



Struktura a vlastnosti biopolymeru PLA s nanokrystaly celulózy a modifikátorem houževnatosti

Diplomová práce

Studijní program: N2301 – Strojní inženýrství
Studijní obor: 2301T048 – Strojírenská technologie a materiály
Autor práce: **Bc. Tomáš Hájek**
Vedoucí práce: Ing. Luboš Běhálek, Ph.D.





TECHNICAL UNIVERSITY OF LIBEREC
Faculty of Mechanical Engineering ■

Master thesis

Study programme: N2301 – Mechanical Engineering
Study branch: 2301T048 – Engineering Technology and Materials
Author: **Bc. Tomáš Hájek**
Supervisor: Ing. Luboš Běhálek, Ph.D.



ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Tomáš Hájek**
Osobní číslo: **S15000314**
Studijní program: **N2301 Strojní inženýrství**
Studijní obor: **Strojírenská technologie a materiály**
Název tématu: **Struktura a vlastnosti biopolymeru PLA s nanokrystaly
celulózy a modifikátorem houževnatosti**
Zadávací katedra: **Katedra strojírenské technologie**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracování literární rešerše na dané téma.
2. Příprava vzorků na bázi PLA, nanokrystalů celulózy a organického modifikátoru houževnatosti.
3. Studium nadmolekulární struktury.
4. Analýza mechanických a termických vlastností.
5. Vyhodnocení experimentálně získaných dat, diskuse výsledků, závěr.

Rozsah grafických prací: **grafy, tabulky**
Rozsah pracovní zprávy: **cca 50 stran textu**
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

- [1] GAO, Fengge. *Advances in polymer nanocomposites: types and applications*. Sawston, Cambridge, Woodhead publishing Ltd, 2012, 651 p. ISBN 1845699408.
- [2] KALIA Susheel. *Cellulose fibers: bio- and nano-polymer composites; green chemistry and technology*. Berlin: Springer, 2011. ISBN 9783642173691.
- [3] KALIA, Susheel et al. *Cellulose-Based Bio- and Nanocomposites: A Review*. International Journal of Polymer Science. 2011, pp 1-35. ISSN 1687-9422.
- [4] DUFRESNE, Alain, THOMAS Sabu, POTHAN Laly A. *Biopolymer nanocomposites: processing, properties and applications*. Hoboken, New Jersey: John Wiley and Sons, 2013. ISBN 978-1-118-21835-8.
- [5] JIMÉNEZ, Alfonso, PELTZER Mercedes, RUSECKAITE Roxana. *Poly(lactic acid) science and technology: processing, properties, additives and applications*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2015. RSC polymer chemistry series, 12. ISBN 978-1-84973-879-8.


Vedoucí diplomové práce: **Ing. Luboš Běhálek, Ph.D.**
Katedra strojírenské technologie
Konzultant diplomové práce: **Ing. Martin Borůvka**
Katedra strojírenské technologie

Datum zadání diplomové práce: **1. listopadu 2017**

Termín odevzdání diplomové práce: **1. února 2019**


prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld
děkan




doc. Ing. Jaromír Moravec, Ph.D.
vedoucí katedry

V Liberci dne 1. listopadu 2017

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Diplomovou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé diplomové práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum:

Podpis:

Struktura a vlastnosti biopolymeru PLA s nanokrystaly celulózy a modifikátorem houževnatosti

Structure and properties of biopolymer PLA with cellulose nanocrystals and impact modifier

Anotace

Tato diplomová práce se zabývá rozbořem struktury a vyhodnocením vlastností biopolymeru PLA s nanokrystaly celulózy a to včetně nebo bez organického modifikátoru houževnatosti. Práce je rozdělena na dvě části, teoretickou a experimentální část. Teoretická část je zaměřena na biopolymery, jejich schopnost biodegradace, na charakteristiku, výrobu, vlastnosti a využití kyseliny polymléčné. Dále se zabývá podrobným rozbořem celulózy, nanokrystalů celulózy, mikrofibrilami celulózy, modifikátorem houževnatosti, kompozity a nanokompozity. V experimentální části jsou hodnoceny mechanické a termické vlastnosti PLA v závislosti na hmotnostním obsahu nanokrystalů celulózy a modifikátoru houževnatosti. Nakonec je vyhodnocena morfologie elektronovou mikroskopií. V závěru práce jsou vyhodnoceny výsledky experimentální studie a jejich diskuze.

Klíčová slova: kyselina polymléčná, celulóza, nanokrystaly celulózy, modifikátor houževnatosti, biopolymery, nanokompozity

Annotation

This thesis investigate structure analysis and properties of the biopolymer PLA with cellulose nanocrystals including or without organic impact modifier. The thesis is divided into two parts, to a theoretical part and experimental part. Theoretical part is focused on biopolymers, their biodegradability, on characteristic, production, properties and utilization of polylactic acid. Furthermore deals with detailed analysis cellulose, nanocrystalline cellulose, microfibrillated cellulose, impact modifier, composites and nanocomposites. In the experimental part are evaluated mechanical and thermal properties of PLA according to weight content of cellulose nanocrystals and impact modifier. Finally, morphology is evaluated by electron microscopes. Evaluation of the results of the experimental study and their discussion are presented in the conclusion of the thesis.

Key words: polylactic acid, cellulose, cellulose nanocrystals, impact modifier, biopolymers, nanocomposites

Poděkování

Tímto bych rád poděkoval vedoucímu diplomové práce panu Ing. Luboši Běhálkovi, Ph.D. a panu Ing. Martinu Borůvkovi za cenné rady, připomínky a odbornou pomoc při zpracování celé práce. Dále bych rád poděkoval Ing. Jiřímu Habrovi, Ph.D. za pomoc při přípravě zkušebních těles vstřikováním. V neposlední řadě bych rád poděkoval své rodině a kamarádům za podporu po celou dobu mého studia.

Diplomová práce vznikla na základě finanční podpory projektu studentské grantové soutěže SGS 21122 ze strany Technické univerzity v Liberci v rámci podpory specifického vysokoškolského výzkumu.



Obsah

Seznam použitých zkratk a symbolů.....	3
1 Úvod.....	5
2 Teoretická část	7
2.1 Kompozity.....	7
2.1.1 Vláknové polymerní kompozity	7
2.1.2 Částicové polymerní kompozity	8
2.2 Biokompozity	9
2.3 Nanokompozity	10
2.3.1 Polymerní nanokompozity	11
2.3.2 Příprava polymerních nanokompozitů.....	11
2.4 Biopolymery.....	12
2.5 Biodegradace.....	13
2.6 Kyselina mléčná	14
2.7 Kyselina polyléčná.....	14
2.7.1 Výroba PLA.....	15
2.7.2 Syntéza.....	15
2.7.3 Termodynamické vlastnosti	16
2.7.4 Mechanické vlastnosti.....	16
2.7.5 Optické vlastnosti	17
2.7.6 Využití	17
2.7.7 Biodegradace	18
2.8 Modifikace PLA.....	18
2.8.1 Modifikátory houževnatosti	19
2.9 Celulóza.....	20
2.9.1 Zdroje celulózy	21
2.9.2 Chemická struktura celulózy	21
2.9.3 Morfologie celulózy.....	22
2.10 Rostlinná celulóza	23
2.11 Bakteriální celulóza	24
2.12 Nanofibrilovaná celulóza.....	25
2.13 Nanokrystaly celulózy	26
2.13.1 Rozměry.....	27



2.13.2	Extrakce	27
2.13.3	Extrakce kyselinou.....	27
2.13.4	Enzymatická hydrolýza.....	28
2.13.5	Mechanické vlastnosti nanokrystalů celulózy	28
3	Experimentální část.....	29
3.1	Materiály kompozitu	29
3.2	Příprava masterbatchů	30
3.3	Příprava zkušebních těles	33
3.4	Stanovení mechanických vlastností	34
3.4.1	Stanovení tahových vlastností	34
3.4.2	Stanovení rázové houževnatosti metodou Charpy	36
3.4.3	Stanovení ohybových vlastností	37
3.5	Stanovení termických vlastností	38
3.5.1	Diferenční snímací kalorimetrie (DSC).....	38
3.5.2	Dynamicko-mechanická analýza	41
3.6	Skenovací elektronová mikroskopie	44
4	Vyhodnocení a diskuze výsledků	46
4.1	Vyhodnocení tahových vlastností	46
4.2	Vyhodnocení rázové houževnatosti	48
4.3	Vyhodnocení ohybových vlastností	49
4.4	Vyhodnocení DSC analýzy PLA/CNC	50
4.5	Vyhodnocení DSC analýzy PLA/IM/CNC	53
4.6	Vyhodnocení DMA analýzy	55
4.7	Vyhodnocení morfologie	58
4.8	Vyhodnocení optických vlastností	60
5	Závěr	62
	Seznam použité literatury	65
	Seznam příloh:	69



Seznam použitých zkratk a symbolů

E^*	komplexní modul pružnosti	[MPa]
E'	elastický modul pružnosti	[MPa]
E''	imaginární modul pružnosti	[MPa]
E_f	modul pružnosti v ohybu	[MPa]
E_t	modul pružnosti v tahu	[MPa]
E_N	spotřebovaná energie	[J]
T_{cc1}	pík teploty studené krystalizace	[°C]
T_{cc2}	pík teploty sekundární krystalizace	[°C]
T_g	teplota zesklnění	[°C]
T_m	teplota tání	[°C]
ΔH_{cc}	změna měrné entalpie krystalizace	[J/g]
ΔH_{cc1}	změna entalpie studené krystalizace	[J/g]
ΔH_{cc2}	změna měrné entalpie sekundární krystalizace	[J/g]
ΔH_f	změna měrné entalpie tání	[J/g]
ΔH_f^0	změna měrné entalpie tání 100% krystalického PLA	[J/g]
a_{cU}	rázová houževnatost Charpy	[kJ/m ²]
m	hmotnost	[g]
n	počet prvků výběru	
x	střední hodnota výběru	
x_i	dílčí hodnota i-tého prvku výběru	
χ_C	stupeň krystalinity	[%]
ε_{tb}	jmenovité poměrné prodloužení	[%]
ρ	hustota	[g/cm ³]
σ_1	napětí při deformaci 0,05 %	[MPa]
σ_2	napětí při deformaci 0,25 %	[MPa]
σ_{fM}	mez pevnosti v ohybu	[MPa]
σ_m	mez pevnosti v tahu	[MPa]
ABS	akrylonitrilbutadienstyren	
EAE	etylenakrylátový elastomer	
EVA	etylenvinylacetát	
LDPE	nízkohustotní polyethylen	
PA	polyamid	



PBAT	polybutylenadipateterftalát
PDLA	kyselina poly D laktidová
PE	polyethylen
PEBAX	polyether block amid
PET	polyethylentereftalát
PGA	kyselina polyglykolová
PHA	polyhydroxyalkanoát
PHB	polyhydroxymáselná kyselina
PLA	kyselina polymléčná
PLLA	kyselina poly- L laktidová
PP	polypropylen
PS	polystyrén
PVC	polyvinylchlorid
H ₂ SO ₄	kyselina sírová
HCl	kyselina chlorovodíková
BC	bakteriální celulóza
CNC	nanokrystaly celulózy
DSC	diferenční snímací kalorimetrie
IM	modifikátor houževnatosti (z angl.. impact modifier)
NFC	nanofibrilární celulóza
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
TEM	transmisní elektronová mikroskopie

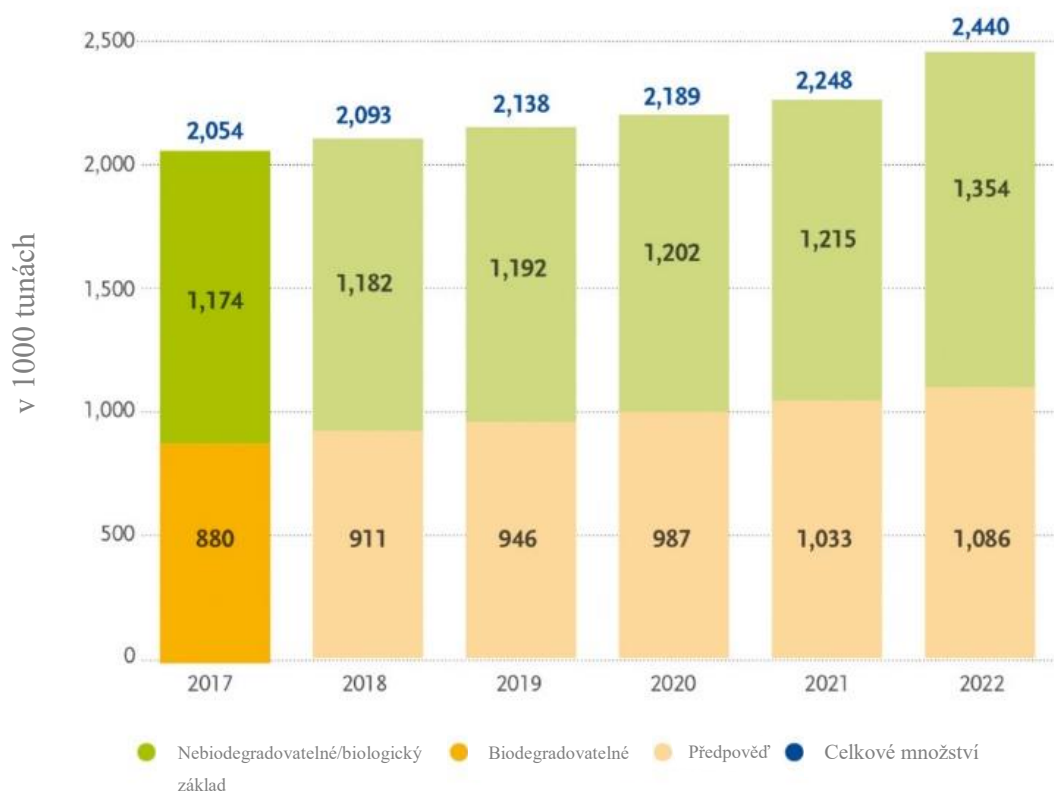


1 Úvod

Plasty patří mezi nejpoužívanější a nejprogressivnější materiály současnosti. Díky všestrannému použití a nízké ceně se rozšířily do všech průmyslových odvětví. Nicméně rozvoj plastů zapříčinil také významný problém z hlediska dopadu na životní prostředí především díky své dlouhé životnosti a biologické nerozložitelnosti. Téměř všechny syntetické plasty se v současnosti získávají z ropy a jejích derivátů. Tyto přírodní suroviny vznikaly miliony let, jsou z velké části biologicky nerozložitelné a patří mezi vyčerpateľný surovinový zdroj [1].

Ekologické problémy jsou jedním z hlavních důvodů obnoveného zájmu o přírodní a biodegradovatelné materiály. Stále rostoucí produkce obtížně rozložitelného plastového odpadu je jedním ze závažných problémů moderní civilizace. V současné době představují bioplasty asi jedno procento z přibližně 320 miliónů tun vyrobených plastů za rok (2017) [2]. Na základě posledních dat a výzkumů viz **obr. 1** se předpokládá nárůst výroby bioplastů z 2,05 miliónů tun (2017) na 2,44 miliónu tun (2022) ročně.

Globální produkce bioplastů



Obr. 1 Globální produkce bioplastů



Základní filozofií, která reaguje na tuto problematiku, je přizpůsobení nových výrobků s ohledem na udržitelný rozvoj lidské společnosti. Jedním ze směrů by mohl být výzkum biomateriálů a jejich modifikace s využitím nanokompozitů z přírodních polymerů (škrob, celulóza, chitin, proteiny a další) se zaměřením na biokompatibilitu, biologickou odbouratelnost a obnovitelnost. Ruku v ruce se zmíněnými ekologickými aspekty je snahou zlepšovat základní mechanické, fyzikální vlastnosti a zvyšovat aplikovatelnost.

Biopolymery můžeme označit jako veškeré polymery, které vznikají přírodní cestou nebo jsou degradovatelné působením živých mikroorganismů. Vzhledem k cestě za udržitelnější budoucností mohou sloužit jako alternativa k běžně používaným syntetickým polymerům, jejichž recyklace je často nepraktická nebo neekonomická. Pro omezené fosilní zdroje by se také v blízké budoucnosti mohlo vytvořit udržitelné průmyslové odvětví založené na kultivaci, syntéze a přípravě biopolymerů, které pocházejí z velké části z rostlinných zdrojů [3].

Nejnámějším a nejvíce používaným biopolymerem současnosti je kyselina polymléčná (PLA). Tento biodegradovatelný lineární polyester, který se vyrábí z obnovitelných přírodních zdrojů, vyniká vysokou pevností a modulem pružnosti. V současné době se stává ekonomicky konkurenceschopným vedle běžně vyráběných plastů, nicméně, v průmyslové implementaci naráží na četné problémy spojené s pomalou krystalizací, vysokou křehkostí a nízkou rázovou odolností. Tyto nevýhody vyplývají ze struktury a kompozice makromolekulárních řetězců PLA, na poměru optických izomerů a mnoha dalších faktorech. Tyto nevyhovující vlastnosti lze úspěšně modifikovat použitím vhodně zvolených aditiv a zvýšit tak aplikační potenciál tohoto biopolymeru. Při použití biodegradovatelných aditiv přírodního původu s potenciálním vyztužujícím účinkem mluvíme o tzv. "zelených" nanokompozitech.

Cílem této diplomové práce je rozbor struktury a vyhodnocení základních vlastností biopolymeru PLA s nanokrystaly celulózy a to včetně nebo bez organického modifikátoru houževnatosti. Statické a dynamické mechanické zkoušky mají za cíl vyhodnotit chování bionanokompozitů pod silovým a tepelným zatížením. Struktura a morfologie bude hodnocena na základě lomových charakteristik pod elektronovým mikroskopem (SEM), kde nejvýznamnější a nejsledovanější charakteristikou je rovnoměrná distribuce a disperze nanočástic.



2 Teoretická část

Teoretická část diplomové práce se zabývá obecnou charakteristikou biopolymerů, jejich schopností biodegradace, podrobným popisem kyseliny polymléčné, její chemickou strukturou a použitím pro průmyslovou praxi. Dále pak rozborem morfologie celulózy, mikrofibril a nanokrystalů celulózy. Následně je uvedena kapitola o modifikátorech houževnatosti. V neposlední řadě se teoretická část zabývá rozdělením a jednotlivými typy kompozitů a nanokompozitů.

2.1 Kompozity

Kompozity jsou heterogenní materiály složené ze dvou nebo více chemicky odlišných složek. Jako technický materiál jsou považovány za homogenní. První složka je tvrdší, tužší, pevnější, nespojitá a nazývá se výztuž. Druhou, základní a poddajnější složkou kompozitních materiálů je matrice, která zastává funkci pojiva výztuže. Vytuzující fáze kompozitů mohou mít odlišné geometrické tvary a rozměry. Kompozity se rozdělují podle materiálu matrice, která může být polymerní, kovová nebo keramická. Dvěma základními skupinami kompozitů jsou tzv. vláknové a částicové kompozity. Vláknové kompozity zvyšují svoji pevnost se zmenšujícím se průřezem vlákna. Pro zvýšení tuhosti se do polymerních matic přidávají částicová plniva. Tyto částice musí být rovnoměrně rozptýleny, shluky částic mohou mít negativní vliv na výsledné mechanické vlastnosti [20].

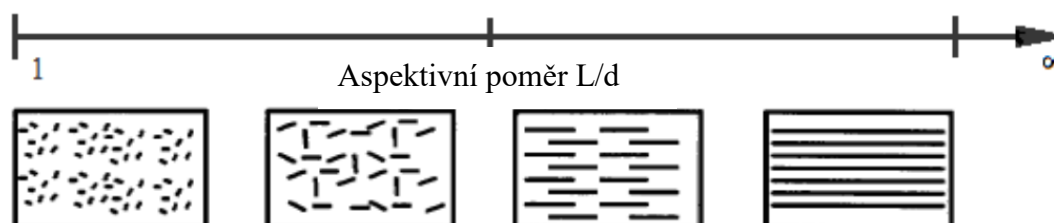
2.1.1 Vláknové polymerní kompozity

Vláknové polymerní kompozity jsou nejstarší a nejrozšířenější kompozitní materiály. První průmyslové aplikace těchto kompozitů na bázi reaktoplastických matic a skleněných vláken se používaly v leteckém průmyslu již v letech 1930 - 1940. Od svého zavedení do výroby si vláknové kompozity zachovávají prvenství v oblasti využití, výzkumu a nových výrobních technologií. Na přípravu vláknových polymerních kompozitů se používají organická nebo anorganická vlákna. Jako první se začala používat začátkem minulého století skleněná vlákna. V 60. letech se sortiment vláknových kompozitů rozšířil o kompozity na bázi uhlíkových vláken a v 70. letech vznikaly první průmyslově vyráběné kompozity s aramidovými vlákny (Kevlary) [7].

Vláknové polymerní kompozity patří mezi nejpevnější materiály. Vlastnosti těchto kompozitů závisí na fyzikálních a chemických vlastnostech vláken a polymerní matrice,



na hmotnostním obsahu vláken v matrici, orientaci, délce vláken, způsobu výroby kompozitů a mezifázovém rozhraní. Z hlediska výběru je důležité, aby mechanické vlastnosti vláken (pevnost v tahu, modul pružnosti v tahu) byly podstatně větší než matrice a zároveň poměrné prodloužení matrice musí být větší než poměrné prodloužení vláken. Významným faktorem ovlivňujícím vlastnosti kompozitů je orientace vláken, která je důležitá vzhledem k výslednému namáhání výrobku. Při namáhání směrem kolmo na osu vlákna je pevnost podstatně nižší než při namáhání ve směru orientace vlákna. Vedle orientace vláken má na výsledné vlastnosti kompozitu vliv aspektivní poměr (L/d). Maximální pevnosti dosahují kompozity s jednosměrně orientovanými vlákny a nejvyšším aspektivním poměrem [13]. V praxi to znamená, že pevnost při porovnání dvou kompozitů se stejnou délkou a orientací vláken, ale odlišným průměrem vláken, bude vyšší u kompozitu s menším průměrem vláken, viz **obr. 2**. Výsledné vlastnosti výrazně ovlivňuje dále mezifázové rozhraní vláken a matrice. Zlepšení interakce mezifázového rozhraní je možné povrchovou úpravou vláken nebo modifikací kompozitu při jeho výrobě [7].



Obr. 2 Vliv orientace a délky vláken na pevnost kompozitů [7]

2.1.2 Částicové polymerní kompozity

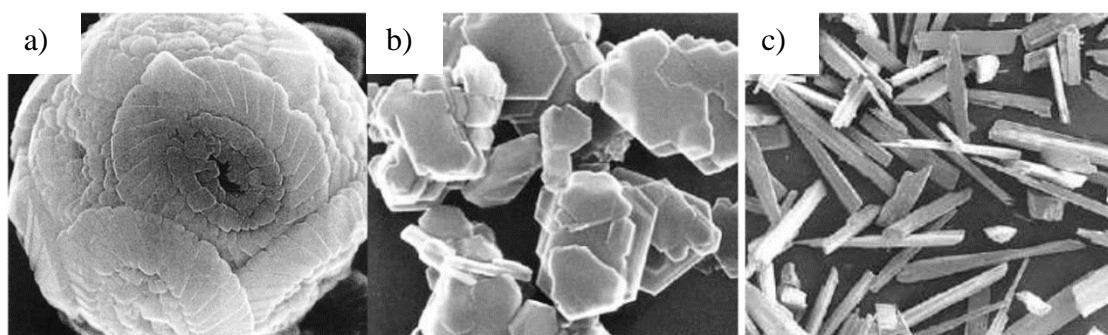
Polymerní kompozitní materiály na bázi částicových plniv se začaly používat v 70. letech minulého století. Jejich rozvoj zapříčinily ekonomické důvody související s ropnou krizí. Částečná náhrada drahé matrice polymeru levnými přírodními anorganickými plnivami neměla v tomto období za cíl zlepšení aplikačních vlastností, ale především snížení ceny a spotřeby polymeru.

Spotřeba a význam částicových plniv v kompozitech neustále stoupají. Motivujícím faktorem však už není snížení ceny, ale příprava nových materiálů s požadovanými vlastnostmi na míru. Částicová plniva negativním způsobem ovlivňují mechanické a tokové vlastnosti kompozitu. Chemickými a fyzikálními modifikacemi plniva lze tyto vlivy



částečně eliminovat. Jako polymerní matrice se nejčastěji používají termoplastické polymery, především PP, PVC, PA a PE. Přidáním částic do těchto polymerů vznikají kompozity s hodnotami blízkými vlastnostem konstrukčních plastů [7].

Částicová plniva se používají přírodní nebo syntetická. Existuje velké množství částicových plniv, které se liší chemickým složením, tvarem, hustotou, tvrdostí a dalšími fyzikálními charakteristikami. Z hlediska tvaru se rozdělují na pravidelné (izotropní) a nepravidelné (anizotropní). Z pravidelných jsou nejznámější sférické, např. dolomit a uhličitan vápenatý. Anizotropní tvar mají destičkovitá plniva, např. mastek, slída, kaolín, hydroxid hořečnatý a také vláknová anorganická plniva, např. wollastonit, viz **obr. 3**.



Obr. 3 Příklady tvarů částicových plniv a) vápenec b) mastek c) wollastonit [7]

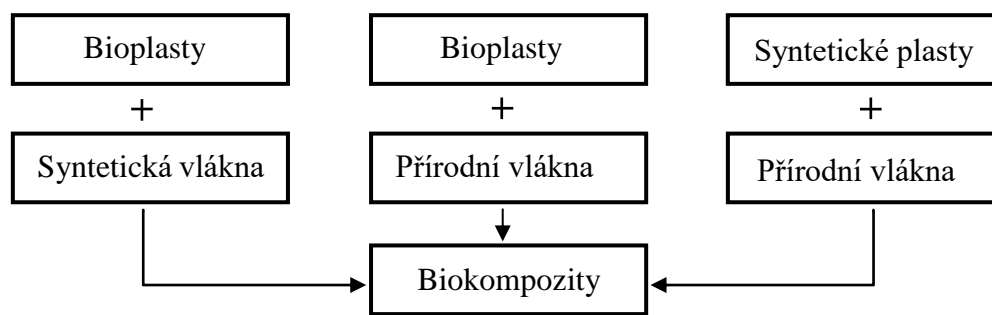
V případě použití plniv s anizotropním tvarem je možné dosáhnout zlepšení pevnosti, které závisí na aspektivním poměru, obsahu plniva a jeho orientaci. Naopak při použití izotropního tvaru částic se stoupajícím obsahem plniva klesá pevnost, která závisí na velikosti částic. Se snižující se velikostí částic plniva se zvyšuje pevnost kompozitu. Pokles mechanických vlastností je kritický zejména u typů kompozitů, u kterých je vysoký obsah plniva nevyhnutelnou podmínkou pro dosažení požadovaných vlastností. Optimalizace vlastností kompozitních materiálů proto musí obsáhnout všechny aspekty, od fyzikálně-mechanických vlastností, přes strukturu kompozitů až po interakci na mezifázovém rozhraní [7].

2.2 Biokompozity

Termínem biokompozity se označují kompozity u kterých je alespoň jedna složka tvořena přírodním materiálem. Snahou biokompozitů je nahradit běžné syntetické kompozity matricí nebo výztuží biologického původu. Biokompozity nachází využití zejména v medicíně, stavebnictví a v obalovém a automobilovém průmyslu. První návrhy kompozitů s využitím vyztužujících vláken započaly již v roce 1908, kdy byly syntetické



plasty vyztuženy skleněnými vlákny. Nicméně v roce 1941 představil Henry Ford biokompozity z konopí, mexické agáve a plastů na bázi celulózy. Od té doby výzkumy pokračily a zaměřují se na snižování uhlíkové stopy většiny vyráběných produktů. Jedním z možných postupů je směšování bioplastů a syntetických plastů nebo vyztužování přírodními vlákny. Termín biokompozity označuje kompozity vyrobené z bioplastů i syntetických plastů, které jsou vyztuženy přírodními nebo syntetickými vlákny, viz **obr. 4**. Při porovnání obou druhů vláken vynikají svými vyztužujícími vlastnostmi syntetická vlákna, přírodní vlákna mají naproti tomu nízkou hustotu, nízkou cenu, jsou biodegradovatelné a obnovitelné. Biokompozity vyrobené z matrice biologického původu a přírodních vláken bývají velmi často označovány jako tzv. “zelené kompozity“, které jsou v porovnání se syntetickými plasty a plnivý šetrnější k životnímu prostředí [1].



Obr. 4 Různé způsoby výroby biokompozitu [1]

2.3 Nanokompozity

Jedná se o materiály, kde alespoň jedna jejich složka nanokompozitu musí být ve formě částic, vláken nebo destiček, alespoň s jedním rozměrem v nm, např. průřezem vlákna. Zpravidla se jedná o nanočástice rovnoměrně rozptýlené v matrici polymeru. Vlastnosti nanokompozitů jsou závislé na mnoha faktorech, mezi které patří např: celková kompozice systému, interakce nanočástic, rozměry částic, jejich morfologii a uspořádání v matrici [11]. Obsah nanočástic zpravidla nepřesahuje 5 hm. %. Nanokompozity mají velmi široké použití, používají se např. pro ukládání informací, magnetické chlazení, zobrazovací metody v medicíně, senzory, elektromechanické a magnetomechanické měniče, antiseptická vlákna a další [33].



2.3.1 Polymerní nanokompozity

První polymerní nanokompozity byly v laboratorních podmínkách připravené už koncem 70. let minulého století. Následné aplikační využití na bázi polyamidu 6 a montmorillonitu zavedla na svých automobilech firma Toyota až koncem 90. let. Polymerní nanokompozity patří v současnosti mezi výrazně se rozvíjející materiály.

Mezi nejběžněji používané patří vrstevnaté přírodní materiály (kaolinit, montmorillonit, mastek a další), vláknité syntetické (uhlíkové nanotrubičky), sférické nanostrukturní kovy (Ag, Al, Ca, Fe, Li, Mg) a oxidy kovů (Al_2O_3 , TiO_2). V porovnání s mikrokompozity se nanokompozity odlišují v rozměrech, aspektivním poměru a obsahu plniva v matrici. Největší předností v porovnání s mikrokompozity je podstatně nižší stupeň plnění ($3\div 5$) hm% na rozdíl od mikrokompozitů, kde je hmotnostní podíl ($30\div 50$)%. Mezi nejvýznamnější patří velmi dobré mechanické vlastnosti (pevnost, modul pružnosti, zvýšená odolnost proti creepu), zvýšená tepelná odolnost, rozměrová stabilita, elektrická vodivost, nehořlavost a transparentnost [7].

2.3.2 Příprava polymerních nanokompozitů

Pro přípravu polymerních nanokompozitů je možné použít různé technologické postupy. Výběr metody závisí na použitém polymeru, typu plniva a požadovaných vlastnostech. Cílem je vždy dosažení co nejlepšího stupně disperze nanoplňiva v polymerní matrici. První metoda je tzv. polymerizace „in situ“, kdy dochází k pronikání monomeru do mezirovinných prostorů (interkalace) plniva a jeho následné polymerizaci. Tato metoda se používá zejména u jílu. Monomer je obvykle velmi tekutý, což umožňuje pronikání bez nadměrného narušení uspořádání částic [34]. Další možností přípravy je pomocí polymerního roztoku. Při této metodě se do rozpuštěného polymeru postupně přidává plnivo. Nevýhodou je nutnost odstranění rozpouštědla po smísení plniva s polymerem. Tento způsob přípravy vykazuje velmi dobrou dispergaci plniva a je vhodný pro nanokompozity na bázi polymerů rozpustných ve vodě (polyetylénoxid, polyvinylalkohol, polyvinylpyrollidon). Dalším a nejpoužívanějším způsobem v technologické praxi je příprava polymerních nanokompozitů v tavenině. Ke smísení polymerní matrice a plniva dochází přímo ve zpracovatelském zařízení. Pokud jsou povrchy obou komponent dostatečně kompatibilní, polymer vnikne do mezivrstvy plniva a vytvoří tzv. interkalovanou strukturu. Tato metoda je ze všech uvedených postupů nejvíce environmentálně přijatelná, neboť při ní není potřeba používat rozpouštědla. Další výhodou je nenáročný technologický postup a možnost použití téměř pro jakýkoliv polymer [9].



2.4 Biopolymery

Světová spotřeba biopolymerů v roce 2016 překročila 2 miliony tun. Do roku 2021 se předpokládá nárůst celosvětové spotřeby na 6 mil. tun [6]. Biopolymery jsou vysokomolekulární organické látky vytvářené biochemickými reakcemi rostlin (celulózou, škrobem), živočichy (proteinem, chitinem) a mikroorganismy. Vzhledem ke svojí přírodní podstatě jsou biopolymery biologicky rozložitelné. Biopolymery se během několika posledních let staly nezbytnou součástí mnoha průmyslových a dalších aplikací. Nejčastější využití nachází především v obalovém průmyslu, medicíně, nebo zemědělství [1]. V cenovém porovnání jsou biopolymery dražší než běžné syntetické polymery. Průměrná cena PP je $(1 \div 1,5)$ €/kg proti PLA s cenou $(1,6 \div 2)$ €/kg [10]. Předpokládá se, že postupem času budou vznikat nové technologické postupy získávání a přípravy biopolymerů, což bude mít za následek pokles jejich cen. Biopolymery se v současnosti cenově pohybují kolem $(4 \div 6)$ €/kg a v tomto ohledu nejsou konkurenceschopné [10]. Chemická stavba základního polymerního řetězce biopolymerů obsahuje kyslík nebo dusík. Vzhledem k přítomnosti těchto chemických prvků podléhají biologické degradaci a dochází k jejich navrácení zpět do přírodního cyklu. Základní biopolymery tvoří polysacharidy (cukry), proteiny (bílkoviny) a polyesterů produkované mikroorganismy (PHA). Polysacharidy představují největší skupinu biopolymerů (přibližně 75 % veškeré rostlinné organické hmoty na zemi), do které patří celulóza, hemicelulóza, lignin, škrob a další. Proteiny jsou vysokomolekulární přírodní látky utvořené z aminokyselin a tvoří základ všech živých organismů. Dělí se na živočišné a rostlinné proteiny. Některé druhy bakterií dokážou přirozeně přeměnit svou potravu na zásobní polymer PHA, který je svými vlastnostmi podobný polypropylenu, na rozdíl od něj je však plně biokompatibilní. Produkce těchto přírodních polyesterů probíhá v současnosti synteticky v bioreaktorech, kde se na vhodných substrátech pěstují mikroorganismy. Další skupinou jsou speciální (syntetické) biopolymery, které se syntetizují z přírodních biomolekul. Tímto způsobem vyrobené syntetické biopolymery nejsou produktem živých organismů, ale vykazují vlastnosti biopolymerů. Příkladem je kyselina polymléčná (PLA) nebo kyselina polyglykolová (PGA) [14]. Porovnání fyzikálních a mechanických vlastností vybraných biodegradovatelných polymerů s tradičními syntetickými polymery je uvedeno v **tab. 1**.



Tab. 1 Porovnání vlastností biopolymerů s běžně dostupnými polymery [14]

	PLA	PGA	PHB	LDPE	PVC	PS
ρ [g/cm ³]	1,2 ÷ 1,3	1,5 ÷ 1,7	1,2 ÷ 1,3	0,9	1,39	1,05
σ_m [MPa]	20 ÷ 60	60 ÷ 100	40	8 ÷ 23	45 ÷ 65	50 ÷ 60
E_t [GPa]	0,4 ÷ 4	6 ÷ 7	3,5 ÷ 4	0,1 ÷ 1,5	3,5	3,5
ϵ_{tb} [%]	2,5 ÷ 6	1,5 ÷ 20	5 ÷ 8	600	20 ÷ 100	3
T_g [°C]	45 ÷ 60	35 ÷ 45	5 ÷ 15	-80	83	80
T_m [°C]	150 ÷ 160	220 ÷ 230	168 ÷ 182	105 ÷ 110	-	-

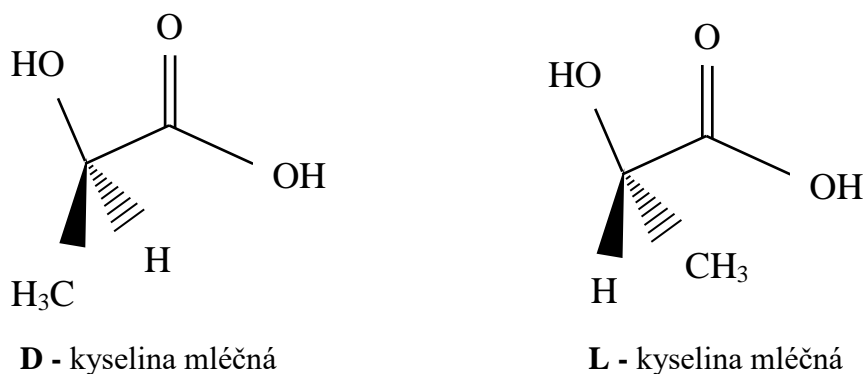
2.5 Biodegradace

Biodegradace je speciální případ degradace, při které dochází k odbourávání organických látek. Tento proces je založen na přírodních mikroorganismech, které zpracovávají nežádoucí organické sloučeniny jako zdroj energie pro svůj růst. V současnosti je známých přibližně 200 druhů mikroorganismů, které jsou schopny rozkládat uhlovladiky, mezi nejčastější patří bakterie nebo plísně. Důležité faktory ovlivňující rychlost biodegradace jsou teplota, vlhkost půdy, množství kyslíku, množství živin, rozpustnost a sorpce polutantů a pH prostředí. Velmi důležitým činitelem pro biodegradaci je teplota, při zvýšení teploty pouze o 10°C se rychlost zdvojnásobuje. Optimální teplota biodegradace se pohybuje od 18 - 35°C. Naopak při snížení teploty se rychlost biodegradace prodlužuje. Pro udržení života a aktivity mikroorganismů podílejících se na rozkladu je nutné zajistit požadované podmínky. Největší účinnosti biodegradace organických látek lze dosáhnout při (50 ÷ 70)% vlhkosti půdy, pH v rozmezí (6,5 ÷ 8,5) a dodáním umělých hnojiv (fosforečnanů, dusitanů). Rozpustnost polutantů a jejich sloučenin ve vodě je rozhodující vlastností pro činnost mikroorganismů a z toho vyplývající proces biodegradace. Sloučeniny polutantů dobře rozpustných ve vodě jsou pro mikroorganismy snadno odbouratelné, naopak přítomnost hydrofobních látek rozklad omezuje. Pro úplnou mineralizaci (rozklad organických látek na anorganické sloučeniny) je požadován dostatečný přísun kyslíku, přibližně 3 části kyslíku ku jedné části organické látky. Kyslík je obvykle dodáván ve formě vzduchu, čistého kyslíku, peroxidu vodíku nebo ozónu. Celý proces biodegradace probíhá na biodegradační ploše. Tato plocha je vždy řádně odvodněna a musí splňovat směrnice EU. Při běžných laboratorních podmínkách je rychlost biodegradace nízká a neefektivní. Procesem biodegradace vznikají organické sloučeniny (oxid uhličitý, voda, anorganické soli a další), které jsou zcela rozloženy a zařazeny do koloběhu prvků v přírodě [12].



2.6 Kyselina mléčná

Kyselina mléčná je organická látka ze skupiny karboxylových kyselin. Molekula kyseliny mléčné obsahuje prostorově asymetrické (chirální) atomy uhlíku. Kyselina mléčná má dva optické izomery, které se označují D-kyselina mléčná a L-kyselina mléčná viz **obr. 5**. Tyto optické izomery se nazývají obecně enantiomery. Oba typy kyseliny mléčné mají stejný strukturní vzorec $C_3H_6O_3$, stejné fyzikální a chemické vlastnosti, liší se pouze chováním v polarizovaném světle. Směr otáčení roviny polarizovaného světla se vyjadřuje znaménky (+) a (-). Například kyselina mléčná získaná z masového extraktu odpovídá pravotočivému optickému isomeru D-(+)-kyseliny mléčné [15]. L - kyselina mléčná se primárně nachází v mléčných produktech, například v jogurtech, sýrech nebo kefiru. D - forma je vytvářena mikroorganismy nebo chemickým procesem, tzv. racemizací, kdy dochází k vytvoření stejného množství D a L enantiomerů [17].



Obr. 5 Optické isomery kyseliny mléčné [17]

2.7 Kyselina polymléčná

Kyselina polymléčná (PLA) je amorfní termoplastický polymer zařazený do skupiny biodegradovatelných lineárních polyesterů. V přírodě je zcela biologicky odbouratelný pomocí povětrnostních a mikrobiálních procesů, které štěpí postupně PLA na oligomery až monomery. Existence tohoto polymeru je známá již několik desetiletí, jeho použití bylo však z hlediska ceny limitováno pouze na biomedicínské aplikace. Zpracování PLA je možné pomocí všech konvenčních technologií pro výrobu plastů: vstřikováním, vyfukováním, vytlačováním i tvářením [21].

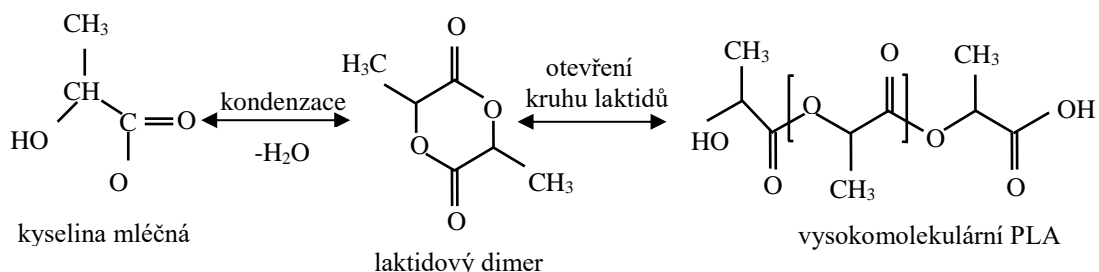


2.7.1 Výroba PLA

Výchozí surovinou pro PLA je rostlinná biomasa, např. kukuřice, cukrová řepa, sója, brambory. Z biomasy je získáván škrob, který se přeměňuje za působení vysokých teplot na glukózu. Během fermentace je glukóza převedena na kyselinu mléčnou mikroorganismy, nejčastěji laktobacily. Výběr konkrétního mikroorganismu je závislý na typu sacharidu pro fermentaci. Konverze sacharidů na kyselinu mléčnou se provádí za anaerobních podmínek, při kterých bakterie produkují z jednoduchých sacharidů (monosacharidů, disacharidů a oligosacharidů) kyselinu mléčnou. Nejvyššího produktu lze dosáhnout při použití čistého sacharidu, například sacharózy z cukrové třtiny nebo řepy a glukózy ze škrobu. Následným procesem kvašením je z glukózy extrahována kyselina mléčná. Další, méně používaným způsobem výroby kyseliny mléčné, je chemická syntéza z laktonitrilu. Následnou syntézou vzniká kyselina polymléčná (z anglického polyactid acid), tzv. PLA [19].

2.7.2 Syntéza

PLA vzniká polykondenzací z kyseliny mléčné. Tato polyreakce probíhá za vysokých teplot s dlouhými reakčními časy za vzniku vedlejšího produktu, vody. Nevýhody spojené s polykondenzací se odstraňují následnou oligomerací a katalytickou dimerací kyseliny mléčné. Výsledným produktem těchto reakcí je cyklický laktidový dimer. Vysokomolekulární polylaktid je vyráběn z laktidového monomeru otevřením laktidového kruhu (z anglického ring-opening polymerization), viz **obr. 6**. Tato metoda je používána pro přípravu PLA o vysoké molekulové hmotnosti. Jako katalyzátory polymerace se nejčastěji používají alkoxydly hliníku a cínu. Celý proces se obejde bez rozpouštědel a zbytkový monomer je recyklován v rámci procesu [15].

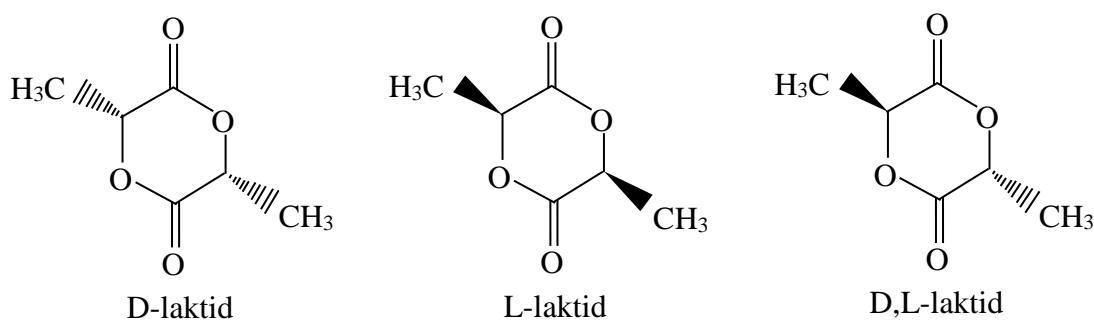


Obr. 6 Syntéza PLA polymerací za otevření kruhů [15]



2.7.3 Termodynamické vlastnosti

Vzhledem k prostorové asymetrii laktidové jednotky existují tři izomerní formy. L-laktid, D-laktid a D,L-laktid, viz **obr. 7**, které vznikají z optických izomerů kyseliny mléčné. Opticky čisté polylaktidy, poly (L-laktid) (PLLA) a poly (D-laktid) (PDLA), jsou semikrystalické polymery s teplotou tání kolem $(170 \div 180)^\circ\text{C}$, teplotou skelného přechodu $(50 \div 80)^\circ\text{C}$ a stupněm krystalinity okolo 37 % [16]. Ataktický polymer, poly(DL-laktid) je amorfní materiál smíchaný z 50 % L-laktidu a 50 % D-laktidu, s teplotou skelného přechodu $(50 \div 57)^\circ\text{C}$. Schopnost krystalizace PLLA a PDLA závisí na tepelné historii, množství a typu aditiv a také na optické čistotě. Se zvyšující se neuspořádaností řetězce se schopnost krystalizace snižuje a pod 43 % optické čistoty již krystalizace není možná. Teplotní stabilita dosahuje maximálních hodnot při poměru 1:1, ale i při nízkých koncentracích PDLA $(3 \div 10) \%$ [16] je teplotní stabilita oproti PLA velmi dobrá. Ve směsi působí PDLA jako nukleační činidlo, čímž zvyšuje míru ko-krystalizace (stereo-komplexace). Vlastnosti polylaktidů se značně liší v závislosti na poměru a distribuci těchto dvou typů izomerů [17].



Obr. 7 Izomerní formy laktidů [17]

2.7.4 Mechanické vlastnosti

PLA se svými mechanickými vlastnostmi podobá polystyrenu (PS) a polyethylentereftalátu (PET). Modul pružnosti se pohybuje v rozmezí $(3000 \div 4000) \text{ MPa}$ [15] [22] a pevnost v tahu mezi $(50 \div 70) \text{ MPa}$ [15]. Poměrné prodloužení při přetržení dosahuje nízkých hodnot v rozmezí $(2 \div 10) \%$ [18] [15]. Rázová houževnatost PLA závisí na stupni krystalinity. Při krystalinitě $(3 \div 9) \%$ je rázová houževnatost mezi $(13 \div 20) \text{ kJ/m}^2$ [15] [30] a při stupni krystalinity $(32 \div 75) \%$ je rázová houževnatost mezi $(18 \div 35) \text{ kJ/m}^2$ [15]. Dalším důležitým faktorem ovlivňujícím rázovou houževnatost je molekulová hmotnost PLA.

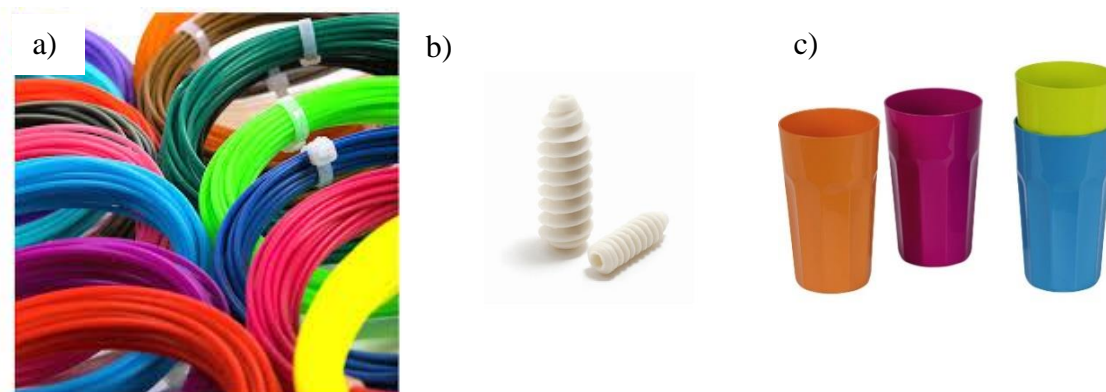


2.7.5 Optické vlastnosti

Optické vlastnosti PLA jsou ovlivněny stupněm krystalinity. Se zvyšujícím se stupněm krystalinity roste optická neprůhlednost. Amorfní nebo nízko krystalický PLA je čirý materiál s vysokým leskem, zatímco vysoce krystalický PLA je mléčně zakalený [22].

2.7.6 Využití

PLA je možné kombinovat s jinými polymery ve formě polymerních směsí a rozšířit tak jejich aplikační využití. Příkladem jsou velkoobjemově vyráběné polyolefiny. Vlastnosti, kterými PLA vyniká, je především vysoká mechanická pevnost, biodegradabilita a průhlednost. Vzhledem k těmto vlastnostem je aplikační využití PLA velmi různorodé [22]. Nejčastěji se PLA uplatňuje jako obalový materiál v podobě kelímků, láhví, sáčků nebo jako plastové přístroje, podnosy atd. Dalším využitím jsou biologicky odbouratelné chirurgické implantáty (desky, šrouby, kolíky, tyčinky). Dále se používá pro technologii 3D tisku, viz **obr. 8** [5]. Využití nachází také pro mulčovací fólie, matrice pro hnojiva s řízeným uvolňováním, pesticidy a herbicidy [17].

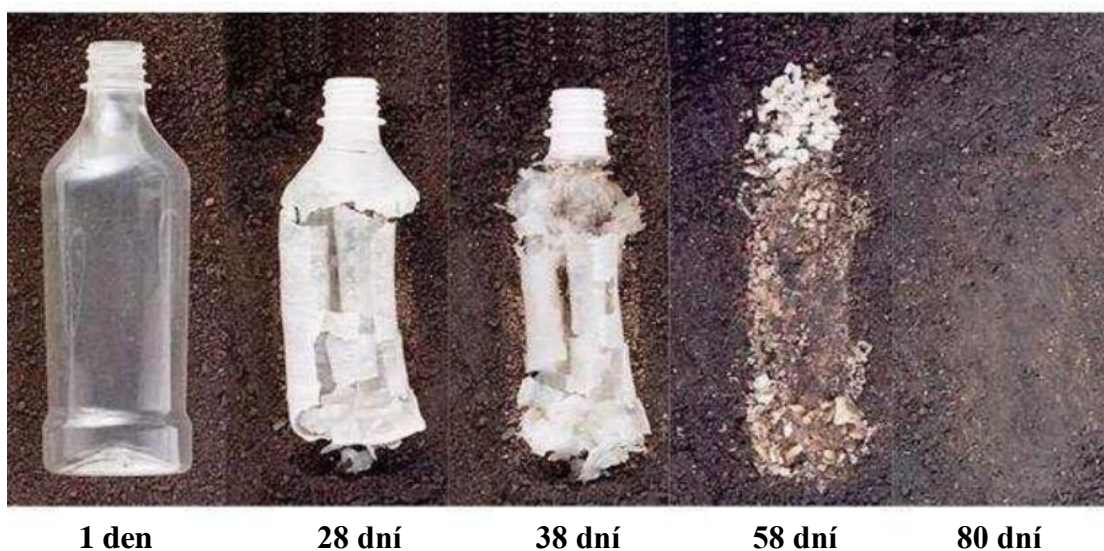


Obr. 8 Využití PLA: a) struna pro 3D tisk b) zdravotnické šrouby c) kelímky [21]



2.7.7 Biodegradace

Průběh biodegradace je zajištěn hydrolyzou esterových vazeb kyseliny mléčné, která je přeměňována mikroorganismy na vodu a oxid uhličitý. Průběh biodegradace je závislý především na teplotě. Zvýšením degradační teploty nad teplotu zesklenní (T_g) se proces rozkladu výrazně urychluje [14]. Společně s ostatní biomasou při kompostování (teplota 60 °C až 70 °C a vlhkost větší než 90 %) je materiál rozložen působením mikroorganismů během deseti až dvanácti týdnů, viz **obr. 9**. Polymer PLA není schopen degradace na skládkách vzhledem k omezenému přístupu kyslíku a teplotním výkyvům [23]. Odpad vzniklý po rozložení se skládá z vody, oxidu uhličitého, anorganických sloučenin a biomasy => aerobní biodegradace [14].



Obr. 9 Biodegradace PLA za zvýšených podmínek vlhkosti a teploty prostředí [25]

2.8 Modifikace PLA

Modifikace PLA se provádí za účelem vylepšení mechanických vlastností, snížení ceny, lepší zpracovatelnosti, zvýšení krystalinity a řady dalších vlastností. V současnosti existuje nespočet metod a modifikací úpravy PLA, některé z nich jsou uvedeny níže.

Jednou z možností modifikace jsou stereochemické kompozice L-laktidu a D-laktidu, které mají významný vliv na teplotu tání, krystalizaci a mechanické vlastnosti PLA. Dále je možné vytvářet kopolymery s ostatními polymery ke zlepšení aplikačního využití, v závislosti na požadovaných finálních vlastnostech směsi. Biodegradovatelné a biokompatibilní směsi s PLA jsou v současnosti nejvíce zkoumanou oblastí. Nicméně existují studie zaměřující se také na směsi se syntetickými nebiodegradovatelnými polymery,



kteře mají za cíl především snížit výslednou cenu materiálu. Další možností je vytváření směsí s elastomery, například s přírodními kaučuky, které především zvyšují houževnatost a poměrné prodloužení při přetržení. Použitím plastifikátorů lze modifikovat PLA a snížit tak teplotu skelného přechodu, zvýšit tažnost a zlepšit zpracovatelnost. Další možností přístupu k modifikaci PLA je použití organických nebo anorganických plniv. V neposlední řadě je důležitá interakce povrchu PLA s ostatními materiály, která hraje zásadní roli v biomedicíně a v mnoha spotřebitelských aplikacích. Často jsou vyžadovány speciální chemické funkcionalizace povrchu PLA, například hydrofilnost. Modifikace povrchů se rozděluje na permanentní a dočasné. Mezi dočasné modifikace povrchu patří například ošetření plasmou. Permanentní modifikací může být například tzv. fotografiting [24].

2.8.1 Modifikátory houževnatosti

Modifikátory houževnatosti (z anglického impact modifier, dále pouze IM) se používají jako aditiva ke zvýšení rázové houževnatosti PLA. Vzhledem k nízké rázové houževnatosti PLA je omezeno jejich aplikační využití například v automobilovém průmyslu a elektronice, kde jsou kladeny větší nároky na mechanické vlastnosti výrobků než například v obalovém průmyslu. Při zvětšování rázové houževnatosti je nutné zachovat zpracovatelnost polymeru společně s mechanickými a tepelnými vlastnostmi. Modifikace probíhá nejčastěji mechanickým mísením modifikátoru houževnatosti s polymerem. Pro dosažení rovnoměrného rozptýlení a smísení komponent by měl být výchozí materiál ideálně ve formě prášku. Modifikátor lze použít i v podobě granulí, pak je ale složitější zajistit rovnoměrnou dispergaci a distribuci komponent [26]. Z hlediska ceny je možné PLA směšovat s levnými nerozložitelnými polymery, jako je PVC, ABS a PE. Většina těchto směsí vyžaduje kompatibilizátory ke zlepšení mísitelnosti. Společnost DuPont představila kopolymer Biomaxstrong 100®, který je založen na z ethylenu a akrylátu. Tento kopolymer je kompatibilní s PLA a při nízkých koncentracích udržuje biologickou rozložitelnost. Možnost použití tohoto kopolymeru jako modifikátoru houževnatosti byla zkoumána v několika studiích. Při koncentracích kopolymeru do (1 ÷ 5) hm. % v PLA došlo ke zvýšení rázové houževnatosti o 3 ÷ 5 násobek původních hodnot čistého PLA [27].

V dalším výzkumu bylo vybráno šest odlišných kopolymerů, které se mísily s PLA, a následně se hodnotil jejich vliv na rázovou houževnatost směsi, pro experiment byl vybrán prášek z ABS, ethylenkopolymer (Biomax), PBAT, PEBA, EVA a EAE. Výsledné rázové houževnatosti čistého PLA a jeho směsí s kopolymery je znázorněna v **tab. 2**.



S přidavkem ABS prášku 10 a 15 hm. % rázová houževnatost dosahuje hodnoty 8,6 kJ/m² a zvyšuje se 3x v porovnání s čistým PLA. Množství ABS prášku nemá vliv na výsledné hodnoty. Přidáním kopolymeru Biomax v množství 10 a 15 hm. % je výsledná rázová houževnatost 26,2 kJ/m² a 38,6 kJ/m², což je 10x a 14x více než u čistého PLA. U této směsi má množství prášku zásadní vliv na výsledky. Při zpracování 10 g PBAT a PEBAX byla rázová houževnatost 2x resp. 3x vyšší oproti čistému PLA a s množstvím 20 g pak byla 4x resp. 13x vyšší. V případě EVA kopolymeru (10 ÷ 20) hm. % ve směsi došlo ke zvýšení 5x a 4x oproti čistému PLA. Největší rázové houževnatosti (59,5 kJ/m²) bylo dosaženo ve směsi s 20 hm. % EAE. Tyto vysoké hodnoty rázové houževnatosti způsobují dobrý rozptyl energie a zpomalení tvorby trhliny [31].

Tab. 2 Výsledná rázová houževnatost směsí [31]

Vzorek (100 g)	hm.%	Rázová houževnatost (kJ/m ²)
PLA	100	2,7 ± 0,3
PLA/ABS prášek	90/10	8,6 ± 0,7
PLA/ABS prášek	85/15	8,5 ± 1,2
PLA/Biomax	90/10	26,2 ± 3,7
PLA/Biomax	85/15	38,6 ± 2,3
PLA/PBAT	90/10	5,6 ± 0,8
PLA/PBAT	80/20	9,4 ± 0,6
PLA/PEBAX	90/10	9,0 ± 0,8
PLA/PEBAX	80/20	35,1 ± 7,5
PLA/EVA	90/10	14,7 ± 2,8
PLA/EVA	80/20	11,6 ± 2,5
PLA/EAE	90/10	13,0 ± 1,8
PLA/EAE	80/20	59,5 ± 2,1

2.9 Celulóza

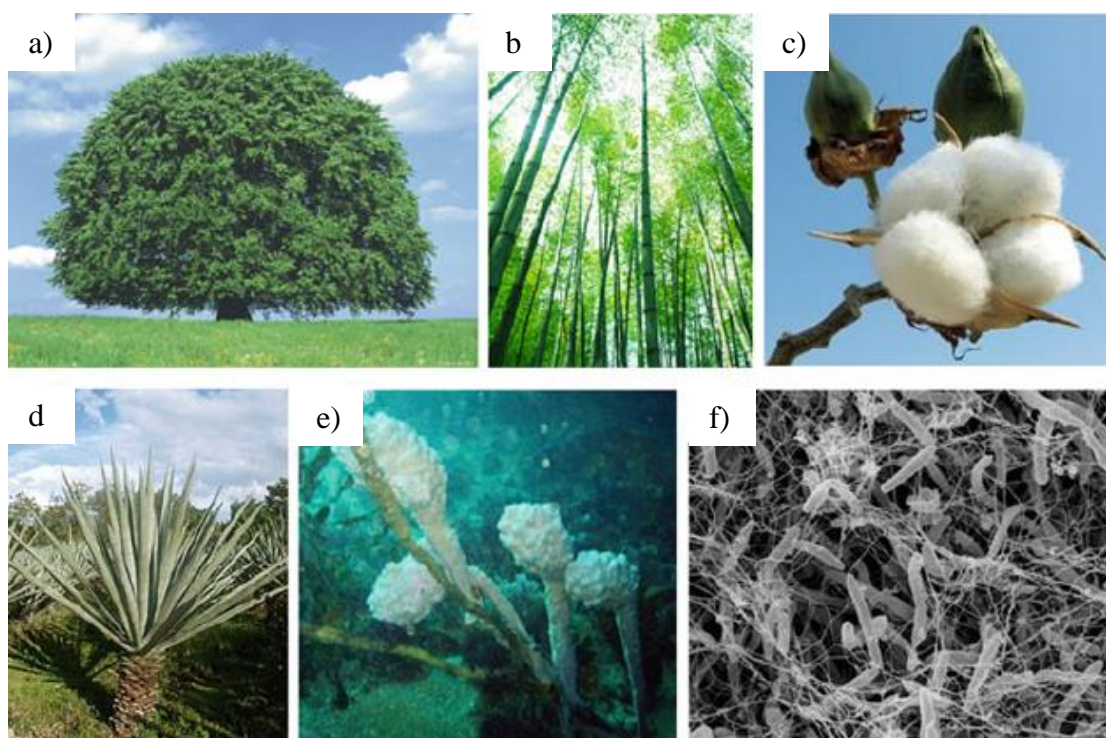
Celulóza je lineární polysacharid a nejčastěji se vyskytující přírodní polymer na zemském povrchu s globální produkcí přibližně 1,5 miliardy tun ročně. Použití celulózy jako obnovitelné a biodegradovatelné suroviny v mnoha aplikacích může být částečným řešením současných problémů s životním prostředím. Mezi hlavní výhody patří dostupnost celulózy v téměř neomezeném množství jako obnovitelného zdroje a možnost získávání například i ze zbytků obilí nebo dřeva, čímž nepředstavuje ekologickou zátěž pro zemi. Působením mikroorganismů je v přírodě rychle rozložitelná. V organismu člověka a většiny savců je celulóza nestravitelná, vzhledem k absenci enzymu hydrolázy, který umožňuje její rozklad. Celulóza je hlavní složkou buničiny, ze které se vyrábí papír.



V čisté formě není celulóza rozpustná v rozpouštědlech, při vyšších teplotách degraduje. Používá se v obalovém a textilním průmyslu, stavebnictví a v dalších odvětvích [3].

2.9.1 Zdroje celulózy

Celulóza tvoří největší podíl biomasy na zemském povrchu, získává se nejčastěji z rostlin. Alternativou mohou být pláštěnci nebo bakterie, které celulózu produkují, viz **obr. 10**. Celulóza je hlavní stavební látkou rostlinných buněčných stěn současně s hemi-celulózou, ligninem a extrakčními látkami. V přírodě se vyskytuje ve formě semikrystalických spirálově vinutých mikrofibril [3].



Obr. 10 Příklady organismů syntetizujících celulózu [3]

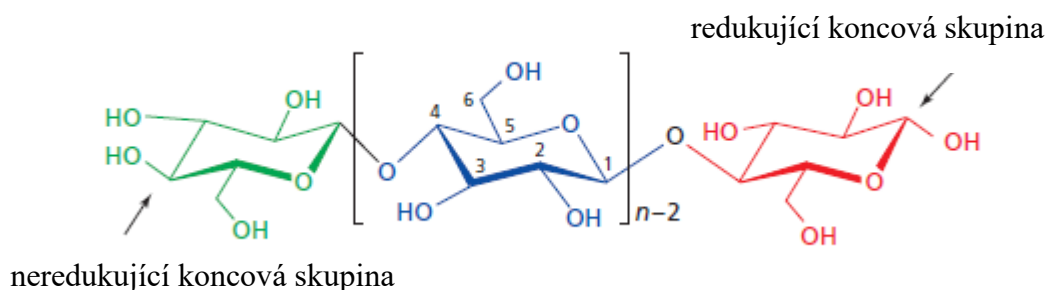
a) dřevo, b) bambus, c) bavlna, d) mexická agáve, e) pláštěnci, f) bakterie

2.9.2 Chemická struktura celulózy

Struktura celulózy je tvořena makromolekulami, které jsou sestaveny z glukózových jednotek (D-glukóza). Postupným prodlužováním řetězce vznikají oligosacharidy a dále polysacharidy. Jednotlivé monomerní jednotky celulózy obsahují tři hydroxylové skupiny. Chemický řetězec celulózy drží pohromadě tzv. vodíkové můstky, které mají zásadní vliv na vlastnosti celulózy (například na omezenou rozpustnost



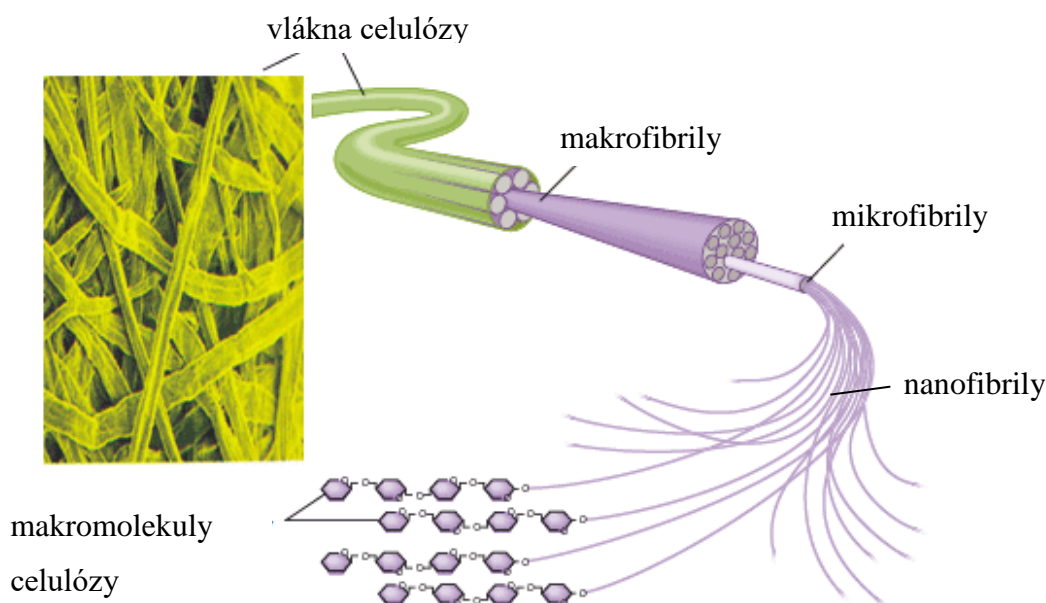
ve většině rozpouštědel a reaktivitu hydroxylových skupin). Nicméně celulóza také obsahuje hydrofobní oblasti kolem uhlíkových atomů, které mají vliv na její rozpustnost. Celulóza vzniká polykondenzací. Pro tento typ polymerace jsou typické odlišné chemické konce řetězce, redukující a neredukující konce, viz **obr. 11** [3].



Obr. 11 Chemická struktura celulózy [3]

2.9.3 Morfologie celulózy

Morfologická struktura je popis organizace krystalů v mikrofibrilách, vrstvách, buněčných stěnách, ve vláknech nebo dalších uspořádáních celulózy. Jednotlivá vlákna celulózy se skládají z makrofibril, která jsou následně utvořena z mikrofibril. Základní organizační strukturou přírodní celulózy jsou mikrofibrilární vlákna tzv. mikrofibrily, která se skládají z krystalických a amorfních oblastí. Nejmenším uspořádáním vlákna jsou řetězce molekul celulózy, viz **obr. 12** [28].



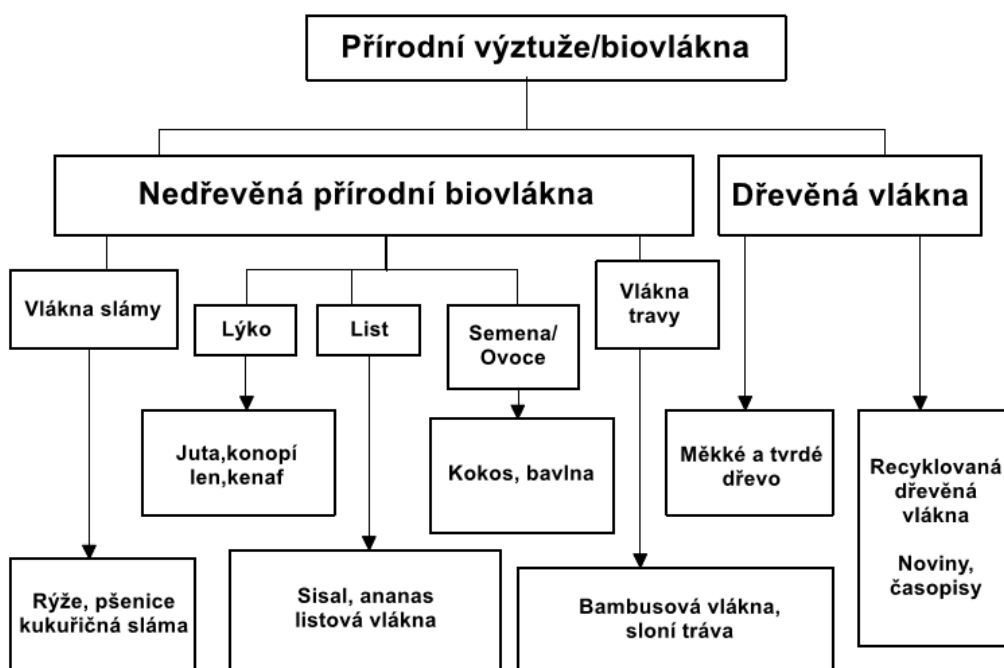
Obr. 12 Morfologie celulózy [29]



2.10 Rostlinná celulóza

Základní monomerní jednotka řetězce celulózy je kolem 100 nm dlouhá a má charakteristickou šířku (1,5 ÷ 3,5) nm. Tyto monomerní řetězce jsou dále sestaveny do svazků fibril, které se nazývají nanomikrofibrily se šířkou v rozmezí (10 ÷ 30) nm. Svazky nanofibril mají řádově 100 nm na šířku a délku stovky nanometrů nebo několik mikrometrů

a nazývají se mikrofibrily. Ve stěnách rostlinných buněk jsou svazky mikrofibril obklopeny hemicelulózou, ligninem a pektinem [3]. Vlákna z různých zdrojů mají různé tvary a rozměry. Základní rozdělení přírodních vláken je schematicky znázorněno na **obr. 13**.



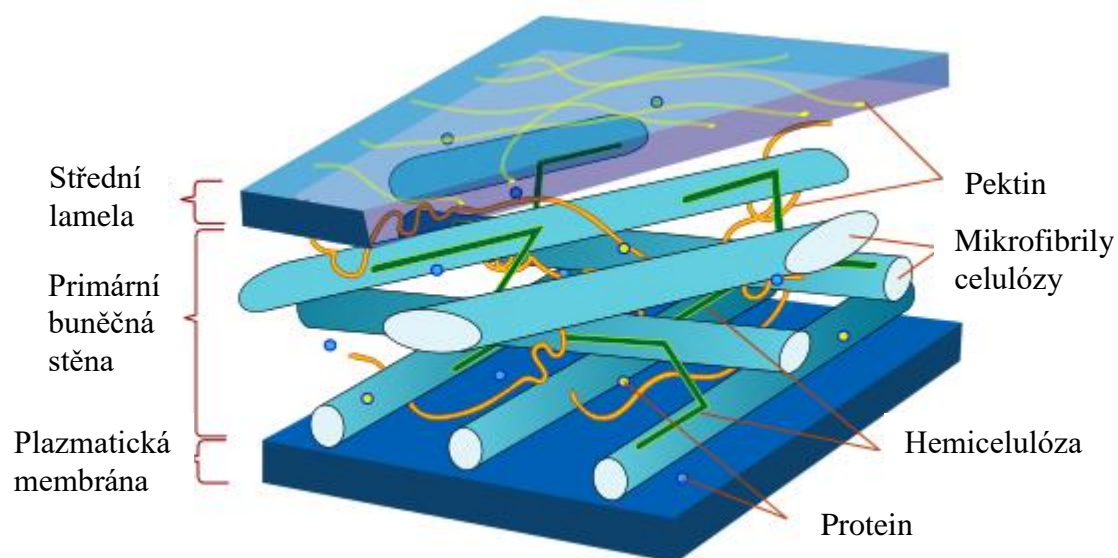
Obr. 13 Schema rozdělení vyztužujících biovláken [30]

V současnosti se používá v automobilovém průmyslu v kombinaci s polypropylem pouze několik druhů vláken, například konopí, len, kenaf a sisal.

Během růstu se rostlinná vlákna vyvíjí a vytvářejí primární buněčné stěny, které jsou mnohem tenčí než stěny sekundární, a formují se na jejich vnitřní stěně. Rozměry buněčné stěny rostlinného vlákna jsou přibližně (4 ÷ 6) μm na šířku a (15 ÷ 30) μm na délku. Primární vrstvy se skládají z hemicelulózy, celulózy, pektinu a lipidu. Obsahují neuspořádané celulosové sítě s rozměry kolem 100 nm. Fyzikální a chemické vlastnosti vláken jsou ovlivněny složením a strukturou primární vrstvy, která obsahuje náhodně uspořádanou spirálovitou síť celulósových mikrofibril, viz **obr. 14**. Sekundární vrstva



s tloušťkou ($3 \div 5$) μm se skládá ze tří podvrstev: z vnější vrstvy, střední vrstvy a vnitřní vrstvy. V sekundární vrstvě jsou rovnoběžné spirálově vinuté mikrofibrily. Úhel spirálového vinutí má značný vliv na pevnost v tahu vláken [3].



Obr. 14 Uspořádání celulózy v buněčné stěně rostlin [32]

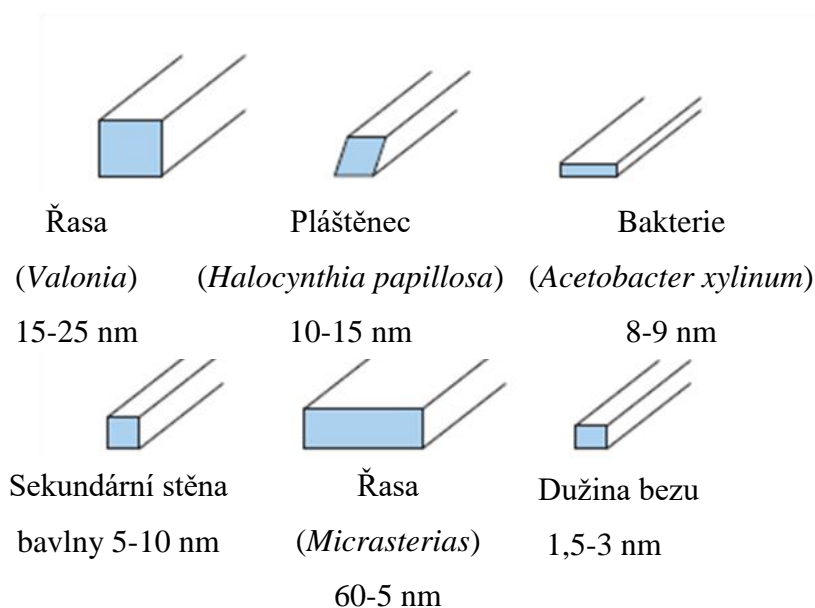
2.11 Bakteriální celulóza

Bakteriální celulóza (BC) je organická látka složená z nanofibril. Bakterie produkuje tyto nanofibrily jako ochranu před UV zářením. V porovnání s rostlinnou celulózou má (BC) vysokou čistotu (neobsahuje hemicelulózu, lignin ani ostatní látky). Velmi dobré mechanické vlastnosti BC jsou zapříčiněny vysokým stupněm krystalinity (více než 80 %). Pórovitá struktura zaručuje výbornou schopnost absorpce vody. Po vysušení ztrácí BC schopnost rehydratace do původního stavu. Výsledná morfologie je závislá na výchozí bakterii a podmínkách kultivace. Bakteriální celulóza se skládá z třídimenzionální sítě ultrajemných celulózových nanofibril s průměrem v rozmezí ($80 \div 150$) nm a může obsahovat až 99 % vody v počátečním nevysušeném stavu [3]. Mnoho let byla bakteriální celulóza komerčně vyráběna jako ochucený gelový potravinový výrobek “nata de coco“ z bakterie *Acetobacterxylinum* a kokosového mléka. Využití nachází v medicíně na popáleniny, dentální výplně atd. [5].



2.12 Nanofibrilovaná celulóza

Nanofibrily celulózy byly poprvé extrahovány mechanickým procesem z dřevěných buněčných stěn v roce 1983. Tento nový typ materiálu celulózy byl pojmenován nanofibrilovaná celulóza (NFC). Nanofibrily celulózy jsou svazky napřímených celulóзовých molekulárních řetězců. Svazky je možné připravovat odlišnými mechanickými postupy, nejčastěji homogenizací za působení vysokého tlaku nebo mletím. Tyto metody jsou však spojeny s nevýhodou v podobě vysokých energetických nákladů na defibrilaci vláken, proto byly vynalezeny předběžné úpravy, které tento proces usnadňují. Nejčastější metodou předpřípravy je například mletí, hydrolýza kyselinou nebo enzymatické ošetření pomocí bakterií. Ošetřením kyselinou sírovou, kombinovanou s mechanickou disperzí, je možné produkovat NFC s lepší strukturou fibril než v případě NFC získaného jen mechanickým ošetřením. Touto metodou byly získány průměry pod 50 nm, s délkou v rozmezí mikrometrů. V jiném výzkumu bylo použito kombinace mechanického rozvlákňování s enzymatickou přípravou. Celulózová vláknina se zpracovávala s čistou endoglukanázou, s cílem usnadnit desintegraci NFC. Po tomto procesu byly vzniklé NFC ve formě vodní suspenze. Morfologie nanočástic je obecně charakterizována použitím mikroskopů. Nanofibrily celulózy jsou dlouhé a flexibilní nanočástice o šířce (3 ÷ 100) nm a délce obvykle v mikrometrech v závislosti na zdroji celulózy, na přípravě a předpřípravě viz **obr. 15**.



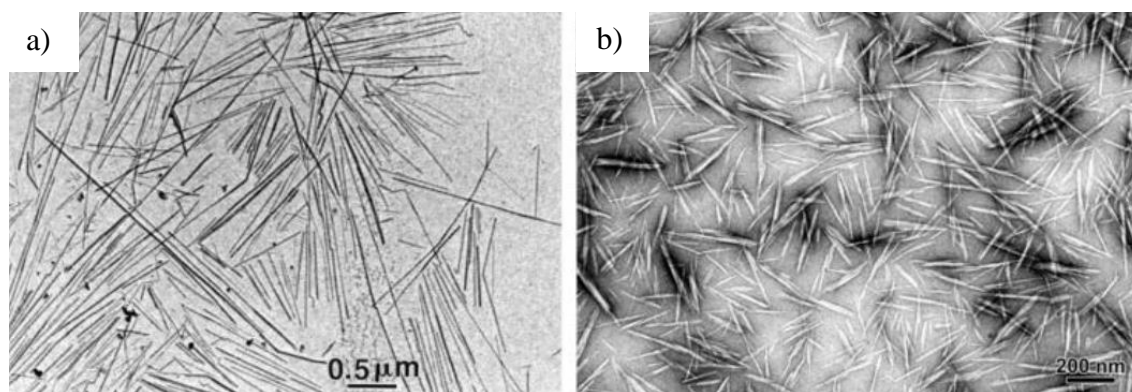
Obr. 15 Rozměry microfibril v závislosti na syntetizujícím organismu [34]



Vlastnosti NFC se od vlastností dřevěné buničiny liší především kvůli velké ploše a vysokému aspektivnímu poměru fibril. Ve vodní suspenzi fibrily tvoří hustě zamotané sítě, které se chovají jako pseudoplastický gel. Reologické vlastnosti umožňují použít tyto vláknité materiály jako zahušťovadla, stabilizátory v suspenzích nebo emulzích v mnoha aplikacích, například v potravinářství, v barvách, kosmetice a farmaceutice. Nanofibrily celulózy mají modul pružnosti v tahu kolem 138 GPa, extrémně dobré pevnostní vlastnosti a dobrou tepelnou stabilitu. Vzhledem k těmto vlastnostem se NFC používá jako vyztužující nanokompozit. Zpočátku se NFC používaly výhradně v biomedicínských aplikacích na nosiče léků. Antibakteriální schopnosti NFC je možné využít ke zlepšení hojení zranění nebo na vzduchové filtrace [33].

2.13 Nanokrystaly celulózy

Nanokrystaly celulózy (CNC) jsou svými vlastnostmi výjimečný nanomateriál. Díky svým nanorozměrům, velkému aspektivnímu poměru a vynikajícím mechanickým a chemickým vlastnostem mají mnoho využití v několika důležitých oblastech, například v materiálovém inženýrství, elektronice a medicíně. Mezi jejich hlavní výhody patří obnovitelnost, udržitelnost a biokompatibilita [35]. Největší nevýhodou CNC je schopnost distribuce a disperze v matrici polymeru. Účinnost disperze CNC ovlivňuje výsledné fyzikální, mechanické a reologické vlastnosti [33]. Vzhledem k výrazné hydrofilnosti je obtížné dosáhnout rovnoměrné disperze CNC ve vodě nerozpustných polymerních matic. Proti vytváření shluků CNC a k podpoře distribuce se povrch CNC modifikuje hydrofobními sloučeninami. Lze použít širokou škálu chemických modifikací a postupů, například roubování polymerů a oligomerů nebo vylučování hydrofobních sloučenin k povrchovým hydroxylovým skupinám nanočástic [34]. Na **obr. 16** je znázorněn TEM snímek nanokrystalů celulózy extrahovaných z ramie a pláštěnce.



Obr. 16 TEM snímky CNC extrahovaných z ramie (a) a pláštěnce (b) [35]



2.13.1 Rozměry

Poměr délky a průměru CNC závisí na původu nanofibril celulózy a na podmínkách hydrolýzy (čas, teplota, čistota, atd.). Čím větší je hodnota aspektivního poměru, tím větší je jejich schopnost plnit funkci výztuže kompozitů, viz **tab. 3** [35].

Tab. 3 Rozměry nanokrystalů v závislosti na zdroji a metodě přípravy [35]

Zdroj	Metoda přípravy	Délka (nm)	Šířka (nm)	Poměr (L/D)
Dřevo	H ₂ SO ₄ hydrolýza	100 ÷ 300	3 ÷ 5	20 ÷ 100
Bavlna	HCl hydrolýza	100 ÷ 150	5 ÷ 10	10 ÷ 30
Ramie	H ₂ SO ₄ hydrolýza	70 ÷ 200	5 ÷ 15	~12
Sisal	H ₂ SO ₄ hydrolýza	100 ÷ 300	3 ÷ 5	~60
Valonie	H ₂ SO ₄ hydrolýza	1000 ÷ 2000	10 ÷ 20	50 ÷ 200
Pláštěnec	H ₂ SO ₄ hydrolýza	>1000	10 ÷ 20	~100
Bakterie	H ₂ SO ₄ hydrolýza	100 ÷ 1000	10 ÷ 50	2 ÷ 100
Bakterie	HCl hydrolýza	160 ÷ 420	15 ÷ 25	7 ÷ 23

2.13.2 Extrakce

Nanokrystaly celulózy mohou být extrahovány z různých přírodních zdrojů celulózy. Nejčastěji však ze dřeva, rostlin, řas nebo pomocí bakterií. Extrakce CNC z celulózy je rozdělena na dva stupně. Prvním stupněm je předběžná úprava zdrojového materiálu, která zahrnuje kompletní nebo částečné odstranění přebytečných materiálů v matici, jako je hemicelulóza, lignin a izolování vláken celulózy. Druhým stupněm je řízená chemická nebo enzymatická příprava [34]. Nejčastěji se používá hydrolýza kyselinou sírovou nebo kyselinou chlorovodíkovou [33]. Použití různých druhů kyselin a separačních postupů závisí na původu vláken celulózy. Následnými modifikacemi lze vlákna upravit do různých velikostí a tvarů. Výhodou extrakce CNC je vysoká dostupnost celulózy, lze využít větve stromů nebo dřevěné piliny a nezatěžovat tak lesy plošným kácením stromů [36].

2.13.3 Extrakce kyselinou

Nejprozkoumanějším procesem získávání CNC z vláken celulózy je extrakce pomocí kyseliny sírové. Vlákna celulózy a mikrofibrily obsahují krystalické a amorfni oblasti. Amorfni oblasti jsou náhodně orientovány, mají nižší hustotu a odolnost proti kyselině v porovnání s krystalickými oblastmi. Pomocí kyseliny jsou tyto amorfni oblasti postupně rozkládány a krystalické oblasti následně uvolňovány. Pro extrakci CNC lze pou-



žit také kyselinu chlorovodíkovou, kyselinu fosforečnou nebo bromovodíkovou. Při použití těchto kyselin je omezena schopnost disperze CNC, dále se odlišují reologické vlastnosti suspenze CNC získané kyselinou chlorovodíkovou oproti kyselině sírové [34].

2.13.4 Enzymatická hydrolýza

Enzymatická hydrolýza je heterogenní reakce, která rozkládá celulózu pomocí synergického působení enzymů endoglukanázy, exoglukanázy a celohydrobiolázy. Enzym endoglukanáza náhodně napadá a hydrolyzuje amorfní oblasti, zatímco exoglukanáza štěpí vazby řetězce celulózy redukčních nebo neredukujících konců na oligosacharidy. Celohydrobioláza hydrolyzuje polysacharidy vzniklé štěpením endoglukanázy a vytváří celobiózu. Celobióza se skládá z disacharidu D-glukózy a tvoří až z 50 % celulózu. Kromě těchto tří hlavních enzymů se vyskytují v celulóze další pomocné enzymy, rozkládající hemicelulózu. Enzymatická hydrolýza je z environmentálního hlediska mnohem přijatelnější než extrakce pomocí kyseliny [34]. Další výhodou enzymatické hydrolýzy je menší spotřeba materiálu v porovnání s ostatními metodami přípravy.

2.13.5 Mechanické vlastnosti nanokrystalů celulózy

Hodnocení mechanických vlastností CNC je extrémně náročná záležitost. Různé faktory, jako anizotropie, defekty nanokrystalů, procento krystalinity, rozměry vzorků a další, výrazně ovlivňují výsledky všech měření. Pro určení modulu pružnosti CNC lze použít teoretické výpočty a rozdílné nepřímé experimentální metody měření. Naměřit lze širokou škálu hodnot Youngova modulu pružnosti, které se pohybují v rozmezí (110 ÷ 160) GPa. Pro srovnání, například vlákna kevlaru dosahují modulu pružnosti (60 ÷ 120) GPa [35]. Srovnání s běžnými konstrukčními materiály viz v **tab. 4** [37].

Tab. 4 Porovnání specifického Youngova modulu pružnosti, hustoty a modulu pružnosti v tahu s vlastnostmi konstrukčních materiálů a CNC [37]

	$E_t \cdot 10^3$ (MPa)	ρ (g/cm ³)	E/ρ (GPa/mg.m ³)
Hliník	69	2.7	26
Ocel	200	7.8	26
Sklo	69	2.5	28
CNC	138	1.5	92

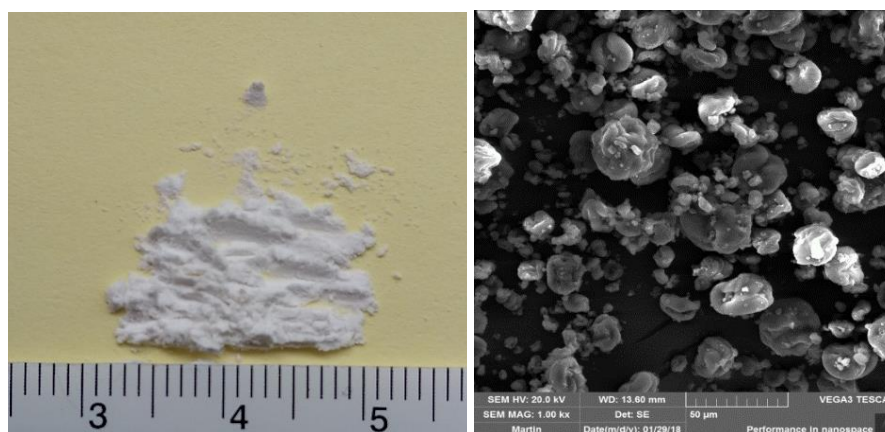


3 Experimentální část

Experimentální část diplomové práce se zabývá studiem struktury a vlastnostmi PLA v závislosti na přidaném množství nanokrystalů celulózy a modifikátoru houževnatosti. Popsán je dvoustupňový proces předpřípravy koncentrovaných masterbatchů (MB) na bázi PLA/CNC, které se následně dávkovaly k čistému PLA tak, aby bylo dosaženo výsledné koncentrace CNC (1, 2 a 3) hm. %. Výroba zkušebních těles probíhala technologií vstřikování. K jednotlivým MB a čistému PLA byl v dalším kroku dávkováno 6 hm. % bio-modifikátoru houževnatosti (IM). Dále je popsán postup měření na jednotlivých zařízeních, vyhodnocení a diskuze naměřených výsledků.

3.1 Materiály kompozitu

Pro experiment a přípravu bionanokompozitu byl zvolen biopolymer PLA obchodního označení Ingeo™ 3251D. Jedná se o PLA s $(1,4 \pm 0,2)$ mol % D – isomeru, průměrnou střední molární hmotností $M_w = 83\,000$ g/mol a poměrem střední molární hmotnosti stanovené hmotnostně a číselně $M_w/M_n = 1,6$. Granulát byl zakoupen u firmy Nature Works LLC (USA). Tento typ PLA má oproti ostatním Ingeo šaržím díky lubrikaci vyšší index toku taveniny. Typické materiálové vlastnosti jsou uvedeny v **příloze č. 1**. Jako výztuž a nukleační činidla byly vybrány sprejově vysušené CNC s nominálním průměrným průměrem 7,5 nm a nominální délkou 150 nm, viz **obr. 17**. Nanokrystalů celulózy byly zakoupeny od firmy CelluForce (Kanada), jedná se o firmu, která jako první na světě začala v roce 2011 průmyslově vyrábět CNC. Výrobní kapacita této firmy je 300 tun CNC ročně. Dále bylo vybráno jako aditivum pro vylepšení rázové houževnatosti modifikátor houževnatosti (IM) MOC 006, jedná se o masterbatch na PLA bázi, který byl zakoupen od firmy NaturePlast (Francie), viz **příloha č. 2**.

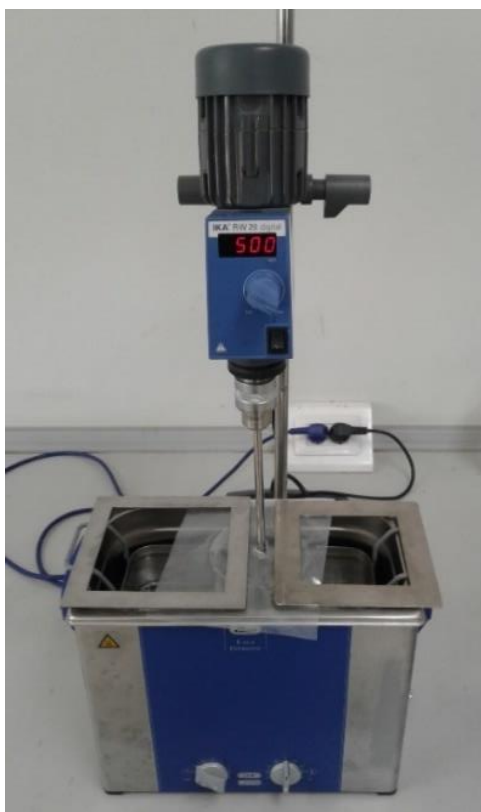


Obr. 17 Sprejově vysušený prášek CNC od firmy CelluForce



3.2 Příprava masterbatchů

Před přípravou masterbatchů (MB) byl PLA granulát ponechán v sušičce po dobu 12 hodin při teplotě 55 °C. Stejnou dobu byl sprejově vysušený CNC prášek při teplotě 70 °C. V prvním kroku bylo nutné vytvořit předdispergovanou směs o požadovaných koncentracích CNC v PLA. Nejprve se navážilo požadované množství PLA granulátu, které se umístilo do laboratorní nádoby, do které se přidalo rozpouštědlo ve formě chloroformu. Nádoba s roztokem byla umístěna do ultrasonické lázně P300H (Elma). Následovalo míchání pomocí hřídelového míchače RW 20 digital (Ika) umístěného nad ultrasonickou lázní (viz **obr. 18**) za současného působení mechanické energie od ultrazvukového měniče. Rozpouštění PLA probíhalo při teplotě okolí.



Obr. 18 Ultrasonická lázeň Elma P300H a míchač RW 20 Digital

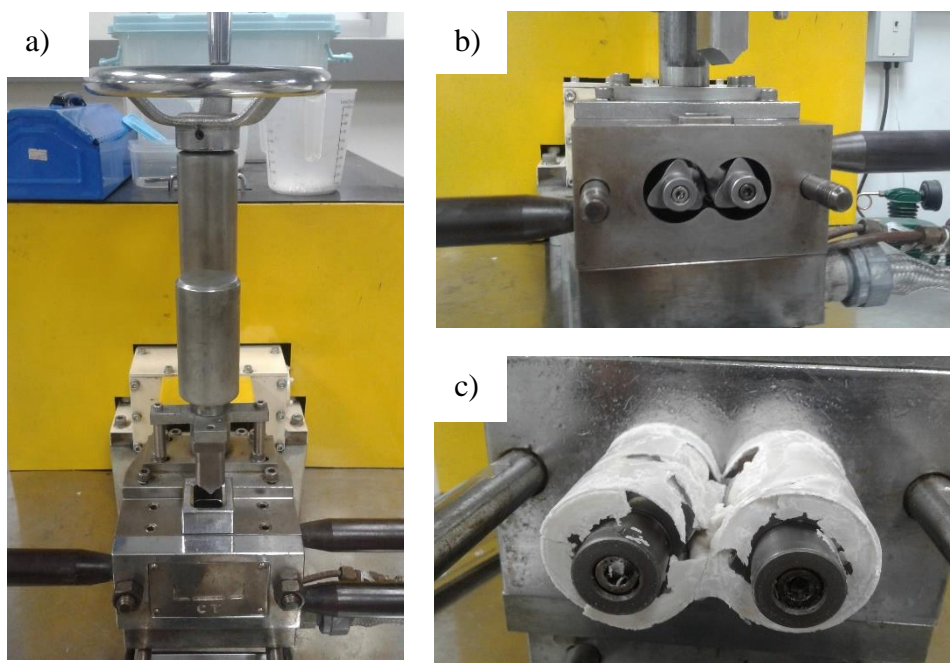
Dalším krokem bylo přidání CNC vysušeného prášku v požadovaných koncentracích. Pro dosažení maximální individualizace jednotlivých CNC a odstranění aglomerací probíhal proces míchání a ultrasonického působení jednu hodinu. K odstranění zbytkového chloroformu byl výsledný roztok umístěn do vakuové sušičky VDB3 (Binder), nastavené na 60 °C, po dobu 12 h. Výsledný MB z prvního předdispergování a po vytěkání chloroformu je zobrazen na **obr. 19**. Následovalo zvažení vzniklé směsi.





Obr. 19 MB na bázi PLA/CNC po prvním předdispergování a vytěkání rozpouštědla

Druhý krok přípravy MB, viz **obr. 20**, byl prováděn za účelem dalšího zvyšování disperze a distribuce CNC v PLA matrici pomocí hnětiče CT Internal Mixer MX 75 (Chareon TUT). Hnětič se skládá ze dvou míchacích elementů, vyhřívané komory a uzavírací desky. Nejdříve bylo nutné vyhřát tavicí komoru na teplotu 170 °C a nastavit otáčky rotorů na 50 ot/min. Následovalo roztavení granulátu čistého PLA v tavicí komoře hnětiče (cca. 2 minuty). Po roztavení čistého PLA byly přidány předpřipravené MB požadovaných koncentrací PLA/CNC z prvního kroku přípravy. Vzorky byly míchány přibližně 10 minut, dokud se neustálil točivý moment rotorů.

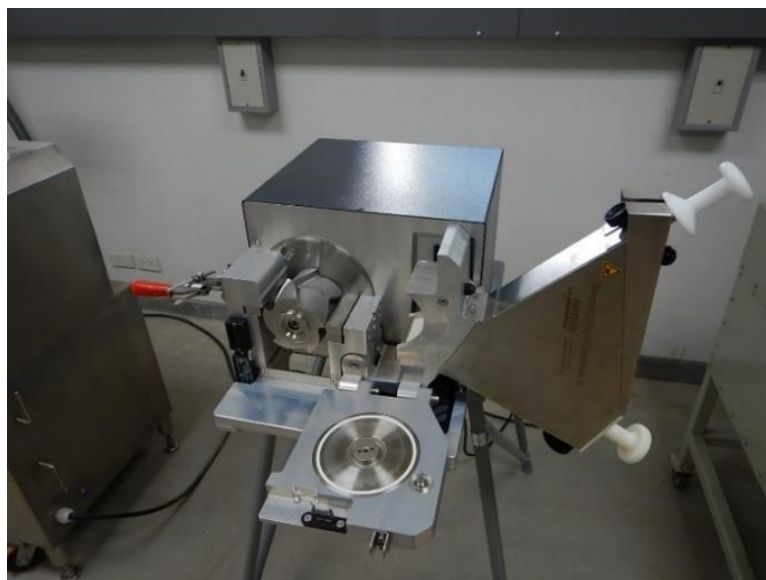


Obr. 20 Druhý krok přípravy MB na bázi PLA/CNC

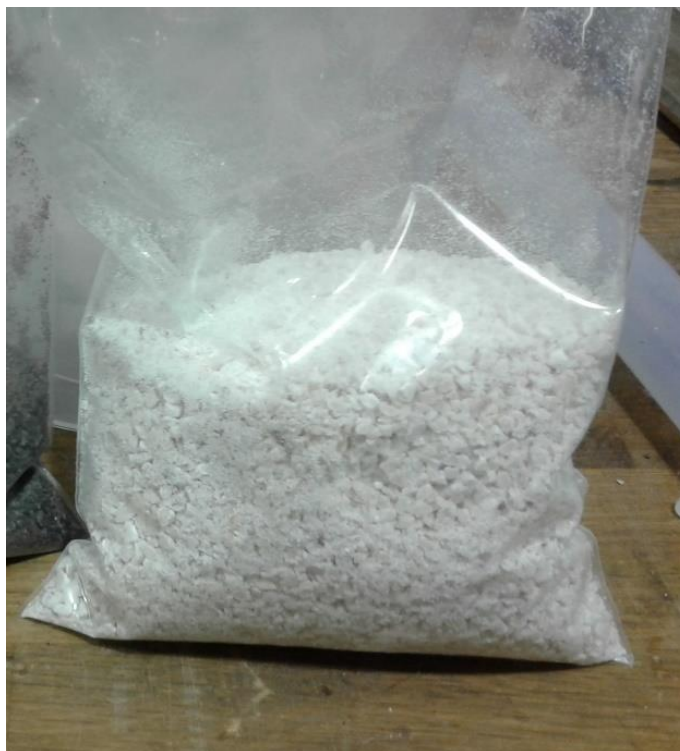
a) hnětič CT Internal Mixer MX 75, b) míchací elementy hnětiče s připojenou vyhřívanou komorou, c) připravený MB po zchlazení



Pro každý typ šarže bylo připraveno 300 g směsi. Matrice PLA byla připravena stejným způsobem pro zachování shodných teplotně-procesních parametrů. Následně byly směsi rozemlety pomocí střížného mlýnu p-19 (Fritsch), který je zobrazen na **obr. 21** na částicové pelety a namíchány v požadovaných koncentracích s čistým PLA granulem. Směs po ukončení dvoukrokové dispergaci je zobrazena na **obr. 22**.



Obr. 21 Střížný mlýn p-19 (FRITSCH)

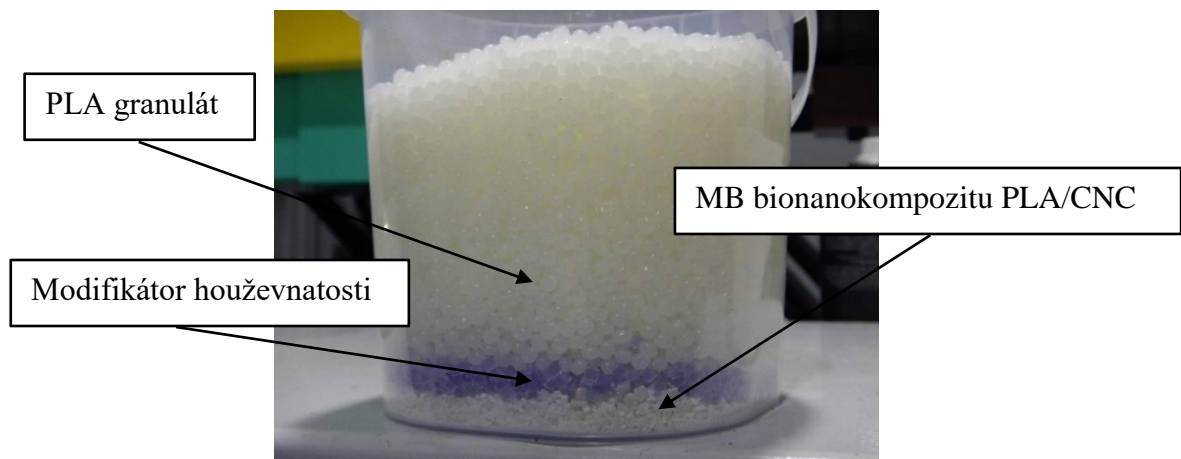


Obr. 22 Výsledný MB bionanokompozitu po dvoukrokové dispergaci a mletí

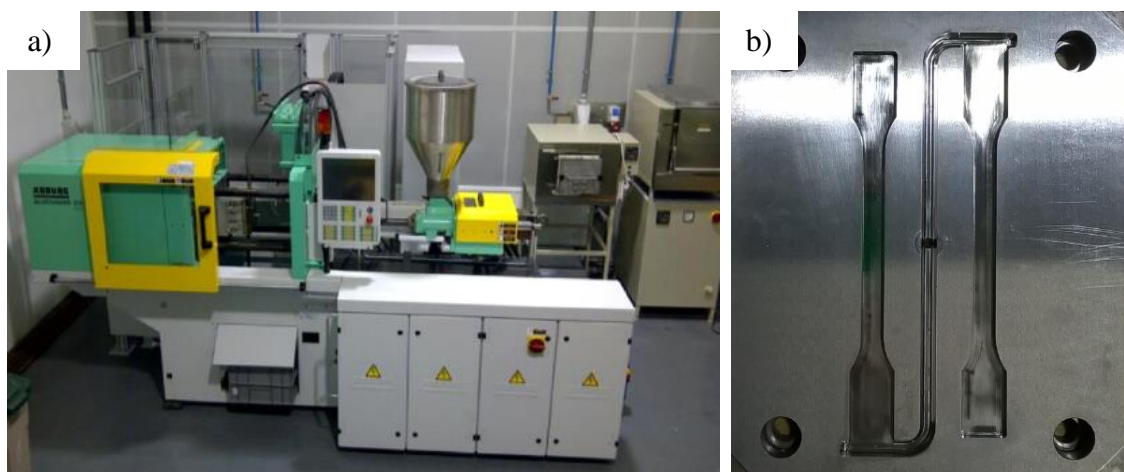


3.3 Příprava zkušebních těles

Zkušební tělesa byla zhotovena technologií vstřikování. Před samotným procesem vstřikování byl granulát sušen v nízkotlaké sušičce LPD 100 při teplotě 80 °C po dobu 5 hodin. Vlhkost obsažená v granulátu by negativně ovlivnila zpracovatelnost a výsledné vlastnosti vstřikovaných dílů. Pro vyhodnocení tahových, ohybových a rázových vlastností bylo nutné zhotovit zkušební tělesa typu A dle ČSN EN ISO 3167. Výroba probíhala na vstřikovací stroji ARBURG 270 S 400 – 100, viz **obr. 24**, v souladu s ČSN EN ISO 294-1 za technologických podmínek uvedených v **tab. 5**. K výrobě byla použita dvoudílná vstřikovací forma s vyměnitelnou tvarovou vložkou, která odpovídá tvaru zkušebního tělesa podle ČSN EN ISO 3167. Připravený PLA granulát s modifikátorem houževnatosti a MB bionanokompozitu před vstřikováním je znázorněn na **obr. 23**. Následně byly tyto tři připravené složky smíchány a dávkovány do násypky vstřikovacího stroje



Obr. 23 Připravený materiál před vstřikováním



Obr. 24 Vstřikovací stroj ARBURG 270 S 400 – 100 s vložkou vstřikovací formy



Tab. 5 Technologické podmínky vstřikování

Parametr	Hodnota	Jednotka
Vstřikovací rychlost	35	cm ³ /s
Dotlak	50	MPa
Doba dotlaku	40	s
Protitlak při plastikaci	0,5	MPa
Celková doba cyklu	60	s
Teplota formy	25	°C
Obvodová rychlost šneku	12	m/min
Teplota pod násypkou	20	°C
Teplota topných pásem (zóna 4 – 1)	165 - 190	°C

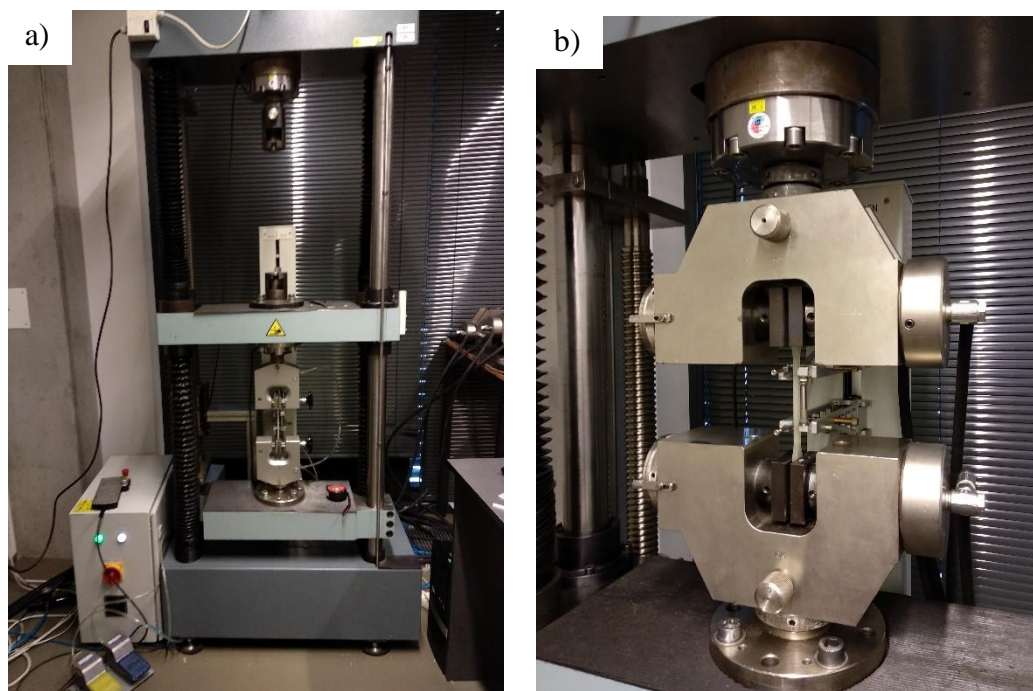
3.4 Stanovení mechanických vlastností

Tato podkapitola se zabývá vlivem hmotnostního obsahu CNC a IM na mechanické vlastnosti bionanokompozitu PLA/CNC/IM.

3.4.1 Stanovení tahových vlastností

Tahová zkouška je základní metoda využívaná k hodnocení mechanických vlastností materiálů. Zkušební těleso je zatěžováno zpravidla jen jednou, až do jeho porušení. Zkouška se používá pro stanovení meze pevnosti v tahu, modulu pružnosti v tahu a dalších tahových charakteristik. Upnutí zkušební tělesa do čelistí stroje probíhalo tak, aby osa vzorku byla rovnoběžná s osou stroje. Pro tahovou zkoušku byl použit trhací stroj TiraTest 2300, viz **obr. 25**, a víceúčelové zkušební těleso typu A dle ČSN EN ISO 3167. Stanovení modulu pružnosti v tahu probíhalo dle ČSN EN ISO 527-2, s pomocí průtahoměru Epsilon 3542-010M-025-ST s rychlostí zkoušení 1 mm/min. Pro určení meze pevnosti v tahu (σ_m) a jmenovitého poměrného prodloužení při přetržení (ϵ_{tb}) byla použita rychlost zkoušení 5 mm/min. Těleso bylo zatěžováno až do stavu jeho přetržení. Měření bylo provedeno na 10 vzorcích od každé šarže materiálu. Souhrn naměřených výsledných středních hodnot je uveden v **tab. 6**





Obr. 25 Trhací stroj TiraTest 2300 s detailem upnutí vzorku v čelistech stroje



Obr. 26 Průtahoměr epsilon 3542-010M-025-ST

Tab. 6 Střední hodnoty tahových vlastností

Tahová zkouška			
Šarže	σ_m [MPa]	ϵ_{tb} [%]	E_t [MPa]
PLA	65,1 ± 0,3	2,5 ± 0,2	3767 ± 39
PLA/1CNC	61,2 ± 0,4	3,2 ± 0,3	3815 ± 55
PLA/2CNC	61,1 ± 0,6	3,5 ± 0,3	3925 ± 63
PLA/3CNC	60,7 ± 0,4	3,4 ± 0,3	3911 ± 66
PLA/6IM	63,8 ± 0,4	2,9 ± 0,3	3659 ± 40
PLA/6IM/1CNC	57,6 ± 0,3	4,8 ± 0,4	3688 ± 43
PLA/6IM/2CNC	55,6 ± 0,4	5,3 ± 0,6	3750 ± 65
PLA/6IM/3CNC	53,6 ± 0,2	5,4 ± 0,2	3758 ± 50



Výpočet střední hodnoty (\bar{x}) a směrodatné odchylky (s) byl proveden podle následujících rovnic:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (1)$$

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (2)$$

kde je:

\bar{x} – střední hodnota výběru

x_i – dílčí hodnota i -tého prvku výběru

n – počet prvků výběru

3.4.2 Stanovení rázové houževnatosti metodou Charpy

Principem zkoušky je přeražení zkušebního tělesa umístěného ve vodorovné poloze na podpěrách úderem rázového kyvadla. Směr rázu kyvadla je veden do středu zkušebního tělesa. Výslednou hodnotou zkoušky je energie spotřebovaná k přeražení vzorku. Stanovení rázové houževnatosti probíhalo na zkalibrovaném zkušebním zařízení CeastResil 5.5, viz **obr. 27**. Podmínky měření, geometrii zkušebního tělesa a uspořádání zkoušky rázové houževnatosti metodou Charpy stanovuje norma ČSN EN ISO 179-1. Při zkoušce byla zvolena nominální energie kyvadla 5 J a rychlost 2,9 m/s. Teplota zkoušení odpovídala standartní teplotě 23 °C. Při měření se umístilo zkušební těleso na podpory, následně se uvolnilo kyvadlo a rázem došlo k jeho přeražení. Spotřebovaná energie je zaznamenána zkušebním zařízením. Výpočtem je z energie stanovena výsledná rázová houževnatost. Pro každou šarži bylo provedeno 10 měření. Střední hodnoty rázové houževnatosti jsou zaznamenány v **tab. 7**.





Obr. 27 Zkušební zařízení CeastResil 5.5

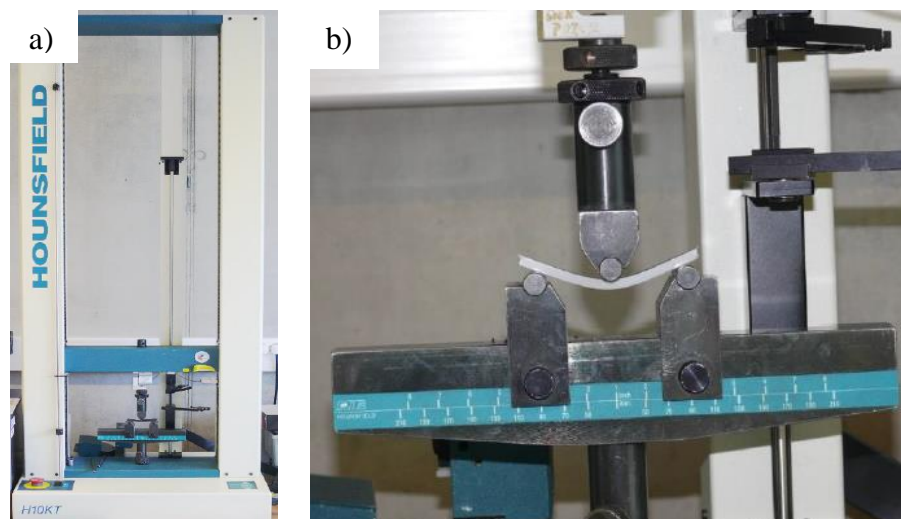
Tab. 7 Střední hodnoty rázové houževnatosti

Rázová zkouška		
Šarže	E_N [J]	a_{cu} [kJ/m ²]
PLA	0,8 ± 0,1	19,8 ± 2,1
PLA/1CNC	0,8 ± 0,1	19,4 ± 2,0
PLA/2CNC	0,8 ± 0,1	20,1 ± 1,4
PLA/3CNC	0,8 ± 0,1	19,6 ± 1,6
PLA/6IM	0,8 ± 0,1	20,3 ± 1,0
PLA/6IM/1CNC	0,9 ± 0,1	22,7 ± 2,6
PLA/6IM/2CNC	1,0 ± 0,1	23,9 ± 3,0
PLA/6IM/3CNC	1,0 ± 0,1	25,3 ± 2,1

3.4.3 Stanovení ohybových vlastností

Tato mechanická zkouška je používána ke zjištění vlastností těles při namáhání ohybem. Zkušebním tělesem je vždy nosník zatěžovaný silou uprostřed. Metoda slouží k vyhodnocení pevnosti v ohybu, modulu pružnosti v ohybu a dalších závislostí mezi napětím a deformací. Princip zkoušky spočívá v zatěžování zkušebního tělesa, které je volně podepřeno dvěma podpěrami. Podmínky měření byly při zkoušce stanoveny dle ČSN EN ISO 178. Pro měření bylo použito zkušební těleso ve tvaru hranolu o rozměrech (80 x 10 x 4) mm odebrané ze středu zkušebního tělesa zhotoveného vstřikováním. Zkouška byla provedena na zkušebním zařízení Hounsfield H10KT, viz **obr. 28**, při konstantní rychlosti 2 mm/min do maximální hodnoty deformace 5 %. Měření bylo provedeno na 5 vzorcích od každé šarže materiálu. Výslednými hodnotami z každé zkoušky byly (σ_{fM}), napětí (σ_1) při deformaci 0,05 % a napětí (σ_2) při deformaci 0,25 %. Modul pružnosti v ohybu E_f se následně dopočítal z naměřených napětí. Střední hodnoty naměřených vlastností jsou uvedeny v **tab. 8**.





Obr. 28 a) Zkušební zařízení HOUNSFIELD H10KT b) zkušební přípravek se vzorkem při probíhající zkoušce

Tab. 8 *Střední hodnoty ohybových vlastností*

Ohybová zkouška		
Šarže	σ_{fM} [MPa]	E_f [MPa]
PLA	92,0 ± 1,8	3752 ± 23
PLA/1CNC	93,4 ± 1,7	3754 ± 28
PLA/2CNC	94,2 ± 0,5	3754 ± 62
PLA/3CNC	93,7 ± 1,6	3809 ± 51
PLA/6IM	90,3 ± 1,4	3335 ± 24
PLA/6IM/1CNC	90,0 ± 0,9	3350 ± 46
PLA/6IM/2CNC	87,7 ± 0,9	3255 ± 38
PLA/6IM/3CNC	89,2 ± 0,9	3390 ± 36

3.5 Stanovení termických vlastností

3.5.1 Diferenční snímací kalorimetrie (DSC)

Termické vlastnosti a krystalizace materiálu byly stanoveny pomocí diferenční snímací kalorimetrie, tzv. DSC analýzy. Princip metody je založen na rozdílu dodaného nebo odebraného tepelného toku mezi referenčním a zkoumaným vzorkem. Referenční vzorek neobsahuje materiál a je vyplněn vzduchem. Předem zvolená konstantní rychlost změny teploty je regulována tepelným příkonem. Výstupem z DSC analýzy může být teplota tání, teplota skelného přechodu, krystalizace, měrná tepelná kapacita, entalpie tání a krystalizace, stupeň krystalinity nebo teplota degradace. Aplikační využití analýzy spočívá zejména v testování kvality polymerů a biopolymerů nebo v poruchové analýze. Materiálem pro měření DSC analýzy byl odebrán po průřezu z víceúčelových

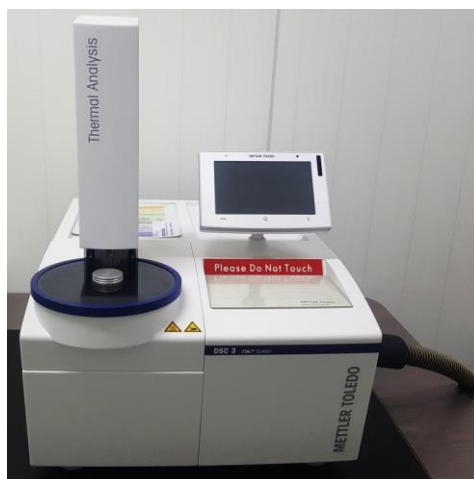


zkušebních těles. Vzorek o hmotnosti ($10 \pm 0,5$) mg byl odebrán skalpelem ze středu tahového tělíska. Následné vážení vzorku probíhalo na analytických vahách Mettler Toledo XSE, které jsou schopny měřit s přesností 0,01 mg, viz **obr. 29**.



Obr. 29 Analytická váha Mettler toledo XSE

Navážený vzorek byl následně umístěn do hliníkového pouzdra s propíchnutým víčkem, které umožňuje únik plynu při tepelném ohřevu. Následovalo zalisování pouzdra na ručním lisu Mettler Toledo. Hliníková pouzdra byla umístěna společně s referenčním vzorkem do kalorimetru DSC Mettler Toledo 1/700, viz **obr. 30**.



Obr. 30 Kalorimetr DSC Mettler Toledo 1/700 [39]

Kalorimetr si pomocí automatického podavače postupně odebral vzorky do měřící cely, kde došlo k jejich tepelnému zatěžování. Měření probíhalo v inertní atmosféře dusíku, která zajišťuje správný odvod plynů při ohřívání. Zobrazení výsledků DSC analýzy probíhalo pomocí softwaru STARE. V souladu s ČSN EN ISO 11357-1, která stanovuje



dvě fáze ohřevu, byly studované vzorky teplotně zatěžovány. První cyklus ohřívání má za účel odstranit tepelnou historii materiálu, například po vstřikování, a provádí se do roztavení vzorku, kdy materiál dosáhne rovnovážného stavu. Druhý teplotní cyklus ochlazuje vzorek a zajišťuje skutečnou charakteristiku termických vlastností materiálu včetně popisu strukturního stavu. Teplotní program použitý při měření je uveden v **tab. 9**. Výsledné hodnoty DSC analýzy jsou shrnuty v **tab. 10**. Stupeň krystalinity PLA a bionanokompozitů (χ_c) byl počítán podle následující rovnice (3):

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f - \Delta H_{cc}}{\Delta H_f^0 \cdot W_m} \cdot 100 \quad (3)$$

Kde je:

ΔH_f – změna měrné entalpie tání

ΔH_{cc} – změna měrné entalpie krystalizace

ΔH_f^0 – změna měrné entalpie tání 100% krystalického PLA ($\Delta H_f^0 = 93 \text{ J/g}$) [40]

W_m – hmotnostní podíl PLA v bionanokompozitu

Tab. 9 Teplotní program DSC analýzy

Teplotní program DSC analýzy	
Počáteční teplota ohřevu	25 [°C]
Konečná teplota ohřevu	200 [°C]
Počáteční teplota ochlazování	200 [°C]
Konečná teplota ochlazování	25 [°C]
Rychlost ohřevu	10 [°C/min]
Rychlost ochlazování	10 [°C/min]
Výdrž na teplotě 200 °C a 25 °C	3 [min]
Inertní plyn	Dusík
Rychlost průtoku plynu	50 [ml/min]



Tab. 10 Teplotní parametry a stupeň krystalinity DSC analýzy sekundárního ohřevu a chlazení

	m [mg]	ΔH_f [J/g]	ΔH_{cc1} [J/g]	ΔH_{cc2} [J/g]	ΔH_c [J/g]	T_g [°C]	T_m [°C]	X_c [%]
PLA	10,02	38,46	34,21	0,20	0,3	59,7	169,1	4,4
PLA/1CNC	10,14	42,11	25,61	2,88	4,4	59,3	168,1	14,5
PLA/2CNC	10,51	40,72	30,50	2,33	1,8	59,4	168,5	8,3
PLA/3CNC	10,17	40,80	28,44	2,22	2,2	59,2	168,3	10,6
PLA/6IM	9,84	39,71	32,31	-	0,8	59,5	169,9	8,0
PLA/6IM/1CNC	10,24	40,73	31,73	-	2,1	59,4	169,7	9,8
PLA/6IM/2CNC	10,20	39,15	31,15	-	1,8	59,3	169,8	8,8
PLA/6IM/3CNC	9,49	38,93	31,29	-	0,8	59,4	169,5	8,5

3.5.2 Dynamicko-mechanická analýza

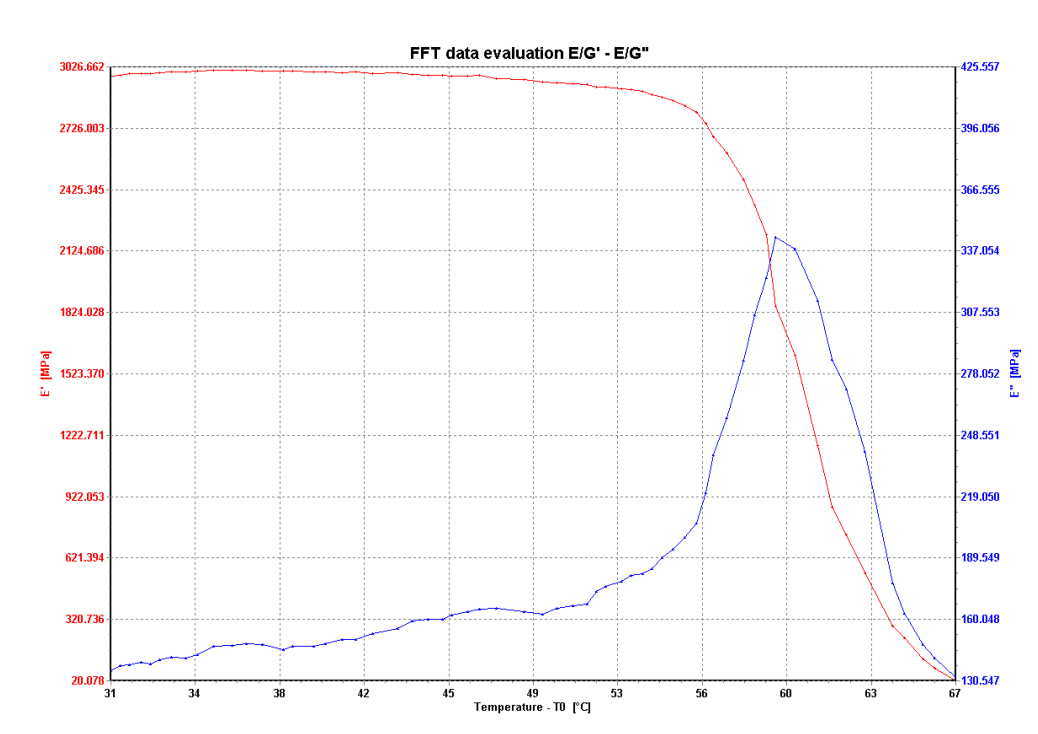
Dynamicko-mechanická analýza je komplexní a často využívanou metodou při zkoumání viskoelastického chování polymerů. Vzorek je vystaven předem zvolenému teplotnímu programu a současně je mechanicky zatěžován volitelnou frekvencí a amplitudou. Cyklické namáhání způsobuje deformaci zkoumaného vzorku, což vytváří v materiálu časově proměnné napětí. Obdobně jako u statických zkoušek lze vzorek zatěžovat tahem, tlakem, ohybem nebo smykem. Touto metodou je možné stanovit fázové přeměny polymerů, tlumicí schopnost materiálu, tečení metodou křípu a další vlastnosti. Pro zkoušku byl vybrán tříbodový ohyb. Princip spočívá v ohřevu a cyklickém zatěžování přitlačným trnem volně podepřeného zkušebního tělesa s rozměry (50 x 10 x 4) mm. Zkouška probíhala v souladu s ČSN EN ISO 6721-1. Vzorek byl odebrán ze středu zkušebního tělesa zhotoveného vstříkovaním. Zkouška byla provedena na zkušebním zařízení DMA DX04T, viz **obr. 31**.



Obr. 31 Měřicí zařízení DMA DX04T

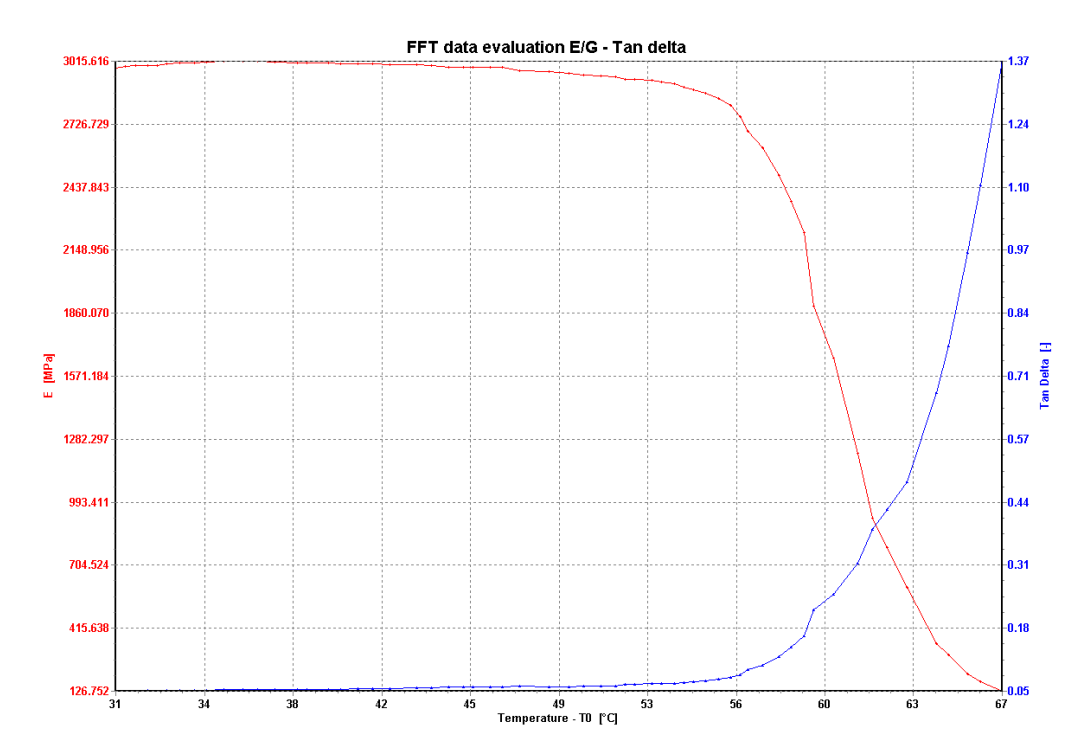


Po uzavření vzorku do ohřívací komory byl spuštěn program v teplotním rozsahu a s rychlostí ohřevu viz **tab. 12**. Po ukončení analýzy došlo k ochlazení komory. Cílem měření DMA bylo zjistit elastický modul pružnosti E' , imaginární modul pružnosti E'' a komplexní modul pružnosti E^* při teplotě 30 °C, 50 °C a 60 °C. Teplota 50 °C odpovídá počátku oblasti skelného přechodu (viz DSC termogramy v příloze), teplota 60 °C je střední hodnotou teploty zesklenní. Průběžné grafické závislosti při probíhající zkoušce jsou znázorněny na **obr. 32** a **obr. 33**. Výsledné průměrné hodnoty komplexního modulu pružnosti jsou uvedeny v **tab. 12**, elastického modulu pružnosti v **tab. 13** a imaginárního modulu pružnosti v **tab. 14**.



Obr. 32 Grafické znázornění závislosti elastického modulu pružnosti E' a imaginárního modulu pružnosti E'' na teplotě (PLA/1CNC)





Obr. 33 Grafické znázornění závislosti komplexního modulu pružnosti E^* na teplotě (PLA/1CNC)

Tab. 11 Teplotní program DMA analýzy

Teplotní program DMA analýzy	
Rozsah teplot	25 - 70 [°C]
Rychlost ohřevu	3 [°C/min]
Frekvence	1 [Hz]
Max. deformační amplituda	0,1 [mm]
Min. deformační amplituda	0,05 [mm]
Zatěžující průběh	sinus

Tab. 12 Průměrné hodnoty komplexního modulu pružnosti E^* při odlišných teplotách

	Komplexní modul pružnosti E^* [MPa]		
	30 [°C]	50 [°C]	60 [°C]
PLA	3051	2965	1733
PLA/1CNC	2925	2881	1762
PLA/2CNC	3094	2974	1109
PLA/3CNC	3064	2910	2391
PLA/6IM	3831	3657	2005
PLA/6IM/1CNC	2874	2771	1301
PLA/6IM/2CNC	2891	2800	1246
PLA/6IM/3CNC	2934	2797	1377



Tab. 13 Průměrné hodnoty elastického modulu pružnosti E' při odlišných teplotách

	Elastický modul pružnosti E' [MPa]		
	30 [°C]	50 [°C]	60 [°C]
PLA	3045	2958	2393
PLA/1CNC	2921	2875	1728
PLA/2CNC	3089	2966	1332
PLA/3CNC	3057	2899	2367
PLA/6IM	3824	3648	1962
PLA/6IM/1CNC	2865	2763	1265
PLA/6IM/2CNC	2886	2791	1208
PLA/6IM/3CNC	2930	2792	1346

Tab. 14 Průměrné hodnoty imaginárního modulu pružnosti E'' při odlišných teplotách

	Imaginární modul pružnosti E'' [MPa]		
	30 [°C]	50 [°C]	60 [°C]
PLA	188	208	221
PLA/1CNC	154	172	298
PLA/2CNC	188	207	171
PLA/3CNC	200	247	236
PLA/6IM	226	233	320
PLA/6IM/1CNC	170	198	179
PLA/6IM/2CNC	155	213	152
PLA/6IM/3CNC	148	169	192

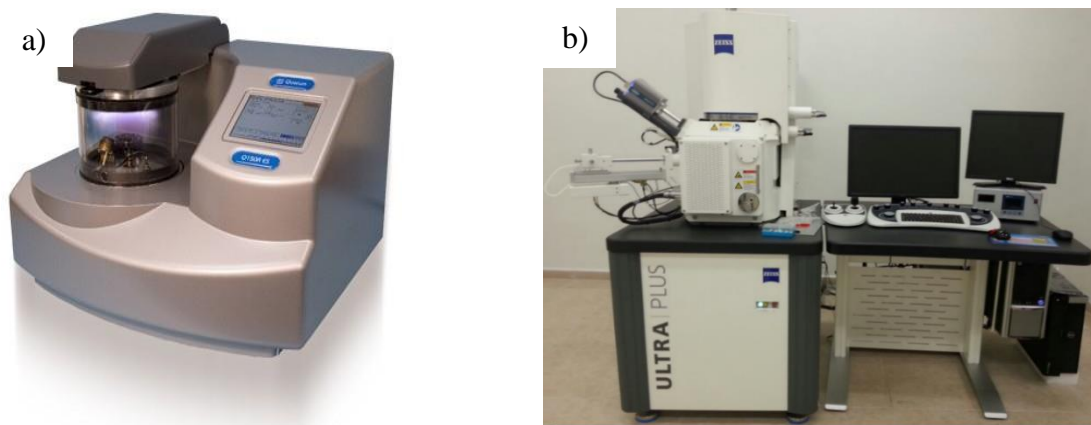
3.6 Skenovací elektronová mikroskopie

Vhodnou metodou pro studium struktury nanokompozitů je skenovací elektronová mikroskopie (SEM). Tato metoda poskytuje komplexní informaci o mikrostruktuře, chemickém složení a o mnoha dalších vlastnostech zkoumaného vzorku. Mikrostruktura zkoumaného objektu je studována ve vakuu pomocí elektronového svazku, který vzniká emisí elektronů a následným urychlováním směrem od katody k anodě. Vlivem magnetického nebo elektrického pole je svazek elektronů fokusován tak, aby došlo k požadovanému zvětšení. Elektronový svazek následně vytváří obraz interakcemi se zkoumaným objektem.

Nejprve byly vzorky vloženy na 12 hodin do mrazicího boxu při teplotě -50 °C a přeraženy na zkušební zařízení Resil 5.5 metodou Charpy. Před samotným pozorováním struktury bylo potřeba připravit vzorek. Pomocí kleští byl mechanicky oddělen požadovaný kus ze zkušebního tělíska, který se připevnil na stojánek oboustrannou lepicí páskou. Následovalo vložení do povlakovacího přístroje Quorum Q 150R ES, viz **obr. 34**, kde se na lomovou plochu vzorku nanasla platina s tloušťkou vrstvy 1 nm. Tato



platinová vrstva slouží k lepšímu odrazu elektronového signálu a následné čitelnosti obrazu, dále snižuje tepelné poškození a nabíjení vzorku. Nakonec byl stojánek se vzorkem umístěn do komory elektronového mikroskopu Carl Zeiss ULTRA Plus s urychlovacím napětím v rozmezí (2-5) kV, viz **obr. 34**.



Obr. 34 Povlakovací zařízení Quorum Q 150R ES (a)
a elektronový mikroskop Carl Zeiss ULTRA Plus (b)

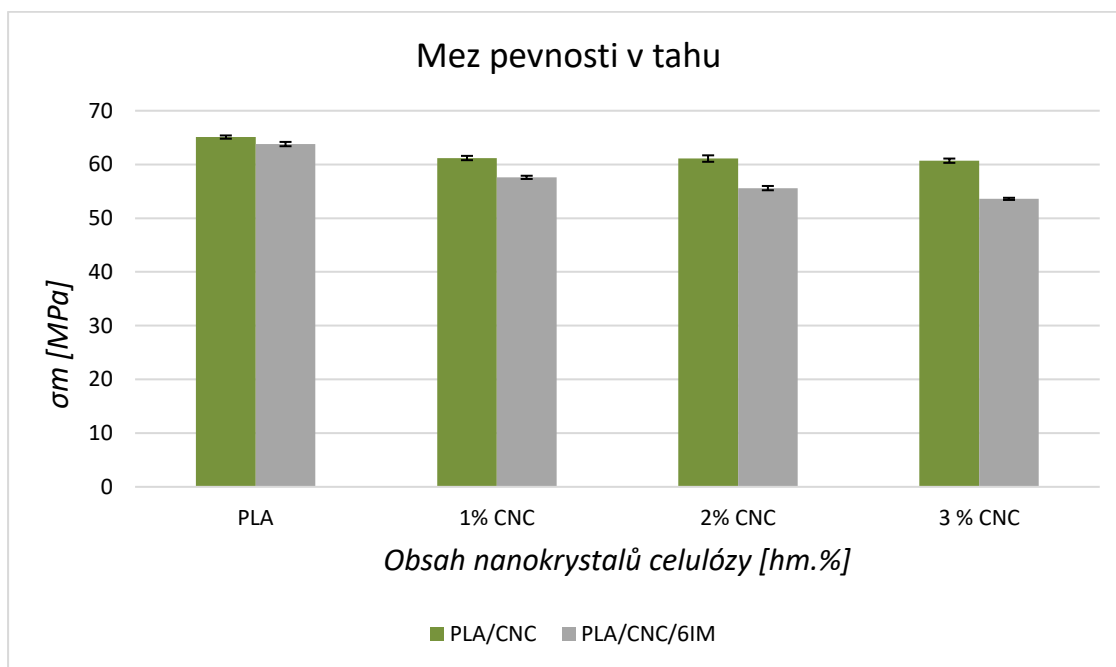


4 Vyhodnocení a diskuze výsledků

4.1 Vyhodnocení tahových vlastností

Pro vyhodnocení tahových vlastností byly zhotoveny grafické závislosti meze pevnosti, modulu pružnosti v tahu a jmenovitého poměrného prodloužení při přetržení (celkové tažnosti) v závislosti na hmotnostním obsahu CNC (1, 2, 3) hm. % v PLA matrici s a bez přídavku masterbatche IM 6 hm. %. Naměřené meze pevnosti v tahu jsou zobrazeny na **obr. 35**, modul pružnosti v tahu na **obr. 36** a jmenovité poměrné prodloužení při přetržení na **obr. 37**.

Oproti očekávání byl zaznamenán pokles meze pevnosti se zvyšujícím se obsahem nanokrystalů celulózy, který u bionanokompozitu PLA/3CNC činí cca 7 % oproti matrici PLA a u bionanokompozitu PLA/6IM/3CNC až 16 % oproti matrici PLA/6IM. Pokles meze pevnosti v tahu lze vysvětlit nedokonalým mezifázovým rozhraním mezi plnivem a matricí, aglomerací CNC, respektive jeho nedostatečnou disperzí v matrici PLA (viz kapitola 4.7).

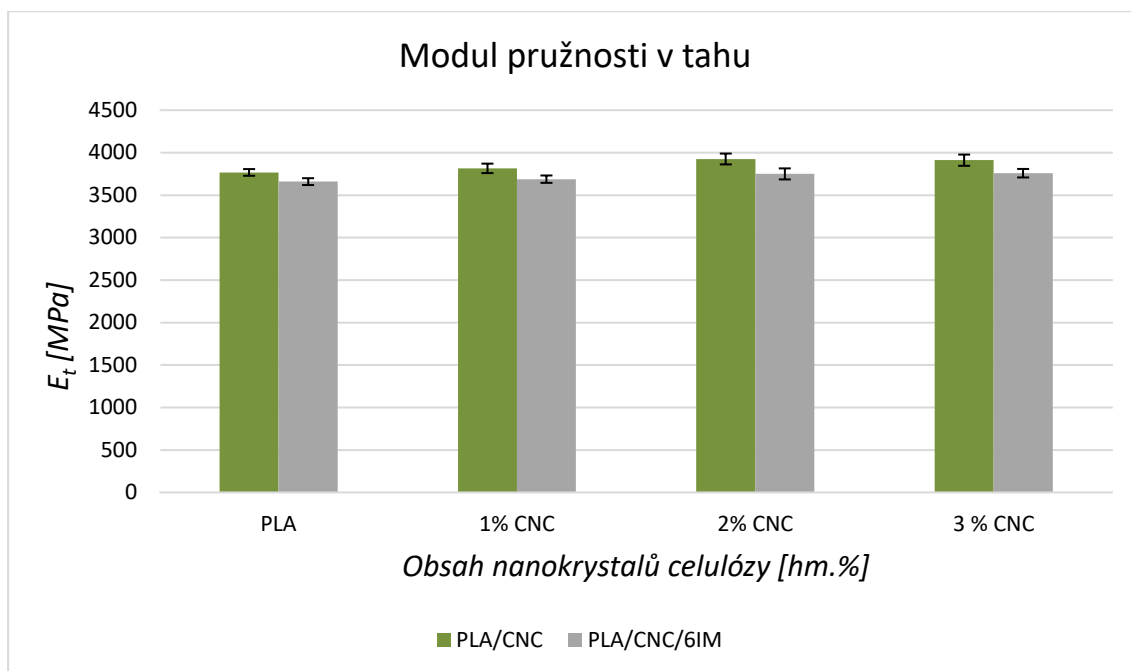


Obr. 35 Porovnání meze pevnosti v tahu PLA s nanokrystalů celulózy (zeleně) a PLA s nanokrystalů celulózy a modifikátorem houževnatosti (šedě)

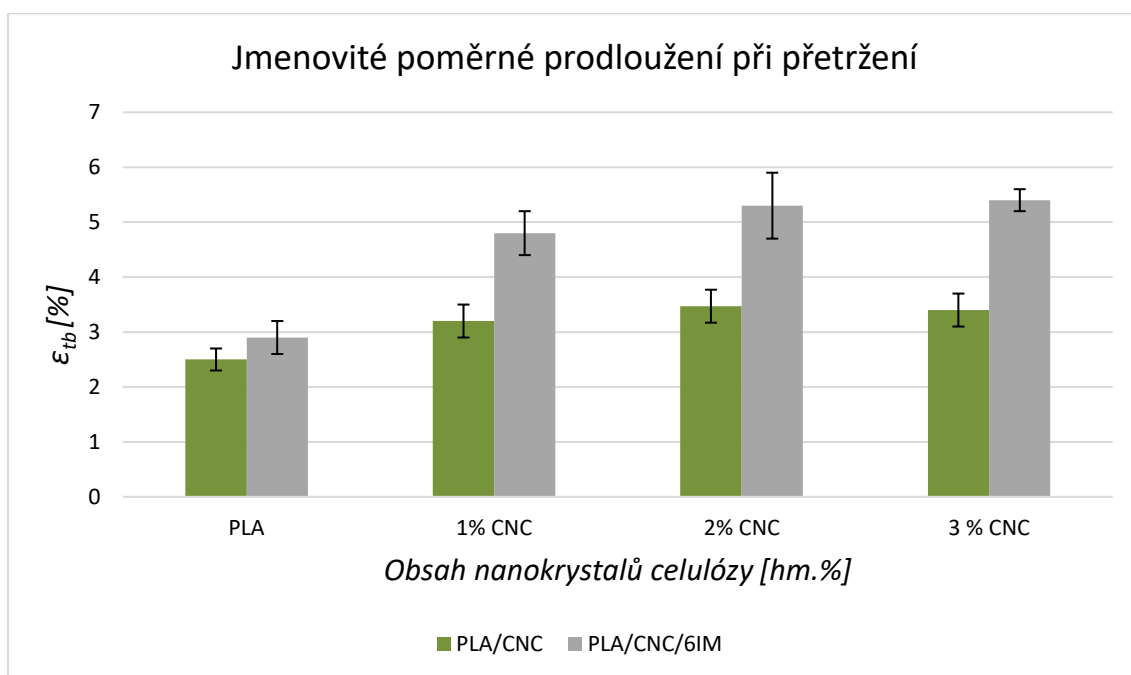
Přidáním masterbatche modifikátoru houževnatosti pevnost, ale také modul pružnosti v tahu dle očekávání klesá v důsledku oddálení řetězců makromolekul, viz **obr. 35** a **obr. 36**. V případě pevnosti v tahu činí tento pokles až 12 % (u bionanokompozitu



PLA/6IM/3CNC), zatímco u modulu pružnosti v tahu nepřevyšuje 4,5 % a s ohledem na rozptyl naměřených hodnot vyjádřený směrodatnou odchylkou je zanedbatelný.



Obr. 36 Porovnání modulu pružnosti v tahu PLA s nanokrystalů celulózy (zeleně) a PLA s nanokrystalů celulózy a modifikátorem houževnatosti (šedě)



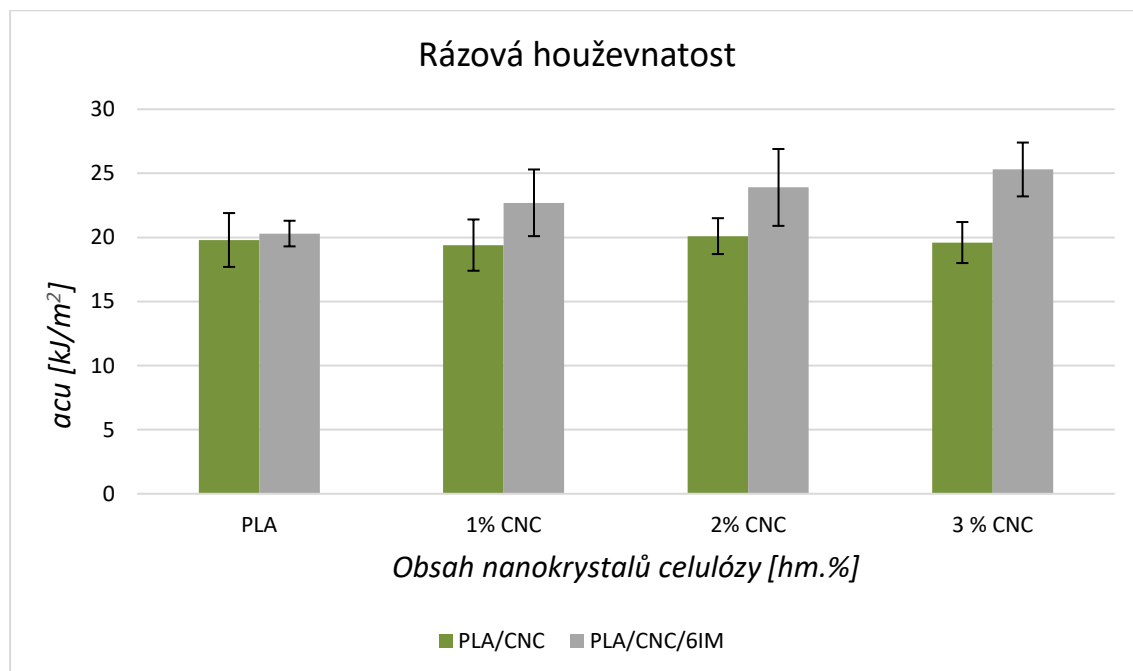
Obr. 37 Porovnání jmenovitého poměrného prodloužení při přetržení PLA s nanokrystalů celulózy (zeleně) a PLA s nanokrystalů celulózy a modifikátorem houževnatosti (šedě)



Poslední vyhodnocenou tahovou vlastností je jmenovité poměrné prodloužení při přetržení zobrazené na **obr. 37**. Se zvyšujícím se obsahem CNC roste hodnota poměrného prodloužení při přetržení. Při obsahu 3 hm. % CNC došlo u bionanokompozitu bez přídatku IM ke zvýšení celkové tažnosti až o 36 %, resp. o 86 % u bionanokompozitu s IM. Různé množství nanokrystalů celulózy ve sledovaném rozsahu (1 ÷ 3) hm. % nevykázalo vliv na celkovou tažnost bionanokompozitu.

4.2 Vyhodnocení rázové houževnatosti

Ze získaných hodnot rázové houževnatosti Charpy, viz **tab. 7** byly sestrojeny grafické závislosti zobrazené na **obr. 38**. Z výsledků experimentálního měření lze konstatovat, že nanokrystalů celulózy (ve sledovaném rozsahu hm. %) nemají vliv na výslednou rázovou houževnatost. Přestože lze pozorovat u sledovaného rozsahu (1 ÷ 3) hm. % CNC v bionanokompozitu s IM vzsetupný trend nárůstu střední hodnoty rázové houževnatosti, s ohledem na rozptyl naměřených hodnot vyjádřených směrodatnou odchylkou, je tento trend statisticky nevýznamný. Nárůst středních hodnot rázové houževnatosti u bionanokompozitu PLA/6IM/3CNC vzhledem k PLA/6IM (o 25 %) by bylo vhodné ověřit v navazující studii použitím většího souboru zkoumaných vzorků.



Obr. 38 Porovnání rázové houževnatosti PLA s nanokrystalů celulózy (zeleně) a PLA s nanokrystalů celulózy a modifikátorem houževnatosti (šedě)

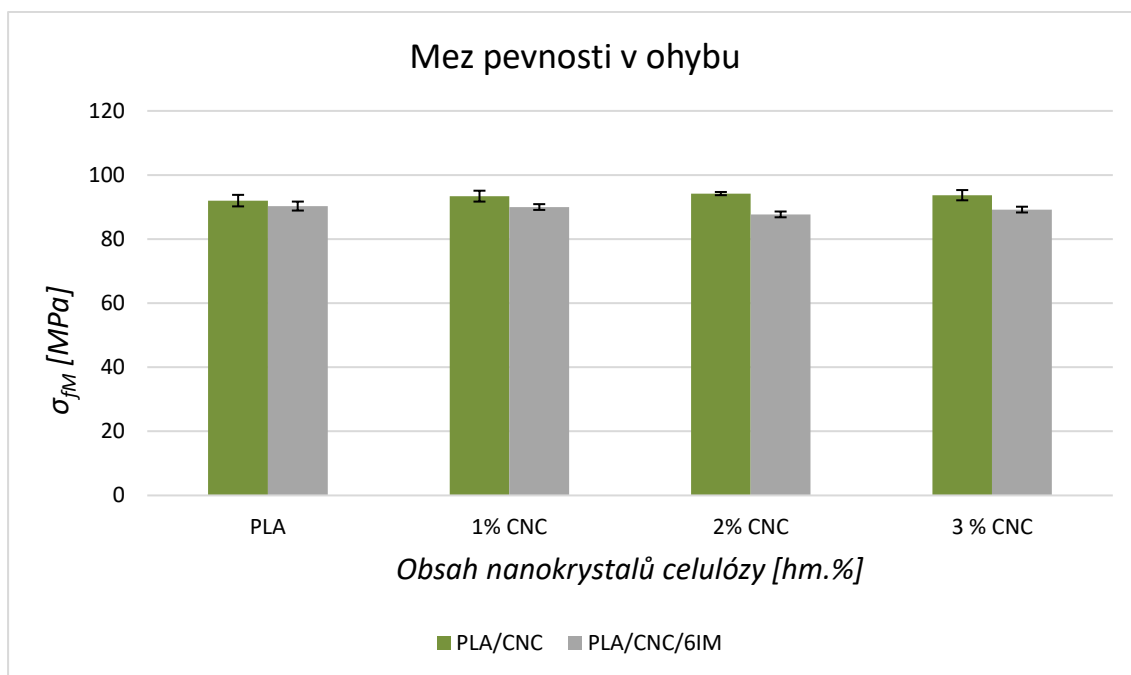
Zkoumané množství 6 hm. % organického masterbatche s IM přírodního původu jednoznačně nepotvrdilo očekávaný efekt, jehož důsledkem by bylo zabránění šíření



trhlin v bionanokompozitech vlivem rázového namáhání, tak jak ukazují výsledky studií při aplikacích syntetických modifikátorů houževnatosti uvedených v kap.2.8.1. Možným řešením by mohlo být zvýšení hmotnostního obsahu organického IM v matici PLA.

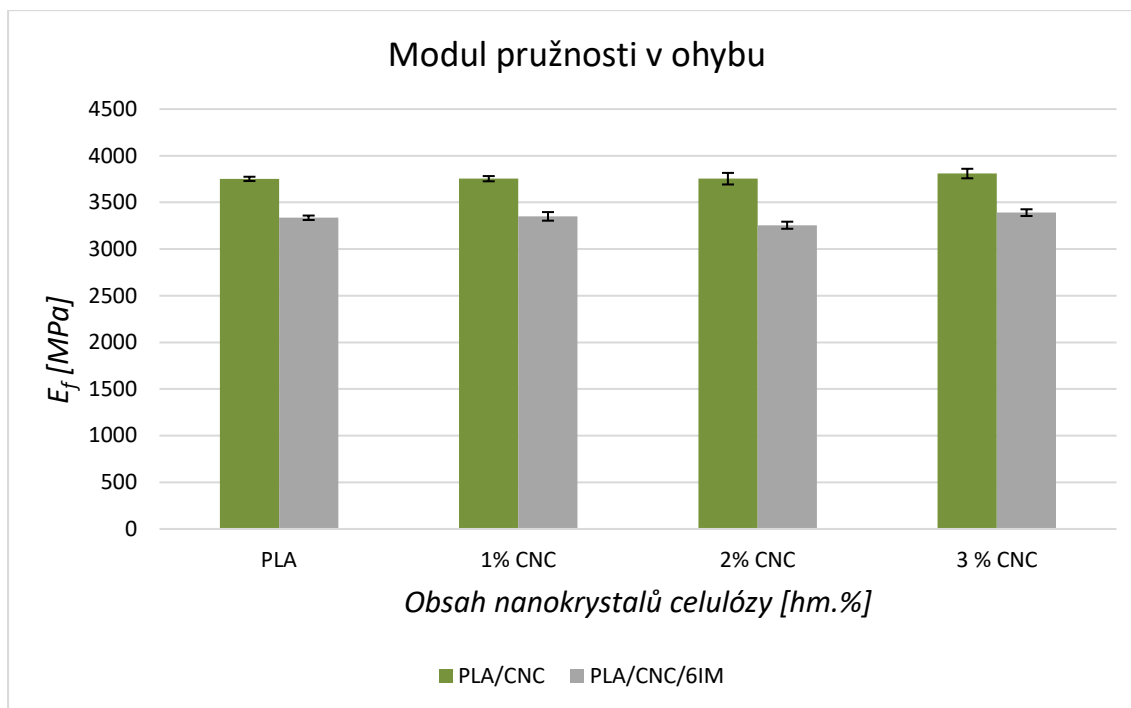
4.3 Vyhodnocení ohybových vlastností

Pro vyhodnocení ohybových vlastností byly zhotoveny grafické závislosti meze pevnosti v ohybu a modulu pružnosti v ohybu na hmotnostním obsahu CNC a IM, viz **obr. 39** a **obr. 40**. Z výsledků pevnosti v ohybu lze říci, že s rostoucím obsahem CNC v polymerní matici PLA nedochází k nárůstu pevnosti v ohybu, což odpovídá teoretickým poznatkům vyplývajících z malého aspektivního poměru částicových plniv. Přidáním modifikátoru houževnatosti byl zaznamenán pokles středních hodnot pevnosti v ohybu oproti očekávání pouze cca o 2 %, který je navíc zatížen větším rozptylem měřených hodnot.



Obr. 39 Porovnání meze pevnosti v ohybu PLA s nanokrystalů celulózy (zeleně) a PLA s nanokrystalů celulózy a modifikátorem houževnatosti (šedě)





Obr. 40 Porovnání modulu pružnosti v ohybu PLA s nanokrystalů celulózy (zeleně) a PLA s nanokrystalů celulózy a modifikátorem houževnatosti (šedě)

Z výsledků modulu pružnosti v ohybu, viz **obr. 40** lze uvést, že nanokrystalů celulózy neovlivnily tuhost PLA matrice při ohybovém namáhání, pravděpodobně v důsledku špatné disperze a distribuce nanoplňiva v polymerní matrici. Tyto výsledky potvrzují bionanokompozity s i bez přidavku modifikátoru houževnatosti.

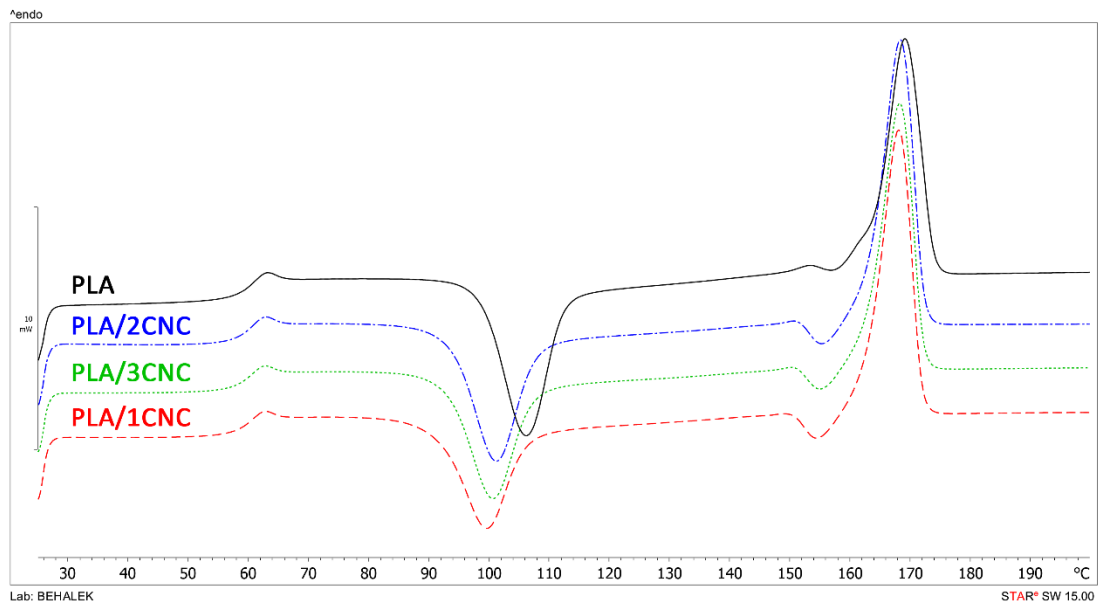
Přidáním IM došlo k poklesu ohybového modulu pružnosti cca o 12 %. Tento pokles je očekávaný a je dán poklesem mezimolekulárních sil následkem oddálení řetězců makromolekul.

4.4 Vyhodnocení DSC analýzy PLA/CNC

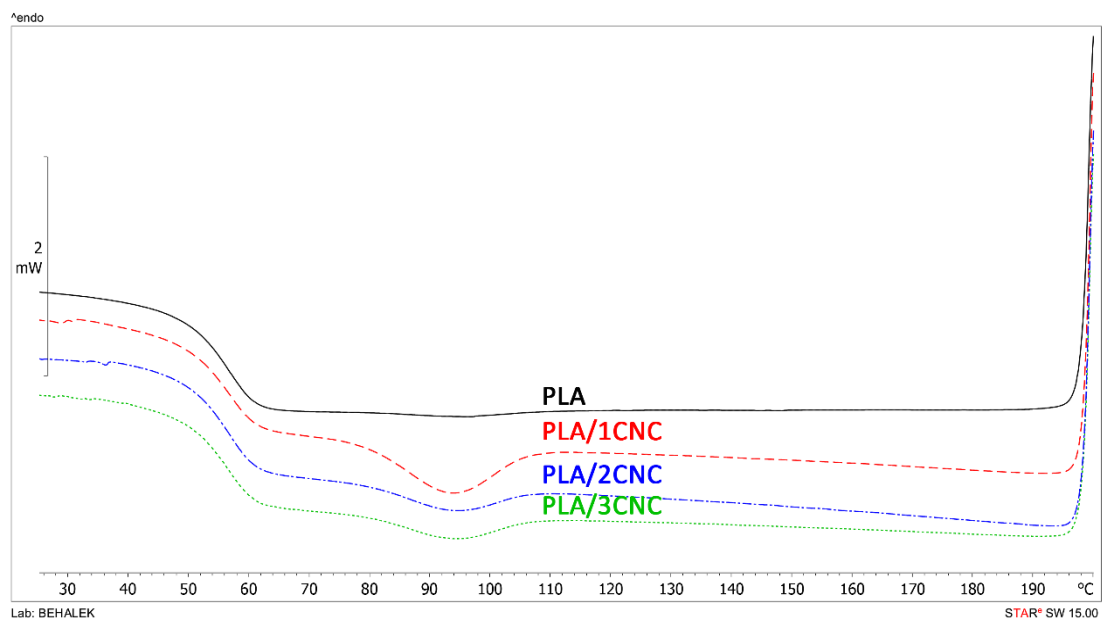
DSC analýza byla použita k vyhodnocení vlivu dvoustupňové přípravy předdisperzních procesů CNC v PLA matrici na průběh krystalizace bionanokompozitních materiálů. Na základě teplotního programu, viz kap. 3.5.1, byly naměřeny DSC termogramy ve fázi ohřevu (po odstranění tepelné historie výstřiku) a ve fázi chlazení, viz **obr. 41** a **obr. 42**. Z fáze ohřevu byly sledovány exotermické a endotermické děje související se sekundární studenou krystalizací (PLA matrice krystalizuje velmi pomalu a při následném ohřevu dochází k dodatečné – studené krystalizaci, která negativně ovlivňuje tvarovou a rozměrovou stabilitu výrobku) a táním krystalitů, hodnoceny byly změny měrné



entalpie studené krystalizace (ΔH_{cc1} a ΔH_{cc2}) a měrné entalpie tání (ΔH_f), z nichž byl následně vypočten stupeň krystalinity bionanokompozitního materiálu (χ_c). Teploty skelného přechodu (T_g) a tání (T_m) jsou dány typem polymerní matrice, nikoliv množstvím nanokrystalů celulózy (viz **tab. 11**) a proto nejsou dále diskutovány (teploty T_g a T_m jsou konstantní, dosahují hodnot cca. 59 °C a 169 °C). Z fáze chlazení byl sledován průběh primární krystalizace bionanokompozitního systému, sledována byla změna měrné entalpie krystalizace (ΔH_c).



Obr. 41 DSC termogram sekundárního ohřevu PLA/CNC



Obr. 42 DSC termogram fáze chlazení PLA/CNC



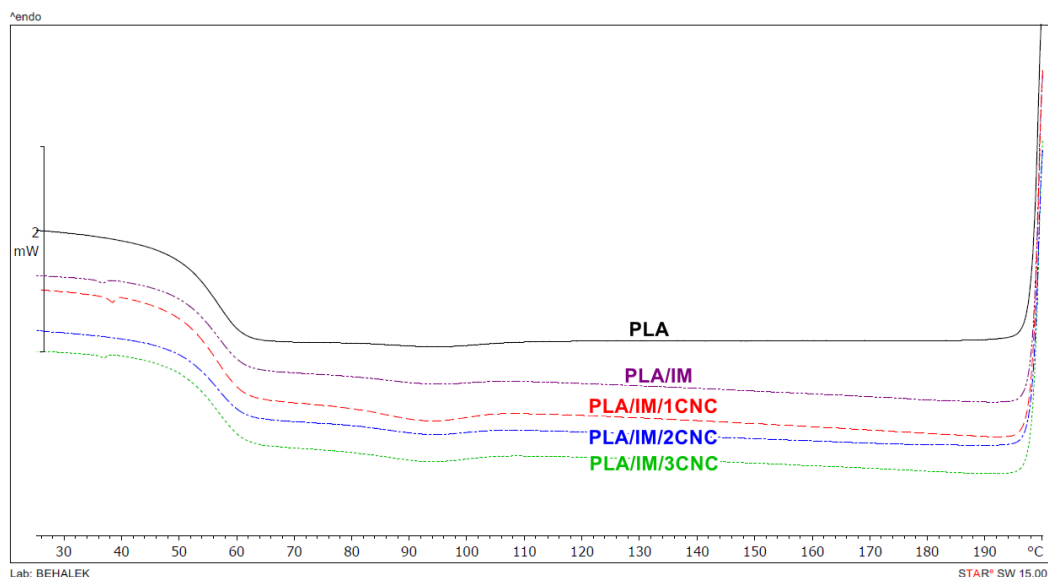
Hlavním cílem DSC analýzy bylo studium změny obsahu krystalického podílu ve struktuře bionanokompozitního systému, resp. polymerní matrice v důsledku nanokrystalů celulózy. Matrice PLA vykazuje stupeň krystalinity 4,4 %, přidáním nanokrystalů celulózy došlo k nárůstu stupně krystalinity průměrně na hodnotu ca. 11 %. Nuance v hodnotách stupně krystalinity u bionanokompozitů s (1 ÷ 3) hm. % CNC jsou způsobeny systematickou chybou při přípravě vzorků a nevhodnou distribucí nanoplňiva, které se zvyšujícím se obsahem může vytvářet nevhodné aglomeráty, tak jak ostatně ukazují závěry studia morfologie lomových ploch bionanokompozitních materiálů, viz kap. 4.7. K DSC analýze jsou používány vzorky o hmotnosti cca 10 mg a v případě kompozitních materiálů je obtížné zajistit, aby analyzovaný vzorek při této velikosti obsahoval stejné množství plniva jako daný kompozitní systém. Z výsledků analýzy stupně krystalinity je zřetelné, že nanokrystal celulózy plní obdobnou funkci jako nukleační činidla, tj. podporují krystalizaci PLA matrice. Závěry zjištěné ze stupně krystalinity jsou podpořeny změnou měrné entalpie primární krystalizace (ΔH_c), viz tab. 11 a obr. 42, z níž je zřejmé, že bionanokompozitní vzorky s obsahem nanokrystalů celulózy krystalizují lépe než vlastní PLA matrice, která ve fázi primární krystalizace vykazuje změnu měrné entalpie krystalizace $\Delta H_c = 0,3 \text{ J/g}$, zatímco například PLA/1CNC uvolňuje při tvorbě krystalitů energii $\Delta H_c = 4,4 \text{ J/g}$.

Z DSC termogramů je dále zřetelné, že přidáním nanokrystalů celulózy k PLA matrici dochází k posunu počátku studené krystalizace (vyjádřené střední hodnotou teploty T_{cc1}) směrem k nižším teplotám. Např. matrice PLA vykazuje střední hodnotu teploty studené krystalizace $T_{cc1} = 106 \text{ °C}$, zatímco u bionanokompozitu PLA/1CNC je teplota $T_{cc1} = 99,5 \text{ °C}$. Toto je způsobeno nižším zastoupením polymeru PLA v bionanokompozitním systému na úkor zvyšování obsahu nanokrystalů celulózy. Posun počátku střední teploty je způsoben menším množstvím uvolněného tepla (ΔH_{cc1}) potřebného k dodatečnému růstu krystalitů (viz **obr. 41**).

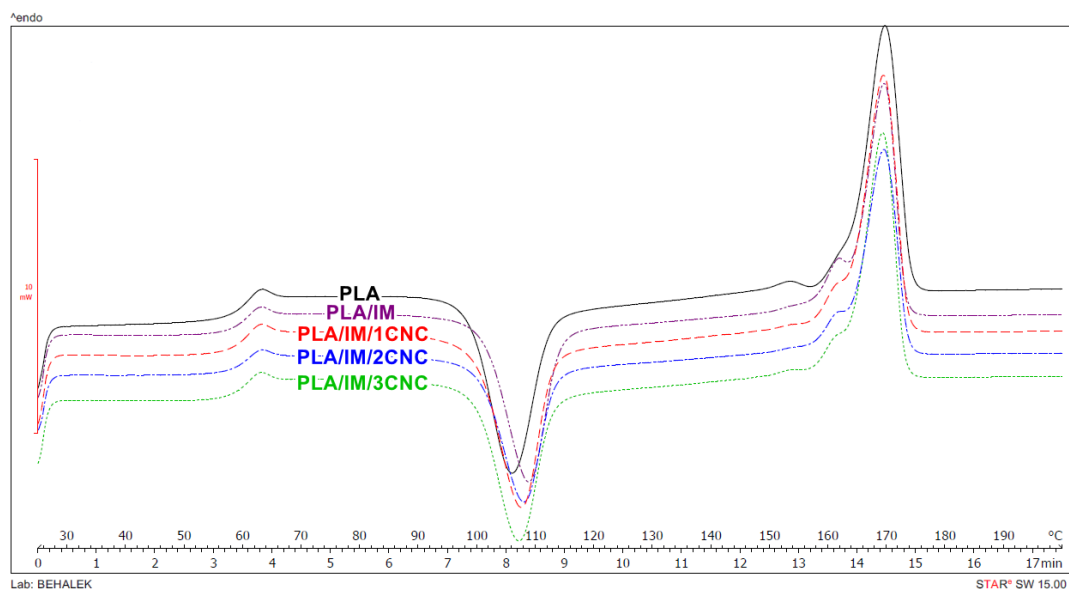


4.5 Vyhodnocení DSC analýzy PLA/IM/CNC

Stejným způsobem byla vyhodnocena DSC analýza bionanokompozitů s 6 hm. % masterbatche obsahující modifikátor houževnatosti (IM). Výsledný DSC termogram z fáze chlazení je znázorněn na **obr. 43** a z fáze ohřevu na **obr. 44**. Naměřené hodnoty termických vlastností včetně hodnot stupně krystalinity jsou uvedeny v **tab. 10**.



Obr. 43 DSC termogram fáze chlazení PLA/IM/CNC

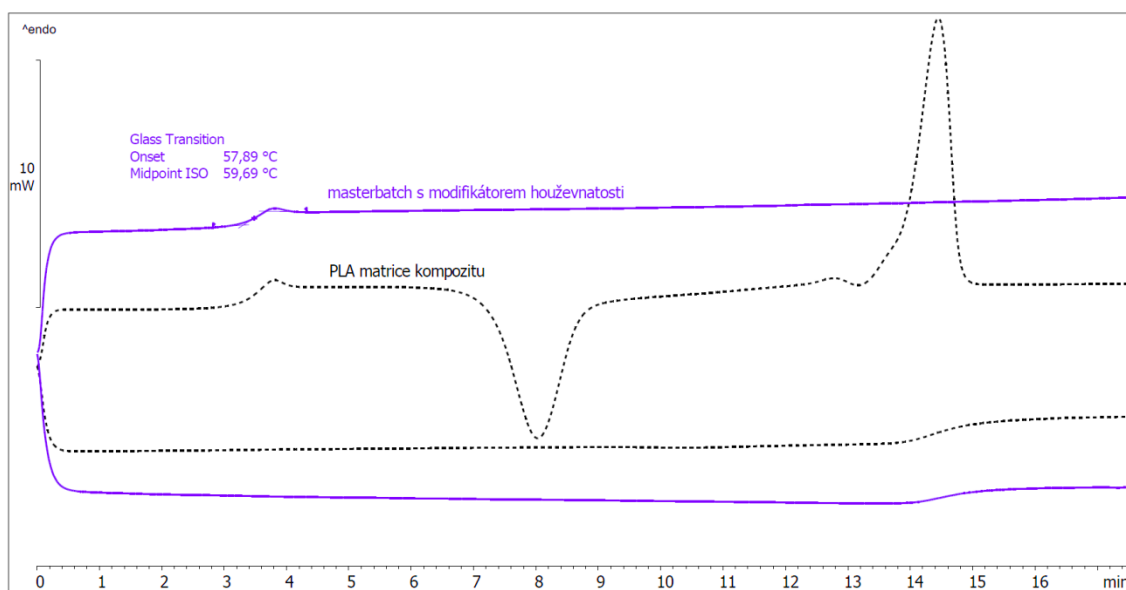


Obr. 44 DSC termogram sekundárního ohřevu PLA/IM/CNC

DSC termogram porovnání průběhů chlazení a ohřevu čisté PLA matrice a masterbatche modifikátoru houževnatosti je zobrazen na **obr. 45**. Z průběhu ohřevu



masterbatche IM je zřetelné, že PLA nosič nevykazuje žádný krystalický podíl a matrice je tedy zcela amorfní. Nosič PLA pravděpodobně obsahuje velký podíl ataktického PLA, tzv. poly-(DL-laktid), který je zcela amorfní. Z výsledků DSC analýzy je ale patrné, že u bionanokompozitů s IM (PLA/6IM) dochází k nárůstu stupně krystalinity z hodnoty 4,4 % pro matrici PLA na hodnotu 7,5 % (viz **tab. 11**). Protože však PLA nosič masterbatche s modifikátorem houževnatosti nevykazuje schopnost krystalizace, lze předpokládat, že tento nárůst je ovlivněn modifikátorem houževnatosti, jež působí jako heterogenní zárodky podporující krystalizaci směsi PLA/6IM nebo dochází k vzájemné kokrystalizaci makromolekulárních řetězců různých optických izomerů. Účinek nanokrystalů celulózy v bionanokompozitních systémech s IM byl potvrzen pouze při 1 hm. % CNC. V případě vyššího obsahu CNC lze předpokládat, že vliv nedostatečné distribuce nanoplňiva ovlivnil výsledky stupně krystalinity. Proto by bylo vhodné se této problematice věnovat v navazující etapě této výzkumné studie při přípravě bionanokompozitů s menší tloušťkou stěny (např. fólií).



Obr. 45 DSC termogramy chlazení a sekundárního ohřevu čisté PLA matrice a masterbatche s modifikátorem houževnatosti

Obdobně jako v případě bionanokompozitů (PLA/CNC), viz kapitola 4.4, dochází i u těchto materiálů k poklesu hodnot střední teploty studené krystalizace (T_{cc1}) s přidáním CNC oproti matrici PLA/6IM (v důsledku nižšího hmotnostního obsahu PLA v bionanokompozitním systému).

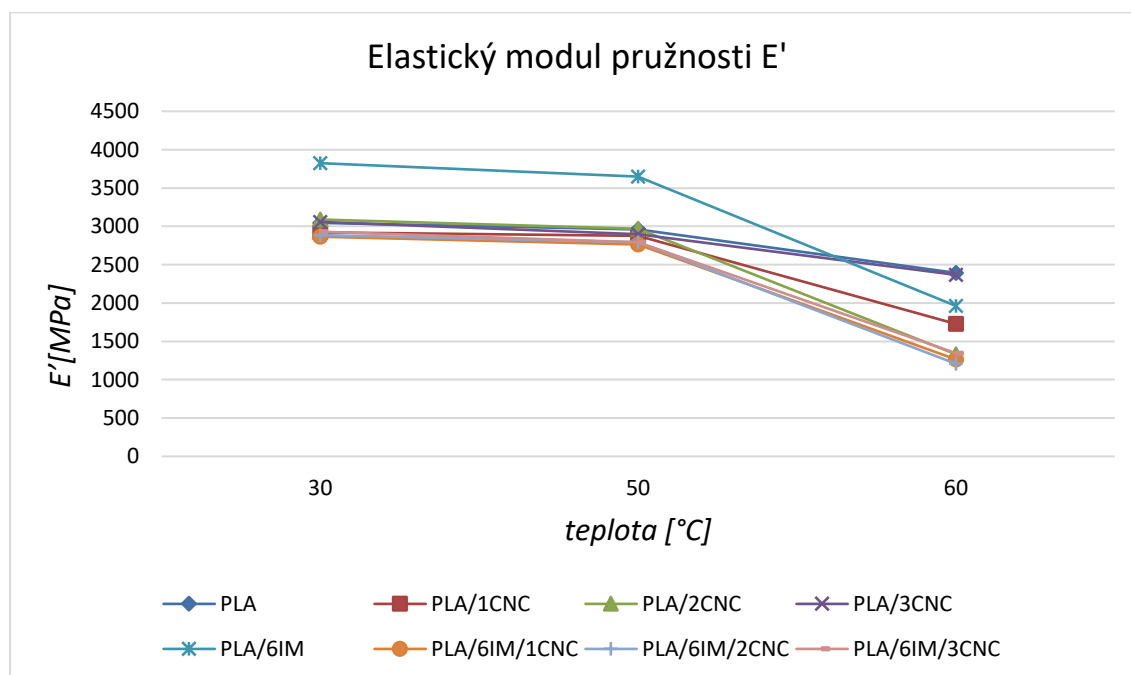
U matrice PLA/6IM a kompozitů PLA/6IM/CNC se neprojevila studená krystalizace těsně před roztavením materiálu (T_{cc2}). Příčinu lze spatřovat přidáním ataktického



PLA ve formě nosiče masterbatche s IM, neboť tyto sekundární děje před roztavením polymeru jsou závislé na jeho molekulové struktuře a nejsou tak důsledkem plnění matrice nanokrystaly celulózy.

4.6 Vyhodnocení DMA analýzy

Elastický modul pružnosti (E') představuje reálnou složku modulu pružnosti a charakterizuje pevnostní charakteristiky materiálu. Grafická závislost (E') na teplotě je znázorněna na **obr. 46** a podle očekávání jeho hodnoty klesají s rostoucí teplotou, přičemž v oblasti nad teplotou 50 °C (počátek skelného přechodu) dochází k jejich skokovým změnám. Hodnocení změn chování modulu pružnosti při teplotě 60 °C, která odpovídá střední teplotě skelného přechodu, nemá praktický význam, dochází zde ke skokovým změnám vlastností polymerů. Daleko vhodnější by bylo jejich hodnocení po skončení skelného přechodu, při teplotě vyšší než 70 °C, které však nebylo možné dosáhnout z důvodu překročení maximální možné deformační amplitudy zařízení 0,1 mm.



Obr. 46 Elastický modul pružnosti E' bionanokompozitů při teplotě 30, 50 a 60 °C

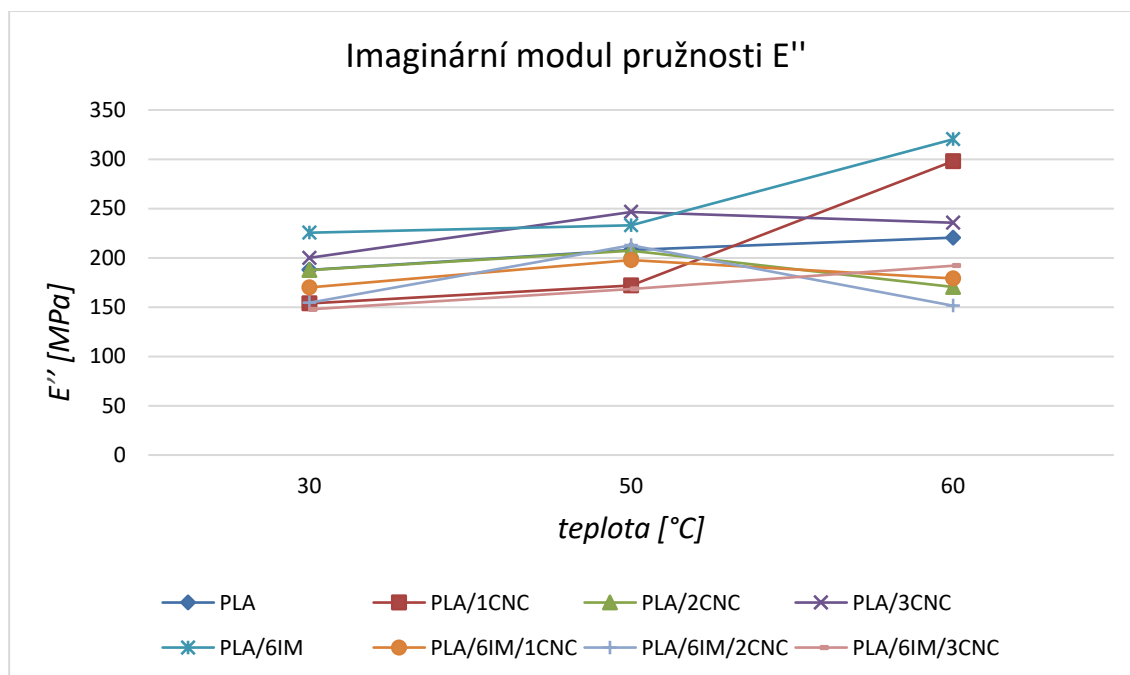
Při konstantní teplotě je největší změny elastickeho modulu pružnosti zaznamenáno přidavkem modifikátoru houževnatosti u bionanokompozitu PLA/6IM, který vykazuje také vyšší stupeň krystalinity. V oblasti pod teplotou zesklenní, při teplotě 30 °C dochází k nárůstu elastickeho modulu pružnosti s přidavkem IM do PLA matrice cca o 26 %, při teplotě 50 °C je tato změna cca 23 %. Přidavkem CNC k PLA matriici nedošlo



ke změně elastického modulu pružnosti, v případě matrice s modifikátorem houževnatosti (PLA/6IM) nastalo jeho snížení o 25 %, resp. nanokrystaly celulózy potlačily účinek modifikátoru houževnatosti.

Z grafické závislosti imaginárního (ztrátového) modulu pružnosti (E''), který charakterizuje útlumové vlastnosti materiálu a představuje ztrátu mechanické energie přeměněné na teplo v průběhu jedné periody deformace, lze konstatovat, že se zvyšuje s rostoucí teplotou, viz obr. 47. U některých kompozitních systémů dochází v intervalu oblasti skelného přechodu ke ztrátě tohoto trendu, který je ovlivněn skokovými změnami v této oblasti. Hodnot ztrátového modulu pružnosti v oblasti vyšších teplot (nad teplotou skelného přechodu) však nebylo možné v průběhu experimentálního měření dosáhnout z důvodů uvedených výše.

Z naměřených výsledků je patrné, že při teplotě 30 °C (pod teplotou skelného přechodu) došlo k zvýšení ztrátového modulu pružnosti přidáním modifikátoru houževnatosti do PLA matrice o 20 %, nanokrystaly celulózy mechanické ztráty bionanokompozitu PLA/6IM/CNC při jeho dynamickém zatěžování snížily až o 35 % (v případě 3 hm. % CNC), zatímco v případě bionanokompozitu PLA/CNC je jejich vliv nevýznamný.

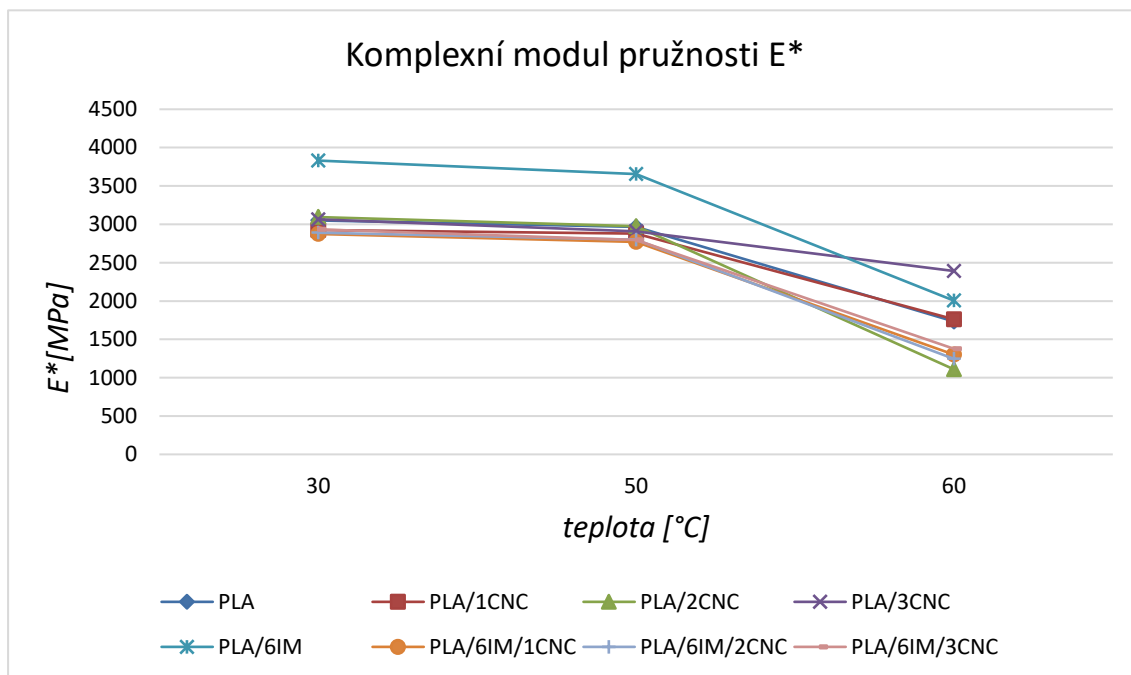


Obr. 47 Imaginární modul pružnosti E'' bionanokompozitů při teplotě 30, 50 a 60 °C

Z teplotní závislosti komplexního modulu pružnosti (E^*), jež se skládá ze součtu reálné (elastické) a imaginární (viskózní) složky, viz **obr. 45**, lze konstatovat, že s rostoucí teplotou dochází k jeho poklesu. Přidáním nanokrystalů celulózy k PLA



matrici nedošlo k jeho změně. Přídavkem samotného IM k PLA matrici se jeho hodnota zvýšila o 26 %, resp. o 23 % při teplotě 30 °C, resp. 50 °C (v oblasti pod teplotou zeskelnění), při přítomnosti CNC došlo k potlačení vlivu modifikátoru houževnatosti. Z naměřených výsledků tedy plyne, že největších změny komplexního modulu pružnosti je způsobeno přidavkem IM, obdobně jako při stanovení elastického a imaginárního modulu pružnosti.

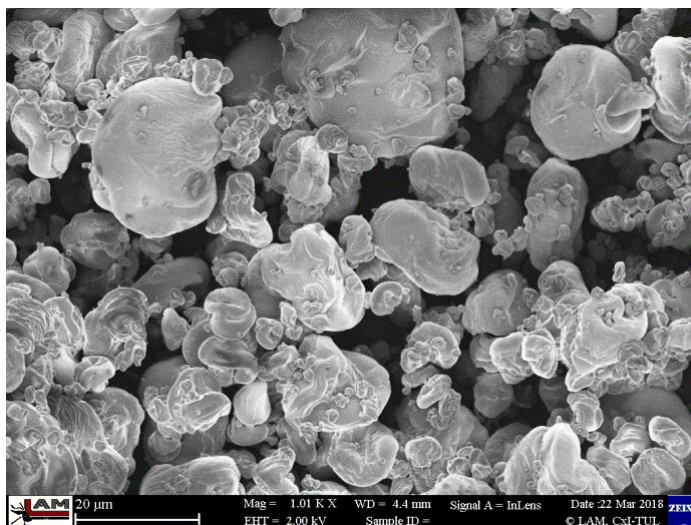


Obr. 48 Komplexní modul pružnosti E^* bionanokompozitů při teplotě 30,50 a 60 °C



4.7 Vyhodnocení morfologie

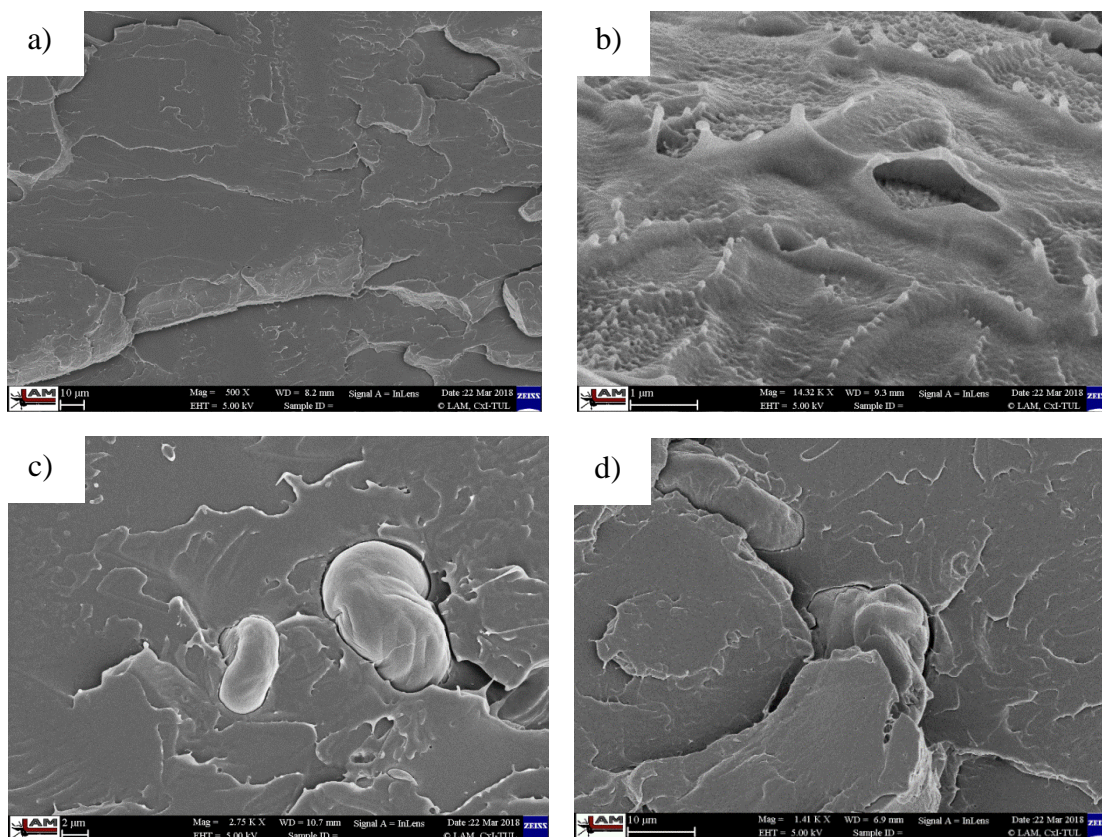
K vyhodnocení morfologie byla použita elektronová mikroskopie. Mikroskopické snímky samotných aglomerátů CNC jsou zobrazeny na **obr. 49**.



Obr. 49 SEM snímek aglomerací vysušených CNC

Cílem mikroskopické analýzy bylo zhodnotit distribuci a disperzi CNC v PLA matici. Snímky lomových ploch PLA a výsledných bionanokompozitů (PLA/CNC) jsou zobrazeny na **obr. 50**. Mikroskopická analýza čistého PLA (**obr. 49 a**) zobrazuje typickou lomovou plochu amorfního polymeru, která vykazuje porušení křehkým lomem. Snímek lomové plochy bionanokompozitu PLA/1CNC (**obr. 50 b**) vykazuje oproti čistému PLA relativně hrubou morfologii lomové plochy způsobenou pravděpodobně zvýšeným stupněm krystalinity (viz. **tab. 11**) v důsledku rovnoměrnější disperze CNC v PLA matici. Pravděpodobně exponované a vytažené fibrily PLA je možno pozorovat na rázově porušené ploše v důsledku zvýšené krystalinity a vysoké rychlosti deformace. Pozorování jednotlivých CNC pomocí SEM je vzhledem k jejich nanorozměrům obtížná záležitost. Nicméně nebyly pozorovány výrazné aglomerace, což naznačuje poměrně dobrou disperzi CNC v matici PLA. Na snímcích PLA/2CNC, viz **obr. 50 c** a PLA/3CNC, viz **obr. 50 d** byly pozorovány aglomerace CNC v matici PLA, což potvrzuje snížení χ_c zjištěného z DSC analýzy. Dále můžeme na snímcích vidět nedostatečnou adhezi mezi plnivem a maticí.



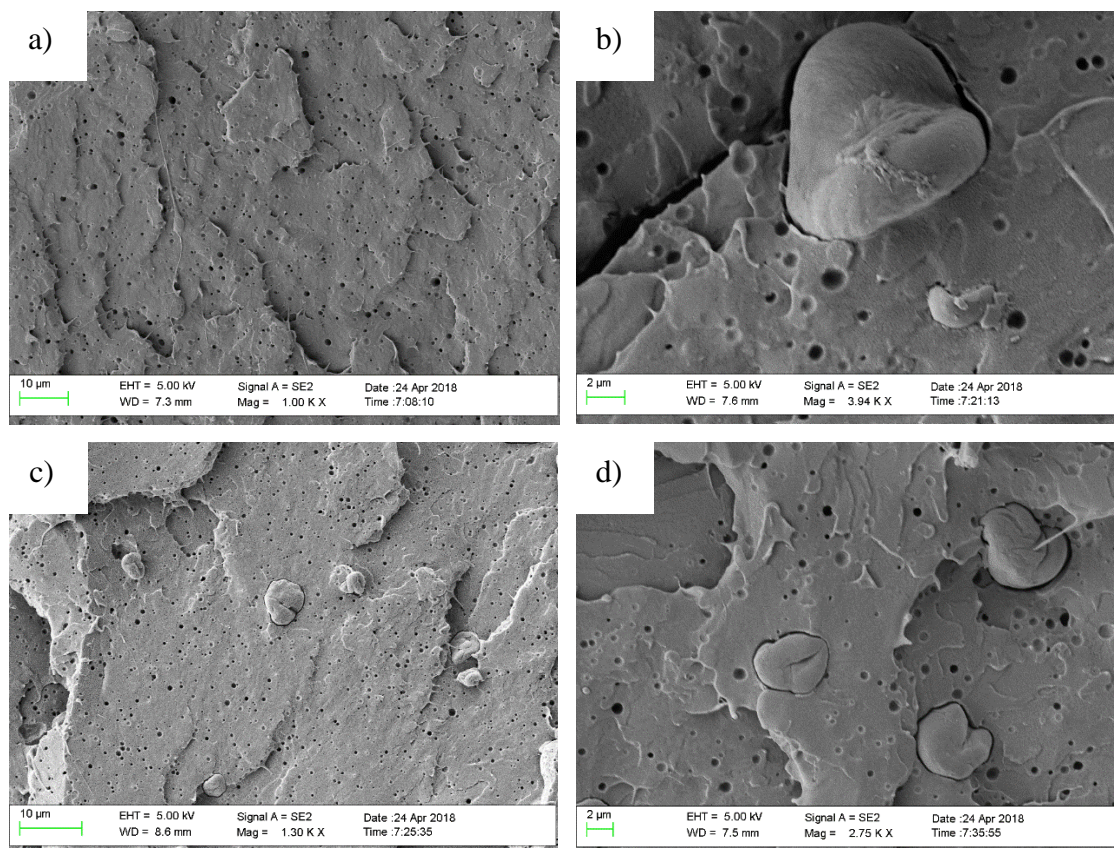


Obr. 50 SEM snímky lomových ploch PLA/CNC

a) PLA, b) PLA/1CNC, c) PLA/2CNC, d) PLA/3CNC

Hodnocena byla také mikrostruktura lomové plochy s IM. Na SEM snímcích, viz **obr. 51**, jsou viditelné dutinky o velikosti přibližně do 1 μm . Z naměřených hodnot tahových vlastností viz **tab. 6**, a rázových vlastností viz **tab. 7**, je vidět navýšení rázové houževnatosti a tažnosti s IM, což potvrzuje, že velikost dutinek nemá negativní vliv na výsledné mechanické vlastnosti. Mikrobuněčná struktura pravděpodobně vznikla při zpracování bionanokompozitu s IM a následnou expanzí plynů v důsledku rozkladných reakcí, které jsou patrné z DSC termogramu masterbatche s IM ve fázi prvního ohřevu (viz **příloha č. 5**). Vzhledem k tomu, že výrobce záměrně neposkytuje informaci o složení IM, nelze tyto děje blíže popsat. Určení složení IM by mohlo být předmětem materiálového výzkumu, který by jasně stanovil příčinu vzniku této struktury.





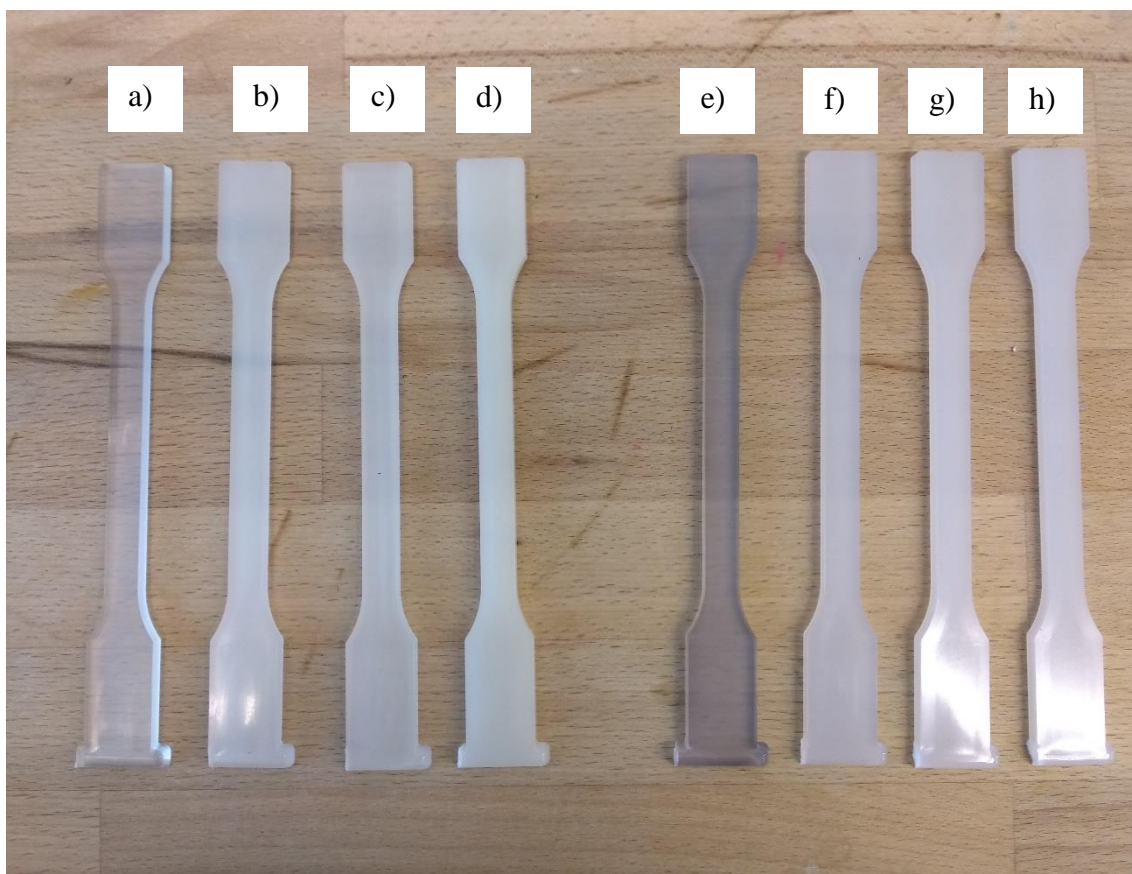
Obř. 51 SEM snímky lomových ploch PLA/IM/CNC

a) PLA/IM, b) PLA/IM/1CNC, c) PLA/IM/2CNC, d) PLA/IM/3CNC

4.8 Vyhodnocení optických vlastností

Opacita vzorků polymerních bionanokompozitů PLA je znázorněna na **obr. 52**, kde je možné pozorovat snížení průhlednosti vzorků se zvyšujícím se obsahem CNC. V experimentu je takřka amorfní PLA téměř čirý s vysokým leskem. Vzorky b) a c) ztrácí optické vlastnosti čistého PLA a ztrácí svoji průhlednost. Vzorek d) je mléčně zakalený, neprůhledný a bílý s vysokým leskem. V případě vzorků s IM je průhlednost ještě více snížena. Při porovnání vzorku a) (PLA) a vzorku e) (PLA/IM) je vidět rozdíl v barevném odstínu, kde masterbatch s IM způsobuje světle modré zbarvení. Změna průhlednosti vzorků je způsobena zvýšením stupně krystalinity a přidavkem nanokrystalů celulózy.





Obr. 52 Optické vlastnosti jednotlivých směsí PLA

a) PLA, b) PLA/1CNC, c) PLA/2CNC, d) PLA/3CNC,
e) PLA/IM, f) PLA/IM/1CNC, g) PLA/IM/2CNC, h) PLA/IM/3CNC



5 Závěr

Přírodní materiály jsou nekonečným zdrojem inspirací a s postupným technologickým vývojem máme možnost zkoumat doposud neprobádané oblasti, které byly člověku dlouho zapovězeny. V současnosti tak máme možnost pozorovat a popisovat materiály a jejich hierarchické uspořádání od makro- do nano-rozměrů. Obrovský potenciál skrývající se v mechanických a fyzikálních vlastnostech těchto nanostruktur zapříčinil zvýšený zájem vědců ze všech průmyslových odvětví. Díky jejich nanorozměrům se v těchto materiálech neuplatňují defekty spojené s makroskopickými a hierarchicky orientovanými materiály. Dnešní výzkumy se snaží nalézt technologie, které by umožnili alespoň z části napodobit tyto důmyslné struktury a uspořádání, ze kterých se většina živočichů a rostlin skládají, a vytvořit tak nové biokompatibilní materiály s ekologickým přínosem pro lidstvo. Jedním ze způsobů je hledání nových technologií extrakce nanokrystalů celulózy s následnou homogenní disperzí a distribucí v matici polymeru.

Cílem této diplomové práce bylo vyhodnocení struktury a vlastností biopolymeru kyseliny polylaktické (PLA) s přidáním nanokrystalů celulózy (CNC) a s a bez modifikátoru houževnatosti (IM) jako potenciálního „zeleného“ bionanokompozitu s následným využitím v technické praxi. Popsán byl způsob přípravy a hodnocení jednotlivých vlastností bionanokompozitů PLA s 1, 2 a 3 hm. % CNC a 6 hm. % IM, dále byla hodnocena morfologie a stupeň krystalinity.

Pro hodnocení mechanických vlastností byly naměřeny tahové vlastnosti, ohybové vlastnosti, hodnocena byla také dynamicko-mechanická analýza (DMA) a rázová houževnatost metodou Charpy. Důležitým faktorem ovlivňujícím mechanické vlastnosti plastů je nadmolekulární struktura, kterou popisuje zejména stupeň krystalinity, přechodové teploty a teploty krystalizace. Vyhodnocení těchto veličin probíhalo pomocí termické analýzy metodou diferenční snímací kalorimetrie (DSC). Po naměření mechanických, termických a dynamicko-mechanických vlastností byla studována morfologie pomocí lomových ploch pod rastrovacím elektronovým mikroskopem (SEM). Nakonec byly vyhodnoceny optické vlastnosti. Soubor všech měření byl proveden v laboratořích na Technické univerzitě v Liberci.

U tahových vlastností byl zaznamenán oproti čistému PLA téměř lineární pokles pevnosti v tahu se zvyšujícím se obsahem nanokrystalů celulózy u všech vzájemně porovnávaných šarží. Tento negativní dopad je obecně známý u převážné většiny polymer-



ních částicových kompozitů. V tomto případě je příčinou nedokonalá adheze na mezifázovém rozhraní matrice/nanoplňivo, která jde ruku v ruce s nedokonalou disperzí a distribucí jednotlivých CNC v PLA matrici. Tato úvaha byla následně potvrzena SEM snímky jednotlivých bionanokompozitů. Nicméně, pokles pevnosti v tahu je v experimentu nevýrazný a vhodnými úpravami CNC (např. chemická modifikace povrchu, grafotování z povrchových hydroxylových skupin, atd.) a způsobu přípravy bionanokompozitů je možné dosáhnout lepší adheze na mezifázovém rozhraní, zvýšení disperze a distribuce CNC a s tím související zvýšení mechanických vlastností. Poměrné prodloužení při přetržení má mírně vzrůstající tendenci v případě bionanokompozitů na bázi PLA/6IM/CNC se zvyšujícím se obsahem CNC v matrici. Tento potenciální synergický jev doporučuji v další navazující studii blíže prozkoumat.

Následně byla analyzována rázová houževnatost metodou Charpy, která prokázala nárůst rázové odolnosti vzorků až o 25 % s použitím modifikátoru houževnatosti. Špatně dispergované nanokrystaly celulózy ve sledovaném hmotnostním rozsahu rázovou houževnatost neovlivňují. Podle výzkumů v teoretické části bylo očekáváno výraznějšího navýšení rázové houževnatosti. Možným řešením by mohlo být zvýšení hmotnostního obsahu organického IM v matrici PLA.

U naměřených hodnot meze pevnosti a modulu pružnosti v ohybu nebyl s přihlédnutím na směrodatné odchylky zjištěn výrazný rozptyl hodnot a vliv přidaných aditiv na celkovou pevnost a tuhost. Přidáním modifikátoru houževnatosti došlo ke snížení modulu pružnosti cca o 12 %, což je dáno oddálením makromolekulárních řetězců.

Provedené experimenty poukázaly na vliv IM na mechanické vlastnosti u všech typů zkoušek, naopak hmotnostní obsah CNC nijak výrazně mechanické vlastnosti neovlivňuje vlivem nevhodné přípravy bionanokompozitu.

DSC analýza měla za hlavní cíl vyhodnotit disperzi CNC a obsah krystalického podílu jednotlivých bionanokompozitů. Bylo zjištěno, že přidáním 1 hm. % CNC se stupeň krystalinity zvýší o cca 11 % oproti čistému PLA, následným zvyšováním hmotnostního obsahu dochází k opětovné aglomeraci CNC (vlivem hydroxylových skupin na povrchu CNC) v průběhu přípravy bionanokompozitů a stupeň krystalinity dále neroste. Dále bylo zjištěno, že nanokrystaly celulózy působí jako nukleační činidla a podporují krystalizaci i přes nedostatečnou disperzi v PLA matrici. Tato skutečnost byla potvrzena pozorováním struktury pomocí SEM. Z hlediska technologické náročnosti přípravy směsi a rovnoměrného rozptýlení CNC v matrici PLA je navýšení stupně krystalinity značným



úspěchem především u bionanokompozitu PLA/1CNC. I přes amorfní strukturu modifikátoru houževnatosti byl zjištěn mírný vliv na výsledný stupeň krystalinity, došlo k nárůstu o 7,5 % (PLA/6IM) v porovnání s čistým PLA.

Při DMA analýze bylo zjištěno, že přidavkem CNC k PLA matrici nedošlo ke změně elastického modulu pružnosti a s přidavkem modifikátoru houževnatosti nastalo snížení o 25 %. Ztrátový modul pružnosti byl snížen u PLA/6IM/CNC až o 35 %. V případě PLA s nanokrystaly celulózy je vliv nevýznamný. Komplexní modul pružnosti s rostoucí teplotou klesá. Nanokrystaly celulózy komplexní modul pružnosti neovlivňují, naopak modifikátor houževnatosti způsobuje navýšení při všech sledovaných teplotách.

Při zkoumání lomových ploch bionanokompozitu pomocí SEM byla pozorována mikrobuněčná struktura PLA matrice v případě použití IM. Tato struktura je tvořena dutinkami o průměrné velikosti do 1 μm . V porovnání s technologií MuCell, kde dosahují plynové dutinky velikosti 5-50 μm , jsou tyto rozměry zanedbatelné a pohybují se pod kritickou velikostí defektu. Nedochází tak k negativnímu ovlivnění mechanických vlastností materiálu. Dále byly potvrzeny domněnky o nedostatečné adhezi polymerní matrice a nanoplňiva.

Další výzkum v této oblasti by měl být směřován k maximálnímu zvyšování distribuce a disperze CNC v PLA matrici. Doporučil bych prozkoumání možností “zelené” povrchové modifikace CNC tak, aby nebyla ovlivněna celková biodegradovatelnost systému a byl tak zachován princip udržitelného rozvoje lidské společnosti.



Seznam použité literatury

- [1] PILLA, Srikanth. *Handbook of bioplastics and biocomposites engineering applications*. Hoboken, NJ: Wiley, 2011. ISBN 978-047-0626-078.
- [2] Market – European Bioplastics, *European Bioplastics e. V.* [online]. Copyright © 2018 European Bioplastics e.V. [cit. 17.05.2018]. Dostupné z: <https://www.european-bioplastics.org/market/>
- [3] ORLANDO, J.Rojas, ed. *Cellulose Chemistry and Properties: Fibers, Nanocelluloses and Advanced Materials*. 1. New York Dodrecht London: Springer International Publishing Switzerland, 2016. ISBN 978-3-319-26015-0.
- [4] Nanokrystaly celulózy v pokročilých biokompozitních aplikacích [online]. Copyright © 2018 www.digitovarna.cz [cit. 07.03.2018]. Dostupné z: <http://www.digitovarna.cz/clanek-84/nanokrystaly-celulozy-v-pokrocilych-biokompozitnich-aplikacich.html>
- [5] GROSSMAN, Richard F.; NWABUNMA, Domasius. *Biopolymer nanocomposites: processing, properties, and applications*. Hoboken, New Jersey: John Wiley, 2013. ISBN 978-111-8218-358.
- [6] Global Bioplastics Industry Forecasts to 2021 | Smithers Rapra . *Independent Testing, Analysis and Expert Support for the Plastic and Rubber Industries* [online]. Copyright © 2018 SmithersRapra [cit. 07.03.2018]. Dostupné z: <https://www.smithersrapra.com/market-reports/plastics-industry-market-reports/the-future-of-global-bioplastics-to-2021>
- [7] *Katedra materiálového inžinierstva | Strojnícka fakulta* [online]. Copyright © [cit. 19.03.2018]. Dostupné z: <http://kmi2.uniza.sk/wp-content/uploads/2009/10/POLYMERY-Po-RECENZII.pdf>
- [8] ROTHON, R. N. *Particulate-filled polymer composites*. 2nd ed. Shrewsbury, UK: Rapra Technology, 2003.
- [9] Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world – Science Direct. *ScienceDirect.com / Science, health and medical journals, full text articles and books*. [online]. Copyright © 2005 Elsevier Ltd. Allrights reserved. [cit. 24.03.2018]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642505000320>
- [10] Pp Resin-Pp Resin Manufacturers, Suppliers and Exporters on Alibaba.com PP. *302 Found* [online]. Copyright © [cit. 07.03.2018]. Dostupné z: https://www.alibaba.com/trade/search?fsb=y&IndexArea=product_en&CatId=&Search-Text=PP+resin&isGalleryList=G
- [11] Kompozity.info. *Kompozity.info* [online]. Dostupné z: <http://www.kompozity.info/index.php?pr=15>
- [12] Biologické metody zpracování odpadů. [online]. [cit. 07.03.2018] Dostupné z: http://hgf10.vsb.cz/546/bmzo/pages/Factory_ovlivnujici_biodegradaci.html
- [13] EHRENSTEIN, Gottfried W. *Polymerní kompozitní materiály*. V ČR 1. vyd. Praha: Scientia, 2009. ISBN 978-80-86960-29-6.
- [14] KROISOVÁ, Dora. *Biodegradovatelné polymery - úvod do problematiky*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2009. ISBN 978-80-7372-468-9.



- [15] TSUJI, Hideto. *Poly (lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications*. Wiley, 2011. ISBN 978-0-470-29366-9
- [16] An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research – Science Direct. *ScienceDirect.com / Science, health and medical journals, full text articles and books*. [online]. Copyright © 2010 Elsevier Ltd. Allrights reserved. [cit.12.03.2018]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852410009508>
- [17] AHMED, Jasim; VARSHNEY, Sunil K. Polylactides—chemistry, properties and green packaging technology: a review. *International journal of food properties*, 2011, 14.1: 37-58.
- [18] Tailoring polylactide (PLA) properties for automotive applications: Effect of addition of designed additives on main mechanical properties – Science Direct. *ScienceDirect.com / Science, health and medical journals, full text articles and books*. [online]. Copyright © 2014 Elsevier Ltd. Allrights reserved. [cit. 24.03.2018]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941814000658>
- [19] VIDA, Mikuláš. Studium využití esterů kyseliny mléčné pro přípravu laktidu a PLA. [online]. Dostupné z: https://www.dspace.vutbr.cz/bitstream/handle/11012/31180/Vida_DP_2014_ve%c5%99ejn%c3%a1.pdf?sequence=-1&is-Allowed=y
- [20] UMI FS ČVUT | Ústav materiálového inženýrství [online]. Copyright © [cit. 06.03.2018]. Dostupné z: http://umi.fs.cvut.cz/wp-content/uploads/2014/08/6_kompozitni-materialy.pdf
- [21] Everything You Need To Know About Polylactic Acid (PLA). *Creative Mechanisms Home* [online]. [cit. 06.03.2018] Dostupné z: <https://www.creativemechanisms.com/blog/learn-about-poly-lactic-acid-pla-prototypeshttps://www.eko-plasty.cz/bioplasty-pla/>
- [22] JIMÉNEZ, Alfonso, Mercedes PELTZER a Roxana RUSECKAITE. *Poly(lactic acid) Science and Technology: Processing, Properties, Additives and applications*. Series No.12. Cambridge: Graham, 2015. Wiley series on polymer engineering and technology. ISBN 978-1-78262-480-6.
- [23] Sustainable packing [online]. [cit. 06.03.2018] Dostupné z: <http://sustpkgg.blogspot.cz/2009/07/>
- [24] Poly(lactic acid) modifications - ScienceDirect. *ScienceDirect.com / Science, health and medical journals, full text articles and books*. [online]. Copyright © 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved. [cit. 12.04.2018]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670009001154>
- [25] BĚHÁLEK, L. *Polymery*. Code Creator, 2016. Dostupné také z: <https://publi.cz/bo-oks/180/Cover.html>. ISBN 978-80-88058-68-7
- [26] Toughening of polylactide by tailoring phase-morphology with P[CL-co-LA] random copolyesters as biodegradable impact modifiers - ScienceDirect. *ScienceDirect.com / Science, health and medical journals, full text articles and books*. [online]. Copyright © 2013 Elsevier Ltd. Allrights reserved. [cit. 13.03.2018]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305712004156>



- [27] Impact Modification of Polylactide with a Biodegradable Ethylene/Acrylate Copolymer - Afrifah - 2010 – Macromolecular Materials and Engineering - Wiley Online Library. *Wiley Online Library* [online]. Copyright © 2010 WILEY [cit. 13.03.2018]. Dostupné z: <http://online-library.wiley.com/doi/10.1002/mame.201000107/full>
- [28] WERTZ, Jean-Luc, Olivier BÉDUÉ a Jean P.MERCIER. *Cellulose science and technology*. Florida: EPFL Press, 2010. ISBN 978-1-4398-0799-6.
- [29] Carbohydrate polymers | A Level Notes. *A Level Notes* [online]. Copyright © Sam Adam [cit. 06.03.2018]. Dostupné z: <https://alevelnotes.com/Carbohydrate-polymers/65>
- [30] MOHANTY, Amar K.; MISRA, Manjusri; DRZAL, Lawrence T. (ed.). *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites*. CRC press, 2005.
- [31] LIKITTAN A PRASONG, N.; SEADAN, M.; SUTTIRUENG WONG, S. Impact property enhancement of poly (lactic acid) with different flexible copolymers. In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. IOP Publishing, 2015. p. 012069.
- [32] Cellulose - Wikiwand. *Wikiwand* [online].[cit. 06.03.2018] Dostupné z: <http://www.wikiwand.com/en/Cellulose>
- [33] KUMAR THAKUR, Vijay. *Nanocellulose Polymer Nanocomposites: Fundamentals and applications*. New Jersey: Wiley, 2015. ISBN 978-1-118-87190-4
- [34] DUFRESNE, Alain. *Nanocellulose: from nature to high performance tailored materials*. Berlin: De Gruyter, 2012. ISBN 978-3-11-025456-3
- [35] Cellulose nanocrystals: synthesis, functional properties, and applications. *National Center for Biotechnology Information* [online]. [cit. 06.03.2018] Dostupné z: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4639556/>
- [36] Dřevěný nanomateriál proniká do světa | 3 pól - Magazín plný pozitivní energie. *Úvod | 3 pól - Magazín plný pozitivní energie* [online]. Copyright © Třípól [cit. 06.03.2018]. Dostupné z: <https://www.3pol.cz/cz/rubriky/bez-zarazeni/265-dreveny-nanomaterial-pronika-do-sveta>
- [37] Studentská vědecká a odborná činnost *www.svoc.tul.cz* [online].[cit. 06.03.2018] Dostupné z:http://svoc.tul.cz/svoc_2015/Res/SVO%C4%8C_2015_Strojirenstvi.pdf
- [38] BORŮVKA, M.,LENFELD P.,*Extraction of cellulose nanocrystals as a potential reinforcing materiál for poly(lactic acid) biocomposites*. Technical University of Liberec, 2015
- [39] Media exapro.*www.media.exapro.com*[online]. [cit. 07.03.2018] https://media.exapro.com/product/2017/12/P71214145/2e40f132c00c40cf000d144d11a70197/mettler-toledostare-system-dsc-3-analytical-instrument-p71214145_2.jpg
- [40] E. Lizundia *et al.*, PLLA-grafted cellulose nanocrystals: Role of the CNC content and grafting on the PLA bionanocomposite film properties, *Carbohydr. Polym.*, vol. 142, pp. 105–113, 2016.
- [41] Carl Zeiss ULTRA Plus [online]. Dostupné z: <http://www.dce.karabuk.edu.tr/yuklenen/resimler/1261192015115231.png>



- [42] Quorum Q150R Thin-Film Coater - www.quasi-s.com.sg. *Nanotechnology Singapore / Laboratory Equipment - Quasi-S* [online]. Copyright © 2017 Quasi [cit. 04.04.2018]. Dostupné z: <http://www.quasi-s.com.sg/product/quorum-q150r-thin-film-coater/>
- [43] ČSN EN ISO 527-1,2. Plasty – Stanovení tahových vlastností. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví 2012. Třídící znak 64 0604.
- [44] ČSN EN ISO 178. Plasty - Stanovení ohybových vlastností. Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2011. Třídící znak: 64 0607.
- [45] ČSN EN ISO 11357-1. Plasty - Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC) - Část 1: Základní principy. Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2017. Třídící znak: 64 0748.
- [46] ČSN EN ISO 3167. Plasty – Víceúčelová zkušební tělesa. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2015. Třídící znak 64 0209.
- [47] ČSN EN ISO 179-1. Plasty – Stanovení rázové houževnatosti metodou Charpy. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2010. Třídící znak 64 0612.
- [48] ČSN EN ISO 6721-1. Plasty – Stanovení dynamických mechanických vlastností. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2011. Třídící znak: 64 0615



Seznam příloh:

- Příloha č. 1 - Materiálový list Ingeo™ 3251D
- Příloha č. 2 - Materiálový list Natureplast MOC 006
- Příloha č. 3 Termogram DSC analýzy ohřevu PLA
- Příloha č. 4 Termogram DSC analýzy chlazení PLA
- Příloha č. 5 Termogram DSC analýzy ohřevu IM
- Příloha č. 6 Termogram DSC analýzy ohřevu PLA/6IM
- Příloha č. 7 Termogram DSC analýzy chlazení PLA/6IM
- Příloha č. 8 Termogram DSC analýzy ohřevu PLA/1CNC
- Příloha č. 9 Termogram DSC analýzy chlazení PLA/1CNC
- Příloha č. 10 Termogram DSC analýzy ohřev PLA/2CNC
- Příloha č. 11 Termogram DSC analýzy chlazení PLA/2CNC
- Příloha č. 12 Termogram DSC analýzy ohřev PLA/3CNC
- Příloha č. 13 Termogram DSC analýzy chlazení PLA/3CNC
- Příloha č. 14 Termogram DSC analýzy ohřev PLA/6IM/1CNC
- Příloha č. 15 Termogram DSC analýzy chlazení PLA/6IM/1CNC
- Příloha č. 16 Termogram DSC analýzy ohřev PLA/6IM/2CNC
- Příloha č. 17 Termogram DSC analýzy chlazení PLA/6IM/2CNC
- Příloha č. 18 Termogram DSC analýzy ohřev PLA/6IM/3CNC
- Příloha č. 19 Termogram DSC analýzy chlazení PLA/6IM/3CNC





Ingeo™ Biopolymer 3251D Technical Data Sheet

Injection Molding Process Guide

Ingeo biopolymer 3251D is designed for injection molding applications. This polymer grade has a higher melt flow capability than other Ingeo resin grades currently in the marketplace. The higher flow capability allows for easier molding of thin-walled parts. It is designed for injection molding applications, both clear and opaque, requiring high gloss, UV resistance and stiffness.

Processing Information

Ingeo biopolymer 3251D can be processed on conventional injection molding equipment. The material is stable in the molten state, provided that the drying procedures are followed. Mold flow is highly dependent on melt temperature. In order to control melt temperature, it is recommended to balance screw speed, back pressure, and process temperature. Injection speed should be medium to fast.

Process Details

Startup and Shutdown

Ingeo biopolymer 3251D is not compatible with a wide variety of other resins, and special purging sequences should be followed:

1. Clean extruder and bring temperatures to steady state with low viscosity, general purpose polystyrene or polypropylene.
2. Vacuum out hopper system to avoid contamination.
3. Introduce Ingeo biopolymer into the extruder at the operating conditions used in step one.
4. Once Ingeo biopolymer has purged, reduce barrel temperatures to desired set points.
5. At shutdown, purge machine with high viscosity polystyrene or polypropylene.

Typical Material & Application Properties

Physical Properties	Ingeo 3251D	ASTM Method
Specific Gravity	1.24	D792
MFR, g/10 min (210°C, 2.16kg)	80	D1238
MFR, g/10 min (190°C, 2.16kg)	35	D1238
Relative Viscosity	2.5	
Crystalline Melt Temperature (°C)	155-170	D3418
Glass Transition Temperature (°C)	55-60	D3418
Clarity	Transparent	
Mechanical Properties		
Tensile Yield Strength, psi (MPa)	9,000 (62)	D638
Tensile Elongation, %	3.5	D638
Notched Izod Impact, ft-lb/in (J/m)	0.3 (16)	D256
Flexural Strength (MPa)	15,700 (108)	D790
Notched Izod Impact, ft-lb/in (J/m)	0.3 (16)	D256
Heat Distortion Temperature (°C)	55	E2092

Note: These are starting points and may need to be optimized.

Processing Temperature Profile

Melt Temp.	370-410°F	188-210°C
Feed Throat	70°F	20°C
Feed Temp.	330-350°F	166-177°C
Compression Section	360-380°F	182-193°C
Metering Section	370-400°F	188-205°C
Nozzle	370-400°F	188-205°C
Mold	75°F	25°C
Screw Speed	100-200 rpm	
Back Pressure	50-100 psi	
Mold Shrinkage	.004 in/in. +/- .001	



Příloha č. 2 Materiálový list Natureplast MOC 006



Technical data sheet

NATUREPLAST MOC 006

Impact modifier masterbatch

Injection moulding, extrusion
and thermoforming

General properties

MOC 006 impact modifier masterbatch has been especially developed in order to improve cutting and impact properties of PLA material for its main application (extrusion, injection moulding and thermoforming).

Properties	Unit	Indication / Value
Polymer Carrier		PLA
Additives		Organic impact modifier, Colorants
Glass Transition Temperature (DSC)	°C	approx. 50
Density at 20°C	g/cm3	approx. 1.25
Bulk density	kg/m3	approx. 750
Surface moisture	%	max. 0.5
Form of delivery		3.2 mm long, amorphous, semi-opaque, violet, cylindrical pellets
Method of packaging		Predried in 25 kg alu coated PE-bags

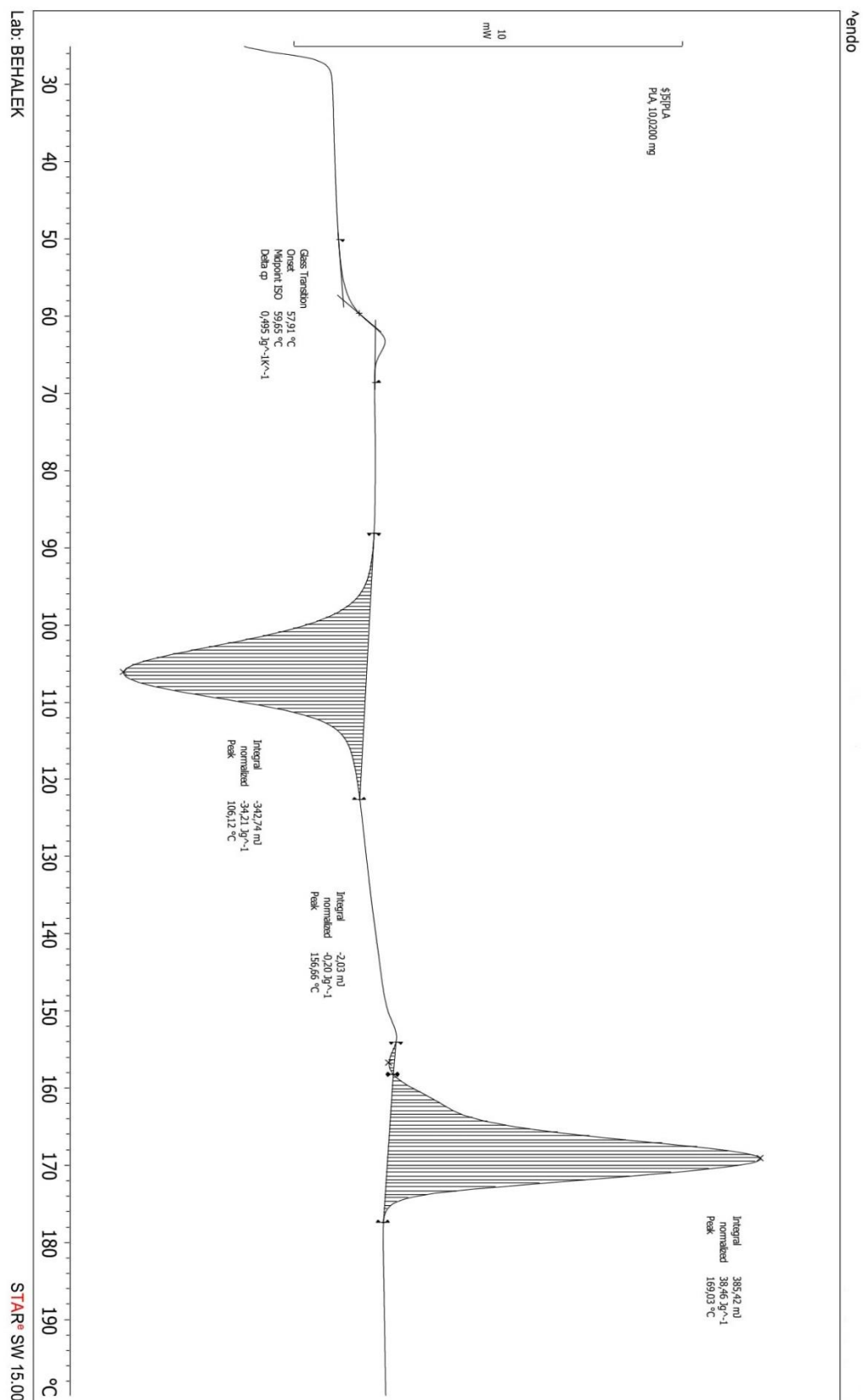
Parameter	Machine setting
Processing temperatures	Corresponding with raw material supplier's processing conditions
Melt viscosity	No essential changes expected
Drying	Generally a dehumidified air dryer with a dew point of - 40 °C is recommended: Masterbatch: 8 Hours @ max. 50 °C Material conveyor with dried air is recommended
Dosage	2 - 4% to reduce crack formation during cutting min. 4% to increase impact properties The ideal dosage needs to be determined by trials
Storage	In dry area and at room temperature Reseal opened bags

NaturePlast

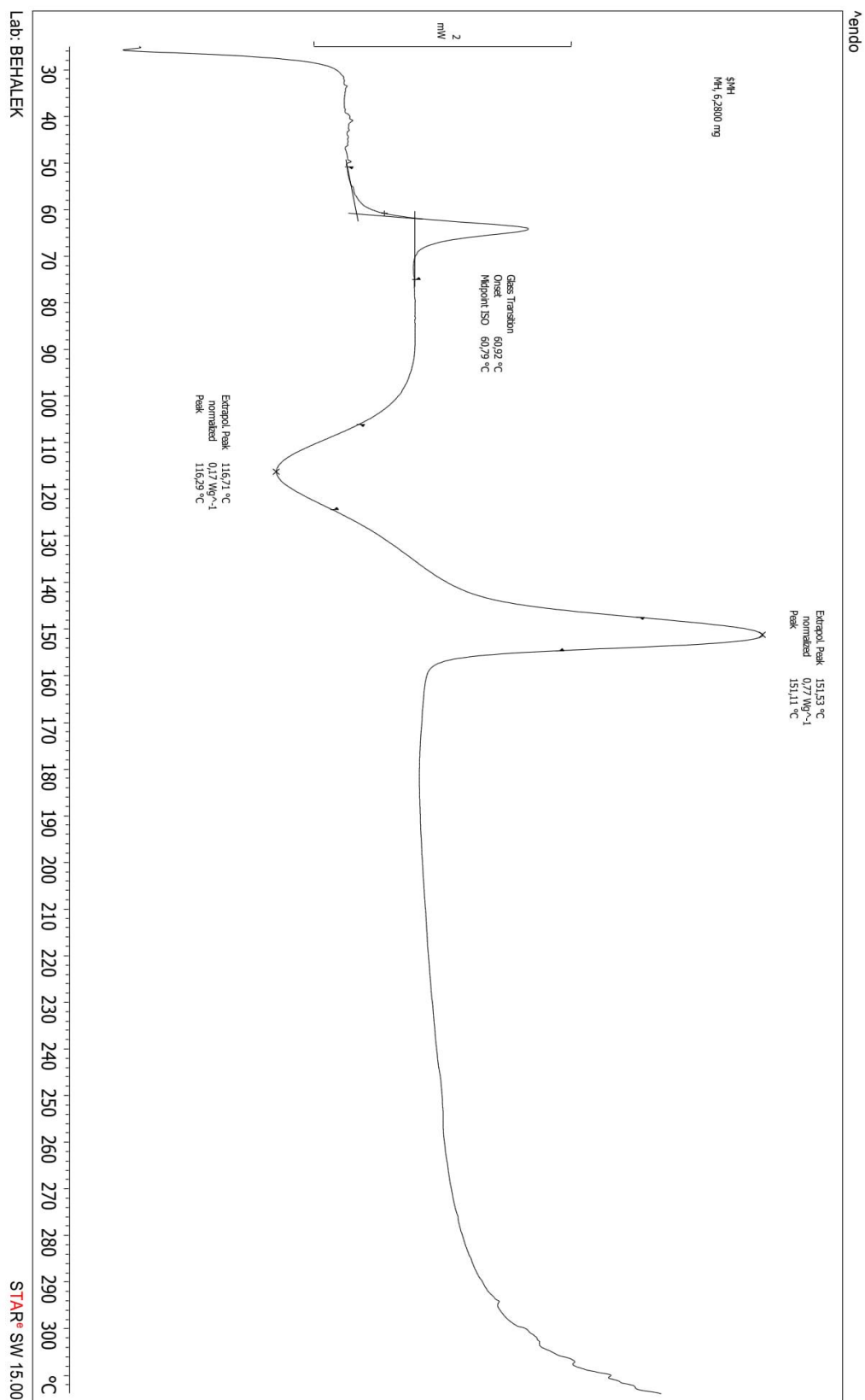
11 rue Arago ; 14123 IFS ; France / Tel : (+33)2 31 83 50 87 / Fax : (+33)2 31 84 70 98 / www.natureplast.eu
SAS au capital de 174 666 € APE : 4690Z / SIRET : 493 442 891 00047 / TVA : FR 45 49 344 2891



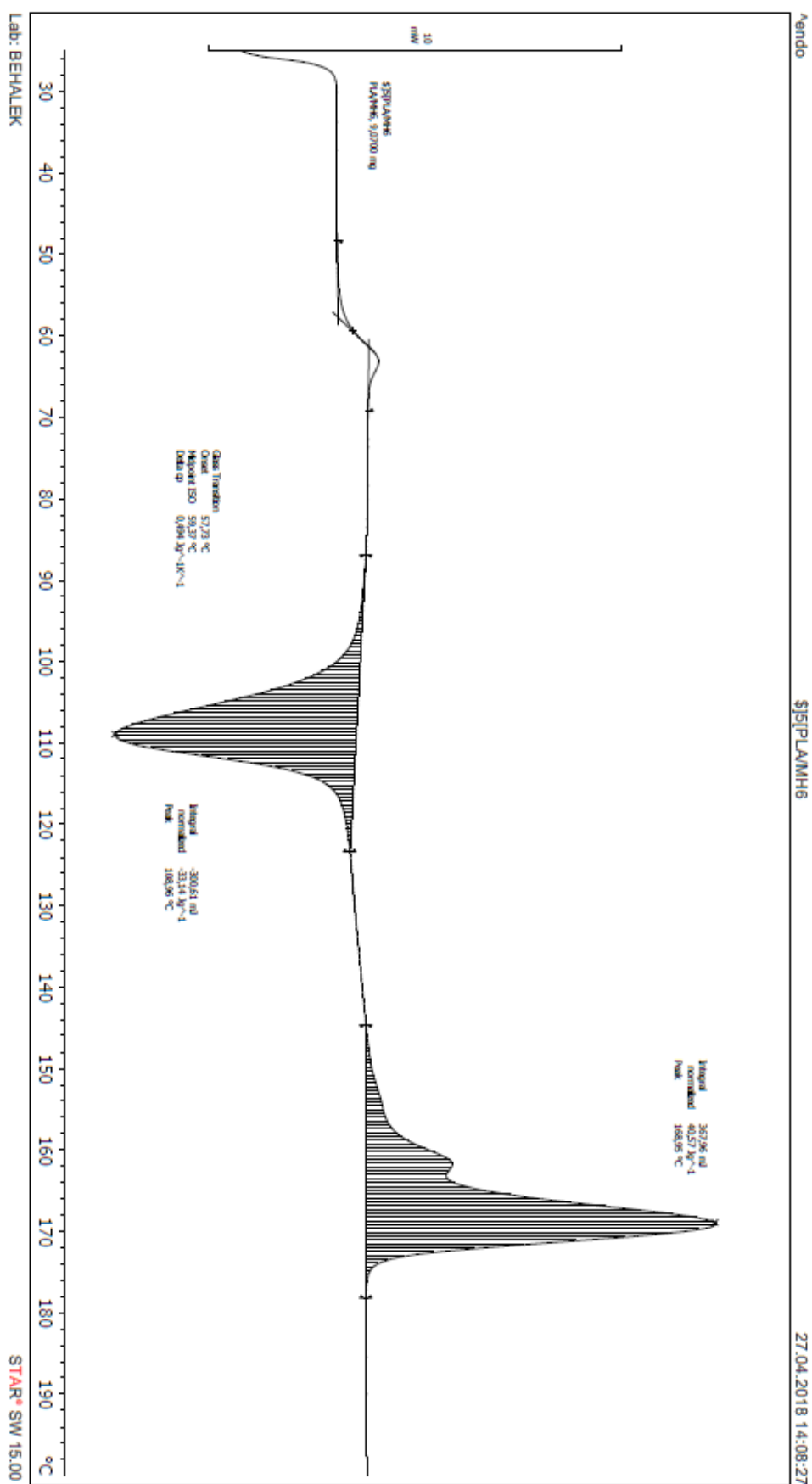
Příloha č. 3 Termogram DSC analýzy ohřevu PLA



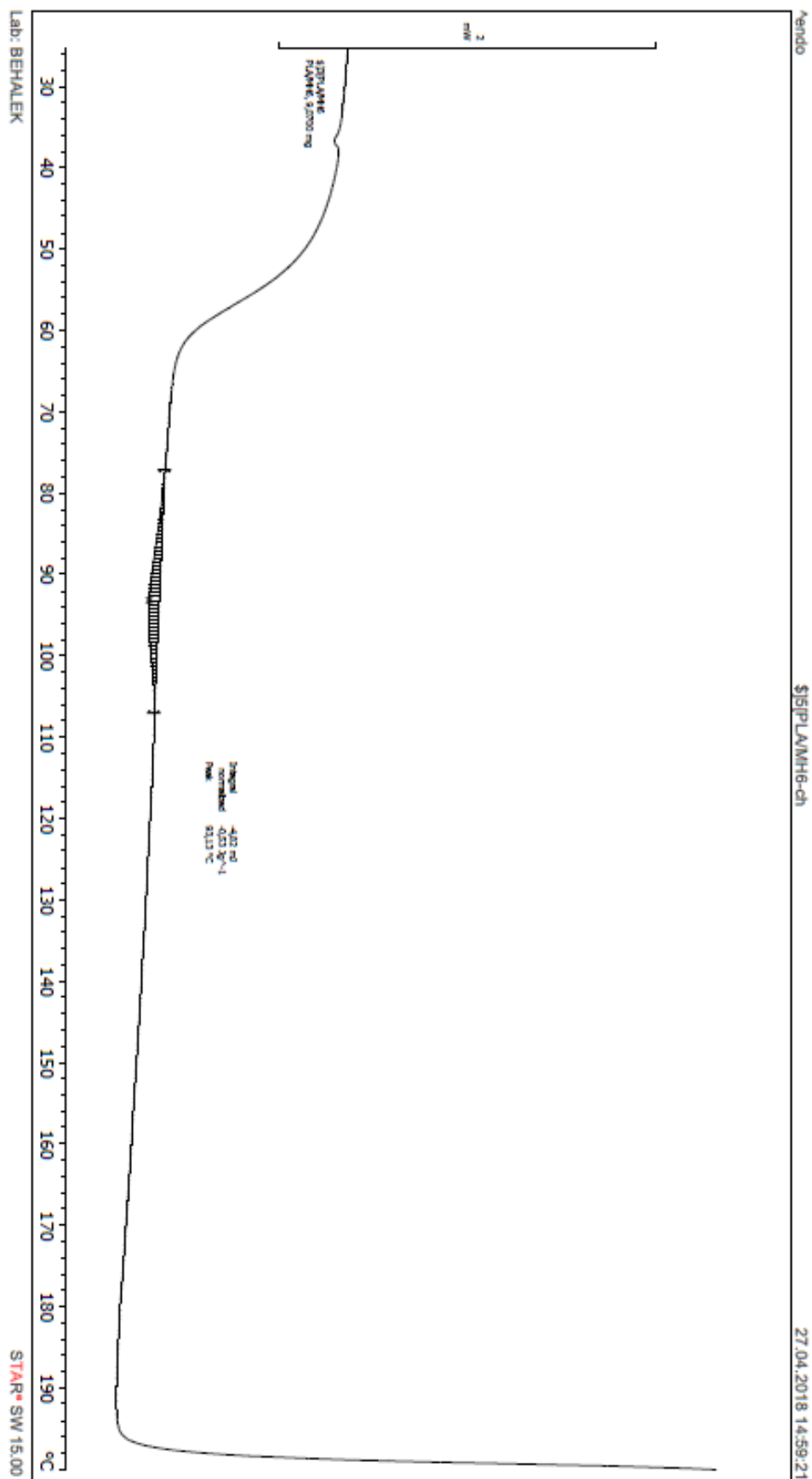
Příloha č. 5 Termogram DSC analýzy ohřevu IM



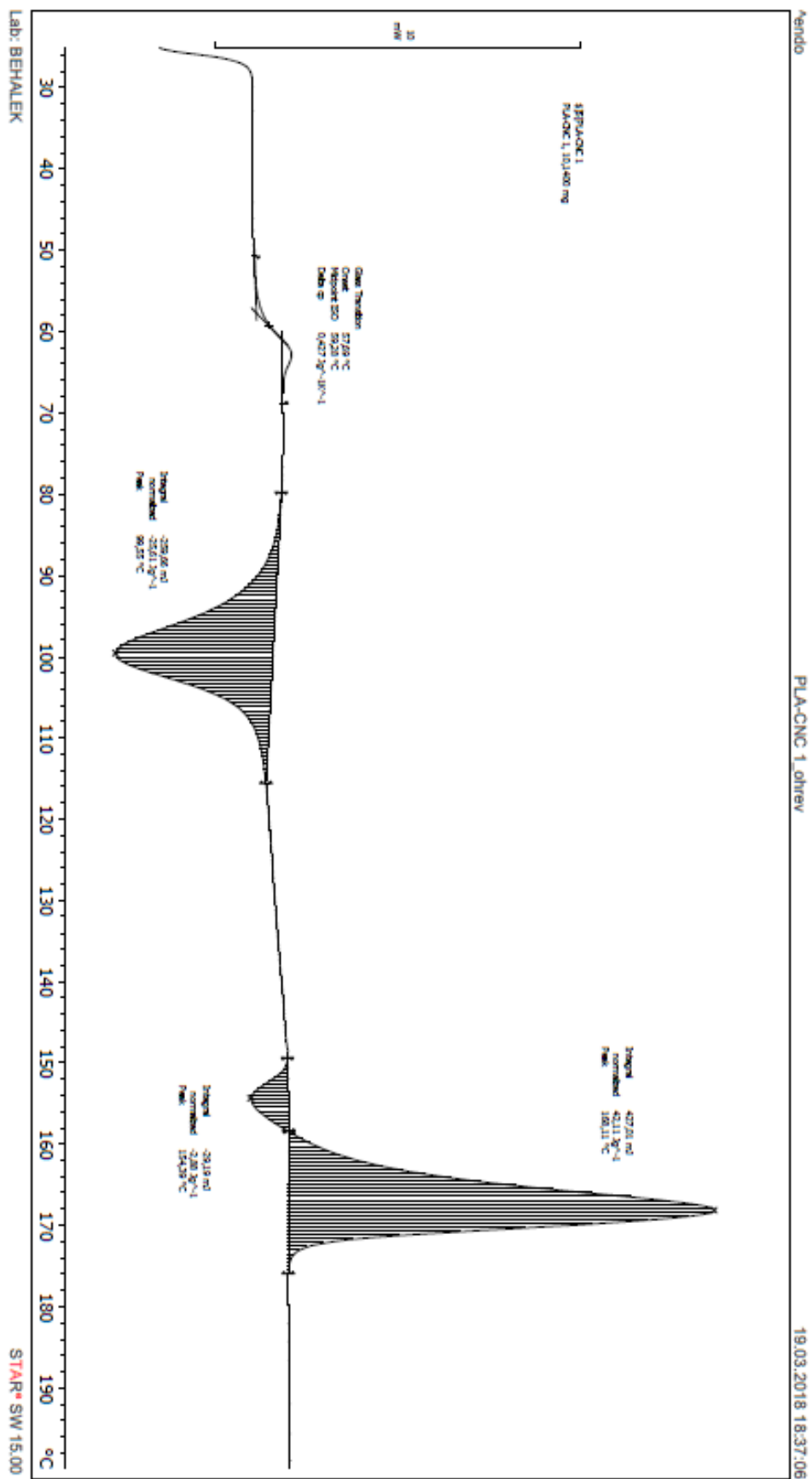
Příloha č. 6 Termogram DSC analýzy ohřevu PLA/6IM



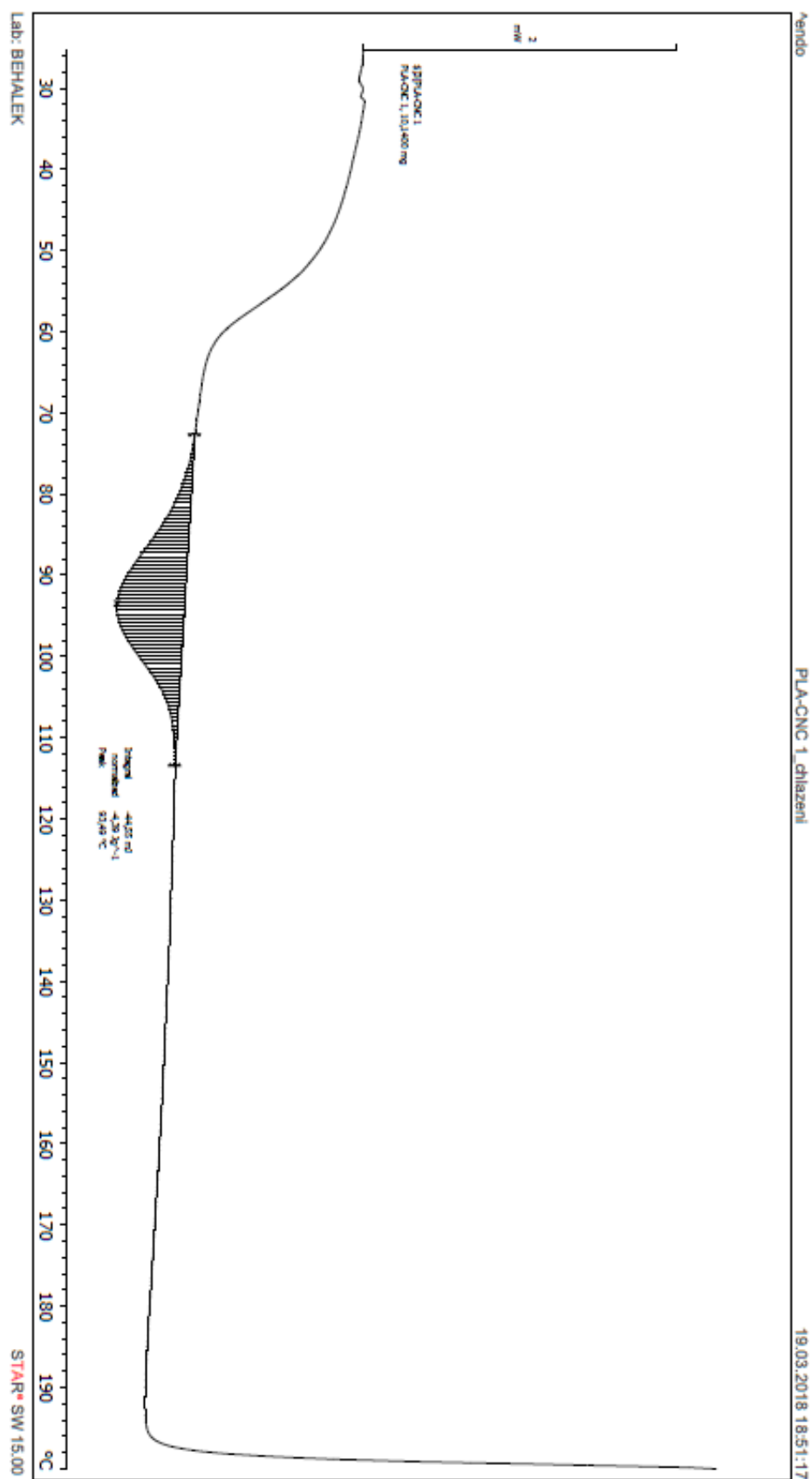
Příloha č. 7 Termogram DSC analýzy chlazení PLA/6IM



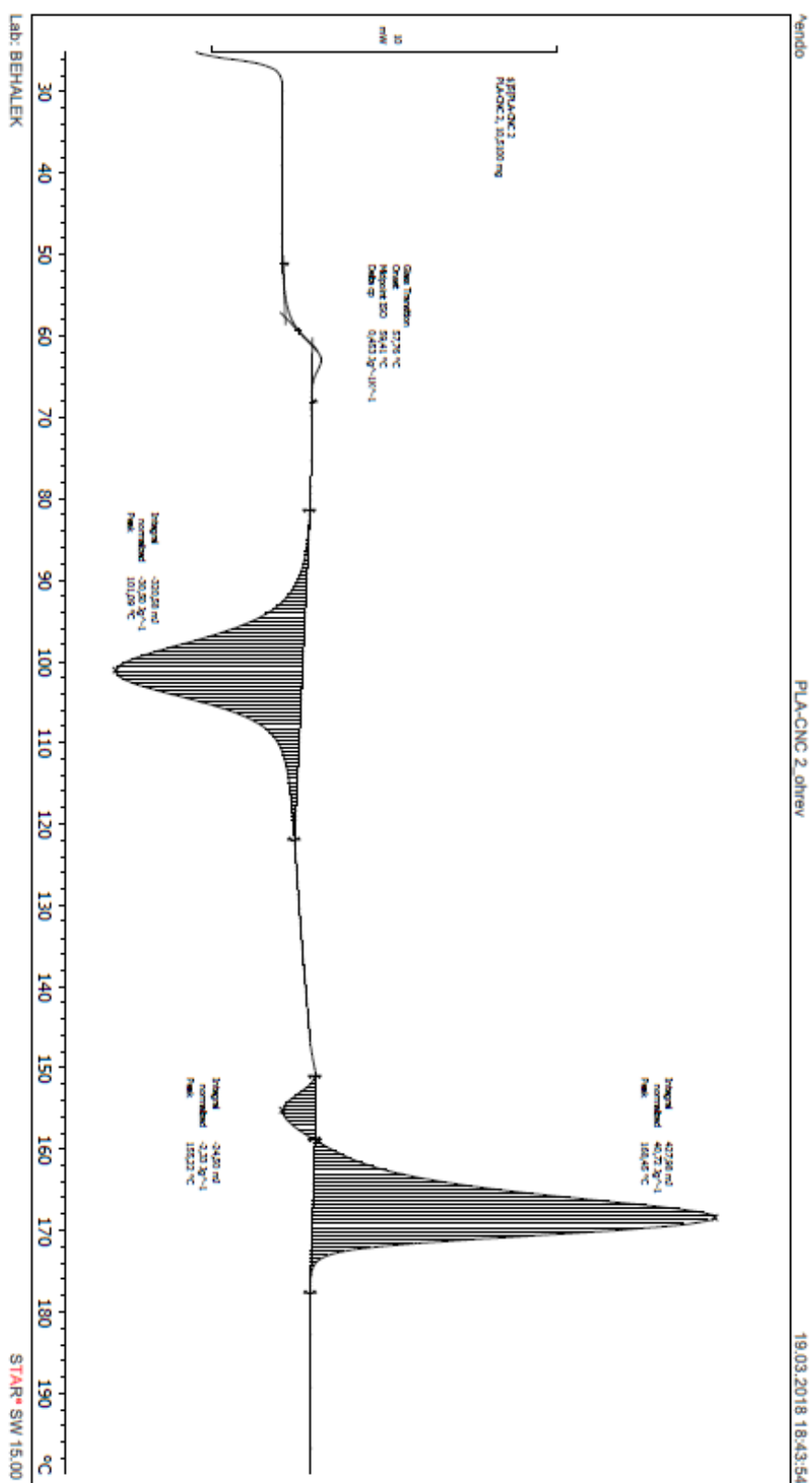
Příloha č. 8 Termogram DSC analýzy ohřevu PLA/1CNC



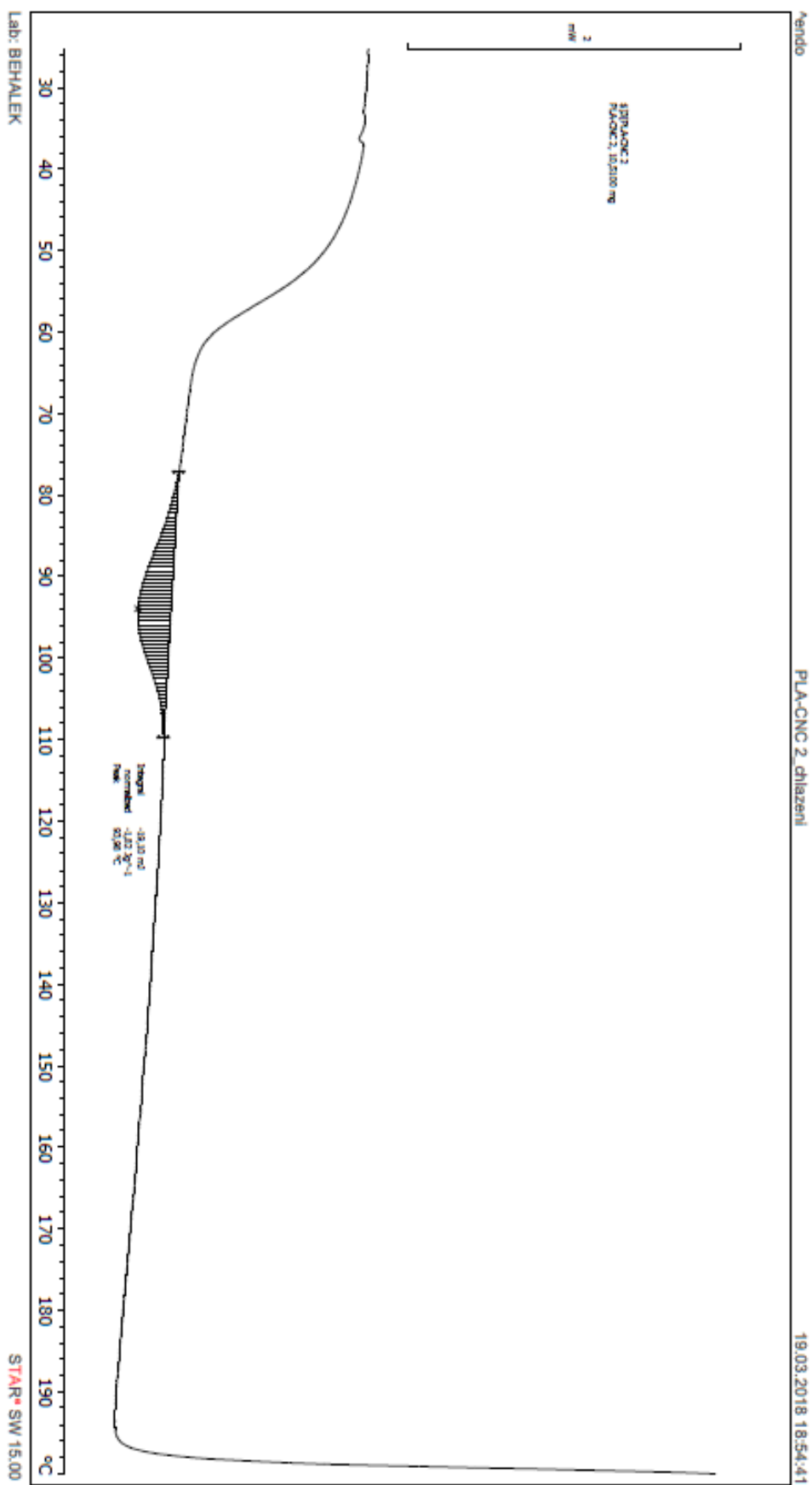
Příloha č. 9 Termogram DSC analýzy chlazení PLA/1CNC



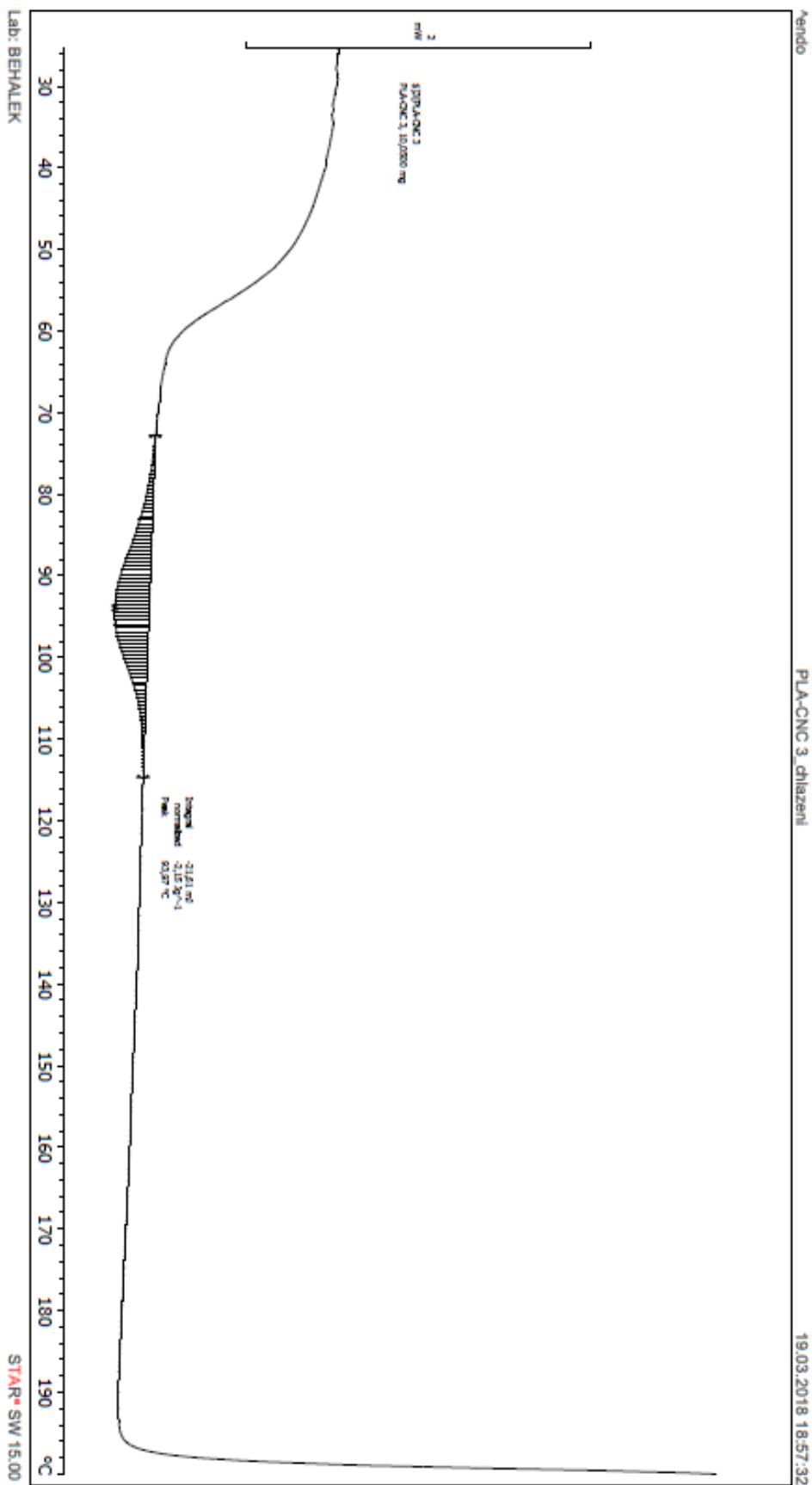
Příloha č. 10 Termogram DSC analýzy ohřev PLA/2CNC



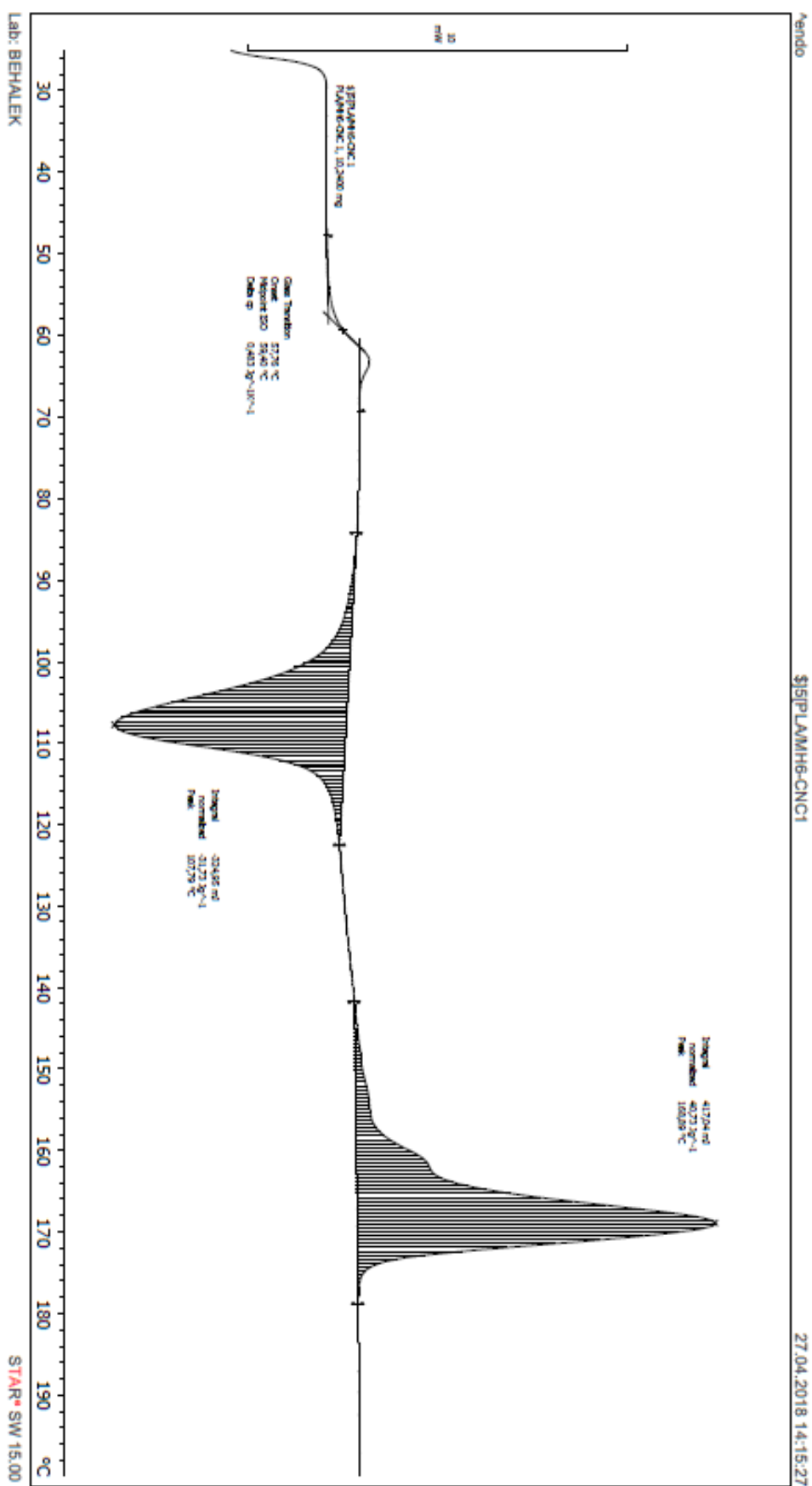
Příloha č. 11 Termogram DSC analýzy chlazení PLA/2CNC



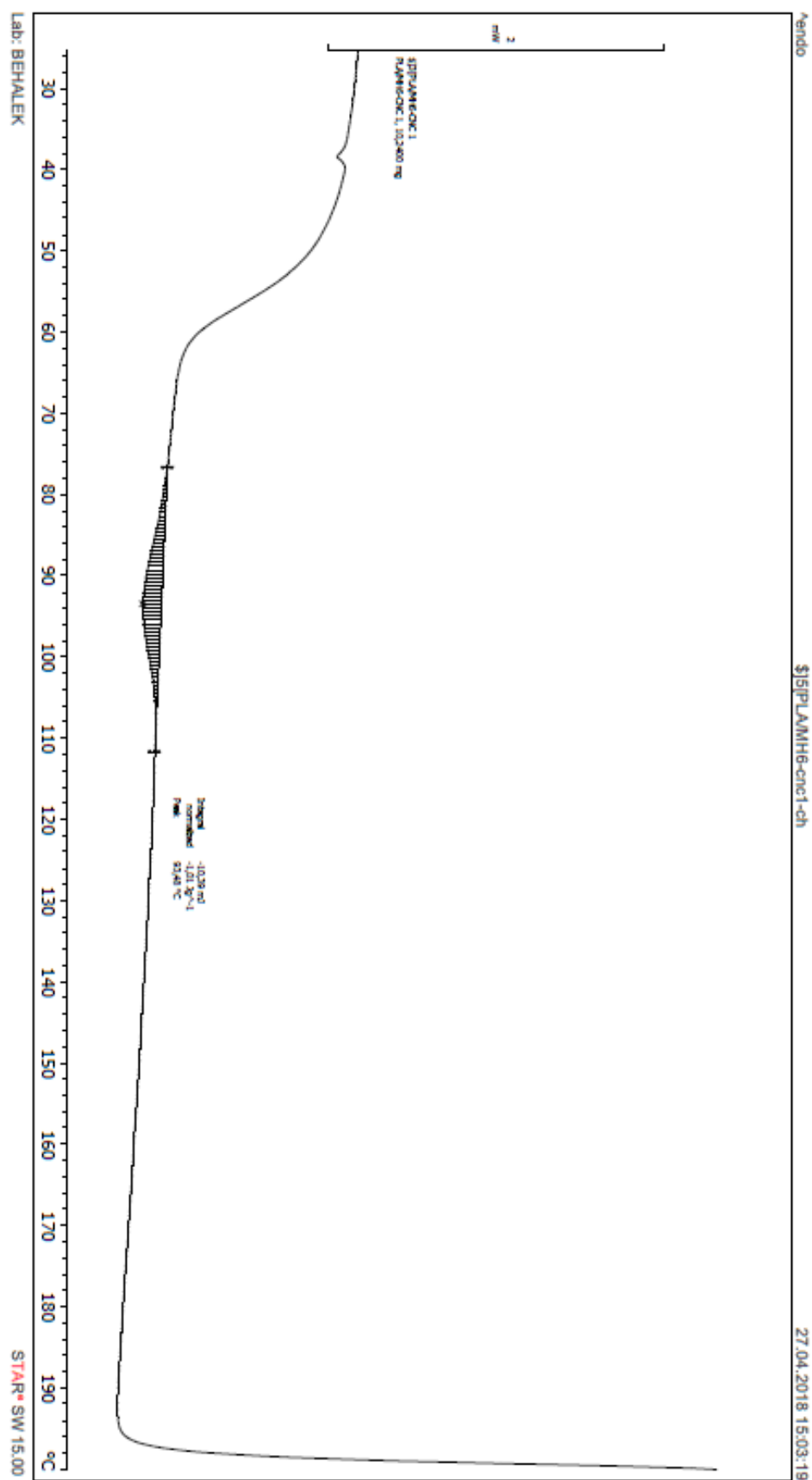
Příloha č. 13 Termogram DSC analýzy chlazení PLA/3CNC



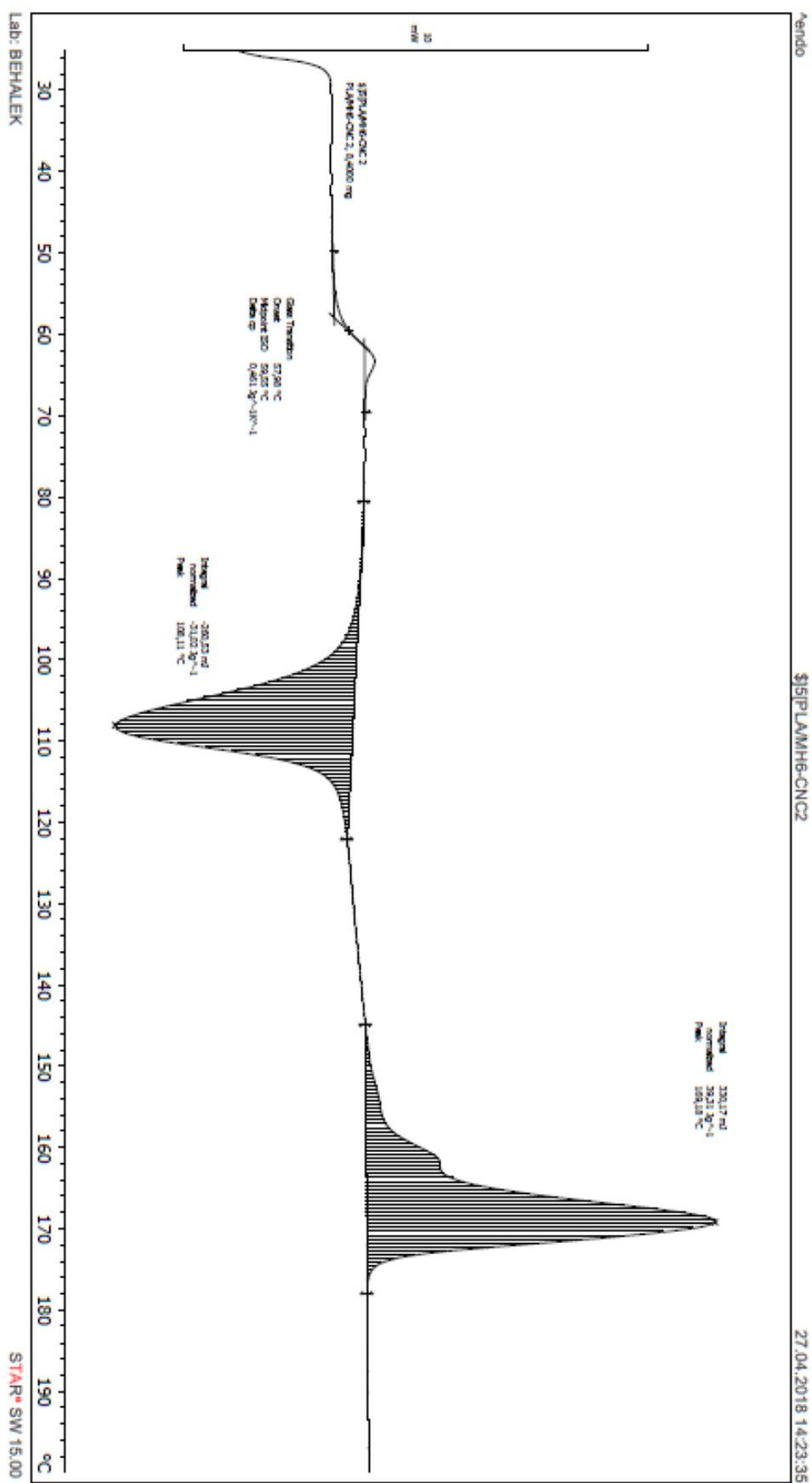
Příloha č. 14 Termogram DSC analýzy ohřev PLA/6IM/1CNC



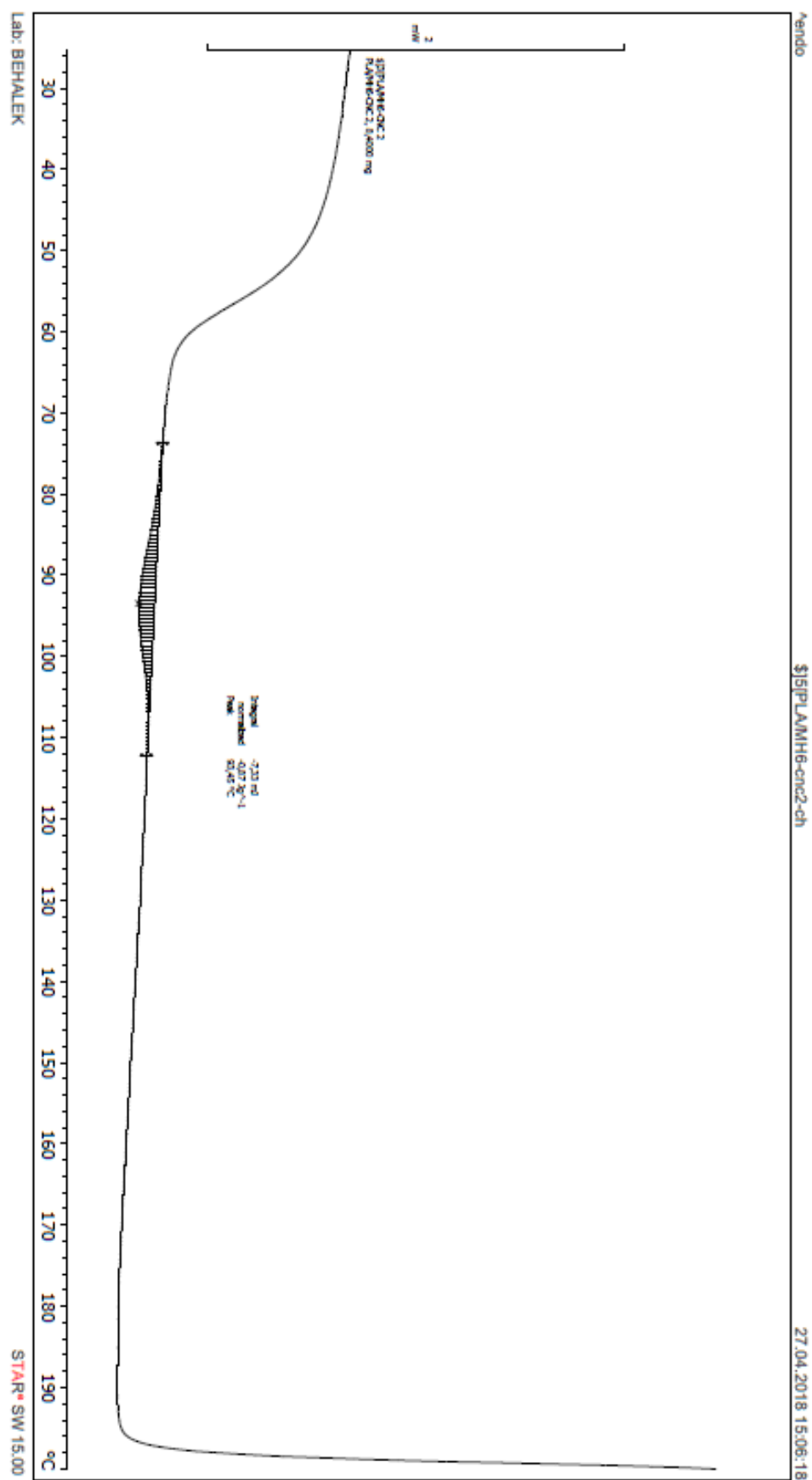
Příloha č. 15 Termogram DSC analýzy chlazení PLA/6IM/1CNC



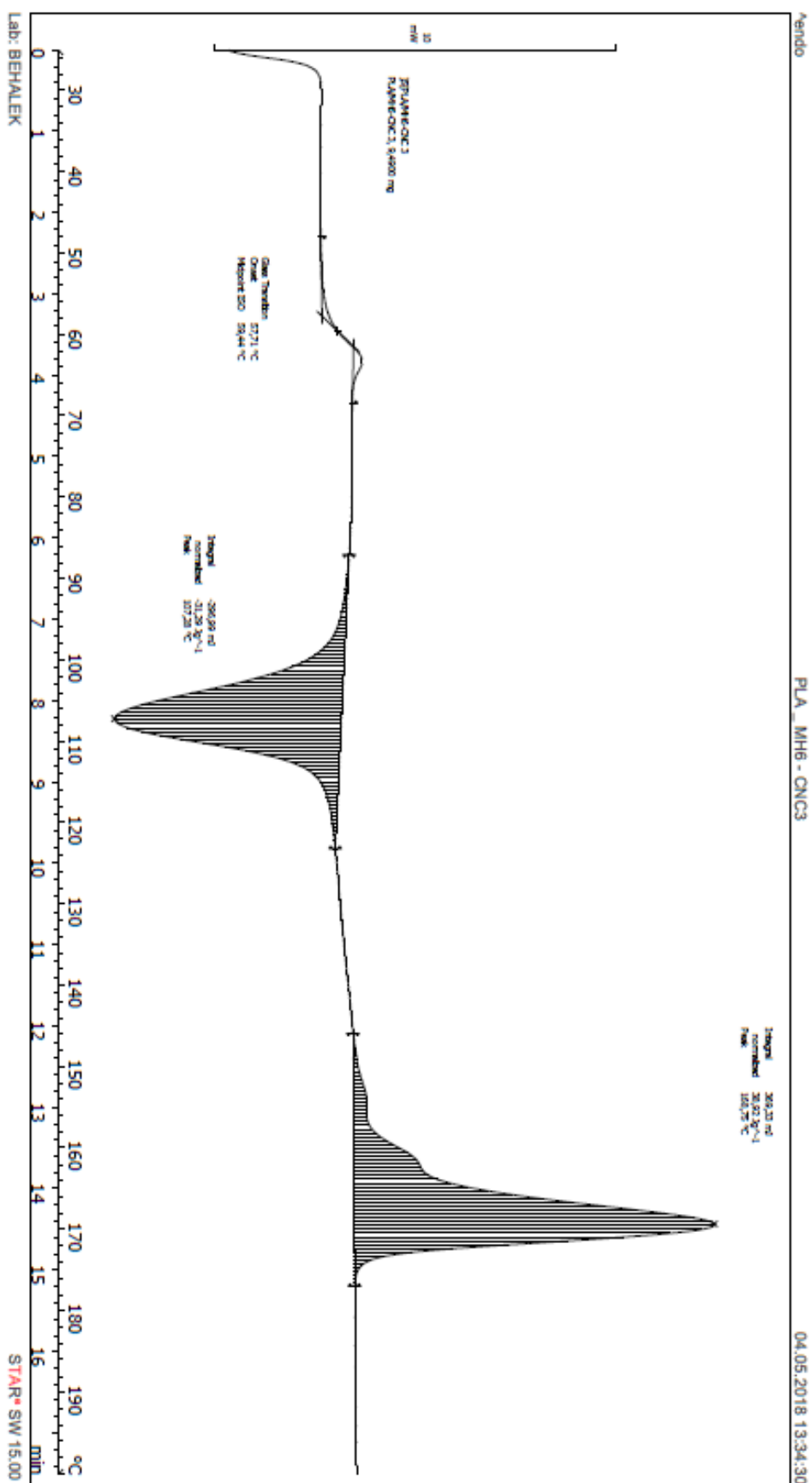
Příloha č. 16 Termogram DSC analýzy ohřev PLA/6IM/2CNC



Příloha č. 17 Termogram DSC analýzy chlazení PLA/6IM/2CNC



Příloha č. 18 Termogram DSC analýzy ohřev PLA/6IM/3CNC



Příloha č. 19 Termogram DSC analýzy chlazení PLA/6IM/3CNC

