



Fyzikální vlastnosti a krystalizace polymerů PLLA/PDLA

Bakalářská práce

Studijní program:

B2301 Strojní inženýrství

Studijní obor:

Strojní inženýrství

Autor práce:

Štefan Makariv

Vedoucí práce:

Ing. Luboš Běhálek, Ph.D.

Katedra strojírenské technologie





Zadání bakalářské práce

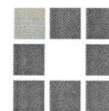
Fyzikální vlastnosti a krystalizace polymerů PLLA/PDLA

Jméno a příjmení: **Štefan Makariv**
Osobní číslo: S16000111
Studijní program: B2301 Strojní inženýrství
Studijní obor: Strojní inženýrství
Zadávající katedra: Katedra strojírenské technologie
Akademický rok: **2018/2019**

Zásady pro vypracování:

1. Zpracování literární rešerše na téma: struktura, vlastnosti a aplikace biopolymerů, zejména se zaměřením na PLA.
2. Kompaundace polymerů na bázi PLLA a PDLA v různém hmotnostním poměru.
3. Vstříkování normalizovaných zkušebních těles pro hodnocení fyzikálních vlastností polymerů.
4. Stanovení fyzikálních vlastností polymerů a jejich stupně krystalinity pomocí metody DSC.
5. Diskuse výsledků, závěr.

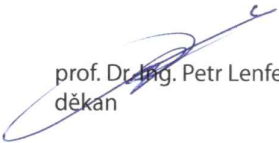
Rozsah grafických prací: tabulky, grafy
Rozsah pracovní zprávy: cca 30 stran
Forma zpracování práce: tištěná/elektronická



Seznam odborné literatury:

- [1] Kroisová, D. *Biodegradovatelné polymery – úvod do problematiky*. Liberec: TU v Liberci, 2009. ISBN 9788073724689.
[2] Sin, L. T., Rahmat A. R., Rahman, W. A. W. A. *Polylactic acid: PLA biopolymer technology and applications*. Boston: Elsevier, 2013. ISBN 9781437744590.
[3] Pilla, S. *Handbook of bioplastics and biocomposites engineering applications*. Salem, Mass: Scrivener, 2011. ISBN 9780470626078.
[4] Mezinárodní normy.

Vedoucí práce: Ing. Luboš Běhálek, Ph.D.
Katedra strojírenské technologie
Datum zadání práce: 31. října 2018
Předpokládaný termín odevzdání: 30. dubna 2020


prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld
děkan

V Liberci 1. listopadu 2018




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

Prohlášení

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

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu Technické univerzity v Liberci.

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

Bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně jako původní dílo s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé bakalářské práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že texty tištěné verze práce a elektronické verze práce vložené do IS/STAG se shodují.

9. ledna 2020

Štefan Makariv

Fyzikální vlastnosti a krystalizace polymerů PLLA/PDLA

Physical properties and crystallization of PLLA/PDLA polymers

Fyzikálne vlastnosti a kryštalizácia polymérov PLLA/PDLA

Anotace

Tato bakalářská práce se zabývá studiem fyzikálních vlastností a krystalizace při modifikaci PLA pomocí stereochemické kompozice L- a D- laktidů kyseliny polymléčné v hmotnostních poměrech (5, 15, 25 %) D-laktidu v kompozici. Modifikace PLLA a PDLA v různých hmotnostních poměrech byla prováděna kompaundací a následným vstřikováním zkušebních těles, které byly rozděleny na dvě série. Jedna ze sérií byla dodatečně exponována zvýšené teplotě. Zkušební tělesa byla testována na tahové a ohybové vlastnosti, rázovou houževnatost, tvarovou stálost za zvýšených teplot (HDT) a byla testována metodou diferenční snímací kalorimetrií (DSC). Z naměřených vlastností byl hodnocen vliv podílu PDLA v kompozici na mechanické vlastnosti a krystalinitu u obou měřených sérií. Vyhodnocené vlastnosti byly v závěru zhodnoceny a následně byl doporučen další navazující výzkum.

Klíčová slova: polyméry, biopolyméry, kyselina polymléčná, stereokomplexace

Annotation

This bachelor thesis deals with study of physical properties and crystallization during the modification of stereochemical composition with L- and D- lactide of polylactid acid. L- and D- lactides were modified in different weight ratios (5 %,15 % and 25 %) of PDLA in the composition. Test samples were produced by microcompounding followed by injection moulding of PLLA/PDLA composition. Samples were divided into two groups, where one of the series was additionally exposed to high temperature. Test samples were tested on tensile and bending properties, impact resistance and heat deflection temperature. Crystallization was tested by method of differential scanning calorimetry. The influence of PDLA ratio was evaluated based on the results of both test series. The last part of the thesis consist of results analysis and proposal for upcoming research.

Key words: polymer materials, biopolymers, polylactid acid, stereocomplexation

Anotácia

Táto bakalárska práca sa zaoberá štúdiom fyzikálnych vlastností a kryštalizácie pri modifikácii PLA pomocou stereochemickej kompozície L- a D- laktidov kyseliny polymliečnej v hmotnostných pomeroch (5, 15, 25 %) D-laktidu v kompozícii. Modifikácia PLLA a PDLA v rôznych hmotnostných pomeroch bola robená kompaundáciou a následným vstrekaním skúšobných telies, ktoré boli rozdelené na dve série. Jedna zo sérií bola dodatočne exponovaná zvýšenej teplote. Skúšobné telesa boli testované na ťahové a ohybové vlastnosti, rázovú húževnatosť, tvarovú stálosť pri zvýšenej teplote (HDT) a boli testované metódou diferenčnej snímacej kalorimetrie (DSC). Z nameraných vlastností bol hodnotený vplyv podielu PDLA v kompozícii na mechanické vlastnosti a kryštalinitu pri oboch meraných sériách. Vyhodnotené vlastnosti boli v závere diskutované a bol odporučený ďalší nadväzujúci výskum.

Kľúčové slová: polyméry, biopolyméry, kyselina polymliečna, stereokomplexácia

Pod'akovanie

Týmto by som sa veľmi rád poďakoval vedúcemu bakalárskej práce pánovi Ing. Ľubošovi Běhálkovi, Ph.D. za jeho odbornú pomoc, cenné rady a ochotu počas mojej práce. Zároveň chcem poďakovať Ing. Martinovi Borůvkovi, Ph.D. za jeho pomoc a cenné rady v súvislosti so stereokomplexáciou polymérov.

Obsah

Zoznam použitých skratiek a symbolov	10
1 Úvod	12
2 Teoretická časť	13
2.1 Polymérne materiály	13
2.2 Biopolyméry	14
2.2.1 Charakteristika biopolymérov	14
2.2.2 Polysacharidy	15
2.2.3 Proteíny	16
2.2.4 Polyestery	16
2.3 Kyselina polymliečna	17
2.3.1 Kyselina mliečna	17
2.3.2 Výroba kyseliny polymliečnej	18
2.3.3 Vlastnosti kyseliny polymliečnej	19
2.3.4 Degradácia kyseliny polymliečnej	20
2.3.5 Aplikácia a využitie kyseliny polymliečnej v priemysle	22
3 Experimentálna časť	26
3.1 Charakteristika použitého materiálu	26
3.2 Modifikácia PLA pomocou stereochemickej kompozície L- a D- laktidov	27
3.2.1 Kompaundácia polymérov PLLA a PDLA.....	27
3.2.2 Vstrekovanie skúšobných telies	28
3.3 Určenie mechanických a fyzikálnych vlastností	30
3.3.1 Stanovenie ťahových vlastností	30
3.3.2 Stanovenie ohybových vlastností	32
3.3.3 Stanovenie rázovej húževnatosti Charpy	33
3.3.4 Stanovenie teploty priehybu pri zaťažení	35
3.3.5 DSC analýza	36
4 Vyhodnotenie a diskusia výsledkov meraní	40
4.1 Vyhodnotenie ťahovej skúšky	40
4.2 Vyhodnotenie ohybovej skúšky	42
4.3 Vyhodnotenie skúšky rázovej húževnatosti Charpy	44
4.4 Vyhodnotenie skúšky teploty priehybu pri zaťažení	45
4.5 Vyhodnotenie termických vlastností a kryštalinity metódou DSC	46

5 Záver	50
Zoznam použitej literatúry	52
Zoznam Príloh	56

Zoznam použitých skratiek a symbolov

PLA	kyselina polymliečna	
PLLA	kyselina poly-L-laktidová	
PDLA	kyselina poly-D-laktidová	
PDLLA	kyselina poly-D,L-laktidová	
DSC	diferenčná snímacia kalorimetria	
SC	stereokomplex	
PS	polystyrén	
PVC	polyvinylchlorid	
PMMA	polymetylmetaakrylát	
PC	polykarbonát	
PE	polyetylén	
PP	polypropylén	
PA	polyamid	
PHA	polyhydroxyalkanoát	
PHB	polyhydroxybutyrát	
PHV	polyhydroxyvalerát	
PHBV	polyhydroxybutyrát-valerát	
PE - HD	polyetylén s vysokou hustotou	
PVA	polyvinylalkohol	
PCL	polykaprolaktón	
ROP	polymerizácia s otvorením laktidových kruhov	
CO ₂	oxid uhličitý	
T _g	teplota zoskelenia	[°C]
T _f	teplota priehybu pri zaťažení	[°C]
T _m	teplota topenia	[°C]
E _t	modul pružnosti v ťahu	[MPa]
σ _m	medza pevnosti v ťahu	[MPa]
ε _{tb}	pomerné menovité predĺženie	[%]
E _f	modul pružnosti v ohybe	[MPa]

σ_{fM}	medza pevnosti v ohybe	[MPa]
σ_{f1}	napätie v ohybe pri priehybe s_1	[MPa]
σ_{f2}	napätie v ohybe pri priehybe s_2	[MPa]
ε_{f1}	deformácia ohybom (0,05 %) pri priehybe s_1	[%]
ε_{f2}	deformácia ohybom (0,25 %) pri priehybe s_2	[%]
E_c	korigovaná energia spotrebovaná pri prerazení telesa	[J]
h	hrúbka skúšobného telesa	[mm]
b	šírka skúšobného telesa	[mm]
a_{cU}	rázová húževnatosť Charpy	[kJ/m ²]
x_c	stupeň kryštalinity	[%]
ΔH_m	zmena mernej entalpie topenia	[J/g]
ΔH_{hm}^0	zmena mernej entalpie topenia úplne kryštalického materiálu	[J/g]
ΔH_{hm}	zmena mernej entalpie topenia homokryštalitu	[J/g]
ΔH_{scm}	zmena mernej entalpie topenia stereokomplexov	[J/g]
ΔH_{cc}	zmena mernej entalpie pri studenej kryštalizácii	[J/g]
ΔH_{rc}	zmena mernej entalpie pri rekryštalizácii	[J/g]
$\Delta H_{(h+sc)m}^0$	entalpia topenia 100 % kryštalického a stereokomplexovaného polyméru	[J/g]
ΔH_{scm}^0	zmena, mernej entalpie topenia stereokomplexu	[J/g]
X_h	relatívne množstvo α -kryštalitov	[%]
X_{sc}	relatívne množstvo η -kryštalitov	[%]
ΔC_p	zmena mernej tepelnej kapacity	[J/g·K]
T_{cc}	teplota studenej kryštalizácii	[°C]
T_{rc}	teplota rekyštalizácie	[°C]
T_{hm}	teplota topenia homokryštalitu	[°C]
T_{scm}	teplota topenia stereokomplexu	[°C]

1 Úvod

Hromadná výroba syntetických polymérov začala v päťdesiatych rokoch minulého storočia a od tej doby sa rozšírili do všetkých oblastí ľudskej činnosti. Dnešné obavy spojené s ich nadmerným používaním súvisia predovšetkým s environmentálnymi problémami a klesajúcimi zásobami fosílnych zdrojov. Na počiatku 21. storočia začína moderná spoločnosť pomaly smerovať k udržateľnému vývoju, ktorý je založený na alternatívnych, obnoviteľných a biodegradovateľných materiáloch. Medzi cenovo najdostupnejšie biopolyméry s cieľenou biodegradovateľnosťou na konci životného cyklu, nízkou spotrebou energie a CO₂ emisii patrí polylaktid (PLA). Výskum možností modifikácie PLA za účelom rozšírenia jeho aplikovateľnosti mimo tradičnú oblasť použitia na kompostovateľné jednorúčelové obaly je v súčasnosti objektom intenzívneho záujmu. Na ceste za rozšírením aplikačného potenciálu PLA je potrebné prekonať jeho krehkosť, nízku teplotnú odolnosť a rázovú odolnosť.

Táto práca je zameraná na jednu z potenciálnych možností jak zvyšovať teplotnú odolnosť týchto materiálov. Najpraktickejším spôsobom, ako rozšíriť aplikačný potenciál PLA je zvýšenie jeho kryštalinity. S nárastom kryštalinity sa nielen zvyšuje teplotná odolnosť (HDT), ale aj jeho mechanické a bariérové vlastnosti [1]. Jednou z ciest, ktorá vedie k zlepšeniu kinetiky kryštalizácie PLA je stereokomplexácia [2]. Tuto interakciu medzi makromolekulárnymi reťazcami enantiomérnych poly (L-laktidov) (PLLA) a poly (D-laktidov) (PDLA) prvýkrát popísal vo svojom výskume Ikeda a kol. [3]. Teplota topenia kryštalitov stereokomplexu (SC) je približne o 50 °C vyššia, ako teplota topenia homokryštalitov PLLA alebo PDLA [4]. Aplikácia SC PLA nezvyšuje len termomechanické vlastnosti, ale v malom množstve PDLA stimuluje taktiež homokryštalizáciu PLLA [5].

2 Teoretická časť

Teoretická časť bakalárskej práce sa najprv zaoberá polymérnymi materiálmi a ich všeobecnému deleniu. Ďalšia časť je zameraná na biopolyméry, kde je pozornosť venovaná ich druhom a zdrojom. Posledná kapitola je vzhľadom na zadanie bakalárskej práce o kyseline polymliečnej. Táto kapitola je o jej histórii, výrobe, vlastnostiach a využití.

2.1 Polymérne materiály

Pre priemyselné využitie sú polyméry ľuďmi využívané už od 19. storočia. Prvé polyméry, ktoré boli používané boli konope, vlna, hodváb, ľan a prírodný kaučuk. Vedecký pokrok na prelome 19. a 20. storočia priniesol prvé syntetické polyméry, ktoré boli vyrábané hlavne z ropy. Vlastnosťami sa dajú zrovnávať s ďalšími používanými materiálmi a v niektorých prípadoch ich dokonca prekonávajú. V dnešnej dobe sú používané vo väčšine odvetví od poľnohospodárstva, výroby nábytku, elektroniky, automobilového priemyslu, stavebníctva až po obalové materiály [6].

Polyméry sú vysokomolekulárne látky chemického zloženia. Skladajú sa z veľkého počtu monomérov. Môžu obsahovať atómy vodíka, uhlíka, kyslíka poprípade aj chlóru alebo dusíka. Spracovávať sa môžu aj v plastickom stave, ale prevažne sa spracovávajú v kvapalnom stave pri použití vyšších tlakov a teplôt pomocou, ktorých sa dokáže spracovať tavenina. Výsledkom býva výrobok v tuhom a konečnom stave. Polyméry sa delia podľa rôznych kritérií, ako je teplotné chovanie alebo makromolekulárna štruktúra [6].

Polyméry sa delia podľa teplotného chovania na elastomery, termoplasty a reaktoplasty. Elastomery sú známe, ako ľahko deformovateľné polyméry. Deformácia nastáva už pri použití relatívne malých síl a bez porušenia polyméru. Zmeny tvaru bývajú hlavne vratné. Typickým zástupcom elastomerov je guma vyrobená z kaučuku. Termoplasty sú väčšinou pri normálnych teplotách tvrdé, húževnaté a krehké, ale zvýšením teploty získavajú plastické vlastnosti a je možné ich tvarovať. Tieto zmeny je možné opakovať. Medzi termoplasty sa radia napríklad polypropylén, polystyrén a polyetylén. Reaktoplasty sú látky so zosieťovanou štruktúrou makromolekúl, ktoré sa na rozdiel od termoplastov nedajú opakovanne tvarovať. Reaktoplastom je napríklad epoxidová živica [6].

Polyméry sa rozdeľujú podľa nadmolekulárnej štruktúry na amorfné a kryštalické. Amorfné látky sa vyznačujú neusporiadanosťou makromolekúl a povrchom, ktorý má vysokú priepustnosť svetla a ich povrch môže pripomínať sklo. Sú tvrdé, krehké a majú vysokú pevnosť a modul pružnosti. Viskozita amorfných polymérov je väčšia, ako majú

kryštalické látky. Ich použiteľnosť je limitovaná teplotou zoskelenia. Medzi ne patria napríklad PS, PMMA a PC. Kryštalické tzv. semikryštalické polyméry sú na rozdiel od amorfných mliečne zakalené a majú určitý stupeň usporiadanosti, ktorý sa nazýva kryštalinita. Tá vyjadruje pomer usporiadaných oblastí ku oblastiam amorfným. Zvyčajne v rozmedzí (40-90) %. S rastúcou úrovňou kryštalinity rastú aj húževnatosť, pevnosť a modul pružnosti. Medzi ne patria PE, PP, PA [7].

Každý z priemyselných materiálov má teploty charakteristické pre isté oblasti zmien ich vlastností a polyméry nie sú výnimkou. Oblasti zmien pre, ktoré sú tieto teploty charakteristické sa nazývajú prechodové. Medzi ne patria: T_g - teplota zoskelenia, T_f - teplota viskózneho toku, T_m - teplota topenia. Skokové zmeny sa dejú na istom intervale a preto sa charakterizujú strednou hodnotou. Teplota zoskelenia - T_g pri amorfných látkach je charakteristická pre skokovú zmenu modulu pružnosti, teplotnej rozťažnosti a zároveň je teoretickou hranicou použiteľnosti amorfných termoplastov v stave bez mechanického zaťažovania. Amorfné polyméry majú teplotu zoskelenia (napr. PS: 85 - 100 °C), ktorá je ovplyvnená molekulárnou štruktúrou a veľkosťou medzimolekulárných síl.

Ďalšou teplotou skokových zmien amorfných látok je T_f - teplota viskózneho toku pri, ktorej klesajú sily medzi molekulami pričom sa polymér mení na vysoko viskóznou kvapalinu. Táto teplota je hranicou, nad ktorou je oblasť spracovateľnosti amorfných polymérov. Ďalším zvýšením teploty sa dostaneme na teplotu T_z - teplotu degradácie.

Isté zmeny v oblasti teploty zoskelenia sa dajú pozorovať aj v semikryštalických látkach z toho dôvodu, že semikryštalické látky obsahujú aj amorfné zložky. Veľkosť zmien je ovplyvnená pomerom usporiadanosti polyméru. Tento pomer sa nazýva stupeň kryštalinity. S rastúcim stupňom kryštalinity klesajú zmeny v oblasti teploty zoskelenia - T_g . Najväčšie zmeny semikryštalických polymérov sa dejú v oblasti teploty topenia - T_m , kde po rozpade a následnom roztopení kryštalitov nastáva zmena skupenstva z tuhého na kvapalné [7][8].

2.2 Biopolyméry

2.2.1 Charakteristika biopolymérov

V dnešnej dobe je používanie materiálov z obnoviteľných zdrojov z environmentálneho hľadiska potrebné. Biopolyméry sú vhodnou alternatívou k syntetickým polymérom pre výrobu v obalovom priemysle alebo v poľnohospodárstve na jedno použitie a taktiež umožňujú nové aplikácie v oblasti biomedicíny. Biologické polyméry sú

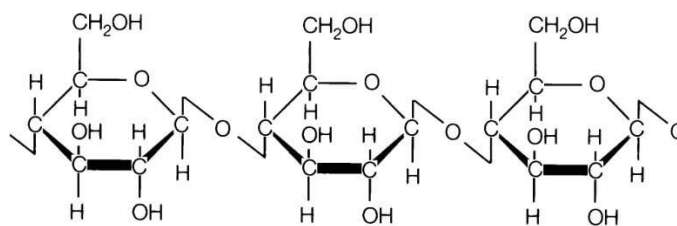
vysokomolekulárne látky, ktoré sú súčasťou procesov v rastlinách, zvieratách a mikroorganizmoch. Zásadným rozdielom oproti bežným syntetickým polymérom je rozdiel v chemickej stavbe základného polymérneho reťazca, kde je vždy prítomný vodík a dusík. Prítomnosť týchto prvkov umožňuje biologický rozklad pomocou hydrolýzy. Biopolyméry sú štandardne delené podľa pôvodu na prírodné a špeciálne (syntetické) biopolyméry [6].

Základnými biologickými polymérmi biologického pôvodu, ktoré sú produkované živými organizmami, sú polysacharidy, proteíny a polyestery. Špeciálne (syntetické) polyméry sú látky, ktoré sú syntetizované z biomolekúl (monomérov), ktoré sa nachádzajú v prírode, ale nevykazujú parametre makromolekulárnych látok. Nato aby mali požadované vlastnosti je možné ich polymerizovať. Ich najdôležitejšou vlastnosťou je biodegradabilita. Patria sem polyaktidová kyselina (PLA) a triglyceroly. Triglyceroly sa získavajú z rastlinných olejov a živočíšnych tukov. Majú využitie pre výrobu živice a jej ďalšie použitie v kompozitoch. Kyseline polymliečnej je s ohľadom na tému bakalárskej práce venovaná celá kapitola 2.3 [6][9].

2.2.2 Polysacharidy

Polysacharidy sa vo veľkej miere nachádzajú v prírode. Sú najmä tvorené dlhými monosacharidovými jednotkami, ktoré sú spojené pomocou glykozidických väzieb. Dôležitou vlastnosťou je rôznorodosť opakujúcich jednotiek, stupňa rozvetvenia a glykozidických väzieb. Do skupiny polysacharidov patria celulóza, hemicelulóza, škrob, škrob, chitín a chitosan, pričom najviac využívané sú polysacharidy na báze škrobu a polyhydroxylalkanoátov (PHA) [9][10].

Celulóza tvorí približne tri štvrtinu celkovej organickej hmoty na zemi. Dôvodom jej vysokého zastúpenia v prírode je to, že tvorí vystuženie bunečných stien rastlinných buniek. Štruktúru má podobnú, ako škrob. Zároveň z dôvodu silnejších vodíkových väzieb má väčšiu odolnosť voči hydrolýze. Spracovateľnosť je obmedzená teplotou rozkladu, ktorá nastáva pri teplote nad 180 °C pričom teplota topenia je približne 265 °C a preto sa nedá spracovať termoplasticky. Aby sa dala celulóza použiť v oblasti teploty topenia musí sa modifikovať. V prírode sa vyskytuje iba, ako zlúčenina s ďalšími látkami, ako je hemicelulóza, lignín, pektín a vosk [6][10].



Obr. 2.3 Štruktúrny vzorec celulózy [10]

Hemicelulóza sa vyskytuje v prítomnosti celulózy. Základným rozdielom medzi celulózou a hemicelulózou je stavba reťazca, stupeň polymerizácie a nižšia relatívna molekulová hmotnosť. V stavbe reťazca sa líši v prítomnosti monosacharidov a glukózy. V rastlinných bunkách, konkrétne v bunečných stenách plní úlohu spojiva [10].

Škrob je látka vyskytujúca sa v prírode vo veľkom množstve. Je obsiahnutá v mnohých rastlinách ako kukurica, zemiaky, pšenica, ryža, sójové lúče, atď., kde plní funkciu zdroja energie pre ich rast. Prírodný škrob má zrnitú štruktúru a pre ďalšie použitie musí byť deštruovaný čím sa zníži jeho kryštalinita. Deštruovaný škrob má vlastnosti podobné termoplastickému polyméru a je možné ho spracovávať bežnými konvenčnými technológiami. Limitujúcim faktorom priemyslového využitia je jeho nízka pevnosť a odolnosť voči vode. V praxi sa preto mieša s inými syntetickými polymérmi: PE - HD, PVA, PCL, pričom posledné dva menované sú úplne biodegradovateľné polyméry [9][10].

2.2.3 Proteíny

Sú základnou stavebnou jednotkou živých organizmov, v ktorých plnia dôležité úlohy. Hlavné úlohy proteínov sú transportná, ochranná, skladovacia, stavebná, regulačná a obranná. Sú tvorené kombináciou známych aminokyselín, z ktorých vzniká vysokomolekulárna látka. Proteíny sa delia na prírodné a živočíšne. Medzi živočíšne proteíny patria kolagén, keratín, kasein. Rastlinné sú obsiahnuté v zemiakoch a sóji. Využitie proteínov bolo po dlhú dobu hlavne vo forme vlny, peria a srsti. Dnes sa skúma ich využitie ako biodoegradovateľných polymérov [6].

2.2.4 Polyestery

Sú látky produkované pomocou mikroorganizmov, ktoré fermentujú cukry alebo tuky a pri nadbytku uhlíka si polyestermi vytvárajú energetické zásoby pre prípad, že by nemali dostatok zdrojov pre život. Veľkú skupinu týchto polyesterov tvoria polyhydroxyalkanoáty (PHA), pod ktoré spadajú ďalšie poddruhy, ako napríklad polyhydroxybutyrát (PHB) a

polyhydroxyvalerát (PHV). Môžu byť aj vo forme kopolyméru a ten sa nazýva polyhydroxybutyrát-valerát (PHBV). Majú dobré vlastnosti, ako napríklad odolnosť voči vlhkosti, UV žiareniu a nerozpustnosť vo vode. Napríklad polyhydroxybutyrát má vlastnosti skoro zhodné s polypropylénom, ale na rozdiel od polypropylénu má vlastnosť biodegradácie. Často sa využíva v medicíne [6][9][12].

2.3 Kyselina polymliečna

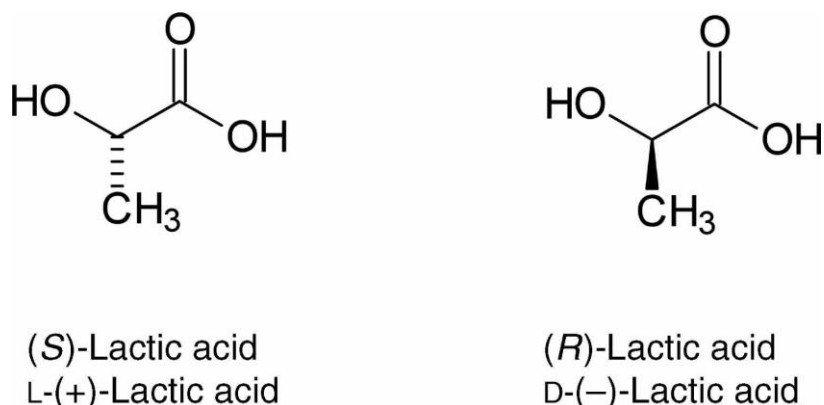
Kyselina polymliečna patrí do skupiny termoplastických alifatických polyesterov a vyrába sa z kyseliny mliečnej (kap. 2.3.2). Získavať sa môže z rôznych obnoviteľných zdrojov, ako je cukrová trstina a kukuričný škrob. Jej dôležitými vlastnosťami sú plná možnosť biodegradácie a zdravotná nezávadnosť [13].

História kyseliny polymliečnej siaha do roku 1845 kedy ju Theophile - Jules Pelouze syntetizoval kondenzačnou metódou. Na začiatku sa využívala obmedzene a to hlavne v biomedicíne ako materiál pre postupné uvoľňovanie látok. Väčšie využitie bolo brzdené nízkou molekulovou hmotnosťou a vysokou cenou. Prielom vo využívaní PLA nastal v roku 1995, keď sa pomocou priamej polykondenzácie vyrobila prvá vysokomolekulárna PLA. Do roku 2000 bola kvôli cene PLA využívaná najmä pre špeciálne aplikácie tam, kde už nebola iná možnosť. Príchodom veľkoobjemovej výroby PLA (140 000 t) v roku 2000 nastal pokles ceny. V dnešnej dobe sa už cenou približuje konvenčným polymérom [14].

2.3.1 Kyselina mliečna

Kyselina mliečna bola vynájdená v roku 1780 Carlom Wilhelmom Scheelom. Ten izoloval kyselinu mliečnu z kyslej srvátky. Patrí medzi α -hydroxykarboxylové kyseliny, z ktorých je v prírode najviac rozšírená. Je to kryštalická látka bielej farby s dobrou rozpustnosťou. Využitie má v potravinárskom priemysle, kde sa používa ako inhibítor rastu baktérii. Ďalej sa používa aj vo farmaceutickom, kozmetickom a chemickom priemysle. Kyselina mliečna, ktorá obsahuje uhlík umiestnený chirálne (asymetricky) sa vyskytuje v dvoch izomérnych formách v L- a D- podľa obr. 2.4. Jediným rozdielom medzi týmito izomérmi je rozdielna optická rotácia, ktorú má (S)-kyselina mierne pozitívnu. Zvykne sa označovať aj ako L-(+)-kyselina mliečna, ktorá je prítomná aj v ľudskom tele. Pri označovaní (+) a (-) môže nastať nejednoznačné označenie pretože koncentrovaný roztok (S)-kyseliny mliečnej obsahuje oligomery kyseliny mliečnej, ktorá ma za následok negatívnu optickú rotáciu. Odporúča sa preto používať označovanie na L/S

alebo R/S. Ak sa zmiešajú oba izoméry v pomere 1:1 nazýva sa to racemát označovaný DL alebo (\pm) [15].



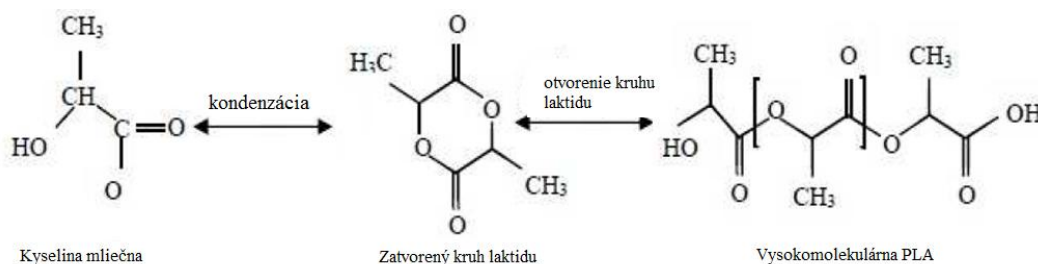
Obr. 2.4 Optické izoméry kyseliny mliečnej [15]

Kyselina mliečna je vo väčšine vyrábaná dvoma spôsobmi a to fermentáciou alebo chemickou syntézou. Pri výrobnom procese chemickou syntézou je nutné dodať vstupnú surovinu, ktorá je v tomto prípade ropa. Tá musí byť rafinovaná a upravená ďalšími procesmi. Výsledným produktom je zmes kyseliny mliečnej, v ktorej je rovnaký podiel teda 50 % D- mliečnej kyseliny a 50 % L- mliečnej kyseliny. Táto zmes, ale nie je vhodná na ďalšiu výrobu PLA. Pri fermentácii je výhodou, že sa dokáže vyrobiť buď čistý D alebo L izomér. To akého izoméru bude výsledný produkt závisí na vstupnej surovine. Používajú sa látky bohaté na sacharidy napríklad škrob alebo melasa. Pri fermentácii je vhodný sacharid premenený na kyselinu mliečnu pomocou mikroorganizmov. Vo väčšine mikroorganizmov tento proces prebieha bez kyslíka. Pri fermentácii oxiduje cukor na oxid uhličitý a vodu práve pri anaeróbných podmienkach, kedy je tento proces oveľa priaznivejší. Dôvodom prečo je tento proces výhodný je jeho nízka energetická náročnosť procesu a používanie obnoviteľných surovín [15].

2.3.2 Výroba kyseliny polymliečnej

Kyselina polymliečna sa vyrába syntézou a to dvoma možnými spôsobmi. Prvý spôsob je polykondenzácia. Pri polykondenzácii vzniká voda, ako vedľajší produkt a tá ma za následok, že vzniká PLA s malou molekulovou hmotnosťou. Nízka molekulová hmotnosť výrazne ovplyvňuje mechanické vlastnosti, ktoré sú tak nedostačujúce. Preto boli vyvinuté ďalšie metódy, ktoré tvorbe PLA s nízkou molekulovou hmotnosťou pri polykondenzácii zabraňujú. Medzi ne patria azeotropická dehydratačná polykondenzácia alebo polykondenzácia v tavenine s následnou polykondenzáciou v tuhom stave. Druhým

spôsobom a menej používaným je polymerizácia s otvorením laktidových kruhov, ktorý má skratku ROP (ring open polymerization). Proces spočíva v tom, že sa kondenzuje kyselina mliečna, do ktorej sa pridá rozpúšťadlo a tým sa vytvorí kruh laktidu. Kruh laktidu je normálne zatvorený, ale polymerizáciou sa otvára a získava schopnosť spájať sa do reťazcov. Procesom ROP je vyrobená PLA s vysokou molekulovou hmotnosťou. Výhodou tohto výrobného postupu je, že sa dajú upravovať fyzikálne vlastnosti pomocou menenia stereochemického zloženia, viz kap. 2.3.3 [15].



Obr. 2.5 Metóda výroby PLA polymerizáciou s otvorením kruhu laktidu [16]

2.3.3 Vlastnosti kyseliny polymliečnej

Vlastnosti produktov vyrobených z kyseliny polymliečnej sú predovšetkým závislé na pomere izomérov L-laktidu a D-laktidu. V prípade, že je kyselina mliečna tvorená zo 100 % L-laktidu označuje sa PLLA. Je semikryštalická a má istý stupeň usporiadania nazývaný aj kryštalinita. Tá môže pri PLLA dosahovať úroveň až 40 %. So stúpajúcou kryštalinitou rastú aj ďalšie parametre, ako teplota topenia a teplota skleneného prechodu. Zároveň sa menia aj optické vlastnosti, kde sa mení priehľadnosť z číreho materiálu na mliečne zakalený. Podobné je to aj pri kyseline tvorenej zo 100 % D-laktidom označovaným PDLA. Ak je zmes PLLA a PDLA zmiešaná v pomere 1:1 označuje sa PDLLA. Táto zmes je na rozdiel od samostatných izomérov PLA amorfná a nemá žiadne prvky usporiadania. Jej následkom sú nižšie hodnoty teploty topenia a skleneného prechodu. Pre lepšiu predstavu sú v tab. 2.1 porovnané základné vlastnosti všetkých troch foriem PLA [17].

Tab. 2.1 Základné vlastnosti foriem PLA [18]

Vlastnosti	PLLA	PDLA	PDLLA
Hustota [kg/m ³]	1290	1248	1250
Teplota skleneného prechodu [°C]	55 - 80	40 - 50	43 - 53
Teplota topenia [°C]	173 - 178	120 - 150	-
Teplota degradácie [°C]	cca 200	cca 200	185 - 200

Vplyv úrovne kryštalinity na zmenu vlastností je možné lepšie vidieť pri miešaní L-laktidu a D-laktidu v rôznych pomeroch, kde je ovplyvňovaná vyššia kryštalinita PLLA nižšou kryštalinitou PDLA, viz tab. 2.2. PLLA je vďaka svojej usporiadanosti a zároveň lepším tepelným a mechanickým vlastnostiam rozšírenejšou formou PLA [17].

Tab. 2.2 Zmena teplotných vlastností miešaním PLLA a PDLA v rôznych pomeroch [19]

Pomer PLLA/PDLA	Teplota skleneného prechodu [°C]	Teplota topenia [°C]
100 % PLLA	63	178
95 % PLLA + 5 % PDLA	59	164
90 % PLLA + 10 % PDLA	56	150
85 % PLLA + 15 % PDLA	56	140
80 % PLLA + 20 % PDLA	56	125

PLA má dobré mechanické vlastnosti. Vyznačuje sa dobrou pevnosťou a tuhosťou, ku ktorým patria krehkosť a nízka ťažnosť. Zaujímavé je aj porovnanie kyseliny mliečnej s konvenčnými syntetickými materiálmi, ako sú PS, PVC a PC, viz tab. 2.3 [17].

Tab. 2.3 Mechanické vlastnosti PLA, PS, PVC a PC [6]

Vlastnosti	PLA	PS	PVC	PC
Pevnosti v ťahu [MPa]	48 - 53	32 - 60	45 - 65	60 - 65
Modul pružnosti v ťahu [MPa]	3500	2300 - 3200	3000 - 5000	2000 - 2200
Pomerné predĺženie pri prethnutí [%]	30-240	3 - 4	20 - 50	80 - 120

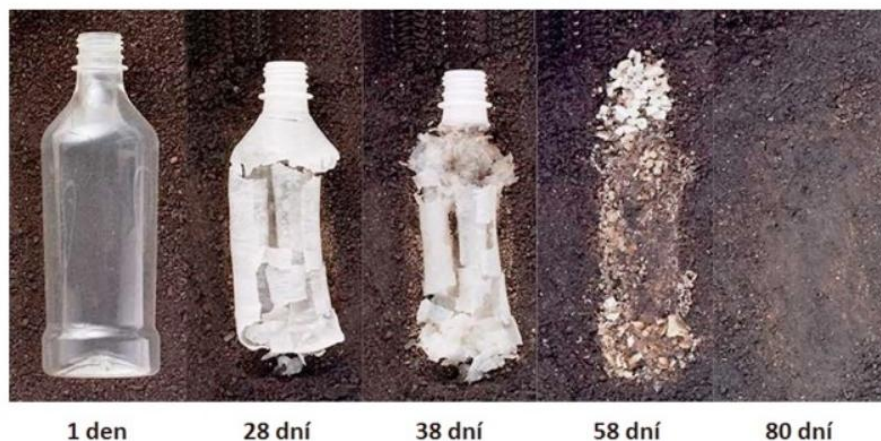
2.3.4 Degradácia kyseliny polymliečnej

Schopnosť kyseliny polymliečnej degradovať je jej hlavnou výhodou oproti konvenčným syntetickým polymérom. Táto schopnosť umožňuje polymérom za prítomnosti vhodných faktorov rozloženi v oveľa kratšom čase. Syntetické polyméry majú čas rozkladu rátaný v desiatkach rokov na rozdiel od biopolymérov, kde to pri vhodných podmienkach môže byť len niekoľko týždňov [20]. Proces biodegradácie prebieha v 2 krokoch a to depolymerizáciou a následnou mineralizáciou. V prvom menovanom kroku sa reťazec polyméru štiepi na kratšie časti. V druhom kroku teda pri mineralizácii sa za pomoci húb a baktérii premieňa na vodu, oxid uhličitý, prípadne metán a v malých množstvách na biomasu. Optimálne podmienky pre mineralizáciu sú napríklad v komposte. Ďalšími podstatnými parametrami biodegradácie okrem mikroorganizmov v

procesu sú teplota a vlhkosť prostredia [6]. Obvykle je pri kompostovaní teplota približne 60 °C a vlhkosť vzduchu nad 90 %. Pri týchto podmienkach trvá biodegradácia PLA 10 až 12 týždňov, viz obr. 2.11 [20]. Ak sa zníži teplota a vlhkosť bioaktívneho prostredia má to za následky predĺženie času biodegradácie. Pri 25 °C a vlhkosti 90 % je to 4,85 roka a pri 4 °C a vlhkosti skoro 100 % je to dokonca viac ako 10 rokov [21].



Obr. 2.5 Cyklus PLA [22]



Obr. 2.6 Biodegradácia kyseliny polymliečnej pri optimálnych podmienkach [20]

Rozklad PLA ovplyvňujú aj štruktúrne vlastnosti, ako napríklad kryštalinita. Čím väčší je stupeň usporiadosti v polyméri tým dlhšie degraduje. Preto má PDLA kratší čas rozkladu oproti PLLA. Obsahuje viac amorfných častíc, ako druhá spomínaná. Urýchľovať biodegradáciu je možné aj pomocou rôznych prísad. Zvykne sa primiešavať škrob [17].

2.3.5 Aplikácia a využitie kyseliny polymliečnej v priemysle

Možnosti aplikácie biodogradovateľných polymérov sa rozširujú do všetkých oblastí priemyslu, ale ich prítomnosť je vidieť hlavne v kozmetickom, automobilovom, poľnohospodárskom, medicínskom, potravinárskom, textilnom a baliacom priemysle, ale už sa pridávajú aj ďalšie oblasti, ako napríklad stavebný priemysel. V nasledujúcich odsekoch bude venovaná pozornosť využitiu PLA v rámci každého z vymenovaných oblastí priemyslu zvlášť [22].

Baliaci priemysel

Používanie obalových materiálov z obnoviteľných zdrojov je momentálne v ekológii dôležitá téma pretože obaly tvoria veľkú časť plastového odpadu. Pre využitie PLA v tomto priemysle sú sledované potrebné vlastnosti, ako tesnosť, tepelná stabilita, odolnosť voči prepichnutiu, priehľadnosť a odolnosť voči olejom, vode a tukom (tzv. bariérové vlastnosti). Obalový priemysel vyrába výrobky na jedno použitie, pre ktoré sú vlastnosti PLA dostačujúce. Najčastejšími produktmi z PLA sú nákupne tašky, obalové fólie na potraviny, vrecia na odpad, detské plienky, príbory, taniere, kelímy a misky. Kvôli svojej vyššej plynovej priepustnosti nie je vhodná na výrobu fliaš, do ktorých sa dávajú sýtené nápoje [23].



Obr. 2.7 Kompostovateľné odpadové vrecia [24]

Potravinársky priemysel

V potravinárskom priemysle je používanie biopolymérov rozšírené. V roku 2007 tvoril 65 % trhu s biopolymérmí práve potravinársky priemysel. V nasledujúcich rokoch sa očakáva klesajúci trend kvôli zvýšenému záujmu ďalších odvetví a preto by mal podiel

klesnúť na približne 40 %. Najčastejšími výrobkami sú fľaše, kompostovateľné vrecká na chlieb, čajové vrecká, vrecia na obilniny, balenia sladkých a slaných pokrmov, ako sú rôzne čokolády, lupienky, oriešky atď. [23].



Obr. 2.8 Čajové vrecúška Twinings' tea vyrobené z kompostovateľnej fólie [25]

Automobilový priemysel

V automobilovom priemysle sa biopolyméry využívajú už od nepamäti. Používajú sa v automobiloch všetkých svetových značiek. Už v roku 1930 použil Henry Ford polyméry na biologickom základe, ktoré boli zo sóje, bavlny, konope a ľanu v produkcii súčastí do aut. V dnešnej dobe je možné vidieť produkty z PLA v autách. Napríklad v radiátoroch modelu Toyota Camry vyrábaných firmou DENSO alebo v hybridnom modeli od Mazdy, kde sú z PLA textilného vlákna BIOFRONT vyrobené autosedačky [23].



Obr. 2.9 Radiátor vyrobený z PLA do modelu Toyota Camry [26]

Poľnohospodárstvo

V poľnohospodárstve našla PLA tiež svoje uplatnenie. Je využívaná vo forme mulčovacích fólií alebo kvetináčov. Kvetináče z PLA sú veľmi populárne vďaka možnosti nastaviť ich životnosť a zároveň tým, že nezanechávajú žiadnu stopu v prírode. Ďalšie využitie PLA v poľnohospodárstve je na výrobu klipov, pások a priadzí, ktoré sa používajú na upevnenie vysoko rastúcich plodín [22].



Obr. 3.0 Mulčovacia fólia vyrobená biopolymérov [27]

Textilný priemysel

V textilnom priemysle je PLA využívaná na výrobu textilných vlákien, z ktorých je možné ďalej vyrábať šaty koberce, tašky a čalúnenia. Firma Gattinoni vyrobila svadobné šaty z PLA, alebo značka Teijin and Tango Chirimen vyrobila pohovkovú textíliu z PDLLA [23].

Medicínsky priemysel

V zdravotníctve sú rozložiteľne polyméry veľmi žiadané. Už v šesťdesiatych rokoch sa začali využívať vo forme odbúrateľných stehov, ktoré telo vstrebe. Dajú sa používať na vnútorne aj vonkajšie šitie. To znamená, že sa nimi dá šiť koža aj orgány. Neskôr sa začali používať ďalšie medicínske pomôcky z týchto materiálov, ako napríklad rôzne ortopedické fixácie, na výrobu tabletiiek z postupným uvoľňovaním, rozložiteľne skrutky, svorky, ortopedické výlisky a mnoho ďalších [23].



Obr. 3.1 Skrutky Bioscrew [28]

3 Experimentálna časť

Experimentálna časť bakalárskej práce je zameraná na skúmanie zmeny fyzikálnych vlastností a kryštalizácie pri miešaní kyseliny polymliečnej: s rôznymi typmi izomérov PLLA a PDLA v rôznych pomeroch. Ide o možnosti zlepšovania užitočných vlastností PLA pomocou stereokomplexácie optických izomérov. Materiály boli v laboratórnych podmienkach najprv kompaundované na stroji Xplore MC 15 HT a následne vstrekané do formy na laboratórnom stroji Xplore IM12. Týmto procesom výroby boli vyrobené skúšobné telesá polyméru PDLA v PLLA s hmotnostným pomerom (5, 15 a 25 %) PDLA, z ktorých boli robené dve skupiny vzoriek. Jedna skupina bola nechaná v pôvodnom stave po vstrekaní a druhá skupina vzoriek bola exponovaná v teplovzdušnej sušiarňi Venticell za účelom dodatočnej kryštalizácie materiálu. Vo výsledkoch meraní budú tieto skupiny rozdeľované na vzorky bez exponácie a vzorky po exponácii zvýšenej teplote 100 °C na dobu 10 hodín v teplovzdušnej sušiarňi Venticell. Teplota 100 °C odpovedá teplotnej oblasti dokryštalizácie kyseliny polymliečnej, na základe merania metódou diferenčnej snímačkej kalorimetrie.

3.1 Charakteristika použitého materiálu

Pre výskum modifikácie kyseliny polymliečnej pomocou stereochemickej kompozície L- laktidu a D- laktidu boli použité biopolyméry s obchodným označením LUMINY[®] L130 a LUMINY[®] D070. Podľa materiálových listov (viz prílohy P1 a P2) to sú biopolyméry vhodné pre spracovanie technológiami vstrekaním a vytlačovaním. Biopolymér LUMINY[®] L130 sa vyznačuje stereochemickou čistotou ≥ 99 (L- izoméru) a biopolymér LUMINY[®] D070 stereochemickou čistotou ≥ 99 (D- izoméru). LUMINY[®] D070 je vhodný pre nukleáciu. Typické vlastnosti použitých materiálov sú uvedené v tab. 3.1.

Tab. 3.1 Typické vlastnosti biopolymérov PLLA LUMINY® L130 a PDLA LUMINY® D070, viz prílohy P1 a P2

Vlastnosť	LUMINY® L130	LUMINY® D070
Hustota [g/cm ³]	1,24	1,24
Index toku taveniny [g/10 min]	23	20
Stereochemická čistota [%]	≥ 99	≥ 99
Teplota skleneného prechodu [°C]	60	60
Teplota topenia [°C]	175	175
Modul pevnosti v ťahu [MPa]	3500	3500
Pevnosť v ťahu [MPa]	50	50
Menovité predĺženie pri lome [%]	≤ 5	≤ 5

3.2 Modifikácia PLA s pomocou stereochemickej kompozície L- a D- laktidu kyseliny polymliečnej

Modifikácia PLLA a PDLA v laboratórnych podmienkach bola vykonávaná na mikrokompandéri a vstrekovacom lise od spoločnosti Xplore Instruments BV, pomocou ktorého boli zhotovené skúšobné telesá pre výskum mechanických vlastností materiálov.

3.2.1 Kompaundácia polymérov PLLA a PDLA

Kompaundácia prebiehala na stroji Xplore MC 15 HT (viz obr. 3.1 a obr. 3.2). Kompaundér Xplore má vhodné špecifikácie pre miešanie polymérov s rôznymi plnivami v malých objemoch v laboratórnych podmienkach, kde je potrebná rýchlosť, efektivita a možnosť meniť pomery polymérov a plnív pri vývoji materiálov. Proces kompaundácie prebiehal pridávaním granulátu PDLA do polyméru PLLA v hmotnostných pomeroch (5, 15, 25 %) PDLA. Stroj má možnosť nastaviť rôznu teplotu v 3 častiach komory (hore, v strede a dole) na prednej aj zadnej strane. Čo znamená, že sa dá nastavovať teplota dokopy na 7 miestach. Posledné 7. miesto je na výstupe taveniny z komory. Miešanie zabezpečovali dva kónické slimáky, pomocou ktorých sa plastifikoval granulát na taveninu. Slimáky mali celkovú dĺžku 336 mm, miešaciu dĺžku 172 mm a priemerom (22 - 9 mm). Otáčky slimákov boli 150 ot/min. Teploty v komore boli pri čistej PLLA nastavené na 200 °C a pri hmotnostných pomeroch (5, 15, 25 %) PDLA na 260 °C pretože modifikáciou PLLA biopolymérom PDLA dochádzalo pri stereokomplexácii k zvyšovaniu teploty topenia (viz kap. 2.3.3). Pred extrudovaním bolo potrebné, aby bola tavenina

dôsledne premiešaná. Dostatočná homogenita taveniny bola dosiahnutá pri ustálení krútiaceho momentu.



Obr. 3.1 Vnútro komory kompaundéra Xplore MC 15 HT [29]



Obr. 3.2 Kompaundér Xplore MC 15 HT [30]

3.2.2 Vstrekovanie skúšobných telies

Vstrekovanie skúšobných telies bolo robené pomocou stroja Xplore IM12, ktorý je možné vidieť na obr. 3.3. Taviaca komora, do ktorej bola z kompaundéra Xplore MC 15 HT extrudovaná tavenina bola rozohrievaná na teplotu 260 °C. Po uložení valca do laboratórneho vstrekovacieho stroja došlo k vstreknutiu taveniny pomocou piestu do formy. Parametre vstrekovania, ako tlak a čas vstreku a dotlaku sú uvedené v tab. 3.1 a tab. 3.2. Formy použité na vstreknutie skúšobných telies boli normalizované podľa predpisu ČSN EN ISO 3167 (teleso v tvare obojstrannej lopatky typu B) a ČSN EN ISO

179 - 1 resp. ČSN EN ISO 178 a ČSN EN ISO 180 (teleso s tvarom pravouhlého hranola s rozmermi 80 x 10 x 4 mm). Formy neboli zohrievané a mali teplotu cca 30 °C. Je ich možné vidieť na obr. 3.4



Obr. 3.3 Vstrekovací stroj Xplore IM12 [31]



Obr. 3.4 Forma na vstrekovanie skúšobných telies pre stroj Xplore IM12

Tab. 3.1 Parametre vstrekovania skúšobných telies typu B

Hmotnostné pomery PLL a PDLA	Teleso typu B			
	Vstrekovacia fáza		Dotlaková fáza	
	Pneumatický tlak [MPa]	Čas [s]	Pneumatický tlak [MPa]	Čas [s]
100 % PLLA	4,5	3	7,5	25
95 % PLLA + 5 % PDLA	4,5	3	8,5	25
85 % PLLA + 15 % PDLA	4,5	3	7,5	25
75 % PLLA + 25 % PDLA	4,5	3	7,5	25

Tab. 3.2 Parametre vstrekovanie skúšobných telies s rozmermi (80 x 10 x 4) mm

Hmotnostné pomery PLLA a PDLA	Teleso s rozmermi (80 x 10 x 4) mm			
	Vstrekovacia fáza		Dotlaková fáza	
	Pneumatický tlak [MPa]	Čas [s]	Pneumatický tlak [MPa]	Čas [s]
100 % PLLA	10,5	3	14	25
95 % PLLA + 5 % PDLA	13	3	16	25
85 % PLLA + 15 % PDLA	13	3	16	25
75 % PLLA + 25 % PDLA	13	3	15	25

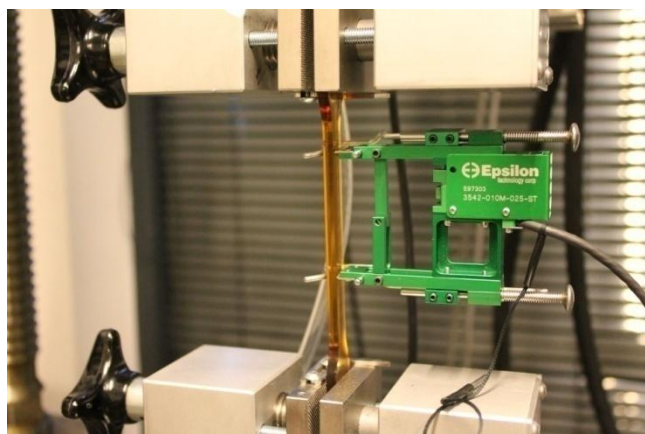
3.3 Určenie mechanických a fyzikálnych vlastností

3.3.1 Stanovenie ťahových vlastností

Pre stanovenie ťahových vlastností bol použitý stroj TiraTest 2300 (viz. obr. 3.5), pomocou ktorého boli zisťované hodnoty pevnosti v ťahu, modulu pružnosti v ťahu a menovitého pomerného predĺženia pri pretrhnutí. Použité boli skúšobné telesá typu B (resp. 1B podľa normy ČSN EN ISO 527), ktoré boli do stroja upínané pomocou čeľustí. Pre správnosť merania by malo byť skúšobné teleso čo najviac upnuté v zvislom smere aby bol zabezpečený jednoosý ťah. Modul pružnosti v ťahu (E_t) bol meraný v súlade s normou ČSN EN ISO 527-1,2 pri rýchlosti skúšky 1 mm/min. Pre presné meranie bol použitý prietahomer Epsilon 3542-010M-025-ST (viz obr. 3.6). Hodnoty pevnosti v ťahu (σ_m) a pomerného predĺženia (ϵ_{tb}) boli merané rovnakým strojom pri rýchlosti pohybu čeľustí 5 mm/min podľa normy ČSN EN ISO 527-1,2. Vzďialenosť medzi čeľušťami bola na začiatku 107 mm podľa, ktorej sa potom určilo menovité pomerné predĺženie. Ťahová skúška prebiehala až do porušenia skúšobného telesa. Výsledkom merania bol graf závislosti napätia a pomerného predĺženia. V tabuľke tab. 3.3 sú uvedené priemerné hodnoty aj so smerodajnými odchýlkami všetkých hmotnostných pomerov PLLA a PDLA. Záznamy meraní všetkých skúšobných telies sú uvedené v prílohách P3 a P4 bakalárskej práce.



Obr. 3.5 Viacúčelový stroj TiraTest 2300



Obr. 3.6 Prieťahomer Epsilon 3542-010M-025-ST [33]

Tab. 3.3 Hodnoty ťahových vlastností PLLA a PDLA v rôznych hmotnostných pomeroch bez exponácie

Materiál	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ϵ_{tb} [%]
100 % PLLA	3852 ± 101	63,9 ± 0,5	3,2 ± 0,5
95 % PLLA + 5 % PDLA	3909 ± 39	63,0 ± 0,3	2,7 ± 0,2
85 % PLLA + 15 % PDLA	3858 ± 14	62,7 ± 0,6	2,1 ± 0,1
75 % PLLA + 25 % PDLA	3838 ± 47	62,1 ± 0,5	2,1 ± 0,1

Tab. 3.4 Hodnoty ťahových vlastností PLLA a PDLA v rôznych hmotnostných pomeroch po exponácii

Materiál	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ε_{tb} [%]
100 % PLLA	4443 ± 350	45,0 ± 8,9	1,4 ± 0,3
95 % PLLA + 5% PDLA	4256 ± 185	30,7 ± 4,6	0,9 ± 0,1
85 % PLLA + 15% PDLA	4069 ± 119	25,1 ± 2,3	0,7 ± 0,1
75 % PLLA + 25% PDLA	3838 ± 47	21,8 ± 3,7	0,7 ± 0,1

3.3.2 Stanovenie ohybových vlastnosti

Ohybové vlastnosti boli merané na prístroji HOUNSFIELD H10KT (viz obr. 3.7). Meranie podliehalo norme ČSN EN ISO 178, kde bol použitý princíp trojbodového dotyku. Princíp trojbodového dotyku spočíva v uložení skúšobného telesa o rozmeroch (80 x 10 x 4 mm) na dvoch podporách od seba vzdialených 64 mm a tlačení trňa na skúšobné teleso v strede vzdialenosti podpôr. Trň postupne zaťažoval skúšobné teleso posuvom 2 mm/min pričom vyvolával ohybové napätie až do hodnoty prekročenia medze pevnosti v ohybe. Výsledkom meraní ohybových vlastností sú medza pevnosti v ohybe (σ_{fM}) a modul pružnosti v ohybe (E_f), ktorý bol dopočítaný zo závislosti napätia a deformácie pomocou rovnice (1). Zmerané a dopočítané priemerné hodnoty so smerodajnou odchýlkou medze pevnosti a modulu pružnosti v ohybe sú v tab. 3.5 a tab. 3.6. Záznamy meraní všetkých skúšobných telies sú uvedené v prílohách P5 a P6 bakalárskej práce.

$$E_f = \frac{\sigma_{f2} - \sigma_{f1}}{\varepsilon_{f2} - \varepsilon_{f1}} \quad (1)$$

σ_{f1} ohybové napätie pri deformácii 0,05 % [MPa]

σ_{f2} ohybové napätie pri deformácii 0,25 % [MPa]

ε_{f1} hodnota deformácie spôsobenej ohybom (0,05%)

ε_{f2} hodnota deformácie spôsobenej ohybom (0,25%)



Obr. 3.7 Meranie ohybových vlastností na stroji HOUNSFIELD H10KT [33]

Tab. 3.5 Hodnoty ohybových vlastností PLLA a PDLA v rôznych hmotnostných pomeroch bez exponácie

Materiál	E_f [MPa]	σ_{fM} [MPa]
100 % PLLA	3375 ± 45	90 ± 2,1
95 % PLLA + 5 % PDLA	3345 ± 24	73 ± 3,7
85 % PLLA + 15 % PDLA	3336 ± 29	67 ± 1,4
75 % PLLA + 25 % PDLA	3273 ± 40	61 ± 2,8

Tab. 3.6 Hodnoty ohybových vlastností PLLA a PDLA v rôznych hmotnostných pomeroch po exponácii

Materiál	E_f [MPa]	σ_{fM} [MPa]
100 % PLLA	3808 ± 66	60 ± 1,0
95 % PLLA + 5 % PDLA	3815 ± 50	55 ± 5,3
85 % PLLA + 15 % PDLA	3776 ± 56	57 ± 4,9
75 % PLLA + 25 % PDLA	3792 ± 48	48 ± 3,0

3.3.3 Stanovenie rázovej húževnatosti Charpy

Rázová húževnatosť bola meraná na prístroji Resil Ceast 5.5 viz obr. 3.8. Meranie pomocou Charpyho kyvadla podlieha norme ČSN EN ISO 179 - 1. Princípom je prerazenie skúšobného telesa o rozmeroch (80 x 10 x 4 mm) kyvadlom. Skúšobné teleso bolo vodorovne uložené na dvoch podporách a kyvadlo rázom prerazilo jeho užšiu stranu v jeho strede. Nastalo úplne prerazenie označované aj ako prerazenie typu „C”. Náraz vytvorilo kyvadlo s danou nominálnou energiou, ktorú určuje norma ČSN EN ISO 179 - 1. Na stroji bola zmeraná hodnota korigovanej energie potrebnej k prerazeniu skúšobného telesa, ktorá bola dosadená do vzorca (2), z ktorého bola získaná hodnota rázovej húževnatosti, ktorá je udaná v priemerných hodnotách aj so smerodajnými odchýlkami v

tab. 3.7 a tab. 3.8. Záznamy meraní všetkých skúšobných telies sú uvedené v prílohách P7 a P8 bakalárskej práce.

$$a_{cU} = \frac{E_c}{h \cdot b} \cdot 10^3 \quad (2)$$

a_{cU} rázova húževnatosť podľa Charpyho [kJ/m²]

E_c korigovaná energia meraná pri prerazení skúšobného telesa [J]

h hrúbka skúšobného telesa [mm]

b šírka skúšobného telesa [mm]



Obr. 3.8 Prístroj na meranie rázovej húževnatosti Resil Ceast 5

Tab. 3.7 Hodnoty rázovej húževnatosti PLLA a PDLA v rôznych hmotnostných pomeroch bez exponácie

Materiál	a_{cU} [kJ/m ²]
100 % PLLA	17,2 ± 0,6
95 % PLLA + 5 % PDLA	17,4 ± 0,4
85 % PLLA + 15 % PDLA	17,5 ± 0,7
75 % PLLA + 25 % PDLA	15,7 ± 1,7

Tab. 3.8 Hodnoty rázovej húževnatosti vlastností PLLA a PDLA v rôznych hmotnostných pomeroch po exponácii

Materiál	a_{cU} [kJ/m ²]
100 % PLLA	34,8 ± 5,6
95 % PLLA + 5 % PDLA	27,1 ± 3,0
85 % PLLA + 15 % PDLA	26,5 ± 5,8
75 % PLLA + 25 % PDLA	21,6 ± 5,0

3.3.4 Stanovenie teploty priehybu pri zaťažení

Meranie teploty priehybu pri zaťažení (T_f) označované aj HDT bolo robené na prístroji HDT/Vicat A od firmy Zwick/Roell. Meranie teploty priehybu pri zaťažení podlieha norme ČSN EN ISO 75. Stanovenie prebiehalo trojbodovým ohybom v olejovom kúpeli s konštantnou rýchlosťou ohrevu. Skúšobné teleso o rozmeroch (80 x 10 x 4 mm) bolo zaťažené závažím s hmotnosťou 237 g a spolu s ohybníkom bolo vyvolané ohybové napätie 1,8 MPa s celkovou hmotnosťou zaťaženia 306 g. Na začiatku bola teplota olejového kúpeľa 25 °C a 2 min po spustení vzoriek do kúpeľa boli zaťažené závažiami. Ohrev kúpeľa sa spustil (po počiatočnom krípe) 5 minút po zaťažení vzoriek konštantnou rýchlosťou 120 °C/hod. Olejová kúpeľ bola zahrievaná do momentu, kým bol dosiahnutý dohodnutý prírastok deformácie 0,2 %, ktorý pre použité vzorky odpovedal priehybu 0,34 mm. Z každého hmotnostného pomeru boli testované tri vzorky. Výsledky meraní sú v tabuľkách 3.9 a 3.10.

Tab. 3.9 Priemerné hodnoty teploty tvarovej stálosti hmotnostných pomerov PLLA a PDLA bez exponácie

Materiál	T_f [°C]
100 % PLLA	53,8 ± 0,9
95 % PLLA + 5 % PDLA	54,4 ± 0,5
85 % PLLA + 15 % PDLA	54,8 ± 0,7
75 % PLLA + 25 % PDLA	53,1 ± 0,5

Tab. 3.10 Priemerné hodnoty teploty tvarovej stálosti hmotnostných pomerov PLLA a PDLA po exponácii

Materiál	T_f [°C]
100 % PLLA	73,2 ± 0,2
95 % PLLA + 5 % PDLA	77,6 ± 0,4
85 % PLLA + 15 % PDLA	77,2 ± 2,3
75 % PLLA + 25 % PDLA	76,1 ± 1,8



Obr. 3.9 Prístroj HDT/Vicat A [33]

3.3.5 DSC analýza

Metódou diferenčnej snímacej kalorimetrie boli skúmané termické a štruktúrne vlastnosti polymérov. Meranie podliehalo norme ČSN EN ISO 11357 a bolo robené na prístroji DSC1/700. Výstupom DSC analýzy je graf priebehu závislosti zmeny teplotného toku na čase, alebo teplote. Podľa grafu, boli pomocou softwaru analyzované vlastnosti materiálu, ako merné teplo v oblasti skleneného prechodu, teplota skleneného prechodu, teplota topenia, teploty primárnej a sekundárnej kryštalizácie s príslušnými hodnotami entalpií a stupeň kryštalinity. Metóda DSC bola založená na princípe, kde boli dve vzorky, referenčná a meraná, porovnávané pri ohrievaní a následnom chladnutí. Zaznamenával sa rozdiel teplotného toku, kde sa medzi vzorkami teplo buď dodávalo alebo odoberalo, pri podmienke zachovania rovnakej teploty vzorky referenčnej a meranej [35]. Príprava vzoriek prebiehala v oddelení malých kusov polyméru. Následne boli na analytickej váhe navážené vzorky s hmotnosťou 8 mg a vložené do hliníkovej panvičky, ktorá bola zalisovaná prepichnutým viečkom kvôli uvoľňovaniu plynov pri ohreve vzorky. Po príprave vzoriek boli vložené do kalorimetru DSC1/700 s automatizovaným podávaním vzoriek. Pre meranie štruktúrnych vlastností polymérov PLLA a stereokomplexov, bol nastavený program pre polyméry s teplotou topenia od 25 °C do 260 °C a následným chladnutím na 25 °C s rýchlosťou ohrevu 10 °C/min. Veľkosť stupňa kryštalinity výrobku, bola robená pomocou fázy prvého ohrevu. Následným chladnutím a fázou druhého ohrevu sa dali analyzovať termické vlastnosti a kryštalinita materiálu po odstránení jeho tepelnej histórie. Hodnoty z DSC analýzy sú uvedené v tabuľkách tab. 3.11 až tab. 3.14. Stupeň kryštalinity (x_c) čistej PLLA (prípadne PDLA), bol vypočítaný pomocou rovnice (3) a stupeň kryštalinity stereokomplexov podľa rovnice (4).

$$x_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_{hm}^0 \cdot (1)} \cdot 100 \quad (3)$$

V rovnici (4) značí x_c stupeň kryštalinity, ΔH_m je zmena mernej entalpie topenia vzoriek, ΔH_{cc} je zmena mernej entalpie studenej kryštalizácie vzoriek, ΔH_{hm}^0 zmena mernej entalpie topenia úplne kryštalického vzoriek. Hodnota ΔH_{hm}^0 pre polymér PLA je $106 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ [38].

$$x_c = \frac{\Delta H_{hm} + \Delta H_{scm} - \Delta H_{cc} - \Delta H_{rc}}{\Delta H_{(h+sc)m}^0 \cdot w_m} \cdot 100 [\%] \quad (4)$$

kde $\Delta H_{(h+sc)m}^0$ je vypočítaná entalpia topenia 100 % kryštalického PLA a stereokomplexovaného (SC) PLA. Pretože teoretická hodnota sa líši pre homokryštalinity (α -kryštalinity) PLLA a PDLA ($\Delta H_{hm}^0 = 106 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$) a SC (η -kryštalinity) PLA ($\Delta H_{scm}^0 = 142 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$) [39]. Dá sa predpokladať, že sa mení s relatívnym množstvom kryštalitov oboch kryštalických foriem α a η kryštalitov a dá sa vypočítať takto:

$$\Delta H_{(h+sc)m}^0 = \Delta H_{hm}^0 \cdot X_h + \Delta H_{scm}^0 \cdot X_{sc} [\text{J} \cdot \text{g}^{-1}] \quad (5)$$

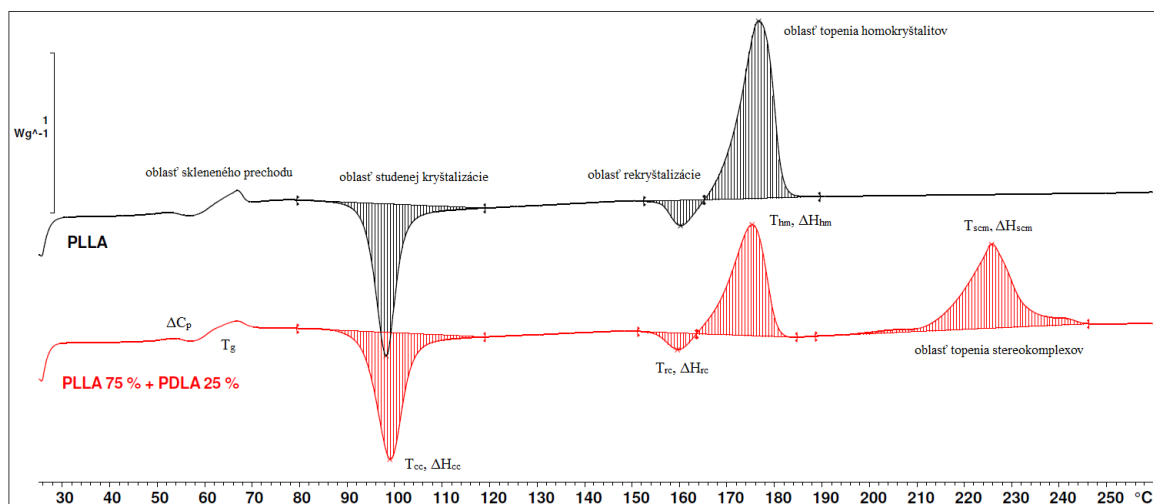
kde hodnoty X_h a X_{sc} odpovedajú relatívnemu množstvu α a η kryštalitov, ktoré vznikli v priebehu neizotermálnych podmienok ochladzovania a druhého ohrevu vzoriek. Tieto hodnoty sa dajú vypočítať na základe hodnôt entalpii získaných z DSC kriviek nasledujúcim spôsobom:

$$X_h = \frac{\Delta H_{hm}}{\Delta H_{hm} + \Delta H_{scm}} \quad (6)$$

$$X_{sc} = \frac{\Delta H_{scm}}{\Delta H_{hm} + \Delta H_{scm}} \quad (7)$$



Obr. 3.10 Kalorimeter DSC1/700 na DSC analýzu [33]



Obr. 3.11 Popis jednotlivých oblastí v termograme z DSC analýzy

Tab. 3.11 Hodnoty termických vlastností materiálu bez exponácie po 1. ohreve

Materiál	T_g [°C]	ΔC_p [J/g·K]	ΔH_{cc} [J/g]	T_{cc} [°C]	ΔH_{rc} [J/g]	T_{rc} [°C]
100 % PLLA	61,6	0,493	-32,7	98,2	-5,8	160,3
95 % PLLA + 5 % PDLA	62,6	0,801	-44,4	99	-4,8	159,7
85 % PLLA + 15 % PDLA	60,3	0,833	-35,8	98,7	-4,9	159,3
75 % PLLA + 25 % PDLA	61,6	0,737	-35,8	99	-3,5	159,6

pokračovanie tab. 3.11

Materiál	ΔH_{hm} [J/g]	T_{hm} [°C]	ΔH_{scm} [J/g]	T_{scm} [°C]	x_c [%]
100 % PLLA	53,9	176,7	-	-	14,6
95 % PLLA + 5 % PDLA	35,9	175,4	23,1	224,1	8,2
85 % PLLA + 15 % PDLA	36,8	174,7	20,9	223,8	14,3
75 % PLLA + 25 % PDLA	35,6	175,3	39,1	225,8	28,3

Tab. 3.12 Hodnoty termických vlastností materiálu po exponácii po 1. ohreve.

Materiál	T_g [°C]	ΔC_p [J/g·K]	ΔH_{cc} [J/g]	T_{cc} [°C]	ΔH_{rc} [J/g]	T_{rc} [°C]
100 % PLLA	-	-	-	-	-1,5	163,4
95 % PLLA + 5 % PDLA	-	-	-	-	-1,2	162,2
85 % PLLA + 15 % PDLA	-	-	-	-	-0,9	162,4
75 % PLLA + 25 % PDLA	-	-	-	-	-1,1	162,1

Pokračovanie tab. 3.12

Materiál	ΔH_{hm} [J/g]	T_{hm} [°C]	ΔH_{scm} [J/g]	T_{scm} [°C]	x_c [%]
100 % PLLA	52,3	177,6	-	-	47,9
95 % PLLA + 5 % PDLA	42,4	176,5	10,3	222,6	45,6
85 % PLLA + 15 % PDLA	33,6	176,6	22,7	225,4	46,1
75 % PLLA + 25 % PDLA	33,1	175,9	35,8	227,3	54,3

Tab. 3.13 Hodnoty termických vlastností materiálu bez exponácie po 2. ohreve.

Materiál	T_g [°C]	ΔC_p [J/g*K]	ΔH_{cc} [J/g]	T_{cc} [°C]	ΔH_{rc} [J/g]	T_{rc} [°C]
100 % PLLA	58,2	0,455	-20,5	106,3	-	-
95 % PLLA + 5 % PDLA	58,3	0,529	-30,8	108,5	-	-
85 % PLLA + 15 % PDLA	58,5	0,499	-36,3	112,3	-	-
75 % PLLA + 25 % PDLA	58,5	0,462	-30,4	109,3	-	-

Pokračovanie tab. 3.13

Materiál	ΔH_{hm} [J/g]	T_{hm} [°C]	ΔH_{scm} [J/g]	T_{scm} [°C]	x_c [%]
100 % PLLA	39,4	173,1	-	-	17,9
95 % PLLA + 5 % PDLA	25,1	174,5	17,6	222,4	9,8
85 % PLLA + 15 % PDLA	25,9	174,5	19,5	221,9	7,7
75 % PLLA + 25 % PDLA	26,6	174,2	31,9	222,6	22,4

Tab. 3.14 Hodnoty termických vlastností materiálu po exponácii po 2. ohreve.

Materiál	T_g [°C]	ΔC_p [J/g*K]	ΔH_{cc} [J/g]	T_{cc} [°C]	ΔH_{rc} [J/g]	T_{rc} [°C]
100 % PLLA	59,3	0,466	-32,1	105,6	-0,6	160,7
95 % PLLA + 5 % PDLA	59,2	0,48	-35,9	104,5	-2,1	161,4
85 % PLLA + 15 % PDLA	59,4	0,454	-32,4	106,3	-1,9	162,1
75 % PLLA + 25 % PDLA	58,9	0,407	-21,4	106,1	-	-

Pokračovanie tab. 3.14

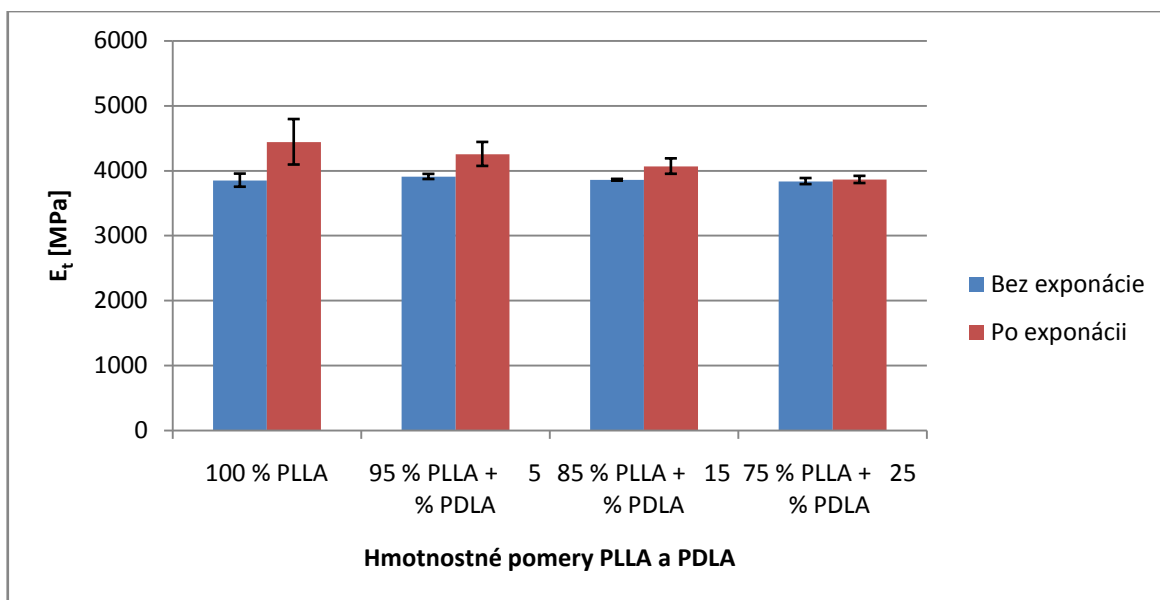
Materiál	ΔH_{hm} [J/g]	T_{hm} [°C]	ΔH_{scm} [J/g]	T_{scm} [°C]	x_c [%]
100 % PLLA	47,3	174,2	-	-	13,8
95 % PLLA + 5 % PDLA	43,1	173,5	6,1	220,4	10,3
85 % PLLA + 15 % PDLA	35,8	174,1	16,7	224,8	15,6
75 % PLLA + 25 % PDLA	25,3	173,6	33,6	222,6	29,6

4 Vyhodnotenie a diskusia výsledkov meraní

Vo vyhodnotení a diskusii výsledkov meraní tejto bakalárskej práce sú porovnávané zmeny fyzikálnych vlastností a kryštalinity stereokomplexov PLA pred a po exponácii zvýšenou teplotou.

4.1 Vyhodnotenie ťahovej skúšky

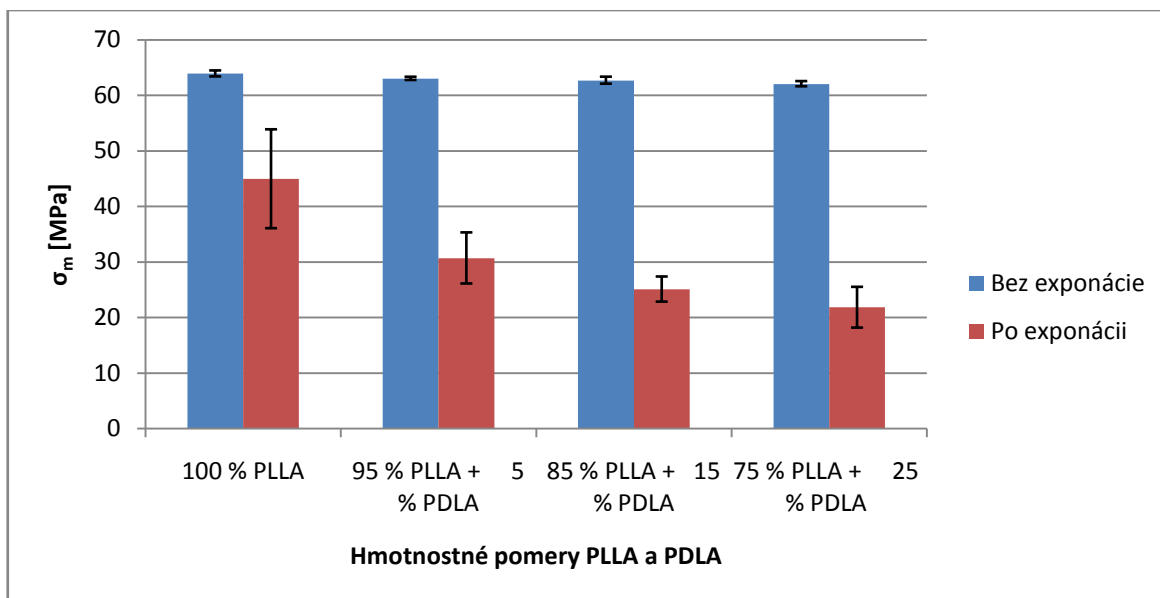
Výsledky ťahovej skúšky boli vyhodnocované podľa normy ČSN EN ISO 527 -1,2. Hodnoty meraní sú uvedené v tab. 3.3 a tab. 3.4. Na obr. 4.1 je možné vidieť, že miešaním PLLA s PDLA v hmotnostnom objeme do 25 % sa oproti očakávaniu hodnota modulu pružnosti po štatistickom zarátaní smerodajných odchýlok nemení. Rozdielne výsledky bolo možné vidieť na vzorkách, ktoré boli exponované zvýšenej teplote. Hodnota modulu pružnosti v ťahu čistej PLLA bola vyššia o 15 % percent oproti vzorkám bez exponovania a zároveň bolo vidieť, že zvyšovaním hmotnostného podielu PDLA v PLLA mala hodnota modulu pružnosti v ťahu oproti predpokladu klesavú tendenciu. S ohľadom na rozptyl nameraných hodnôt je zrejmé, že so zvyšujúcim podielom PDLA sa znižujú rozdiely v module pružnosti vzoriek pred a exponácii zvýšenou.



Obr. 4.1 Modul pružnosti v závislosti ku rôznym pomerom polymérov PLLA/PDLA

Na obr. 4.2 sú znázornené hodnoty medze pevnosti v ťahu. Pri vzorkách bez exponácie, nenastala po zvyšovaní hmotnostného podielu PDLA v PLLA zmena hodnôt medze pevnosti v ťahu. Pri vzorkách po exponácii je vidieť klesajúci trend, kde sa zvyšuje rozdiel

hodnôt medze pevnosti v ťahu oproti hodnotám nameraným na vzorkách bez exponácie. Pridaním 25 % PDLA do PLLA sa pri exponovaných vzorkách zvýšenej teplote hodnota medze pevnosti v ťahu zmenšila o 51 % a zároveň je o 65 % nižšia oproti rovnakej šarži bez exponácie.

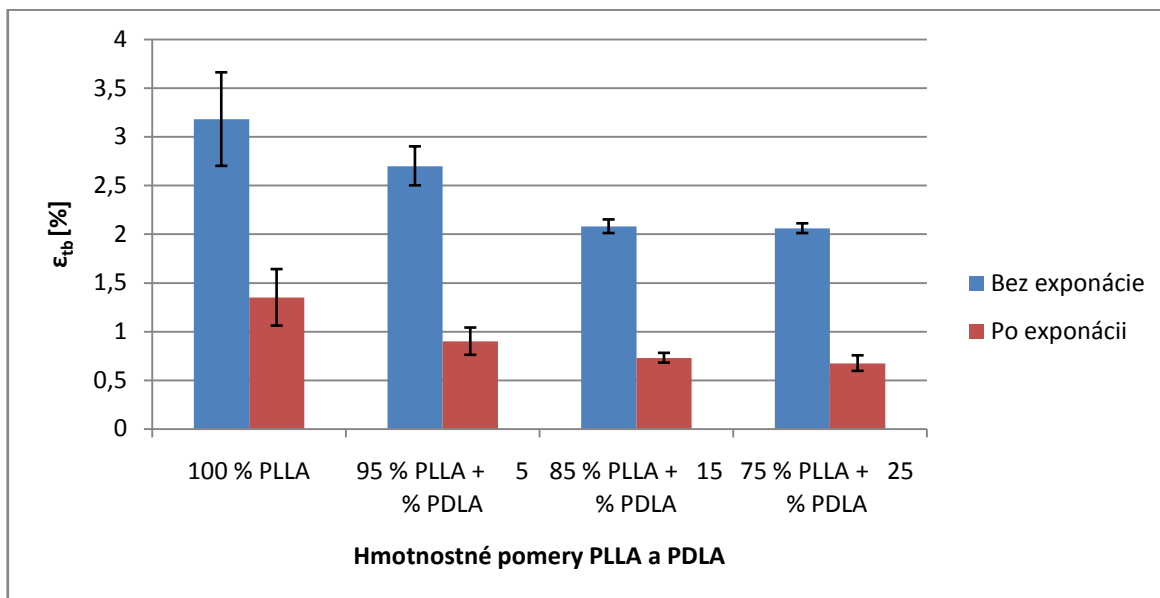


Obr. 4.2 Medza pevnosti v ťahu v závislosti ku rôznym pomerom polymérov PLLA/PDLA

Podľa obrázku 4.3 je možné tvrdiť, že zvyšujúcim sa podielom PDLA miešaným s PLLA ťažnosť klesá pri hodnotách pred aj po exponácii. Hodnota pomerného menovitého predĺženia vzoriek, kde bol podiel 25 % PDLA v PLLA oproti čistej PLLA, klesla pri vzorkách bez exponácie o 35 % a o 50 % pri vzorkách po exponácii. Vzorky vystavené exponácii zvýšenou teplotou mali výrazne nižšiu ťažnosť kde pri čistej PLLA hodnota menovitého pomerného predĺženia klesla o 58 % oproti hodnote vzorky pred exponáciou. Výsledky meraní nepreukázali nárast modulu pružnosti a medze pevnosti v ťahu, resp. zvýšení medzimolekulárnych interakcií L- a D- izomérov kyseliny polymliečnej. Táto skutočnosť je pravdepodobne spôsobená zvyšovaním viskozity taveniny, ktoré bolo pozorované pri príprave stereokomplexov. Vyššia viskozita taveniny, pri zachovaní rovnakých podmienok chladenia (teploty vstrekovacej formy), mohla byť príčinou nedostatočných konformačných dejov makromolekúl pri fázi tuhnutia.

Ťahové vlastnosti (pevnosť a modul pružnosti) stereokomplexov PLA po dodatočnej exponácii zvýšenej teplote nevykazujú nárast hodnôt, napriek tomu, že sa viz kap. 4.5 zvyšuje. Dá sa domnievať, že táto skutočnosť je ovplyvnená značnou krehkosťou kyseliny polymliečnej a jej nízkou iniciačnou energiou potrebnou k vytvoreniu trhliny. Bolo by

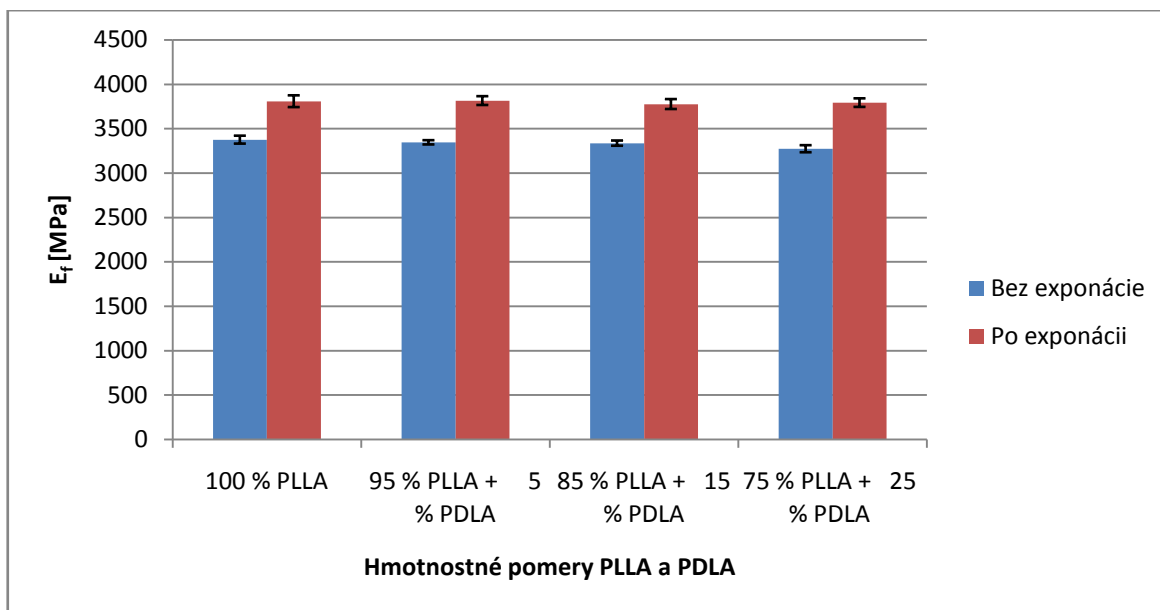
preto vhodné v nadväzujúcej štúdii sa zaoberať výskumom teplotne-napät'ových stavov pri formovaní stereokomplexných polymérnych systémov.



Obr. 4.3 Pomerné menovité predĺženie v závislosti ku rôznym pomerom polymérov PLLA/PDLA

4.2 Vyhodnotenie ohybovej skúšky

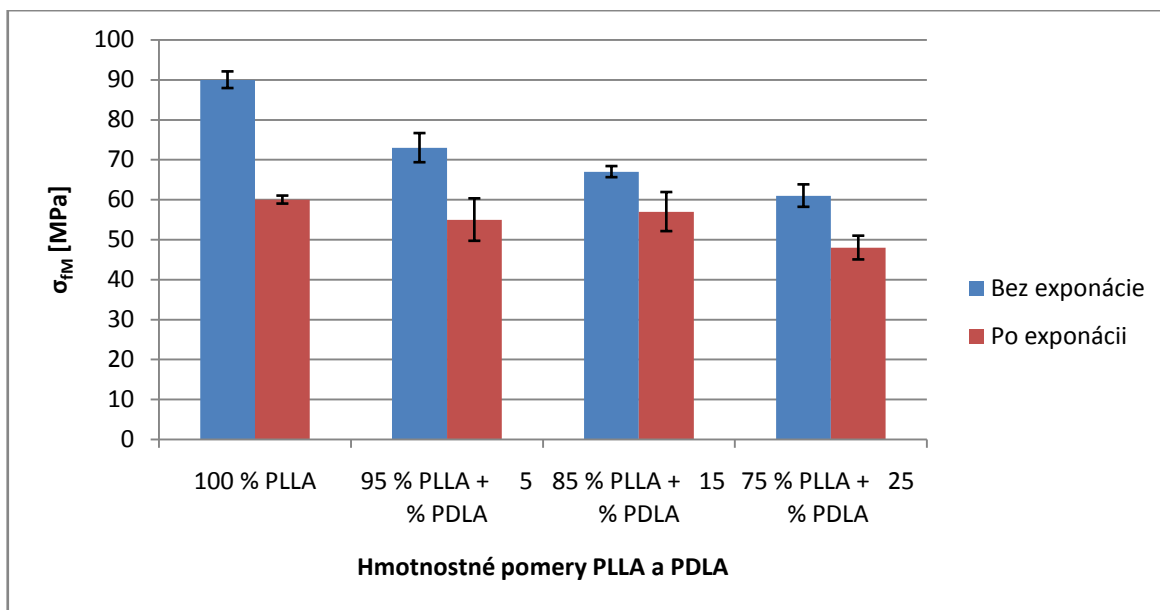
Výsledky ohybovej skúšky boli vyhodnocované podľa normy ČSN EN ISO 178. Hodnoty meraní sú uvedené v tab. 3.5 a tab. 3.6. Na obr. 4.4 je vidieť, že hodnoty modulu pružnosti v ohybe vzoriek, ktoré neboli exponované sa pridaním PDLA do PLLA v hmotnostnom pomere (5 - 25 %) nemenili. Podobný trend, bolo možné sledovať na vzorkách po exponácii, kde sa takisto hodnota modulu pružnosti v ohybe nemenila. Taktiež je podľa obr. 4.4 možné sledovať, že sa na rozdiel od modulu pružnosti v ťahu sa exponáciou tuhosť v ohybe zvýšila o 13 % v dôsledku nárastu kryštalického podielu materiálu v povrchovej vrstve výstreku. Výsledky potvrdzujú vhodnosť použitia ohybovej skúšky pre posúdenie štruktúrnych zmien v povrchovej vrstve výstrekov.



Obr. 4.4 Modul pružnosti v ohybe v závislosti ku rôznym pomerov polymérov PLLA/PDLA

Na obr. 4.5 je možné vidieť závislosť medze pevnosti v ohybe na zvyšovaní podielu PDLA v PLLA, kde je na vzorkách bez a po exponácii vidieť klesajúcu tendenciu medze pevnosti v ohybe. Pri vzorkách bez exponácie, kde bola pridaná 25 % PDLA, klesla hodnota medze pevnosti oproti čistej PLLA o 32 % a pri vzorkách po exponácii o 20 %. Exponáciou vzorky čistej PLLA sa pevnosť znížila o 33 %, kde sa následným zvyšovaním podielu PDLA v PLLA rozdiel medzi sériami pred a po exponácii zmenšoval.

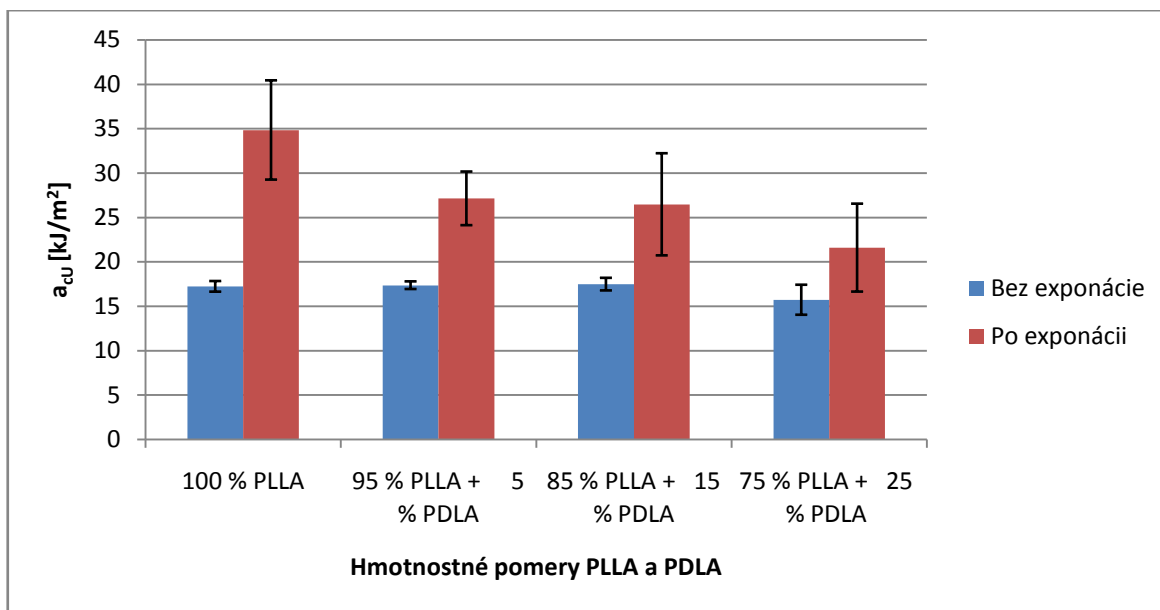
Porovnaním výsledkov nameraných hodnôt ťahových a ohybových vlastností je vidieť, že exponáciou sa zvýšila tuhosť a znížila pevnosť materiálu. Na základe trendov vlastností série vzoriek bez exponácie je vidieť, že primiešavaním PDLA do PLLA sa tuhosť nemenila a zmena nastala iba v hodnotách pevnosti v ohybe, ktorá však oproti očakávaniu klesala. Dôvody tohto chovania, boli diskutované v predošlej kapitole.



Obr. 4.5 Medza pevnosti v ohybe v závislosti ku rôznym pomerom polymérov PLLA/PDLA

4.3 Vyhodnotenie skúšky rázovej húževnatosti Charpy

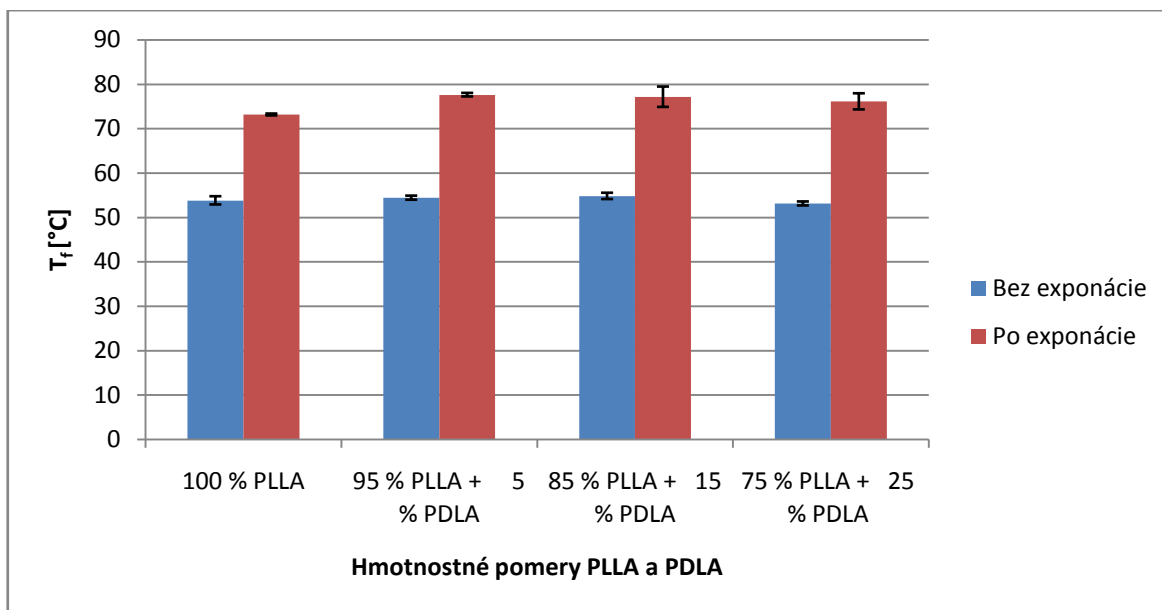
Výsledky skúšky rázovej húževnatosti boli vyhodnocované podľa normy ČSN EN ISO 179 - 1. V tabuľkách 3.7 a 3.8 sú uvedené hodnoty rázovej húževnatosti. Podľa obr. 4.6 je možné vidieť, že pri vzorkách bez exponácie nie je zvyšovaním podielu PDLA viditeľná výrazná zmena húževnatosti, čo korešponduje so závermi, že pri príprave vzoriek nedochádza k vyššej medzimolekulárnej interakcii L- a D- izomérov kyseliny polymliečnej. Pri vzorkách po exponácii je na obr. 4.6 vidieť nárast rázovej húževnatosti v dôsledku zvýšeného stupňa kryštalinity (viz kap. 4.5) a súčasne klesajúci trend s pridávaním PDLA. Vzorky s hmotnostným podielom 25 % PDLA mali hodnotu rázovej húževnatosti po exponácii oproti čistej PLLA nižšiu o 38 %. Pri porovnaní sérii je vidieť, že sa exponáciou rázová húževnatosť zvýšila pri vzorkách čistej PLLA o 100 % a ďalším pridávaním PDLA do PLLA sa rozdiel medzi sériami znižoval. Znižovaním húževnatosti vzoriek po exponácii sa zvyšujúcim podielom PDLA, ktoré je pravdepodobne zapríčinené vnútornou napätosťou materiálu v dôsledku dokryštalizácie homopolyméru kyseliny polymliečnej a stereokomplexu. Nasleduje potom jednoduchšie porušenie vzorku pri zvýšenej rýchlosti deformácie.



Obr. 4.6 Rázová húževnatosť Charpy v závislosti ku rôznym pomerom polymérov PLLA/PDLA

4.4 Vyhodnotenie skúšky teploty priehybu pri zaťažení

Výsledky skúšky teploty priehybu pri zaťažení označovanej aj HDT, boli vyhodnocované podľa normy ČSN EN ISO 75, kde boli porovnávané vlastnosti sérii bez a po exponácii zvýšenej teplote. Hodnoty sú uvedené v tab. 3.9 a tab. 3.10. Z nameraných výsledkov je zrejmé, že exponáciou vzoriek zvýšenej teplote došlo k zvýšeniu tvarovej stálosti pri vyšších teplotách o 36 %, čo je dôsledok nárastu stupňa kryštalinity vyhodnocovaného v kap. 4.5. V oboch sériách je možné sledovať, že zvyšovaním podielu PDLA v rozmedzí (5 - 25 %) primiešavaného do PLLA nedochádzalo ku výraznej zmene hodnoty teploty priehybu pri zaťažení, ktorá je obmedzená teplotou skleneného prechodu materiálu, ktorý sa miešaním PLLA s PDLA v sledovaných miešacích pomeroch nemení viz. tab. 3.11 až tab. 3.14.



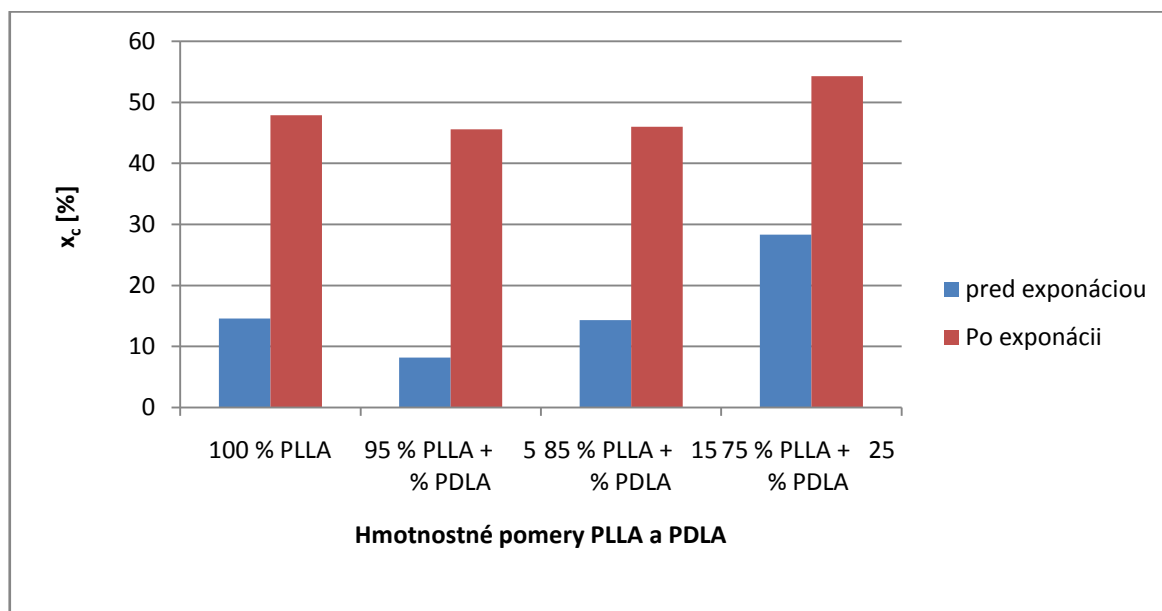
Obr. 4.7 Teplota priehybu pri zaťažení v závislosti ku rôznym pomerov polymérov PLLA/PDLA

4.5 Vyhodnotenie termických vlastností a kryštalinity metódou DSC

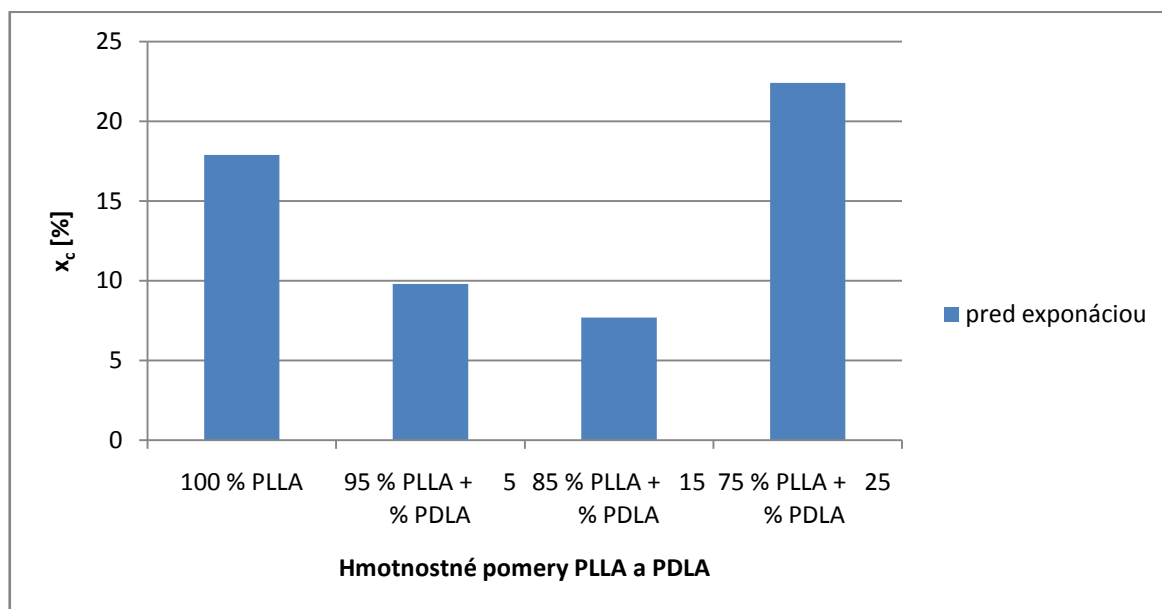
DSC, boli sledované termické vlastnosti materiálu, hlavne jeho entalpické premeny vo fáze dodatočnej kryštalizácie a topenia kryštálov, z ktorých bol stanovený stupeň kryštalinity. Stanovenie stupňa kryštalinity bolo popísané v kap. 3.3.5. Mechanické vlastnosti výstrekov odráža ich nadmolekulárna štruktúra, teda stupeň kryštalinity. Stupeň kryštalinity výstrekov je pri DSC analýze stanovený z fázy prvého ohrevu (viz obr. 4.10 a obr. 4.11) a je ovplyvnený nielen molekulárnou štruktúrou materiálu, ale aj technologickými podmienkami jeho spracovania. Schopnosť kryštalizácie materiálu, napr. v dôsledku stereokomplexácie, bez vplyvu technologických podmienok pri jeho spracovaní (napr. vstrekaním), je hodnotená z fázy druhého ohrevu po odstránení tepelnej histórie materiálu v súlade s medzinárodným predpisom ČSN EN ISO 11357 (viz obr. 4.13). Hodnoty teplôt a entalpií jednotlivých oblastí prvého a druhého ohrevu sú uvedené v tabuľkách tab. 3.11 až tab. 3.14.

Z analýzy DSC kriviek, boli vyhodnotené hodnoty entalpií uvedených v tab. 3.11 až tab. 3.14 a dosadené do vzťahov (3) a (4) uvedených v kap. 3.3.5, z ktorých je vidieť, že pridaním PDLA stupeň kryštalinity rastie, viz obr. 4.8 a obr. 4.9. Nuance výsledkov v systémoch s 5 a 15 % PDLA môžu byť zapríčinené nepresnosťou pri stanovení sekundárnych entalpických premien, ktoré sú spôsobené metodickými faktormi pri vyhodnocovaní. Pre ich minimalizáciu by bolo vhodné previesť väčší počet meraní.

Exponácia vzoriek zvýšenej teploty má za následok nárast stupňa kryštalinity čistej PLLA 2,28-krát v dôsledku dodatočnej kryštalizácie, čo je vidieť z DSC termogramov na obr. 4.11, kde pri ďalšom ohreve už nedochádza k dokryštalizácii a zároveň boli potlačené teplotné zmeny v oblasti T_g (viz obr. 4.11), ktoré prispeli k zvýšeniu tvarovej stálosti pri vyšších teplotách, viz výsledky stanovenia teploty priehybu pri zaťažení v kap. 4.4.



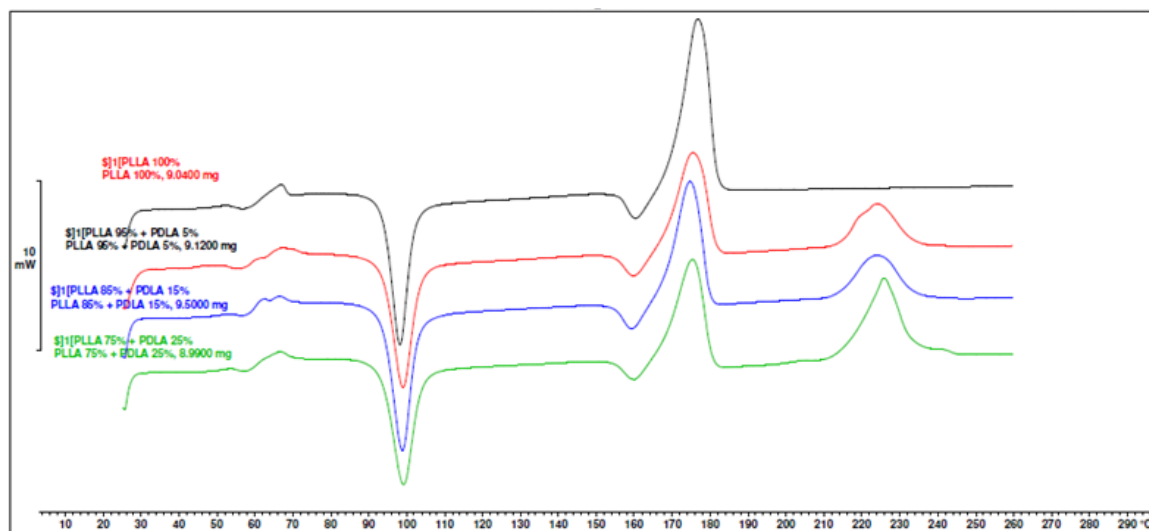
Obr. 4.8 Stupeň kryštalinity 1. ohrevu PLLA a PDLA v rôznych hmotnostných pomeroch



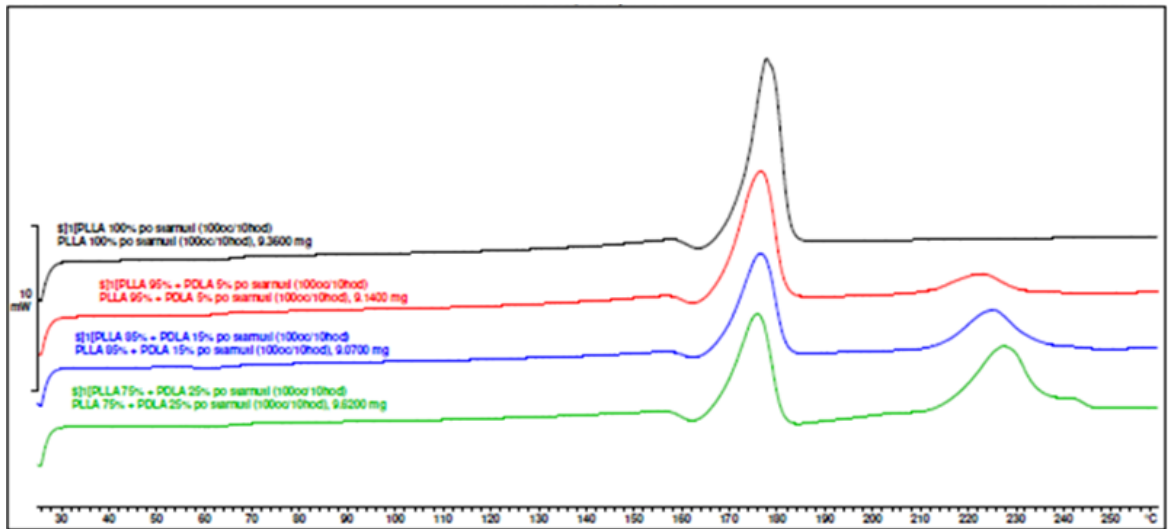
Obr. 4.9 Stupeň kryštalinity 2. ohrevu PLLA a PDLA v rôznych hmotnostných pomeroch

Hodnoty teploty skleneného prechodu (T_g) a teploty topenia homokryštalitov (T_{hm}) a stereokomplexu (T_{scm}) zostávajú pri všetkých hmotnostných pomeroch nemenné viz tab.

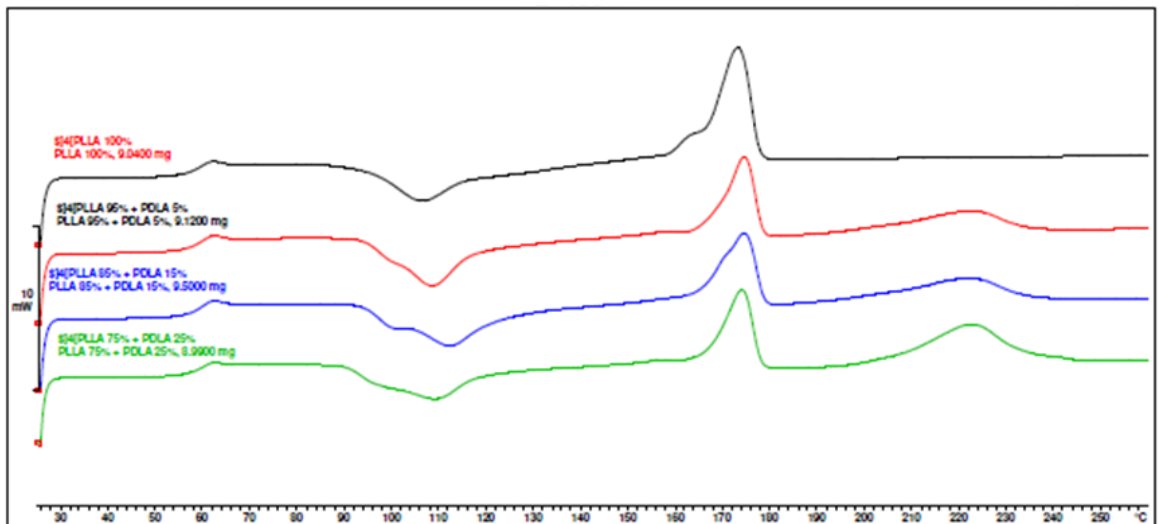
3.11 až 3.14. Preto ich nie je potrebné ďalej hodnotiť. Miešaním PLLA s (5 - 25 %) PDLA je z DSC termogramov zrejmé, že dochádza k stereokomplexácii. To znamená, že počas ohrevu nedochádza k entalpickej premene len v oblasti teploty cca. 175 °C, ale taktiež pri teplote cca. 225 °C. Ďalej je možné sledovať, že sa s väčším množstvom PDLA zvyšuje hodnota entalpie ΔH_{scm} a znižuje ΔH_{hm} , viz obr. 4.10 až obr. 4.12. Z tab. 3.11 až tab. 3.14 je možné vidieť, že sa pridaním 25 % PDLA do PLLA hodnota ΔH_{scm} zvýšila oproti 5 % PDLA v PLLA o 69 % pri vzorkách 1. ohrevu pred exponáciou. Podobný trend nastal aj pri vzorkách po exponácii zvýšenej teplote, kde sa hodnota ΔH_{scm} zvýšila 2,47-krát. V termogramoch z DSC analýzy je na obr. 4.11 možné sledovať absenciu píku v oblasti studenej kryštalizácie označovanej entalpiou ΔH_{cc} , ktorá sa znižovala v dôsledku zvyšovania stupňa kryštalinity. Vplyv je možné vidieť aj na obr. 4.8, kde hodnota stupňa kryštalinity exponáciou vzrástla. Z obr. 4.12, ktorý predstavuje meranie druhej fázy ohrevu vzoriek pred exponáciou zvýšenej teplote je možné vidieť podobný priebeh, ako pri prvom ohreve, kde sa pridaním PDLA vytvoril pík oblasti ΔH_{scm} a zvyšovaním podielu PDLA v PLLA sa hodnota zväčšovala a to o 81 % pri vzorkách s podielom 25 % PDLA oproti vzorkám s podielom PDLA 5 %.



Obr. 4.10 Termogram DSC, PLLA Luminy L130 + (0 - 25) % PDLA Luminy D070, 1. ohrev, pred exponáciou



Obr. 4.11 Termogram DSC, PLLA Luminy L130 + (0 - 25) % PDLA Luminy D070, 1. ohrev, po exponácii



Obr. 4.12 Termogram DSC, PLLA Luminy L130 + (0 - 25) % PDLA Luminy D070, 2. ohrev, pred exponaciou

5 Záver

Cieľom tejto bakalárskej práce, bolo sledovať zmeny fyzikálnych vlastností a kryštalinity pri miešaní kyseliny polymliečnej: s rozličnými typmi izomérov PLLA a PDLA v rôznych hmotnostných pomeroch. PDLA bola pridávaná do PLLA v hmotnostných pomeroch 5, 15 a 25 %. Porovnávané boli dve série, kde jedna zo sérii vzoriek bola dodatočne exponovaná zvýšenej teplote za účelom dokryštalizácie materiálu.

Na vyhodnotenie mechanických vlastností bolo potrebné urobiť ťahovú skúšku, ohybovú skúšku, skúšku rázovej húževnatosti a pomocou metódy HDT určiť teplotu priehybu pri zaťažení. Pre skúmanie kryštalinity bolo potrebné urobiť skúšku diferenčnou snímacou kalorimetriou, z ktorej bol vypočítaný stupeň kryštalinity. Meraním ťahových vlastností bolo zistené, že pridávaním PDLA do PLLA sa modul pružnosti vzoriek bez exponácie nemení a po exponácii klesá. Zároveň hodnota modulu pružnosti vzoriek čistej PLLA exponáciou zvýšenej teplote vzrástla o 15 %. Podobný trend je možné sledovať aj pri medzi pevnosti, ale na rozdiel od modulu pružnosti medza pevnosti exponáciou vzoriek čistej PLLA klesla o 65 %. Ťahové vlastnosti napriek rastu stupňa kryštalinity nevykazovali nárast hodnôt modulu pružnosti a medze pevnosti, čo mohla mať za následok vnútorná napätosť dielov pri nedostatočných podmienkach chladenia, ako napr. teplota vstrekovacej formy. Tá mohla spôsobiť, že nenastali dostatočné konformáčné deje vo fáze tuhnutia. Zároveň pri porovnaní sérii nenastáva napriek zvýšeniu stupňa kryštalinity pri vzorkách po exponácii nárast ťahových vlastností. Tieto výsledky mohli byť spôsobené krehkosťou kyseliny polymliečnej a jej nízkou iniciačnou energiou pri tvorení trhliny. Preto bol odporúčaný výskum teplotno-napätových stavov pri formovaní stereokomplexných polymérnych systémov. Z výsledkov ohybovej skúšky bolo zistené, že sa modul pružnosti oboch sérii pridávaním PDLA do PLLA nemenil, ale exponáciou hodnota modulu pružnosti stúpla o 13 % v dôsledku dokryštalizácie materiálu (hlavne v jeho povrchovej vrstve). Medza pevnosti v ohybe mala klesajúci trend v oboch sériách, kde hodnota čistej PLLA exponáciou zvýšenej teplote klesla o 30 %. Ohybové vlastnosti podobne, ako ťahové nevykazovali očakávané výsledky. Skutočnosť vývinu ohybových vlastností sú podobné ako pri ťahových vlastnostiach. Ďalšou použitou metódou bola skúška rázovej húževnatosti Charpy, z ktorej výsledkov je možné vidieť, že sa rázová húževnatosť vzoriek pred exponáciou nemení, čo je v súlade so závermi, ktoré tvrdia, že pri príprave vzoriek nedochádza k vyššej medzimolekulárnej interakcii L- a D- izomérov kyseliny polymliečnej. Hodnota rázovej húževnatosti vzorky čistej PLLA sa exponáciou

oproti vzorke pred exponáciou zvýšila o 100 %. Trend rázovej húževnatosti série vzoriek po exponácii zvyšovaním podielu PDLA v PLLA klesal. Pokles mohla zapríčiniť vnútorná napätosť materiálu kvôli dokryštalizácii homopolyméru kyseliny polymliečnej a stereokomplexu. Z výsledkov metódy HDT bolo zistené, že zvyšovanie hmotnostného objemu PDLA v PLLA nemá oproti očakávaniu vplyv na tvarovú stálosť pri zvýšenej teplote. Teplota priehybu pri zaťažení vzoriek pred exponáciou sa približovala hodnote teploty zoskelenia, ktorá je pri amorfných a semikryštalických polyméroch s nižším stupňom kryštalinity oblasťou skokových zmien. Rozdielne výsledky ukazovala séria po exponácii, ktorej hodnota teploty priehybu pri zaťažení vzrástla oproti sérii pred exponáciou o 36 %, čo je spôsobené vyšším kryštalickým podielom materiálu a absenciou skokových zmien v oblasti T_g viditeľnej na termogramoch z DSC analýzy. Z DSC bol pomocou analýzy výsledkov zistený očakávaný nárast stupňa kryštalinity pri modifikácii PLLA s PDLA pred aj po tepelnej exponácii. Kvôli menším odchýlkam hodnôt vzoriek s 5 a 15 % podielom PDLA v PLLA bolo odporúčané urobiť meranie na väčšom množstve vzoriek. Trend rastu stupňa kryštalizácie pridávaním PDLA bolo taktiež možné sledovať z termogramov, kde zvyšujúcim sa podielom PDLA rástol pík v oblasti topenia stereokomplexov a zároveň klesal pík v oblasti topenia homopolyméru PLLA.

Pri porovnaní vlastností vzoriek jednotlivých hmotnostných pomerov PLLA a PDLA je možné skonštatovať, že zvýšením hmotnostného podielu PDLA v PLLA stupeň kryštalinity rástol, čo sa ale neprejavilo na mechanických vlastnostiach (hlavne ťahových a ohybových) pravdepodobne z dôvodu procesných podmienok pri spracovaní biopolymerných zmesí PLLA/PDLA. Porovnávaním sérii bez a po exponácii je taktiež možné tvrdiť, že stupeň kryštalinity vzrástol, čo ale opäť nepotvrdili mechanické vlastnosti a preto by bolo vhodné urobiť detailné štúdium štruktúrnych zmien materiálových systémov.

Na záver by som chcel poukázať na vhodnosť ďalšieho výskumu. Na ten by mohlo byť nadviazané diplomovou prácou, ktorá by použila viaceré štúdia štruktúrnych zmien napr. röntgenom pomocou širokouhlého (WARD) a malouhlého (SAXRD) rozptylu žiarenia. Ďalšou možnosťou nadväzujúcej štúdie je skúmanie vhodných technologických podmienok spracovania PLLA pri jej modifikácii pomocou stereochemickej kompozície s D- laktidom kyseliny polymliečnej.

Zoznam použitej literatúry

- [1] B. H. Tan, J. K. Muiruri, Z. Li, a C. He, „Recent progress in using stereocomplexation for enhancement of thermal and mechanical property of polylactide", *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, roč. 4, č. 10, s. 5370–5391, 2016.
- [2] X.-F. Wei, R.-Y. Bao, Z.-Q. Cao, W. Yang, B.-H. Xie, a M.-B. Yang, „Stereocomplex crystallite network in asymmetric PLLA/PDLA blends: Formation, structure, and confining effect on the crystallization rate of homocrystallites", *Macromolecules*, roč. 47, č. 4, s. 1439–1448, 2014.
- [3] Y. Ikada, K. Jamshidi, H. Tsuji, a S. H. Hyon, „Stereocomplex formation between enantiomeric poly (lactides)", *Macromolecules*, roč. 20, č. 4, s. 904–906, 1987.
- [4] H. Tsuji, „Poly (lactide) stereocomplexes: formation, structure, properties, degradation, and applications", *Macromolecular bioscience*, roč. 5, č. 7, s. 569–597, 2005.
- [5] J. Bai *et al.*, „Stereocomplex crystallite-assisted shear-induced crystallization kinetics at a high temperature for asymmetric biodegradable PLLA/PDLA blends", *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, roč. 4, č. 1, s. 273–283, 2015.
- [6] KROISOVÁ, Dora. Biodegradovatelné polymery - úvod do problematiky. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2009. ISBN 978-80-7372-468-9.
- [7] LENFELD, Petr. Technologie II. 3. vyd. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2016. ISBN 978-80-7494-305-8.
- [8] Přejchodové teploty polymerů. Publi.cz – platforma pro multimediální eBooky neboli mKnihy[online]. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/06.html>
- [9] BĚHÁLEK, Luboš a Jiří HABR. *Moderní plasty a vláknové kompozity*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2019. ISBN 978-80-7494-458-1.
- [10] NIAOUNAKIS, Michael. *Biopolymers: processing and products*. Amsterdam: Elsevier, c2015. *Plastics design library*. ISBN 978-0-323-26698-7.
- [11] Cellulose properties, production and application - Sciencealpha [online]. Dostupné z: <https://sciencealpha.com/cellulose-properties-production-and-application/>
- [12] Polyhydroxyalkanoates - Wikipedia. [online]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Polyhydroxyalkanoates>
- [13] Kyselina polymliečna - vedomosti - Fancyco. *Fancyco - Čína Obalové materiály, tlačiarenský papier, dodávateľia a výrobcovia filmových materiálov* [online]. Copyright © Fancyco Všetky práva vyhradené. [cit. 30.10.2019]. Dostupné z: <http://sk.fancycowrapping.com/info/polylactic-acid-28447776.html>

- [14] SÖDERGARD. Production of High Molecular Weight Polylactide on Industrial Scale[online]. 2010 [cit. 2019-02-16]. Dostupné z: https://www.tut.fi/ms/muo/polyko/materiaalit/aA/aPDF/POLYKO_Polylactide.pdf.
- [15] AURAS, RAFAEL, LOONG-TAK LIM, SUSAN E.M. SELKE a HIDETO TSUJI, ed. *POIY(LACTID ACID): SYNTHESIS. STRUCTURES, PROPERTIES, PROCESSING, AND APPLICATION*. WILEY. ISBN 978-0-470-29366-9
- [16] TSUJI, HIDETO. Poly(lactid acid): synthesis, structures, properties, processing and applications. Wiley, 2011. ISBN 978-0-470-29366-9
- [17] JIMÉNEZ, Alfonso, Mercedes PELTZER a Roxana RUSECKAITE. *Poly(lactic acid) Science and Technology: Processing, Properties, Additives and applications*. SeriesNo.12. Cambridge: Graham, 2015. Wiley series on polymer engineering and technology. ISBN 978-1-78262-480-6.
- [18] XIAO, Lin, Bo WANG, Guang YANG et al. Poly(Lactic Acid) - Based Biomaterials: Synthesis, Modification and Applications. *Biomedical Science, Engineering and Technology* [online]. Dostupné z: <http://cdn.intechopen.com/pdfswm/26368.pdf>
- [19] HENTON, D., GRUBER, P., LUNT, J., RANDALL, J. Polylactic acid technology. *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites* 2005, p. 527-578.
- [20] BĚHÁLEK ,L. Stárnutí polymerů. [online]. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/16.html>
- [21] Biologicky odbouratelné obaly z kukuřice - EnviWeb.cz. *EnviWeb.cz - zpravodajství o životním prostředí, profesní ekologie, odborné akce* [online]. Copyright © 1999 [cit. 12.11.2019]. Dostupné z: <http://www.enviweb.cz/48862>
- [22] Life cycle of a PLA-based product (see online version for colours) | Download Scientific Diagram. *ResearchGate | Find and share research* [online]. Copyright © ResearchGate 2019. All rights reserved. [cit. 12.11.2019]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/figure/Life-cycle-of-a-PLA-based-product-see-online-version-for-colours_fig1_314301204
- [23] NIAOUNAKIS, Michael. *BIOPOLYMERS: REUSE, RECYCLING, AND DISPOSAL* [online]. The Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford OX5 1GB, UK 225 Wyman Street, Waltham, MA 02451, USA: Elsevier Inc. All rights reserved., 2013 [cit. 2019-11-12]. ISBN 978-1-45573145-9.
- [24] Biodegradable PLA Garbage Bag, PLA Plastic T-Shirt Bag - Global Sites. *pneumatic control valve, Electric Control Valve, Pneumatic Actuator-Anshan Thermotechnical Instrument Valve Co.,Ltd.* [online]. Dostupné z: <http://www.evchiemgau-bgl.de/coTIK-Biodegradable-PLA-Garbage-Bag44-PLA-Plastic-T45Shirt-Bag-cnmanufactures-599918.html>

- [25] Amazon.com | Twinings of London Classics Black Tea Variety Pack - 6x 20 CT Boxes (120x tea bags): Beverage Serveware. *Amazon.com: Online Shopping for Electronics, Apparel, Computers, Books, DVDs & more* [online]. Copyright © 1996 [cit. 03.01.2020]. Dostupné z: <https://www.amazon.com/Twinings-London-Classics-Black-Variety/dp/B00FEAHU3Q>
- [26] Toyota Camry 3.5L Replacement Radiator, 2007–2011. *Mishimoto™ - Aluminium Radiator, Performance Radiator, Intercooler Specialists* [online]. Copyright © Copyright 2020, Mishimoto Automotive [cit. 03.01.2020]. Dostupné z: <https://www.mishimoto.eu/toyota-camry-35l-replacement-radiator-07-11.html>
- [27] China Biodegradable Compostable PLA Agricultural Mulch Film Manufacturer Photos & Pictures - Made-in-china.com. *China PLA manufacturer, Straw, PLA Bag supplier - Anhui Juhong Trading Co., Ltd.* [online]. Copyright © 1998 [cit. 03.01.2020]. Dostupné z: <https://chinapla.en.made-in-china.com/productimage/nvGQPIJLWhrE-2f1j00lwTaYLbrvhpM/China-Biodegradable-Compostable-PLA-Agricultural-Mulch-Film-Manufacturer.html>
- [28] Vis d'interférence ligament croisé postérieur / ligament croisé antérieur / résorbable - NEC-PLUS®INTERFERENCE SCREW - WING- TECHNOLOGIES. *Medical Expo - Le salon online de l'équipement médical : matériel médical, imagerie médicale, mobilier pour hôpitaux, équipement de laboratoire...* [online]. Copyright © 2019 [cit. 03.01.2020]. Dostupné z: <https://www.medicaexpo.fr/prod/swing-technologies/product-112322-742815.html>
- [29] *Engelmann & Buckham - Machinery | Service | Support* [online]. Copyright © Km [cit. 03.01.2020]. Dostupné z: <https://www.buckham.co.uk/wp-content/uploads/2015/12/FRB5140.jpg>
- [30] NEW Xplore MC40 Micro-Compounder - Engelmann & Buckham. *Engelmann & Buckham - Machinery | Service | Support* [online]. Copyright © Engelmann [cit. 03.01.2020]. Dostupné z: <https://www.buckham.co.uk/machines/mc40-micro-compounder/>
- [31] Xplore - The platform for polymer and rubber R&D - Injection moulder 12 ml. *Xplore - The platform for polymer and rubber R&D* [online]. Dostupné z: <http://www.xplore-together.com/products/injection-moulders/injection-moulder-12>
- [32] ČSN EN ISO 527-1,2. *Plasty - Stanovení tahových vlastností*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví. Třídící znak 640604
- [33] Laboratoř zkoušení plastů - Katedra strojírenské technologie. *Úvod - Katedra strojírenské technologie* [online]. Dostupné z: <http://www.ksp.tul.cz/laborator-zkouseni-plastu>
- [34] ČSN EN ISO 178. *Plasty - Stanovení ohybových vlastností*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví. Třídící znak 640607
- [35] ČSN EN ISO 179 - 1. *Plasty - stanovení houževnatosti metodou Charpy*. Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví. Třídící znak 640612

- [36] ČSN EN ISO 75-1,2,3. *Plasty - Stanovení teploty průhybu při zatížení*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví. Třídící znak 640753
- [37] ČSN EN ISO 11357. *Plasty - Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC)*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví. Třídící znak 64 0748
- [38] J.-R.Sarasua, R. E. Prud'Homme, M. Wisniewski, A. LeBorgne, a N.Spassky, „Crystallization and melting behavior of polylactides”, *Macromolecules*, roč. 31, č. 12, s. 3895–3905, 1998.
- [39] J. Sarasua, A. L. Arraiza, P. Balerdi, a I. Maiza, „Crystallization and thermal behaviour of optically pure polylactides and their blends”, *Journal of materials science*, roč. 40, č. 8, s. 1855–1862, 2005.

Zoznam príloh:

Príloha 1: Materiálový list PLLA Luminy L130

Príloha 2: Materiálový list PDLA Luminy D070

Príloha 3: Tabuľky meraní ťahových vlastností pri pomeroch PLLA + (0-25) % PDLA pred exponáciou

Príloha 4: Tabuľky meraní ťahových vlastností pri pomeroch PLLA + (0-25) % PDLA po exponácii

Príloha 5: Tabuľky meraní ohybových vlastností pri pomeroch PLLA + (0-25) % PDLA pred exponáciou

Príloha 6: Tabuľky meraní ohybových vlastností pri pomeroch PLLA + (0-25) % PDLA po exponácii

Príloha 7: Tabuľky meraní rázovej húževnatosti pri pomeroch PLLA + (0-25) % PDLA pred exponáciou

Príloha 8: Tabuľky meraní rázovej húževnatosti vlastností pri pomeroch PLLA + (0-25) % PDLA po exponácii

Príloha 1: Materiálový list PLLA Luminy L130

Product Data Sheet

Luminy® L130

Revision date: 07 May 2019
 Page: 1 of 5
 Date previous version: 01 Sep 2017
 Version & language: 710972 - EN
 Product availability: Global
 Product status: Commercial

PRODUCT DATA SHEET
LUMINY® L130

Interested in solutions for bioplastics? Please contact us at
www.total-corbion.com | pla@total-corbion.com

DESCRIPTION
 PLA is a biobased polymer derived from natural resources and offers a significant reduction in carbon footprint compared to oil-based plastics. Luminy® L130 is a high heat, medium flow PLA homopolymer suitable for injection molding and fiber spinning. Compared to standard PLA, these PLA homopolymers have higher melting points and an increased rate of crystallization. As a result, compounds containing PLA homopolymers are suitable for the production of semi-crystalline parts, which exhibit a higher temperature resistance.

TYPICAL PROPERTIES*

Physical properties	Method	Typical value
Density	Literature value	1.24 g/cm ³
Melt flow index	ISO 1133-A (210°C/2.19g)	23 g/10 min
Melt flow index	ISO 1133-A (190°C/2.19g)	10 g/10 min
Diastereoisomeric purity	Total Corbion PLA method	± 98% (L-isomer)
Appearance	Visual	Crystalline white pellets
Residual monomer	Total Corbion PLA method	± 0.3%
Water / moisture	Coulometric Karl-Fischer	± 400 ppm
Melting temperature	DSC	175°C
Glass transition temperature	DSC	80°C
Mechanical properties	Method	Typical value
Tensile modulus	ISO 527-1	3000 MPa
Tensile strength	ISO 527-1	50 MPa
Elongation at break	ISO 527-1	± 5%
Charpy notched impact, 23°C	ISO 179-1eA	± 5 kJ/m ²
Heat deflection temp, amorphous [†]	ISO 75-1	80°C
Heat deflection temp, crystalline [†]	ISO 75-1	105°C

* Typical properties, not to be interpreted as specifications
 † HDT B, 0.45N/5 flexion. HDT depends on processing conditions. For crystalline resins, formulation included 3.7% nucleating agent (Luminy® D07) and molding took place in a 80-100°C tool

Príloha 2: Materiálový list PDLA Luminy D070

Product Data Sheet

Luminy® D070

Revision date: 07 May 2019
 Page: 1 of 2
 Date previous version: 01 Sep 2017
 Version & language: 110093 - EN
 Product availability: Global
 Product status: Commercial

PRODUCT DATA SHEET
LUMINY® D070

Interested in solutions for bioplastics? Please contact us at
www.total-corbion.com | pla@total-corbion.com

DESCRIPTION
 PLA is a biobased polymer derived from natural resources and offers a significant reduction in carbon footprint compared to oil-based plastics. Total Corbion PLA homopolymer resins are available in a range of melt viscosities and deliver improved heat resistance over standard PLA. These grades can be used as neat resin or as part of a compound in order to further optimize overall material properties. In order to obtain improved heat resistance over standard PLA, these resins need to crystallize during processing. Luminy® D070, when combined with PLA homopolymers, will yield a compound that combines good heat resistance with excellent mechanical properties and a reduced processing cycle time.

TYPICAL PROPERTIES*

Physical properties	Method	Typical value
Density	Literature value	1.24 g/cm ³
Melt flow index	ISO 1133-A (190°C/0.325g)	20 g/10 min
Diastereoisomeric purity	Total Corbion PLA method	± 98% (D-isomer)
Appearance	Visual	Crystalline white pellets
Residual monomer	Total Corbion PLA method	± 0.5%
Water / moisture	Coulometric Karl-Fischer	± 400 ppm
Melting temperature	DSC	175°C
Glass transition temperature	DSC	80°C
Mechanical properties	Method	Typical value
Tensile modulus	ISO 527-1	3000 MPa
Tensile strength	ISO 527-1	50 MPa
Elongation at break	ISO 527-1	± 5%

* Typical properties, not to be interpreted as specifications

Príloha 3.1: Tabuľka meraní ťahových vlastností 100 % PLLA bez exponácie zvýšenej teploty

PLLA 100 %	E_t [MPa]	PLLA 100 %	σ_m [MPa]	PLLA 100 %	ϵ_{tb} [%]
1	3628	1	63.1	1	3.3
2	3910	2	64.2	2	2.4
3	3834	3	63.3	3	2.9
4	3869	4	64.6	4	3.2
5	3847	5	64.3	5	4.0
6	3761	6	64.0	6	3.3
7	4039	priemer:	$63,9 \pm 0,5$	priemer:	$3,2 \pm 0,5$
8	3924				
9	3863				
10	3847				
priemer:	3852 ± 101				

Príloha 3.2: Tabuľka meraní ťahových vlastností 95 % PLLA + 5 % PDLA bez exponácie zvýšenej teploty

PLLA 95 % + PDLA 5 %	E_t [MPa]	PLLA 95 % + PDLA 5 %	σ_m [MPa]	PLLA 95 % + PDLA 5 %	ϵ_{tb} [%]
1	3912	1	63.5	1	2.6
2	3904	2	62.5	2	2.3
3	3936	3	63.1	3	2.8
4	3934	4	63.1	4	2.8
5	3968	5	63.0	5	2.9
6	3844	6	63.0	6	2.8
7	3869	7	$63,0 \pm 0,3$	priemer:	$2.1 \pm 0,2$
priemer:	3909 ± 39	priemer:			

Príloha 3.3: Tabuľka meraní ťahových vlastností 85 % PLLA + 15 % PDLA bez exponácie zvýšenej teploty

PLLA 85 % + PDLA 15 %	E_t [MPa]	PLLA 85 % + PDLA 15 %	σ_m [MPa]	PLLA 85 % + PDLA 15 %	ϵ_{tb} [%]
1	3855	1	63.3	1	2.2
2	3868	2	62.7	2	2.1
3	3876	3	63.0	3	2.1
4	3850	4	61.4	4	2.0
5	3837	5	63.2	5	2.1
6	3863	6	62.6	6	2.0
priemer:	3858 ± 14	priemer:	62,7 ± 0,6	priemer:	2,1 ± 0,1

Príloha 3.4: Tabuľka meraní ťahových vlastností 75 % PLLA + 25 % PDLA bez exponácie zvýšenej teploty

PLLA 75 % + PDLA 25 %	E_t [MPa]	PLLA 75 % + PDLA 25 %	σ_m [MPa]	PLLA 75 % + PDLA 25 %	ϵ_{tb} [%]
1	3817	1	63.3	1	2.2
2	3866	2	62.7	2	2.1
3	3918	3	63.0	3	2.1
4	3840	4	61.4	4	2.0
5	3791	5	63.2	5	2.1
6	3770	6	62.6	6	2.0
7	3815	priemer:	62,1 ± 0,5	priemer:	2,1 ± 0,1
8	3889				
priemer:	3838 ± 47				

Príloha 4.1: Tabuľka meraní ťahových vlastností 100 % PLLA po exponácii zvýšenej teploty

PLLA 100 %	E_t [MPa]	PLLA 100 %	σ_m [MPa]	PLLA 100 %	ϵ_{tb} [%]
1	4180	1	53.2	1	1,5
2	3992	2	29.1	2	0,8
3	4132	3	41.6	3	1,2
5	4792	5	52.0	5	1,6
6	4690	6	48.9	6	1,5
7	4872	priemer:	45 ± 8,9	priemer:	1,4 ± 0,3
priemer:	4443 ± 350				

Príloha 4.2: Tabuľka meraní ťahových vlastností 95 % PLLA + 5 % PDLA po exponácii zvýšenej teploty

PLLA 95 % + PDLA 5 %	E_t [MPa]	PLLA 95 % + PDLA 5 %	σ_m [MPa]	PLLA 95 % + PDLA 5 %	ϵ_{tb} [%]
1	3994	1	33.5	1	1.0
2	4369	2	34.4	2	1.0
3	4401	3	24.2	3	0.7
priemer:	4256 ± 185	priemer:	30,7 ± 4,6	priemer:	0,9 ± 0,1

Príloha 4.3: Tabuľka meraní ťahových vlastností 85 % PLLA + 15 % PDLA po exponácii zvýšenej teploty

PLLA 85 % + PDLA 15 %	E_t [MPa]	PLLA 85 % + PDLA 15 %	σ_m [MPa]	PLLA 85 % + PDLA 15 %	ϵ_{tb} [%]
1	4204	1	23.5	1	0.7
2	3914	2	28.4	2	0.8
3	4089	3	23.7	3	0.7
priemer:	4069 ± 119	priemer:	25,1 ± 2,3	priemer:	0,7 ± 0,1

Príloha 4.4: Tabuľka meraní ťahových vlastností 75 % PLLA + 25 % PDLA po exponácii zvýšenej teploty

PLLA 75 % + PDLA 25 %	E_t [MPa]	PLLA 75 % + PDLA 25 %	σ_m [MPa]	PLLA 75 % + PDLA 25 %	ϵ_{tb} [%]
1	3817	1	24.3	1	0.7
2	3866	2	19.7	2	0.6
3	3918	3	26.3	3	0.8
4	3840	4	17.0	4	0.6
5	3791	priemer:	21,8 ± 3,7	priemer:	0,7 ± 0,1
6	3967				
7	3815				
8	3889				
priemer:	3863 ± 47				

Príloha 5.1: Tabuľka meraní ohybových vlastností vzoriek bez exponácie zvýšenej teploty

100 % PLLA	σ_{fm} [MPa]	E_t [MPa]	95 % PLLA + 5 % PDLA	σ_{fm} [MPa]	E_t [MPa]
1.	89	3335	1.	72,8	3375
2.	90,7	3395	2.	79,3	3375
3.	87,3	3336	3.	71,7	3319
4.	91,1	3455	4.	69,4	3319
5.	93,7	3395	5.	76,2	3330
6.	88,5	3335	6.	69,1	3354
priemer:	$90 \pm 2,1$	3375 ± 45	priemer:	$73 \pm 3,7$	3345 ± 24

Príloha 5.2: Tabuľka meraní ohybových vlastností vzoriek bez exponácie zvýšenej teploty

85 % PLLA + 15 % PDLA	σ_{fm} [MPa]	E_t [MPa]	75 % PLLA + 25 % PDLA	σ_{fm} [MPa]	E_t [MPa]
1.	69,6	3301	1.	62,9	3312
2.	66	3301	2.	61,1	3283
3.	68,1	3374	3.	64,1	3283
4.	67,3	3371	4.	62,2	3283
5.	65,3	3336	5.	56	3198
6.	67,4	3336	priemer:	$61 \pm 2,8$	3273 ± 40
priemer:	$67 \pm 1,4$	3336 ± 29			

Príloha 6.1: Tabuľka meraní ohybových vlastností vzoriek po exponácii zvýšenej teploty

100 % PLLA	σ_{fm} [MPa]	E_t [MPa]	95 % PLLA + 5 % PDLA	σ_{fm} [MPa]	E_t [MPa]
1.	58,9	3837	1.	54,2	3859
2.	60,3	3767	2.	59,6	3872
3.	58,6	3912	3.	55,1	3802
4.	57,7	3697	4.	44,8	3722
5.	60,3	3837	5.	61,5	3837
6.	60,2	3802	6.	56	3800
priemer:	$60 \pm 1,0$	3808 ± 66	priemer:	$55 \pm 5,3$	3815 ± 50

Príloha 6.2: Tabuľka meraní ohybových vlastností vzoriek po exponácii zvýšenej teplote

85 % PLLA + 15 % PDLA	σ_{fm} [MPa]	E_t [MPa]	75 % PLLA + 25 % PDLA	σ_{fm} [MPa]	E_t [MPa]
1.	55,6	3719	1.	50,5	3869
2.	52,8	3884	2.	53,5	3814
3.	63,4	3789	3.	45,45	3789
4.	60	3789	4.	45,34	3814
5.	60,7	3754	5.	46,81	3732
6.	49,2	3722	6.	46,86	3734
priemer:	$57 \pm 4,9$	3776 ± 56	priemer:	$48 \pm 3,0$	3792 ± 48

Príloha 7.1: Tabuľka meraní rázovej húževnatosti vzoriek bez exponácie zvýšenej teplote

PLLA 100%	a_{cu} [kJ/m ²]	PLLA 95% + PDLA 5%	a_{cu} [kJ/m ²]
1.	15,7	1.	16,9
2.	17,1	2.	17,2
3.	16,8	3.	17,4
4.	17,6	4.	17,9
5.	17,7	5.	17,2
6.	17,6	6.	17,9
7.	17,4	7.	16,8
8.	17,7	8.	18,1
9.	17,7	9.	17
10.	16,9	10.	17,2
priemer:	$17,2 \pm 0,6$	priemer:	$17,4 \pm 0,4$

Príloha 7.2: Tabuľka meraní rázovej húževnatosti bez exponácie zvýšenej teploty

PLLA 85% + PDLA 15%	a_{cu} [kJ/m ²]	PLLA 75% + PDLA 25%	a_{cu} [kJ/m ²]
1.	16,3	1.	17,1
2.	17,8	2.	16,2
3.	18,5	3.	16,6
4.	18,3	4.	13,9
5.	17,2	5.	16,6
6.	17,5	6.	12,7
7.	16,8	7.	17,3
8.	17,2	8.	16,7
9.	18,2	9.	13,1
10.	16,9	10.	17,1
priemer:	17,5 ± 0,7	priemer:	15,7 ± 1,7

Príloha 8.1: Tabuľka meraní rázovej húževnatosti vzoriek po exponácii zvýšenej teploty

PLLA 100%	a_{cu} [kJ/m ²]	PLLA 95% + PDLA 5%	a_{cu} [kJ/m ²]
1.	38	1.	22,9
2.	42,3	2.	28,6
3.	26,5	3.	30,3
4.	36,3	4.	28,7
5.	43,5	5.	23,5
6.	39,4	6.	31
7.	30,8	7.	23,9
8.	31,8	8.	27,3
9.	28,7	9.	30,8
10.	31,1	10.	24,6
priemer:	34,8 ± 5,6	priemer:	27,1 ± 3,0

Príloha 8.2: Tabuľka meraní rázovej húževnatosti vzoriek po exponácii zvýšenej teplote

PLLA 85% + PDLA 15%	a_{cu} [kJ/m ²]	PLLA 75% + PDLA 25%	a_{cu} [kJ/m ²]
1.	30,5	1.	17,2
2.	28,1	2.	26,8
3.	23	3.	32,2
4.	20,2	4.	23,4
5.	20,2	5.	16,9
6.	21,4	6.	22,3
7.	22,1	7.	19,4
8.	33,4	8.	17,1
9.	37,7	9.	24,3
10.	28,2	10.	16,2
priemer:	26,5 ± 5,8	priemer:	21,6 ± 5,0