interval, což není příliš ekonomicky výhodné. Z tohoto důvodu jsou do PLA přidávána nukleační činidla, která napomáhají zrychlit proces krystalizace a zvýšit výslednou krystalinitu [6].

Na základě studií Wei a kol. [7] a Cheng a kol. [8] se diplomová práce zaměřuje na výzkum potenciálních nukleačních činidel pro PLA na bázi zinečnatých solí organických kyselin, které dle zmíněných studií vykazují poměrně vysokou efektivitu. Byly připraveny tři druhy potenciálních nukleačních činidel a zkoumán jejich vliv na vlastnosti PLA, zejména se zaměřením na tepelné, mechanické vlastnosti a morfologii polymeru.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 BIOPOLYMERY

Biopolymery, případně bioplasty, jsou materiály, které lze definovat dvěma různými způsoby. Prvním z nich je definice, že biopolymer nebo bioplast je biodegradabilní, což znamená, že daný materiál lze rozložit na jednodušší látky za působení živých organismů. U tohoto typu materiálu je nepravděpodobné přetrvání v životním prostředí. Druhá definice zní, že se jedná o materiál vyrobený z obnovitelných nebo přírodních zdrojů [9,10].

Při zaměření pozornosti na klasifikaci polymerů lze říci, že jsou dvě hlavní skupiny biopolymerů, jimiž jsou přírodní a syntetické biopolymery. Dále můžeme přírodní biopolymery klasifikovat dle původu na rostlinné a živočišné. Mezi přírodní polymery patří polysacharidy, kam se řadí například škrob, celulóza, pektiny (rostlinné) a chitosan (živočišný). Další skupinou jsou proteiny a lipidy, které mohou být také živočišného nebo rostlinného původu. Živočišného původu jsou kolagen, želatina, kyselina hyaluronová a rostlinného například gluten, zein [11,12].

Celkově se předpokládá, že větší výhody přináší použití syntetických polymerů, jelikož u nich je možná úprava vlastností na míru určené aplikaci, což u přírodních biopolymerů možné není. Další možností klasifikace je rozdělení syntetických biopolymerů na čtyři skupiny podle jejich biodegradability. Tři z těchto skupin obsahuje materiály biodegradabilní (a-c) a čtvrtá biopolymery, které nejsou biologicky rozložitelné (d). Rozdělení do čtyřech skupin je následující:

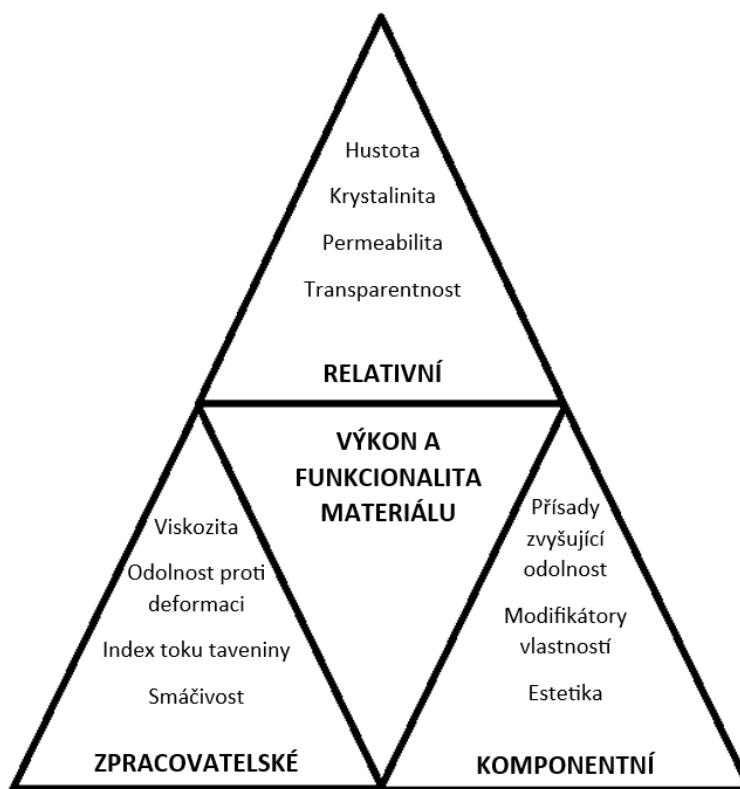
- a) Polymery vyráběné konvenční syntézou ze syntetických monomerů, zde patří například polykaprolaktony, polyuretany, polyester amidy, polyfosfazeny, polyanhydridy, alifatické a aromatické kopolyestery.
- b) Polymery vyráběné konvenčně chemickou syntézou z přírodních surovin, kam se řadí polylaktidy a polyglykolidy, které jsou biodegradabilní.
- c) Polymery získávané extrakcí z mikroorganismů, kterými jsou polyhydroxyalkanoáty a polyhydroxybutyráty.
- d) Polymery získávané konvenční syntézou z monomerů na biologické bázi, kam lze zařadit polyether estery, polykarbonáty, polyamidy a polyethylen. Tato skupina polymerů je biologicky nerozložitelná [11,12].

## 1.1 Vlastnosti biopolymerů

U biopolymerů se jejich vlastnosti rozdělují charakteristicky do následujících skupin:

1. Relativní vlastnosti, které jsou přímými vlastnostmi daného polymeru.
2. Zpracovatelské vlastnosti, které popisují chování v průběhu tváření polymeru.
3. Komponentní vlastnosti, které vypovídají o funkčních vlastnostech konečného materiálu.

Vlastnosti z těchto skupin spolu vzájemně korelují a jejich kombinace ovlivňuje výkon a funkcionalitu výsledného materiálu. Popsané skupiny lze znázornit graficky, což lze vidět na obr. 1 níže [11].



Obr. 1 Trojúhelník vlastností biopolymerů ovlivňujících výkon a funkcionalitu materiálu [11]

### 1.1.1 Relativní vlastnosti

Relativní vlastnosti jsou takové, které vykazuje samotný polymer a souvisí s jeho chemickým složením nebo strukturou. Mezi tyto vlastnosti se řadí hustota, která u biodegradabilních plastů nabývá často vyšších hodnot, než je tomu u polymerů na bázi ropy. Krystalinita není typickou relativní vlastností, avšak přechodové teploty

polymeru jsou závislé na krystalické povaze biopolymerů. Krystalinita ovlivňuje rozpustnost biopolymerů, čím vyšší je, tím více je biopolymer odolný rozpouštění.

Při zaměření na permeabilitu vodní párou a kyslíkem lze biopolymery rozdělit na tři skupiny, první z nich jsou polymery málo permeabilní pro vodní páru i kyslík, druhou polymery málo permeabilní pro vodní páru, ale s vysokou permeabilitou kyslíku a třetí jsou málo permeabilní pro kyslík a vysoce pro vlhkost. Další důležitou a často požadovanou vlastností je transparentnost, kterou lze ovlivnit volbou vhodného nukleačního činidla. Při použití tohoto činidla dochází ke krystalizaci polymerní taveniny se vznikem velkého počtu malých krystalů, které mají menší rozměry, než je vlnová délka viditelného světla, tudíž nedochází k rozptylu světla [11].

### 1.1.2 Zpracovatelské vlastnosti

Zpracovatelské vlastnosti mají zásadní vliv při procesu tváření polymeru. Do této skupiny lze zařadit viskozitu, tepelnou stabilitu, index toku taveniny a další mechanické vlastnosti.

U kyseliny polymléčné (PLA) jsou výsledné mechanické vlastnosti ovlivněny optickou čistotou a molekulovou hmotností. Se zvyšující se molekulovou hmotností dochází k nárůstu modulu pružnosti i pevnosti v tahu. Zpracování PLA vyžaduje úzký časový interval, jelikož při setrvání při vyšší teplotě po delší dobu dochází ke vzniku laktidu, což způsobuje snížení elasticity a viskozity taveniny.

Polyhydroxyalkanoáty (PHA) jsou běžně křehké materiály s nízkou schopností elongace. Také jsou velmi náchylné ke štěpení řetězce, až s rostoucí délkou řetězce se stávají více ohebnými. PHA jsou velmi termosenzitivní a jejich teplota tání je vyšší než teplota dekompozice, tudíž dochází při zpracování k termolýze, která vede ke snížení molekulové hmotnosti [11].

### 1.1.3 Komponentní vlastnosti

Komponentní vlastnosti jsou kombinací vlastností relativních a zpracovatelských, jejíž výsledkem jsou charakteristické vlastnosti vzniklého polymeru. Například odolnost polymeru opotřebení je ovlivněna několika vlastnostmi jako je tuhost, koeficient tření nebo pružnost. Výsledkem hydrofobní a krystalické povahy polymerů, zejména polyesterů, je voděodolnost.

U biopolymerů jsou často používány antistatická činidla, jelikož jsou náchylné působení statické elektřiny vzniklé třením. Modifikátory rázové houževnatosti mohou zlepšit nejen rázovou houževnatost, ale také krystalinitu, hořlavost nebo zpracovatelnost.

Jednou z hlavních nevýhod biopolymerů je jejich špatná teplotní odolnost, čímž dochází ke snadné deformaci za vyšších teplot. Zvýšení tepelné odolnosti může být dosaženo změnou struktury polymeru. Dalšími zkoumanými vlastnostmi, které jsou důležité pro plnou funkčnost biopolymerů, jsou barva, rozměry, kvalita povrchu a chování za různých podmínek prostředí [11].

## 1.2 Aplikace biopolymerů

Velké množství aplikací biopolymerů lze najít v oblasti medicíny. V této oblasti lze uplatnění biopolymerů rozdělit do kategorií, jimiž jsou cílená doprava léčiv, hojící produkty a uzavírání ran a chirurgické implantáty. Cílená doprava léčiv může být zajištěna použitím biodegradabilních kapslí. U hojení ran lze zmínit vstřebatelné netkané textilie pro náhradu lidské tkáně, vstřebatelné stehy, spony. Další důležitou aplikací jsou scaffoldy pro tkáňové inženýrství [13].

Další oblastí aplikace biopolymerů je zemědělství, kde se využívají na fólie, které pomáhají udržet vhodnou vlhkost a teplotu půdy a zabraňují růstu plevelů. Velkou výhodou těchto fólií je jejich fotodegradovatelnost, jelikož není nutné odstranění fólie, čímž se snižují celkové náklady [11].

Velké množství biopolymerů má schopnost vytvářet film, což je činí vhodnými obalovými materiály, jako jsou krabičky, odpadkové pytle, láhve, tašky. Při použití biopolymerů jako netkaných textilií mohou být použity k filtraci, výrobě hygienických pomůcek či ochranných oděvů [11,13]

V sektoru automobilového průmyslu je snaha o snížení hmotnosti vozidel vedoucí k náhradě kovových součástí za plastové a velká část průmyslu také směřuje k využívání biomateriálů jako alternativy k tradičním polymerům. Tyto materiály a jejich kompozity mohou být použity na komponenty palubních desek, v detailech interiérů i exteriérů a u bezpečnostních prvků, jimiž jsou bezpečnostní pásy a airbagy [11].

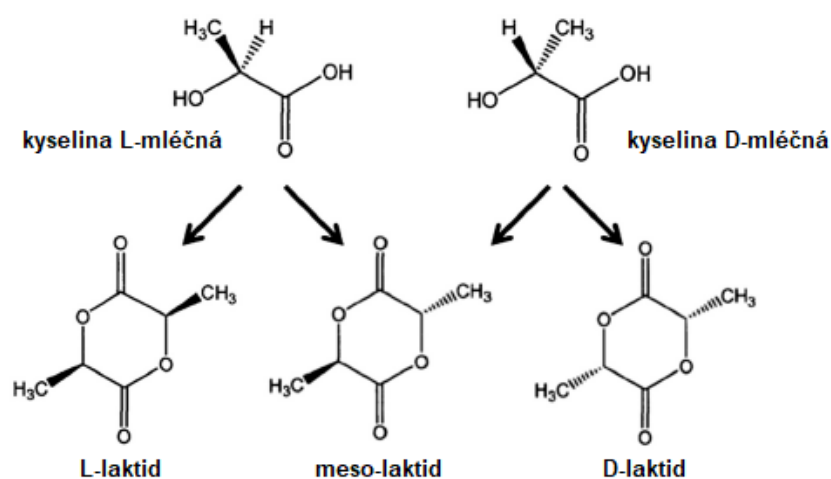
## 2 KYSELINA POLYMLÉČNÁ

PLA je jedním z nejvíce komerčně úspěšných bioplastů, jež se vyznačuje dobrou zpracovatelností a mechanickými vlastnostmi. Ve srovnání s jinými bioplasty má PLA poměrně dobrou mechanickou pevnost a transparentnost, což jej činí jedním z nejvíce používaných bioplastů. Jedná se o polymer, který se jeví jako vhodná alternativa běžných polymerů na bázi ropy, jelikož monomer pro jeho výrobu lze získat fermentací vedlejších produktů ze zemědělské výroby [14].

PLA je odvozena od kyseliny mléčné (LA), což je lineární alifatický termoplastický polyester. Společně s polylaktidy, poly- $\epsilon$ -kaprolaktonem, polyethylen oxidem, poly-3-hydroxybutyrátem a kyselinou polyglykolovou, která je PLA velmi podobná, ji lze zařadit mezi alifatické polyestery [14,15].

PLA lze připravit dvěma různými způsoby, prvním je polykondenzace LA a druhým polymerace otevíráním kruhů z laktidu, což je dimer LA. LA obsahuje asymetrický uhlík, což vede k jejímu výskytu ve dvou různých enantiomerických formách, D a L forma LA. V čisté podobě mají tyto formy stejné fyzikální i chemické vlastnosti, jediným rozdílem je jejich schopnost otáčet rovinou polarizovaného světla, jedná se o optické izomery, které jsou svým vzájemným zrcadlovým obrazem. Na základě směru otáčení rovinou polarizovaného světla se L-izomer značí znaménkem (+) a D-izomer znaménkem (-). Při přípravě PLA z laktidu (cyklický dimer LA) lze rozlišit tři formy, a to L-laktid složený ze dvou L-jednotek LA, D-laktid složený ze dvou D-jednotek LA a LD neboli meso-laktid, který je směsí L a D jednotek LA [14,16]. Strukturu obou forem LA i jejich dimerů lze vidět na obr. 2 níže.



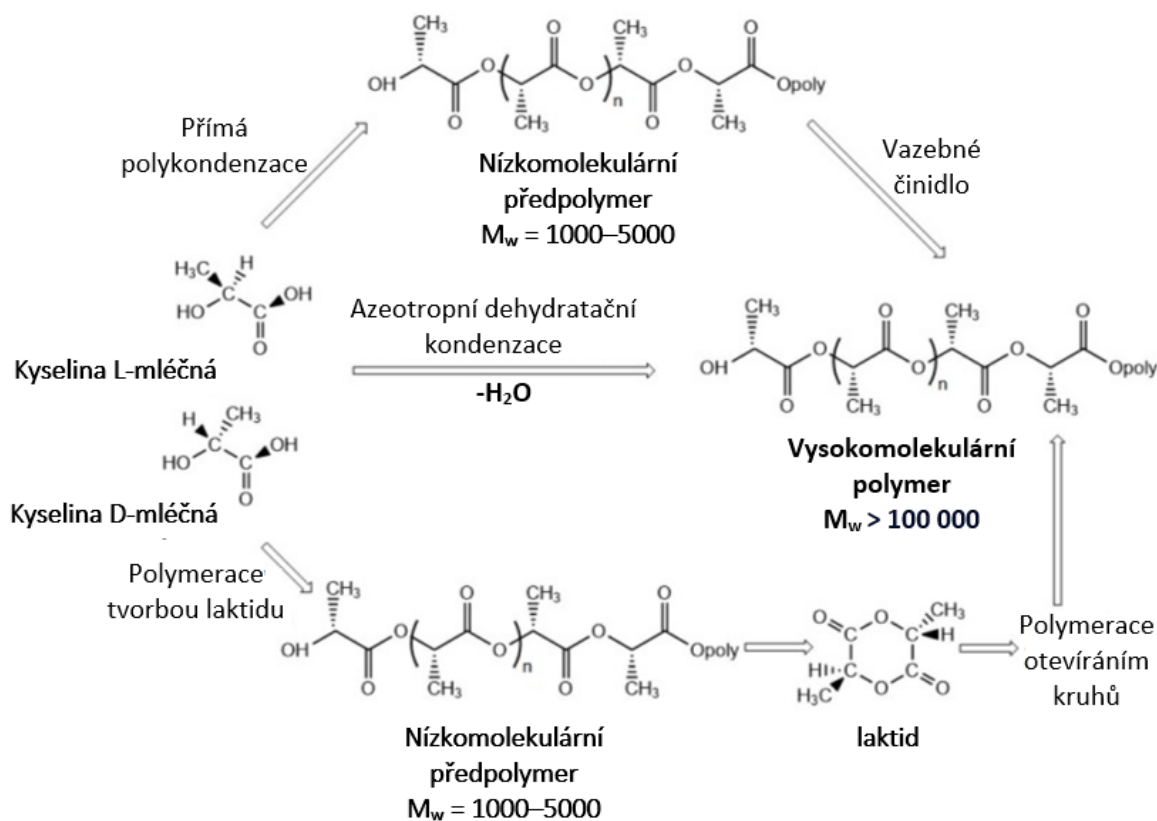


Obr. 2 Optické izomery kyseliny mléčné a laktidů [17]

Polymerací čisté D-mléčné kyseliny (D-LA) nebo L-mléčné kyseliny (L-LA), případně jejich analogických laktidů, dochází ke vzniku kyseliny poly-L-mléčné (PLLA) a poly-D-mléčné (PDLA). PLLA a PDLA jsou semikrystalické polymery a mají stejné tepelné vlastnosti. PLLA s obsahem L-izomeru nad 90 % bývá semikrystalický, avšak PLA s menším obsahem L-izomeru bývá spíše amorfní. Polymerací racemické směsi LA nebo laktidů, případně meso-laktidu vzniká kyselina poly-D,L-mléčná (PDLLA), což je náhodný kopolymer D a L jednotek LA. PDLLA má nepravidelnou strukturu a je zcela amorfním polymerem [18].

## 2.1 Syntéza

Syntéza PLA se skládá ze třech základních procesů, příprava LA mikrobiální fermentací, purifikace LA a samotná syntéza PLA. Jsou tři možnosti syntézy PLA, a to přímá kondenzace LA, azeotropická kondenzace LA a polymerace otevíráním kruhů (ROP) z laktidů. Tyto tři typy syntézy jsou znázorněny na obr. 3 níže. ROP je průmyslově nejpoužívanější způsob syntézy PLA s vysokou molekulární hmotností. Vlastnosti PLA se mění v závislosti na typu izomerů, teplotě a reakční době, proto je nutné řízení parametrů polymerace [14,18].



Obr. 3 Různé reakční postupy syntézy PLA z LA [19]

### 2.1.1 Získ monomeru

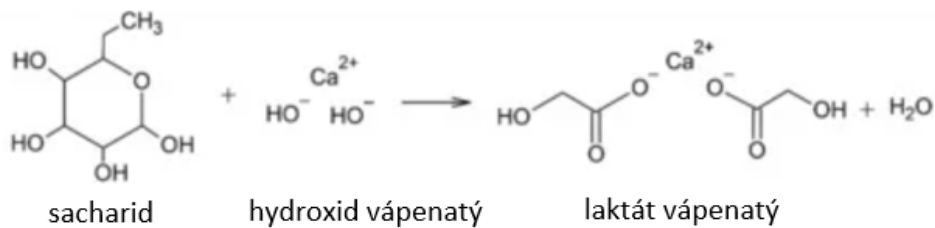
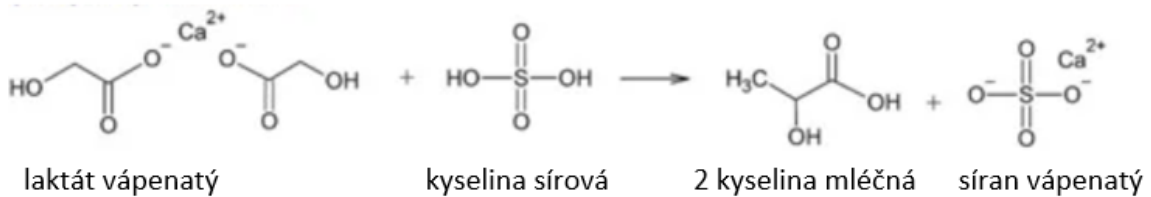
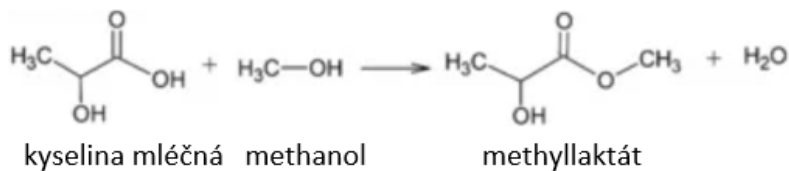
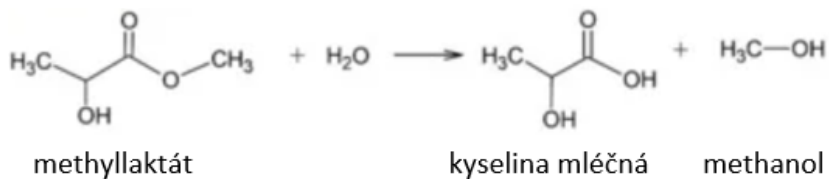
LA může být získáno chemickou nebo biologickou syntézou. Produktem chemické syntézy je racemická směs LA (D,L-LA), kde jsou obě izomerní jednotky zastoupeny ve stejné koncentraci. Chemická syntéza LA se skládá z několika kroků, tím prvním je reakce kyanovodíku (HCN) a acetaldehydu ( $CH_3CHO$ ) za vysokého tlaku v přítomnosti zásady. Produktem této reakce je laktonitril ( $CH_3CHOHCN$ ), který je následně hydrolyzován přidávkem kyseliny sírové nebo chlorovodíkové. Hydrolyzou vzniká LA a vedlejší produkt, síran amonný nebo chlorid amonný. LA vzniklá v tomto kroku je následně esterifikována s methanolem za vzniku methyllaktát esteru, který je purifikován a znovuzískán destilací. Následuje hydrolyza ve vodném médiu, kdy je opět získána LA a methanol. Hlavní nevýhodou chemické syntézy LA je její závislost na výchozích složkách na bázi ropy [18].

V současnosti je velká část LA, kolem 90 % celosvětově, získávána mikrobiální fermentací cukrů z biomasy, například z kukuřičného nebo tapiokového škrobu. Tyto výchozí produkty zemědělské výroby jsou přeměněny na LA za pomoci bakterií kyseliny mléčné, mezi které patří např. *Lactococcus*, *Lactobacillus*, *Streptococcus*, *Leuconostoc*, *Pediococcus*, *Aerococcus* aj. Tyto bakterie produkují čisté enantiomery L-LA, nebo D-LA. L-LA je

častějším produktem mikrobiální fermentace. Čisté D-LA produkují některé kmeny bakterií, jako jsou *Lactobacillus delbrueckii*, *Lactobacillus jensenii* a *Lactobacillus acidophilus*. Bakterie *Lactobacillus helveticus* mohou produkovat i D,L-LA. Tyto bakterie jsou schopny produkovat LA v širokém rozsahu podmínek, kam patří rozsah pH od 5,4 do 6,4, teploty 38–42 °C a jsou schopné přežít i nízkou koncentrací kyslíku [18,19].

V současné době všechny komerční postupy produkce LA mají jako výchozí látky rafinované sacharidy, což je jejich hlavní nevýhodou, jelikož použití těchto sacharidů zvyšuje cenu produkce. Proto se nyní zaměřuje pozornost na hledání výchozích látek s nižšími náklady, jimiž mohou být mořské řasy, domácí organické odpady a zbytky z produkce mléčných výrobků [14,18].

Hlavní výhodou mikrobiální fermentace oproti chemické syntéze je nižší cena. Sacharidy jsou přeměněny na LA v reaktorech za použití vody a bakteriálních kultur. Přídavkem hydroxidu vápenatého dojde ke vzniku laktátu vápenatého, který je následně hydrolyzován s kyselinou sírovou za vzniku LA a síranu vápenatého ( $\text{CaSO}_4$ ), který je nerozpustný a je odstraněn filtrací. LA je následně purifikována některou z následujících metod: nanofiltrace, elektrodialýza, iontoměnič, reaktivní destilace [14,18]. Schéma základních kroků při přípravě LA fermentací je znázorněno na obr. 4.

**Fermentace a neutralizace****Hydrolýza kyselinou sírovou****Esterifikace****Hydrolýza vodou**

Obr. 4 Základní kroky přípravy LA fermentací sacharidů [18]

**2.1.2 Polymerace otevíráním kruhů (ROP)**

ROP je, jak již bylo zmíněno, nejvíce komerčně užívaný způsob syntézy PLA. Při tomto typu syntézy jsou používány organokovové sloučeniny jako katalyzátory a dochází ke konverzi laktidu na PLA. U této metody slouží terminální konec polymerního řetězce jako aktivní centrum [14].

V první fázi tohoto způsobu syntézy dochází k dehydrataci LA za vysokých teplot a působení vakua, následně probíhá polykondenzace na oligomery. Následně dojde k vnitřní transesterifikaci a oligomery jsou katalyticky depolymerizovány na laktidy. PLA s vysokou molekulární hmotností je získána otevřením kruhu laktidu. Pro odstranění zbytkové vlhkosti, LA a meso-laktidu od opticky čisté D nebo L formy laktidu lze využít destilaci nebo krystalizaci.

Hlavními důvody pro použití této metody syntézy v průmyslovém měřítku jsou krátké zpracovatelské časy, mírné zpracovatelské podmínky, nepřítomnost vedlejších produktů a vysoká molekulová hmotnost výsledného produktu [14].

### 2.1.3 Přímá polykondenzace

Při přímé polykondenzaci je LA polymerována za sníženého tlaku za použití katalyzátoru. Jedná se o finančně nenáročnou metodu, avšak výsledný polymer má nízkou molární hmotnost (1000–5000 Da), což je velkou nevýhodou tohoto postupu. Příčinou nízké molární hmotnosti může být vysoká viskozita reakční směsi, ve které je zpomalena difuze vlhkosti a je velmi náročné odstranění veškeré vody vzniklé polykondenzací LA. Při použití vazebných činidel v procesu může být získán polymer o vysoké molární hmotnosti [14].

Při této metodě dochází k dehydrataci LA a současně esterifikaci monomerů a vzniku vody jako vedlejšího produktu. Voda snadno reaguje se vzniklými oligomery, čímž posouvá rovnováhu reakce ve směru reaktantů a zabraňuje získání polymeru o vysoké molární hmotnosti. Odstranění kondenzované vody z reakčního prostředí je komplikované, jelikož při zvýšení koncentrace oligomerů dojde ke zvýšení viskozity reakční směsi. Následně je nutné použití teplot 150–200 °C, tlaku menšího než 5 torrů a dlouhého reakčního času v přítomnosti vazebného činidla, případně je nutné použití azeotropního rozpouštědla [18].

### 2.1.4 Azeotropní dehydratační kondenzace

Posledním způsobem syntézy PLA je azeotropní dehydratační kondenzace, u které dochází ke vzniku polymeru s vysokou molární hmotností přímo za pomoci organického rozpouštědla. Používanými rozpouštědly jsou toluen, xylen nebo difenylether. K odstranění vody se následně používá azeotropní destilace. Nevýhodou této metody je použití organických rozpouštědel, které mohou tvořit nečistoty a jejich odstranění vede ke zvýšení nákladů [14].

Prvním krokem této metody je vakuová destilace LA po dobu tří hodin pro odstranění kondenzované vody. Následně je k LA přidáno azeotropní rozpouštědlo a katalyzátor, kdy je rozpouštědlo refluxováno a po průchodu molekulárním sítem vraceno do reakční baňky. Touto reakcí dochází ke vzniku vysokomolekulárního PLA bez nutnosti přídavku prodlužovače řetězců nebo přísad na zvýšení efektivity reakce. Hlavními nevýhodami této syntézy je použití rozpouštědel (např. dioly), zbytky katalyzátorů a nízká výnosnost [18].

## 2.2 Vlastnosti

Za pokojové teploty je homopolymer LA bílý prášek s teplotou skelného přechodu  $T_g$  okolo 55 °C a teplotou tání  $T_m$  okolo 175 °C. PLA s vysokou molární hmotností se vlastnostmi velmi podobá polystyrenu, je bezbarvý, lesklý, tuhý termoplast. Mechanické a tepelné vlastnosti PLA se liší na základě distribuce L- a D-LA v polymerních řetězcích. Boční methylové skupiny (-CH<sub>3</sub>) způsobují, že PLA je hydrofobní a jejich sterické zábrany způsobují větší odolnost PLA vůči hydrolýze oproti PGA [14,19].

### 2.2.1 Tepelné vlastnosti

Stereochemie PLA má velký vliv na teplotu tání, rychlost krystalizace, rozsah krystalizace a mechanické vlastnosti. PLLA i PDLA jsou, jak již bylo zmíněno dříve, semikrystalickými polymery a jejich  $T_m$  se pohybuje okolo 180 °C a  $T_g$  v rozmezí 50–60 °C. Jejich kopolymer PDLA je amorfním materiálem s  $T_g$  50–57 °C. Smícháním PLLA a PDLA vznikne stereokomplex, jehož  $T_m$  je 230 °C, což je výrazně vyšší hodnota než u čistého PLLA a PDLA [19,20].

Rozsah, rychlost krystalizace a tepelné vlastnosti jsou závislé na molární hmotnosti polymeru, podmínkách polymerace, tepelné historii, čistotě atd. U PLA je možné sledovat, že teploty  $T_g$  a  $T_m$  rostou se zvyšující se molární hmotností polymeru  $M_n$ .

Semikrystalická PLA má kromě  $T_m$  a  $T_g$  další důležitou přechodovou teplotu, která je -45 °C. PLA má pod teplotou  $T_g$  sklovitý charakter, avšak do -45 °C je schopna krípu, pod touto teplotou se již chová jako křehký polymer [19].

### 2.2.2 Fyzikální a mechanické vlastnosti

Fyzikální vlastnosti jsou velmi důležité pro vytváření designů cílových produktů, u kterých je nutné znát rozměry, velikost či hmotnostní požadavky. Hustota je jednou z nejdůležitějších vlastností materiálu, jelikož je ve většině případů žádoucí, aby výrobky měly nízkou hmotnost. Vysoká hmotnost zvyšuje náklady na transport, proto je tlak například na použití lehkých plastových dílů u automobilů, jelikož nižší hmotnost vozidla vede ke snížení spotřeby energie [21].

Mechanické vlastnosti komerčně používaného PLA mohou velmi variovat. PLA může být měkký elastický materiál nebo naopak tvrdý a velmi pevný materiál. Mechanické vlastnosti závisí na mnoha parametrech jako jsou krystalinita, struktura polymeru, molární hmotnost,

složení materiálu (použití přísad, např. plastifikátory, výroba směsí nebo kompozitů) a orientace [14]. Porovnání vlastností PLA v závislosti na struktuře lze vidět v tab. 1.

Tab. 1 Srovnání vybraných vlastností PLA v závislosti na struktuře řetězce [14]

Vlastnost	PLA	PLLA	PDLLA
Hustota [g/cm <sup>3</sup> ]	1,21–1,25	1,24–1,30	1,25–1,27
Pevnost v tahu [MPa]	21–60	15,5–150	27,6–50
Elastický modul [GPa]	0,35–0,5	2,7–4,14	1–3,45
Prodloužení [%]	2,5–6	3,0–10,0	2,0–10,0

Obecně se dá říci, že PLA je křehký materiál s nízkou rázovou houževnatostí a prodloužením při přetržení, vlastnosti podobné polystyrenu (PS). Pevnost v tahu a modul jsou srovnatelné s polyethylen tereftalátem (PET). Limitující vlastností PLA je především nízká houževnatost, která je hlavním důvodem k vývoji různých metod modifikace mechanických vlastností tohoto polymeru [19]. Porovnání základních mechanických vlastností PLA, konkrétněji PLLA s PS a PET lze vidět v tab. 2.

Tab. 2 Porovnání mechanických vlastností PLLA, PS a PET [19]

Materiál	Pevnost v tahu [MPa]	Youngův modul [GPa]	Prodloužení při přetržení [%]	Vrubová houževnatost [J/m]
PLLA	59	3,8	4–7	26
PS	45	3,2	3	21
PET	57	2,8–4,1	300	59

### 2.2.3 Chemické vlastnosti

PLA je biokompatibilní a biodegradabilní materiál, který je snadno rozložitelný pomocí hydrolýzy. Produkce PLA pomáhá snižovat emise oxidu uhličitého, pokud je tento materiál používán jako náhrada polymerů na bázi ropy. Biodegradabilita směsí PLA je činí vhodnými pro využití na výrobu obalových materiálu s krátkodobým použitím. Biokompatibilita zaručuje uplatnění v biomedicíně na implantáty, stehy a enkapsulaci léčiv [19].

Důležitými chemickými vlastnostmi jsou rozpustnost a bariérové vlastnosti. Tyto vlastnosti jsou vysoce důležité zejména při výrobě obalových materiálů pro potraviny. Správný obalový materiál udržuje potraviny čerstvé, zabraňuje chemické a biologické kontaminaci a rychlému znehodnocování potravin. Obalový materiál musí být účinnou bariérou proti vodní páře způsobující degradaci nebo růst mikroorganismů, zabraňovat přístupu atmosférických plynů, které mohou nastartovat proces oxidace a udržet těkavé sloučeniny

obsažené v potravinách, aby byla zachována jejich chuť a aroma. Dále by měl správný obal být nerozpustný v různých typech rozpouštědel, aby nedocházelo k migraci částic obalu do balené potraviny, což by mohlo představovat zdravotní riziko při pozření [19].

Riziko kontaminace nebo otravy z obalových materiálů vyrobených z PLA je nízké, jelikož PLA je syntetizováno z laktidu, který je připravován z L-LA, což je netoxická sloučenina běžně se vyskytující v lidském těle. U výrobků je však možná přítomnost D-LA, který je málo zastoupeným vedlejším produktem polymerace. D-LA nemůže být lidmi zpracováno, jelikož v lidském těle není dostatek vhodného enzymu pro jeho zpracování [19].

Permeabilita materiálu je velmi důležitou vlastností obalového materiálu, zejména z důvodu udržení aroma balených potravin a zároveň prodloužení jejich trvanlivosti. PLA představuje potenciální náhradu za obalové materiály jako je PET, PS a nízkohustotní polyethylen LDPE, proto je nutné, aby jeho permeabilita byla srovnatelná s těmito materiály. Při porovnání těchto materiálů bylo zjištěno, že PET má menší permeabilitu než PLA o poměru L:D izomeru 96:4. Výborné bariérové vlastnosti PETu lze vysvětlit přítomností aromatických kruhů v hlavním řetězci, což snižuje volný objem a pohyblivost řetězce. U PLA mohou být bariérové vlastnosti zlepšeny krystalizací, jelikož dojde k částečnému uspořádání do pravidelné struktury, což způsobuje horší průnik molekul plynu skrz materiál. U biaxiálně orientované fólie PLA s krystalinitou 16 % (poměr L:D 95:5) došlo ke snížení permeability 4,5násobně oproti vzorkům fólií s krystalinitou 1,5 % (poměr L:D 96:4) a 3 % (poměr L:D 98:2) [19].

Při zaměření pozornosti na rozpustnost lze rozpouštědla rozdělit do tří skupin dle účinku na PLA, a to rozpouštědla, ve kterých je PLA zcela rozpustné, částečně rozpustné a nerozpustné. Do první skupiny rozpouštědel, která rozpouští PLA, patří dioxan, chloroform, methylenchlorid, 1,1,2-trichlorethan, acetonitril, kyseliny dichloroctová. Částečně se PLA rozpouští v ethylbenzenu, acetonu, toluenu, tetrahydrofuranu (při zahřátí na teplotu varu). PLA je nerozpustné ve vodě, alkoholech, lineárních uhlovodících [14].

### 2.3 Krystalizace

Krystalizace je klíčovým problémem v oblasti polymerů, jelikož krystalinita a morfologie jsou důležitými vlastnostmi materiálu, které významně ovlivňují chování materiálu a jeho mechanické, termodynamické a optické vlastnosti. U PLA jsou optické, mechanické vlastnosti a tepelná odolnost ovlivněny krystalinitou, rychlostí krystalizace, velikostí



sférolitů a krystalickou formou. Kontrolou krystalizačního procesu PLA je možné zlepšit vlastnosti a odstranit nedostatky PLA jako je nízká tepelná odolnost a vysoká křehkost [22].

### 2.3.1 Krystalická struktura

Jak již bylo dříve zmíněno na základě optické aktivity monomeru LA může polymerací dojít ke vzniku polymeru semikrystalického PLLA a PDLA nebo amorfního PDLA. Schopnost krystalizovat polymerů PLLA a PDLA je dána jejich poměrně pravidelným uspořádáním. PLA může krystalizovat do čtyřech různých krystalických forem, a to  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\beta$  a  $\gamma$ . Druh krystalické formy k jejímuž vzniku dojde je závislý na krystalizačních podmínkách [18,22].

Nejběžněji se vyskytující krystalická forma PLA je  $\alpha$  forma, k jejímuž vzniku dochází při konvenční krystalizaci z taveniny nebo roztoku. Z výsledků měření širokoúhlé rentgenové difrakce (WAXD) a infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) byla dle Zhang a kol. [23] zjištěna přítomnost mírně rozdílné krystalické formy, která byla označena jako  $\alpha'$ -forma, která krystalizuje při teplotách pod 120 °C. Později bylo zjištěno Kawai a kol. [24], že ke krystalizaci výhradně do této formy dochází pod 100 °C a v teplotním intervalu 100–120 °C dochází ke koexistenci obou forem,  $\alpha$  a  $\alpha'$ . Obě formy mají podobnou konformaci a uspořádání,  $\alpha'$ -forma má pouze volnější a méně pravidelné uspořádání řetězců. Důsledkem volnějšího a méně pravidelného uspořádání je nižší modul, horší bariérové vlastnosti a vyšší prodloužení při přetržení u krystalické formy  $\alpha'$  oproti formě  $\alpha$  [16].

$\beta$ -forma vzniká protahováním  $\alpha$ -formy za vysoké teploty a při vysokém dloužicím poměru. Tyto podmínky nastávají při tažení z taveniny nebo zvlákňování z roztoku. Teplota tání je u této formy nižší asi o 10 °C než u  $\alpha$ -formy. Krystalická buňka této formy obsahuje tři řetězce, které jsou náhodně orientovány nahoru a dolů. Uspořádanější krystalickou modifikace je  $\gamma$ -forma, která je získána epitaxiální krystalizací PLA na hexamethylbenzenu. Její krystalická buňka je složena ze dvou řetězců, které jsou orientovány antiparalelně [16].

Poslední možností je ko-krystalizace PLLA a PDLA, kdy dochází ke vzniku stereokomplexu, jehož krystalická buňka obsahuje jeden řetězec PLLA a jeden řetězec PDLA. Tento stereokomplex má vyšší teplotu tání o asi 50 °C oproti homokrystalickému PLA, což by mohlo přinést vyšší tepelnou odolnost materiálu [16]. Vlastnosti všech krystalických forem PLA a velikosti krystalických buněk jsou shrnuty v tab. 3.

Tab. 3 Vlastnosti různých krystalických forem PLA a rozměry jejich krystalických buněk [16]

Krystalická forma	Krystalická mřížka	Konformace řetězce	Rozměry krystalické buňky		
			a [nm]	b [nm]	c [nm]
$\alpha$	Pseudo-ortorombická	10 <sub>3</sub> šroubovice	1,07	0,645	2,78
$\alpha$	Ortorombická	10 <sub>3</sub> šroubovice	1,05	0,61	2,88
$\beta$	Ortorombická	3 <sub>1</sub> šroubovice	1,031	1,821	0,90
$\beta$	Trigonální	3 <sub>1</sub> šroubovice	1,052	1,052	0,88
$\gamma$	Ortorombická	3 <sub>1</sub> šroubovice	0,995	0,625	0,88
<b>Stereokomplex</b>	Triklinická	3 <sub>1</sub> šroubovice	0,916	0,916	0,870
<b>Stereokomplex</b>	Trigonální	3 <sub>1</sub> šroubovice	1,498	1,498	0,87

### 2.3.2 Schopnost krystalizace a její zlepšení

Krystalické segmenty PLA mají nízkou ohebnost řetězců a karbonylová skupina na řetězcích PLA vytváří intermolekulární nebo intramolekulární vodíkové vazby, které zpomalují ukládání molekulových řetězců do krystalické mřížky. Při zpracování dochází k prudkému ochlazení PLA a jeho přechodu z taveniny do skelného stavu, kdy je uspořádání řetězců do pravidelné struktury složité. Rychlost krystalizace je v tomto případě nízká a výsledná krystalinita také, což způsobuje nízkou tepelnou odolnost PLA (cca 55 °C) a limituje jeho aplikaci [22].

Metody na zlepšení krystalizace PLA zahrnují především regulaci struktury polymerních řetězců PLA, plastifikaci a modifikaci pro zvýšení pohyblivosti molekulového řetězce. Protahování taveniny nebo zatížení smykem, případně stereokomplexace směsi PLLA s PDLA podporuje vznik PLA nanokrystalů nebo struktury šiš-kebabů.

Nejvíce přímým způsobem na zlepšení krystalizace PLA je přidavek nukleačního činidla. Působení nukleačních činidel může být popsáno dvěma různými mechanismy, a to epitaxiální nukleace a chemická nukleace. Chemická nukleace funguje na principu rozpuštění nukleačního činidla v polymerní tavenině a následné chemické reakce mezi činidlem a polymerem. Dojde ke kombinaci polymerní taveniny s koncem iontového řetězce, který se stává nukleačním centrem vyvolávajícím krystalizaci polymeru [22].

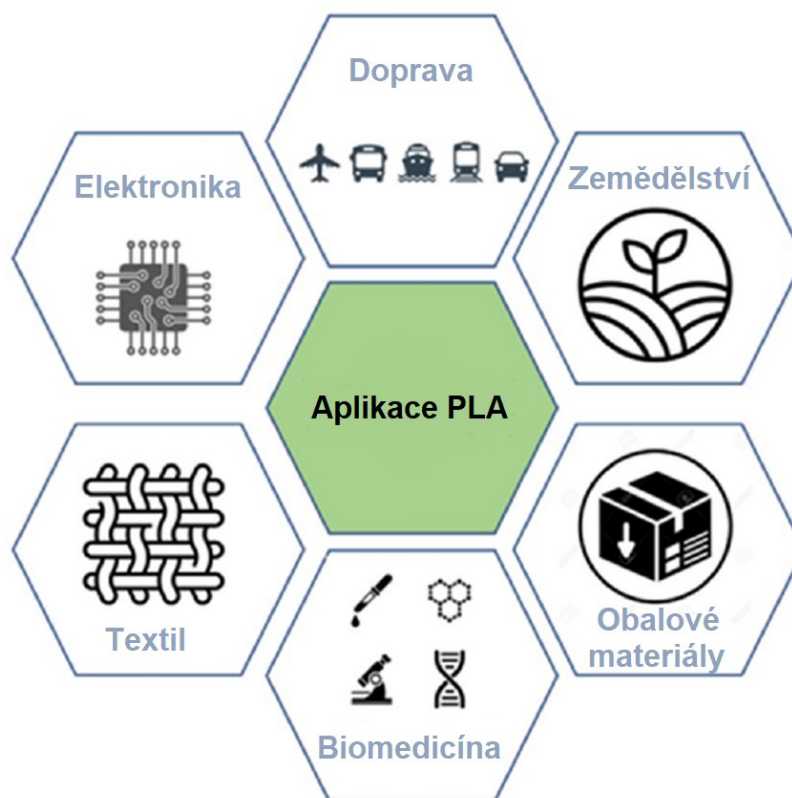
Epitaxiální mechanismus funguje na principu heterogenní nukleace. Jeho předpokladem je shodnost krystalické mřížky nukleačního činidla a polymerní matrice, kdy jsou řetězce polymeru adsorbovány na povrch nukleačního činidla fyzikálními interakcemi a rostou

epitaxiálně na jeho povrchu. Heterogenní nukleací dochází ke vzniku více nukleačních center a nukleační perioda PLA se zkracuje. Tímto dochází k řízení krystalizačního chování PLA.

Nukleační činidla (NČ) lze v základu rozdělit na anorganické a organické. Anorganické mají malou schopnost dispergace a jsou málo kompatibilní s PLA maticí. Také jsou náchylné k tvorbě aglomerátů, což negativně ovlivňuje krystalizaci PLA. Organická NČ jsou lépe mísitelná a dispergovatelná v PLA matici, zároveň jejich použitím nedojde ke zničení biokompatibility a biodegradability PLA [22]. Konkrétním příkladům nukleačních činidel používaných pro PLA je věnována kapitola 3.

## 2.4 Aplikace

V oblasti aplikace PLA a jeho směsí probíhá intenzivní výzkum a vývoj. PLA a jeho směsi mohou být využity v mnoha odvětvích, například v medicíně, obalových materiálech, zemědělství, textilním průmyslu, automobilovém průmyslu a mnoha dalších. Především v biomedicíně a farmacii je PLA užíváno již několik desetiletí pro svou biokompatibilitu a biodegradabilitu při kontaktu s těly savců [25,26]. Významná odvětví aplikace PLA lze vidět na obr. 5.



Obr. 5 Oblasti aplikace PLA [27]

Velká část světově vyprodukovaného PLA je určena pro domácí použití, mezi která patří látky, láhve, plastové nádoby, sáčky, netkané textilie apod. V oblasti textilií se jedná o možnou náhradu polyesterových vláken, zejména v oblasti sportovního funkčního oblečení. Oblečení z PLA vláken vyniká svou savostí a nízkou schopností zadržovat vlhkost a zápach. Jedná se také o hypoalergenní materiál, který nezpůsobuje podráždění pokožky.

Zajímavou možností použití PLA je výroba plastových karet, zejména různých dárkových jednorázových nebo dobíjecích karet, také hotelových karet. V tomto případě by PLA nahradilo polyethylen (PE), polyvinylchlorid (PVC) nebo PET [25].

V oblasti netkaných textilií se jedná o vhodnou náhradu PET a polypropylenu (PE) v dětských plenkách, ubrouscích, nákupních taškách apod. Dalším využitím je výroba jídelních boxů na odnos jídla z PLA, jelikož by tyto boxy byly po použití, které je často jednorázové, kompostovatelné.

Při zaměření pozornosti na inženýrské a zemědělské aplikace je důležité zmínit použití PLA v automobilovém průmyslu na části, které nejsou recyklovatelné, například rohože, a následně vzniká odpad zatěžující životní prostředí. V další aplikaci, která zahrnuje výrobu kobereců, tapet, materiálů pro laminátové podlahy, lze nahradit PVC použitím PLA. V elektronice může být PLA použito na povlakování kabelů. V zemědělství se využívá na výrobu mulčovacích fólií, které chrání půdu, zabraňují růstu plevelů a udržují hnojiva v půdě. Tyto fólie postupně degradují a rozkládají se, jakmile plodiny dojdou do období sklizně. Kompostovaná fólie poskytne půdě po svém rozložení živiny [25].

V oblasti biomedicíny jsou hlavními oblastmi aplikace jako je řízené uvolňování léčiv, tkáňové inženýrství a aditivní výroba. Řízené uvolňování najde uplatnění u léčiv jako jsou antikoncepce, lokální anestetika, vakcíny, proteiny či peptidy. V oblasti tkáňového inženýrství má PLA výborné vlastnosti (porézní struktura, vysoká pevnost v tahu, nízké prodloužení a vysoký modul) pro fixaci v ortopedii a různé sutury. U aditivní výroby je pozornost zaměřena na 3D tisk tkání. Mezi tkáně úspěšně vyrobené 3D tiskem patří uši, aortální chlopně, konstrukce chrupavky či jaterní tkáň [15].

Zajímavou možností uplatnění je použití směsi PLA s poly-3-hydroxybutyrátem (PHB) jako gelový polymerní elektrolyt pro použití v Li-ion bateriích. Membrány vyrobené ze směsi PLA/PHB vykazují vhodné vlastnosti, mezi něž patří vysoká porozita, vodivost a elektrochemická stabilita. Dalším uplatněním v oblasti elektroniky je výroba polovodičů,

kteřé mohou být připraveny ze směsi PLA s polyethylen-ko-vinylacetátem a sazemi, kdy výsledné směsi mají výborné mechanické a elektrické vlastnosti [26].

## 2.5 Degradace

Degradace polymerů může být zapříčiněna mnoha různými faktory, mezi něž patří tepelná aktivace, hydrolyza, biologická aktivace, oxidace, fotolýza nebo radiolýza. Degradace PLA může být zapříčiněna hydrolyzou, oxidací, teplem, působením mikroorganismů nebo enzymů, chemicky nebo působením UV záření (fotodegradace). Všechny zmíněné mechanismy způsobují primárně štěpení hlavního i vedlejších řetězců [15,28].

U PLA může přirozeně nastat degradace hydrolyzou esterových vazeb při vystavení vhodným podmínkám, které jsou kombinací vlhkosti, kyslíku a přirozeně se vyskytujících organismů. PLA se při působení těchto podmínek rozkládá na vodu, oxid uhličitý a malé množství netoxických anorganických sloučenin. V současné době je velká pozornost věnována především studiu degradace PLA s enzymatickým nebo mikrobiálním mechanismem [28,29].

Rychlost degradace PLA je závislá na mnoha faktorech jako je vlhkost, krystalinita, obsah izomerů L a D, zbytky monomeru LA, stárnutí, molární hmotnost nebo zbytky katalyzátorů. Se vzrůstající molární hmotností  $M_w$  dochází ke zvýšení  $T_g$ , což vede ke zpomalení degradace. V medicínských aplikacích se s oblibou využívá PLA s nižší  $M_w$ , jelikož dochází k rychlejší degradaci (vstřebání), čímž se zamezí vzniku infekce a zánětu. Krystalinita PLA významně ovlivňuje rychlost degradace, PLA s vyšší krystalinitou degraduje pomaleji, jelikož degradace pravidelné struktury je náročnější než degradace neuspořádané amorfni struktury polymeru [15,29].

### 3 NUKLEAČNÍ ČINIDLA PRO PLA

Jak již bylo zmíněno v kap. 2.3.2. přidání nukleačních činidel je běžný způsob vedoucí ke zlepšení krystalizace PLA. V této kapitole je popsán mechanismus působení nukleačních činidel a jejich základní rozdělení na anorganické a organické spolu s hlavními výhodami a nevýhodami obou druhů nukleačních činidel. Hlavním cílem přidavku nukleačních činidel je snaha o zvýšení krystalinity PLA při tradičních zpracovatelských procesech (např. vstřikování) za podmínky zachování délky zpracovatelské cyklu a vhodné tepelné historie [30].

#### 3.1 Anorganická nukleační činidla

Mezi NČ, která byla zkoumána různými výzkumnými skupinami, lze zahrnout různé anorganické nanočástice. Do této skupiny je možné zařadit například mastek, stearát sodný, laktát vápenatý, montmorillonit a uhlíkové nanotrubic [30].

Ve studii Li a Huneault [31] byl zkoumán vliv potenciálních nukleačních činidel, mezi které patřil mastek, stearát sodný a laktát vápenatý v kombinaci s přidavkem plastifikátorů, acetyl-triethyl-citrátu a polyethylenglykolu v množství do 10 hm. %. Bylo zjištěno, že zatímco mastek je účinným nukleačním činidlem, tak laktát vápenatý a stearát sodný mají velmi malý nebo žádný vliv na schopnost krystalizace. Polyethylenglykol a acetyl-triethyl-citrát byly shledány jako účinné plastifikátory PLA a napomáhaly ke zvýšení výsledné krystalinity při vyšších rychlostech chlazení v kombinaci s mastkem. Krystalizační rychlost výsledné směsi PLA s aditivou byla dostatečná, aby při vstřikovacím cyklu došlo ke vzniku krystalických částí [31].

Studie od Papageorgiou a kol. [32] se zaměřovala na zkoumání nanokompozitů PLA s nanočásticemi pyrogenního oxidu křemičitého ( $\text{SiO}_2$ ), montmorillonitu a vícevrstevných uhlíkových nanotrubic. Výsledkem studie bylo zjištěno, že  $\text{SiO}_2$  nanočástice a uhlíkové nanotrubic jsou efektivními nukleačními činidly pro PLA. Při chlazení taveniny docházelo ke krystalizaci při vyšších teplotách v přítomnosti nanočástic. Dále byla studována studená krystalizace, ke které docházelo při nižších teplotách, což potvrzuje nukleační aktivitu nanoplňiv. Při studené krystalizaci však docházelo ke vzniku nedokonalé krystalické struktury, která limitovala výslednou krystalinitu měřenou diferenciální skenovací kalorimetrií (DSC). U nanokompozitů docházelo ke krystalizaci při vyšších teplotách, a tím i ke vzniku větších sférolitů než u čistého PLA [32].

### 3.2 Organická nukleační činidla

Vzhledem k výhodám organických nukleačních činidel pro PLA zmíněných v kap. 2.3.2. je větší pozornost v oblasti výzkumu věnována právě tomuto druhu nukleačních činidel. Mezi zkoumaná NČ lze zařadit mikromolekulární NČ (estery, amidy, hydrazidy), organické soli, supramolekulární a makromolekulární NČ [22].

Mikromolekulární NČ (amidové, hydrazidové sloučeniny) podporují přeskupení molekulového řetězce PLA působením dipólových interakcí, interakcí vodíkových vazeb nebo vznikem vodíkových vazeb. Fenyl-fosfát zinečnatý je organická sůl, jejíž zinečnatý ion je schopen vytvořit vnitřní polární vrstvu, která je stíněna vrstvou složenou ze dvou nepolárních aromatických kruhů. Nepolární vrstva vytváří krystalický povrch pro zlepšení krystalizace PLA. Vodíkové vazby, koordinace, interakce host-guest supramolekulárních nukleačních činidel a struktura vytvořená jejich interakcemi může sloužit jako krystalický zárodek. Polyesterová NČ tvoří vlákna v PLA matrici při smykovém namáhání nebo protahování, což vede ke krystalizaci PLA na povrchu těchto vláken [22].

### 3.3 Příklady provedených studií organických nukleačních činidel

Ve studii Li a kol. [33] byly připraveny plně biodegradovatelné nanokompozity PLA s chitinovými nanokrystaly, čistými nebo acetylovanými. Bylo studováno tání a nukleace těchto nanokompozitů. Cílem bylo prozkoumat souvislost mezi afinitou PLA a chitinových nanokrystalů s krystalizací PLA. Výsledky studie ukazují, že čisté chitinové nanokrystaly vykazují rozdílné nukleační vlastnosti a ovlivňují tání PLA jiným způsobem než acetylované nanokrystaly. Oba druhy krystalů je možné použít jako nanoplnivo pro PLA. Čisté nanokrystaly fungují jako inertní plnivo s nízkou nukleační aktivitou. Acetylované nanokrystaly se chovají jako „anti-nukleační“ činidlo, které výrazně potlačuje krystalizaci PLA. Nanokompozity s acetylovanými nanokrystaly vykazují snížení teploty tání. Acetylované nanokrystaly mají zvýšenou afinitu k PLA matrici a jejich přítomnost a stupeň povrchové acetylace má velký vliv na chování PLA při tání, rekrystalizaci a výslednou míru krystalinity. Tyto poznatky jsou slibným způsobem pro řízení hierarchické struktury a výsledných vlastností kompozitů PLA s chitinovými nanokrystaly [33].

Wei a kol. [7] provedli studii, kde byly jako NČ pro PLLA syntetizovány a použity zinečnaté soli aminokyselin. Bylo použito 9 druhů L-aminokyselin a 6 druhů D- nebo D,L-aminokyselin. Nukleační schopnost jednotlivých zinečnatých solí je závislá na ligandech L-

aminokyselin a také na konfiguraci aminokyselin. Nukleační mechanismus je epitaxiální. Výsledky ukázaly, že nukleační aktivita zinečnatých solí aminokyselin je závislá na chemické struktuře aminokyselin, velikosti a stejnoměrnosti částic. Závěrem studie bylo zjištěno, že zinečnaté soli aminokyselin, zejména zinečnatá sůl D-fenylalaninu má velký potenciál pro uplatnění v průmyslovém měřítku jako aditivum pro PLLA [7].

Další studie, která se zabývá působením potenciálních nukleačních činidel je od Cheng a kol. [8]. Přesněji se zabývá, stejně jako předchozí studie, použitím organokovových nukleačních činidel, v případě této studie se jedná o kovové soli organických kyselin. Byly zkoumány různé kombinace kovových iontů (zinek Zn, vápník Ca, hořčík Mg) a čtyři  $\alpha$ -hydroxy kyseliny: mandlová, L-mléčná, glykolová a L-fenylmléčná kyselina. Bylo zjištěno, že zinečnatá sůl kyseliny mandlové, a především hořečnatá sůl kyseliny mandlové mohou být použity jako NČ pro PLA. Z této dvojice funguje lépe hořečnatá sůl, která může významně urychlit neizotermní krystalizaci PLLA z taveniny. Urychluje také izotermní krystalizaci při 135 °C a při přídavku 0,3 hm. % zvyšuje krystalinitu PLLA na 44,4 % a snižuje poločas krystalizace ze 73 na 2,7 min. Hořečnatá sůl poskytuje více nukleačních zárodků než zinečnatá sůl kyseliny mandlové. U zmíněných solí je potenciál pro budoucí uplatnění jako přísady pro PLLA v průmyslové výrobě [8].

Studie Zou a kol. [34] se věnovala krystalizaci PLA za použití nukleačního činidla s benzoylhydrazinem. Byly porovnány schopnosti krystalizace směsi PLA s mastkem a PLA s bibenzoylhydrazin-propanem (BBP) s použitím nebo bez polyethylen-glykolu (PEG). Krystalizační teplota PLA/BBP byla vyšší než u směsi PLA/mastek. Použití PEG vedlo k synergii a došlo ke zlepšení schopnosti krystalizace PLA/BBP i PLA/mastek. Krystalinita a teplota krystalizace byly vyšší u směsi PLA/BBP/PEG než u téže směsi s použitím mastku jako nukleačního činidla. Při obsahu PEG 5 % byla u směsi PLA s BBP 0,5 % sledována vyšší rychlost růstu sférolitů než u směsi PLA o stejném obsahu PEG s 3 % mastku. Pomocí WAXD bylo prokázáno, že BBP a mastek nemění krystalickou strukturu PLA [34].



## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 4 PŘÍPRAVA NUKLEAČNÍCH ČINIDEL

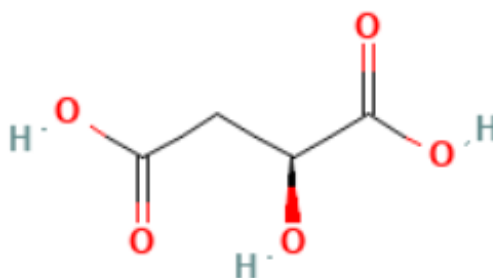
Nukleační činidla představují aditiva sloužící k ovlivnění krystalické struktury polymerů. Cílem předložené práce bylo studium možností nukleace PLA pomocí připravených nukleačních činidel, a to zinečnatých solí kyselin. Syntéza těchto solí včetně použitých kyselin a ostatních chemikálií je podrobně popsána v této kapitole.

### 4.1 Použité chemikálie

Pro syntézu zinečnatých solí kyselin byly použity následující čisté kyseliny: jablečná (MA), vinná (TA) a orotová (OA). Druhou hlavní složkou pro syntézu zinečnatých solí byl dihydrát octanu zinečnatého nebo síran zinečnatý heptahydrát. Specifikace použitých kyselin i ostatních použitých chemikálií jsou uvedeny níže.

#### 4.1.1 Kyselina jablečná (MA)

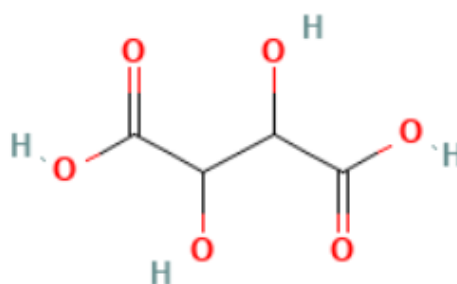
Byla použita kyselina L-jablečná v p. a. čistotě od firmy Ing. Petr Švec – PENTA s.r.o. Její molární hmotnost je 134,09 g/mol. Její struktura je na obr. 6.



Obr. 6 Chemická struktura kyseliny L-jablečné [35]

#### 4.1.2 Kyselina vinná

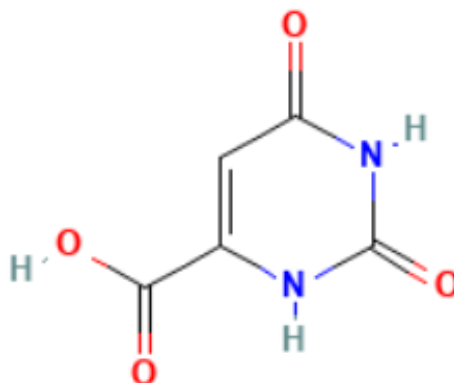
Druhou testovanou kyselinou byla čistá kyselina vinná od firmy IPL Uherský Brod. Její molární hmotnost je 150,09 g/mol. Její struktura je na obr. 7.



Obr. 7 Chemická struktura kyseliny vinné [36]

#### 4.1.3 Kyselina orotová (OA)

Poslední z vybraných kyselin pak byla bezvodá kyselina orotová neboli kyselina uracil-6-karboxylová od firmy P-LAB a.s. Její molární hmotnost je 156,01 g/mol. Její struktura je na obr. 8.



Obr. 8 Chemická struktura kyseliny orotové [37]

#### 4.1.4 Octan zinečnatý dihydrát

Jako další potřebná látka k modifikaci kyselin byl použit octan zinečnatý dihydrát, jehož chemický vzorec je  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , od firmy LACHEMA n.p. Brno. Jeho molární hmotnost je 219,49 g/mol.

#### 4.1.5 Síran zinečnatý heptahydrát

Dále byl zvolen síran zinečnatý heptahydrát, jehož chemický vzorec je  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , v p.a. čistotě od firmy IPL Uherský Brod. Jeho molární hmotnost je 287,54 g/mol.

#### 4.1.6 Hydroxid sodný

Čistý hydroxid sodný byl použit ve formě pecek, jehož chemický vzorec je NaOH, od firmy Ing. Petr Švec – PENTA s.r.o. Jeho molární hmotnost je 40 g/mol.

#### 4.1.7 Ethylester kyseliny octové (ethylacetát)

Jako poslední chemickou přísadu jmenujme ethylester kyseliny octové, jehož chemický vzorec je  $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$  v p.a. čistotě od firmy LACHEMA o.p. Brno. Jeho molární hmotnost je 88,11 g/mol.

## 4.2 Aparatura pro syntézu nukleačních činidel

Pro syntézu NČ byla sestavena aparatura skládající se z laboratorního stojanu, elektrické vodní lázně, tříhrdlé varné baňky, elektrického míchadla, chladiče, teploměru a potřebných držáků, svorek a zátek. Sestavená aparatura je zobrazena na obr. 9 níže.



Obr. 9 Aparatura pro syntézu nukleačních činidel

## 4.3 Příprava zinečnaté soli kyseliny jablečné (Zn MA)

S pomocí poznatků z literatury [7,8] byl zvolen následující postup syntézy NČ z MA a octanu zinečnatého. Prvním krokem přípravy bylo rozetření obou složek na co nejjemnější prášek. 23 mmol (5,05 g) octanu zinečnatého bylo za pokojové teploty rozpuštěno v baňce ve 250 ml směsi ethanol-voda (objemový poměr 30:1). Kyselina L-jablečná (55 mmol, 7,37 g) byla rozpuštěna za pokojové teploty v 60 ml směsi ethanol-voda (30:1). Roztok kyseliny byl po kapkách za stálého míchání přidáván do roztoku octanu zinečnatého v baňce. Následně byla směs v baňce zahřata na 80 °C, za stálého míchání byla při této teplotě refluxována po dobu 7 h. Po uplynutí této doby byla reakční směs ochlazena na vzduchu a vysrážený produkt byl zfiltrován a 3x propláchnut ethanolem. Výsledný produkt byl následně sušen přes noc na vzduchu.

#### 4.4 Příprava zinečnaté soli kyseliny vinné (Zn TA)

Postup pro přípravu zinečnaté soli kyseliny vinné byl převzat s drobnými úpravami z patentu týkajícího se přípravy této soli pro použití ve stabilizátoru pro PVC [38]. Prvním krokem bylo opět rozetření TA a octanu zinečnatého na co nejjemnější prášek. 18 g TA bylo naváženo do baňky a přidána demineralizovaná voda (50 ml) a následně byl roztok míchán do vzniku bílého zakaleného roztoku. Do baňky bylo přidáno 5,14 g hydroxidu sodného a opět přidána demineralizovaná voda (50 ml). Obsah baňky byl zahřát na 70 °C a za stálého míchání byl refluxován při této teplotě po dobu 40 min. Po vyčiření bylo do roztoku pomalu přidáno 27 g heptahydrátu síranu zinečnatého. Po přidavku síranu došlo opět k zakalení roztoku a byla přidána demineralizovaná voda (100 ml). Celá reakční směs byla udržována na teplotě 100 °C a refluxována při této teplotě za stálého míchání po dobu 70 min. Po ochlazení reakční směsi byl výsledný produkt odfiltrován a 3x promyt destilovanou vodou. Výsledný produkt byl sušen přes noc na vzduchu.

#### 4.5 Příprava zinečnaté soli kyseliny orotové (Zn OA)

Zinečnatá sůl OA byla připravena obdobným postupem, který je popsán v kap. 4.3. s úpravami dle literatury [39]. Prvním krokem bylo navážení obou složek, OA a octanu zinečnatého a jejich důkladně rozetření v třecí misce. Následně byla smíchána prášková OA s octanem ve stechiometrickém poměru 2:1 (9,75 g OA, 6,85 g octanu zinečnatého) a tato směs převedena do baňky. Do baňky bylo přidáno cca 300 ml ethylacetátu a směs přivedena k varu (cca 85 °C). Reakční směs byla refluxována při této teplotě za stálého míchání po dobu 7 h. Po ochlazení směsi byl vysrážený produkt odfiltrován a 3x promyt ethylacetátem. Získaný prášek byl sušen přes noc na vzduchu.

## 5 PŘÍPRAVA POLYMERNÍCH VZORKŮ

### 5.1 Použité polymerní materiály

V rámci diplomové práce se pozornost soustředila na biodegradabilní polymer kyselinu polymléčnou (PLA). Její parametry a způsob přípravy testovaných polymerních vzorků jsou popsány v kapitolách níže.

#### 5.1.1 PLA L175

Pro přípravu všech studovaných směsí bylo použito PLA Luminy® L175, které bylo zakoupeno od firmy TotalEnergies Corbion. Jedná se o vysokoteplotní homopolymer PLA s vysokou viskozitou. Je vhodný pro vytlačování fólií, tváření nebo zvlákňování. Při porovnání se standardním PLA, mají homopolymery PLA vyšší teploty tání a zvýšenou rychlost krystalizace, což je činí vhodnými pro výrobu semikrystalických produktů, které vykazují vyšší tepelnou odolnost. Z pohledu stereochemie se jedná z 99 % o L-izomer s obsahem monomeru méně než 0,3 % [40]. Přehled vybraných vlastností je v tab. 4 níže.

Tab. 4 Vybrané vlastnosti PLA L175 [40]

<b>Fyzikální vlastnosti</b>	<b>Hodnota</b>	<b>Metoda stanovení</b>
Hustota [g/cm <sup>3</sup> ]	1,24	Z literatury
Index toku taveniny [g/10 min]	8	ISO 1133-A (210 °C/2.16kg)
Index toku taveniny [g/10 min]	3	ISO 1133-A (190 °C/2.16kg)
Teplota tání [°C]	175	DSC
Teplota skelného přechodu [°C]	60	DSC
<b>Mechanické vlastnosti</b>	<b>Hodnota</b>	<b>Metoda stanovení</b>
Youngův modul [MPa]	3500	ISO 527-1
Pevnost v tahu [MPa]	50	ISO 527-1
Prodloužení při přetržení [%]	≤ 5	ISO 527-1

## 5.2 Míchání PLA směsí

Celkem bylo připraveno 23 směsí PLA. Navážka čistého polymeru na 1 směs byla 300 g. V tab. 5 níže je uvedeno složení jednotlivých směsí. Před každým cyklem míchání byly PLA i veškerá NČ sušeny po dobu 2 h ve vakuové sušárně Vacucell 55 při teplotě 60 °C.

Tab. 5 Složení připravených směsí PLA

Č. směsi	Název směsi	PLA [dl]	obsah NČ [dl]
1	PLA pure	100	0
2	PLA + 0,5 MA	100	0,5
3	PLA + 0,05 Zn MA	100	0,05
4	PLA + 0,1 Zn MA	100	0,1
5	PLA + 0,3 Zn MA	100	0,3
6	PLA + 0,5 Zn MA	100	0,5
7	PLA + 1 Zn MA	100	1
8	PLA + 0,5 Zn MA 2x	100	0,5
9	PLA + 0,5 Zn MA 3x	100	0,5
10	PLA + 0,5 TA	100	0,5
11	PLA + 0,05 Zn TA	100	0,05
12	PLA + 0,1 Zn TA	100	0,1
13	PLA + 0,3 Zn TA	100	0,3
14	PLA + 0,5 Zn TA	100	0,5
15	PLA + 1 Zn TA	100	1
16	PLA + 0,5 Zn TA 2x	100	0,5
17	PLA + 0,5 Zn TA 3x	100	0,5
18	PLA + 0,05 OA 2x	100	0,05
19	PLA + 0,05 Zn OA	100	0,05
20	PLA + 0,1 Zn OA	100	0,1
21	PLA + 0,3 Zn OA	100	0,3
22	PLA + 0,5 Zn OA	100	0,5
23	PLA + 1 Zn OA	100	1

Všechny směsi byly míchány pomocí dvoušnekového vytlačovacího stroje Twin Screw Extruder Scientific od firmy LabTech Engineering Company LTD (obr. 10). Nastavený

teplotní režim ve směru od násypky k vytlačovací hlavě byl následující: 180, 185, 195, 195, 200, 200, 210, 210, 210 a 210 °C. Otáčky šneku byly nastaveny na hodnotu 25 ot/min. Vícenásobné míchání, dvojnásobné u směsí 8, 16 a trojnásobné u směsí 9 a 17, bylo provedeno z důvodu ověření vlivu počtu míchacích cyklů na vlastnosti výsledných směsí. Směs č. 18 byla připravena pro doplnění vzorků z diplomové práce „Vliv kyseliny orotové na vlastnosti PLA, Bc. Lucie Habartová“ [41], kde byly připraveny směsi PLA s čistou OA o obsahu 0,1, 0,3, 0,5 a 1 dl OA ve směsi, jejichž vlastnosti jsou v rámci této práce srovnávány se směsmi PLA a Zn OA o stejných koncentracích.



Obr. 10 Dvoušnekový vytlačovací stroj

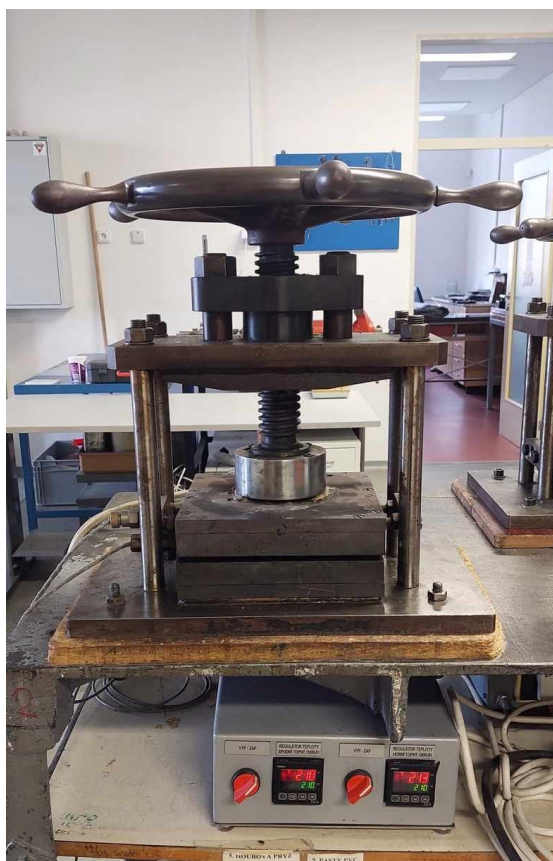
### 5.3 Lisování

Před lisováním byly granuláty sušeny ve vakuové sušárně Vacucell 55 při teplotě 60 °C po dobu 2 h. Následně byly vzorky lisovány v ručních lisech (obr. 11), jejichž obě desky, horní i dolní, byly vyhřáté na 210 °C. Pro lisování byl použit rámeček o velikosti 125x125 mm a výšce 1 mm. Navážka granulátu na jednu desku činila 20,8 g včetně 10 % hmotnosti navíc určené na přetoky. Od každé směsi byly lisovány dvě desky.



Postup lisování byl takový, že nejprve byly vyhřátý desky s rámečkem na požadovanou teplotu 210 °C. Po vysušení materiálu a vytemperování desek byla forma vyjmuta z lisu. Ihned po vyjmutí byla na spodní desku umístěna PET fólie, následně rámeček a nasypana navážka granulátu. Na rámeček s granulátem byla položena druhá PET fólie, forma uzavřena druhou deskou a vložena do lisu. V lisu probíhal přehřev po dobu cca 1 min, kdy byl lis postupně dotahován. Jakmile byl lis dotažen, byl vzorek lisován po dobu 2 min. Po uplynutí požadované doby byla forma vyjmuta z ručního lisu a vložena do hydraulického chladicího lisu (obr. 12), kde byla ponechána po dobu 10 min.

Z připravených desek byly následně vysekány, případně vyřezány vzorky na měření tepelných, mechanických a dalších vlastností.



Obr. 11 Ruční lis



Obr. 12 Hydraulický chladicí lis

## 6 POUŽITÉ METODY CHARAKTERIZACE

Pro charakterizaci vlastností připravených NČ a směsí PLA byly využity následující metody: FTIR, DSC, WAXD, tahová zkouška, termogravimetrická analýza (TGA) a optická mikroskopie.

### 6.1 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)

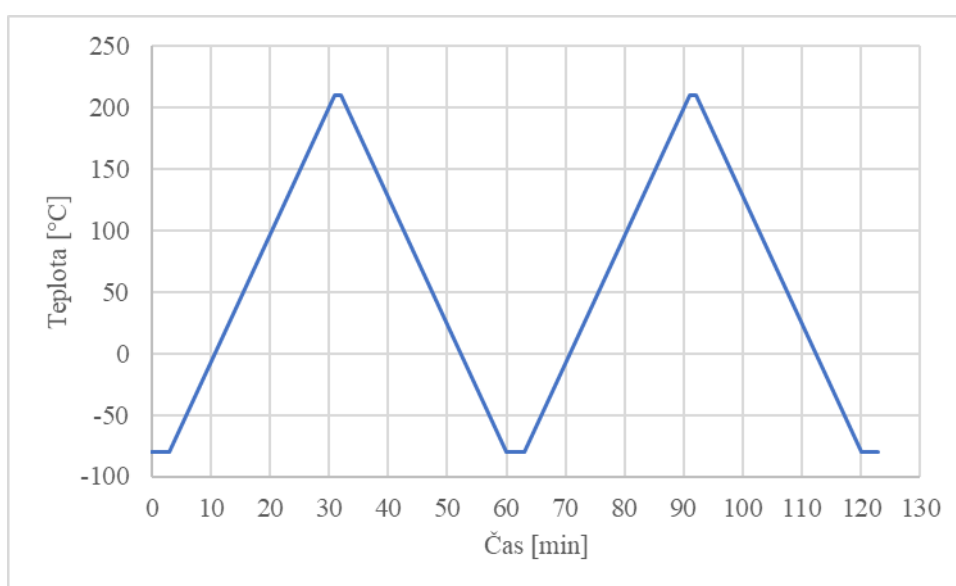
FTIR spektroskopie je metoda využívaná pro zkoumání vzorků v plynném, kapalném nebo pevném stavu. Je založena na interakci mezi elektromagnetickým zářením a přirozenými vibracemi chemických vazeb, kterými je sloučenina tvořena. Ke vzniku absorpčního pásu v infračervené oblasti nedochází u všech typů vibrací. Pro absorpci záření v infračervené oblasti materiálem musí být splněny dvě podmínky. Tou první je, že musí docházet k rezonanci mezi frekvencemi použitého záření a molekulárními vibracemi. Druhou podmínkou je, že vibrace vazby musí způsobit změnu dipólového momentu během vibrace. Výsledné naměřené FTIR spektrum je závislostí absorbance na vlnočtu ( $\text{cm}^{-1}$ ), který určuje polohu absorpčních pásem vzorku. Velkou výhodou metody FTIR je, že každý materiál vykazuje specifickou absorpci a emisi v infračervené oblasti spektra, proto lze analyzovat vzorky kvalitativně i kvantitativně [42,43].

V této práci byla FTIR analýza použita pro ověření úspěšnosti syntézy potenciálních NČ, jelikož při jejich syntéze dochází ke vzniku nových chemických vazeb, které by mělo být možné pozorovat na FTIR spektru. Dále bylo FTIR využito také při studiích krystalizačních vlastností připravených směsí PLA, kde by pomocí FTIR bylo možné sledovat konformační změny řetězců polymeru, a také případný vznik vazeb mezi polymerem a NČ. Pro veškerá měření FTIR spekter byl využit přístroj Thermo Nicolet Avatar 360 FT-IR od firmy Nicolet CZ. Měření probíhalo metodou ATR v rozmezí vlnových čísel  $550\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ , počet skenů měření byl 32. Měření bylo provedeno ve třech různých místech lisované destičky.

### 6.2 Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)

DSC je primární metodou pro měření tepelných vlastností materiálu. Při měření je sledována změna fyzikálních vlastností vzorku v závislosti na teplotě v průběhu času. Výstupem měření je určení teploty a tepelného toku, které jsou spojeny s přechody materiálu, jako funkce času a teploty. Při změně teploty DSC měří množství tepla, které je vyzařeno nebo absorbováno vzorkem na základě rozdílu teplot mezi vzorkem a referenčním materiálem [44].

Pomocí DSC byly zjištěny přechodové teploty připravených směsí PLA, a to teplotu skelného přechodu  $T_g$ , teplota tání  $T_m$ , teplotu studené krystalizace  $T_{cc}$  a teplotu krystalizace  $T_c$ . Vzorky pro analýzu byly připraveny vyříznutím z vylisovaných destiček. Vzorky o hmotnosti cca 6 mg byly vloženy do hliníkových mističek, zavřeny pomocí krimpovacího lisu a do víčka byl udělán za pomoci špendlíku malý otvor. Měření probíhalo na kalorimetru DSC1 od firmy Mettler Toledo a vyhodnocení proběhlo v programu STARe Systém. Pro měření byla zvolena metoda obsahující dva ohřevy a dvě chlazení. Tepelný program měření probíhal v rozmezí teplot od  $-80$  do  $210$  °C. Rychlost ohřevu i chlazení byla nastavena na  $10$  °C/min. Celkový teplotní průběh měření je znázorněn na obr. 13.



Obr. 13 Teplotní průběh DSC měření

### 6.3 Širokouhlá rentgenová difrakce (WAXD)

Rentgenová difrakce je metoda, pomocí níž je možné studovat krystalickou strukturu látek a atomové vzdálenosti. Je založena na konstruktivní interferenci monochromatického rentgenového záření a krystalického vzorku. Vzniklý difrakční obrazec a naměřená intenzita poskytují informace o krystalické fázi vzorku a také o defektech v krystalické mřížce. Rentgenová difrakce je rozdělena na malouhlovou pro měření při úhlech  $2\theta$  v rozmezí  $0$ – $5^\circ$  a širokouhlou, která je pro úhly  $2\theta > 5^\circ$  [45,46].

Pro měření byl použit přístroj XRDynamic 500 od společnosti Anton Paar se zdrojem monochromatického rentgenového záření Primux 3000 (Cu LFF Tube). Měření probíhalo v rozmezí úhlů  $2\theta = 2$ – $60^\circ$  a velikost kroku činila  $0,01^\circ$ . Výstupem měření byl rentgenogram, ze kterého byla pomocí softwaru Peakfit vyhodnocena krystalinita vzorků.

## 6.4 Tahová zkouška

Tahové vlastnosti směsí PLA byly stanoveny dle normy ČSN EN ISO 527-1 Stanovení tahových vlastností. Zkušební tělíska (lopatky typu 5A – viz obr. 14) byla vyseknuta pomocí hydraulického vysekávacího stroje ZPS 06102 P1 z vylisovaných desek o tloušťce 1 mm. Tahová zkouška byla provedena na univerzálním zkušebním přístroji Galdabini Quasar 25 při pokojové teplotě. Zkušební tělíska byla namáhána jednoosým tahovým zatížením, kdy rychlost posunu čelistí byla nastavena na 50 mm/min. Měření tahových vlastností bylo provedeno u každé směsi na 6 testovacích tělískách. Pomocí tahové zkoušky byly stanoveny mechanické vlastnosti materiálu jako je mez pevnosti v tahu, prodloužení při přetržení a modul pružnosti v tahu (Youngův modul).



Obr. 14 Destička PLA s příslušným nožem pro vyseknutí tělíska typu 5A

## 6.5 Termogravimetrická analýza (TGA)

TGA je metoda, při které je zaznamenávána hmotnost vzorku v závislosti na čase nebo teplotě. Vzorek je u této metody vystaven nastavenému teplotnímu programu v kontrolované atmosféře a sleduje se jeho hmotnostní úbytek. Atmosféra může být inertní, obvykle se jedná o dusík, argon nebo helium. Další možností je atmosféra oxidační, kterou může tvořit vzduch nebo kyslík. Hmotnostní úbytek, který se projeví při teplotě do 300 °C, je zpravidla způsoben těkavými složkami, mezi které patří vlhkost, zbytky rozpouštědel, nízkomolekulární aditiva

nebo oligomery. Při teplotách od 200 do 800 °C může u polymerů docházet ke vzniku těkavých produktů degradace, které jsou projevem probíhajícího štěpení řetězců [47].

Metoda TGA byla v případě této práce použita pro ověření úspěšnosti syntézy potenciálních NČ. Pro analýzu byl použit přístroj STA 449F1 Jupiter od firmy NETZSCH. Pro měření byl nastaven teplotní program od 25 do 800 °C s rychlostí ohřevu 10 °C. Měření bylo provedeno v inertní atmosféře dusíku. Hmotnost práškového vzorku použitého pro analýzu byla v rozmezí 14–15 mg.

## 6.6 Optická mikroskopie

Optická mikroskopie je metoda pro pozorování objektů malých rozměrů, které nejsou pouhým okem viditelné. Optický mikroskop využívá viditelné světlo a soustavu čoček (objektivu a okuláru) ke zvětšení pozorovaného objektu. Pozorovaný vzorek je umístěn do ohniskové roviny čočky objektivu a dochází ke vzniku zvětšeného reálného obrazu vzorku. Tento obraz vzniká na mezirovině, která je v ohniskové rovině okuláru. Okulár provede další zvětšení a pozorovateli je poskytnut zvětšený, virtuální, převrácený obraz [48].

Pro mikroskopické pozorování byl použit optický mikroskop Olympus BX41 se světelným LED zdrojem a digitální kamerou. Mikroskop poskytuje zvětšení pozorovaného objektu 4x, 10x, 20x, 40x a 100x. Pomocí mikroskopu byly zkoumány práškové vzorky použitých kyselin MA, TA, OA a jejich zinečnaté soli a sledovány rozdíly v jejich morfologii.

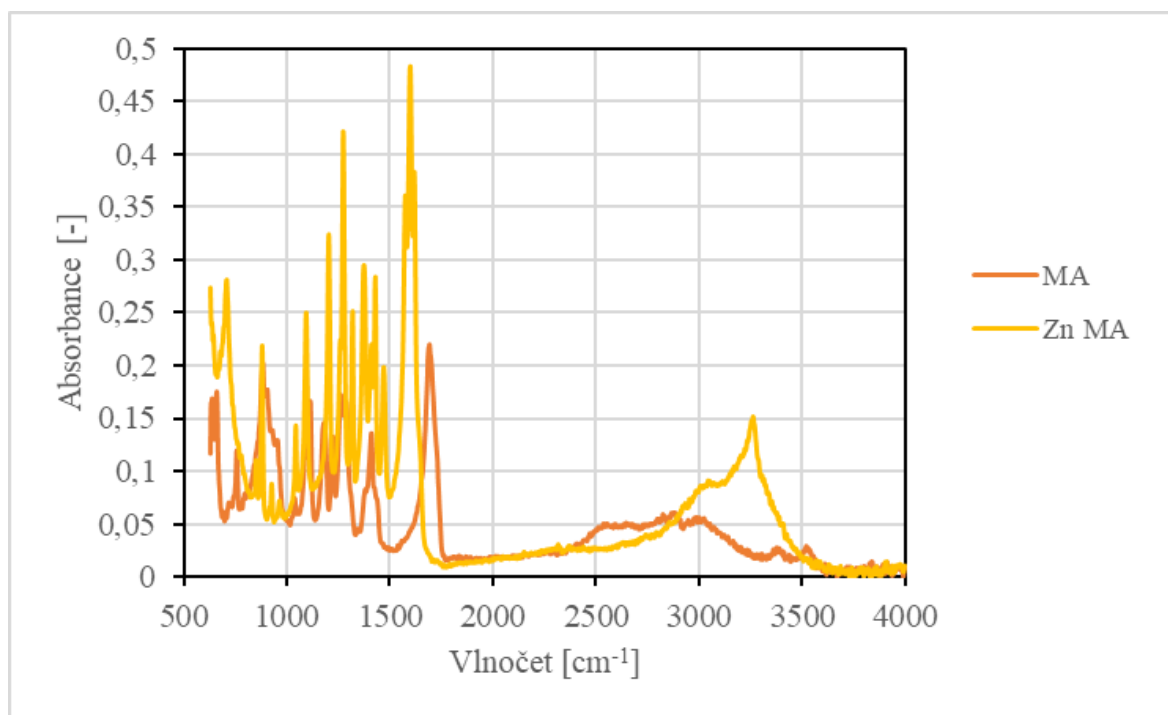
## 7 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 7.1 Charakterizace nukleačních činidel

Pro ověření úspěšnosti syntézy byly vzorky připravených NČ analyzovány pomocí FTIR, WAXD a TGA. Pro doplnění těchto měření byly vzorky kyselin a jejich zinečnatých solí sledovány optickým mikroskopem pro posouzení změn v jejich struktuře.

#### 7.1.1 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)

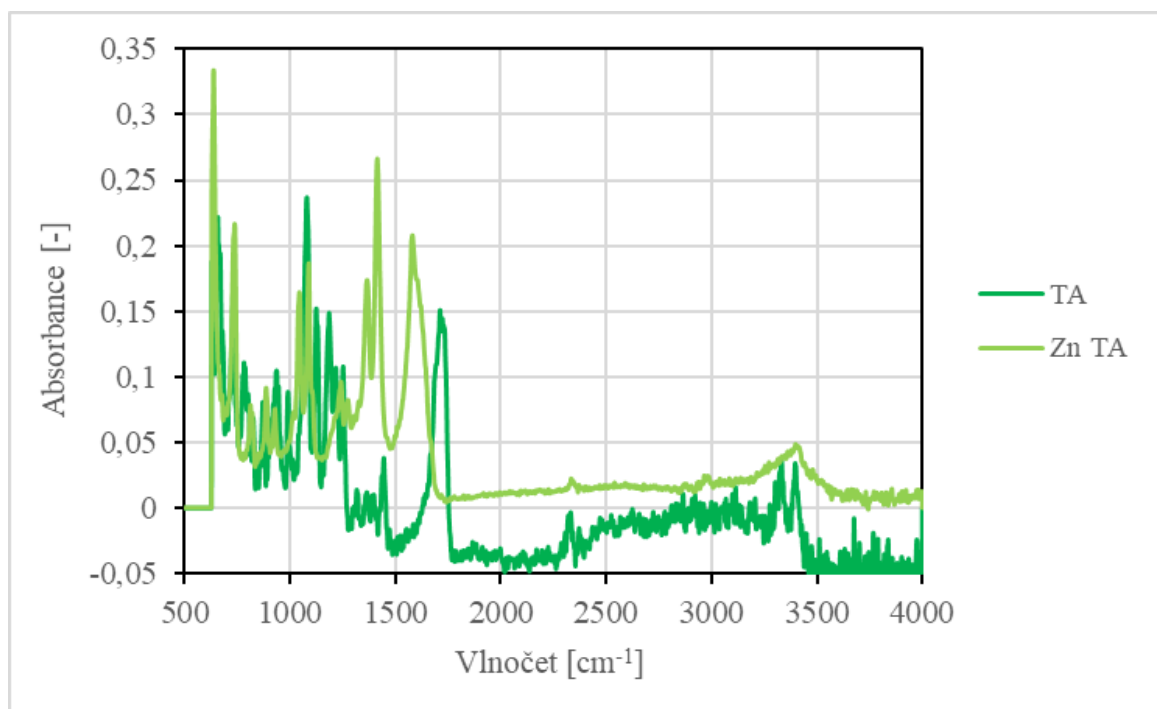
FTIR analýza byla použita pro potvrzení úspěšnosti syntézy vybraných NČ, syntézou došlo ke vzniku nové sloučeniny, čímž by na FTIR spektru mělo být možno pozorovat absorpční píky nově vzniklých chemických vazeb. Naměřená spektra jednotlivých kyselin a jejich zinečnatých solí jsou vyobrazena na obr. 15–17.



Obr. 15 FTIR spektrum čisté kyseliny jablečné a její zinečnaté soli

Na FTIR spektru MA (obr. 15) lze pozorovat v oblasti 3200–3645  $\text{cm}^{-1}$  dva absorpční píky, které odpovídají valenční vibraci vazby O-H. V oblasti 3650–3030  $\text{cm}^{-1}$  a 2500–3300  $\text{cm}^{-1}$  lze sledovat poměrně široký absorpční pás patřící vibracím vazby C-H a O-H (COOH). Nejvýraznější absorpční pík MA v oblasti 1690–1760  $\text{cm}^{-1}$  lze přisoudit vazbě C=O (COOH). U Zn MA je pozorovatelný výrazný pík v oblasti 1540–1650  $\text{cm}^{-1}$ , který odpovídá

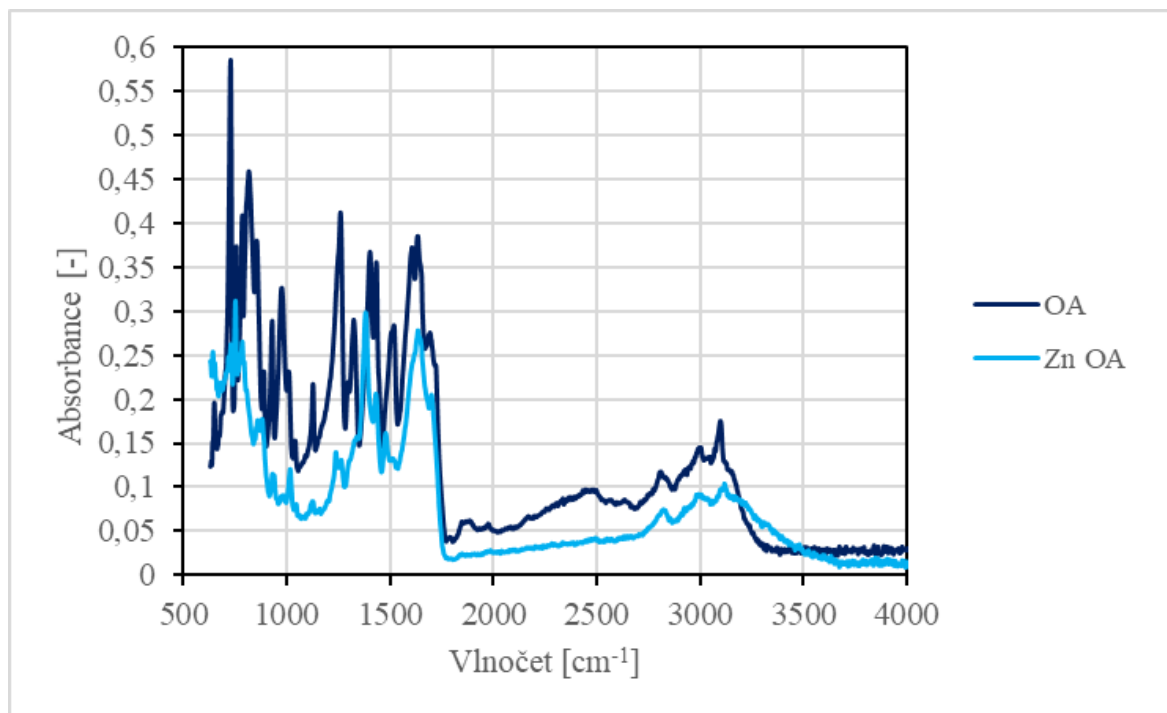
vibracím deprotonované karboxylové skupiny (COO<sup>-</sup>), na kterou je v Zn MA navázán iont Zn<sup>2+</sup>, což svědčí o tom, že syntéza byla úspěšná a došlo ke vzniku zinečnaté soli MA [49].



Obr. 16 FTIR spektrum čisté kyseliny vinné a její zinečnaté soli

Na FTIR spektru TA (obr. 16) lze vidět charakteristické píky v oblasti kolem 3320 cm<sup>-1</sup> patřící vibraci vazby O-H a výrazný pík v oblasti okolo 1735 cm<sup>-1</sup> odpovídající vibracím vazby C=O (COOH) [50]. U Zn TA je možné pozorovat absorpční pás vibrací C=O při hodnotě 1578 cm<sup>-1</sup>. Dále je možné sledovat dva výrazné píky patřící vibraci vazby C-O v oblasti 1366 a 1416 cm<sup>-1</sup>. Píky vypovídající o vibraci vazby Zn-O jsou pozorovány v oblastech okolo 930, 885 a 740 cm<sup>-1</sup>. Výsledné spektrum vykazuje stejné píky jako spektrum ve článku Patil a kol. [51], dá se tedy předpokládat, že syntéza Zn TA byla úspěšná.





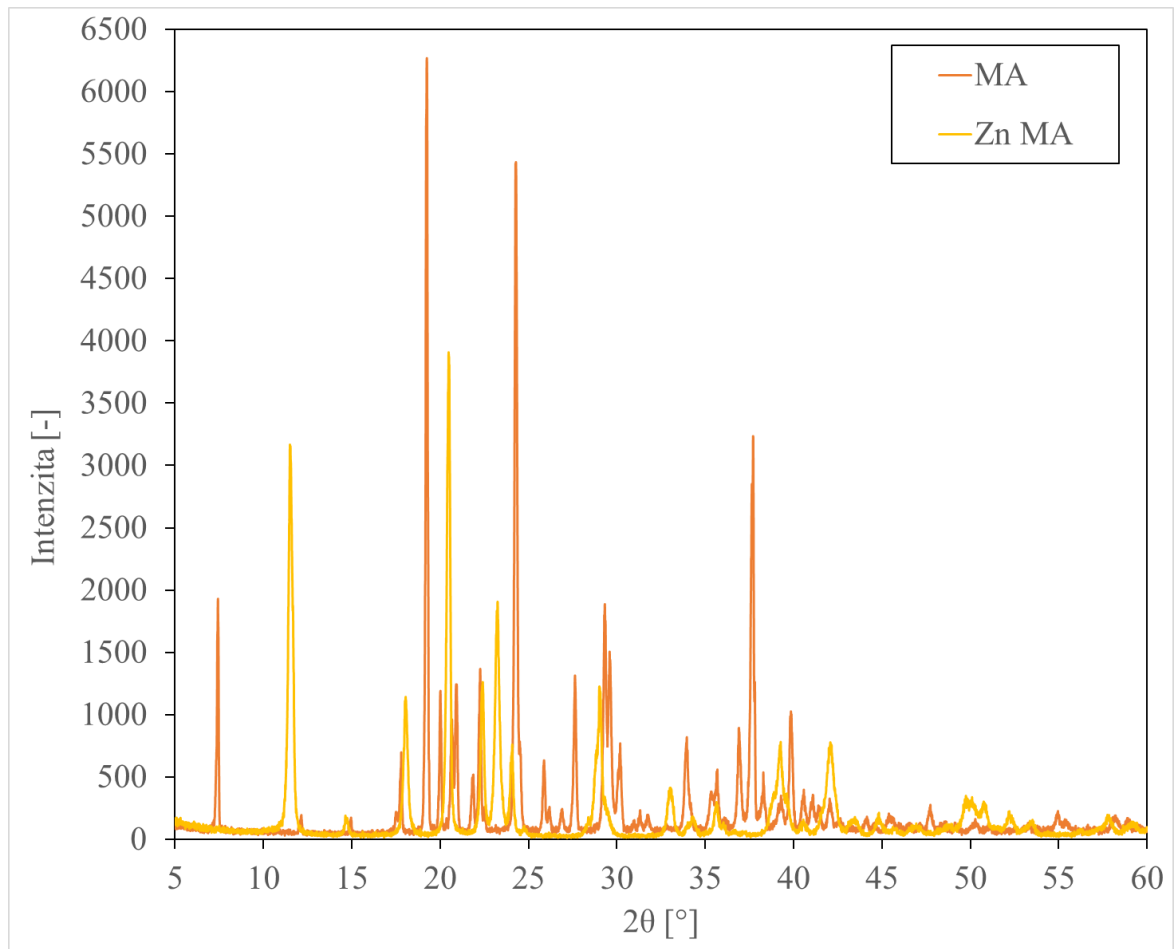
Obr. 17 FTIR spektrum čisté kyseliny orotové a její zinečnaté soli

Porovnáním naměřených FTIR spekter OA a Zn OA (obr. 17) se spektry uvedenými v článku Feng a kol. [52] byla potvrzena úspěšná syntéza zinečnaté soli kyseliny orotové. Na FTIR spektru je možné sledovat posun píku odpovídajícímu skupině COOH z oblasti kolem hodnoty  $1263\text{ cm}^{-1}$  pro čistou OA do oblasti  $1377\text{ cm}^{-1}$  pro Zn OA.

### 7.1.2 Širokoúhlá rentgenová difrakce (WAXD)

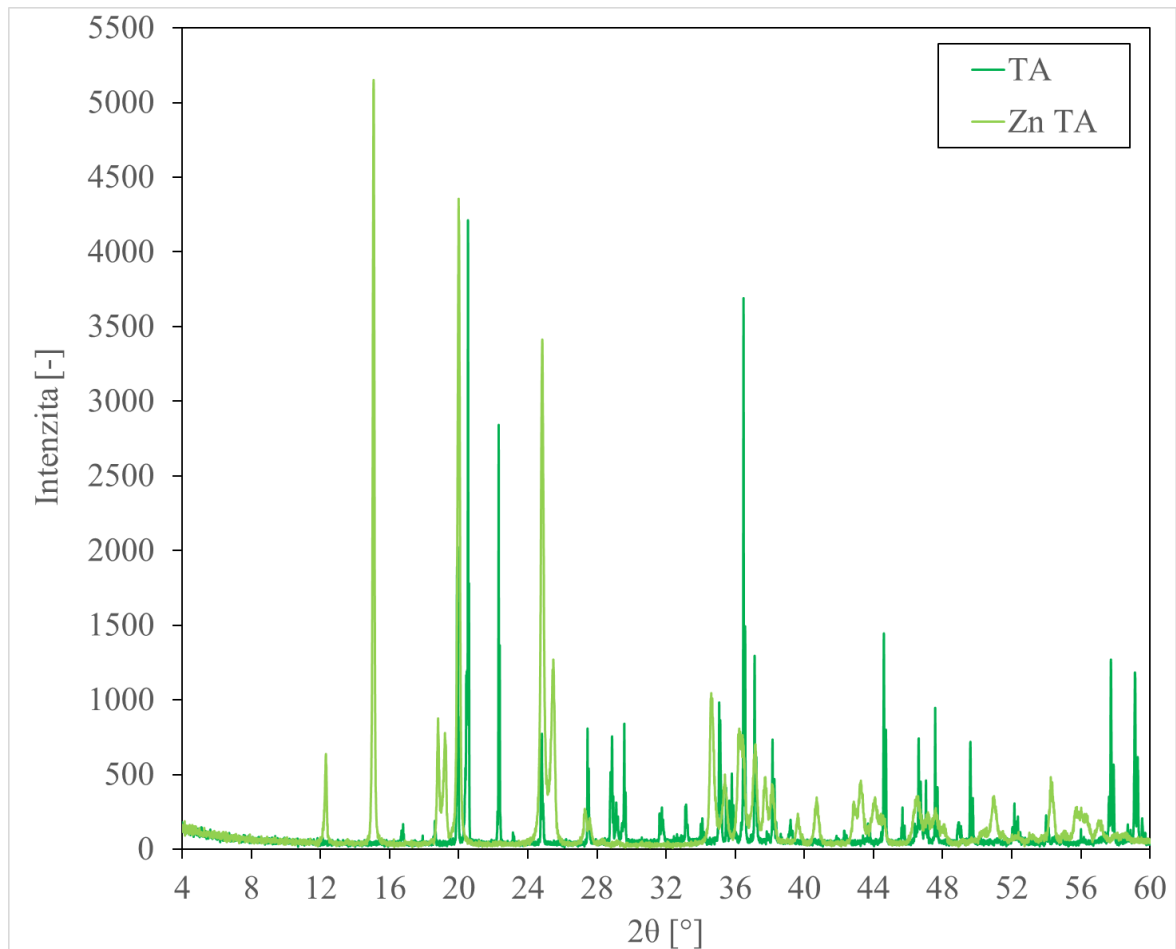
Poslední použitou metodou pro ověření úspěšnosti syntézy zinečnatých solí byla WAXD analýza, jejíž výstupem jsou rentgenogramy na obr. 18–20.





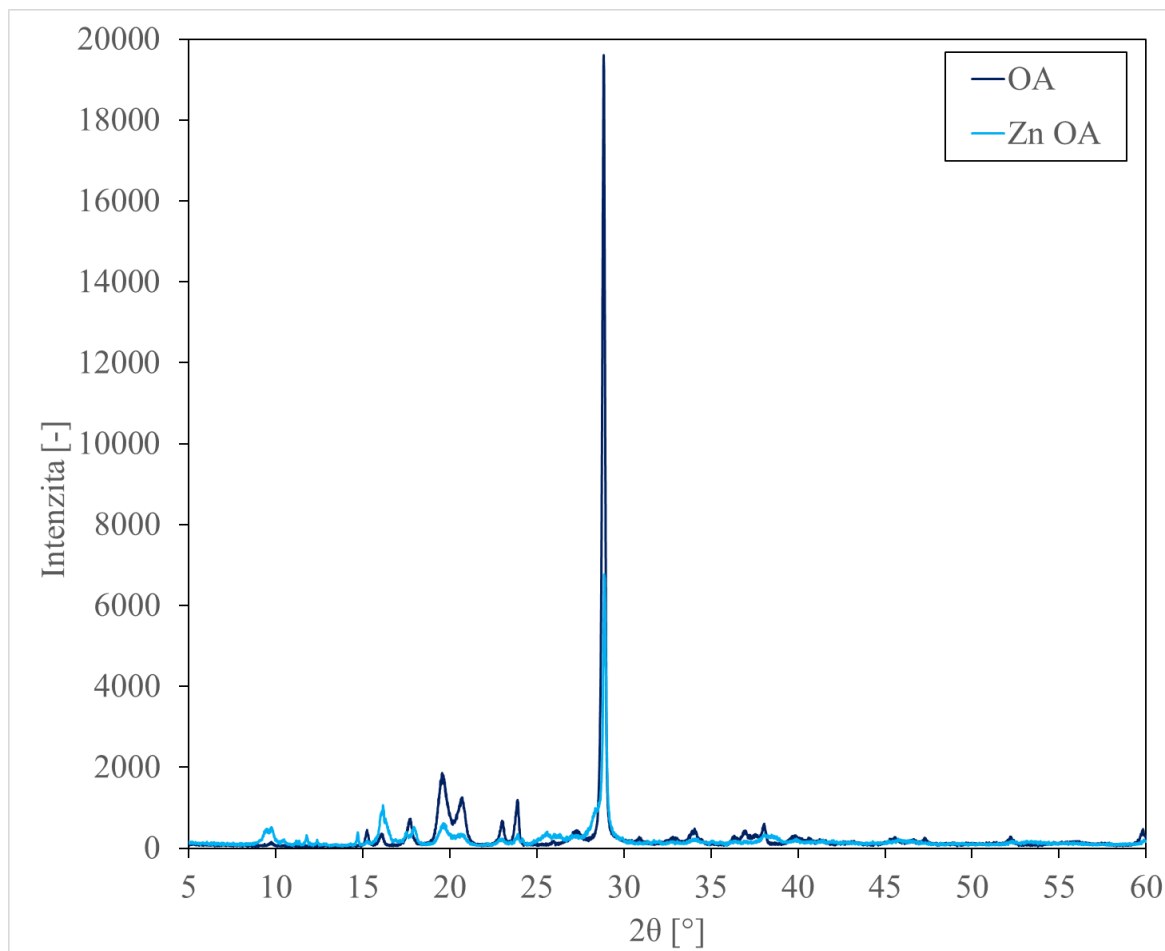
Obr. 18 Rentgenogram čisté MA a její zinečnaté soli

Při porovnání rentgenogramů čisté MA a Zn MA je na první pohled patrná změna struktury, jelikož se velmi liší polohy intenzivních difrakčních píků. U čisté MA jsou výrazné píky sledovány při úhlech 7,4; 19,25; 24,3 a 37,7°. U Zn MA je možné pozorovat výrazné difrakční píky při úhlech 11,5; 20,5 a 23,25°.



Obr. 19 Rentgenogram čisté TA a její zinečnaté soli

U TA a Zn TA také došlo k viditelné změně rentgenogramu, kdy čistá TA vykazuje intenzivní absorpční píky při úhlech 19,9; 20,5; 22,3 a 36,5°. U Zn TA jsou nejvýraznější absorpční píky sledovány při úhlech 15,1; 20,0; 24,85 a 25,5°, což se shoduje s výsledky ve studii Jandl a kol. [53], tudíž lze usoudit, že syntéza Zn TA byla úspěšná.

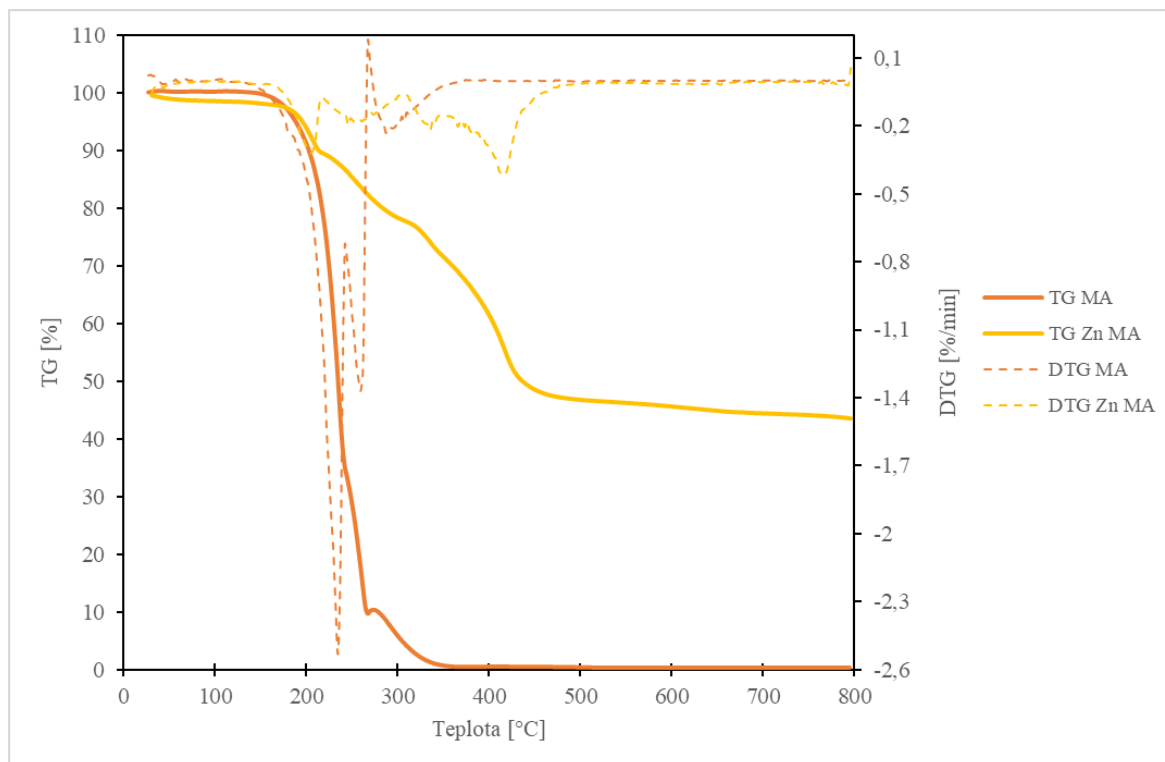


Obr. 20 Rentgenogram čisté OA a její zinečnaté soli

U rentgenogramů OA a Zn OA nejsou patrné žádné výrazné rozdíly, nedochází k posunům difrakčních píků, pouze k výraznému snížení intenzity u charakteristického píku OA při  $28,85^\circ$ . Vysoká podobnost difrakčních spekter naznačuje, že nedochází k výrazné změně krystalické struktury při přechodu z čisté OA na sůl Zn OA. Pouze podle výsledků WAXD analýzy by zřejmě nebylo možné určit, zda syntéza Zn OA byla úspěšná, avšak spolu s výsledky TGA analýzy uvedenými v kap. 7.1.3. níže a FTIR analýzy (kap. 7.1.1.) je možné ji za úspěšnou označit.

### 7.1.3 Termogravimetrická analýza (TGA)

Vzorky připravených NČ a výchozích kyselin pro jejich syntézu byly analyzovány pomocí TGA. Výsledky TGA analýzy lze pozorovat v grafech na obr. 21–23. Pro každý vzorek jsou vykresleny dvě křivky v závislosti na teplotě, tou první je křivka TG, která udává hmotnost vzorku v % a druhou je DTG, která je první derivací křivky TG.



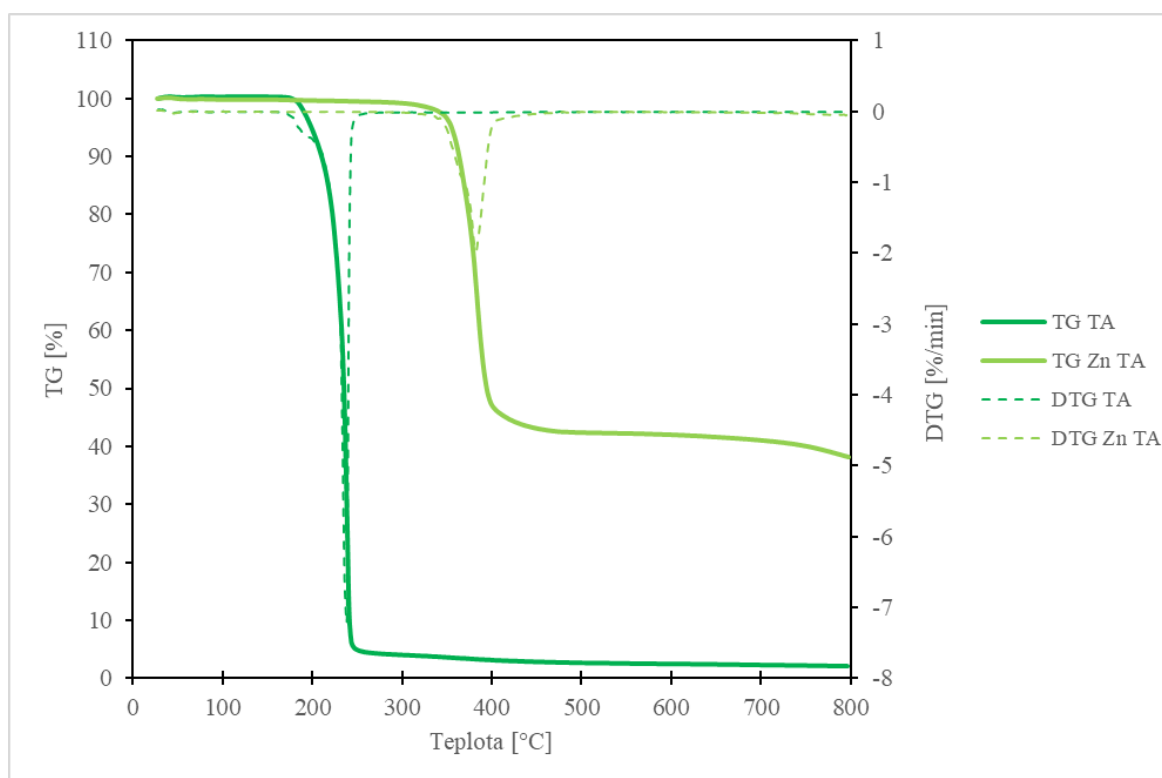
Obr. 21 TGA křivky – závislost hmotnosti vzorku v % (TG) a 1. derivace křivky TG (DTG) v %/min na teplotě pro MA, Zn MA

Na obr. 21 lze sledovat křivky TG a DTG pro kyselinu jablečnou a její zinečnatou sůl. U křivky TG MA lze pozorovat, že na začátku ohřevu nedochází k téměř žádnému poklesu hmotnosti. Téměř nulová ztráta hmotnosti pozorovaná do 100 °C svědčí o tom, že vzorek neobsahoval téměř žádnou vlhkost. Nad teplotou 153 °C je možné sledovat poměrně prudký pokles hmotnosti vzorku, který lze rozdělit do dvou fází. V první fázi, která probíhala do teploty 241 °C došlo k úbytku téměř 63,8 % hmotnosti vzorku. Ve druhé fázi, která končí při teplotě 267 °C, klesla hmotnost vzorku o dalších 26,4 %.

Dle literatury [54,55] dochází nad teplotou 140 °C k rozkladu MA, kdy kolem teploty 180 °C probíhá esterifikace (polykondenzace) molekul MA. Nad teplotou 185 °C se začíná vzniklý polykondenzát rozkládat ve dvou krocích, jejichž existenci odpovídají dva píky DTG křivky, které lze pozorovat při teplotě 235,8 °C a 260,3 °C. Nad teplotou 267 °C došlo ke ztrátě dalších 9,6 % hmotnosti a zbytková hmotnost vzorku činila 0,45 % původní hmotnosti.

Na křivce TG Zn MA dochází k první ztrátě hmotnosti o 8,7 % mezi teplotami 160,8 až 221,1 °C, tento úbytek je téměř totožný s průběhem křivky TG MA, takže by mohl být připsán počátku degradace MA. Poté dochází k dalším třem postupným úbytkům hmotnosti až do teploty 516,6 °C, kterým odpovídají píky DTG křivky při teplotách 257,7; 335,4 a

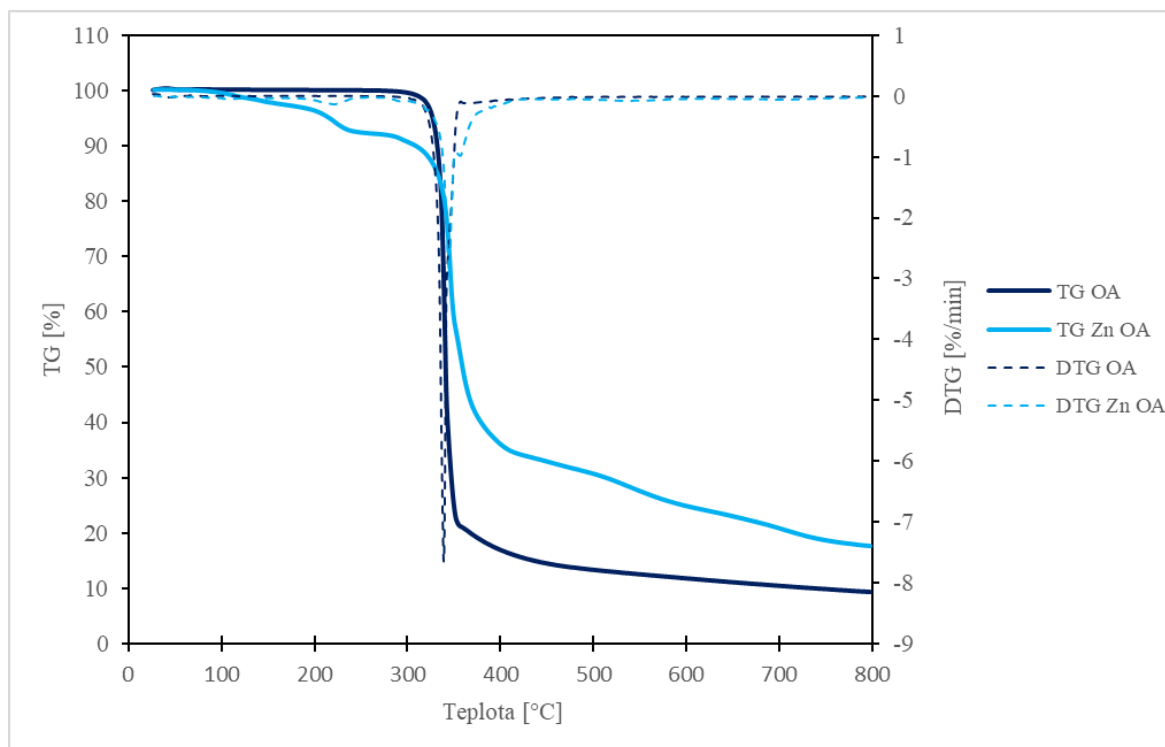
416,3 °C. Úbytky v jednotlivých krocích činí 11,1; 6,9 a 24,6 %. Poté klesá hmotnost již velmi nevýrazně a zbytková hmotnost vzorku na konci měření činí 44 %. Průběh křivky nad teplotou 221,1 °C by mohl být připisován působení zinečnatých iontů v tomto NČ. Vzhledem ke skutečnosti, že bylo Zn MA připraveno reakcí MA s octanem zinečnatým, byl průběh naměřené TG křivky porovnán s křivkou čistého octanu zinečnatého ve studii Horzum a kol. [56]. U čistého octanu dochází pod teplotou 329 °C k rozkladu na práškový oxid zinečnatý (ZnO) a k dalšímu poklesu hmotnosti při zvýšení teploty již nedochází. Tímto způsobem by bylo možné vysvětlit i rozklad Zn MA, kdy by zinečnaté ionty reagovaly za vzniku ZnO, který by tak tvořil zbytkovou hmotnost 44 %.



Obr. 22 TGA křivky – závislost hmotnosti vzorku v % (TG) a 1. derivace křivky TG (DTG) v %/min na teplotě pro TA, Zn TA

Na obr. 22 lze pozorovat TGA křivky kyseliny vinné a její zinečnaté soli. Na křivce TG TA je patrné, že dochází k velmi prudké ztrátě hmotnosti 95,4 % mezi teplotami 172,7 a 250 °C. Pík dle DTG křivky nastává při teplotě 238,3 °C a úbytek je způsoben úplnou dekompozicí TA.

U křivky pro Zn TA dochází k výrazné ztrátě hmotnosti mezi teplotami 317,5 až 450 °C o 57 %, což odpovídá dekompozici Zn TA. Následně ještě dochází k dalšímu poklesu až na zbytkovou hmotnost 38,3 %, která je odpovídá přítomnosti ZnO. Výsledky TGA analýzy vzorku Zn TA odpovídají výsledkům ve studii Jandl a kol. [53].



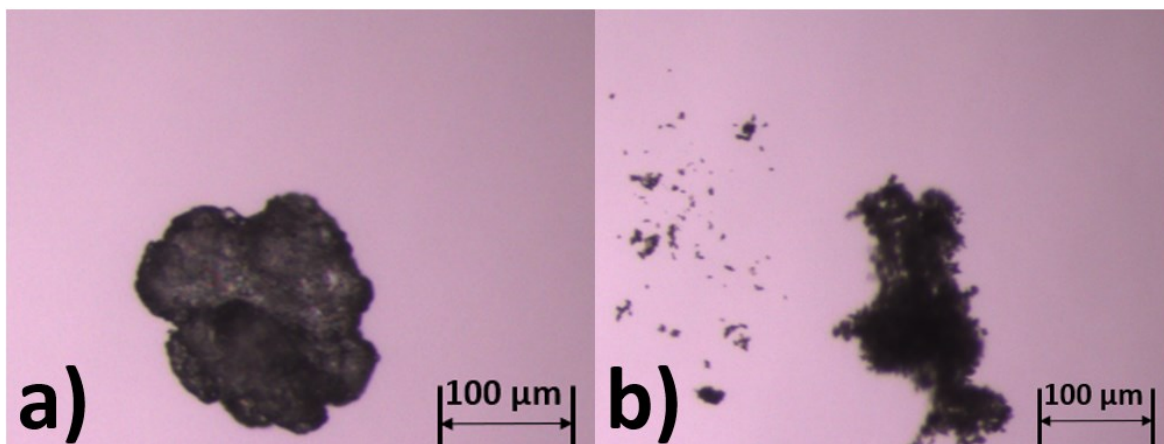
Obr. 23 TGA křivky – závislost hmotnosti vzorku v % (TG) a 1. derivace křivky TG (DTG) v %/min na teplotě pro OA, Zn OA

Na obr. 23 lze vidět TGA křivky pro čistou kyselinu orotovou a její zinečnatou sůl. Křivka TG OA vykazuje pouze jeden krok, kdy dochází k velkému hmotnostnímu úbytku 78,3 % mezi teplotami 174,5 a 354,3 °C, přičemž pík DTG křivky nastává u teploty 340,4 °C. Tento úbytek může být dle studie Compri a kol. [57] způsoben sublimací OA, která nastává kolem teploty 330 °C.

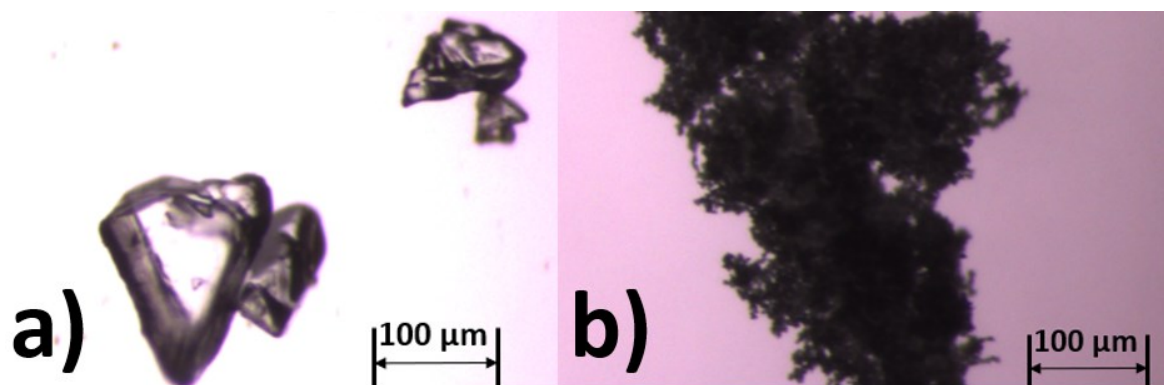
TG křivka Zn OA byla srovnána s TGA křivkami uvedenými ve studii Ye a kol. [52]. V intervalu teplot od 25 do 300 °C dochází ke snížení hmotnosti vzorku o 7,7 %, tato ztráta může být dle zmíněného článku přisouzena odpaření absorbované vody. K nejvyšší ztrátě hmotnosti (57,7 %) dochází v intervalu teplot 262 až 418 °C, což je způsobeno uvolněním molekul oxidu uhelnatého. Dále probíhající ztráta hmotnosti do teploty 800 °C může být připsána dekompozici kyanurátových aniontů a zbytková hmotnost 17,9 % je stejně jako u ostatních zinečnatých solí přisouzena přítomnosti ZnO [52].

#### 7.1.4 Optická mikroskopie

Práškové kyseliny a jejich zinečnaté soli byly sledovány za pomoci optického mikroskopu pro posouzení změny struktury částic způsobené vznikem zinečnaté soli kyselin navázáním  $Zn^{2+}$  iontů na kyseliny. Získané snímky z optické mikroskopie částic se zvětšením 40x lze vidět na obr. 24–26 a na obr. 27 jsou v detailu zobrazeny částice Zn OA.



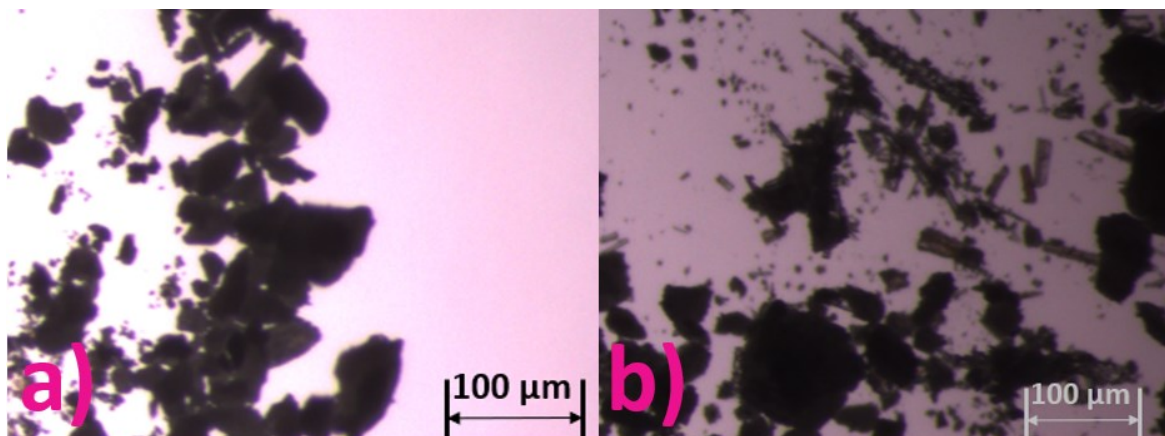
Obr. 24 Krystaly a) kyseliny jablečné, b) zinečnaté soli kyseliny jablečné (40x zvětšeno)



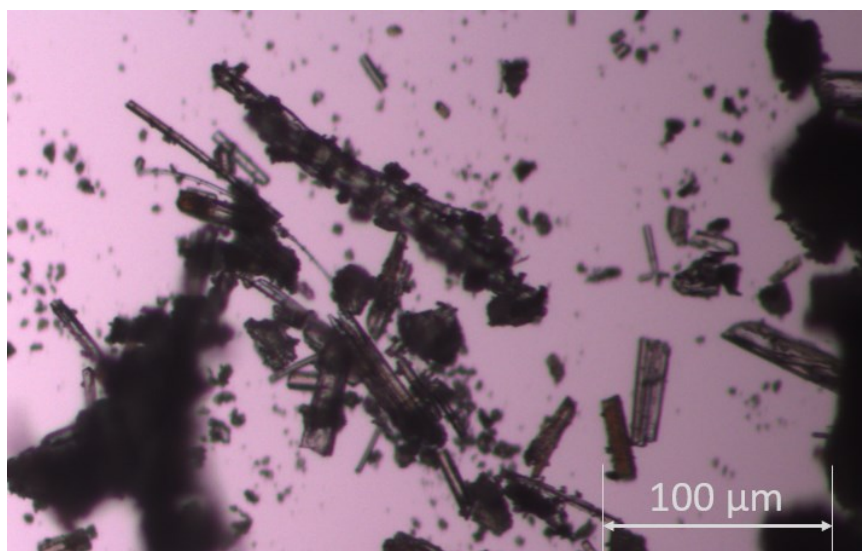
Obr. 25 Krystaly a) kyseliny vinné, b) zinečnaté soli kyseliny vinné (40x zvětšeno)

Z obr. 24a je patrné, že částice MA mají téměř kulovitý tvar s viditelným členěním povrchu. U TA (obr. 24b) jsou patrné částice trojúhelníkovitého tvaru. U obou zmíněných kyselin došlo vlivem navázání  $Zn^{2+}$  iontů ke vzniku struktur neurčitého tvaru (Zn MA na obr. 24b, Zn TA na obr. 25b), u kterých se dá předpokládat, že se jedná o původní částice obalené navázanými ionty  $Zn^{2+}$ . Částice mají značně členitý povrch, což by mohlo vést k jejich snadné aglomeraci a zhoršení dispergace NČ v polymerní matrici.





Obr. 26 Krystaly a) kyseliny orotové, b) zinečnaté soli kyseliny orotové (40x zvětšeno)



Obr. 27 Krystaly Zn OA 100x zvětšeno

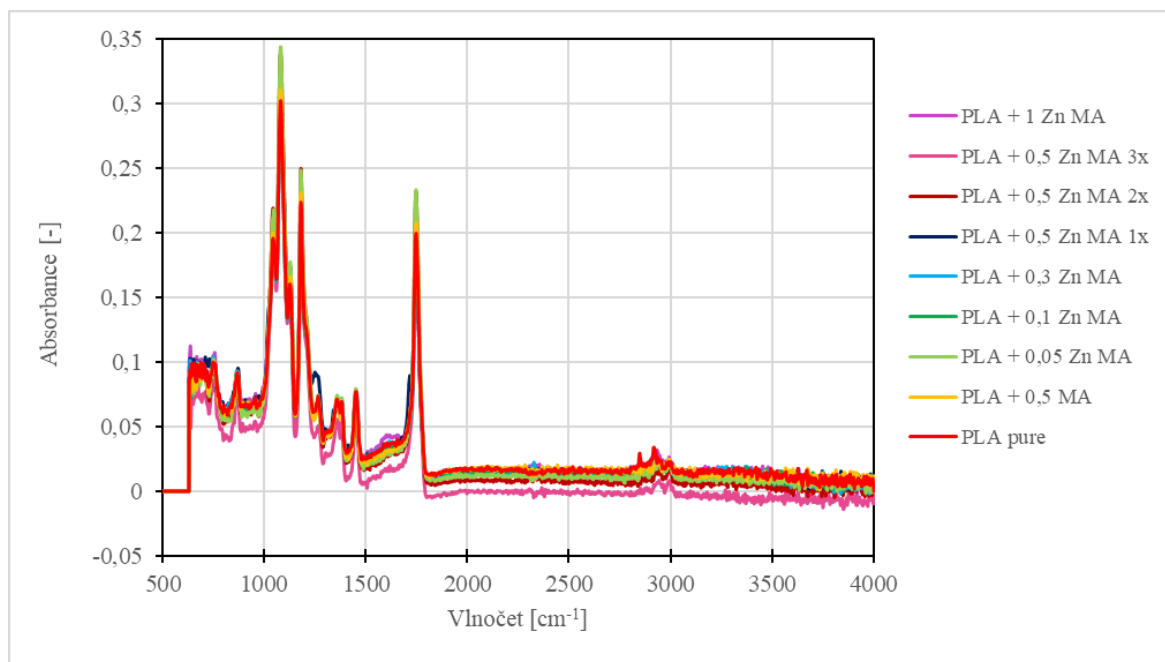
Na obr. 26a lze pozorovat částice OA nepravidelného tvaru, zatímco částice Zn OA (obr. 26b) jsou částice s velkým poměrem délka:šířka. U Zn OA bylo úspěšně provedeno sledování při zvětšení 100x (obr. 27), kde byla struktura vzniklé zinečnaté soli lépe rozpoznatelná. U Zn OA lze tedy pozorovat, jak již bylo zmíněno, částice s velkým poměrem délka:šířka, na nichž došlo zřejmě k navázání  $Zn^{2+}$ , které však oproti MA a TA neobalily celé částice OA. Nižší hustota navázání iontů  $Zn^{2+}$  může být způsobena tím, že OA je monokarboxylová kyselina, což znamená, že  $Zn^{2+}$  ionty se navazují na dvě molekuly OA a míst, kde může dojít k vazbě je tedy poloviční počet oproti MA a TA.

## 7.2 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)

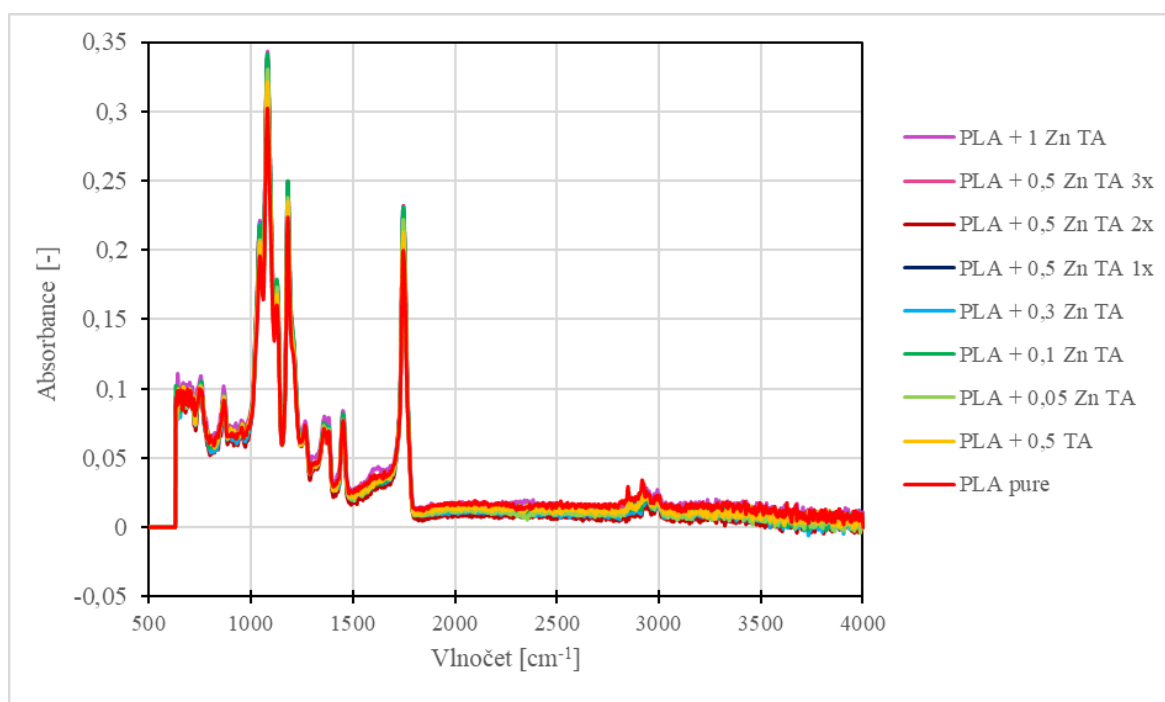
Metoda FTIR bylo použita k ověření, zda použitím potenciálních NČ dochází ke konformačním změnám ve struktuře polymeru nebo případně vzniku vazeb mezi maticí



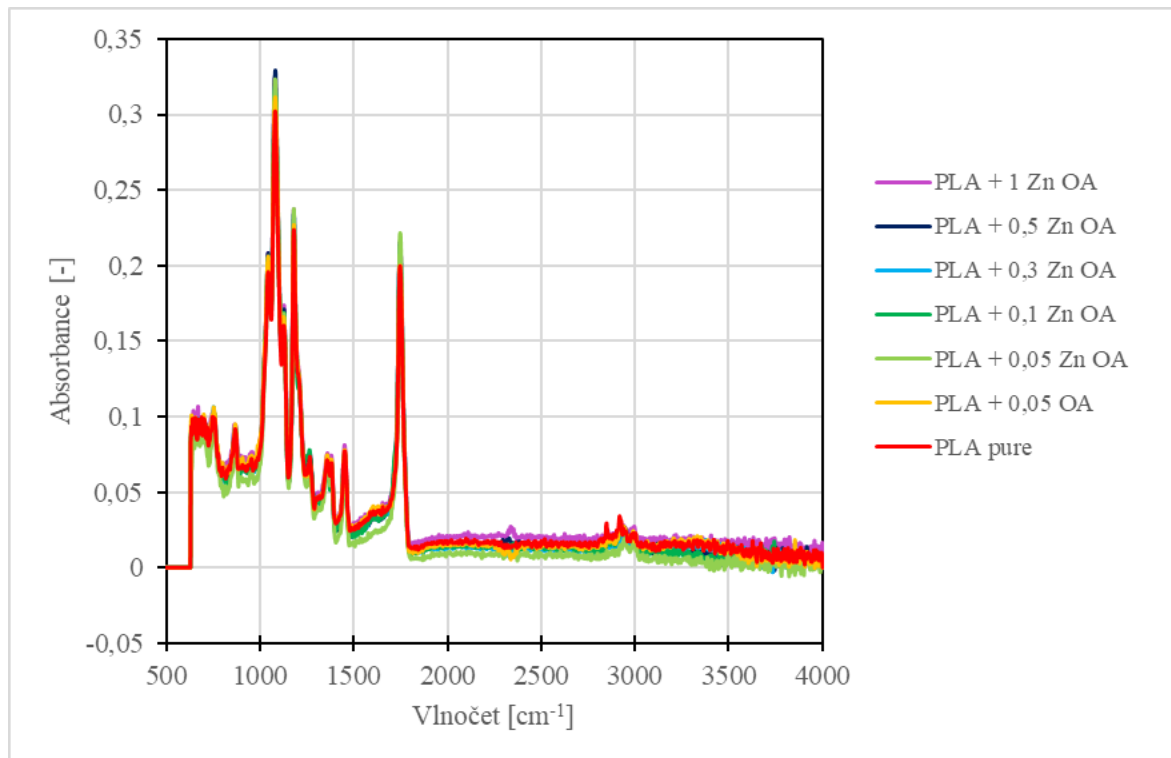
a NČ. FTIR spektrum čistého PLA vykazuje charakteristické valenční vibrace v oblastech  $1746\text{ cm}^{-1}$  pro vazbu C=O,  $2995\text{ cm}^{-1}$  pro asymetrickou vibraci skupiny  $-\text{CH}_3$ ,  $2946\text{ cm}^{-1}$  pro symetrickou vibraci  $-\text{CH}_3$  a  $1080\text{ cm}^{-1}$  pro vibraci vazby C-O. Deformační asymetrické a symetrické vibrace skupiny  $-\text{CH}_3$  jsou pozorovány při  $1452\text{ cm}^{-1}$  a  $1361\text{ cm}^{-1}$  [58]. Naměřená FTIR spektra připravených směsí PLA s NČ lze vidět na obr. 28–30.



Obr. 28 FTIR spektra směsí PLA s 0,05–1 dl Zn MA, čistého PLA a směsí PLA s 0,5 dl MA



Obr. 29 FTIR spektra směsí PLA s 0,05–1 dl Zn TA, čistého PLA a směsí PLA s 0,5 dl TA



Obr. 30 FTIR spektra směsí PLA s 0,05–1 dl Zn OA, čistého PLA a směsi PLA s 0,05 dl OA

Na obr. 28–30 lze vidět, že veškerá FTIR spektra se shodují, což vypovídá o tom, že přidavkem NČ nedošlo ke změnám konformace polymeru ani ke vzniku chemické vazby mezi polymerní maticí a NČ. Vzhledem k absenci chemické vazby mezi NČ a polymerem lze usoudit, že mechanismus nukleace PLA pomocí těchto činidel je epitaxiální a dochází k heterogenní nukleaci.

### 7.3 Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)

Pro sledování vlivu přídatku potenciálních NČ bylo využito DSC analýzy, nejprve byly vyhodnoceny DSC křivky 2. ohřevu, ze kterých bylo možné určit teploty  $T_g$ ,  $T_{cc}$  a  $T_m$ . Pro vyhodnocení teplot krystalizace  $T_c$  a teplot skelného přechodu  $T_g$  připravených směsí byly použity DSC křivky 1. chlazení. Výsledky pro směsi PLA Zn OA byly porovnávány s výsledky převzatými z diplomové práce „Vliv kyseliny orotové na vlastnosti PLA, Bc. Lucie Habartová“ [41], která se zabývala vlivem OA na vlastnosti PLA. Účelem porovnání bylo zjištění, zda je účinnějším nukleačním činidlem čistá OA nebo její zinečnatá sůl. Všechny vyhodnocené a převzaté teploty byly shrnuty do tab. 6 a 7 níže.

Tab. 6 Výsledky DSC pro 2. ohřev – vyhodnocené teploty skelného přechodu  $T_g$ , teploty studené krystalizace  $T_{cc}$  a teploty tání  $T_m$  směsí PLA s NČ

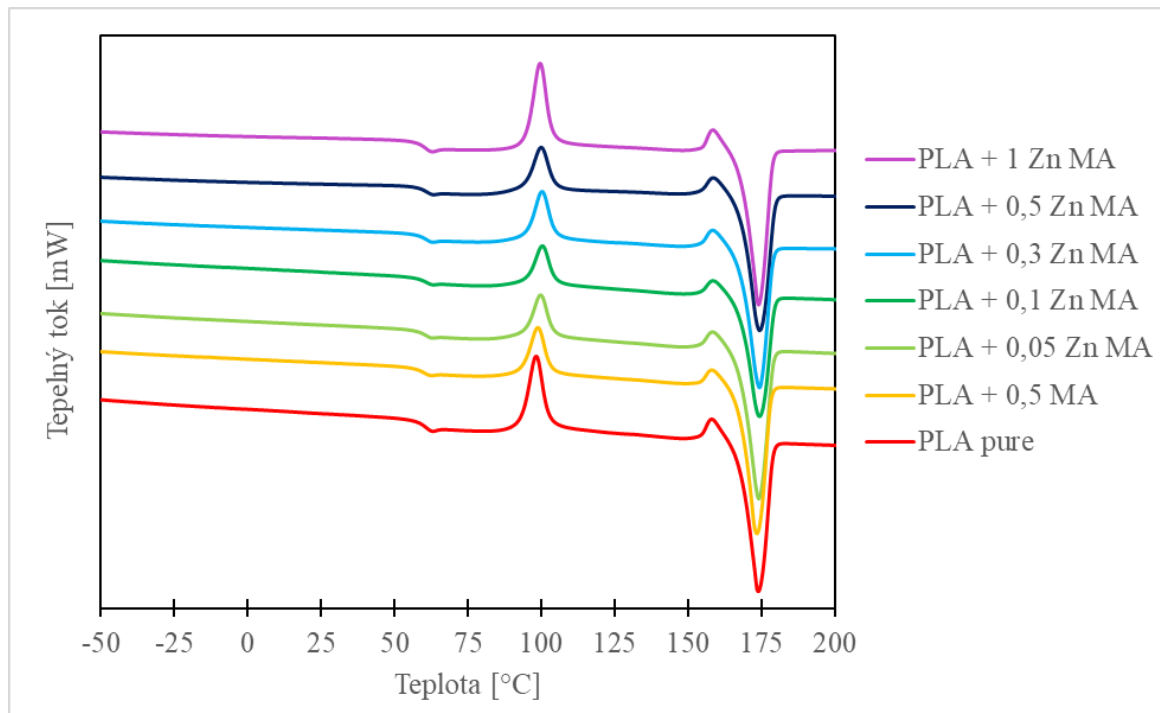
vzorek PLA	$T_g$ [°C]	$T_{cc}$ [°C]	$T_m$ [°C]
PLA pure	59,3	98,2	173,9
PLA + 0,5 MA	59,2	98,8	173,4
PLA + 0,05 Zn MA	59,4	99,8	174,0
PLA + 0,1 Zn MA	59,6	100,5	174,3
PLA + 0,3 Zn MA	59,6	100,3	174,3
PLA + 0,5 Zn MA	59,8	99,8	174,3
PLA + 0,5 Zn MA 2x	59,3	95,8	173,8
PLA + 0,5 Zn MA 3x	61,9	-	173,9
PLA + 1 Zn MA	59,4	99,6	173,9
PLA + 0,5 TA	58,1	96,9	172,4
PLA + 0,05 Zn TA	59,4	101,1	174,1
PLA + 0,1 Zn TA	59,4	101,4	174,1
PLA + 0,3 Zn TA	59,4	101,6	174,3
PLA + 0,5 Zn TA	59,3	102,2	174,5
PLA + 0,5 Zn TA 2x	59,5	97,5	174,1
PLA + 0,5 Zn TA 3x	64,6	94,4	174,1
PLA + 1 Zn TA	59,8	101,9	174,6
PLA + 0,05 OA	59,2	96,8	173,6
<i>PLA + 0,1 OA</i>	<i>61,6</i>	<i>100,9</i>	<i>174,9</i>
<i>PLA + 0,3 OA</i>	<i>61,7</i>	-	<i>174,9</i>
<i>PLA + 0,5 OA</i>	<i>61,8</i>	-	<i>175,4</i>
<i>PLA + 1 OA</i>	<i>61,4</i>	-	<i>175,1</i>
PLA + 0,05 Zn OA	59,4	100,5	174,4
PLA + 0,1 Zn OA	59,9	101,1	174,1
PLA + 0,3 Zn OA	61,4	100,6	173,8
PLA + 0,5 Zn OA	61,0	100,3	174,2
PLA + 1 Zn OA	60,2	-	173,8

Tab. 7 Výsledky DSC pro 1. chlazení – vyhodnocené teploty krystalizace  $T_c$  a teploty skelného přechodu  $T_g$  směsí PLA s NČ

vzorek PLA	$T_c$ [°C]	$T_g$ [°C]
PLA pure	99,1	55,6
PLA + 0,5 MA	102,1	53,4
PLA + 0,05 Zn MA	101,5	55,4
PLA + 0,1 Zn MA	100,9	56,3
PLA + 0,3 Zn MA	101,0	57,2
PLA + 0,5 Zn MA	100,6	55,9
PLA + 0,5 Zn MA 2x	101,1	56,0
PLA + 0,5 Zn MA 3x	104,7	-
PLA + 1 Zn MA	99,4	55,7
PLA + 0,5 TA	100,3	55,1
PLA + 0,05 Zn TA	99,9	56,2
PLA + 0,1 Zn TA	99,6	56,3
PLA + 0,3 Zn TA	100,3	55,8
PLA + 0,5 Zn TA	99,6	55,5
PLA + 0,5 Zn TA 2x	100,8	55,9
PLA + 0,5 Zn TA 3x	102,8	55,1
PLA + 1 Zn TA	99,3	55,8
PLA + 0,05 OA	102,5	56,1
<i>PLA + 0,1 OA</i>	<i>127,5</i>	<i>51,8</i>
<i>PLA + 0,3 OA</i>	<i>128,9</i>	-
<i>PLA + 0,5 OA</i>	<i>130,5</i>	-
<i>PLA + 1 OA</i>	<i>132,0</i>	-
PLA + 0,05 Zn OA	99,8	55,7
PLA + 0,1 Zn OA	104,3	55,7
PLA + 0,3 Zn OA	127,0	54,8
PLA + 0,5 Zn OA	130,5	53,0
PLA + 1 Zn OA	131,1	-

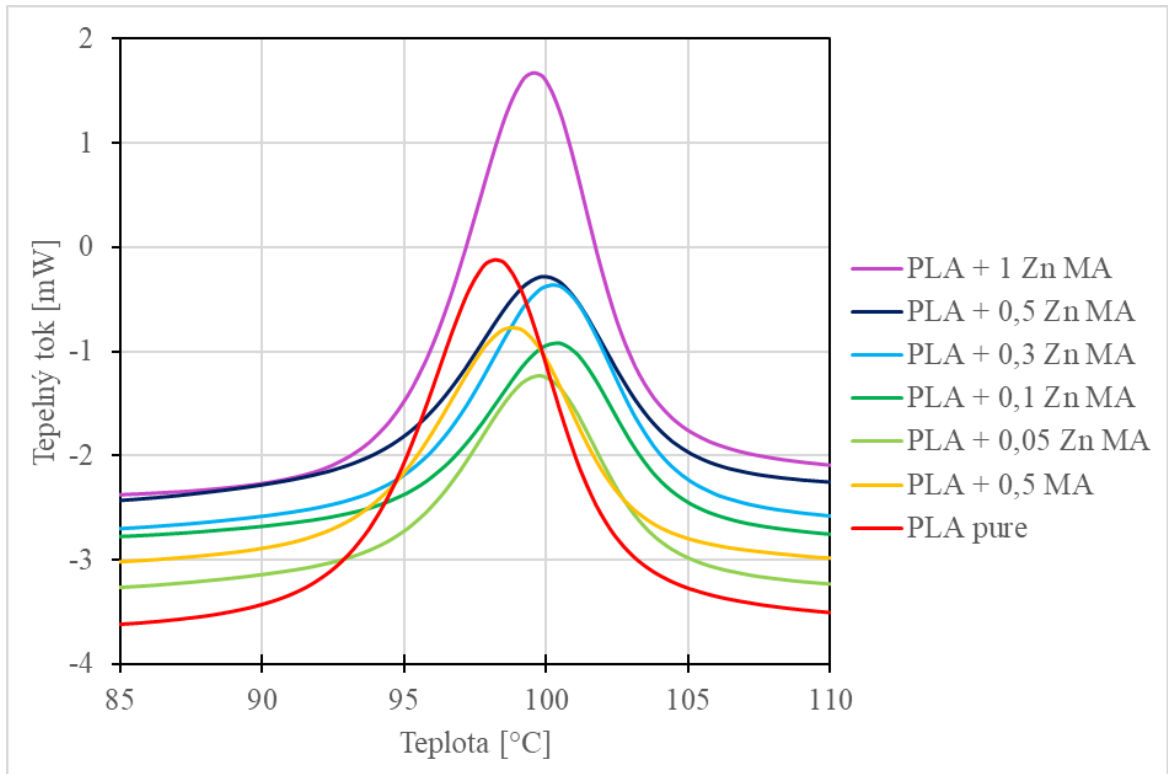
### 7.3.1 Zn MA

Na obr. 31 lze vidět DSC křivky 2. ohřevu v rozmezí teplot  $-50$ – $200$  °C pro směsi s čistým MA a Zn MA a pro srovnání je zde vykreslena i křivka čistého PLA.



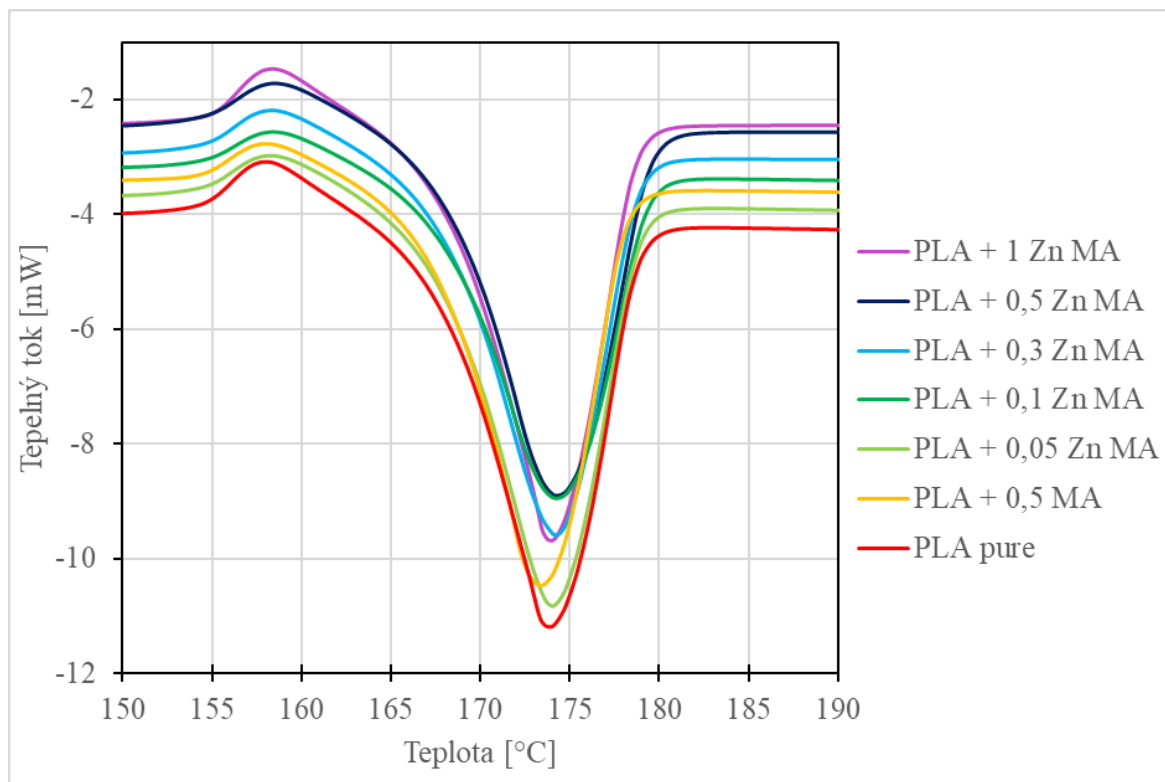
Obr. 31 DSC křivky 2. ohřevu pro směsi PLA s 0,05–1 dl Zn MA, čistého PLA a směsi PLA s 0,5 dl MA

Na všech křivkách lze pozorovat teplotu skelného přechodu, která je pro všechny směsi téměř stejná a její hodnota se pohybuje kolem  $60$  °C. Dále jsou na všech křivkách patrné dva píky, první z nich je exotermní a nastává při teplotě přibližně  $100$  °C a lze jej přisoudit studené krystalizaci PLA. Druhý z nich je endotermický a u všech směsí nastává při teplotě přibližně  $174$  °C, jedná se o pík tání směsí. Píky studené krystalizace a tání jsou pro jejich lepší porovnání zobrazeny v detailu na obr. 32 a 33.



Obr. 32 DSC křivky 2. ohřevu – detailní znázornění  $T_{cc}$  pro směsi PLA s 0,05–1 dl Zn MA, čistého PLA a směsi PLA s 0,5 dl MA

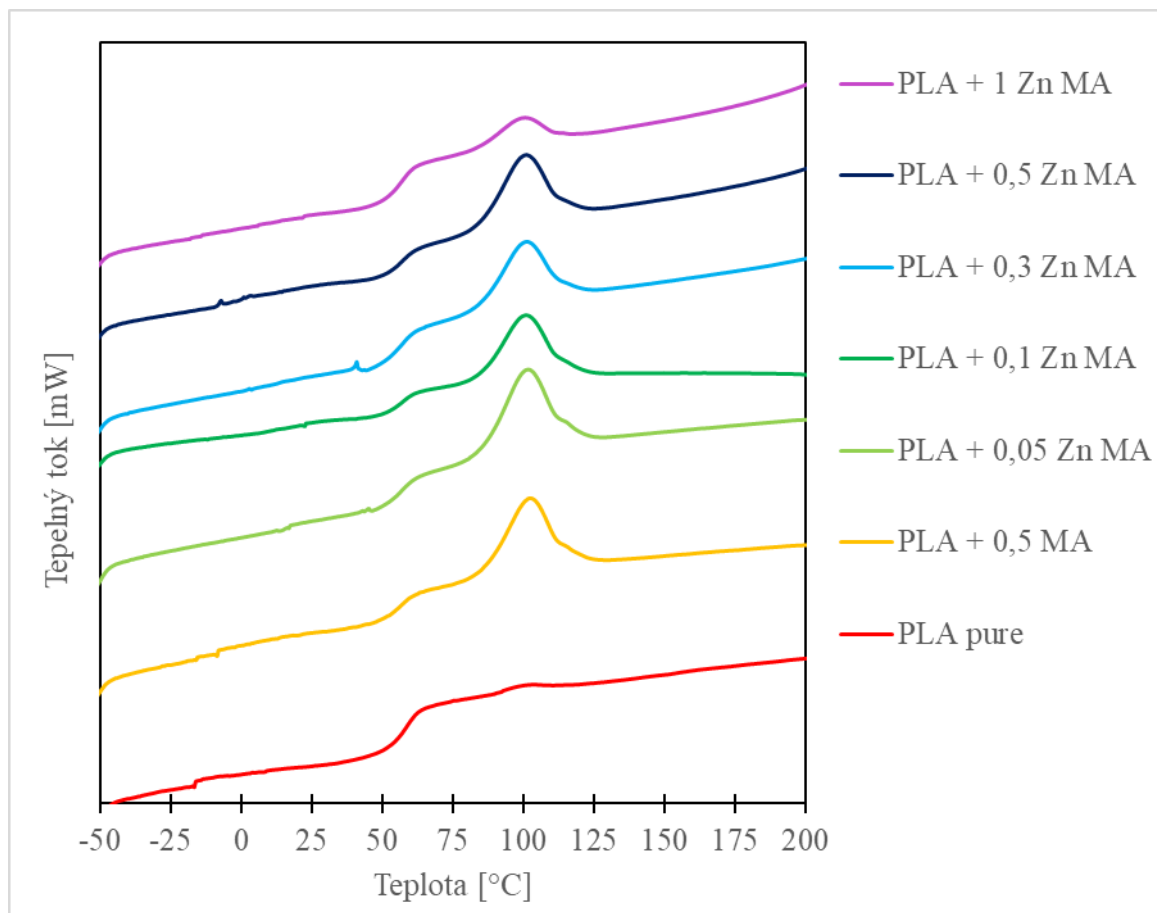
Z obr. 32 je patrné, že přídavek Zn MA mírně posunuje pík studené krystalizace směrem k vyšším teplotám, největší posun je zaznamenán u směsi PLA + 0,1 Zn MA a činí 2,3 °C. Při přídavcích Zn MA nad 0,1 dl dochází k opětovnému poklesu teploty studené krystalizace, avšak ne pod teplotu studené krystalizace čistého PLA.



Obr. 33 DSC křivky 2. ohřevu – detailní znázornění  $T_m$  pro směsi PLA s 0,05–1 dl Zn MA, čistého PLA a směsi PLA s 0,5 dl MA

Na obr. 33 lze pozorovat píky tání jednotlivých směsí, kde není patrná žádná výrazná změna teploty tání, všechny hodnoty  $T_m$  jsou v rozmezí  $173,9 \pm 0,5$  °C. Výsledné hodnoty  $T_{cc}$  a  $T_m$  naznačují, že Zn MA není efektivním nukleačním činidlem.

Na obr. 34 jsou vykresleny DSC křivky 1. chlazení v rozmezí teplot -50–200 °C pro směsi s čistým MA a Zn MA a pro srovnání je zde uvedena i křivka čistého PLA.

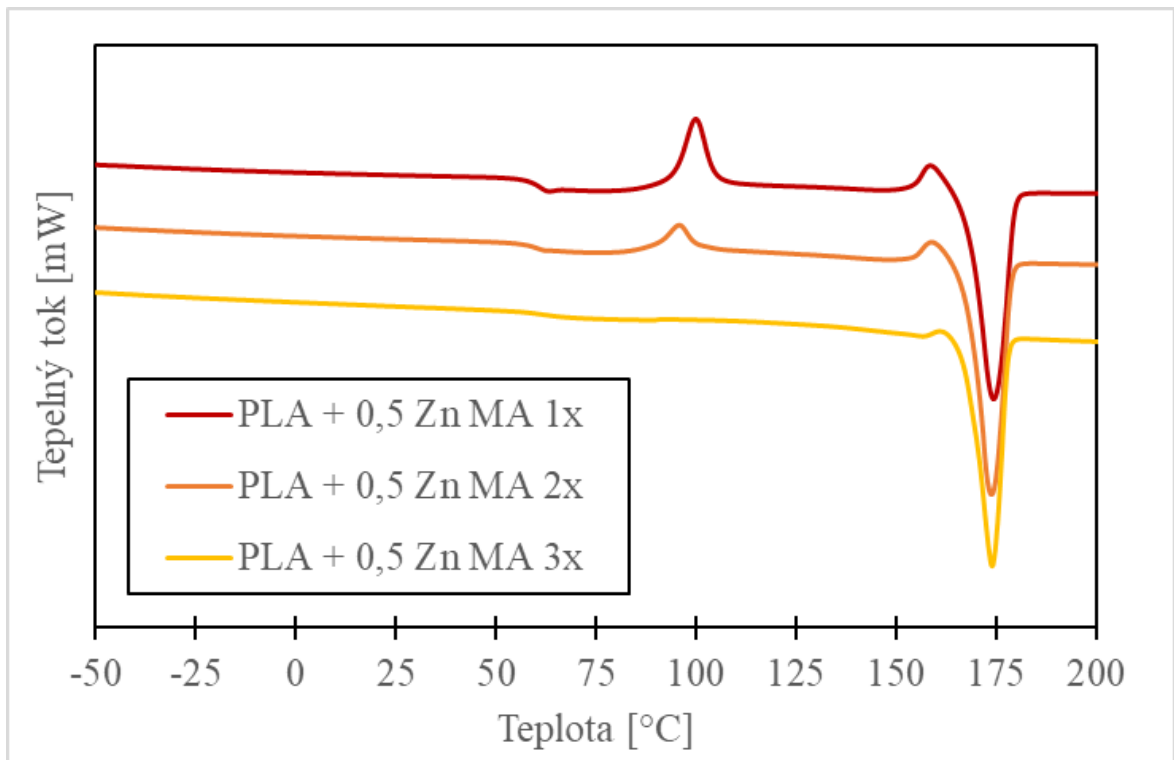


Obr. 34 DSC křivky 1. chlazení pro směsi PLA s 0,05–1 dl Zn MA, čistého PLA a směsi PLA s 0,5 dl MA

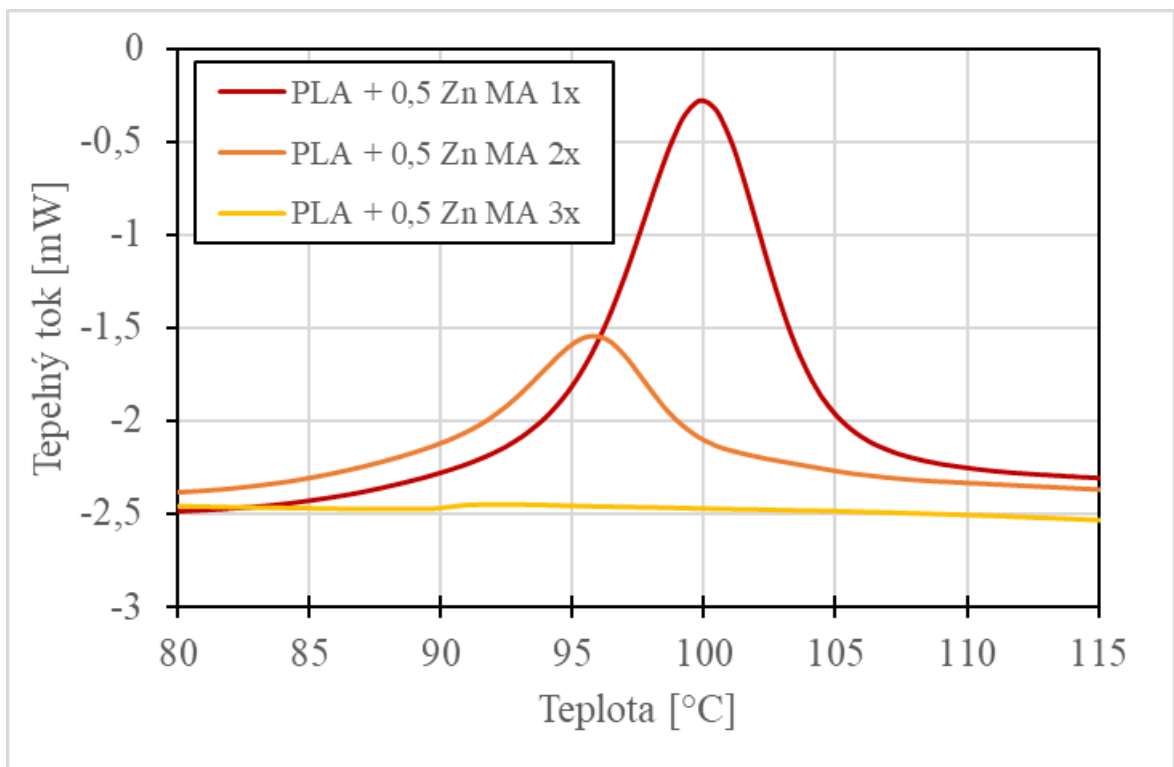
Na všech křivkách na obr. 34 lze pozorovat teplotu skelného přechodu, jejíž hodnota se pohybuje pro všechny směsi kolem 55 °C. Dále je u všech směsí pozorovatelný exotermický pík krystalizace okolo teploty 101 °C. Jedinou výjimkou je směs s 1 dl Zn MA, která vykazuje nižší teplotu krystalizace 99,4 °C. Nejvyšší posun teploty krystalizace je zaznamenán u směsi s 0,5 dl MA, tento posun činí 3 °C oproti čistému PLA, což by mohlo naznačovat jistou nukleační aktivitu MA při krystalizaci PLA. Tato směs je také jediná, která vykazuje výraznější snížení  $T_g$  oproti čistému PLA o 2,2 °C, což také naznačuje jistou nukleační aktivitu MA.

U směsi PLA se Zn MA byl zjišťován vliv opakovaného míchání (1, 2 nebo 3x) na tepelné vlastnosti vzorku. Výsledné DSC křivky pro opakovaně míchané směsi lze pozorovat na obr. 35–38.

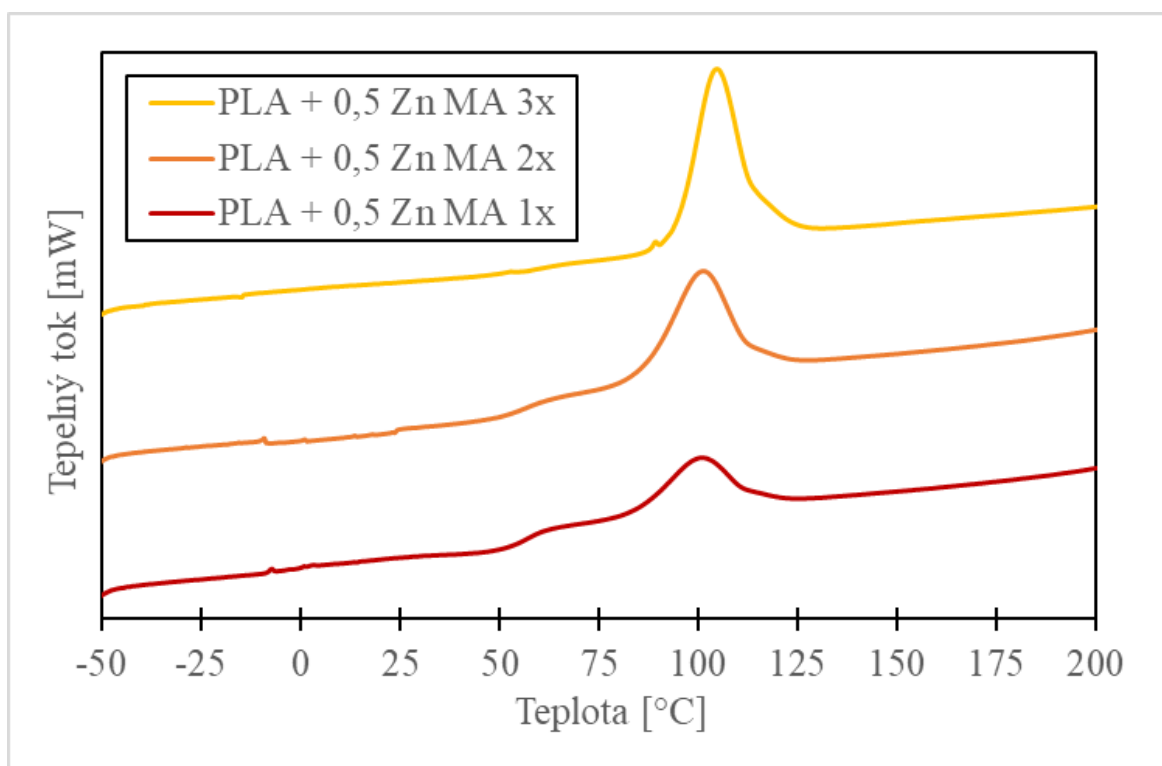




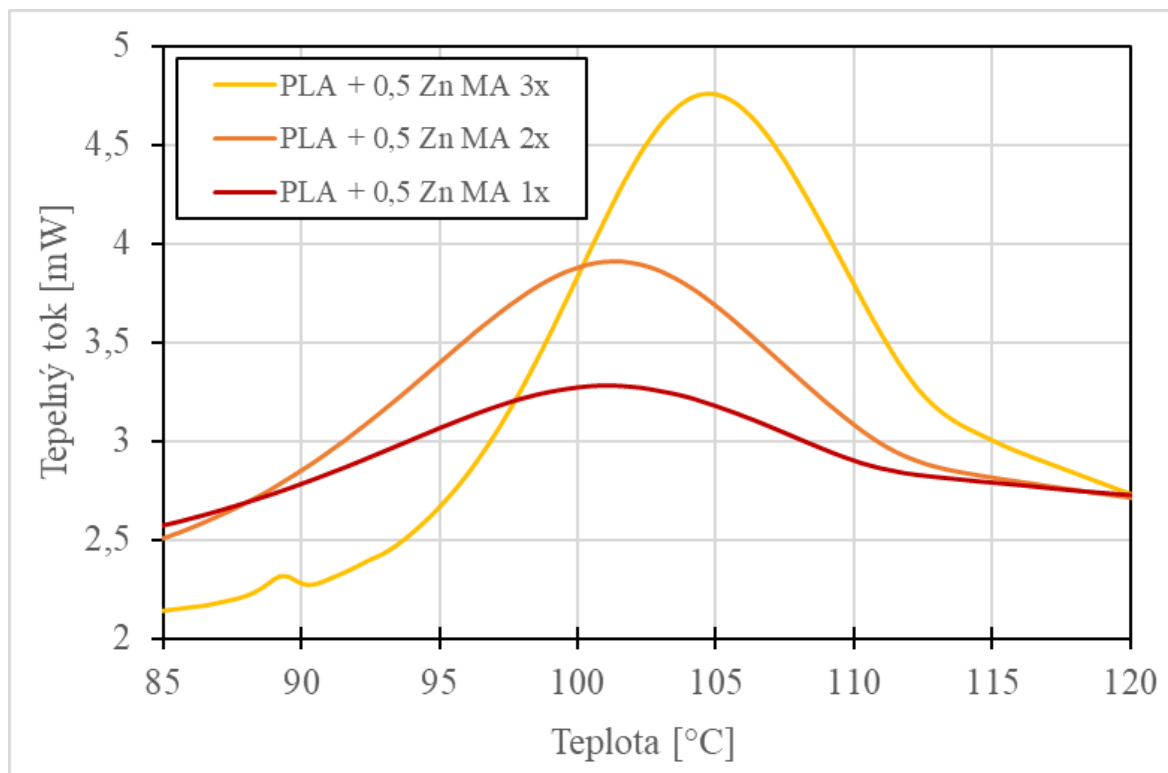
Obr. 35 DSC křivky 2. ohřevu směsí PLA s 0,5 dl Zn MA pro 1, 2 a 3 cykly míchání

Obr. 36 DSC křivky 2. ohřevu – znázornění T<sub>cc</sub> pro směsí PLA s 0,5 dl Zn MA pro 1, 2 a 3 cykly míchání

Z obr. 35 a 36 lze vypočítat, že opakovaným mícháním dochází ke snížení píku studené krystalizace a posunutí píku k nižším teplotám z 99,8 °C u 1x míchané směsi na 95,8 °C u 2x míchané. Dle studie Tarani a kol. [59] by tento trend mohl být způsoben přítomností více nukleačních center, které by mohly souviset s lepší dispergací NČ v polymerní matrici způsobenou opakovaným mícháním. U 3x míchané směsi již pík studené krystalizace není téměř patrný. U směsi se třemi cykly míchání ve srovnání s jedním cyklem dochází k mírnému posunu  $T_g$  z 59,8 na 61,9 °C.



Obr. 37 DSC křivky 1. chlazení pro směsi PLA s 0,5 dl Zn MA pro 1, 2 a 3 cykly míchání

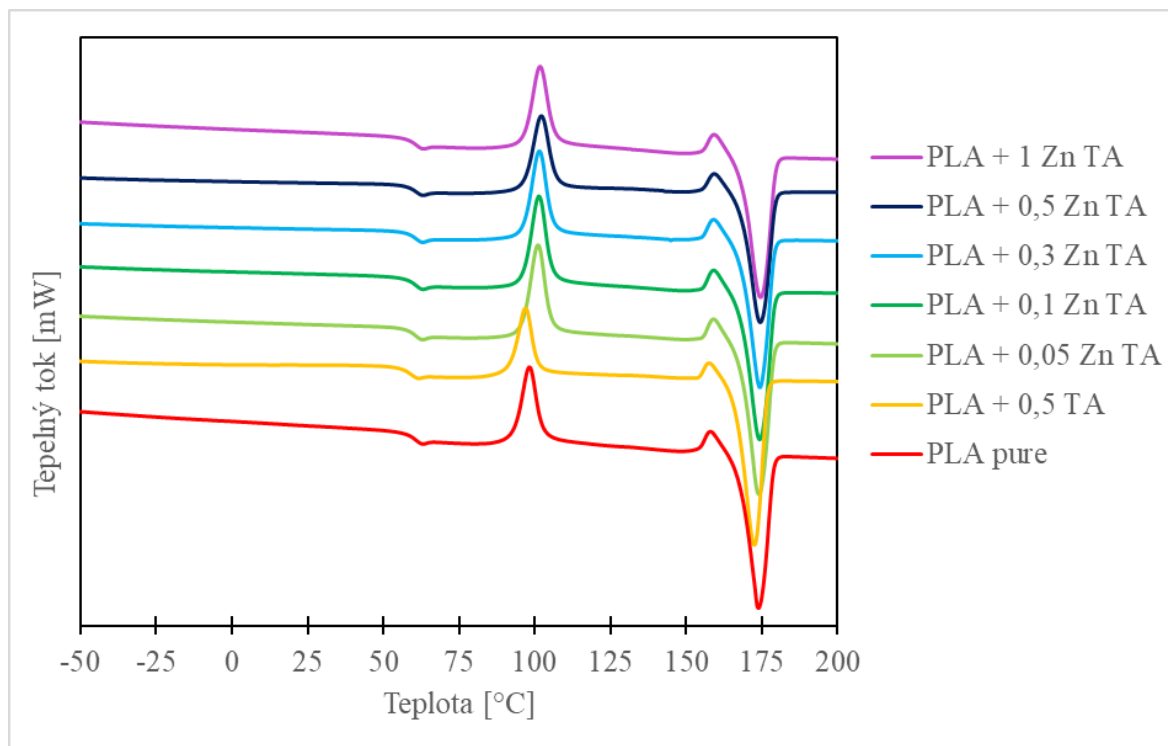


Obr. 38 DSC křivky 1. chlazení – znázornění  $T_c$  pro směsi PLA s 0,5 dl Zn MA pro 1, 2 a 3 cykly míchání

Na obr. 37 a 38 lze vidět porovnání křivek chlazení pro směsi se Zn MA, které prošly více cykly míchání. U směsi se třemi cykly míchání již není na DSC křivce rozpoznatelná teplota skelného přechodu (obr. 47). Hlavním sledovatelným rozdílem v křivkách chlazení je výška píku krystalizace, která s počtem cyklů míchání roste, což napovídá, že roste i výsledná krystalinita vzorku. Tento nárůst krystalinity by mohl být způsoben lepší dispergací NČ v matici, což by vedlo ke vzniku více nukleačních center pro krystalizaci polymeru.

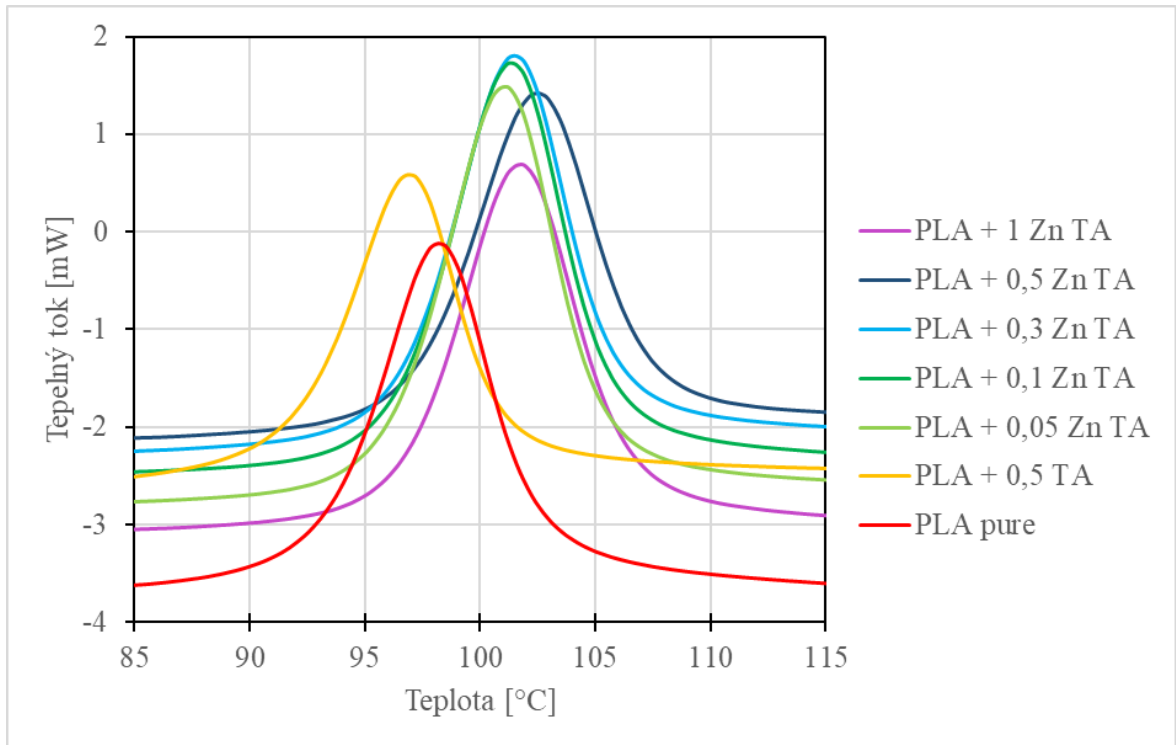
### 7.3.2 Zn TA

Na obr. 39 lze vidět DSC křivky 2. ohřevu v rozmezí teplot -50–200 °C pro směsi s čistým TA a Zn TA a pro srovnání je zde vykreslena i křivka čistého PLA.



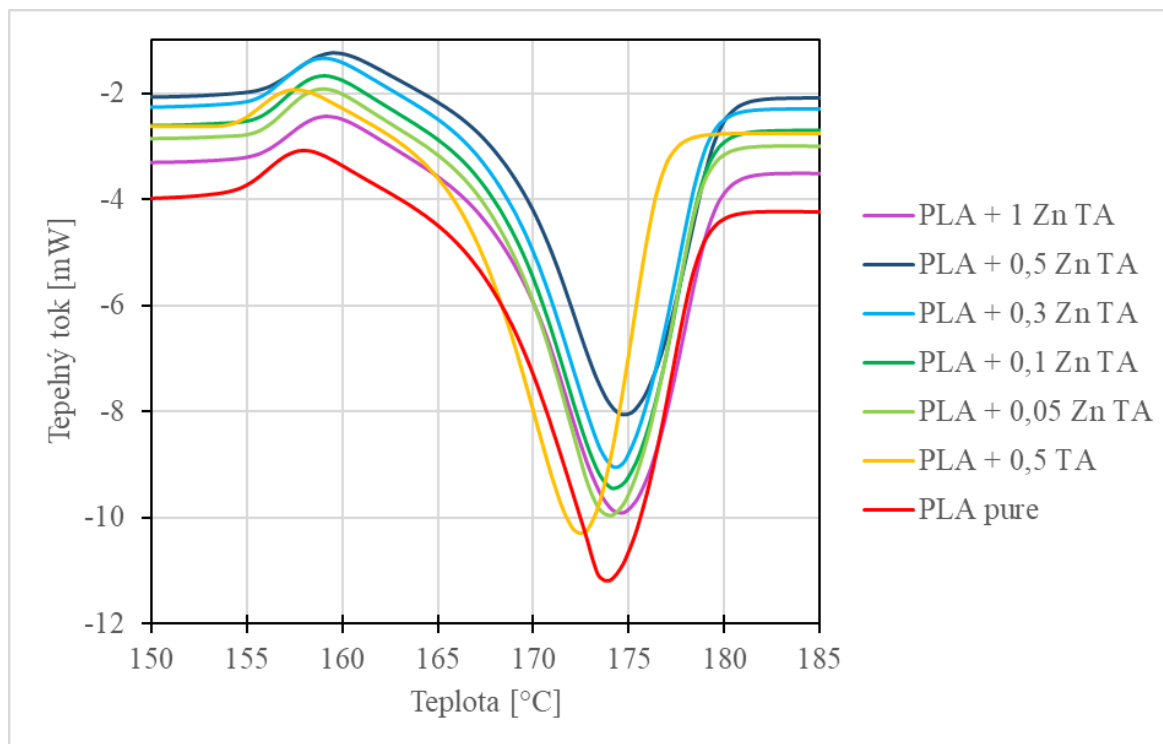
Obr. 39 DSC křivky 2. ohřevu pro směsi PLA s 0,05–1 dl Zn TA, čistého PLA a směsi PLA s 0,5 dl TA

Na všech křivkách na obr. 39 lze pozorovat teplotu skelného přechodu, která je pro všechny směsi téměř stejná a její hodnota se pohybuje kolem 59 °C. Jedinou výjimkou je směs PLA 0,5 TA, kde došlo oproti čistému PLA ke snížení  $T_g$  o 1,2 °C na 58,1 °C, tento posun však není příliš významný. Dále jsou na všech křivkách patrné dva píky, první z nich je exotermní při teplotě cca 100 °C a lze jej přisoudit studené krystalizaci PLA. Druhý z nich je endotermický a u všech směsí nastává při teplotě přibližně 174 °C, jedná se o pík tání směsí. Píky studené krystalizace a tání jsou pro jejich lepší porovnání zobrazeny v detailu na obr. 40 a 41.



Obr. 40 DSC křivky 2. ohřevu – detailní znázornění  $T_{cc}$  pro směsi PLA s 0,05–1 dl Zn TA, čistého PLA a směsi PLA s 0,5 dl TA

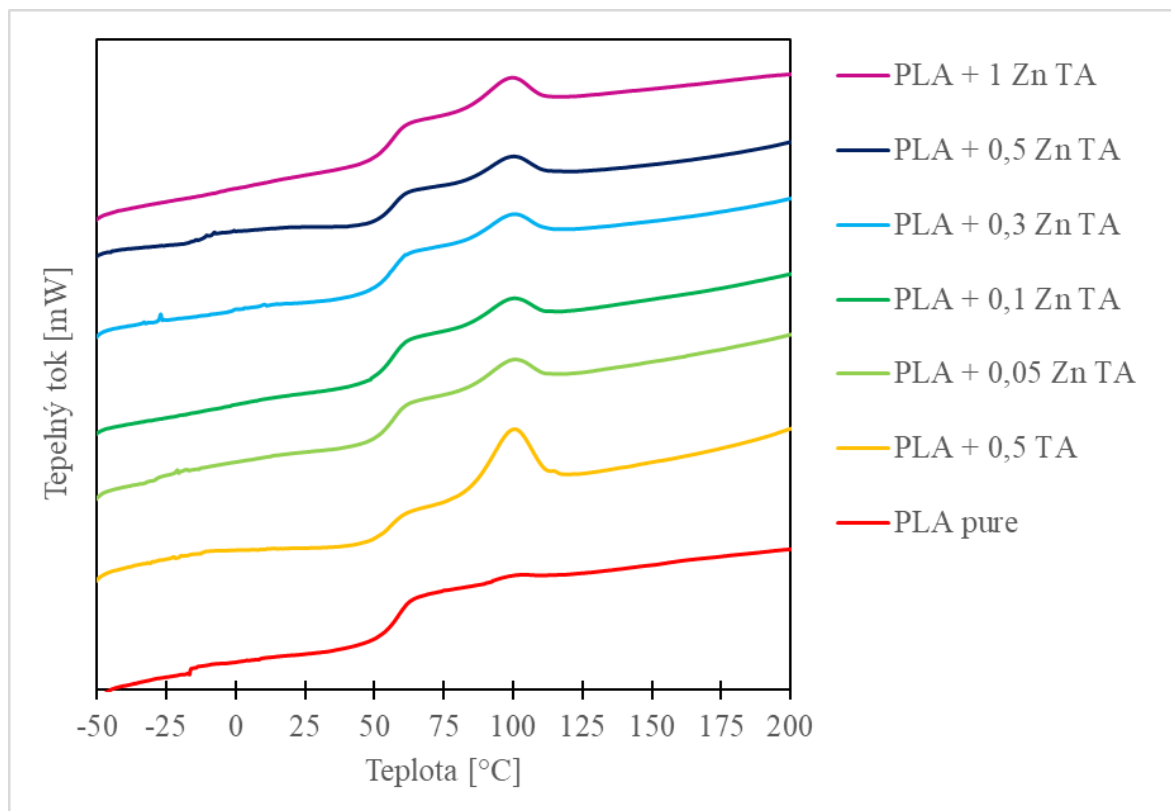
Z obr. 40 je patrné, že přidavek Zn TA mírně posunuje pík studené krystalizace směrem k vyšším teplotám, nejvyšší posun je zaznamenán u směsi PLA s 0,5 dl Zn TA a činí 3 °C oproti čistému PLA. U směsi PLA s 1 Zn TA došlo k mírnému poklesu teploty  $T_{cc}$ .



Obr. 41 DSC křivky 2. ohřevu – detailní znázornění  $T_m$  pro směsi PLA s 0,05–1 dl Zn TA, čistého PLA a směsi PLA s 0,5 dl TA

Na obr. 41 lze pozorovat píky tání jednotlivých směsí, kde jediná patrná změna nastala u směsi PLA 0,5 TA, u které došlo ke snížení  $T_m$  o 1,5 °C oproti čistému PLA. Ostatní směsi vykazovaly stejnou nebo mírně vyšší hodnotu  $T_m$  než čisté PLA.

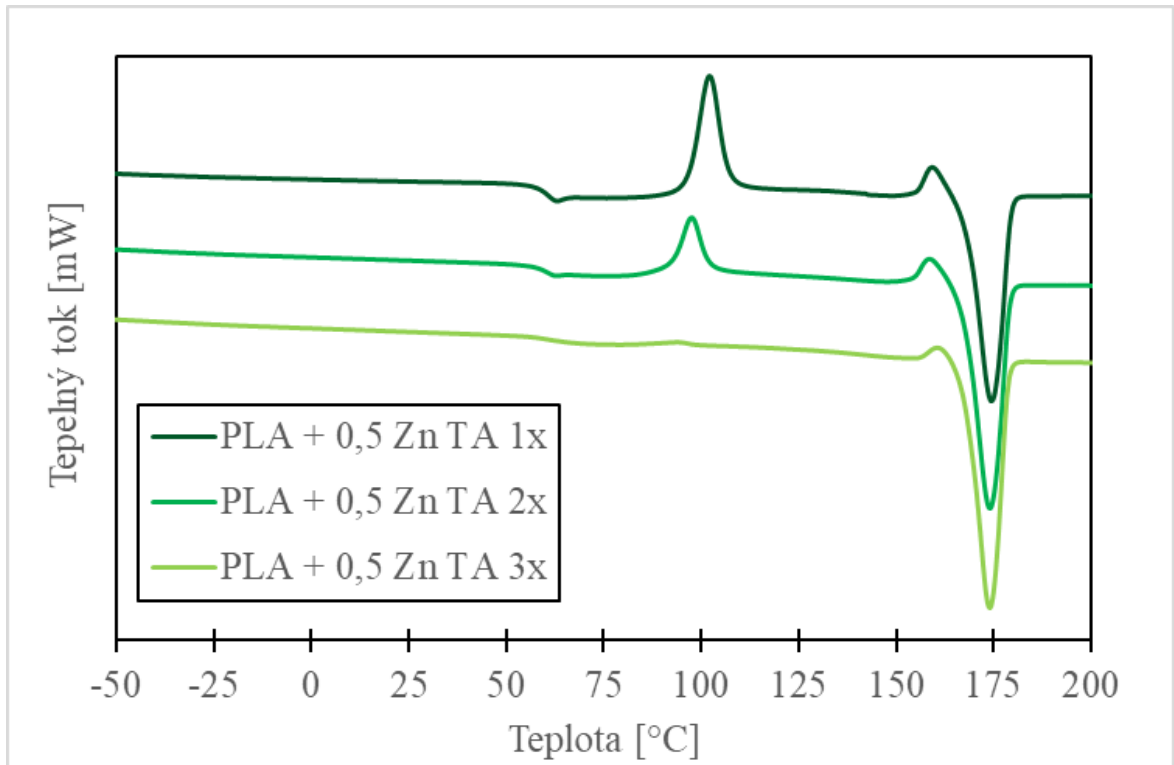
Na obr. 42 lze vidět DSC křivky 1. chlazení v rozmezí teplot -50–200 °C pro směsi s čistým TA a Zn TA a pro srovnání je zde vykreslena i křivka čistého PLA.



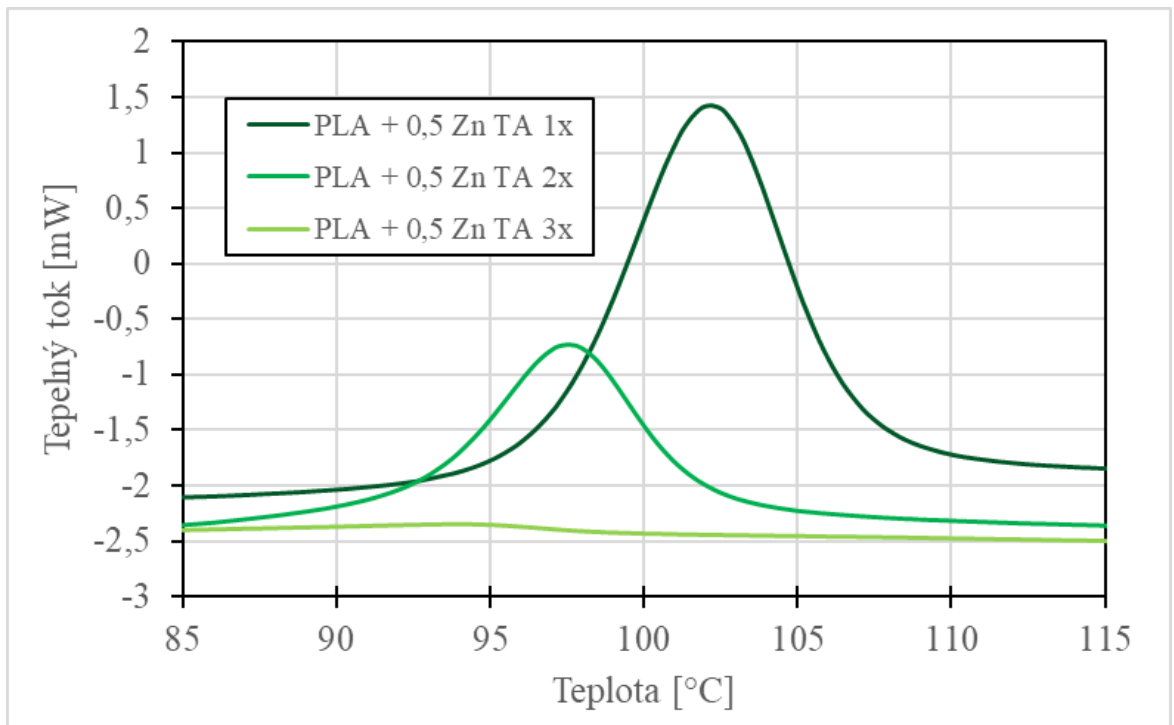
Obr. 42 DSC křivky 1. chlazení pro směsi PLA s 0,05–1 dl Zn TA, čistého PLA a směsi PLA s 0,5 dl TA

Na všech křivkách na obr. 42 je výrazně patrná teplota skelného přechodu, jejíž hodnota se pohybuje pro všechny směsi v rozmezí 55–56 °C. Dále je u všech směsí pozorovatelný exotermický pík krystalizace okolo teploty 101 °C. Nejvýraznější pík krystalizace je zaznamenán u směsi s TA, u ostatních směsí jsou píky stejně nebo méně intenzivní jako u čistého PLA, což naznačuje, že Zn TA není příliš účinným nukleačním činidlem, pokud směs projde pouze jedním cyklem míchání.

Stejně jako u předchozích směsí byl zjišťován vliv opakovaného míchání (1, 2 nebo 3x) na tepelné vlastnosti vzorku. Naměřené DSC křivky pro vzorky s opakovaným mícháním lze vidět na obr. 43–46.



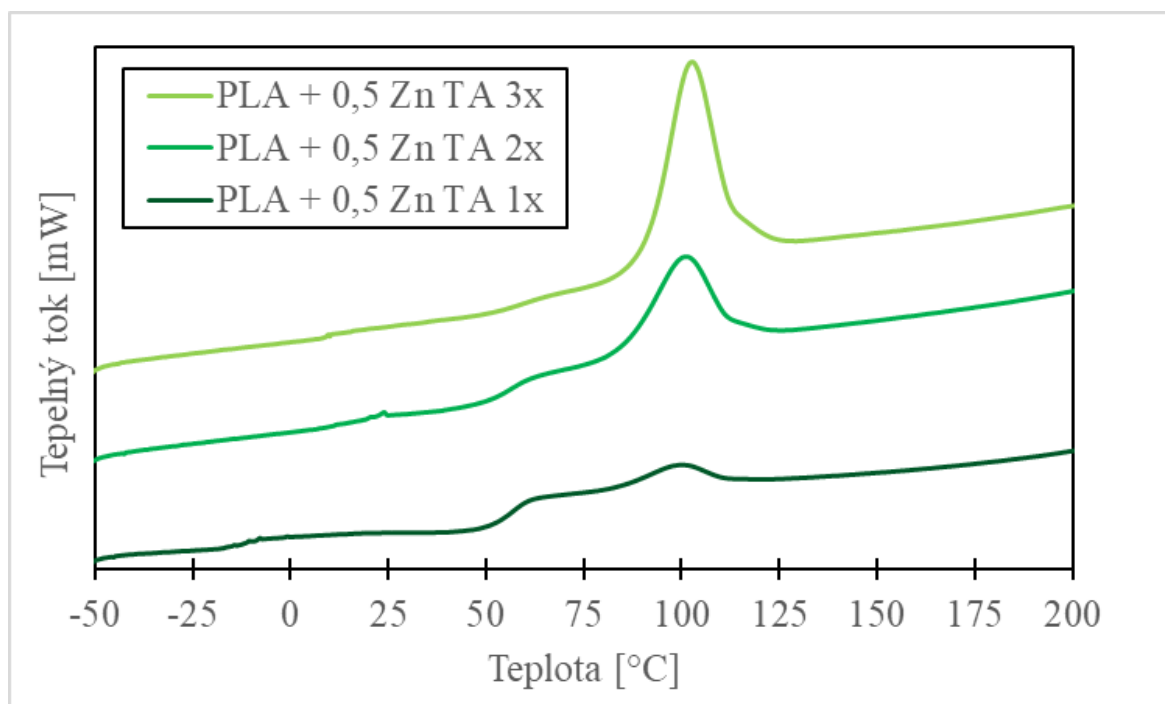
Obr. 43 DSC křivky 2. ohřevu směsí PLA s 0,5 dl Zn TA pro 1, 2 a 3 cykly míchání

Obr. 44 DSC křivky 2. ohřevu – znázornění  $T_{cc}$  pro směsí PLA s 0,5 dl Zn TA pro 1, 2 a 3 cykly míchání

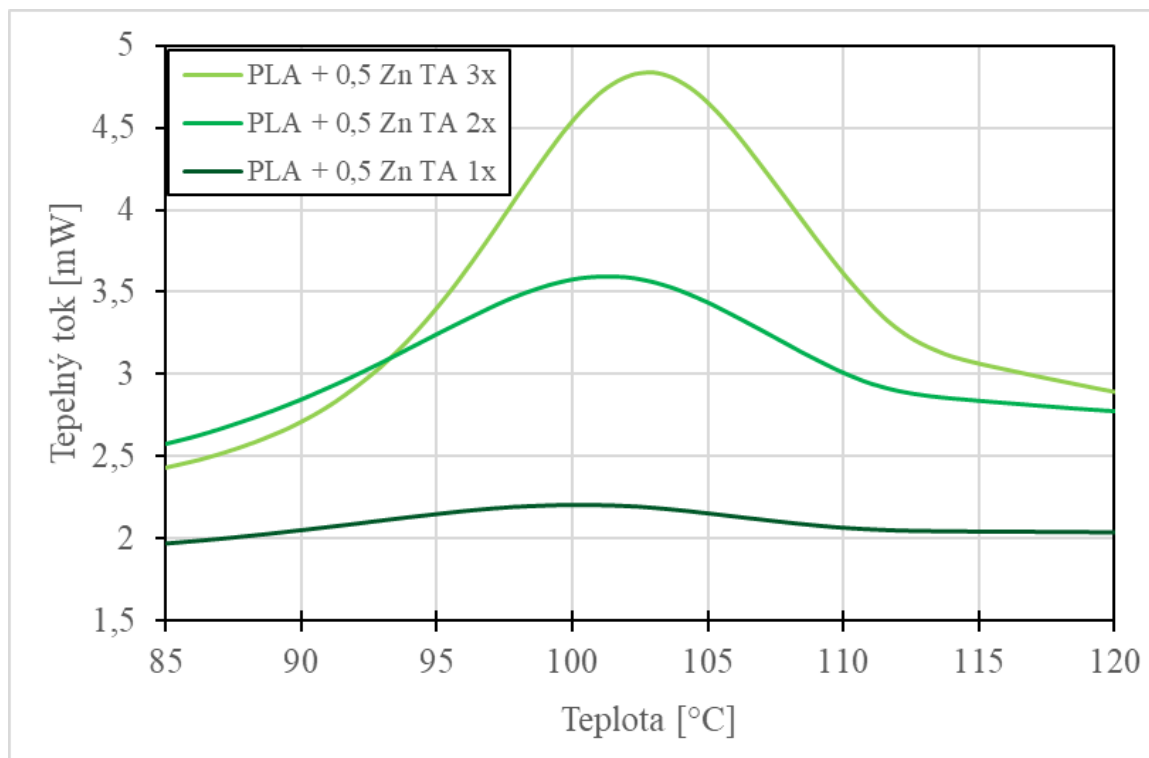


Z obr. 43 a 44 lze vypožorovat, že opakovaným mícháním dochází ke snížení píku studené krystalizace a posunutí píku k nižším teplotám ze 102,2 °C u 1x míchané směsi na 94,4 °C u 3x míchané. Opět by tento trend bylo možné vysvětlit dle studie Tarani a kol. [59] přítomností více nukleačních center v polymeru, které by mohlo být způsobeno lepší dispergací NČ v polymerní matici jako důsledek opakovaného míchání. U směsi se třemi cykly míchání ve srovnání s jedním cyklem dochází k poměrně výraznému posunu  $T_g$  z 59,3 na 64,6 °C. Ve studii Yu a kol. [60] bylo zvýšení  $T_g$  způsobeno lepší mezifázovou interakcí mezi polymerní maticí a NČ (mastek), čímž došlo ke snížení volného objemu a omezení pohybu řetězců PLA. Tato teorie by mohla být aplikována i v případě směsi PLA 0,5 TA 3x, kdy by opakovaným mícháním došlo k lepší dispergaci, a tím i zvýšení mezifázových interakcí NČ a matrice.

Na obr. 45 a 46 je sledován vliv na DSC křivky 1. chlazení pro směsi 0,5 dl Zn TA s různým počtem cyklů míchání.



Obr. 45 DSC křivky 1. chlazení pro směsi PLA s 0,5 dl Zn TA pro 1, 2 a 3 cykly míchání

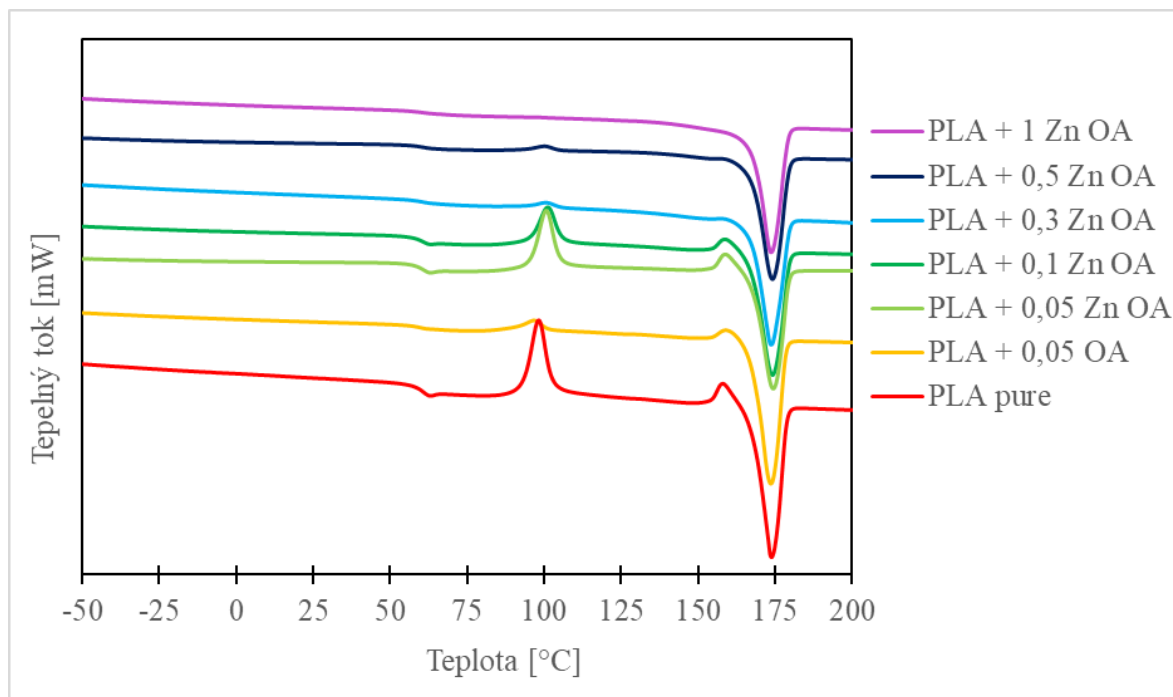


Obr. 46 DSC křivky 1. chlazení – znázornění  $T_c$  pro směsi PLA s 0,5 dl Zn TA pro 1, 2 a 3 cykly míchání

Z obr. 45 a 46 je patrné, že s rostoucím počtem cyklů míchání je hodnota  $T_g$  směsi na DSC křivkách méně patrná. Stejně jako tomu bylo u směsi se Zn MA, s počtem cyklů míchání roste výška krystalizačního píku, což naznačuje růst krystalinity vzorku a rostoucí efektivitu NČ, která by mohla být způsobena lepší dispergací NČ v matrici v důsledku opakovaného míchání.

### 7.3.3 Zn OA

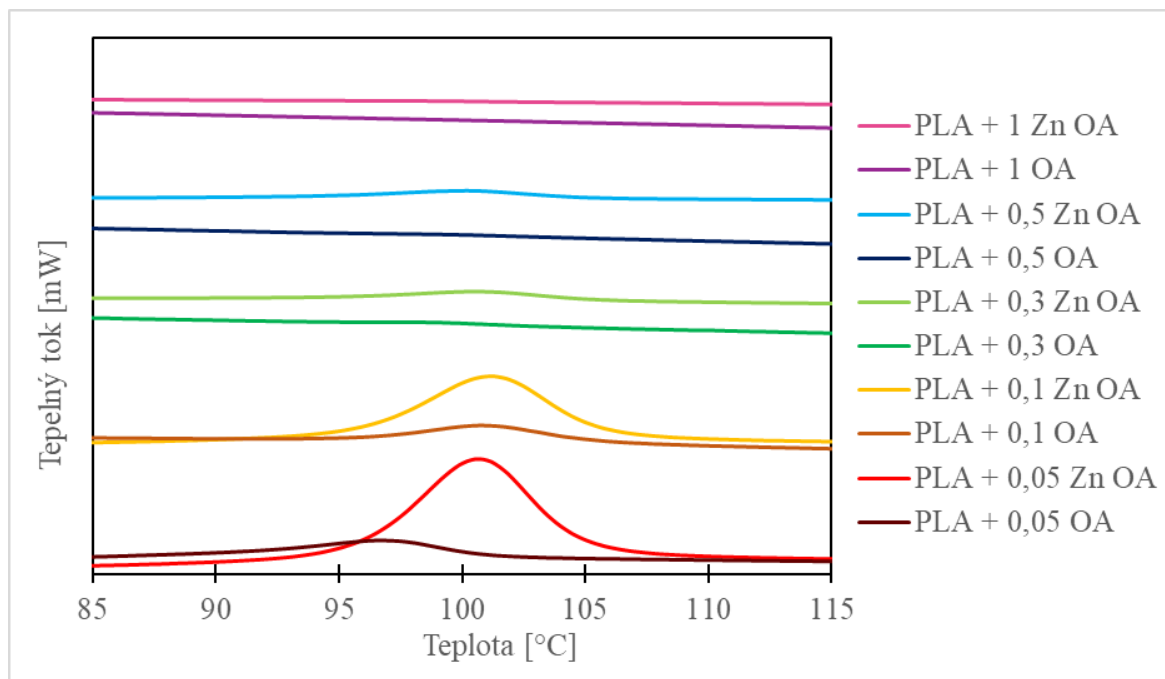
Na obr. 47 lze vidět DSC křivky 2. ohřevu v rozmezí teplot -50–200 °C pro směsi s čistým OA a Zn OA a pro srovnání je zde vykreslena i křivka čistého PLA.



Obr. 47 DSC křivky 2. ohřevu pro směsi PLA s 0,05–1 dl Zn OA, čistého PLA a směsi PLA s 0,05 dl OA

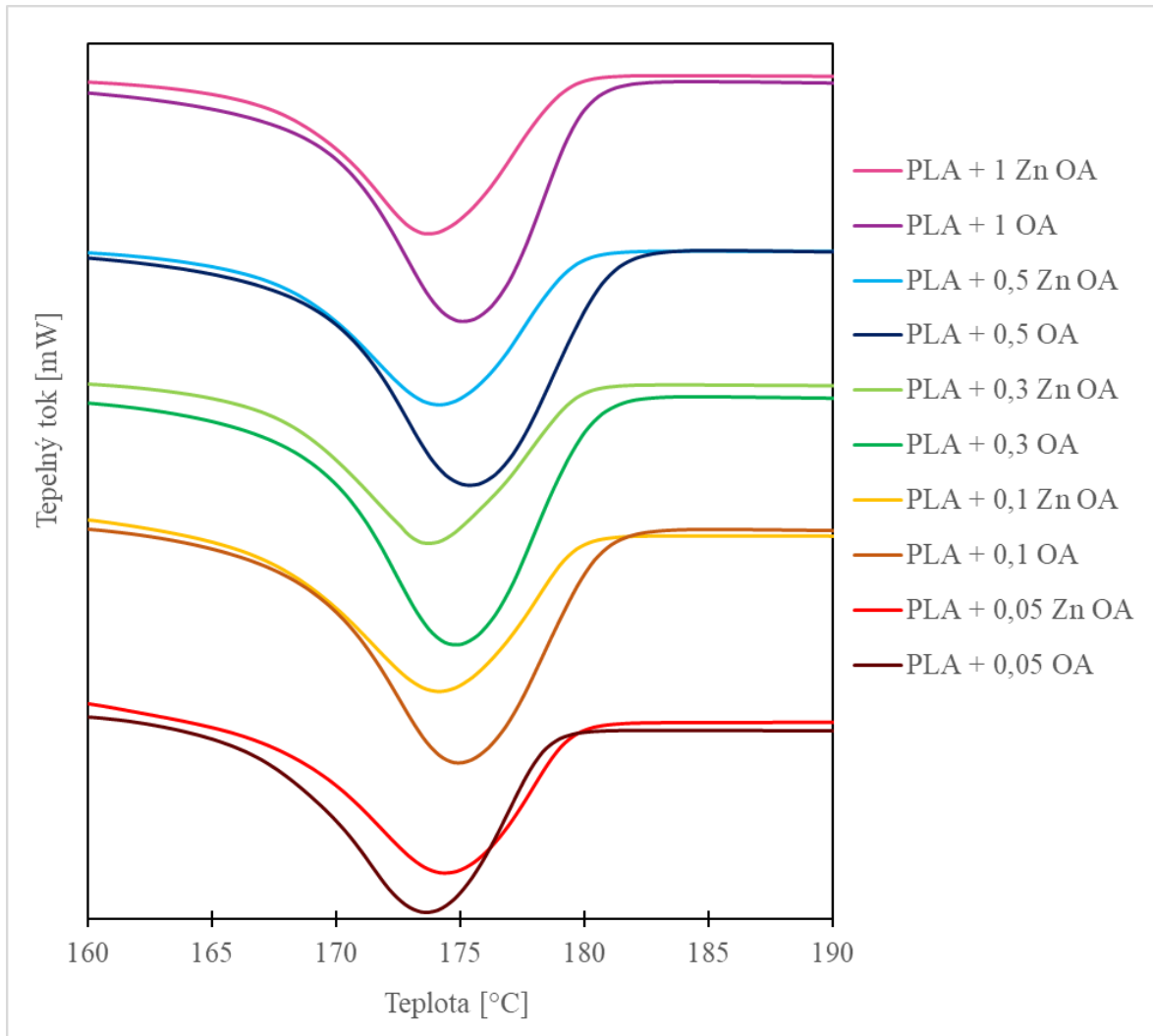
Na všech křivkách na obr. 47 lze pozorovat  $T_g$  kolem teploty přibližně 60 °C, u křivek PLA 0,05 OA a PLA 0,3–1 Zn OA je teplota skelného přechodu méně patrná, avšak bylo stále možné ji vyhodnotit. Dále lze pozorovat u většiny křivek s výjimkou PLA 1 Zn OA kolem teploty 100 °C pík studené krystalizace. Intenzita tohoto maxima však s rostoucí koncentrací Zn OA klesá. Teplota tání se u všech směsí pohybuje okolo 174 °C.

Křivky 2. ohřevu PLA Zn OA, konkrétněji píky studené krystalizace a tání, jsou porovnávány s křivkami směsí PLA s čistou OA na obr. 48 a 49. Data DSC křivek pro směsi PLA s 0,1–1 dl OA byly převzaty, z již výše zmíněné diplomové práce [41] pro porovnání účinnosti nukleace PLA čistou OA a její zinečnatou solí.



Obr. 48 DSC křivky 2. ohřevu – porovnání hodnot  $T_{cc}$  pro směsi PLA s 0,05–1 dl Zn OA a PLA s 0,05–1 dl OA

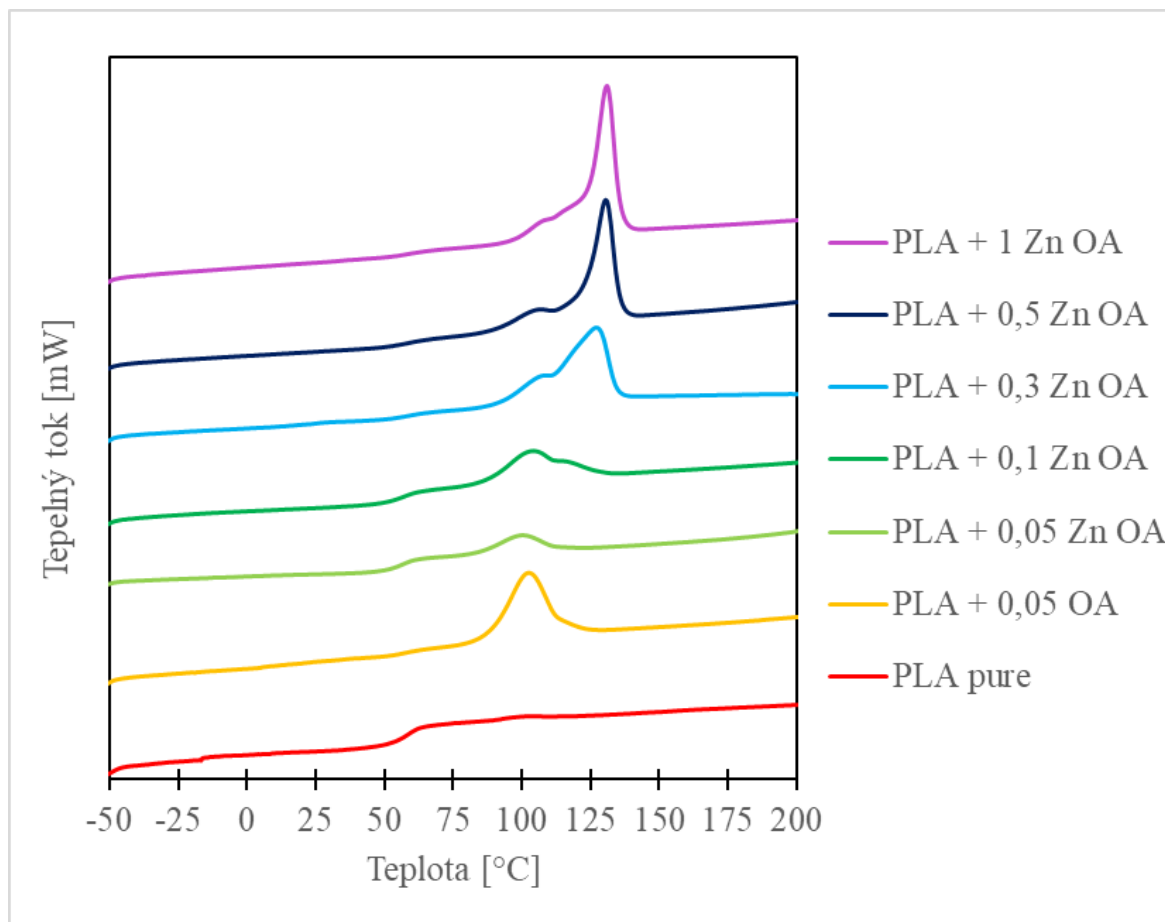
Z obr. 48 je patrné, že při použití OA jako nukleačního činidla dojde k potlačení studené krystalizace již při menších koncentracích NČ. Pík studené krystalizace není detekovatelný již při přidavku 0,3 dl OA, zatímco při použití Zn OA k tomuto jevu dochází až při přidavku 1 dl. Při nižších koncentracích je pík studené krystalizace stále patrný, pouze se zvyšující se koncentrací NČ se stává méně výrazným, což odpovídá snížení krystalinity vzorku při studené krystalizaci.



Obr. 49 DSC křivky 2. ohřevu – porovnání hodnot  $T_m$  pro směsi PLA s 0,05–1 dl Zn OA a PLA s 0,05–1 dl OA

Na obr. 49 lze pozorovat píky tání směsí PLA OA a PLA Zn OA. Je zde patrný malý rozdíl mezi teplotami tání, kdy směsi s čistou OA vykazují mírně vyšší  $T_m$  než směsi se Zn OA. Na první pohled je možné pozorovat, že směsi s čistou OA dosahují vyšších stupňů krystalizace než směsi se Zn OA, z čehož vyplývá, že Zn OA je méně efektivním NČ pro krystalizaci PLA než čistá OA.

Na obr. 50 lze vidět DSC křivky 1. chlazení v rozmezí teplot -50–200 °C pro směsi se Zn OA.



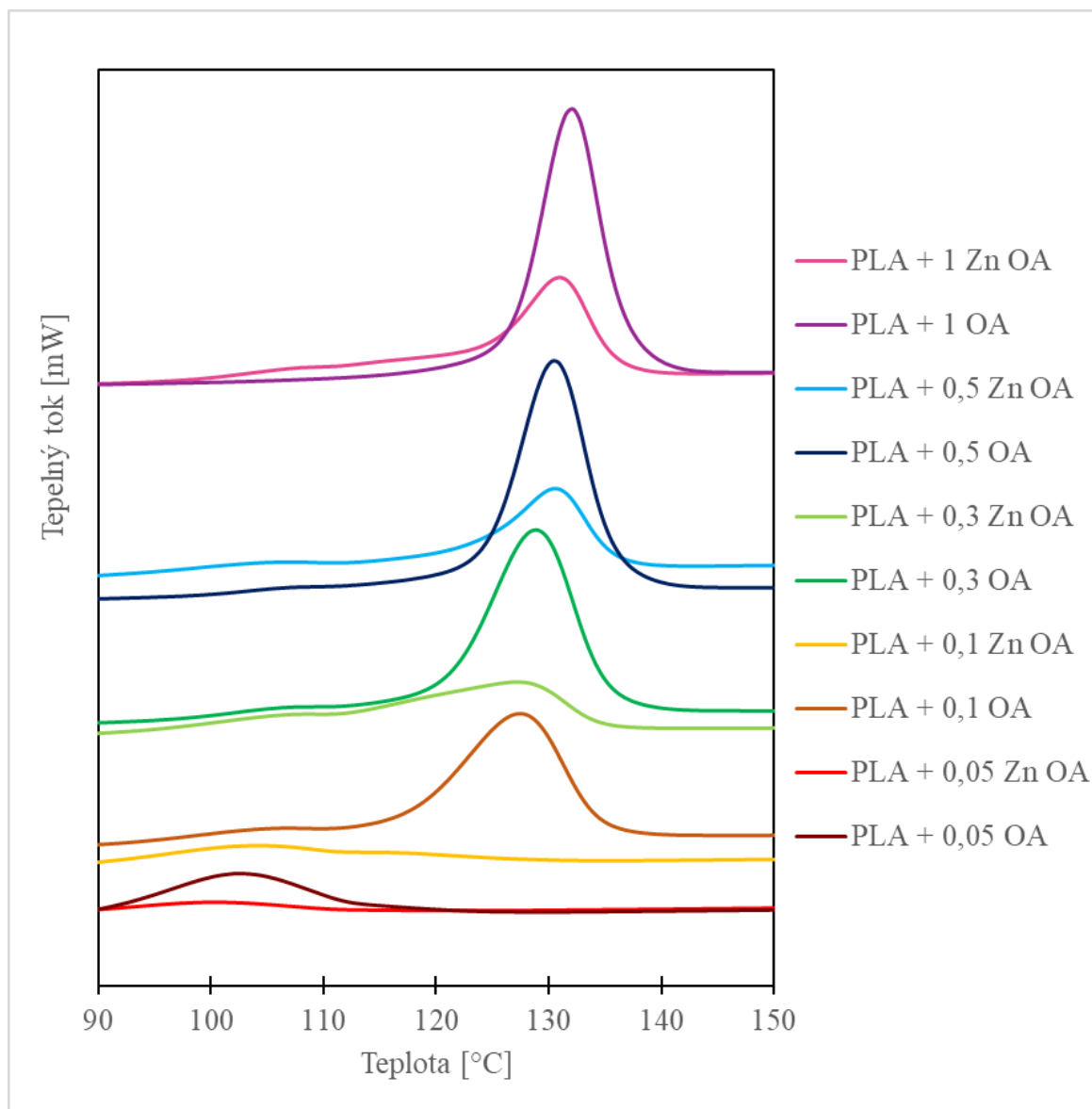
Obr. 50 DSC křivky 1. chlazení pro směsi PLA s 0,05–1 dl Zn OA, čistého PLA a směsi PLA s 0,05 dl OA

Směsi PLA se Zn OA při vyšších koncentracích (od 0,1 dl Zn OA) vykazují dvojitý pík krystalizace. Hodnoty teplot pro oba píky krystalizace jsou uvedeny v tab. 8. Při přidavku NČ do 0,1 dl Zn OA je intenzivnější první pík krystalizace, který nastává při nižší teplotě. Se zvýšením přidavku na 0,3 dl Zn OA a více jsou výraznější píky krystalizace při vyšší teplotě. Vznik těchto dvojitých píků se nepodařilo vysvětlit ani s pomocí literatury. Nabízí se možnost přítomnosti dvou různých krystalických forem PLA, ta by však byla identifikována na DSC křivkách 2. ohřevu vzorku dvojitým píkem tání, tento jev však pozorován nebyl. Další možností vysvětlení by byl projev samotného NČ na DSC křivkách, avšak DSC křivky Zn OA nevykazovaly žádnou změnu v této teplotní oblasti (viz. Příloha 1).

Tab. 8 Teploty krystalizace  $T_{c1}$ ,  $T_{c2}$  pro Zn OA

Vzorky PLA	$T_{c1}$ [°C]	$T_{c2}$ [°C]
PLA + 0,05 Zn OA	99,8	-
PLA + 0,1 Zn OA	102,3	117,6
PLA + 0,3 Zn OA	105,6	127,5
PLA + 0,5 Zn OA	104,3	130,5
PLA + 1 Zn OA	107,1	136,0

Na obr. 51 lze vidět porovnání píků krystalizace směsí PLA s OA a PLA se Zn OA.



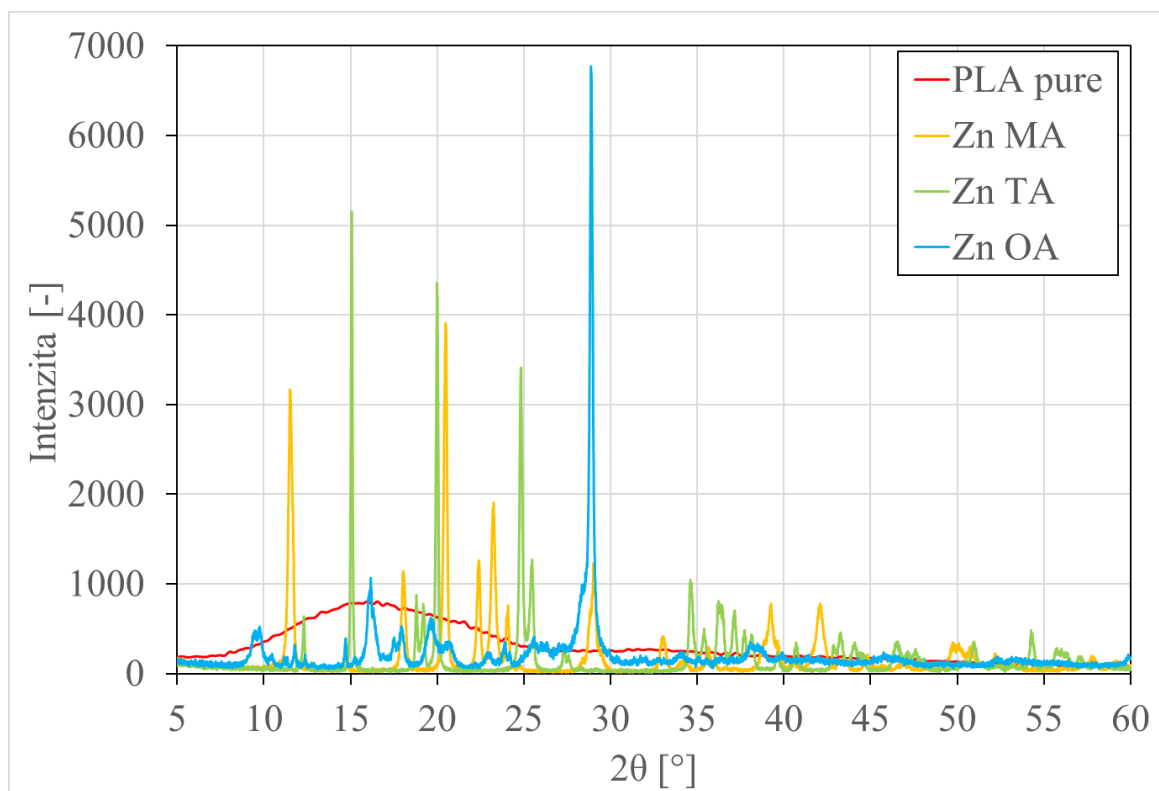
Obr. 51 DSC křivky 1. chlazení – porovnání hodnot  $T_c$  pro směsi PLA s 0,05–1 dl Zn OA a PLA s 0,05–1 dl OA

Při porovnání píků krystalizace směsí PLA s OA a Zn OA na obr. 51. je na první pohled patrné, že směsi s čistou OA dosahují vyššího stupně krystalizace. V porovnání se směsmi PLA s OA mají směsi obsahující Zn OA zanedbatelný pík krystalizace, což nasvědčuje malému podílu krystalické fáze ve výsledném polymeru. Píky krystalizace směsí se Zn OA s teplotou  $T_{c2}$  vykazují stejný trend jako píky krystalizace PLA s OA, se zvyšujícím se podílem NČ dochází k jejich posunu směrem k vyšším teplotám. Nejvyšší hodnoty  $T_{c2}$  dosahuje směs s 1 dl Zn OA, a to konkrétně teploty 136 °C, což je zvýšení teploty krystalizace o 37,2 % oproti čistému PLA. Celkově lze tedy říci, že Zn OA ovlivňuje pozitivně teplotu krystalizace, avšak nemá dostatečnou efektivitu pro zvýšení krystalinity výsledného polymeru.

#### 7.4 Širokoúhlá rentgenová difrakce (WAXD)

WAXD analýza je metoda užívaná pro studium struktury polymerních materiálů. Vzhledem k výsledkům DSC, které naznačovaly jistý podíl krystalické fáze ve vzorcích a ke snaze použít zinečnaté soli kyselin jako nukleační činidla pro PLA bylo provedeno měření WAXD pro stanovení krystalinity připravených směsí. Stejně jako u předchozích metod charakterizace byly výsledky pro vzorky PLA se Zn OA porovnávány s výsledky vzorků PLA s čistým OA, které byly převzaty, z již výše zmíněné diplomové práce [41]. RTG záznamy čistého PLA a používaných nukleačních činidel lze vidět na obr. 52. Vypočtené a převzaté hodnoty krystalinity pro jednotlivé směsi jsou uvedeny v tab. 9.





Obr. 52 Rentgenogram čistého PLA a použitých nukleačních činidel Zn MA, Zn TA, Zn OA

Charakteristické píky a popis rentgenogramů zinečnatých solí vykreslených na obr. 52 je uveden v kap. 7.1.2., kde jsou porovnány s rentgenogramy čistých kyselin, ze kterých byly tyto soli syntetizovány. Na obr. 52 nelze detekovat žádné charakteristické píky PLA, proto je možné usoudit, že analyzovaný vzorek PLA byl za pokojové teploty téměř amorfní.

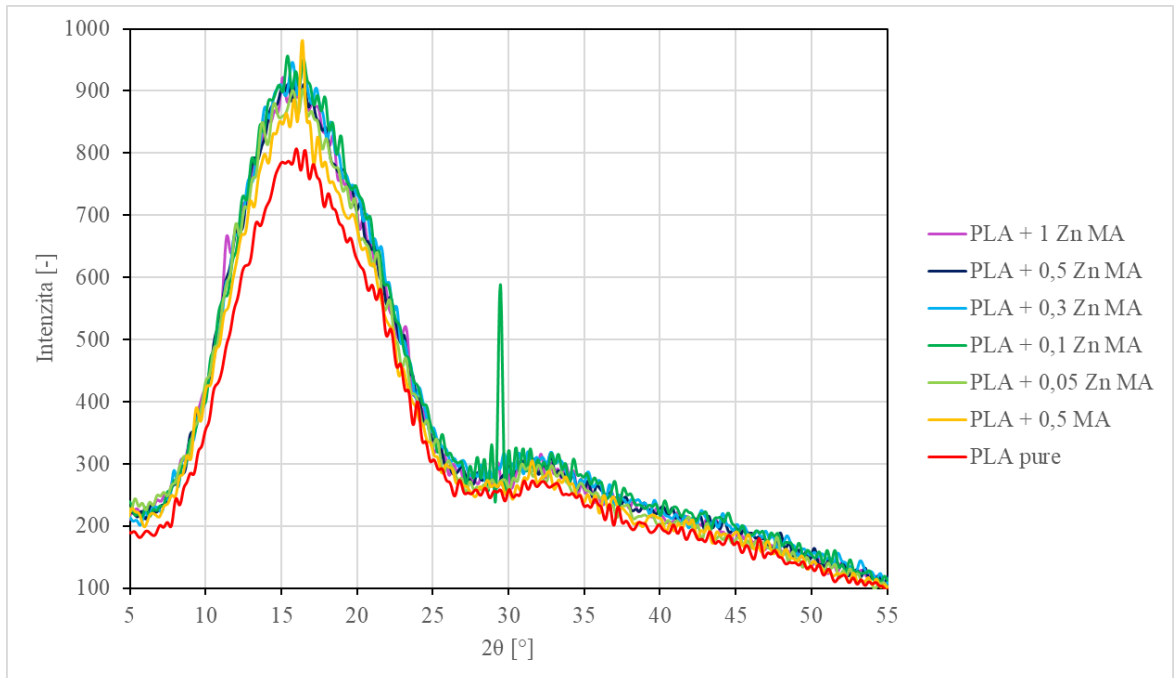
Tab. 9 Výsledky WAXD analýzy – vypočtené hodnoty krystalinity směsí PLA s NČ

Vzorek PLA	Krystalinita [%]
PLA pure	0,04
PLA + 0,5 MA	1,67
PLA + 0,05 Zn MA	0,79
PLA + 0,1 Zn MA	1,97
PLA + 0,3 Zn MA	1,17
PLA + 0,5 Zn MA	1,52
PLA + 0,5 Zn MA 2x	1,56
PLA + 0,5 Zn MA 3x	1,76
PLA + 1 Zn MA	1,54

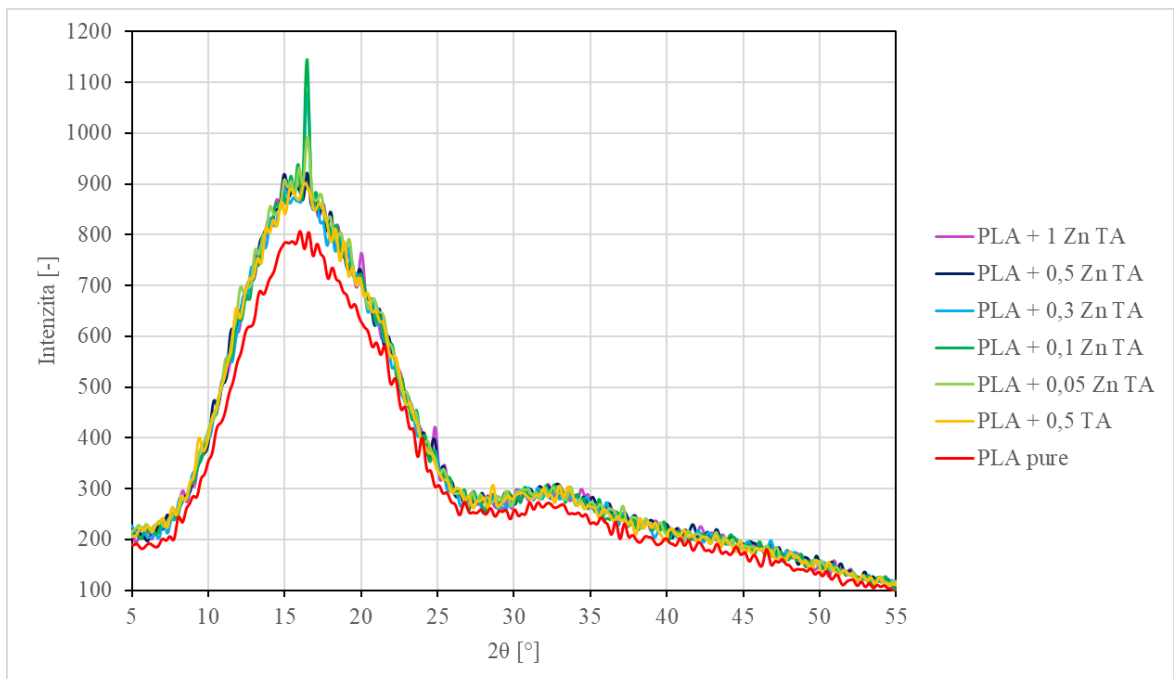
Tab. 10 Výsledky WAXD analýzy – vypočtené hodnoty krystalinity směsí PLA s NČ – pokračování

<b>Vzorek PLA</b>	<b>Krystalinita [%]</b>
PLA + 0,5 TA	1,73
PLA + 0,05 Zn TA	2,09
PLA + 0,1 Zn TA	2,40
PLA + 0,3 Zn TA	2,61
PLA + 0,5 Zn TA	2,69
PLA + 0,5 Zn TA 2x	4,90
PLA + 0,5 Zn TA 3x	1,84
PLA + 1 Zn TA	1,75
PLA + 0,05 OA	3,32
<i>PLA + 0,1 OA</i>	<i>35,33</i>
<i>PLA + 0,3 OA</i>	<i>42,25</i>
<i>PLA + 0,5 OA</i>	<i>43,90</i>
<i>PLA + 1 OA</i>	<i>3,93</i>
PLA + 0,05 Zn OA	2,17
PLA + 0,1 Zn OA	1,67
PLA + 0,3 Zn OA	1,62
PLA + 0,5 Zn OA	1,16
PLA + 1 Zn OA	1,42

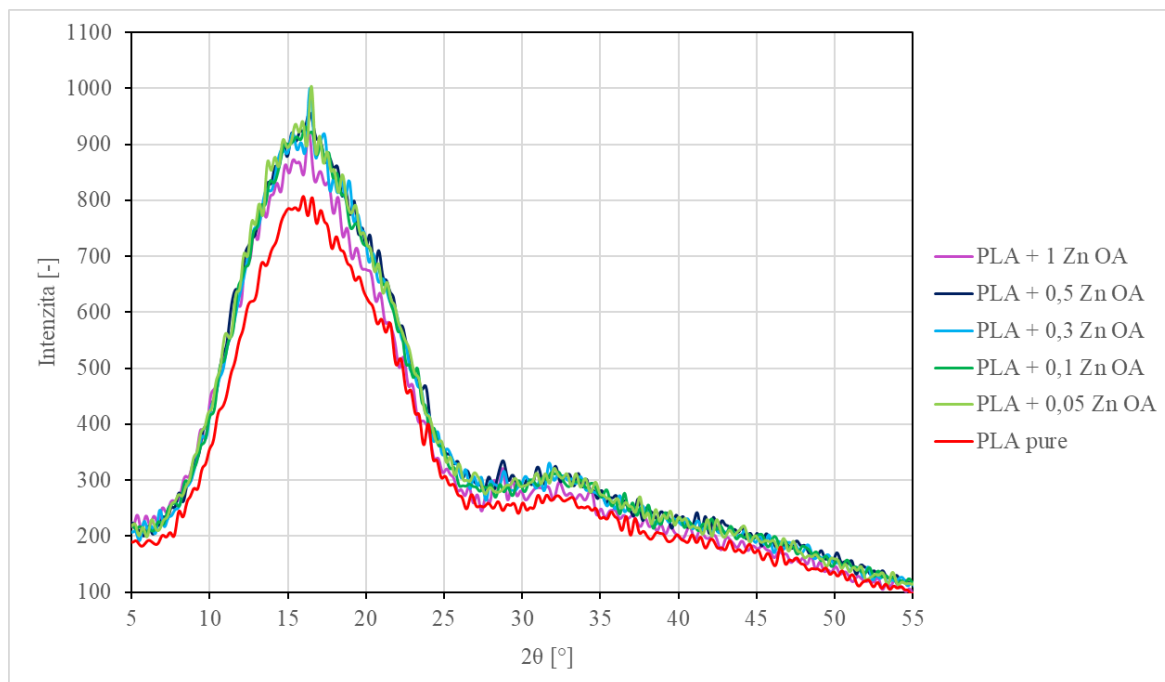
Na obr. 53–56 lze vidět naměřené rentgenogramy pro směsi PLA s různými NČ.



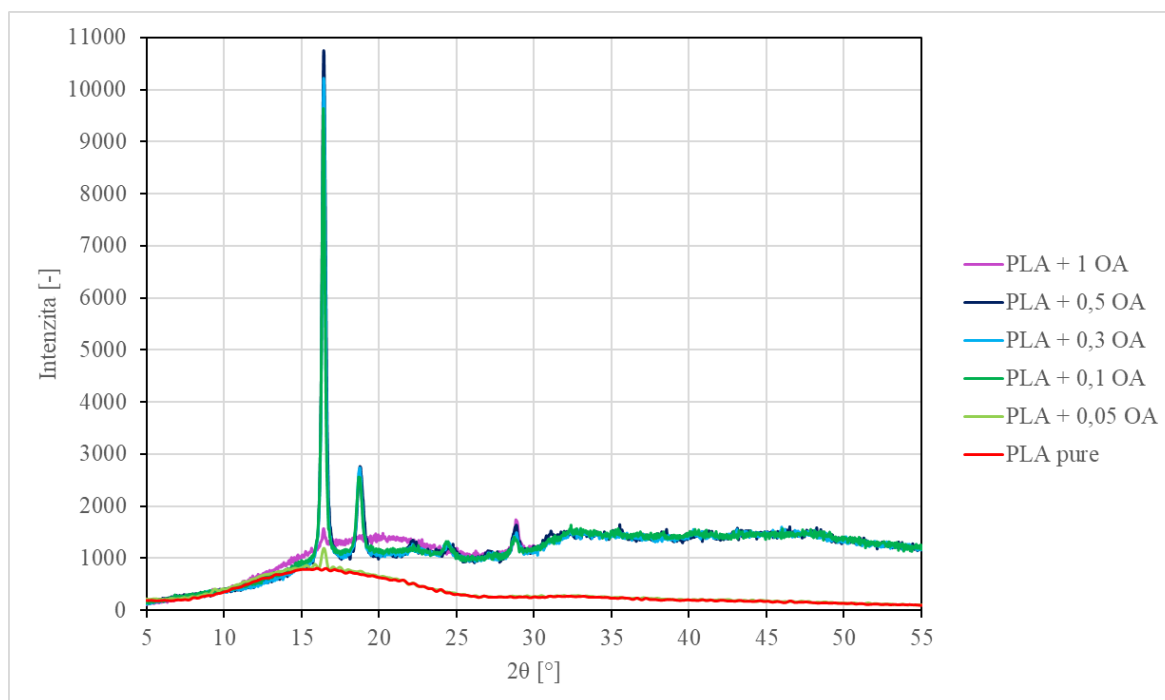
Obr. 53 Rentgenogramy směsí PLA s 0,05–1 dl Zn MA, čistého PLA a směsí PLA s 0,5 dl MA



Obr. 54 Rentgenogramy směsí PLA s 0,05–1 dl Zn TA, čistého PLA a směsí PLA s 0,5 dl TA



Obr. 55 Rentgenogramy směsí PLA s 0,05–1 dl Zn OA a čistého PLA



Obr. 56 Rentgenogramy směsí PLA s 0,05–1 dl OA a čistého PLA

Rentgenogramy směsí se zinečnatými solemi MA, TA a OA (obr. 53–55) vykazují pouze píky s poměrně nízkou intenzitou při úhlu 16,5°, což je důkazem, že nedošlo k výraznému navýšení krystalinity vzorků. Tyto výsledky jsou v korelaci s vypočtenými hodnotami krystalinity v tab. 9. Nejvyšší dosažená krystalinita činila 4,9 % u směsi PLA 0,5 Zn TA,

kteřá prošla dvěma cykly míchání. U obr. 53 je zřetelný výrazný pík u směsi PLA 0,1 Zn MA při úhlu  $29,5^\circ$ . Ve stejné oblasti se nachází jeden z píků čisté Zn MA, proto je možné předpokládat, že tento pík lze přisoudit právě Zn MA a jeho výskyt by mohl být způsoben nedostatečnou dispergací NČ v polymerní matici.

Na první pohled je patrný velký rozdíl mezi křivkami pro směsi se Zn OA (obr. 55) a čistou OA (obr. 56). U směsi s čistou OA mají charakteristické píky při úhlech  $2\theta$   $16,5$  a  $18,75^\circ$  pro PLA vysokou intenzitu, což svědčí o podílu krystalické fáze v těchto směsích.

## 7.5 Tahová zkouška

Tato kapitola je věnována výsledkům tahové zkoušky připravených směsí PLA. Data pro směsi PLA s 0,1 – 1 dl čisté OA, které slouží pro srovnání se směsmi se Zn OA, byly převzaty z diplomové práce viz výše [41]. Všechna naměřená a převzatá data, Youngův modul E, mez pevnosti v tahu  $\sigma$  a prodloužení při přetržení  $\varepsilon$ , jsou shrnuta v tab. 10.

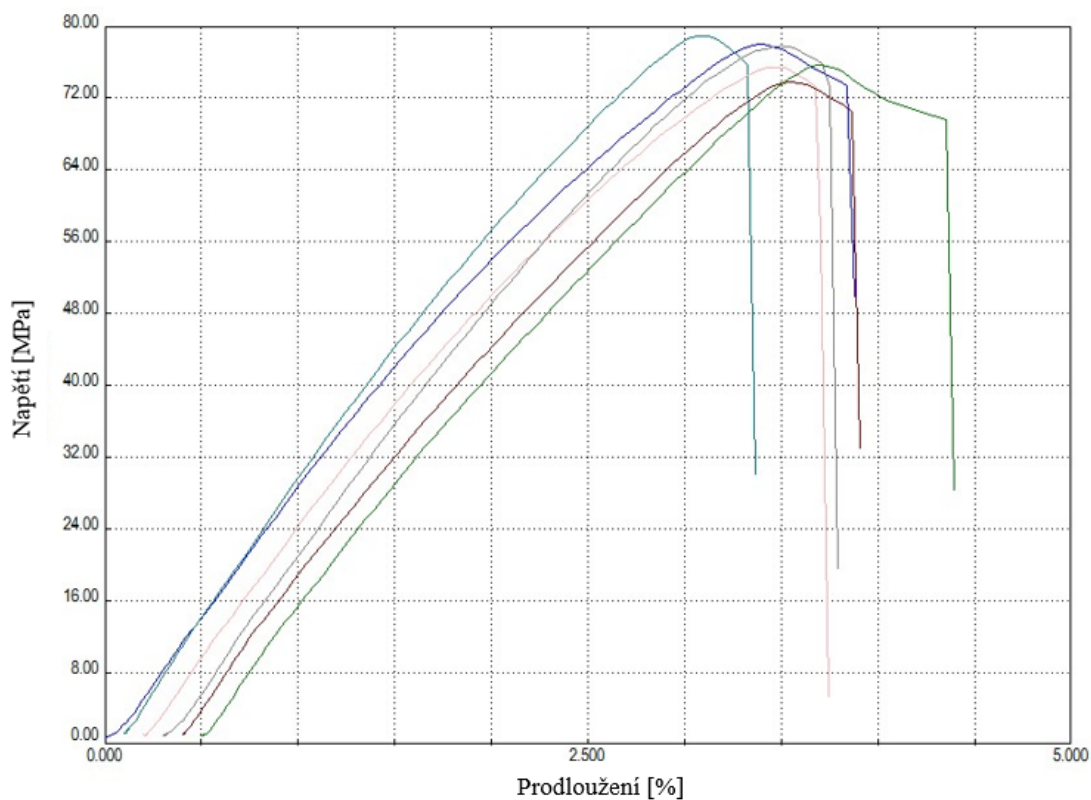
Tab. 11 Výsledky tahové zkoušky – naměřené hodnoty Youngova modulu E, mez pevnosti v tahu  $\sigma$  a prodloužení při přetržení  $\varepsilon$  pro směsi PLA s NČ

vzorek PLA	E [MPa]	$\sigma$ [MPa]	$\varepsilon$ [%]
PLA pure	$2994 \pm 197$	$72 \pm 3$	$3,3 \pm 0,5$
PLA + 0,5 MA	$2884 \pm 67$	$70 \pm 3$	$3,3 \pm 0,2$
PLA + 0,05 Zn MA	$2960 \pm 125$	$77 \pm 2$	$3,6 \pm 0,3$
PLA + 0,1 Zn MA	$2846 \pm 189$	$76 \pm 4$	$3,6 \pm 0,2$
PLA + 0,3 Zn MA	$2841 \pm 101$	$73 \pm 3$	$3,7 \pm 0,3$
PLA + 0,5 Zn MA	$2803 \pm 223$	$72 \pm 3$	$3,7 \pm 0,3$
PLA + 0,5 Zn MA 2x	$2690 \pm 195$	$69 \pm 2$	$3,4 \pm 0,4$
PLA + 0,5 Zn MA 3x	$2808 \pm 138$	$70 \pm 3$	$3,3 \pm 0,3$
PLA + 1 Zn MA	$2799 \pm 159$	$70 \pm 4$	$3,8 \pm 0,3$
PLA + 0,5 TA	$2897 \pm 196$	$71 \pm 5$	$3,0 \pm 0,2$
PLA + 0,05 Zn TA	$2648 \pm 118$	$75 \pm 2$	$3,6 \pm 0,3$
PLA + 0,1 Zn TA	$2571 \pm 234$	$74 \pm 3$	$3,8 \pm 0,4$
PLA + 0,3 Zn TA	$2604 \pm 185$	$76 \pm 3$	$4,0 \pm 0,3$
PLA + 0,5 Zn TA	$2789 \pm 224$	$74 \pm 3$	$3,7 \pm 0,6$
PLA + 0,5 Zn TA 2x	$2701 \pm 267$	$72 \pm 3$	$3,4 \pm 0,3$
PLA + 0,5 Zn TA 3x	$2754 \pm 74$	$69 \pm 3$	$3,1 \pm 0,3$
PLA + 1 Zn TA	$2815 \pm 174$	$73 \pm 4$	$3,5 \pm 0,3$

Tab. 12 Výsledky tahové zkoušky – naměřené hodnoty Youngova modulu E, mez pevnosti v tahu  $\sigma$  a prodloužení při přetržení  $\varepsilon$  pro směsi PLA s NČ – pokračování

vzorek PLA	E [MPa]	$\sigma$ [MPa]	$\varepsilon$ [%]
PLA + 0,05 OA	2801 ± 105	70 ± 3	3,5 ± 0,3
PLA + 0,1 OA	3102 ± 453	70 ± 5	2,8 ± 0,5
PLA + 0,3 OA	3070 ± 585	74 ± 4	2,7 ± 0,5
PLA + 0,5 OA	3634 ± 132	74 ± 3	2,3 ± 0,3
PLA + 1 OA	3477 ± 176	71 ± 3	2,2 ± 0,3
PLA + 0,05 Zn OA	2770 ± 162	72 ± 2	3,4 ± 0,3
PLA + 0,1 Zn OA	2691 ± 134	73 ± 3	3,6 ± 0,3
PLA + 0,3 Zn OA	2645 ± 246	73 ± 2	3,5 ± 0,3
PLA + 0,5 Zn OA	2477 ± 132	72 ± 2	3,5 ± 0,3
PLA + 1 Zn OA	2538 ± 245	72 ± 3	3,6 ± 0,2

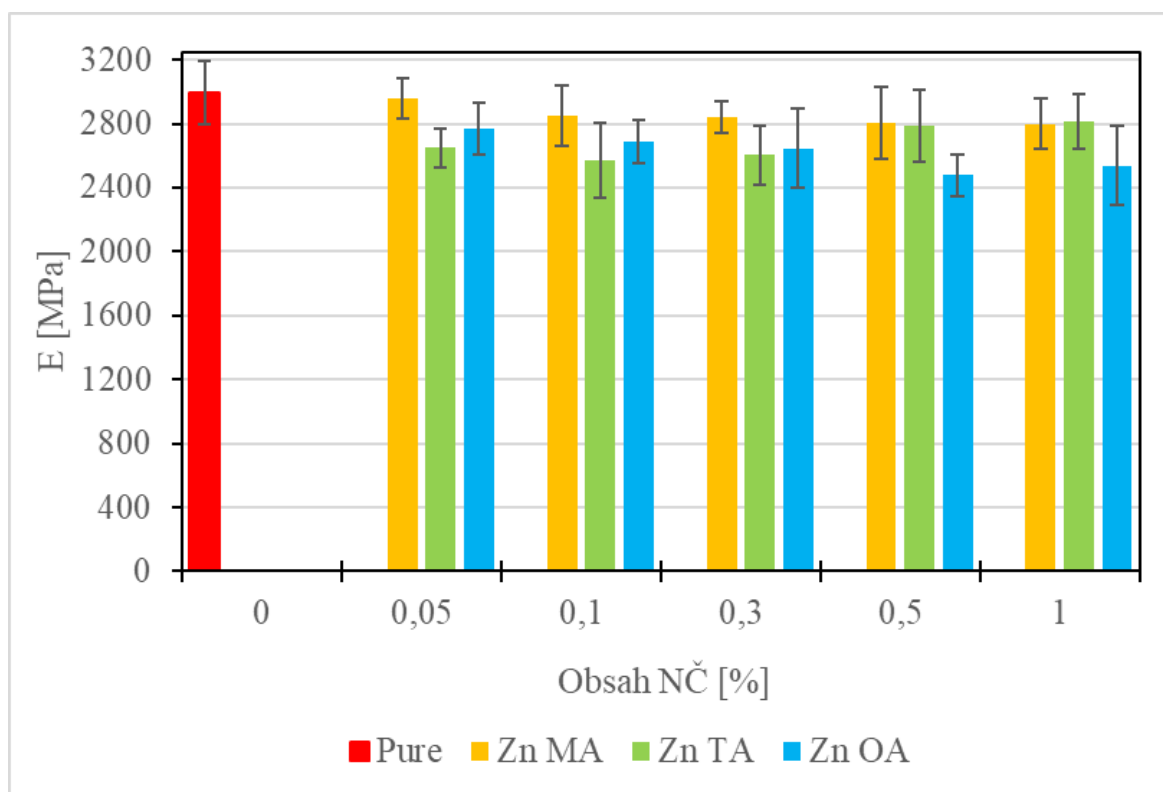
Na obr. 57 lze vidět naměřené tahové křivky, které jsou závislostí napětí v MPa na prodloužení v %, pro směs PLA s 0,05 Zn MA.



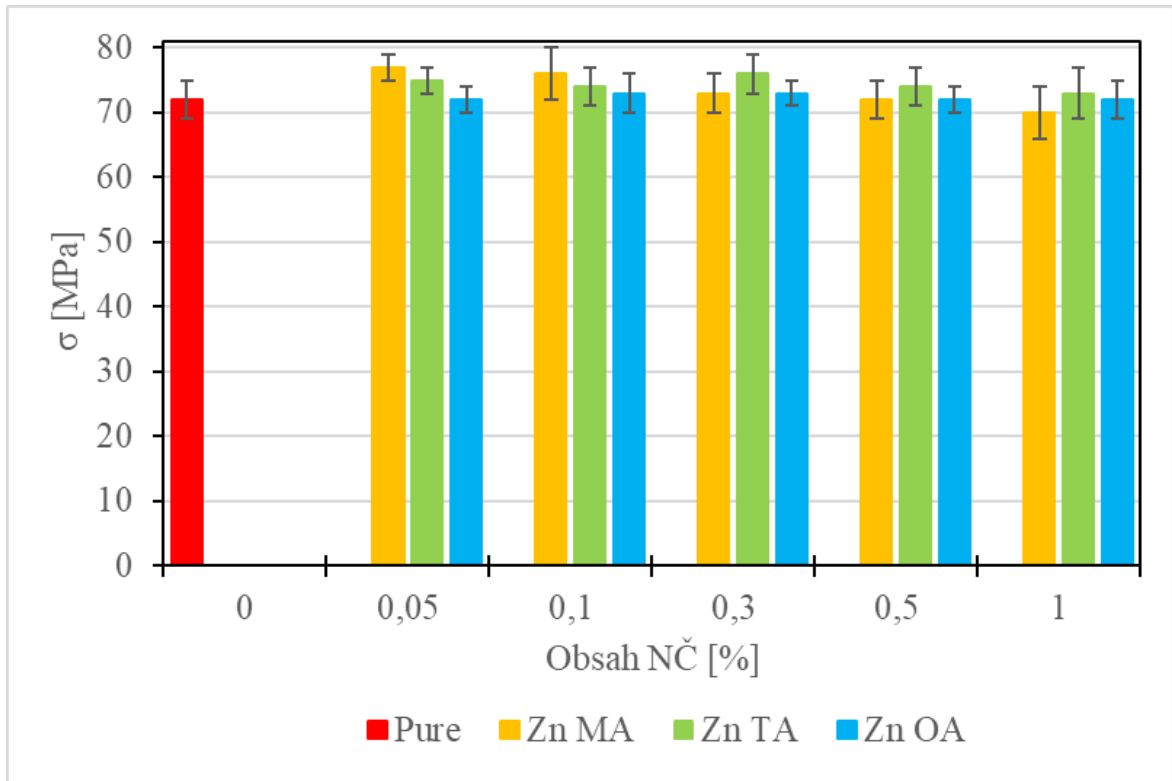
Obr. 57 Ukázkové tahové křivky pro směs PLA 0,05 Zn MA

U všech křivek na obr. 57, nejvýrazněji u zelené křivky, došlo po dosažení meze pevnosti v tahu k poklesu napětí před přetržením zkušebního tělíska. Tato skutečnost by mohla vypovídat o tvorbě krčku, kdy dochází ke zmenšení příčného rozměru vzorku a u vzorku dochází k plastické deformaci. U křehkých polymerů, mezi něž patří například amorfni termoplasty, je hodnota napětí na mezi pevnosti v tahu rovna napětí při přetržení. Lze tedy předpokládat, že testované vzorky by mohly obsahovat určitý podíl krystalické fáze.

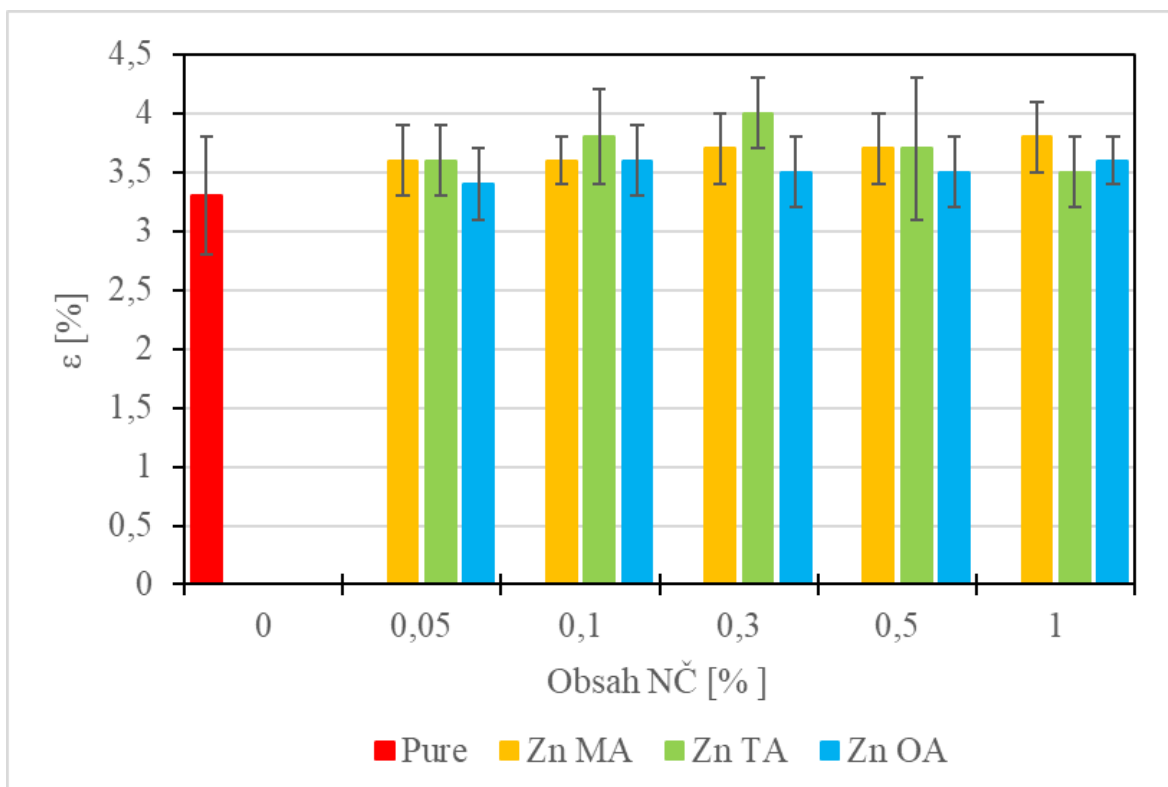
Pro lepší interpretaci a přehlednost výsledků tahové zkoušky byly hodnoty uvedené v tab. 8 výše graficky znázorněny do sloupcových grafů. Vyhodnocení Youngova modulu lze vidět na obr. 58, 61 a 64, meze pevnosti v tahu na obr. 59, 62 a 65 a prodloužení při přetržení na obr. 60, 63 a 66.



Obr. 58 Naměřené hodnoty Youngova modulu pro směsi PLA s různými NČ



Obr. 59 Naměřené hodnoty meze pevnosti v tahu pro směsi PLA s různými NČ



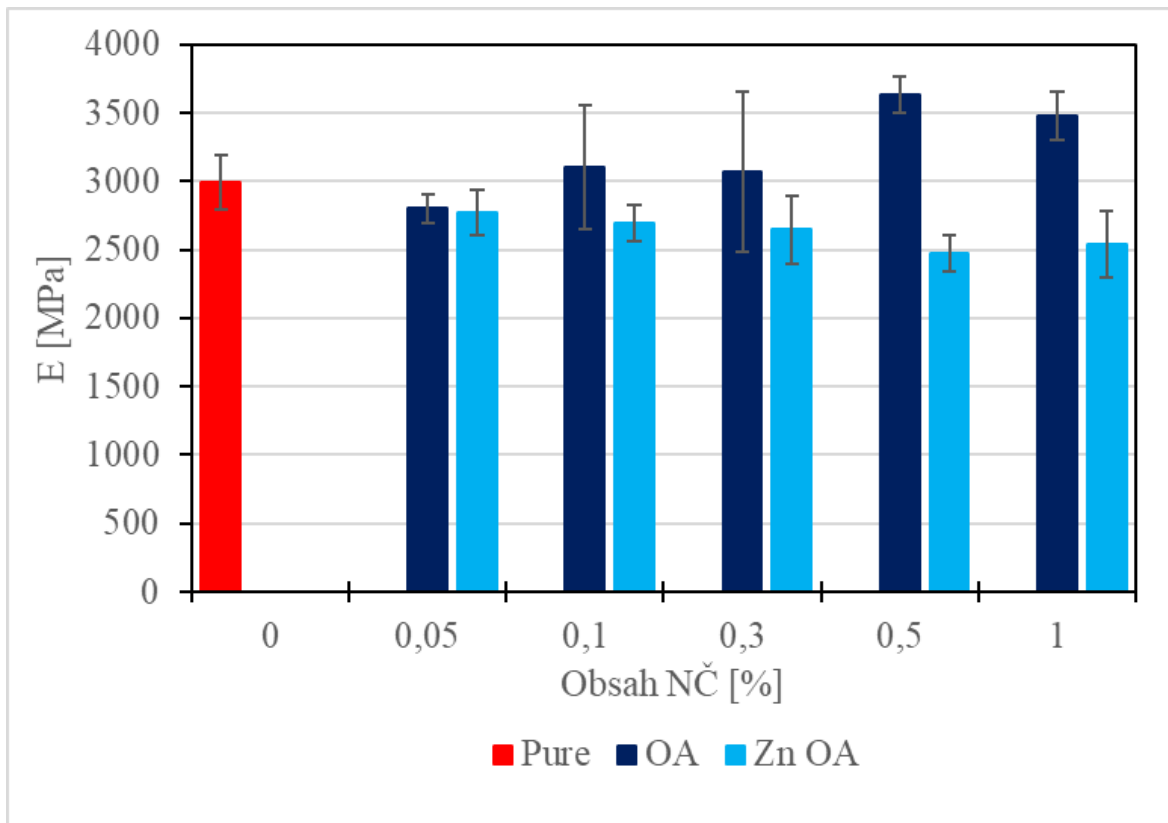
Obr. 60 Naměřené hodnoty prodloužení při přetržení pro směsi PLA s různými NČ



Na obr. 58 lze vidět hodnoty Youngova modulu připravených PLA směsí a čistého PLA. Přídavek jakéhokoliv NČ způsobuje pokles Youngova modulu oproti čistému PLA. U směsí se Zn MA dochází k postupnému mírnému poklesu Youngova modulu se zvyšujícím se přídavkem NČ, celkově došlo k poklesu o 6,5 % oproti čistému PLA. Z tohoto poklesu je možné konstatovat, že se materiál přídavkem Zn MA stává pružnějším, čemuž odpovídá i zvýšení hodnoty prodloužení při přetržení, které lze vidět v obr. 61. Prodloužení při přetržení u směsi PLA 1 Zn MA je o 15,2 % vyšší než u čistého PLA. Mez pevnosti v tahu na obr. 59 je u těchto směsí do přídavku 0,5 Zn MA vyšší nebo stejná jako u čistého PLA, při přídavku 1 Zn MA je pevnost v tahu této směsi o 2,7 % nižší než u čistého PLA. Celkově mez pevnosti vykazuje stejný trend jako Youngův modul, s rostoucím přídavkem Zn MA dochází k jejímu postupnému poklesu. Snížení meze pevnosti v tahu by mohlo být způsobeno špatnou dispergací NČ v matrici, díky čemuž by docházelo v místech s vyšším obsahem NČ ke koncentraci napětí a tím i ke dřívějšímu selhání testovaného vzorku. Také by se mohlo jednat o důsledek špatné kompatibility NČ s matricí.

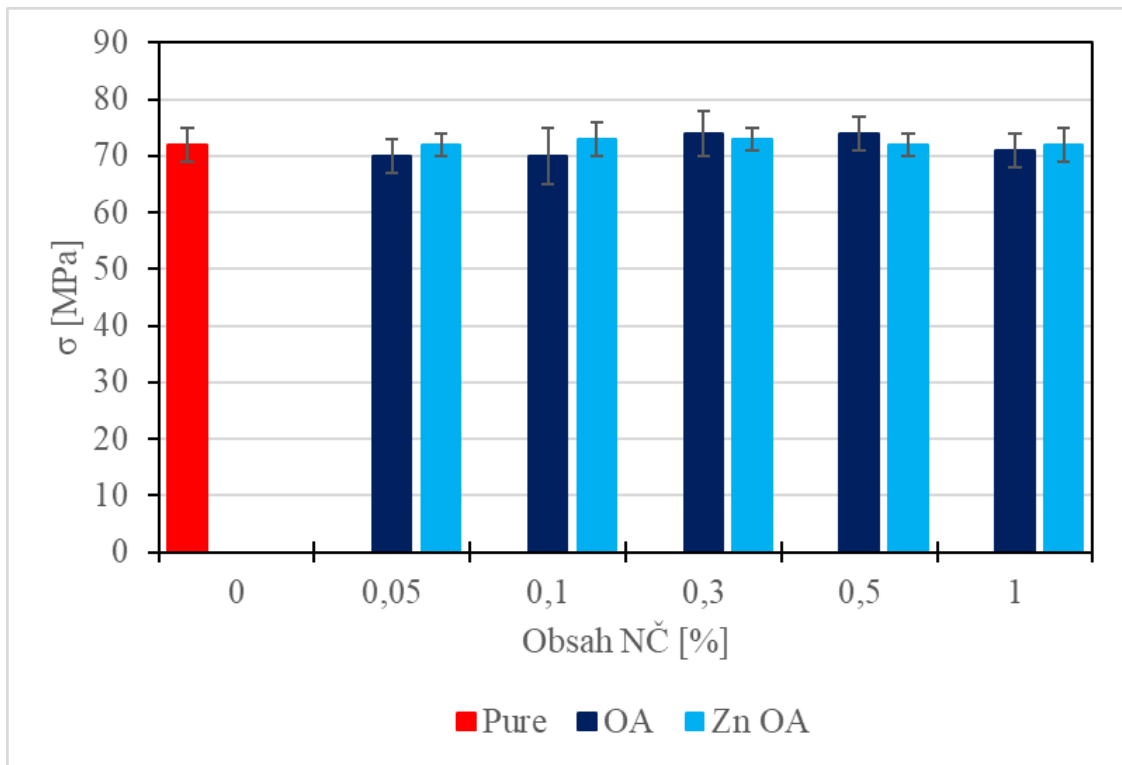
U směsí PLA s Zn TA a Zn OA nejsou pozorovány žádné výrazné trendy jako u Zn MA směsí. Za zmínku stojí směs PLA 0,3 Zn TA, která dosahuje nejvyšší pevnosti v tahu 76 MPa a největšího prodloužení při přetržení 4 %, jedná se o nejpružnější směs. U směsí Zn TA na obr. 60 lze sledovat, že jejich hodnota Youngova modulu je nejnižší ze směsí s různými NČ. U přídavku 0,5 a 1 dl Zn TA dochází k nárůstu hodnoty modulu E. U směsí se Zn OA lze sledovat postupný pokles modulu E se zvyšujícím se přídavkem NČ, u směsi s 1 dl Zn OA je vidět mírný nárůst oproti směsi s 0,5 dl Zn OA. Nejnižší modul E vykazuje směs s 0,5 Zn OA s hodnotou  $2477 \pm 132$  MPa. Hodnoty meze pevnosti v tahu (obr. 59) a prodloužení (obr. 60) u směsí Zn OA se od sebe příliš výrazně neliší a není zde ani pozorována výrazná změna oproti čistému PLA.

Mechanické vlastnosti stanovené tahovou zkouškou pro Zn OA byly porovnány s výsledky směsí s čistou OA. Výsledky je možné vidět na obr. 61–63.



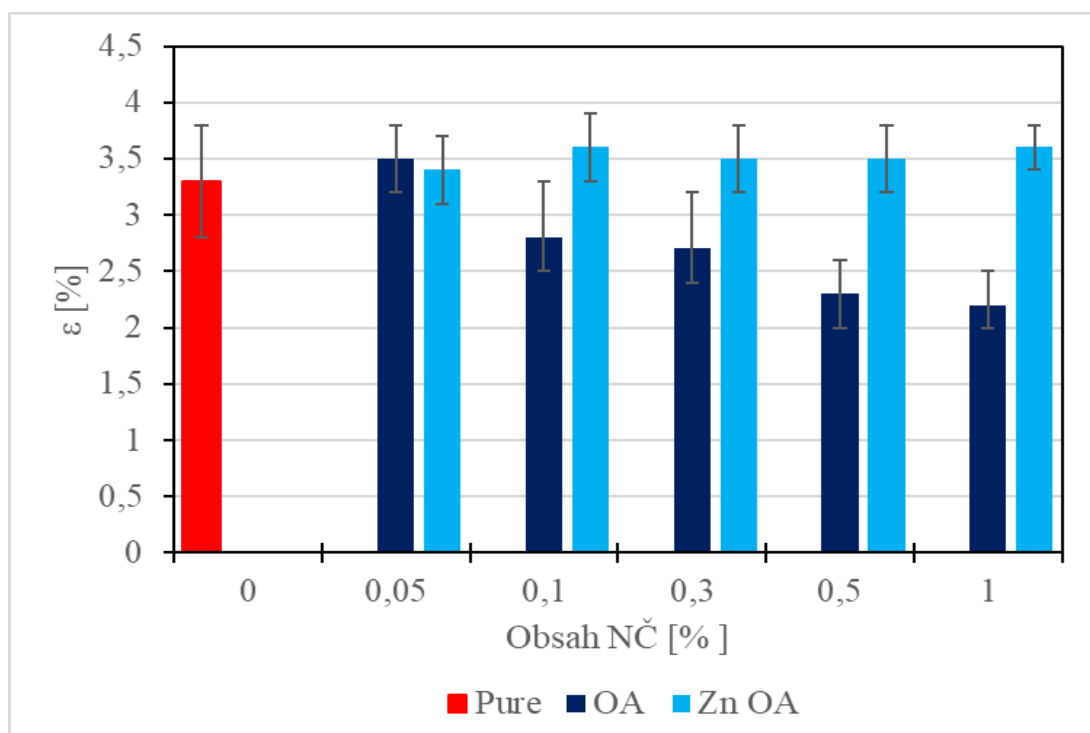
Obr. 61 Srovnání naměřených hodnot Youngova modulu pro směsi PLA s čistým OA a Zn OA

Na obr. 61 lze vidět rozdíly v hodnotách Youngova modulu pro PLA s čistým OA a se Zn OA. Směsi s čistým OA vykazují přesně opačný trend než se Zn OA, do přídavku 0,5 dl hodnota výrazně roste a u této koncentrace nabývá modul maxima ( $3634 \pm 132$  MPa) a pak dochází k mírnému poklesu u přídavku 1 dl OA. Youngův modul směsi 0,5 dl OA je o 46,7 % vyšší než u směsi se Zn OA, což svědčí o tom, že PLA s OA je materiál tužší. Zvýšená tuhost materiálu je velmi pravděpodobně způsobena vyšší krystalinitou vzorku s OA, jelikož takový vzorek obsahuje více tuhých uspořádaných (krystalických) oblastí.



Obr. 62 Srovnání naměřených hodnot meze pevnosti v tahu pro směsi PLA s čistým OA a Zn OA

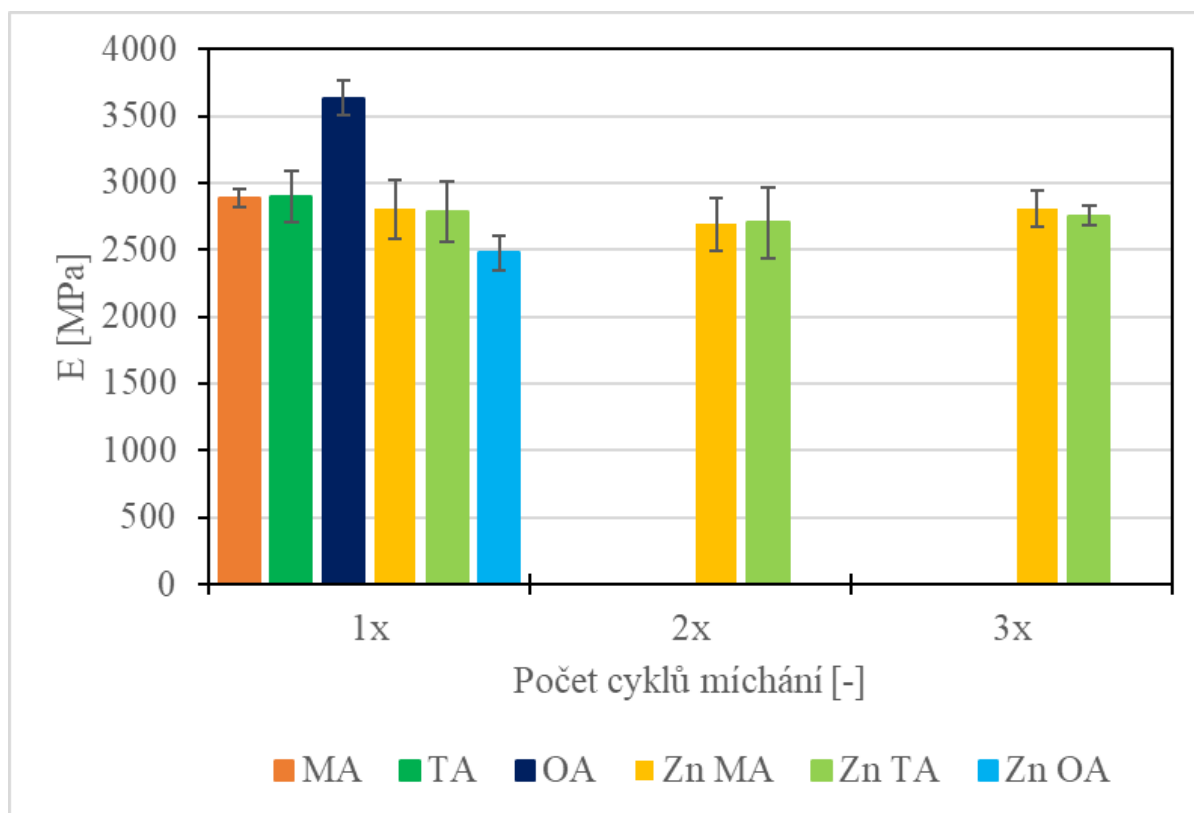
Na obr. 62, který znázorňuje mez pevnosti v tahu, nejsou patrné příliš velké rozdíly mezi směsmi s OA a ZnOA, všechny hodnoty jsou v rozmezí  $72 \pm 2$  MPa.



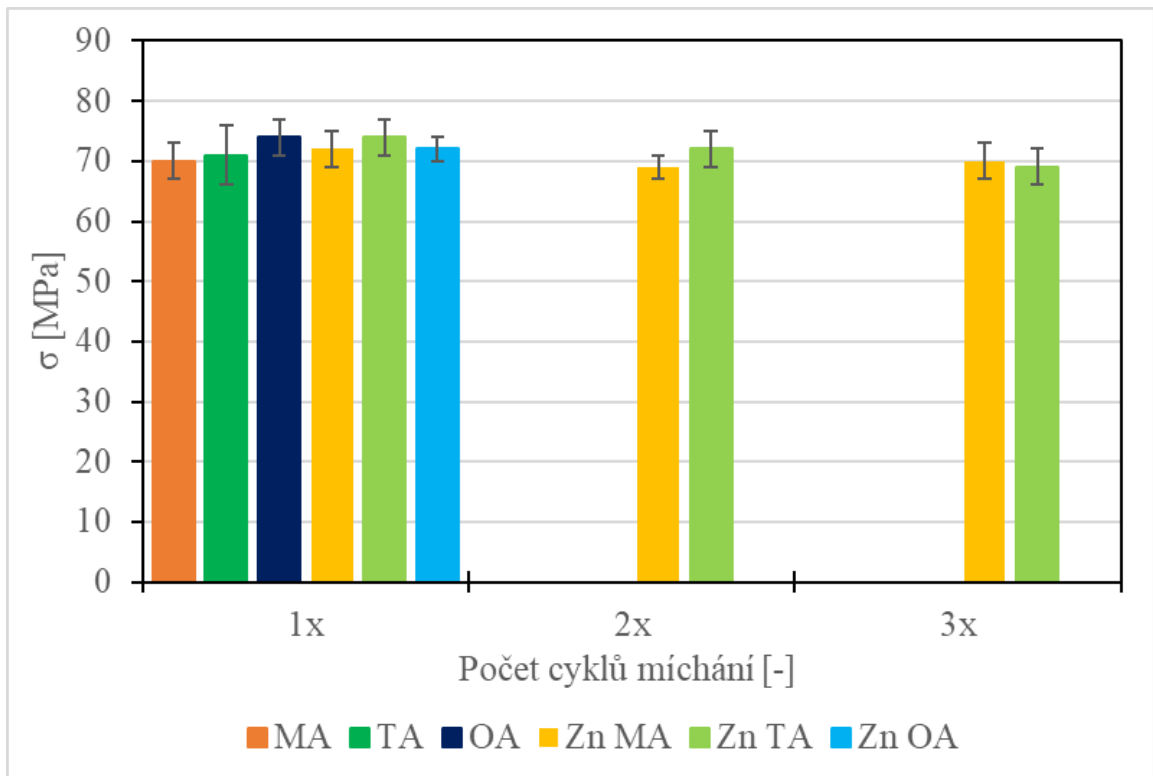
Obr. 63 Srovnání naměřených hodnot prodloužení při přetržení pro směsi PLA s čistým OA a Zn OA

Porovnání hodnot prodloužení při přetržení na obr. 63 koreluje s výslednými hodnotami Youngova modulu znázorněných na obr. 61, jelikož dochází k postupnému poklesu prodloužení se zvyšujícím se přidavkem OA, což odpovídá zvyšujícímu se Youngovu modulu a s ním spojené tuhosti materiálu. Naopak v případě Zn OA materiál dosahuje prodloužení, které je srovnatelné s referenčním vzorkem PLA.

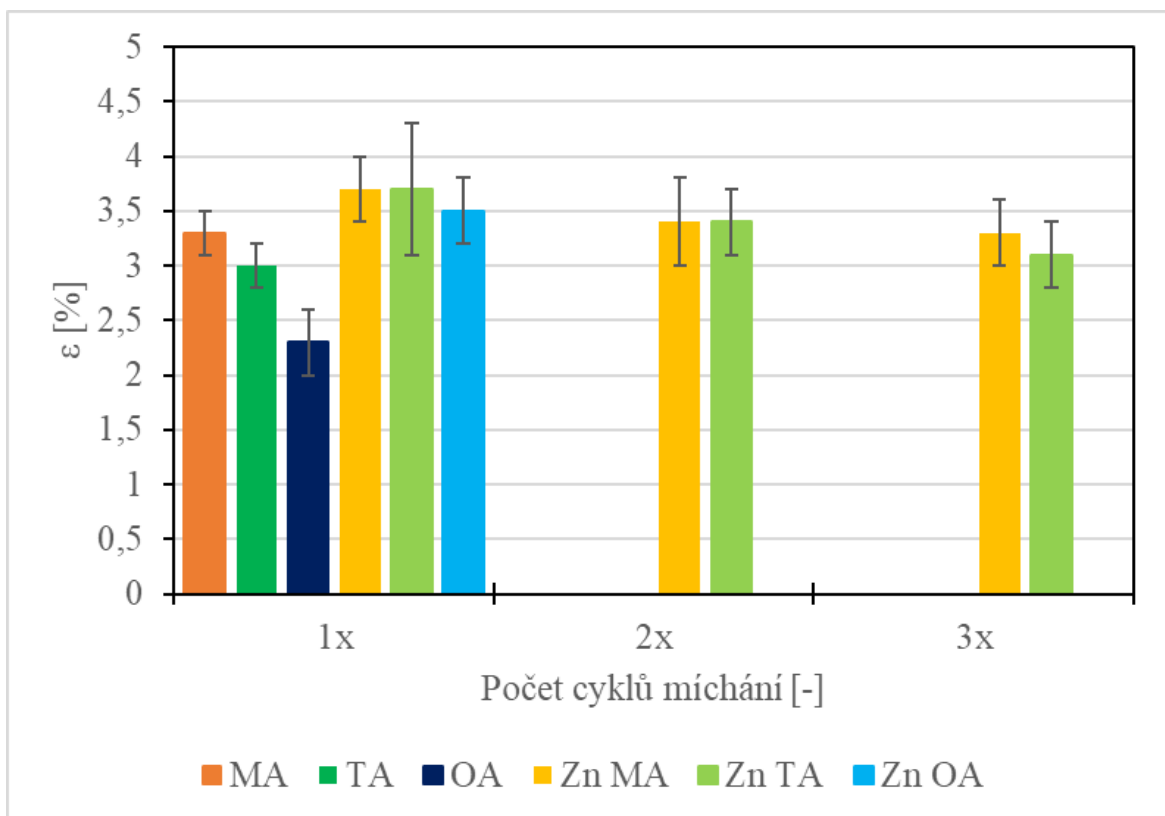
Na obr. 64–66 je vyobrazeno porovnání tahových vlastností směsí s přidavkem 0,5 dl NČ – čistých kyselin a jejich zinečnatých solí, zároveň je zde porovnán vliv počtu cyklů míchání.



Obr. 64 Naměřené hodnoty Youngova modulu pro směsi s 0,5 dl čistých kyselin, zinečnatých solí a vliv počtu cyklů míchání



Obr. 65 Naměřené hodnoty meze pevnosti v tahu pro směsi s 0,5 dl čistých kyselin, zinečnatých solí a vliv počtu cyklů míchání



Obr. 66 Naměřené hodnoty prodloužení při přetržení pro směsi s 0,5 dl čistých kyselin, zinečnatých solí a vliv počtu cyklů míchání

Při porovnání vlivu čistých kyseliny na tahové vlastnosti lze vidět, že modul E (obr. 64) a pevnost v tahu  $\sigma$  (obr. 65) roste v pořadí směsí s MA, TA a nejvyšších hodnot dosahuje OA. Naopak u prodloužení  $\varepsilon$  (obr. 66) je trend přesně opačný, nejvyšší hodnoty dosahuje MA, následuje TA a nejnižší hodnotu má OA.

Při posouzení vlivu počtu cyklů míchání u směsí PLA se ZN MA a Zn TA na výsledné tahové vlastnosti lze konstatovat, že u Youngova modulu (obr. 64) a meze pevnosti v tahu (obr. 65) nejsou pozorovány výrazné změny v hodnotách těchto veličin. Dá se předpokládat, že počet cyklů míchání nemá v případě použití těchto NČ na dané vlastnosti žádný výrazný vliv. Na obr. 66 lze pozorovat, že vícenásobné míchání vede ke snížení prodloužení při přetržení u obou analyzovaných směsí. U směsi Zn MA dochází k poklesu o 10,8 % a u Zn TA dokonce o 16,2 %. Pokles by mohl být způsoben zlepšením dispergace NČ v PLA matrici, která by vedla k mírnému ztužení materiálu.

## ZÁVĚR

Hlavním cílem diplomové práce bylo studium nových potenciálně vhodných nukleačních činidel pro PLA a ověření jejich vlivu na krystalizaci PLA. Jako potenciální nukleační činidla byly na základě literární rešerše zvoleny zinečnaté soli organických kyselin, konkrétně kyseliny jablečné, vinné a orotové. Tyto soli byly úspěšně syntetizovány a v přídávku 0,05; 0,1; 0,3; 0,5 a 1 dl použity ve směsích s PLA. U směsi s přídávkem 0,5 dl NČ bylo provedeno více cyklů míchání směsi s předpokladem lepší dispergace NČ a vliv počtu míchacích cyklů na krystalizaci PLA.

Před použitím připravovaných nukleačních činidel v PLA bylo provedeno ověření jejich úspěšné syntézy pomocí metod FTIR, WAXD a TGA. Výsledky všech zmíněných metod potvrzovaly vznik požadovaných nukleačních činidel, které byly syntetizovány za použití poměrně jednoduchých laboratorních postupů.

Z výsledků DSC měření bylo zjištěno, že zinečnaté soli vybraných organických kyselin mohou u PLA přispět k úplnému potlačení studené krystalizace PLA. Tohoto potlačení bylo dosaženo u směsi PLA s 1 dl Zn OA a také u směsi PLA s 0,5 dl Zn MA, která prošla třemi cykly míchání. Zvyšující se počet cyklů míchání má pozitivní vliv jak na potlačení studené krystalizace, tak i na zvýšení výsledné krystalinity vzorku při procesu chlazení z taveniny. Při srovnání efektivity nukleace Zn OA s čistou OA, jejíž nukleační schopnosti byly zkoumány v rámci jiných studií, bylo zjištěno, že OA je efektivnějším nukleačním činidlem než Zn OA. Při nukleaci pomocí OA dochází k výraznějšímu nárůstu krystalinity, avšak posun teploty krystalizace PLA směrem k vyšším hodnotám je pro obě činidla srovnatelný. Mírný nárůst krystalinity vzorků při použití syntetizovaných nukleačních činidel byl potvrzen i výsledky WAXD analýzy.

V neposlední řadě byl posuzován vliv potenciálních nukleačních činidel na mechanické vlastnosti vzorků, konkrétně na tahové vlastnosti. U žádné z testovaných směsí nebylo zjištěno zásadní zhoršení zkoumaných vlastností oproti čistému PLA. U některých směsí jako PLA s 0,05; 0,3 Zn TA a 0,05; 0,1 Zn MA došlo ke zvýšení meze pevnosti v tahu a prodloužení oproti čistému PLA, což napovídá, že se materiál přídávkem činidla stal pružnějším, čemuž odpovídá i snížení hodnoty Youngova modulu těchto směsí. Vliv opakovaného míchání na mechanické vlastnosti byl u hodnot Youngova modulu a meze pevnosti v tahu zanedbatelný, došlo pouze k mírnému snížení prodloužení při přetržení.

Závěrem lze říci, že připravená nukleační činidla na bázi zinečnatých solí organických kyselin neprokázaly srovnatelný účinek jako kyselina orotová na krystalizaci PLA, avšak k mírným zlepšením došlo. Použitím některých testovaných zinečnatých solí organických kyselin bylo dosaženo potlačení studené krystalizace, a to konkrétně v případě Zn OA a Zn Ma. Vliv zde hraje i počet cyklů míchání. Z tohoto důvodu by v budoucnu stálo za zvážení provést studii nukleačních činidel na bázi zinečnatých solí s použitím jiných organických kyselin.



## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] HAN LYN, F.; ISMAIL-FITRY, M.R.; NORANIZAN, M.A.; TAN, Tai Boon a NUR HANANI, Z.A. Recent advances in extruded polylactic acid-based composites for food packaging: A review. Online. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2024, roč. 266. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.131340>. [cit. 2024-05-08].
- [2] LI, Xiangrui; LIN, Yu; LIU, Mingli; MENG, Lipeng a LI, Chunfeng. A review of research and application of polylactic acid composites. Online. *Journal of Applied Polymer Science*. 2023, roč. 140, č. 7. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/app.53477>. [cit. 2024-05-08].
- [3] MA, Bomou; WANG, Xueli; HE, Yong; DONG, Zhen; ZHANG, Xu et al. Effect of poly(lactic acid) crystallization on its mechanical and heat resistance performances. Online. *Polymer*. 2021, roč. 212. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.123280>. [cit. 2024-05-08].
- [4] JEM, K. Jim a TAN, Bowen. 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. 2024-05-08].
- [5] WANG, Debao; SUN, Zhilan; SUN, Jinyue; LIU, Fang; DU, Lihui et al. Preparation and characterization of polylactic acid nanofiber films loading Perilla essential oil for antibacterial packaging of chilled chicken. Online. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2021, roč. 192, s. 379-388. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.09.190>. [cit. 2024-05-08].
- [6] GAO, Peng; MASATO, Davide; KUNDU, Animesh a COULTER, John P. An investigation on the efficacy of orotic acid as a bio-nucleating agent for poly-lactic acid under quiescent condition and injection molding. Online. *Micromachines*. 2022, roč. 13, č. 12. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/mi13122186>. [cit. 2024-05-08].
- [7] WEI, Zhiyong; SHAO, Shengnan; SUI, Meili; SONG, Ping; HE, Maomao et al. Development of zinc salts of amino acids as a new class of biocompatible nucleating agents for poly(l-lactide). Online. *European Polymer Journal*. 2019, roč. 118, s. 337-346. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.05.064>. [cit. 2024-05-08].
- [8] CHENG, Yi; JIAO, Ziyue; LI, Mingjun; XIA, Mingze; ZHOU, Zhifeng et al. A new class of nucleating agents for poly(L-lactic acid): Environmentally-friendly metal salts with biomass-derived ligands and advanced nucleation ability. Online. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2023, roč. 225, s. 1599-1606. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.11.216>. [cit. 2024-05-08].
- [9] NIAOUNAKIS, Michael. Definitions and Assessment of (Bio)degradation. Online. In: *Biopolymers Reuse, Recycling, and Disposal*. Elsevier, 2013, s. 77-94. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-3145-9.00002-6>. [cit. 2024-04-05].
- [10] NAVRÁTILOVÁ, Jana. *Makromolekulární chemie II*. Přednášky. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Zlín, 2021.

- [11] GEORGE, Ashish; SANJAY, M.R.; SRISUK, Rapeeporn; PARAMESWARANPILLAI, Jyotishkumar a SIENGCHIN, Suchart. A comprehensive review on chemical properties and applications of biopolymers and their composites. Online. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2020, roč. 154, s. 329-338. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.03.120>. [cit. 2024-04-05].
- [12] OMIDI, Y.; DARAVAN, S. Impacts of Biodegradable Polymers: Towards Biomedical Applications. Online. In: SHARMA, Sanjay K. a MUDHOO, Ackmez. *Handbook of Applied Biopolymer Technology – Synthesis, Degradation and Applications*. RSC Publishing, 2011, s. 388-418. ISBN 978-1-62198-141-1. Dostupné z: <https://app.knovel.com/web/view/khtml/show.v/rcid:kpHABTSDAC/cid:kt00A9ZKP1/>. [cit. 2024-04-05].
- [13] VAN DE VELDE, K a KIEKENS, P. Biopolymers: overview of several properties and consequences on their applications. Online. *Polymer Testing*. 2002, roč. 21, č. 4, s. 433-442. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(01\)00107-6](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(01)00107-6). [cit. 2024-04-07].
- [14] TAIB, Nur-Azzah Afifah Binti; RAHMAN, Md Rezaur; HUDA, Durul; KUOK, Kuok King; HAMDAN, Sinin et al. A review on poly lactic acid (PLA) as a biodegradable polymer. Online. *Polymer Bulletin*. 2023, roč. 80, č. 2, s. 1179-1213. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s00289-022-04160-y>. [cit. 2024-04-07].
- [15] EBRAHIMI, Farnoosh a RAMEZANI DANA, Hossein. Poly lactic acid (PLA) polymers: from properties to biomedical applications. Online. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*. 2022, roč. 71, č. 15, s. 1117-1130. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/00914037.2021.1944140>. [cit. 2024-04-07].
- [16] SAEIDLOU, Sajjad; HUNEAULT, Michel A.; LI, Hongbo a PARK, Chul B. Poly(lactic acid) crystallization. Online. *Progress in Polymer Science*. 2012, roč. 37, č. 12, s. 1657-1677. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.07.005>. [cit. 2024-04-07].
- [17] NASER, Ahmed Z.; DEIAB, I. a DARRAS, Basil M. Poly(lactic acid) (PLA) and polyhydroxyalkanoates (PHAs), green alternatives to petroleum-based plastics: a review. Online. *RSC Advances*. 2021, roč. 11, č. 28, s. 17151-17196. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/D1RA02390J>. [cit. 2024-04-07].
- [18] DE FRANÇA, Juliene Oliveira Campos; DA SILVA VALADARES, Deborah; PAIVA, Mateus Freitas; DIAS, Sílvia Cláudia Loureiro a DIAS, José Alves. Polymers Based on PLA from Synthesis Using D,L-Lactic Acid (or Racemic Lactide) and Some Biomedical Applications: A Short Review. Online. *Polymers*. 2022, roč. 14, č. 12. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/polym14122317>. [cit. 2024-04-07].
- [19] SIN, Lee Tin; TUEEN, Bee Soo. *Poly(lactic Acid): A practical Guide for the Processing, Manufacturing, and Applications of PLA*. 2<sup>nd</sup> Edition. Elsevier, 2019. ISBN: 978-0-12-814472-5.
- [20] XIAO, Lin; WANG, Bo; YANG, Guang a GAUTHIER, Mario. Poly(Lactic Acid)-Based Biomaterials: Synthesis, Modification and Applications. Online. In: GHISTA, Dhanjoo N. (ed.). *Biomedical Science, Engineering and Technology*. InTech, 2012. Dostupné z: <https://doi.org/10.5772/23927>. [cit. 2024-04-11].

- [21] FARAH, Shady; ANDERSON, Daniel G. a LANGER, Robert. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review. Online. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2016, roč. 107, s. 367-392. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.06.012>. [cit. 2024-04-11].
- [22] ZHAO, Xipo; YU, Jiajie; LIANG, Xinyu; HUANG, Zepeng; LI, Juncheng et al. Crystallization behaviors regulations and mechanical performances enhancement approaches of polylactic acid (PLA) biodegradable materials modified by organic nucleating agents. Online. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2023, roč. 233. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123581>. [cit. 2024-04-11].
- [23] ZHANG, Jianming; DUAN, Yongxin; SATO, Harumi; TSUJI, Hideto; NODA, Isao et al. Crystal Modifications and Thermal Behavior of Poly(l-lactic acid) Revealed by Infrared Spectroscopy. Online. *Macromolecules*. 2005, roč. 38, č. 19, s. 8012-8021. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ma051232r>. [cit. 2024-04-11].
- [24] KAWAI, Takahiko; RAHMAN, Nelly; MATSUBA, Go; NISHIDA, Koji; KANAYA, Toshiji et al. Crystallization and Melting Behavior of Poly(l-lactic Acid). Online. *Macromolecules*. 2007, roč. 40, č. 26, s. 9463-9469. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ma070082c>. [cit. 2024-04-11].
- [25] SIN, Lee Tin; RAHMAT, Abdul Razak a RAHMAN, Wan Aizan Wan Abdul. Applications of Poly(lactic Acid). Online. In: *Poly(lactic Acid)*. Elsevier, 2013, s. 301-327. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-4459-0.00008-1>. [cit. 2024-04-15].
- [26] HAMAD, Kotiba; KASEEM, Mosab; AYYOOB, Muhammad; JOO, Jinho a DERI, Fawaz. Polylactic acid blends: The future of green, light and tough. Online. *Progress in Polymer Science*. 2018, roč. 85, s. 83-127. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.07.001>. [cit. 2024-04-15].
- [27] BALASUBRAMANIAN, Vignesh Kumar; MUTHURAMALINGAM, Jothi Basu; CHEN, Yen-Po a CHOU, Jui-Yu. Recent trends in lactic acid-producing microorganisms through microbial fermentation for the synthesis of polylactic acid. Online. *Archives of Microbiology*. 2023, roč. 206, č. 1. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s00203-023-03745-z>. [cit. 2024-04-15].
- [28] ZAABA, Nor Fasihah a JAAFAR, Mariatti. A review on degradation mechanisms of polylactic acid: Hydrolytic, photodegradative, microbial, and enzymatic degradation. Online. *Polymer Engineering & Science*. 2020, roč. 60, č. 9, s. 2061-2075. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/pen.25511>. [cit. 2024-04-15].
- [29] RANAKOTI, Lalit; GANGIL, Brijesh; MISHRA, Sandip Kumar; SINGH, Tej; SHARMA, Shubham 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. 2024-04-18].
- [30] SHI, Xuetao; ZHANG, Guangcheng; PHUONG, Thanh a LAZZERI, Andrea. Synergistic Effects of Nucleating Agents and Plasticizers on the Crystallization Behavior of Poly(lactic acid). Online. *Molecules*. 2015, roč. 20, č. 1, s. 1579-1593. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/molecules20011579>. [cit. 2024-04-21].
- [31] LI, Hongbo a HUNEAULT, Michel A. Effect of nucleation and plasticization on the crystallization of poly(lactic acid). Online. *Polymer*. 2007, roč. 48, č. 23, s. 6855-6866. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.09.020>. [cit. 2024-05-21].

- [32] PAPAGEORGIOU, G.Z.; ACHILIAS, D.S.; NANAKI, S.; BESLIKAS, T. a BIKIARIS, D. PLA nanocomposites: Effect of filler type on non-isothermal crystallization. Online. *Thermochimica Acta*. 2010, roč. 511, č. 1-2, s. 129-139. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2010.08.004>. [cit. 2024-04-21].
- [33] LI, Jia; WANG, Yuankun; WANG, Zhifeng a WU, Defeng. Insight into melting point depression of polylactide nanocomposites with acetylated chitin nanocrystals. Online. *Carbohydrate Polymers*. 2021, roč. 273. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118594>. [cit. 2024-04-25].
- [34] ZOU, Guo-Xiang; JIAO, Qing-Wei; ZHANG, Xin; ZHAO, Cai-Xia a LI, Jin-Chun. Crystallization behavior and morphology of poly(lactic acid) with a novel nucleating agent. Online. *Journal of Applied Polymer Science*. 2015, roč. 132, č. 5. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/app.41367>. [cit. 2024-04-25].
- [35] [Struktura kyseliny L-jablečné]. Online. In: PubChem. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/222656#section=2D-Structure>. [cit. 2024-04-25].
- [36] [Struktura kyseliny D,L-vinné]. Online. In: PubChem. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/875#section=2D-Structure>. [cit. 2024-04-25].
- [37] [Struktura kyseliny orotové]. Online. In: PubChem. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/967#section=2D-Structure>. [cit. 2024-04-25].
- [38] *Preparation method for zinc tartrate and application thereof in stabilizer* (CN). Huizhou Aimsea Newway Tech Co. Ltd. Přihl.: 6.12.2019. Uděl.: 22.4.2021. WO2021072942 (A1). Dostupné z: <https://patents.google.com/patent/WO2021072942A1/en>. [cit. 2024-04-25].
- [39] SEGUEL, Gloria V.; RIVAS, Bernabé L. a PAREDES, César. Synthesis and characterization of Zn(II) complex with the acetate and orotic acid mk ligands. Online. *Journal of the Chilean Chemical Society*. 2010, roč. 55, č. 1. Dostupné z: <https://doi.org/10.4067/S0717-97072010000100003>. [cit. 2024-04-25].
- [40] TOTALENERGIES CORBION. *Product Data Sheet Luminy® L175*. Online. 2022. Dostupné z: <https://www.totalenergies-corbion.com/media/dtnoqxkb/pds-luminy-1175-20220722.pdf>. [cit. 2024-04-25].
- [41] HABARTOVÁ, Lucie. *Vliv kyseliny orotové na vlastnosti PLA*. Diplomová práce. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, 2022.
- [42] MORAES, Luciene Gonçalves Palmeira; ROCHA, Renata Sanches Ferreira; MENEGAZZO, Lívia Maluf; ARAÚJO, Eudes Borges de; YUKIMITO, Keizo et al. Infrared spectroscopy: a tool for determination of the degree of conversion in dental composites. Online. *Journal of Applied Oral Science*. 2008, roč. 16, č. 2, s. 145-149. Dostupné z: <https://doi.org/10.1590/S1678-77572008000200012>. [cit. 2024-04-30].
- [43] BACSIK, Zoltán; MINK, János a KERESZTURY, Gábor. FTIR Spectroscopy of the Atmosphere. I. Principles and Methods. Online. *Applied Spectroscopy Reviews*. 2004, roč. 39, č. 3, s. 295-363. Dostupné z: <https://doi.org/10.1081/ASR-200030192>. [cit. 2024-04-30].

- [44] GILL, Pooria; MOGHADAM, Tahereh Tohidi a RANJBAR, Bijan. Differential Scanning Calorimetry Techniques: Applications in Biology and Nanoscience. Online. *Journal of Biomolecular Techniques*. 2010, roč. 21, č. 4, s. 167-193. Dostupné z: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2977967/>. [cit. 2024-04-30].
- [45] BUNACIU, Andrei A.; UDRIȘTIOIU, Elena gabriela a ABOUL-ENEIN, Hassan Y. X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. Online. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 2014, roč. 45, č. 4, s. 289-299. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616>. [cit. 2024-04-30].
- [46] WU, Han a STACEY, Duncan. Small-and Wide-Angle X-Ray Scattering (SAXS/WAXS) with Temperature-Controlled Stages Makes Phase Identification Faster than Ever. Online. *Microscopy Today*. 2021, roč. 29, č. 6, s. 30-36. Dostupné z: <https://doi.org/10.1017/S1551929521001358>. [cit. 2024-05-10].
- [47] PRIME, R. Bruce; BAIR, Harvey E.; VYAZOVKIN, Sergey; GALLAGHER, Patrik K.; RIGA, Alan et al. Thermogravimetric analysis (TGA). Online. In: *Thermal analysis of polymers: Fundamentals and applications*. Wiley, 2009, s. 241-314. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9780470423837.ch3>. [cit. 2024-04-30].
- [48] CHEN, Xiaodong; ZHENG, Bin a LIU, Hong. Optical and digital microscopic imaging techniques and applications in pathology. Online. *Analytical Cellular Pathology*. 2011, roč. 34, s. 5-18. Dostupné z: <https://doi.org/10.3233/ACP-2011-0006>. [cit. 2024-04-30].
- [49] WU, Han; WEST, Anthony R.; VICKERS, Martin; APPERLEY, David C. a JONES, Alan G. Synthesis, crystallization and characterization of diastereomeric salts formed by ephedrine and malic acid in water. Online. *Chemical Engineering Science*. 2012, roč. 77, s. 47-56. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.12.007>. [cit. 2024-04-30].
- [50] SODANAPALLI, Riyaz; NAIR, Rahul a BACHALA, Thanuja. Preparation and pharmaceutical characterization of supra molecular complex of isoniazid with L(+) tartaric acid. Online. *Journal of biomedical sciences and research*. 2011, roč. 3, č. 2, s. 397-402. Dostupné z: <https://www.researchgate.net/publication/284177465>. [cit. 2024-04-30].
- [51] PATIL, Anil K.; JAGTAP, Uday S. a TALELE, Harish R. Growth and characterization of zinc zartrate crystals in agar-agar gel. Online. *International Journal of Basic and Applied Sciences*. 2022, roč. 11, č. 4, s. 86-90. Dostupné z: <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.33847.19362>. [cit. 2024-04-30].
- [52] YE, Feng; YE, Qiufeng; ZHAN, Haihua; GE, Yeqian; MA, Xiaotao et al. Synthesis and study of zinc orotate and its synergistic effect with commercial stabilizers for stabilizing poly(vinyl chloride). Online. *Polymers*. 2019, roč. 11, č. 2. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/polym11020194>. [cit. 2024-05-01].
- [53] JANDL, Christian; STEINFELD, Gunther; LI, Keyao; PANG, Pokka Ka Chuen; CHOI, Chun Lung et al. Absolute structure determination of chiral zinc tartrate mofs by 3D electron diffraction. Online. *Symmetry*. 2023, roč. 15, č. 5. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/sym15050983>. [cit. 2024-05-01].

- [54] MARQUES, Caroline; SOTILES, Anne Raquel; FARIAS, Fabiane Oliveira; OLIVEIRA, Grazielle; MITTERER-DALTOÉ, Marina Leite et al. Full physicochemical characterization of malic acid: Emphasis in the potential as food ingredient and application in pectin gels. Online. *Arabian Journal of Chemistry*. 2020, roč. 13, č. 12, s. 9118-9129. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.10.036>. [cit. 2024-05-01].
- [55] TELEGDI, Judit; TRIF, László; MIHÁLY, Judith; NAGY, Edit a NYIKOS, Lajos. Controlled synthesis and characterization of biodegradable, stereomer copolycondensates of L-malic acid. Online. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2015, roč. 121, č. 2, s. 663-673. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10973-015-4624-y>. [cit. 2024-05-05].
- [56] HORZUM, Nesrin; HILAL, Mohamed Elhousseini a ISIK, Tuğba. Enhanced bactericidal and photocatalytic activities of ZnO nanostructures by changing the cooling route. Online. *New Journal of Chemistry*. 2018, roč. 42, č. 14, s. 11831-11838. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/C8NJ01849A>. [cit. 2024-05-05].
- [57] DE CÁSSIA ZAGHI COMPRI, Jéssica; ANDRES FELLI, Veni Maria; LOURENÇO, Felipe Rebello; TAKATSUKA, Takayuki; FOTAKI, Nikoletta et al. Highly Water-Soluble Orotic Acid Nanocrystals Produced by High-Energy Milling. Online. *Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2019, roč. 108, č. 5, s. 1848-1856. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.xphs.2018.12.015>. [cit. 2024-05-05].
- [58] CHIENG, Buong; IBRAHIM, Nor; YUNUS, Wan a HUSSEIN, Mohd. Poly(lactic acid)/Poly(ethylene glycol) Polymer Nanocomposites: Effects of Graphene Nanoplatelets. Online. *Polymers*. 2014, roč. 6, č. 1, s. 93-104. ISSN 2073-4360. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/polym6010093>. [cit. 2024-05-05].
- [59] TARANI, Evangelia; PUŠNIK ČREŠNAR, Klementina; ZEMPLIČ, Lidija Fras; CHRISAFIS, Konstantinos; PAPAGEORGIU, George Z. et al. Cold crystallization kinetics and thermal degradation of pla composites with metal oxide nanofillers. Online. *Applied Sciences*. 2021, roč. 11, č. 7. ISSN 2076-3417. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/app11073004>. [cit. 2024-05-10].
- [60] YU, Fengmei; LIU, Tao; ZHAO, Xiuli; YU, Xuejiang; LU, Ai et al. Effects of talc on the mechanical and thermal properties of polylactide. Online. *Journal of Applied Polymer Science*. 2012, roč. 125, č. S2. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/app.36260>. [cit. 2024-05-05].

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

PLA	kyselina polyléčná
PLLA	kyselina poly-L-mléčná
PDLA	kyselina poly-D-mléčná
PDLLA	kyselina poly-D,L-mléčná
NČ	nukleační činidlo
MA	kyselina jablečná
TA	kyselina vínová
OA	kyselina orotová
Zn MA	zinečnatá sůl kyseliny jablečné
Zn TA	zinečnatá sůl kyseliny vinné
Zn OA	zinečnatá sůl kyseliny orotové
PET	polyethyltereftalát
PVC	polyvinylchlorid
PE	polyethylen
PS	polystyren
PP	polypropylen
PHA	polyhydroxyalkanoát
PHB	polyhydroxybutyrát
PEG	polyethylenglykol

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

Obr. 1 Trojúhelník vlastností biopolymerů ovlivňujících výkon a funkcionalitu materiálu [11].....	13
Obr. 2 Optické izomery kyseliny mléčné a laktidů [17].....	17
Obr. 3 Různé reakční postupy syntézy PLA z LA [19].....	18
Obr. 4 Základní kroky přípravy LA fermentací sacharidů [18].....	20
Obr. 5 Oblasti aplikace PLA [27] .....	27
Obr. 6 Chemická struktura kyseliny L-jablečné [35] .....	34
Obr. 7 Chemická struktura kyseliny vinné [36].....	34
Obr. 8 Chemická struktura kyseliny orotové [37] .....	35
Obr. 9 Aparatura pro syntézu nukleačních činidel .....	36
Obr. 10 Dvoušnekový vytlačovací stroj .....	40
Obr. 11 Ruční lis.....	41
Obr. 12 Hydraulický chladicí lis.....	41
Obr. 13 Teplotní průběh DSC měření.....	43
Obr. 14 Destička PLA s příslušným nožem pro vyseknutí tělíska typu 5A .....	44
Obr. 15 FTIR spektrum čisté kyseliny jablečné a její zinečnaté soli.....	46
Obr. 16 FTIR spektrum čisté kyseliny vinné a její zinečnaté soli .....	47
Obr. 17 FTIR spektrum čisté kyseliny orotové a její zinečnaté soli.....	48
Obr. 18 Rentgenogram čisté MA a její zinečnaté soli .....	49
Obr. 19 Rentgenogram čisté TA a její zinečnaté soli .....	50
Obr. 20 Rentgenogram čisté OA a její zinečnaté soli.....	51
Obr. 21 TGA křivky – závislost hmotnosti vzorku v % (TG) a 1. derivace křivky TG (DTG) v %/min na teplotě pro MA, Zn MA .....	52
Obr. 22 TGA křivky – závislost hmotnosti vzorku v % (TG) a 1. derivace křivky TG (DTG) v %/min na teplotě pro TA, Zn TA.....	53
Obr. 23 TGA křivky – závislost hmotnosti vzorku v % (TG) a 1. derivace křivky TG (DTG) v %/min na teplotě pro OA, Zn OA.....	54
Obr. 24 Krystaly a) kyseliny jablečné, b) zinečnaté soli kyseliny jablečné (40x zvětšeno) 55	
Obr. 25 Krystaly a) kyseliny vinné, b) zinečnaté soli kyseliny vinné (40x zvětšeno).....	55
Obr. 26 Krystaly a) kyseliny orotové, b) zinečnaté soli kyseliny orotové (40x zvětšeno) ..	56
Obr. 27 Krystaly Zn OA 100x zvětšeno .....	56
Obr. 28 FTIR spektra směsí PLA s 0,05–1 dl Zn MA, čistého PLA a směsi PLA s 0,5 dl MA .....	57
Obr. 29 FTIR spektra směsí PLA s 0,05–1 dl Zn TA, čistého PLA a směsi PLA s 0,5 dl TA .....	57



Obr. 30 FTIR spektra směsí PLA s 0,05–1 dl Zn OA, čistého PLA a směsi PLA s 0,05 dl OA .....	58
Obr. 31 DSC křivky 2. ohřevu pro směsi PLA s 0,05–1 dl Zn MA, čistého PLA a směsi PLA s 0,5 dl MA .....	61
Obr. 32 DSC křivky 2. ohřevu – detailní znázornění $T_{cc}$ pro směsi PLA s 0,05–1 dl Zn MA, čistého PLA a směsi PLA s 0,5 dl MA .....	62
Obr. 33 DSC křivky 2. ohřevu – detailní znázornění $T_m$ pro směsi PLA s 0,05–1 dl Zn MA, čistého PLA a směsi PLA s 0,5 dl MA .....	63
Obr. 34 DSC křivky 1. chlazení pro směsi PLA s 0,05–1 dl Zn MA, čistého PLA a směsi PLA s 0,5 dl MA .....	64
Obr. 35 DSC křivky 2. ohřevu směsí PLA s 0,5 dl Zn MA pro 1, 2 a 3 cykly míchání.....	65
Obr. 36 DSC křivky 2. ohřevu – znázornění $T_{cc}$ pro směsi PLA s 0,5 dl Zn MA pro 1, 2 a 3 cykly míchání.....	65
Obr. 37 DSC křivky 1. chlazení pro směsi PLA s 0,5 dl Zn MA pro 1, 2 a 3 cykly míchání .....	66
Obr. 38 DSC křivky 1. chlazení – znázornění $T_c$ pro směsi PLA s 0,5 dl Zn MA pro 1, 2 a 3 cykly míchání.....	67
Obr. 39 DSC křivky 2. ohřevu pro směsi PLA s 0,05–1 dl Zn TA, čistého PLA a směsi PLA s 0,5 dl TA .....	68
Obr. 40 DSC křivky 2. ohřevu – detailní znázornění $T_{cc}$ pro směsi PLA s 0,05–1 dl Zn TA, čistého PLA a směsi PLA s 0,5 dl TA .....	69
Obr. 41 DSC křivky 2. ohřevu – detailní znázornění $T_m$ pro směsi PLA s 0,05–1 dl Zn TA, čistého PLA a směsi PLA s 0,5 dl TA .....	70
Obr. 42 DSC křivky 1. chlazení pro směsi PLA s 0,05–1 dl Zn TA, čistého PLA a směsi PLA s 0,5 dl TA .....	71
Obr. 43 DSC křivky 2. ohřevu směsí PLA s 0,5 dl Zn TA pro 1, 2 a 3 cykly míchání .....	72
Obr. 44 DSC křivky 2. ohřevu – znázornění $T_{cc}$ pro směsi PLA s 0,5 dl Zn TA pro 1, 2 a 3 cykly míchání.....	72
Obr. 45 DSC křivky 1. chlazení pro směsi PLA s 0,5 dl Zn TA pro 1, 2 a 3 cykly míchání .....	73
Obr. 46 DSC křivky 1. chlazení – znázornění $T_c$ pro směsi PLA s 0,5 dl Zn TA pro 1, 2 a 3 cykly míchání.....	74
Obr. 47 DSC křivky 2. ohřevu pro směsi PLA s 0,05–1 dl Zn OA, čistého PLA a směsi PLA s 0,05 dl OA .....	75
Obr. 48 DSC křivky 2. ohřevu – porovnání hodnot $T_{cc}$ pro směsi PLA s 0,05–1 dl Zn OA a PLA s 0,05–1 dl OA .....	76
Obr. 49 DSC křivky 2. ohřevu – porovnání hodnot $T_m$ pro směsi PLA s 0,05–1 dl Zn OA a PLA s 0,05–1 dl OA .....	77
Obr. 50 DSC křivky 1. chlazení pro směsi PLA s 0,05–1 dl Zn OA, čistého PLA a směsi PLA s 0,05 dl OA .....	78

Obr. 51 DSC křivky 1. chlazení – porovnání hodnot $T_c$ pro směsi PLA s 0,05–1 dl Zn OA a PLA s 0,05–1 dl OA .....	79
Obr. 52 Rentgenogram čistého PLA a použitých nukleačních činidel Zn MA, Zn TA, Zn OA .....	81
Obr. 53 Rentgenogramy směsí PLA s 0,05–1 dl Zn MA, čistého PLA a směsi PLA s 0,5 dl MA .....	83
Obr. 54 Rentgenogramy směsí PLA s 0,05–1 dl Zn TA, čistého PLA a směsi PLA s 0,5 dl TA .....	83
Obr. 55 Rentgenogramy směsí PLA s 0,05–1 dl Zn OA a čistého PLA .....	84
Obr. 56 Rentgenogramy směsí PLA s 0,05–1 dl OA a čistého PLA .....	84
Obr. 57 Ukázkové tahové křivky pro směs PLA 0,05 Zn MA .....	86
Obr. 58 Naměřené hodnoty Youngova modulu pro směsi PLA s různými NČ .....	87
Obr. 59 Naměřené hodnoty meze pevnosti v tahu pro směsi PLA s různými NČ .....	88
Obr. 60 Naměřené hodnoty prodloužení při přetržení pro směsi PLA s různými NČ .....	88
Obr. 61 Srovnání naměřených hodnot Youngova modulu pro směsi PLA s čistým OA a Zn OA .....	90
Obr. 62 Srovnání naměřených hodnot meze pevnosti v tahu pro směsi PLA s čistým OA a Zn OA .....	91
Obr. 63 Srovnání naměřených hodnot prodloužení při přetržení pro směsi PLA s čistým OA a Zn OA .....	91
Obr. 64 Naměřené hodnoty Youngova modulu pro směsi s 0,5 dl čistých kyselin, zinečnatých solí a vliv počtu cyklů míchání .....	92
Obr. 65 Naměřené hodnoty meze pevnosti v tahu pro směsi s 0,5 dl čistých kyselin, zinečnatých solí a vliv počtu cyklů míchání .....	93
Obr. 66 Naměřené hodnoty prodloužení při přetržení pro směsi s 0,5 dl čistých kyselin, zinečnatých solí a vliv počtu cyklů míchání .....	93

**SEZNAM TABULEK**

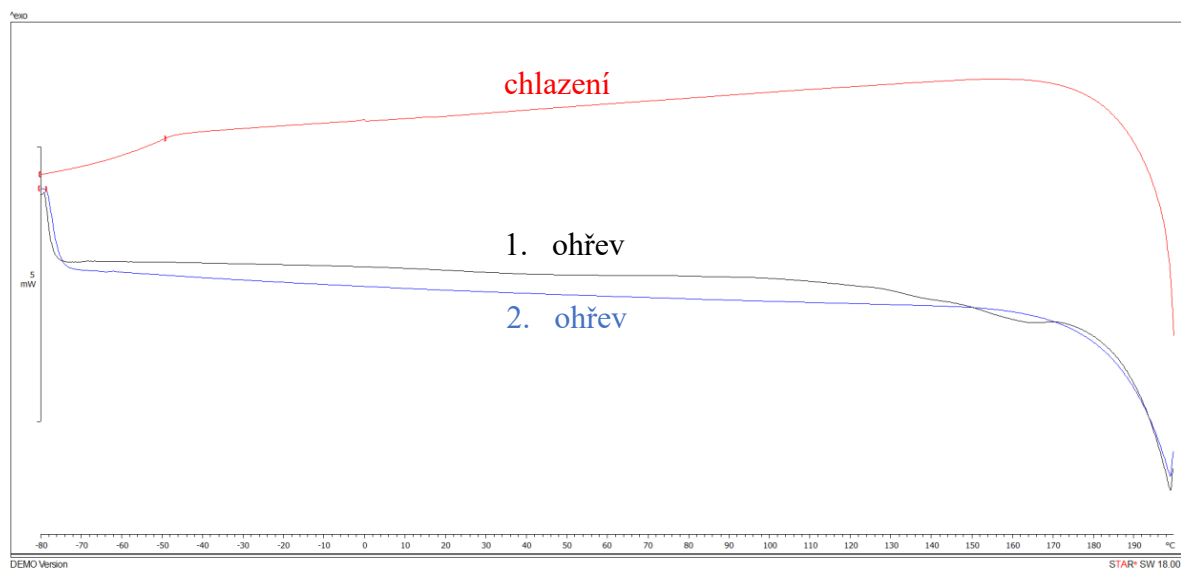
Tab. 1 Srovnání vybraných vlastností PLA v závislosti na struktuře řetězce [14].....	23
Tab. 2 Porovnání mechanických vlastností PLLA, PS a PET [19] .....	23
Tab. 3 Vlastnosti různých krystalických forem PLA a rozměry jejich krystalických buněk [16].....	26
Tab. 4 Vybrané vlastnosti PLA L175 [40] .....	38
Tab. 5 Složení připravených směsí PLA .....	39
Tab. 6 Výsledky DSC pro 2. ohřev – vyhodnocené teploty skelného přechodu $T_g$ , teploty studené krystalizace $T_{cc}$ a teploty tání $T_m$ směsí PLA s NČ .....	59
Tab. 7 Výsledky DSC pro 1. chlazení – vyhodnocené teploty krystalizace $T_c$ a teploty skelného přechodu $T_g$ směsí PLA s NČ.....	60
Tab. 8 Teploty krystalizace $T_{c1}$ , $T_{c2}$ pro Zn OA .....	79
Tab. 9 Výsledky WAXD analýzy – vypočtené hodnoty krystalinity směsí PLA s NČ .....	81
Tab. 9 Výsledky WAXD analýzy – vypočtené hodnoty krystalinity směsí PLA s NČ – pokračování.....	82
Tab. 10 Výsledky tahové zkoušky – naměřené hodnoty Youngova modulu E, mez pevnosti v tahu $\sigma$ a prodloužení při přetržení $\varepsilon$ pro směsi PLA s NČ .....	85
Tab. 10 Výsledky tahové zkoušky – naměřené hodnoty Youngova modulu E, mez pevnosti v tahu $\sigma$ a prodloužení při přetržení $\varepsilon$ pro směsi PLA s NČ – pokračování .....	86

# PŘÍLOHA P I: DSC KŘIVKY ČISTÝCH NUKLEAČNÍCH ČINIDEL

Zn MA



Zn TA



# Zn OA

