

Vliv změkčovadel na mechanické vlastnosti PLA

Bakalářská práce

| | |
|--------------------------|--|
| <i>Studijní program:</i> | B2301 Strojní inženýrství |
| <i>Studijní obor:</i> | Strojní inženýrství |
| <i>Autor práce:</i> | Jiří Hložek |
| <i>Vedoucí práce:</i> | Ing. Pavel Brdlík, Ph.D. Katedra strojírenské technologie |
| <i>Konzultant práce:</i> | Ing. Martin Borůvka, Ph.D. Katedra strojírenské technologie |





Zadání bakalářské práce

Vliv změkčovadel na mechanické vlastnosti PLA

Jméno a příjmení: Jiří Hložek
Osobní číslo: S17000035
Studijní program: B2301 Strojní inženýrství
Studijní obor: Strojní inženýrství
Zadávací katedra: Katedra strojírenské technologie
Akademický rok: 2020/2021

Zásady pro vypracování:

1. Rozbor problematiky biopolymerů.
2. Rešerše na dané téma.
3. Návrh a realizace experimentálního měření vlivu změkčovadla na mechanické vlastnosti PLA.
4. Vyhodnocení vlivu změkčovadla na mechanické vlastnosti PLA.
5. Závěr.

Rozsah grafických prací:
Rozsah pracovní zprávy:
Forma zpracování práce:
Jazyk práce:

tabulky, grafy
cca 30 stran
tištěná/elektronická
Čeština



Seznam odborné literatury:

- [1] DarieE-Niță, Raluca N., et al. Evaluation of some eco-friendly plasticizers for PLA films processing. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133.13.
- [2] Vieira, Melissa Gurgel Adeodato, et al. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. *European Polymer Journal* 47.3 (2011): 254-263.
- [3] Di Lorenzo, Maria Laura, and René Androsch, eds. *Synthesis, Structure and Properties of Poly (lactic acid)*. Springer International Publishing, 2018.
- [4] Mekonnen, Tizazu, et al. Progress in bio-based plastics and plasticizing modifications. *Journal of Materials Chemistry A* 1.43 (2013): 13379-13398.
- [5] Jiménez, Alfonso, Mercedes Peltzer, and Roxana Ruseckaite, eds. *Poly (lactic acid) science and technology: processing, properties, additives and applications*. No. 12. Royal Society of Chemistry, 2014

Vedoucí práce:

Ing. Pavel Brdlík, Ph.D.
Katedra strojírenské technologie

Konzultant práce:

Ing. Martin Borůvka, Ph.D.
Katedra strojírenské technologie

Datum zadání práce:

15. listopadu 2020

Předpokládaný termín odevzdání:

15. května 2022

prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld
děkan

L.S.

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

Prohlášení

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně jako původní dílo s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé bakalářské práce a konzultantem.

Jsem si vědom toho, 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.

Současně čestně prohlašuji, že text elektronické podoby práce vložený do IS/STAG se shoduje s textem tištěné podoby práce.

Beru na vědomí, že má bakalářská práce bude zveřejněna Technickou univerzitou v Liberci v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů.

Jsem si vědom následků, které podle zákona o vysokých školách mohou vyplývat z porušení tohoto prohlášení.

30. června 2021

Jiří Hložek

Vliv změkčovadel na mechanické vlastnosti PLA

Anotace

Tato bakalářská práce se zabývá studiem mechanických vlastností PLA fólií modifikovaných pomocí zdravotně nezávadných změkčovadel vhodných pro styk s potravinami PEG400, ATBC, MC2178, MC2192, které se vzájemně liší chemickým složením, molekulovou hmotností a viskozitou. Z vyhodnocených výsledků je možné konstatovat, že na mechanické vlastnosti má zásadní vliv molekulová hmotnost, kde s rostoucí molekulovou hmotností klesá efekt zvýšení deformačních schopností změkčovadel se stejným chemickým složením. Z výsledků je rovněž patrné, že i chemické složení změkčovadel je v důsledku jejich rozdílné mísitelnosti s PLA velmi důležitou problematikou. Nejlepších výsledků, tedy zvýšení deformačních schopností, nejnižšího snížení modulu pružnosti a pevnosti, bylo dosaženo při použití 15 hmot. % změkčovadla MC2178. Při aplikaci změkčovadla ATBC bylo při stejné koncentraci evidováno rovněž velké zvýšení deformačních schopností, nicméně pokles pevnostních charakteristik byl vyšší než v případě MC2178 změkčovadla.

Klíčová slova: biopolymery, kyselina polymléčná, změkčovadla, fólie, mechanické vlastnosti

The influence of plasticizers on the mechanical properties of PLA

Annotation

This bachelor's thesis studies mechanical properties of PLA films modified by harmless and suitable for contact with food plasticizers PEG400, ATBC, MC2178, MC2192, which differs from chemical composition, molecular weight and viscosity. From the evaluated results, it can be stated that the mechanical properties are fundamentally affected by molecular weight, where, as molecular weight increases, the effect of increasing the deformation abilities of plasticizers with the same chemical composition decreases. The results also show, that the chemical composition of plasticizers is also a very important issue due to their different miscibility with PLA. The best results, meaning the increased deformation abilities, the lowest reduction of the flexibility and strength module, were achieved using 15 wt. % of MC2178 plasticizer. By applying ATBC plasticizer at the same concentration, a large increase in deformation ability was also observed, however the decrease of strength characteristics was higher than for the MC2178 plasticizer.

Key words: biopolymers, polyactid acid, plasticizers, films, mechanical properties

Poděkování

Tímto bych rád upřímně poděkoval vedoucímu bakalářské práce panu Ing. Pavlu Brdlíkovi, Ph.D. za jeho ochotu, odbornou pomoc, čas, cenné připomínky a rady během mé práce. Poděkování patří také panu Ing. Martinu Borůvkovi, Ph.D. za jeho odborné rady při psaní práce. V poslední řadě bych rád poděkoval panu Ing. Luboši Běhálkovi, Ph.D. za jeho pomoc s diferenční snímací analýzou.

Obsah

| | |
|--|----|
| Seznam použitých zkratk a symbolů | 9 |
| 1 Úvod | 11 |
| 2 Teoretická část | 12 |
| 2.1 Biopolymery | 12 |
| 2.1.1 Biopolymery přírodního původu | 13 |
| 2.1.2 Syntetické biopolymery..... | 14 |
| 2.1.3 Výroba PLA | 15 |
| 2.1.4 Vlastnosti PLA..... | 15 |
| 2.1.5 Použití PLA..... | 18 |
| 2.1.6 Modifikace PLA..... | 20 |
| 2.2 Změkčovadla | 21 |
| 3 Experimentální část..... | 25 |
| 3.1 Charakteristika použitého PLA | 25 |
| 3.2 Charakteristika použitých změkčovadel..... | 25 |
| 3.3 Kompaundace PLA se změkčovadly | 27 |
| 3.4 Vytlačování fólií..... | 28 |
| 3.5 Tahová zkouška | 30 |
| 3.6 DSC analýza | 32 |
| 4 Vyhodnocení výsledků | 35 |
| 4.1 Výsledky tahové zkoušky..... | 35 |
| 4.2 Výsledky analýzy DSC | 38 |
| 5 Závěr..... | 41 |
| Seznam použité literatury | 43 |
| Seznam příloh..... | 46 |

Seznam použitých zkratk a symbolů

| | | |
|-------------------|---|-------|
| LA | kyselina mléčná | |
| PLA | kyselina polymléčná | |
| PLLA | kyselina poly-L-laktidová | |
| PDLA | kyselina poly-D-laktidová | |
| PDLLA | kyselina poly-D, L-laktidová | |
| PVA | polyvinylalkohol | |
| PVC | polyvinylchlorid | |
| PCL | polykaprolakton | |
| PHB | polyhydroxybutyrát | |
| PHBV | polyhydroxybutyrát – valerát | |
| PHV | polyhydroxyvalerát | |
| ROP | polymerizace s otevřením laktidových kruhů | |
| PS | polystyren | |
| T_g | teplota zesklnění | [°C] |
| T_m | teplota tání | [°C] |
| PE | polyethylen | |
| PP | polypropylen | |
| DEHP | di-(2-ethylexyl) ftalát | |
| DBP | di-butyl ftalát | |
| DMP | di-methyl ftalát | |
| BBP | benzylbutyl ftalát | |
| DINP | di-isonyl ftalát | |
| TEC | tri-ethyl citrát | |
| TBC | tri-butyl citrát | |
| ATEC | acetyl-tri-ethyl citrát | |
| ATBC | acetyl-tri-butyl citrát | |
| DOA | dioctyl adipát | |
| PEG | poly-ethylen glykol | |
| DSC | diferenční snímací analýza | |
| ΔH_m | změna měrné entalpie tání | [J/g] |
| ΔH_{pc} | změna měrné entalpie rekrystalizace před roztavením | [J/g] |
| ΔH_{sc} | změna měrné entalpie sekundární krystalizace | [J/g] |
| ΔH_{m100} | změna měrné entalpie tání ideální krystalické PLLA | [J/g] |

| | | |
|-------|-----------------------------|-----|
| X_c | celkový stupeň krystalinity | [%] |
| X | podíl přísad ve vzorku | [-] |

1 Úvod

Polymerní materiály v současnosti patří mezi nejvíce používané materiály, které se rozšířily do téměř všech oblastí. Pro svou nízkou cenu a vysokou výrobní efektivitu jsou nejvíce využívány komerční plasty PVC (polyvinyl chlorid), PP (polypropylen), PS (polystyren) či PE (polyethylen). S rostoucím použitím těchto z fosilních zdrojů vyrobených polymerů zejména v obalovém průmyslu, nastal obrovský problém se znečištěním planety. K plné degradaci totiž vyžadují komerční plasty stovky let. S cílem reagovat na ekologickou situaci se výzkum polymerních materiálů v posledních letech věnuje zejména použití alternativních, obnovitelných a rozložitelných materiálů. Těmito vlastnostmi se vyznačují tzv. biopolymery, tedy polymery organického charakteru, které jsou produkovány chemickými reakcemi z rostlin, živočichů a mikroorganismů. Hlavní výhodou biopolymerů je biodegradabilita pomocí mikroorganismů. Jejich rozšíření však brání především vyšší cena oproti konvenčním plastům. Mezi relativně cenově dostupné biopolymery současnosti patří zejména PLA (polyactid acid). Tento materiál je však limitován některými ze svých vlastností. K rozšíření tohoto biopolymeru je tedy nutné překonat jeho křehkost, nízkou tepelnou odolnost a rázovou houževnatost.

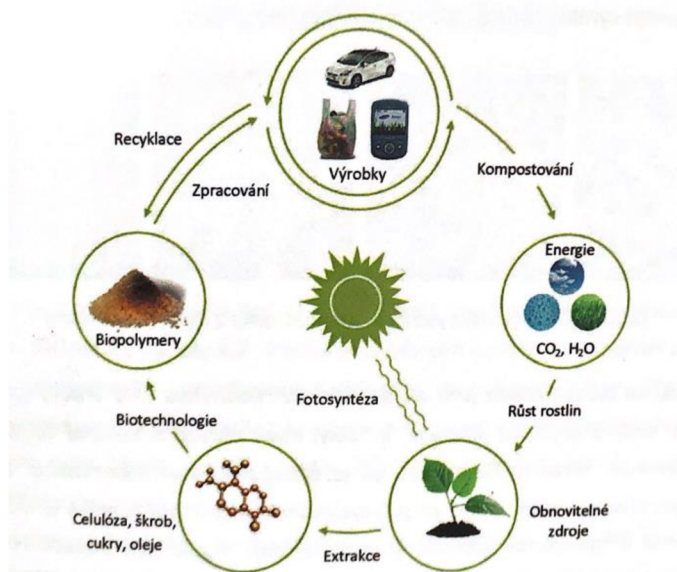
Tato bakalářská práce se zabývá studiem biopolymerního materiálu PLA, a jednou z možností vylepšení jeho limitních vlastností pomocí modifikace změkčovadly. Tímto způsobem modifikace se očekává snížení intramolekulárních sil, zvýšení pohyblivosti řetězců, a tím zapříčiněné možné zvýšení deformačních sil za současného snížení pevnostních charakteristik PLA. Cílem práce je zjistit vliv změkčovadel na mechanické vlastnosti fólií, vyrobených z PLA, v závislosti na použitém změkčovadle a jeho hmotnostním podílu. Pro zachování biokompatibility PLA jsou v experimentu používána změkčovadla na přírodní bázi, vhodná pro styk s potravinami v obalovém průmyslu. PLA fólie jsou v práci vystaveny tahové zkoušce ke zjištění změny meze pevnosti, modulu pružnosti a poměrného prodloužení oproti referenčnímu PLA. Pro odůvodnění těchto změn byly fólie také vystaveny diferenční snímací analýze ke zjištění změn teploty zesklenní a stupně krystalinity.

2 Teoretická část

Teoretická část práce nejprve pojednává o obecné problematice biopolymerních materiálů. V další části je podrobně rozebrán jeden z nejpoužívanějších biopolymerních materiálů - kyselina polymléčná neboli PLA. Jsou zde představeny způsoby výroby, charakteristické vlastnosti i případné modifikace, jež napomáhají odstraňování aplikačních limitů tohoto materiálu.

2.1 Biopolymery

Biopolymery jsou makromolekulární látky organického charakteru produkované biochemickými reakcemi u rostlin, živočichů a mikroorganismů. Jejich hlavní devízou je výroba z obnovitelných zdrojů a skutečnost, že většina z nich je biologicky rozložitelná. Jejich životní cyklus, viz. obr. 1, tedy nezatěžuje životní prostředí tak, jak tomu je u běžných konvenčních materiálů vyrobených z neobnovitelných zdrojů. Z hlediska chemického složení, je zásadní rozdíl mezi polymery a biopolymery ve stavbě polymerního řetězce, kde biopolymery mají ve své struktuře vždy obsažen kyslík nebo dusík [1]. Právě tento rozdíl umožňuje biologický rozklad. Dle původu lze biopolymery rozdělit do dvou skupin na *přírodní* a *syntetické* [1, 2].



Obr. 1 Model životního cyklu biopolymeru produkovaného rostlinami [4]

2.1.1 Biopolymery přírodního původu

Biopolymery přírodního původu jsou produkované živými organismy. Tyto biopolymery lze rozdělit do tří základních skupin na polysacharidy, proteiny a polyestery.

Polysacharidy

Jedná se o velice obsáhlou skupinu biopolymerů, které se nacházejí v přírodě. Do této skupiny náleží celulóza, hemicelulóza, škrob a další. Jsou vytvořené dlouhými monosacharidovými řetězci, které jsou spojené glykosidickou vazbou. Tvoří téměř 75 % veškeré rostlinné organické hmoty na Zemi [1].

Celulóza je nejjednodušším stavebním prvkem strukturních vláken, které vyztužují a zajišťují pevnost a celistvost buněčných stěn rostlin. Celulóza se rozkládá při teplotách vyšších než 180 °C, čímž je omezena její zpracovatelnost. V přírodě se nachází jako sloučenina s dalšími látkami, jako je hemicelulóza, lignin a pektin [2][5].

Hemicelulóza je polysacharid vyskytující se ve sloučeninách s celulózou. Narozdíl od ní se ve stavebním řetězci hemicelulózy nachází monosacharidy a glukóza. Liší se také stupněm polymerizace, který je výrazně nižší. V rostlinných buňkách zastává funkci pojiva [3][5].

Škrob je druhým nejrozšířenějším biopolymerem. Vyskytuje se ve velkém množství rostlin, jako například kukuřice, brambory, obilí, rýže, kde se procesem asimilace (proces přeměny výchozích látek na látky jiné) ukládá ve formě škrobových zrn v buňkách zásobních orgánů. Slouží jako energetická základna pro jejich růst. Z rostlin je získáván mechanicky, kdy je plodina rozdrčena a škrobová zrna se separují pomocí tzv. vypírání. Škrob se vyznačuje nízkou pevností a odolností vůči vodě, proto je mísen s jinými syntetickými polymery (např. PVA, PCL) [1, 2] [5].

Proteiny

Jedná se o základní stavební jednotku živých organismů, které jsou tvořeny kombinacemi všech dvaceti známých aminokyselin spojených peptidickou vazbou. V organismech plní různé funkce, ke kterým jsou konstruovány – stavební funkce (kolagen, elastin, keratin), transportní a skladovací (hemoglobin, transferin), zajišťující pohyb (myosin, aktin) a další. Rozdělují se na *živočišné* (kasein, keratin, kolagen a želatina) a *rostlinné* (z brambor a sóji) [3].

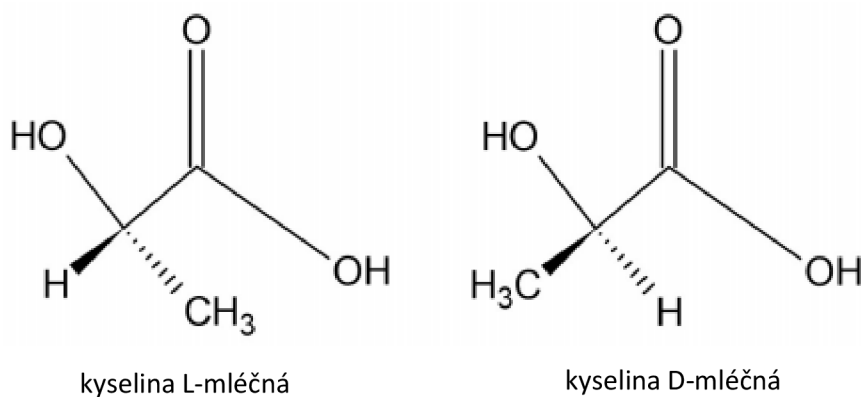
Polyestery

Jsou látky produkované při nadbytku uhlíku mikroorganismy, které si díky polyesterům vytvářejí zásobní látky. Velkou skupinu polyesterů tvoří polyhydroxyalkanoáty (PHA), pod které spadá polyhydroxybutyrát (PHB) a polyhydroxyvalerát (PHV). Mohou se vyskytovat i ve formě jejich kopolymeru – polyhydroxybutyrát-valerát (PHBV). Z těchto polyesterů je velice zajímavý polyhydroxybutyrát díky jeho vlastnostem, které se podobají vlastnostem polypropylenu, ale se schopností biodegradace. Tento polyester je tuhý, odolný vůči oxidaci, nerozpustný ve vodě a

relativně odolný vůči hydrolyze – tím se také liší i od ostatních biopolymerů. Aplikaci nachází polyestery především v medicíně [3].

2.1.2 Syntetické biopolymery

Syntetické biopolymery jsou syntetizovány z biomolekul (monomerů), které se nachází v přírodě, ale nevykazují parametry makromolekulárních látek. Nejběžnějšími příklady jsou triglyceroly a kyselina mléčná (laktidová), vyrobená fermentací cukrů, z níž je následně polymerací vyráběna kyselina polymléčná [4]. Kyselina mléčná (LA – lactic acid) je nejvíce rozšířenou α -hydroxykarboxylovou kyselinou v přírodě. Jedná se o bílou krystalickou látku, která je rozpustná ve vodě nebo ethanolu [4, 5]. Obsahuje asymetrický uhlík, který se může vyskytovat ve dvou formách, a to jako L–a D- laktid, viz obr. 2 [4, 5]. Kyselina mléčná je převážně vyráběna dvěma způsoby, a to fermentací nebo chemickou syntézou.

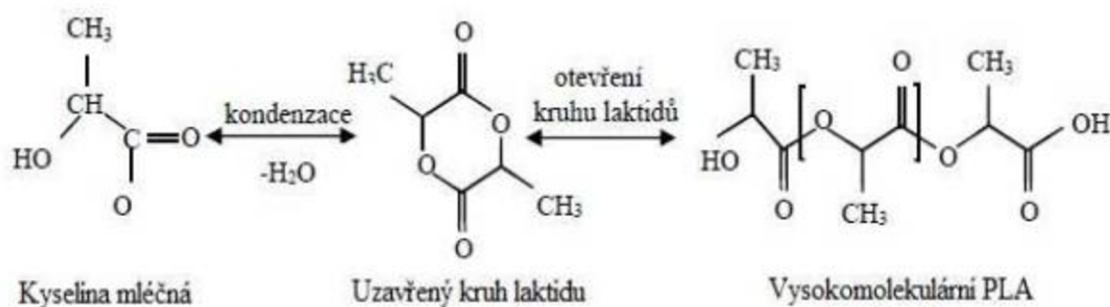


Obr. 2 Optické izomery kyseliny mléčné [5]

Kyselina polymléčná patří do skupiny termoplastických alifatických polyesterů. Tento materiál byl objeven švédským chemikem Theophile – Jules Pelouzem. Původní využití bylo omezené především kvůli nízké molekulové hmotnosti a vysoké ceně. Zlom nastal v roce 1995, kdy byl pomocí přímé polykondenzace vyroben první vysokomolekulární PLA. V roce 2000 přišla velkoobjemová výroba PLA, která zajistila snížení ceny, díky čemuž je v dnešní době cenou srovnatelné ke konvenčním polymerům [6, 7].

2.1.3 Výroba PLA

PLA je vyráběno pomocí syntézy dvěma různými způsoby. První z nich se nazývá *standardní polykondenzace*, při které vzniká vedlejší produkt – voda. Právě díky obsahu vody je takto vyrobené PLA charakteristické nízkou molekulární hmotností, což má za následek nízké mechanické vlastnosti. Proto byly vyvinuty další polykondenzační metody výroby PLA. Těmito metodami jsou azeotropická dehydratační polykondenzace a polykondenzace v tavenině s následnou polykondenzací v tuhém stavu. Výsledné PLA však stále nedosahovalo požadovaných vlastností. Dalším způsobem výroby, který tyto vlastnosti zlepšil, je *polymerace s otevřením kruhu laktidů* (Ring Opening Polymerization – ROP) viz obr. 3. Tento proces spočívá v polymeraci kyseliny mléčné, do které je přidáno rozpouštědlo, čímž se vytvoří uzavřený kruh laktidu, který se následnou polymerací otevírá. Metodou ROP je vyrobeno PLA s vysokou molekulovou hmotností a její výhodou je možnost upravování fyzikálních vlastností řízením stereochemického složení [5].



Obr. 3 Výroba PLA metodou ROP [5]

2.1.4 Vlastnosti PLA

Obecně se PLA vyznačuje relativně dobrou pevností a tuhostí. Jedná se však o křehký biopolymer s nízkou rázovou houževnatostí a nízkou tepelnou odolností. Další problematickou vlastností je nízká pevnost taveniny a s ní spojená omezená využitelnost pro technologii vytlačovacího vyfukování (obalový průmysl).

PLA se vyskytuje ve třech formách. V případě, kdy je obsaženo pouze 100 % L-laktidu, se tento produkt nazývá **PLLA**. Naopak obsahuje-li 100 % D-laktidu, nazývá se **PDLA**. Nicméně v běžné praxi není možné vyrobit 100% čisté materiály, proto se v PLA vždy nachází určitý poměr D- a L-laktidu. Další možnou formou je směs obou laktidů v poměru přibližně 1:1. V takovém případě se materiál nazývá **PDLLA**. Tato forma se vyskytuje pouze v amorfni podobě a nevykazuje žádnou uspořádanost. Polymery PLLA a PDLA jsou semikrystalické, jež se liší svou krystalinitou v závislosti na zastoupení jednotlivých laktidů. Pro lepší mechanické vlastnosti se nejvíce používá PLLA s 95–99 % L-laktidu. S vyšším množstvím L-laktidu se zvyšuje stupeň krystalinity. Materiál vyznačující se vyšším stupněm krystalinity má vyšší teplotu tání a teplotu skelného přechodu [8].

Mechanické vlastnosti PLA jsou odrazem jeho molekulové hmotnosti, stupně krystalinity, koncentrace a takticity L- a D-laktidu. Například modul pružnosti se zvýší dvakrát, pokud je molekulová hmotnost zvýšena z 50kDa (kilodalton) na 100kDa [9]. Pevnost v tahu se zvýšením molekulové hmotnosti z 50kDa na 200kDa zvýší z 15.5MPa na 150MPa [9]. Krystalinita, jež výrazně ovlivňuje mechanické vlastnosti PLA, závisí na schopnosti makromolekul dosáhnout určité míry uspořádanosti. S rostoucím stupněm krystalinity klesá mez pevnosti, modul pružnosti, a naopak se zvyšuje houževnatost materiálu. Rovněž takticitu (uspořádání) L a D-laktidu ovlivňuje výsledné mechanické vlastnosti PLA. Opačná koformace L a D – laktidu způsobuje oddálení makromolekulárních řetězců, což způsobí snížení mezimolekulárních sil, a zvýšení jejich pohyblivosti. Právě pohyblivostí makromolekulárního řetězce je významně ovlivněn výsledný stupeň krystalinity. PLA má v porovnání s ostatními konvenčními polymery do jisté míry vlastnosti podobné PS [10]. Porovnání mechanických vlastností PLA, PS a PET je představeno v tab. 1.

Tab. 1 Porovnání mechanických vlastností PLA, PS a PET [11]

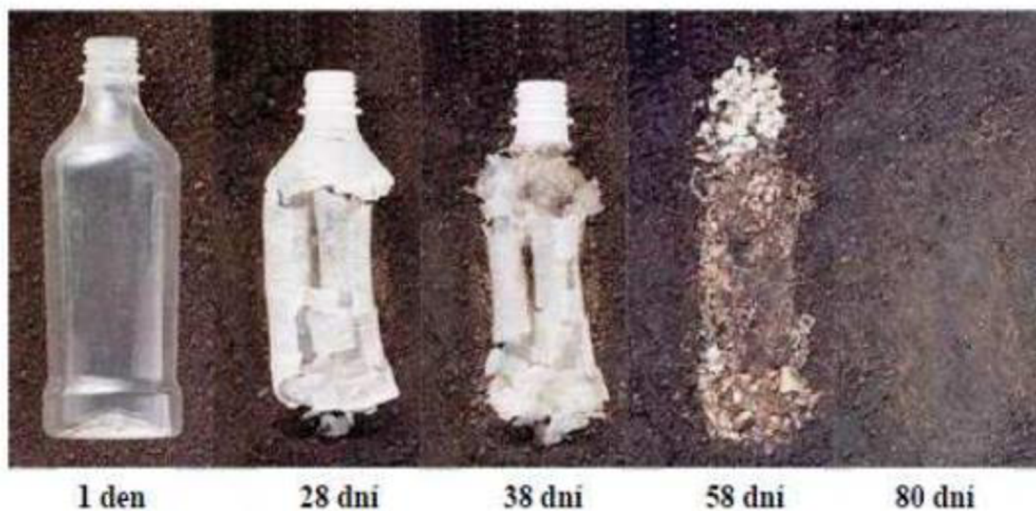
| Materiál | Modul pružnosti v tahu [MPa] | Mez pevnosti v tahu [MPa] | Poměrné prodloužení při přetržení [%] |
|-----------------|---|--------------------------------------|--|
| PLA | 3500 - 3800 | 50 - 60 | 4 - 7 |
| PS | 3200 | 45 - 65 | 3 |
| PET | 2800 - 4100 | 47 - 57 | 300 |

Tepelné vlastnosti PLA jsou stejně jako mechanické vlastnosti závislé na takticitě, stupni krystalinity a molekulové hmotnosti. Vyšší molekulová hmotnost zapříčiňuje zvýšení T_g , stejně tak T_m . Vliv krystalinity na tepelné vlastnosti lze vidět v tab. 2, kde je opět výsledná krystalinita ovlivňována poměrem PLLA a PDLA. S rostoucím podílem PDLA klesá jak T_g , tak i T_m [12] [8] [13].

Tab. 2 Porovnání termických vlastností na základně poměru PLLA/PDLA [10]

| Poměr PLLA/PDLA | T_g [°C] | T_m [°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 |

Mezi největší přednosti kyseliny polymléčné patří biodegradace a výroba z obnovitelných zdrojů, což je hlavní výhodou oproti konvenčním syntetickým polymerům (PE, PP, PS). Teplota pro biodegradaci je ideální kolem 60 °C a vlhkost nad 90 %. S těmito splněnými podmínkami proces biodegradace trvá 10 až 12 týdnů [14]. Na délku degradace má vliv také krystalinita. PLA s větším stupněm krystalinity degraduje delší dobu [14]. Degradace PLA je znázorněna na obr. 4.



Obr. 4 Biodegradace PLA za optimální teploty a vlhkosti [14]

2.1.5 Použití PLA

V posledních letech se aplikace PLA rozšířila téměř do všech oblastí průmyslu. Hlavními odvětvími jsou potravinářský, kosmetický, automobilový, balicí a textilní průmysl [15].

Balicí průmysl

V balicím průmyslu jsou vyráběny jednorázové výrobky, což má za následek značné zatížení životního prostředí naší planety. Proto je použití biologicky rozložitelných obalů enormně důležitým tématem. V současné době jsou v tomto odvětví hlavními zástupci polymery na bázi škrobu a právě PLA, které má pro běžné jednorázové obaly vyhovující vlastnosti. Těmito vlastnostmi jsou požadovaná průhlednost, dostatečná tepelná odolnost, odolnost vůči vodě, olejům a tukům [15]. Naopak pro výrobu lahví není vhodným materiálem, jelikož má velkou plynovou propustnost. Nejčastějšími výrobky z PLA v balicím průmyslu jsou nákupní tašky, balicí fólie, pytle na odpadky, dětské pleny, nebo také jednorázové nádobí a příbory [15] viz. obr. 5.



Obr. 5 Obal na chipsy od firmy NatureFlex [16]

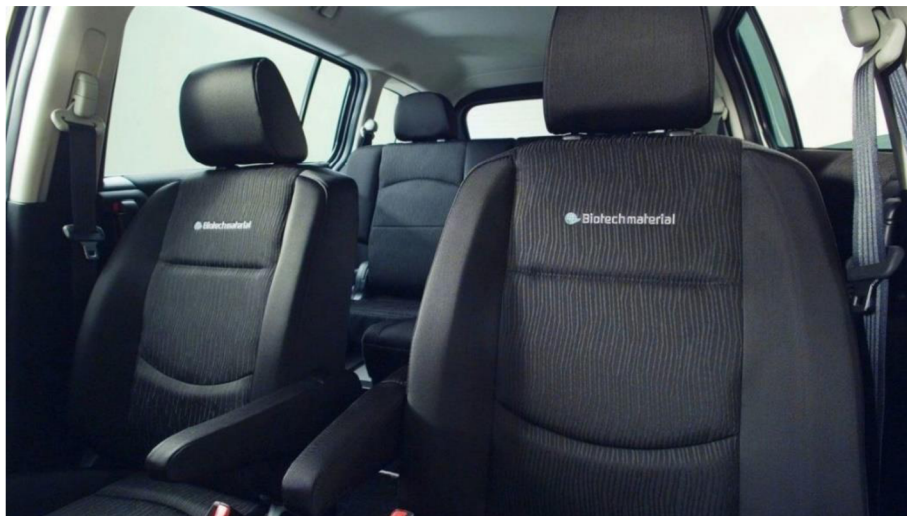
Kosmetický průmysl

S rostoucím zájmem o biopolymery se začalo PLA uplatňovat také v kosmetickém průmyslu, který klade velmi vysoké nároky na obaly produktů. V dnešní době je většina firem ve fázi vývoje a testování použití biopolymerů pro jejich obaly. Někteří z výrobců kosmetiky již používají obaly výhradně z PLA, například firma Sidaplax [15].

Automobilový průmysl

Již ve 40. letech 20. století využil Henry Ford biopolymery ve svých prototypch. Jednalo se o použití konopného vlákna s pryskyřicí na karoserii vozu. V dnešní době je možné spatřit produkty z PLA například ve vozech Mazda (viz. obr. 6), konkrétně v modelu Premacy Hydrogen RE Hybrid,

kde jsou vyrobeny sedačky s přidaným materiálem PLA [15]. Využití biopolymerů v automobilovém průmyslu je však stále velmi malé, především kvůli omezeným vlastnostem a životnosti dílů.



Obr. 6 Sedačky firmy Biotechmaterial uvnitř vozu Mazda Premacy Hydrogen RE Hybrid [17]

Zemědělství

V zemědělství našlo PLA využití ve formě mulčovacího textilu (viz. obr. 7) a květináčů. Těší se velké oblibě, jelikož je hojně využíváno biodegradace tohoto materiálu. Je možné ho zanechat v půdě, ve které díky biodegradabilitě nezanechává zbytky po rozložení [15]. Dalším použitím nabývá v podobě pásek nebo klipů na přichycování rychle rostoucích rostlin [15].



Obr. 7 Mulčovací fólie používaná v zemědělství [18]

2.1.6 Modifikace PLA

V dnešní době je vývoj zpracování PLA soustředěn na další vylepšování limitních vlastností PLA pomocí **kopolymerace** či **míchání s různými přísadami a polymery**. Neustálým posouváním limitních vlastností je aplikace PLA rozšířena o další oblasti, do kterých by, například díky své křehkosti, nízké teplotní odolnosti nebo nízké pevnosti taveniny, rozšířena být nemohla.

Přísady využívající se k modifikaci PLA jsou standardní přísady stejné jako u běžných polymerů. Jedná se o barviva, retardéry hoření, nukleační činidla, maziva, antistatika, plniva, nadouvadla a změkčovadla. Na úroveň mechanických vlastností mají pravděpodobně největší vliv vláknitá plniva, jako například skleněná vlákna, uhlíková vlákna nebo aramidová vlákna. Nicméně i použití nukleačních činidel či změkčovadel může díky pohyblivosti makromolekulárních řetězců, respektive zvýšení počtu krystalografických zárodků, významně ovlivnit výsledné mechanické vlastnosti [19]. Při použití změkčovadel jako přísady dochází ke zvýšení tekutosti taveniny, zvýšení pohyblivosti makromolekulárních řetězců, zlepšení rázové houževnatosti a deformačních schopností materiálu. Naopak dochází ke snížení například meze pevnosti a modulu pružnosti [19][10].

Další možností přísad pro modifikaci PLA je jejich smíchání s jinými polymery, vytvoření tzv. polymerních směsí. Smícháním dvou či více polymerů se často získávají směsi s vynikajícími mechanickými vlastnostmi. Jako příklad může být uvedena směs křehkého polymeru s kaučukem, který v nově vzniklé směsi zvyšuje houževnatost a odstraňuje limity základního materiálu. Mícháním polymerů se také může snížit výsledná cena při zachování téměř identických vlastností. Velká většina polymerů je spolu velmi málo nebo úplně nemísitelná. Tento problém zapříčiňuje vysoká úroveň Gibbsovi energie, která se snižuje pomocí tzv. kompatibilizátorů. Kompatibilizátor tedy pomáhá zlepšit vzájemnou mísitelnost polymerů [10] [20]. Mezi nejčastější polymerní směsi PLA patří syntetické polymery, jako například polyolefiny, vinylové polymery nebo elastomery. Využití těchto syntetických polymerů má za následek zhoršení biodegradability výsledné polymerní směsi. Pro biologicky rozložitelné směsi se dají použít přírodní polymery, jako například polyanhydridy nebo alifatické polyestery [5] [21].

2.2 Změkčovadla

Změkčovadla jsou nízkomolekulární kapaliny přidávané do polymerů především za účelem zvýšení houževnatosti. Naopak některé z mechanických vlastností, jako například mez pevnosti, klesají. Jejich úkolem je oddálení polymerních řetězců. Změkčovadlo se vmísí do vzniklé mezery, a tím následně zvýší volný objem. To má za následek zmenšení intenzity intramolekulárních sil mezi řetězci polymeru, což zapříčiní zvýšenou pohyblivost segmentů. Tím se sníží také teplota skelného přechodu [22, 23]. Pro změkčovadla musí platit především dobrá mísitelnost s polymerem a dalšími aditivami. Měla by disponovat dalšími vlastnostmi jako je vysoký účinek v širokém intervalu teplot a mírná těkavost, nebo také fyziologickou nezávadností a odolností vůči migraci. Změkčovadla mohou nabývat také funkce lubrikantu nebo antistatického činidla [24].

V dnešní době jsou nejvíce používanou skupinou změkčovadel tzv. ftaláty, což je označení pro estery kyseliny ftalové. K nejznámějším patří di-(2-ethylexyl) ftalát (DEHP), di-butyl ftalát (DBP), di-methyl ftalát (DMP), benzylbutyl ftalát (BBP) a di-isonyl ftalát (DINP). Tito zástupci změkčovadel na bázi kyseliny ftalové jsou obsahem téměř všech předmětů denní potřeby vyrobených zejména z plastů [25]. Bohužel v některých případech aplikace těchto změkčovadel byla zjištěna zdravotní závadnost (toxická) [24]. Z tohoto důvodu je v současné době zaměřen výzkum a vývoj na výrobu změkčovadel na přírodní bázi.

Jako změkčovadla se mohou používat jak polymery, tak i monomery. Mezi hlavní výhody použití polymerních změkčovadel, tedy změkčovadel o vyšších molekulových hmotnostech, patří nízká migrace, velký rozptyl viskozity produktů, stálost nebo také odolnost proti povětrnostním vlivům [26]. Monomerní změkčovadla se vyznačují výbornými plastifikačními účinky, nebo také silnou tepelnou a hydrolytickou stabilitou [26].

Příklady zdravotně nezávadných změkčovadel jsou:

- Adipáty
- Polyoly – glycerol, propylenglykol, polyethylen glykol
- Citráty – estery kyseliny citronové

V potravinářském průmyslu jsou estery citrátů běžně používané jako změkčovadla. Zejména TEC (tri-ethyl citrát), TBC (tri-butyl citrát), ATEC (acetyl-tri-ethyl citrát) nebo ATBC (acetyl-tri-butyl citrát). Tyto estery se využívají především pro výrobu fólií, které jsou v kontaktu s potravinami. Vliv těchto změkčovadel na mechanické vlastnosti PLA zkoumal L.V. Labrecque [27], v jehož práci bylo zjištěno snížení T_g a zlepšení poměrného prodloužení, na které mělo největší vliv použití ATBC [27]. Naopak se při použití esterů citrátů objevilo snížení meze kluzu až o 76 % ve srovnání s čistým PLA. Nicméně je nutné podotknout, že při aplikaci těchto změkčovadel byl při zpracování,

kvůli jejich nízkému bodu varu, pozorován jejich odpar [27]. Porovnání výsledků tohoto zkoumání je představeno v tab. 3.

Tab. 3 Změny mechanických vlastností při použití esterů citrátů jako změkčovadel [27]

| Změkčovadlo | Molekulová hmotnost [g / mol] | Koncentrace změkčovadla [hmot. %] | Mez pevnosti v tahu [MPa] | Modul pružnosti v tahu [MPa] | Prodloužení v tahu při přetržení [%] |
|------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|---------------------------|------------------------------|--------------------------------------|
| Vzorek zkoumaného PLA | 137 | - | 51,7 | - | 7 |
| TEC | 276 | 10 20 | 28,1 12,6 | - - | 21,3 382 |
| TBC | 360 | 10 20 | 22,4 7,1 | - - | 6,2 350 |
| A TEC | 318 | 10 20 | 34,5 9,6 | - - | 10 320 |
| ATBC | 402 | 10 20 | 17,7 9,2 | - - | 2,3 420 |

K běžně používaným změkčovadlům patří také PEG (poly-ethylen glykol). Jedná se o netoxické, ve vodě rozpustné změkčovadlo [27]. Má široký rozsah molekulových hmotností (200-20 000 g / mol). Mísitelnost s PLA závisí právě na molekulové hmotnosti a hmotnostním podílu PEG. Nižší molekulová hmotnost vykazuje lepší mísitelnost a vede k účinnějšímu snížení T_g . To má za následek zvýšení tažnosti nebo odolnosti PLA proti nárazu i za nízkých koncentrací [27]. Skupina kolem Baiarda [27] zkoumala vliv molekulové hmotnosti PEG (v rozsahu od 400 do 10000 g / mol) a jeho koncentrace (od 15 do 30 hmot. %) v PLA na tepelné a mechanické vlastnosti [27]. Z výsledků vyplývá, že při použití PEG o molekulové hmotnosti 10000 g /mol bylo nutné použít 20 hmot. % k dosažení 130 % prodloužení. Naopak při použití PEG400 bylo k této hranici prodloužení potřeba pouze použití 15 hmot. %. Avšak při použití byla zjištěna zhoršená mísitelnost při navýšení koncentrace změkčovadla. Rozdíly při použití PEG o různých molekulových hmotnostech a koncentracích je přehledně představeny v tab. 4.

Tab. 4 Změny mechanických vlastností při použití PEG změkčovadel [27]

| Změkčovadlo | Molekulová hmotnost [g / mol] | Koncentrace změkčovadla [hmot. %] | Mez pevnosti v tahu [MPa] | Modul pružnosti v tahu [MPa] | Prodloužení v tahu při přetržení [%] |
|------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|---------------------------|------------------------------|--------------------------------------|
| Vzorek zkoumaného PLA | 137 | - | 51,7 | - | 7 |
| PEG400 | 400 | 10 | - | 1488 ± 39 | 26 ± 5 |
| | | 20 | - | 976 ± 31 | 160 ± 12 |
| PEG10000 | 10000 | 10 | 48,5 | 2800 | 2,8 |
| | | 20 | 22,1 | 700 | 130 |

Vliv adipátů jako změkčovadel zkoumala skupina kolem Martino [27]. Pro výzkum byla vybrána tři komerčně používaná změkčovadla na bázi adipátů, konkrétně se jednalo o změkčovadla DOA (dioctyl adipát), a dva polymerní adipáty Glyplast®206/2 a Glyplast®206/7. Tato dvě polymerní změkčovadla jsou stejného chemického původu, liší se pouze svou molekulovou hmotností. Při použití 10 hmot. % těchto adipátů byl zjištěn nejvyšší nárůst prodloužení při aplikaci DOA změkčovadla (o 259 %). Při tomto hmotnostním podílu použitá polymerní změkčovadla na bázi adipátů (Glyplast®206/2 a Glyplast®206/7) vykazovala zvýšení pouze o 5 %, respektive 7 %. Při navýšení koncentrace změkčovadla na 20 hmot. % bylo evidováno značné zvýšení poměrného prodloužení u polymerních adipátů (větší než 480 %) oproti DOA (295 %). Při zvýšené koncentraci byla evidována zhoršená homogenita při aplikaci změkčovadla DOA, zatímco u polymerních změkčovadel nastalo zlepšení plastifikačního efektu, obzvláště u změkčovadla s vyšší molekulovou hmotností (Glyplast®206/7) [27]. Výsledky výzkumu skupiny kolem Martina [27] jsou uvedeny v tab. 5.

Tab. 5 Změny mechanických vlastností při použití adipátů jako změkčovadel [27]

| Změkčovadlo | Molekulová hmotnost [g / mol] | Koncentrace změkčovadla [hmot. %] | Mez pevnosti v tahu [MPa] | Modul pružnosti v tahu [MPa] | Prodloužení v tahu při přetržení [%] |
|------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|---------------------------|------------------------------|--------------------------------------|
| Vzorek zkoumaného PLA | 137 | - | 51,7 | - | 7 |
| DOA | 370,6 | 10 | 40,8 ± 2 | 1600 ± 90 | 259 ± 64 |
| | | 20 | 40,1 ± 1 | 1400 ± 120 | 295 ± 89 |
| Glyplast®206/2 | 1532 | 10 | 34 ± 2 | 1600 ± 100 | 5 ± 1 |
| | | 20 | 25 ± 4 | 200 ± 100 | 485 ± 65 |
| Glyplast®206/7 | 2565 | 10 | 36 ± 2 | 1700 ± 200 | 7 ± 5 |
| | | 20 | 28 ± 2 | 500 ± 100 | 491 ± 34 |

3 Experimentální část

Experimentální část bakalářské práce zkoumá vliv typu a koncentrace změkčovadel na mechanické vlastnosti PLA. Jednotlivé materiálové kombinace byly kompaundovány na mikro kompaundéru Xplore MC 15 HT a následně z nich vyrobeny fólie pomocí zařízení Xplore CFL 50. Z fólií byly odebrány standardizované vzorky dle normy ISO 527-3 [28], které byly následně vystaveny tahové zkoušce a DSC analýze.

3.1 Charakteristika použitého PLA

Pro zkoumání vlivu změkčovadel na mechanické vlastnosti PLA byl použit biopolymer PLA LUMINY® L130. Oproti standardnímu PLA je PLA LUMINY® L130 charakteristické vyššími teplotami tání a vyšší rychlostí krystalizace. Materiál je vhodný jak pro technologii vstřikování, tak pro technologii vytlačování [29]. PLA LUMINY® L130 se vyznačuje vysokou stereochemickou čistotou $\geq 99\%$ L-laktidu. Charakteristické mechanické a fyzikální vlastnosti tohoto materiálu jsou představeny v tab. 6.

Tab. 6 Mechanické a fyzikální vlastnosti PLA L130 [29]

| Vlastnosti | PLA L130 | Testovací norma |
|--------------------------------------|----------|-----------------|
| Hustota [g/cm ³] | 1,24 | ISO 1183 |
| Index toku taveniny [g / 10 min] | 23 | ISO 1133-A |
| Teplota skelného přechodu [°C] | 60 | DSC |
| Teplota tání [°C] | 175 | DSC |
| Mez pevnosti v tahu [MPa] | 50 | ISO 527-1 |
| Modul pružnosti v tahu [MPa] | 3500 | ISO 527-1 |
| Prodloužení v tahu při přetržení [%] | ≤ 5 | ISO 527-1 |

3.2 Charakteristika použitých změkčovadel

Změkčovadla využitá v experimentální části jsou výhradně přírodního složení. Jsou vyrobená z obnovitelných zdrojů, zdravotně nezávadná a splňují legislativní požadavky pro obalový průmysl. Pro experimentální měření byla vybrána změkčovadla ATBC, PEG400, MC2178 a MC2192, která jsou různá svými molekulovými hmotnostmi a chemickým složením. Smluvně bylo domluveno použití 10 a 15 hmot. % změkčovadel. Vyšší koncentrace než 15 hmot. % se běžně v praxi používá velmi málo, jelikož by vyšší koncentrace mohla zapříčinit problémy s mísitelností, a tím snížit účinek změkčovadla. Nižší koncentrace než 10 hmot. % vykazuje malý efekt na změnu vlastností [27].

ATBC, obchodním názvem CITROFLEX A4, je změkčovadlo získávané z kyseliny citrónové, která se vyrábí především fermentací kukuřice. ATBC, známé také jako acetyl-tributylcitrát, je v současné době využíván především v dětských hračkách, a jak již bylo uvedeno, je vhodný pro styk s potravinami, proto i v obalovém průmyslu se jeho použití jako změkčovadla rozšiřuje. Poskytuje mnohé výhody oproti běžně používaným změkčovadlům, jako například di-butylyftalátu. Vyznačuje se například menší těkavostí, lepší odolností vůči žloutnutí a lepší přilnavostí ke kovům [30]. Jedná se o změkčovadlo s velmi nízkou viskozitou (stanoveno při pokojové teplotě) a relativně nízkou molekulovou hmotností, viz. tab. 7.

PEG400 je vyráběn firmou Sigma Aldrich, je také zdravotně nezávadný. V současnosti nachází uplatnění v potravinářském, obalovém, kosmetickém průmyslu a v lékařských aplikacích. Kromě aplikace změkčovadel do polymerů je také přidáván jako přísada do pleťových vod, krémů, mýdel a zubních past. Je základem mnoha projímadel a přípravků na výplach střev. Je uplatňován jako mazivo při výrobě pneumatik nebo jako změkčovadlo pro syntetickou kůži. PEG400 se vyznačuje obdobnou molekulovou hmotností a pouze nepatrně vyšší viskozitou než výše uvedené ATBC [31].

MC2178 a MC2192 jsou nová změkčovadla na trhu, která jsou vyráběná firmou Emery Oleochemicals z dikarboxylové kyseliny. Při vývoji těchto změkčovadel se dbalo na výrobu ze 100% obnovitelných zdrojů a jejich zdravotní nezávadnost pro styk s potravinami. Jejich hlavní potenciální uplatnění bude nacházeno v produktech s krátkou životností, tedy v potravinářském a obalovém průmyslu. Změkčovadla se vzájemně liší pouze molekulovou hmotností a viskozitou. Pro experiment byla vybrána z důvodu stejného chemického složení, a tedy posouzení vlivu molekulové hmotnosti a viskozity na mechanické vlastnosti PLA [32] [33]. Porovnání molekulové hmotnosti, viskozity a hustoty zvolených změkčovadel je uvedeno v tab. 7.

Tab. 7 Vlastnosti jednotlivých změkčovadel [33] [32] [30] [31]

| Změkčovadlo | Molekulová hmotnost [g / mol] | Hustota (při 25 °C) [g / cm ³] (norma) | Viskozita η (při 25 °C) [cp] (norma) |
|-------------|-------------------------------|--|---|
| PEG400 | 380-420 | 1,128 (-) | 90 (-) |
| ATBC | 402 | 1,048 (-) | 25-55 (-) |
| MC2178 | 1250 | 1,03 – 1,07 (DIN 51757) | 650-750 (DIN 53019) |
| MC2192 | 4236 | 1,03 – 1,07 (DIN 51757) | 4000-6000 (DIN 53019) |

3.3 Kompaundace PLA se změkčovadly

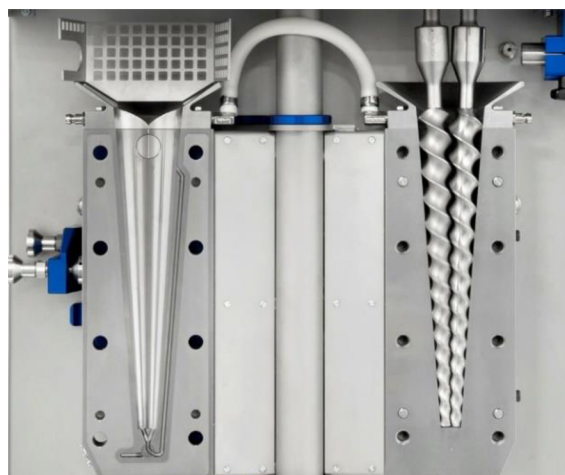
Kompaundace probíhala na stroji Xplore MC 15 HT (viz obr. 8). Tento mikro kompaundér je laboratorní zařízení umožňující kompaundovat materiál v dávkách, což umožňuje přímou kontrolu nad požadovanou koncentrací přísad. Na stroji je možnost nastavení teplot ve čtyřech zónách (viz obr. 9). Míchání materiálu uvnitř komory zajišťují dva kónické šneky (viz. obr. 10) otáčející se ve stejném smyslu otáčení, což zajišťuje efektivní převod polymeru do taveniny za současného odvedení těkavých látek vzniklých během procesu. Materiál na rozdíl od běžných vytlačovacích strojů v komoře cirkuluje. Tento fakt má pozitivní vliv na homogenitu materiálu.



Obr. 8 Mikro kompaundér Xplore MC 15 HT [34]



Obr. 9 Nastavení teplot Mikro kompaundéru Xplore MC 15 HT [33]

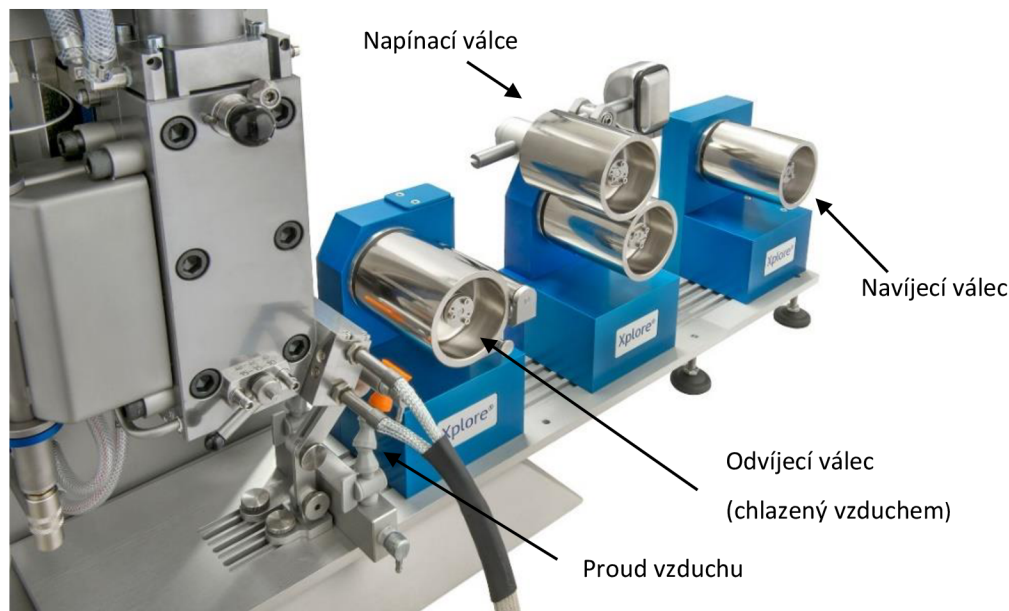


Obr. 10 Kónické šneky uvnitř komory Mikro kompaundéru Xplore MC 15 HT [33]

Před kompaundací strun byl materiál (PLA) sušen ve vakuové sušárně Binder VD53 cca 12 hodin při 70 °C. Jak již bylo zmíněno, používané laboratorní zařízení je charakteristické diskontinuálním procesem, proto byly připraveny jednotlivé koncentrace změkčovadel v dávkách o hmotnosti 15 g. Teploty v komoře byly při přípravě strun nastaveny jednotně na 195 °C u všech typů přidávaných změkčovadel. Nejprve bylo vsypáno předem určené množství PLA (granulátu). Při tomto kroku bylo nutné nastavit nízké otáčky šneků (50 ot / min) pro snadné dávkování materiálu. Poté bylo přidáno předem určené množství změkčovadla, za účelem získání PLA se zvoleným hmotnostním podílem změkčovadla (10 a 15 hmot. %). V této fázi byla rychlost otáčení šneků zvýšena na 150 ot / min, aby došlo k řádnému promíchání PLA se změkčovadlem. Homogenita taveniny byla vždy kontrolována ustálením krouťícího momentu, což nastalo cca po 3 minutách cirkulace taveniny v komoře. Následně byly vytlačené struny chlazeny ve vodní lázni. Poté byly struny rozemlety na nožovém mlýnu.

3.4 Vytlačování fólií

Výroba fólií byla prováděna pomocí mikrokompaundéru Xplore MC 15 HT s přidaným zařízením Xplore CFL 50 (viz. obr. 11) a široko štěrbinovou vytlačovací hlavou (0,4mm) určenou na vytlačování fólií.



Obr. 11 Speciální stroj určený na výrobu fólií Xplore CFL 50 [34]

Nejprve byl rozemletý materiál opět sušen ve vakuové sušárně Binder VD53 12 hodin při 70 °C pro odstranění nežádoucí vlhkosti. Takto vysušený materiál byl poté přidán do automatického zásobníku. Materiál byl průchodem přes dva kónické šneky extruderu roztaven a kontinuálně protlačován přes vytlačovací hlavu do tvaru fólie, která byla proudem vzduchu

přítlačována k odvíjecímu válci. Ke zchlazení a fixaci tvaru fólie docházelo při kontaktu s odvíjecím válcem, který je vnitřně chlazen proudem vzduchu. Teploty v komoře při tomto procesu byly s cílem vyrobit fólie bez povrchových vad (zvrásnění fólie) měněny operativně vzhledem k rozdílným tekutostem a procesním vlastnostem jednotlivých materiálových kombinací (PLA s variací změkčovadel). Otáčky válců byly nastaveny v poměru 1:1,2 s předpokladem řádného odvíjení fólie přes první chlazený válec. Přehled nastavení použitých při vytlačování fólií je uveden v tab. 8.

Tab. 8 Hodnoty nastavení zařízení pro vytlačování fólií se změkčovadly

| Materiál | Teplota v komoře [°C] | Teplota u vytlačovací hlavy [°C] | Otáčky šneku [ot/min] | Otáčky válce odvíjecího válce [ot/min] |
|-----------------|------------------------------|---|------------------------------|---|
| PEG | 190 | 205 | 100 | 100 |
| ATBC | 195 | 210 | 100 | 100 |
| MC2178 | 205 | 220 | 100 | 100 |
| MC2192 | 205 | 220 | 100 | 100 |

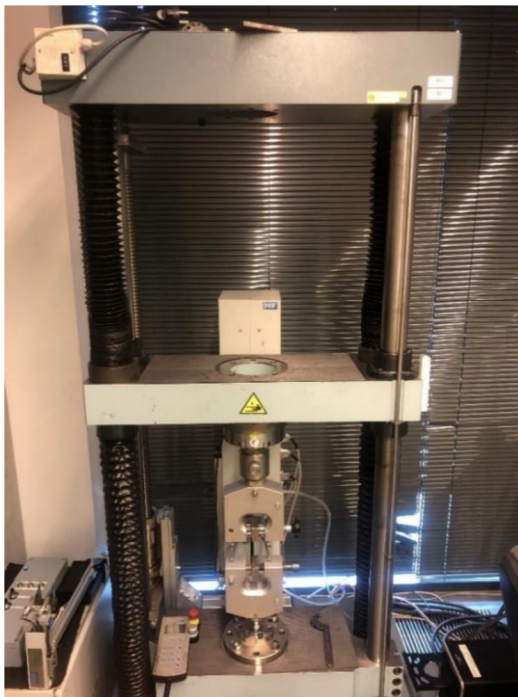
Fólie byly díky rozdílné viskozitě taveniny, zapříčiněné rozdílnými typy a koncentracemi použitých změkčovadel, vyrobeny v nepatrně odlišných rozměrech, tzn. šířce i tloušťce (viz. tab. 9). Fólie byly vyrobeny v délkách cca 20 m.

Tab. 9 Charakteristické rozměry vytlačených fólií

| Materiál | Koncentrace změkčovadla [hmot. %] | Průměrná šířka fólie [mm] | Průměrná tloušťka fólie [mm] |
|----------------------|--|----------------------------------|-------------------------------------|
| PLLA | - | 56,5 | 0,315 |
| PLLA + PEG400 | 10 | 56,6 | 0,305 |
| | 15 | 48,7 | 0,295 |
| PLLA + ATBC | 10 | 50,3 | 0,240 |
| | 15 | 47,3 | 0,230 |
| PLLA + MC2178 | 10 | 58,2 | 0,300 |
| | 15 | 54,9 | 0,240 |
| PLLA + MC2192 | 10 | 51,6 | 0,278 |
| | 15 | 50,2 | 0,270 |

3.5 Tahová zkouška

Tahová zkouška probíhá při jednoosém tahovém zatěžování při konstantní rychlosti posuvu. K jejímu provedení bylo nutné připravit vzorky podle předem určené normy ISO 527-3 [28]. Stanovení mechanických vlastností proběhlo na zařízení TiraTest 2300, viz. obr. 12.



Obr. 12 Zařízení pro tahovou zkoušku TiraTest 2300

Pro tahovou zkoušku byla použita zkušební tělesa podle normy ISO 527-3 [28]. Z vybraných částí fólie, tedy ze středových oblastí fólií, byly ručně vyřezány vzorky s šířkou 15 mm a délkou 160 mm. Celkem bylo vyřezáno 135 vzorků, 15 pro každou koncentraci použitých změkčovadel a pro čisté referenční PLA. Před provedením tahové zkoušky bylo nejprve nutné zaznamenat tloušťku a šířku vzorků, které byly naměřeny pomocí digitálního posuvného měřítka (s přesností 0,02 mm) a digitálního tloušťkoměru (s přesností 0,005 mm).

Z tahové zkoušky byly stanoveny hodnoty pevnosti v tahu, modulu pružnosti v tahu a jmenovitého poměrného prodloužení při přetrhnutí (vyhodnoceno podle normy ISO 527-3). Pro zajištění přesnosti výsledků bylo před spuštěním tahové zkoušky aplikováno předpětí 5 N, které zaručilo dostatečné napnutí fólií. Počáteční vzdálenost čelistí byla nastavena na 100 mm. Rychlost tahové zkoušky byla smluvně stanovena na 10 mm / min. Při tahové zkoušce byla zkušební tělesa upínána v čelistech a to tak, aby byla souosá s působící silou a nedošlo tak k nežádoucímu ovlivnění přesnosti měření. Před každým měřením byly vždy zadány rozměry daného vzorku. Ze zaznamenaných závislostí sil na napětí byla vypočítána výše zmíněná mez pevnosti v tahu,

modul pružnosti v tahu a poměrné prodloužení. Do výsledků byly zařazeny pouze vzorky, které praskly mimo čelisti viz obr. 13. Vzorky, které praskly v čelistech byly vyřazeny z výsledků měření. Průměrné hodnoty stanovených mechanických vlastností včetně dosahovaných směrodatných odchylek jsou uvedeny v tab. 10.



Obr. 13 Správně (mimo čelisti) přetržený vzorek po tahové zkoušce

Tab. 10 Hodnoty tahových vlastností PLA s různými změkčovadly

| Materiál | Koncentrace změkčovadla [hmot. %] | E_t [MPa] | σ_m [MPa] | ϵ_{tb} [%] |
|---------------|---|----------------|---------------------|------------------------|
| PLLA L130 | - | 3438 ± 127 | $45,6 \pm 5,9$ | $5,1 \pm 0,8$ |
| PLLA + PEG400 | 10 | 1450 ± 188 | $23,3 \pm 1,4$ | 38 ± 10 |
| | 15 | 1155 ± 88 | $20,8 \pm 1,7$ | $46,9 \pm 12,8$ |
| PLLA + ATBC | 10 | 2544 ± 125 | $36,7 \pm 1,7$ | $5,4 \pm 1,3$ |
| | 15 | 327 ± 65 | $20,1 \pm 1,2$ | 258 ± 17 |
| PLLA + MC2178 | 10 | 2462 ± 199 | $39,9 \pm 2,7$ | $4,5 \pm 0,9$ |
| | 15 | 1587 ± 159 | $30,1 \pm 3,2$ | 222 ± 31 |
| PLLA + MC2192 | 10 | 2838 ± 173 | $44,1 \pm 0,9$ | $3,6 \pm 1,4$ |
| | 15 | 2931 ± 187 | $43,4 \pm 1,6$ | $2,9 \pm 0,2$ |

3.6 DSC analýza

Pro posouzení vlivu změkčovadla na změnu mechanických vlastností PLA byla provedena rovněž DSC analýza. Tato termická analýza umožňuje mimo jiné stanovení přechodových teplot a stupně krystalinity. Jak již bylo vysvětleno v teoretické části (kapitola 2.2), změkčovadla díky oddálení makromolekulárních řetězců a zvýšení jejich pohyblivosti mají značný vliv na pokles teploty zesklnění a úroveň stupně krystalinity, jejichž hodnoty tak významně ovlivňují výsledné mechanické vlastnosti. Proto by tyto veličiny mohly pomoci v objasnění dosažených výsledků mechanických vlastností. Princip metody spočívá v porovnání potřebné energie k dosažení nulového rozdílu teplot mezi referenčním a zkoušeným materiálem při definovaném teplotním průběhu. Měření probíhalo na zařízení Mettler Toledo DSC1 (viz. obr. 14) dle normy ČSN EN ISO 11357 [35]. Pro analýzu bylo nutné si připravit vzorky o hmotnosti pohybující se kolem 8mg. Tyto vzorky byly vloženy do hliníkové kapsle a hermeticky uzavřeny. Víčko hliníkové kapsle bylo propíchnuto kvůli unikajícímu plynu při ohřevu. Interní atmosféra proudícího dusíku 50 ml / min následně zajišťovala odvod tohoto plynu.



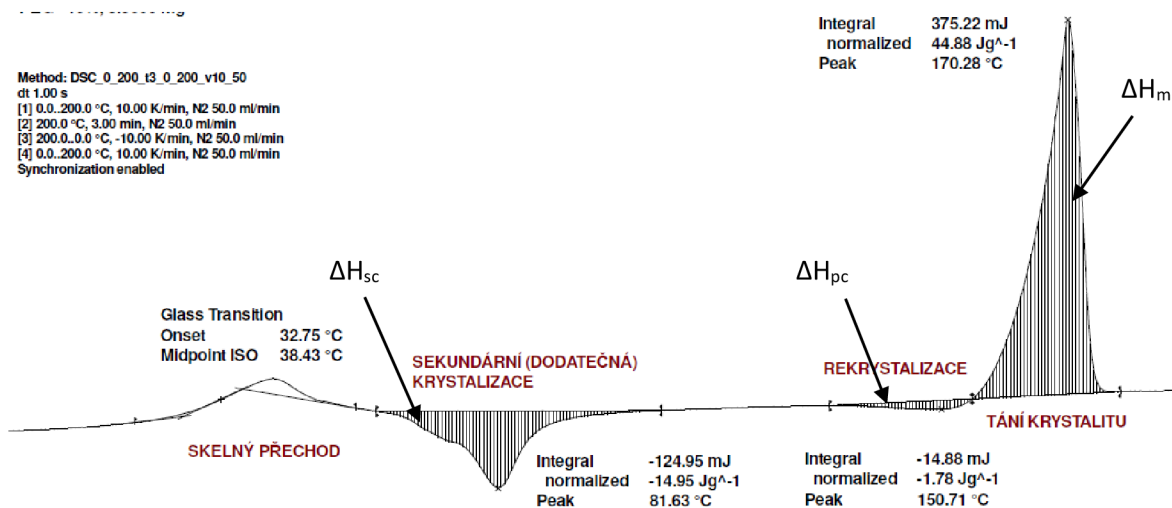
Obr. 14 Kalorimetr Mettler Toledo DSC1

Analýza probíhala v několika fázích. V první fázi nastává ohřev vzorku (0 °C - 200 °C) konstantní rychlostí 10 °C / min. V další fázi je vzorek izotermicky držen při teplotě 200 °C po dobu 3 minut. Následně byl vzorek chlazen (200 °C - 0 °C) konstantní rychlostí 10 °C / min a opětovně ohříván rychlostí 10 °C / min do teploty 200 °C (druhá fáze ohřevu). V druhé fázi ohřevu je již eliminován, díky výše zmíněným podmínkám prvního ohřevu, technologický vliv a výsledky jsou výhradně odrazem materiálového složení. Ze zaznamenaných průběhů druhého ohřevu byla stanovena teplota zesklnění, která je materiálovou veličinou. Pro stanovení stupně krystalinity

byly použity výsledky z prvního ohřevu, jelikož technologické parametry, jenž mají vliv na utvářenou strukturu a mechanické vlastnosti fólií, nesmí být zanedbány. Stupeň krystalinity byl stanoven pomocí rovnice (1) z hodnot změny měrné entalpie tání (ΔH_m), změny měrné entalpie rekrystalizace před roztavením (ΔH_{pc}) a změny měrné entalpie sekundární krystalizace (ΔH_{sc}). Pro výpočet stupně krystalinity byla použita měrná entalpie tání plně krystalického polymeru PLA (ΔH_{m100}), která má hodnotu 106 J/g. Výše diskutované výsledky termických analýz (viz obr. 15) jsou uvedeny v tab. 11.

$$x_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{pc} - \Delta H_{sc}}{\Delta H_{m100} * (1-x)} * 100 \quad (1)$$

| | | |
|-------------------|---|-------|
| x_c | celkový stupeň krystalinity | [%] |
| ΔH_m | změna měrné entalpie tání | [J/g] |
| ΔH_{pc} | změna měrné entalpie rekrystalizace před roztavením | [J/g] |
| ΔH_{sc} | změna měrné entalpie sekundární krystalizace | [J/g] |
| ΔH_{m100} | změna měrné entalpie tání ideální krystalické PLLA | [J/g] |
| X | podíl přísad ve vzorku | [-] |



Obr. 15 Příklad vyhodnocení výsledků DSC analýzy PLA fólie

Tab. 11 Hodnoty termických vlastností stanovených z DSC analýzy

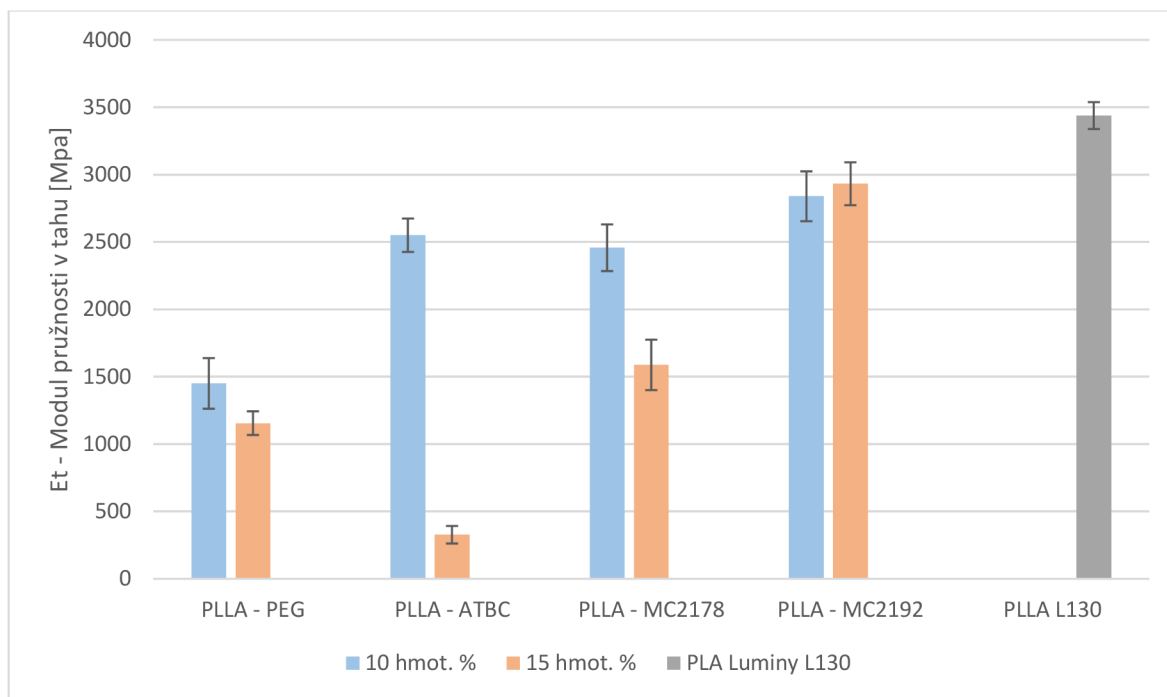
| Vzorek | Koncentrace změkčovadla [hmot. %] | T_g [°C] | ΔH_m [J/g] | ΔH_{pc} [J/g] | ΔH_{sc} [J/g] | X_c [%] |
|---------------|---|---------------|-----------------------|--------------------------|--------------------------|--------------|
| PLLA | - | 60,3 | 39,1 | 0,5 | 32,2 | 6 |
| PLLA + PEG | 10 | 38,5 | 45,94 | 0,54 | 15,24 | 31,6 |
| | 15 | 37,7 | 44,73 | 0,41 | 15,53 | 31,9 |
| PLLA + ATBC | 10 | 39,8 | 45,17 | 7,30 | 25,28 | 13,2 |
| | 15 | 38,0 | 46,75 | 6,59 | 25,40 | 16,4 |
| PLLA + MC2178 | 10 | 41,9 | 46,30 | 6,74 | 24,19 | 16,1 |
| | 15 | 39,0 | 44,11 | 4,98 | 20,92 | 20,2 |
| PLLA + MC2192 | 10 | 47,8 | 51,27 | 6,11 | 29,41 | 16 |
| | 15 | 44,1 | 51,48 | 5,91 | 25,57 | 22,2 |

4 Vyhodnocení výsledků

4.1 Výsledky tahové zkoušky

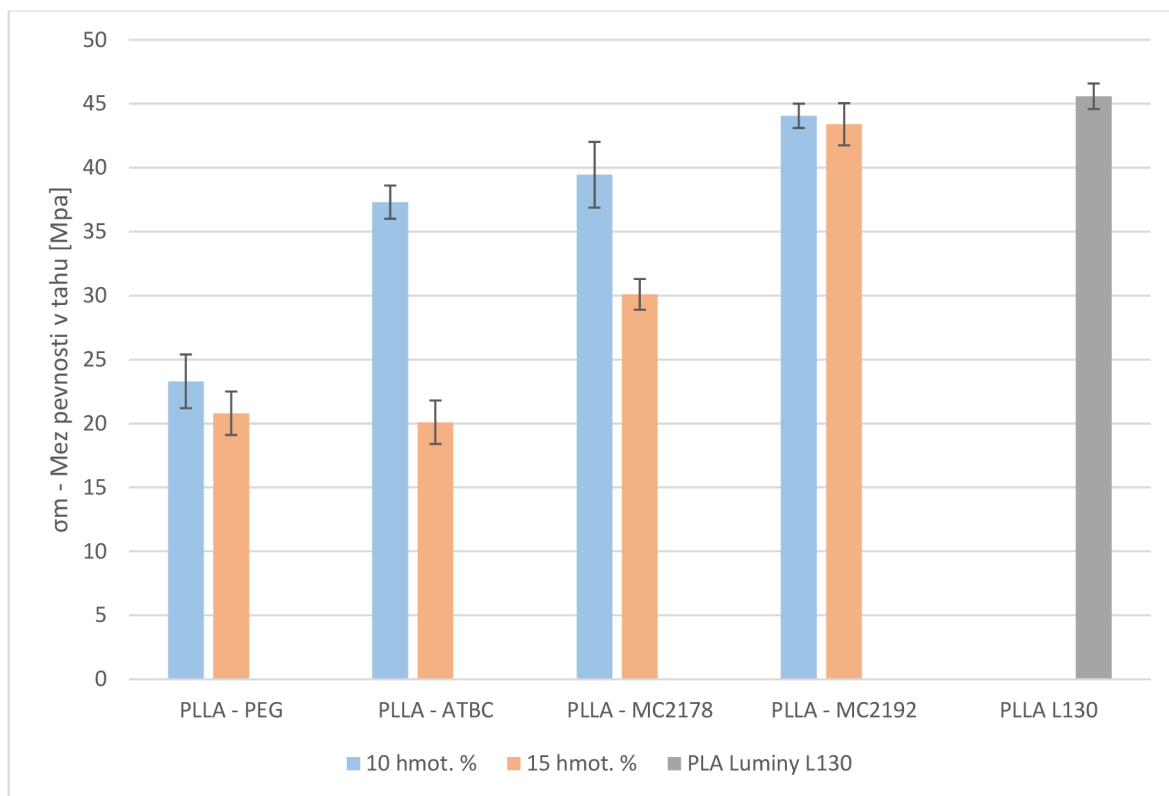
Výsledky tahové zkoušky jsou vzájemně porovnány v obr. 16, 17, 18. Při porovnání výsledků PLA fólií, obsahující 10 hmot. % změkčovadel, vykazuje největší snížení modulu pružnosti použití změkčovadla PEG400, tedy změkčovadla, které se vyznačuje nízkou molekulovou hmotností a viskozitou. V případě PEG400 nastal oproti čistému PLA pokles modulu pružnosti o 58 %. Nižší, nicméně také výrazný, pokles modulu pružnosti (o 27 % respektive o 29 %) byl evidován při použití změkčovadel ATBC a MC2178. Nejnižší pokles modulu pružnosti v tahu nastal při použití změkčovadla MC2192, které má ze všech použitých změkčovadel nejvyšší viskozitu a molekulovou hmotnost. Z vyhodnocených výsledků poklesu modulu pružnosti fólií obsahující změkčovadla na bázi dikarboxylové kyseliny (MC2178 a MC2192) je možné konstatovat, že vyšší molekulová hmotnost zapříčiňuje nižší pokles intramolekulárních a nižší zvýšení pohyblivosti makromolekulárních řetězců PLA biopolymeru. U změkčovadel ATBC a PEG400, které se vyznačují obdobnou molekulovou hmotností, citrátová změkčovadla dosahovala nižšího poklesu modulu pružnosti. Efekt poklesu vazebných sil se tedy při aplikaci změkčovadla ATBC u této koncentrace zřejmě vyznačoval nižší účinností než v případě změkčovadla PEG.

Nejvyššího poklesu modulu pružnosti se při navýšení koncentrací změkčovadel na 15 hmot. % vyznačovalo PLA, jenž obsahovalo ATBC. Toto změkčovadlo na bázi kyseliny citrónové zapříčinilo pokles modulu pružnosti na hodnotu 327 MPa (pokles o 99 %). Jedná se o změkčovadlo s nejnižší viskozitou z použitých změkčovadel, která v kombinaci s nízkou molekulovou hmotností pravděpodobně zapříčinila značný pokles vazebných sil, který u 10 hmot. % koncentrace nebyl pozorován. U změkčovadla PEG400 byl také evidován pokles modulu pružnosti při navýšení koncentrace. Pokles je však v porovnání s 10 hmot. % koncentracemi mnohem nižší než u ATBC či MC2178. Tato skutečnost může být zapříčiněna problematikou mísitelnosti změkčovadel PEG v PLA při vyšších aplikacích. Obdobný závěr byl vyřčen v práci Baiarda [27], kde byla zjištěna problematická mísitelnost při vyšších koncentracích (20 hmot. %) změkčovadla PEG obsaženého v PLA fóliích. U změkčovadel na bázi dikarboxylové kyseliny s vysokými molekulovými hmotnostmi a viskozitou (MC2192) nedocházelo k žádnému poklesu modulu pružnosti vůči 10 hmot. %. Příčina může být opět nalezena v problematické mísitelnosti či nízkém poklesu vazebných sil.



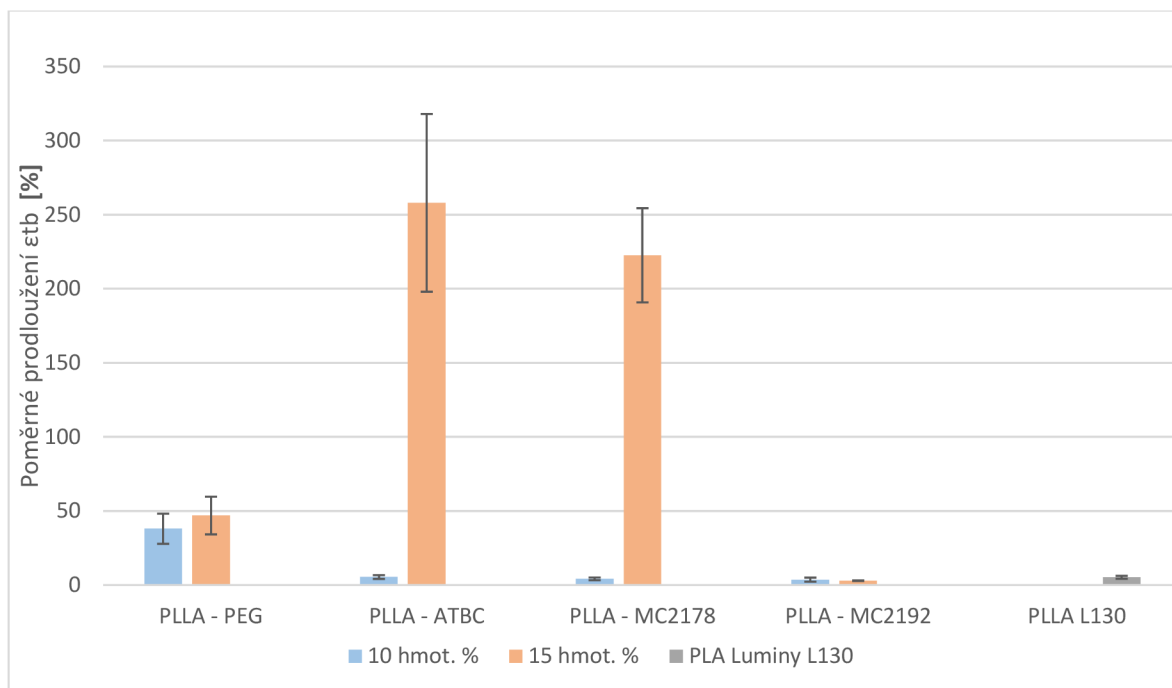
Obr. 16 Modul pružnosti v tahu PLA fólií obsahující variace změkčovadel

Na obr. 17 jsou znázorněny hodnoty meze pevnosti v tahu. Stejně jako v případě modulu pružnosti, také zde dochází při nižších koncentracích (10 hmot. %) k nejméně výraznému poklesu meze pevnosti u změkčovadla PEG400 (téměř o 50 %). Příčinou je opět nutno hledat v oddálení makromolekulárních řetězců, a tím zapříčiněném snížení intramolekulárních sil PLA biopolymeru. Nižší pokles meze pevnosti způsobený pravděpodobně nižším poklesem vazebných sil v PLA byl evidován při aplikaci změkčovadel ATBC a MC2178. Další příčinou nižšího poklesu intramolekulárních sil může být i vliv změkčovadla na tvorbu uspořádané struktury (krystalinitu), která je ovlivněna pohyblivostí makromolekulárního řetězce i vazebnými silami. Tato problematika bude podrobněji diskutována v následující kapitole. Pouze nepatrný pokles meze pevnosti byl evidován u změkčovadla MC2192, a to v obou koncentracích (10 a 15 hmot. %). Výsledky poklesu meze pevnosti při navýšení koncentrace změkčovadel PEG, ATBC, MC2178 na 15 hmot. % jsou v souladu s prezentovanými výsledky modulu pružnosti. Změkčovadlo PEG zajistilo pouze nepatrný pokles meze pevnosti. Naopak změkčovadlo MC2178 se vyznačovalo znatelným poklesem meze pevnosti. Nejvyšším poklesem meze pevnosti se vyznačovalo PLA s citrátovým změkčovadlem (o téměř 55 %). Důvody těchto změn mohou být opět zapříčiněny výše zmíněnou mísitelností, interakcí změkčovadla s PLA a vlivem změkčovadla na výsledný stupeň krystalinity.



Obr. 17 Mez pevnosti v tahu PLA fólií obsahující variace změkčovadel

Výsledky poměrného prodloužení jsou porovnány v obr. 18. Přidáním změkčovadel se očekává zvýšení poměrného prodloužení. U desetiprocentní koncentrace změkčovadel se vyznačovaly nejvyšším poklesem modulu pružnosti PLA fólie obsahující PEG. V souladu s těmito výsledky došlo také k nejvyššímu nárůstu poměrného prodloužení u této materiálové varianty. Ostatní změkčovadla nevykazovala téměř žádné změny poměrného prodloužení v porovnání s referenčním vzorkem čisté PLA fólie. Zřejmé rozdíly však byly evidovány při vyšších koncentracích změkčovadel na 15 hmot. %. Změkčovadlo PEG400, pravděpodobně v důsledku špatné mísitelnosti, nevykazovalo výrazný nárůst poměrného prodloužení. Velmi vysoký nárůst poměrného prodloužení byl zaznamenán u změkčovadel ATBC a MC2178. Tato koncentrace pravděpodobně tedy zajišťuje efektivní snížení vazebních sil, zvýšení pohyblivosti řetězců makromolekul, které jsou díky dobré distribuci schopny značného pohybu (při jednoosém zatížení), aniž by došlo k jejich porušení. V případě ATBC došlo k nárůstu poměrného prodloužení o 258 %, a MC2178 o 222 %. Při navýšení koncentrace změkčovadla MC2192 nebyla zjištěna žádná změna poměrného prodloužení.

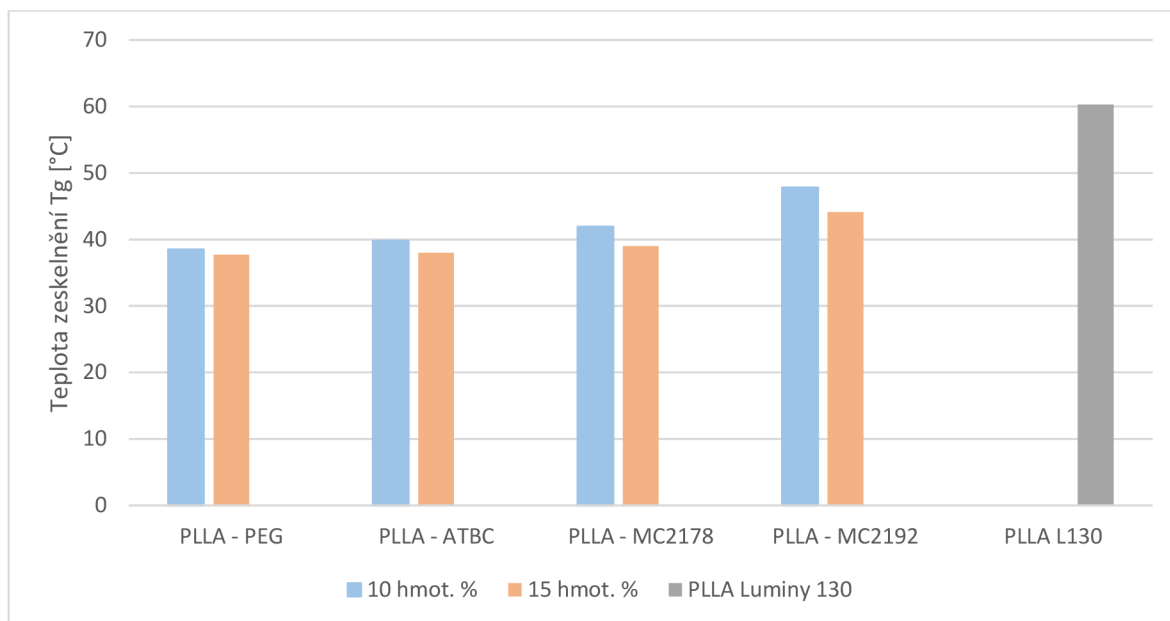


Obr. 18 Poměrné prodloužení PLA fólií obsahující variace změkčovadel

4.2 Výsledky analýzy DSC

Výsledky vyhodnocené teploty zesklnění (hodnoceno z druhého ohřevu) jsou vzájemně porovnány v obr. 19. Při aplikaci všech změkčovadel je evidentní pokles teplot zesklnění v porovnání s čistým PLA. U nižších koncentrací změkčovadel (10 hmot. %) se vyznačovala nejvyšším poklesem teploty zesklnění PLA fólie obsahující změkčovadlo PEG, kde teplota zesklnění klesla na hodnotu 38,5 °C. Pouze nepatrně nižší pokles teploty zesklnění byl evidován u změkčovadel ATBC a MC2178. Nejvyšší hodnota teploty zesklnění byla zaznamenána u změkčovadla MC2192 (47,8 °C). Tyto výsledky korespondují s výše vyřčenými závěry vlivu změkčovadla na mechanické vlastnosti, kde byl diskutován vliv změkčovadel na vazebné síly. Nejvyšší pokles vazebných sil a zvýšení pohyblivosti makromolekulárních řetězců bylo predikováno při aplikaci PEG změkčovadla. Naopak nejnižší pokles vazebných sil a pohyblivosti řetězců nastal při aplikaci MC2192, tedy změkčovadla s nejvyšší molekulovou hmotností a nejvyšší viskozitou. Při navýšení množství změkčovadla PEG v PLA nedochází ke směřodatnému poklesu teploty zesklnění, což opět koresponduje s výše vyhodnocenými výsledky. Při navýšení koncentrace změkčovadel ATBC a MC2178 byly evidovány výrazné změny mechanických vlastností, proto by se dal očekávat i další výrazný pokles teplot zesklnění. Z vyhodnocených výsledků vyplývá pouze nízký pokles teploty zesklnění, ze kterého lze usuzovat, že diskutované vazebné síly v těchto koncentracích nejsou výrazně ovlivněny. Příčinou změny mechanických vlastností tedy pravděpodobně bude v množství a distribuci změkčovadel, které u těchto změkčovadel zaručuje vyšší deformační schopnosti fólií.

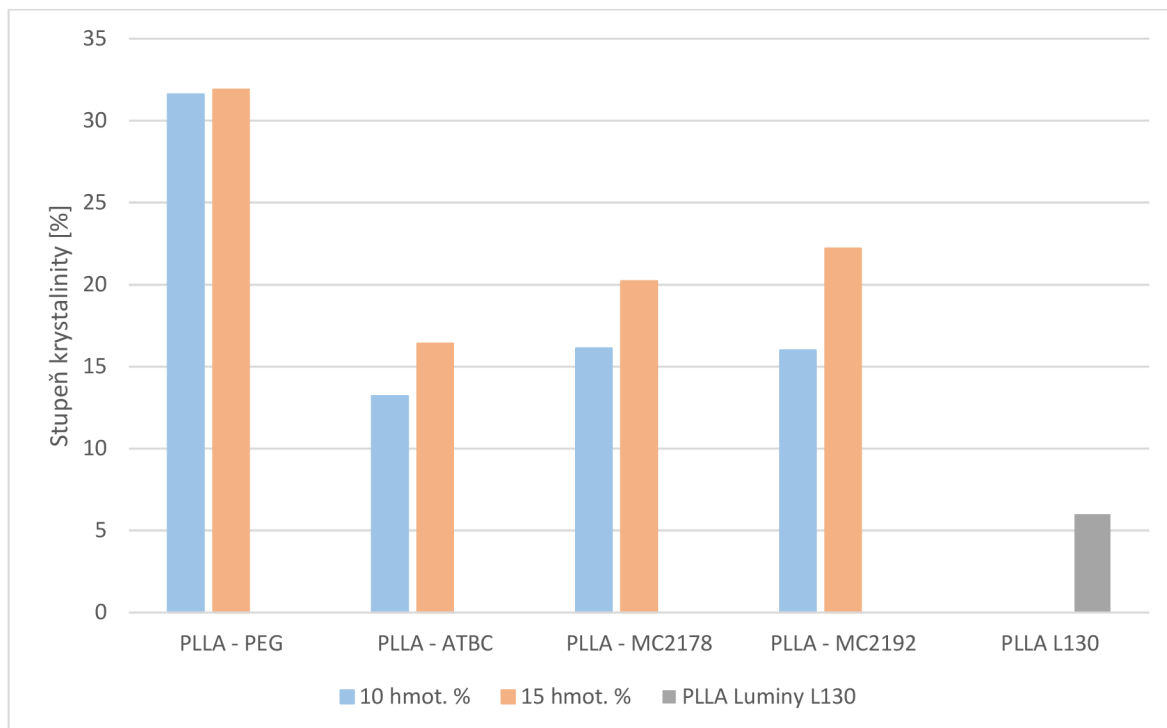
U změkčovadla MC2192 byl evidován jistý pokles teploty zeskelnění při navýšení koncentrace. Lze tedy předpokládat snížení vazebných sil, které však nedosahuje takové úrovně, aby ovlivnila mechanické vlastnosti (viz. kap. 4.1).



Obr. 19 Teploty zeskelnění PLA fólií obsahující variace změkčovadel

V obr. 20 jsou porovnány vyhodnocené výsledky stupně krystalinity. Na tvorbu uspořádané struktury má vliv mnoho aspektů. Zajisté mezi velmi důležité aspekty patří pohyblivost makromolekulárních řetězců a vazebné síly. Jsou-li porovnány hodnoty stupně krystalinity čistého PLA s použitými kombinacemi změkčovadel, je možné tento teoretický předpoklad potvrdit. Stupeň krystalinity vzrostl u všech použitých variant změkčovadel. Nevyšší stupeň krystalinity byl dosažen v případě aplikace změkčovadel PEG. Jak již bylo řečeno, jedná se o změkčovadlo s nízkou viskozitou a nízkou molekulární hmotností, které při 10 hmot. % zapříčinilo nejvyšší pokles meze pevnosti a modulu pružnosti z použitých změkčovadel (porovnáno s tímto hmotnostním podílem). Lze tedy předpokládat, že se tato materiálová varianta vyznačovala i nejvyšším poklesem vazebných sil, vysokým navýšením pohyblivosti makromolekul, které zapříčinily dosažení této úrovně stupně krystalinity. Změkčovadla ATBC, MC2178 i MC2192 se nevyznačovala tak vysokou úrovní stupně krystalinity (při 10 hmot. % změkčovadel). Jelikož ani výsledky poměrného prodloužení u této koncentrace nevykazovaly tak výrazné rozdíly oproti čistému PLA a pokles meze pevnosti a modulu pružnosti nedosahoval vysoké úrovně, lze předpokládat, že pokles vazebných sil či nárůst pohyblivosti makromolekul je na nižší úrovni než u změkčovadla PEG. Při navýšení koncentrace změkčovadel u materiálu PEG však nedochází k dalšímu nárůstu stupně krystalinity. Důvodem může být výše diskutovaná problematika mísitelnosti, která omezuje pohyblivost makromolekul a materiál se tak nevyznačuje dalším nárůstem stupně krystalinity. Při aplikaci ATBC, MC2178

je při vyšší koncentraci zřejmý nárůst stupně krystalinity PLA fólií, z čehož lze také usuzovat, že u těchto kombinací došlo k dalšímu navýšení pohyblivosti makromolekulárních řetězců a snížení vazebných sil, což zapříčinilo prezentovanou změnu mechanických vlastností.



Obr. 20 Stupně krystalinity PLA fólií obsahující variace změkčovadel

5 Závěr

Cílem práce bylo porovnat vliv typu a koncentrace změkčovadel na mechanické vlastnosti PLA fólií. K tomuto účelu byla vybrána změkčovadla na přírodní bázi PEG400, ATBC, MC2178 a MC2192, která jsou vhodná pro styk s potravinami. PEG400, neboli polyethylen glykol, je změkčovadlo s nízkou viskozitou (90 cp) a nízkou molekulovou hmotností (380-420 g / mol). Ester kyseliny citrónové (ATBC) se vyznačuje také nízkou molekulovou hmotností (402 g / mol) a nejnižší viskozitou ze všech použitých změkčovadel v experimentu (25-55 cp). Změkčovadla na bázi kyseliny dikarboxylové MC2178 a MC2192 mají stejné chemické složení, liší se pouze molekulovou hmotností a viskozitou. Změkčovadlo MC2178 je charakteristické molekulovou hmotností (1250 g / mol) a viskozitou (650-750 cp). Molekulová hmotnost změkčovadla MC2192 je 4236 g / mol a viskozita 4000-6000 cp. S ohledem na problematiku mísitelnosti byly zvoleny dvě varianty koncentrací změkčovadel a to 10 a 15 hmot. %. Fólie byly vyrobeny technologií extruze na laboratorním kompauderu s vytlačovací hlavou o tloušťce dutiny 0,4 mm. Z těchto fólií byly následně odebrány testovací tělesa normalizovaného tvaru (ISO 527-3), na kterých byly stanoveny mechanické vlastnosti (mez pevnosti, modul pružnosti a poměrné prodloužení) zkouškou tahem. Kromě stanovení mechanické analýzy byla provedena rovněž diferenční snímací analýza, ze které byly získány teploty zesklenní a stupeň krystalinity.

Při porovnání výsledků PLA fólií obsahující 10 hmot. % změkčovadel bylo pozorováno největší snížení modulu pružnosti, meze pevnosti, a naopak nárůstu houževnatosti při použití změkčovadla PEG, tedy změkčovadla vyznačujícím se nízkou molekulovou hmotností a viskozitou. Je tedy možné konstatovat, že PEG změkčovadlo, tedy i při této relativně nízké koncentraci, zajistilo pokles intramolekulárních sil a nárůst pohyblivosti makromolekul, který u ostatních změkčovadel nebyl tak zjevný. Porovnáním vyhodnocovaných mechanických vlastností při aplikaci změkčovadel na bázi dikarboxylové kyseliny (MC2178 a MC2192) je z hodnot meze pevnosti, modulu pružnosti a poměrného prodloužení evidentní, že změkčovadlo s vyšší molekulovou hmotností a viskozitou zapříčiňuje menší pokles vazebních sil a nižší pohyblivost makromolekulárních řetězců. Při navýšení koncentrace na 15 hmot. % se materiál PEG nevyznačoval další směrodatnou změnou mechanických vlastností. Tato skutečnost může být způsobena problematikou mísitelností tohoto materiálu při vyšších koncentracích, která již byla dříve publikována v několika studiích [27]. Bezpochyby největších nárůstů houževnatosti došlo při použití zvýšených koncentrací (15 hmot. %), a to u změkčovadel ATBC a MC2178 (o 258 %, respektive 222 % u MC2178), který byl v rámci směrodatné odchylky velmi podobný. Avšak nepatrně nižšího poklesu meze pevnosti i modulu pružnosti bylo dosaženo u změkčovadla MC2178, tedy u materiálu s vyšší molekulovou hmotností. Proto z hlediska výsledků mechanických vlastností se jeví toto změkčovadlo jako nejvíce vhodné.

Další výhodou tohoto změkčovadla je případný vliv jeho vyšší molekulové hmotnosti na nižší migraci změkčovadla, která by mohla následně negativně ovlivnit užité vlastnosti fólie. U druhého aplikovaného změkčovadla na bázi dikarboxylové kyseliny (MC2192), jež je charakteristické nejvyšší molekulovou hmotností a viskozitou z použitých změkčovadel, nebyly zjištěny téměř žádné změny mechanických vlastností oproti referenčnímu vzorku PLA. Proto se nejeví jako vhodné pro výrobu fólií.

Výsledky DSC analýzy potvrdily, z hlediska poklesu teploty zesklnění, výše vyřčené závěry. Při 10 hmot. % změkčovadla v PLA dosahovaly největšího poklesu PLA fólie obsahující změkčovadlo PEG a při navýšení koncentrace již nedošlo k dalšímu směrodatnému poklesu teploty zesklnění. Nejnižším poklesem teploty zesklnění se vyznačovaly PLA fólie se změkčovadly MC2192. Rovněž vyhodnocené výsledky stupně krystalinity potvrdily vyřčené závěry o vlivu změkčovadla na pohyblivost řetězců, kde s aplikací změkčovadel došlo k nárůstu stupně krystalinity, který při vyšších koncentracích dále pokračoval. Výjimku tvořili fólie s PEG. Příčinu je pravděpodobně opět nutné hledat v mísitelnosti změkčovadla s PLA.

Závěrem bych chtěl konstatovat, že vzhledem k dosaženým výsledkům experimentálního měření se jeví vliv molekulové hmotnosti změkčovadel na mechanické vlastnosti PLA fólií jako zásadní parametr. Z hlediska koncentrace použitého změkčovadla je určujícím faktorem jeho mísitelnost s daným polymerem. Dále bych chtěl poukázat na skutečnost, že výše vyřčené závěry byly stanoveny pro PLA fólie vyrobené na vytlačovací hlavě o šířce dutiny 0,4 mm. Lze předpokládat, že vliv mísitelnosti, vazebných sil či pohyblivosti makromolekul, může být s aplikovanou tloušťkou odlišný. Proto bych doporučil v této oblasti provést další experimentální měření, stejně tak jako aplikaci dalších metod, jež by pomohly objasnit tuto problematiku.

Seznam použité literatury

- [1] *Moderní plasty a vláknové kompozity. Díl 1., Vystřikování plastů: materiály a technologie.* 2019. 1. ISBN 978-80-7494-458-1.
- [2] KROISOVÁ, Dora. *Moderní materiály.* nedatováno. ISBN 978-80-7494-154-2.
- [3] KROISOVÁ, Dora. *Biodegradovatelné polymery - úvod do problematiky.* 1. vyd. nedatováno. ISBN 978-80-7372-48-9.
- [4] *final-thesis.pdf* [online]. [vid. 2020-11-29]. Dostupné z: <https://dspace.vutbr.cz/bitstream/handle/11012/31180/final-thesis.pdf?sequence=9>
- [5] Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications | Wiley. *Wiley.com* [online]. [vid. 2021-01-02]. Dostupné z: <https://www.wiley.com/en-us/Poly%28lactic+acid%29%3A+Synthesis%2C+Structures%2C+Properties%2C+Processing%2C+and+Applications-p-9780470293669>
- [6] Kyselina polymliečná. *Fancyco* [online]. [vid. 2020-11-28]. Dostupné z: <http://sk.fancycowrapping.com/info/polylactic-acid-28447776.html>
- [7] SODERGARD, Anders a Mikael STOLT. Industrial Production of High Molecular Weight Poly(Lactic Acid). In: *Poly(Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications* [online]. 2010, s. 27–41. ISBN 978-0-470-29366-9. Dostupné z: [doi:10.1002/9780470649848.ch3](https://doi.org/10.1002/9780470649848.ch3)
- [8] XIAO, Lin, Bo WANG, Guang YANG a Mario GAUTHIER. Poly(Lactic Acid)-Based Biomaterials: Synthesis, Modification and Applications. *Biomedical Science, Engineering and Technology* [online]. 2012 [vid. 2021-01-02]. Dostupné z: [doi:10.5772/23927](https://doi.org/10.5772/23927)
- [9] *Fyzikální a mechanické vlastnosti PLA a jejich funkce v rozšířených aplikacích - komplexní přehled | Elsevier Enhanced Reader* [online]. [vid. 2021-02-26]. Dostupné z: [doi:10.1016/j.addr.2016.06.012](https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.06.012)
- [10] AL-ITRY, Racha, Khalid LAMNAWAR a Abderrahim MAAZOUZ. Reactive extrusion of PLA, PBAT with a multi-functional epoxide: Physico-chemical and rheological properties. *European Polymer Journal* [online]. 2014, **58**, 90–102. ISSN 0014-3057. Dostupné z: [doi:10.1016/j.eurpolymj.2014.06.013](https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.06.013)
- [11] *CAMPUSplastics* [online]. [vid. 2021-06-29]. Dostupné z: <https://www.campusplastics.com/>
- [12] MARTINO, V. P., A. JIMÉNEZ a R. A. RUSECKAITE. Processing and characterization of poly(lactic acid) films plasticized with commercial adipates. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2009, **112**(4), 2010–2018. ISSN 1097-4628. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1002/app.29784](https://doi.org/10.1002/app.29784)
- [13] *Poly(lactic acid) Science and Technology* [online]. 2014 [vid. 2021-02-23]. ISBN 978-1-84973-879-8. Dostupné z: [doi:10.1039/9781782624806](https://doi.org/10.1039/9781782624806)
- [14] *Stárnutí polymerů* [online]. [vid. 2021-02-20]. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/16.html>
- [15] *Michael Niaounakis (Auth.) - Biopolymers Reuse, Recycling, and Disposal (2013).pdf*

- [16] *NatureFlex™ Cellulose Film Packaging Solutions* [online]. [vid. 2021-01-04]. Dostupné z: <https://www.natureflex.com/packaging-solutions/>
- [17] Mazda Premacy Hydrogen RE Hybrid - 86552. *Motor1.com* [online]. [vid. 2021-01-04]. Dostupné z: <https://www.motor1.com/photo/86552/mazda-premacy-hydrogen-re-hybrid-86552/>
- [18] Pěstování stálezelených jahod na záhonu s mulčovací textilií. foto: Lucie Peukertová. *HOME* [online]. [vid. 2021-02-20]. Dostupné z: <https://homebydleni.cz/wp-content/uploads/2019/03/6.jpg>
- [19] *Složení polymerů - přísady* [online]. [vid. 2021-03-06]. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/05.html>
- [20] *Polymer - výroba, vlastnosti, zpracování, použití (strana 053/280)* [online]. [vid. 2021-06-10]. Dostupné z: http://147.33.74.135/knihy/uid_isbn-80-7080-617-6/pages-img/053.html
- [21] RASAL, Rahul M., Amol V. JANORKAR a Douglas E. HIRT. Poly(lactic acid) modifications. *Progress in Polymer Science* [online]. 2010, **35**(3), 338–356. ISSN 00796700. Dostupné z: doi:10.1016/j.progpolymsci.2009.12.003
- [22] *Handbook of Plasticizers - 2nd Edition* [online]. [vid. 2021-02-21]. Dostupné z: <https://www.elsevier.com/books/handbook-of-plasticizers/wypych/978-1-895198-50-8>
- [23] PRITCHARD, Geoffrey. *Plastics Additives: An A-Z reference* [online]. B.m.: Springer Netherlands, 1998 [vid. 2021-02-21]. Polymer Science and Technology Series. ISBN 978-0-412-72720-7. Dostupné z: doi:10.1007/978-94-011-5862-6
- [24] *Additives for Plastics Handbook - 2nd Edition* [online]. [vid. 2021-02-21]. Dostupné z: <https://www.elsevier.com/books/additives-for-plastics-handbook/murphy/978-1-85617-370-4>
- [25] *download.pdf* [online]. [vid. 2021-05-23]. Dostupné z: <https://www.prolekare.cz/casopisy/casopis-lekaru-ceskych/2016-3/download?hl=cs>
- [26] *Emery_GPA_EN.pdf* [online]. [vid. 2021-03-06]. Dostupné z: https://greenpolymeradditives.emeryoleo.com/wp-content/uploads/Emery_GPA_EN.pdf
- [27] LIU, Hongzhi a Jinwen ZHANG. Research progress in toughening modification of poly(lactic acid). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* [online]. 2011, **49**(15), 1051–1083. ISSN 1099-0488. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1002/polb.22283>
- [28] *ISO 527-1:2019*.
- [29] *pds-luminy-l130.pdf* [online]. [vid. 2021-05-12]. Dostupné z: <https://www.corbion.com/media/442344/pds-luminy-l130.pdf>
- [30] Citroflex™ A-4 Plasticizer (Acetyl Tributyl Citrate). *Vertellus* [online]. [vid. 2021-06-17]. Dostupné z: <https://vertellus.com/products/citroflex-a-4-plasticizer-acetyl-tributyl-citrate-performance-coatings/>
- [31] *202398.pdf* [online]. [vid. 2021-06-21]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/CZ/cs/sds/aldrich/202398>

[32] *TDS-MC-2178.pdf*

[33] *TDS-MC-2192.pdf*

[34] *Micro compounders - Xplore Instruments* [online]. [vid. 2021-06-09]. Dostupné z: <https://www.xplore-together.com/products/micro-compounders>

[35] *ISO 11357-1:2016*.

Seznam příloh

Příloha 1: Materiálový list pro PLLA Luminy L130

Příloha 2: DSC analýza PLA s přidaným změkčovadlem PEG – první ohřev

Příloha 3: DSC analýza PLA s přidaným změkčovadlem ATBC – první ohřev

Příloha 4: DSC analýza PLA s přidaným změkčovadlem MC2178 – první ohřev

Příloha 5: DSC analýza PLA s přidaným změkčovadlem MC2192 – první ohřev

Příloha 6: DSC analýza PLA s přidaným změkčovadlem PEG – druhý ohřev

Příloha 7: DSC analýza PLA s přidaným změkčovadlem ATBC – druhý ohřev

Příloha 8: DSC analýza PLA s přidaným změkčovadlem MC2178 – druhý ohřev

Příloha 9: DSC analýza PLA s přidaným změkčovadlem MC2192 – druhý ohřev

Příloha 1: Materiálový list pro PLA Luminy L130

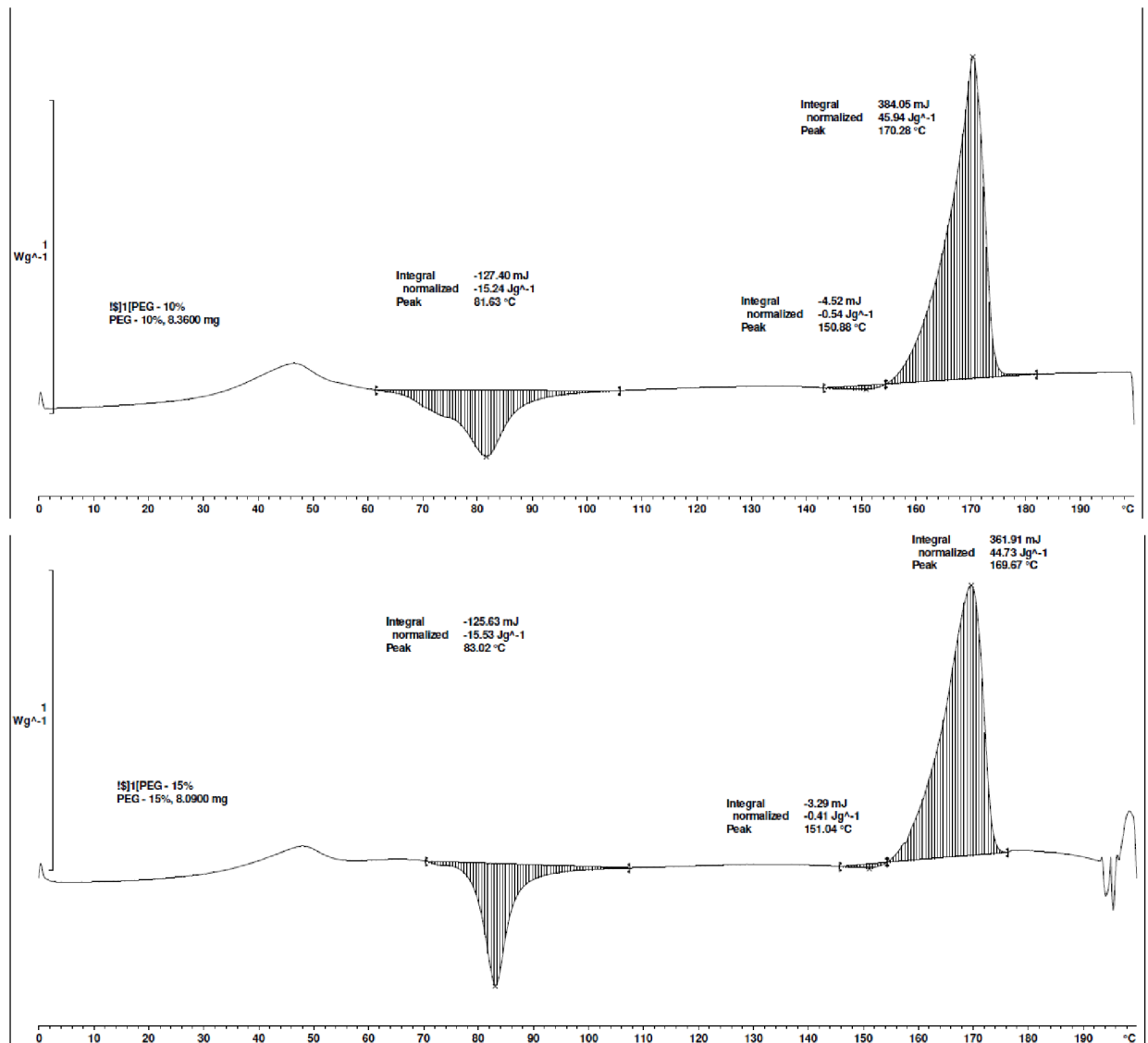
| Processing/Physical Characteristics | Value | Unit | Test Standard |
|---|-----------|-------------------|----------------|
| ISO Data | | | |
| Melt flow index, MFI | 10 | g/10min | ISO 1133 |
| Temperature | 190 | °C | - |
| Load | 2.16 | kg | - |
| Mechanical properties | | | |
| ISO Data | | | |
| Tensile Modulus | 3500 | MPa | ISO 527 |
| Tensile Strength | 50 | MPa | ISO 527 |
| Strain at break | 5 | % | ISO 527 |
| Charpy notched impact strength, +23°C | 5 | kJ/m ² | ISO 179/1eA |
| Thermal properties | | | |
| ISO Data | | | |
| Melting temperature, 10°C/min | 175 | °C | ISO 11357-1/-3 |
| Glass transition temperature, 10°C/min | 60 | °C | ISO 11357-1/-2 |
| Temp. of deflection under load, 0.45 MPa | 60 | °C | ISO 75-1/-2 |
| Other properties | | | |
| Density | 1240 | kg/m ³ | ISO 1183 |
| Biobased content | 100 | % | - |
| Moisture Content | 0.04 | % | - |
| Processing Recommendation Injection Molding | | | |
| Pre-drying - Temperature | 100 | °C | - |
| Pre-drying - Time | 4 - 6 | h | - |
| Processing humidity | ≤0.01 | % | - |
| Melt temperature | 180 - 220 | °C | - |
| Mold temperature | 20 - 30 | °C | - |
| Feed temperature | 155 - 175 | °C | - |
| Zone 1 | 180 - 220 | °C | - |
| Nozzle temperature | 180 - 220 | °C | - |
| Back pressure | 5 - 10 | MPa | - |
| Characteristics | | | |
| Processing | | | |
| Injection Molding | | | |
| Delivery form | | | |
| Pellets, White | | | |
| Special Characteristics | | | |
| Heat stabilized or stable to heat | | | |
| Features | | | |
| Homopolymer | | | |
| Certifications | | | |
| Contains renewable resources, Food contact, Food approval 10/2011, Food contact notification (FCN), Compostable ISO 13432 (Producer), Compostable ISO 13432 (Certificate) | | | |
| Regional Availability | | | |
| North America, Europe, Asia Pacific, South and Central America, Near East/Africa | | | |
| Disclaimer | | | |

Copyright M-Base Engineering + Software GmbH. M-Base Engineering + Software GmbH assumes no liability for the system to be free of errors. The user takes sole responsibility for the use of this data under the exclusion of every liability from M-Base; this is especially valid for claims of compensation resulting from consequential damages. M-Base explicitly points out that any decision about the application of materials must be double checked with the producer of this material. This includes all contents of this system. Copyright laws are applicable for the content of this system.

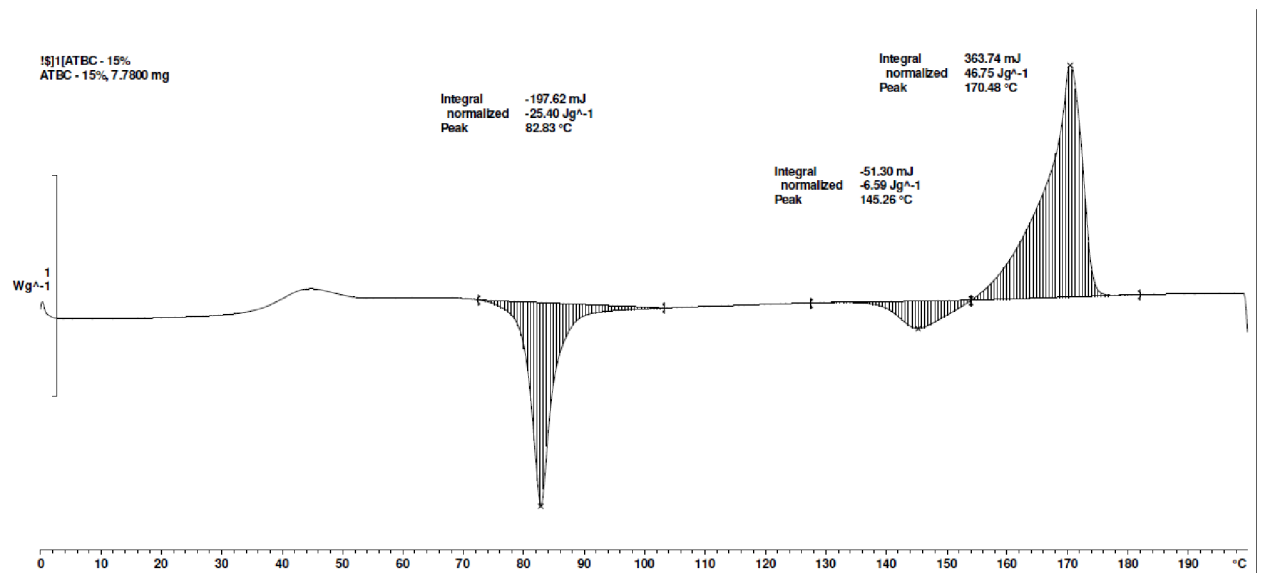
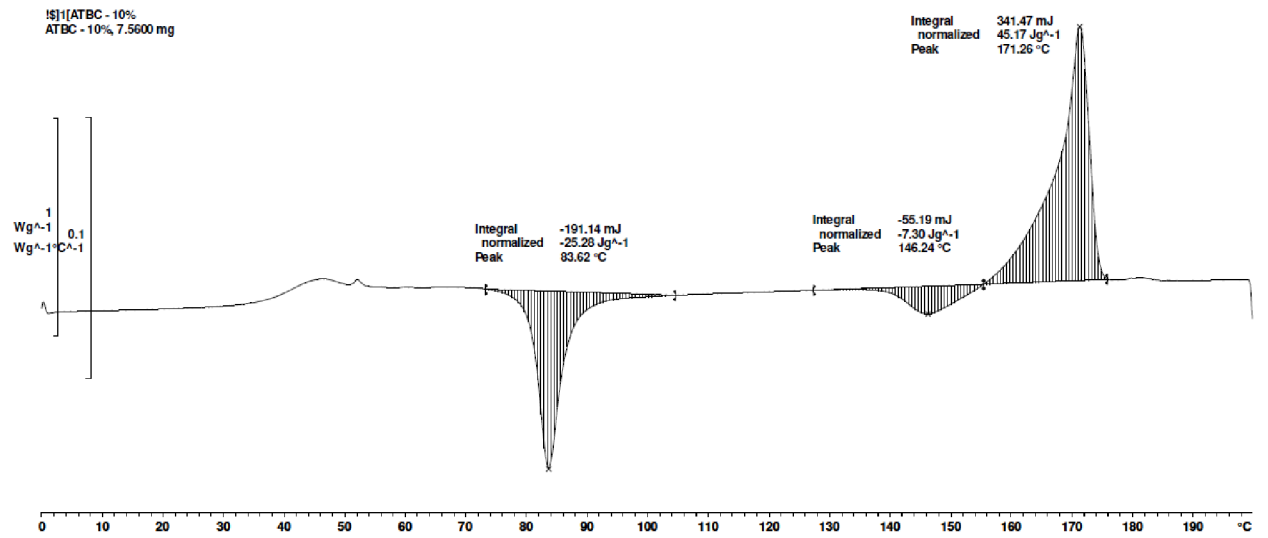
Material Data Center is provided by M-Base Engineering + Software GmbH. M-Base Engineering + Software GmbH assumes no liability for the system to be free of errors. Any decision about the application of materials must be double checked with the producer of this material.

Additional information about this material, like producer contact address, etc. can be found at www.materialdatacenter.com. For access to this extra information a registration is requested. Free online registration is available.

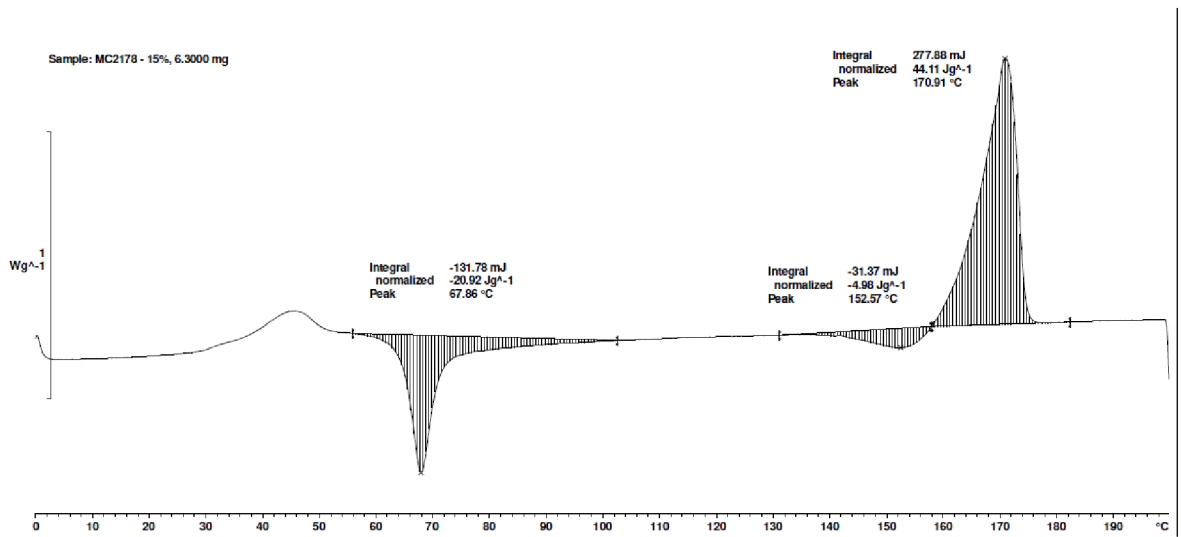
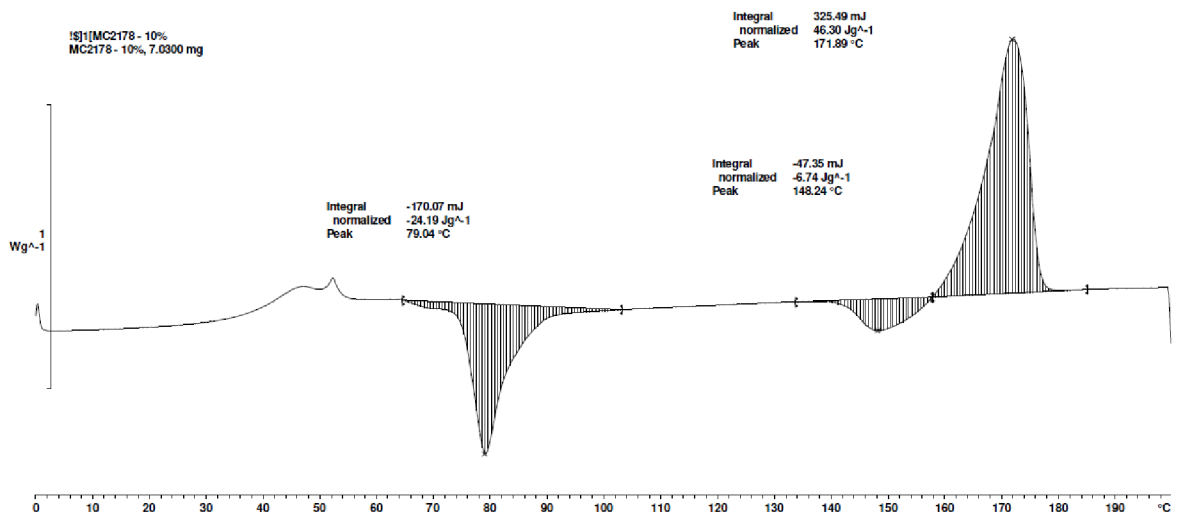
Příloha 2: DSC PLA s přidáním změkčovadlem PEG – první ohřev



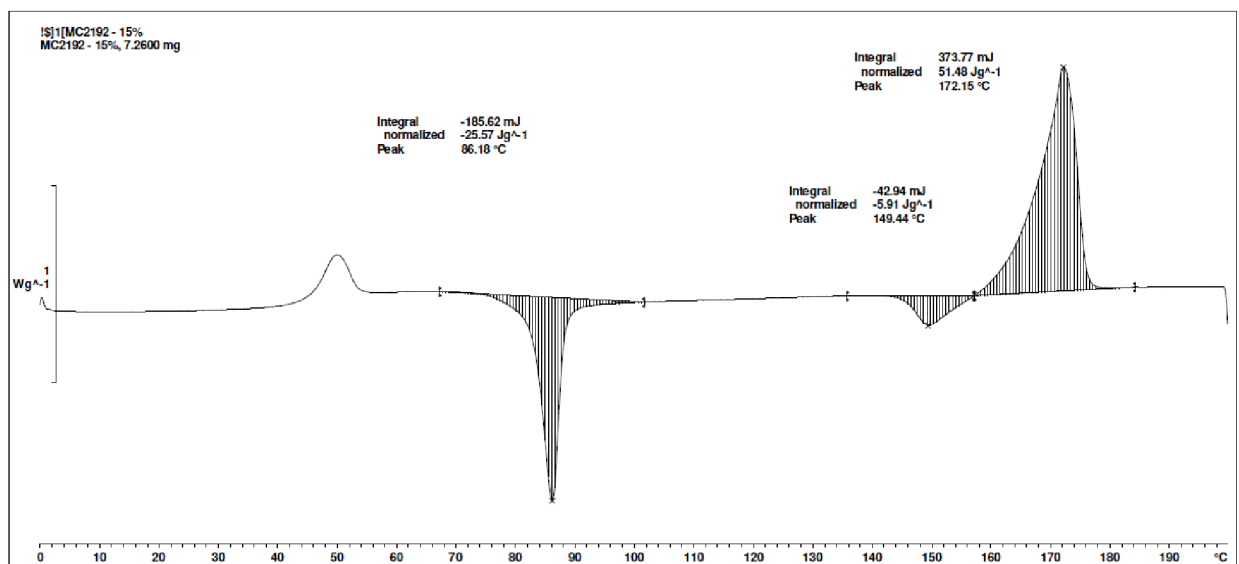
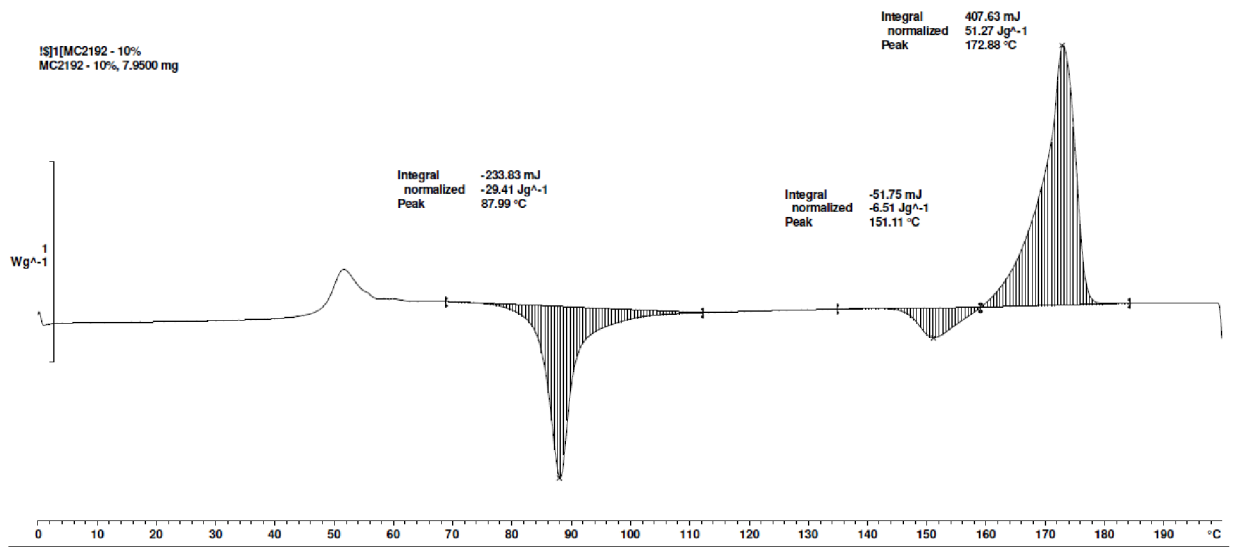
Příloha 3: DSC PLA s přidaným změkčovadlem ATBC - první ohřev



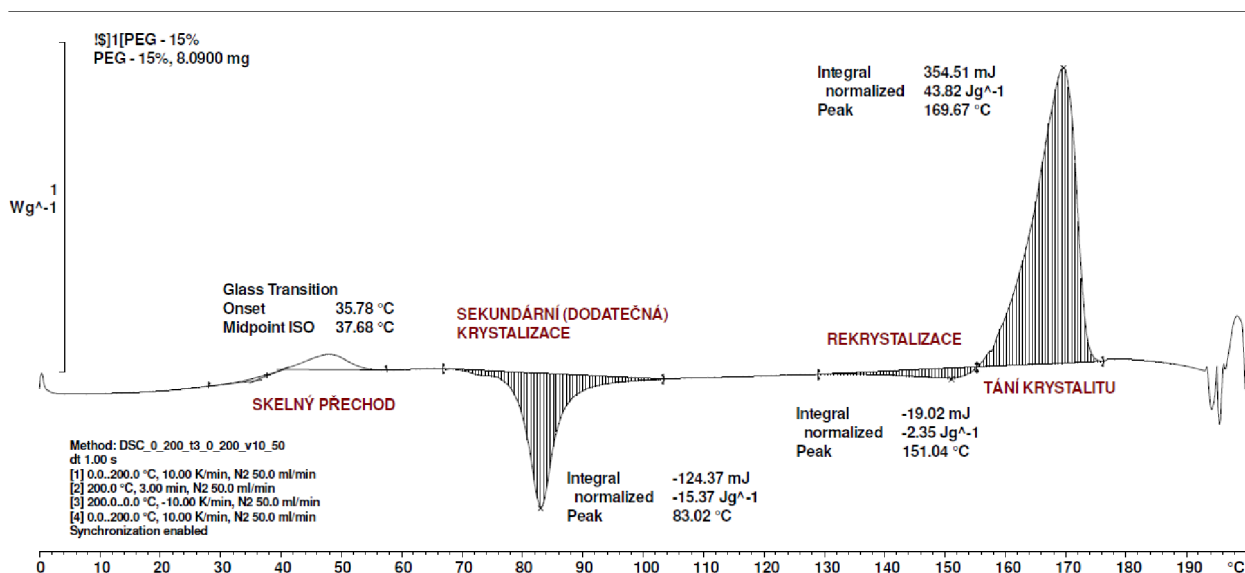
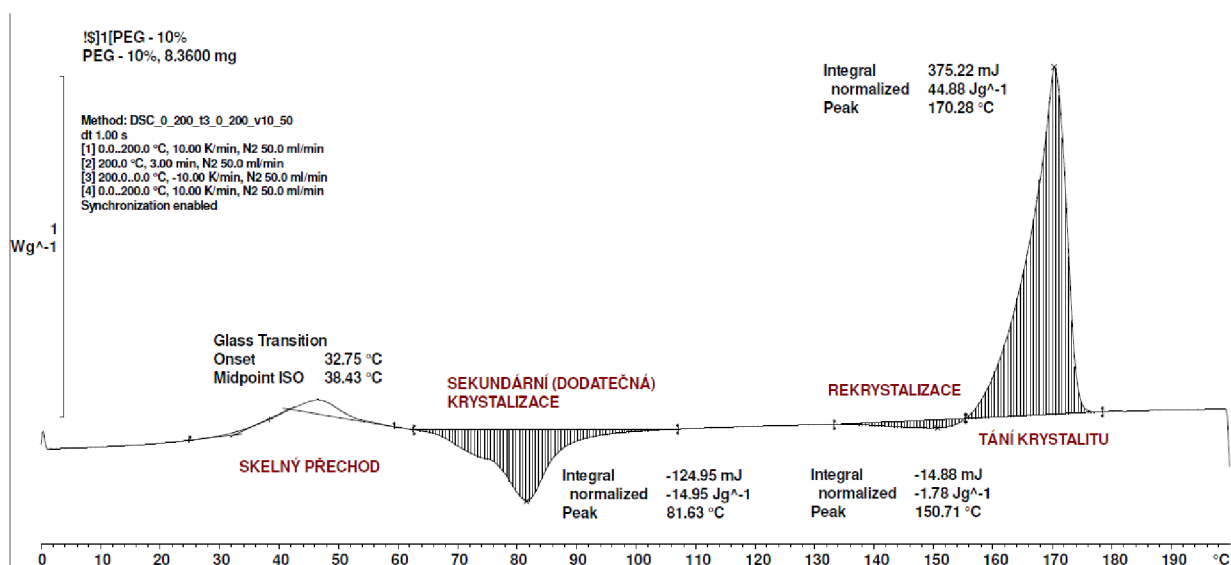
Příloha 4: DSC PLA s přidáním změkčovadlem MC2178 - první ohřev



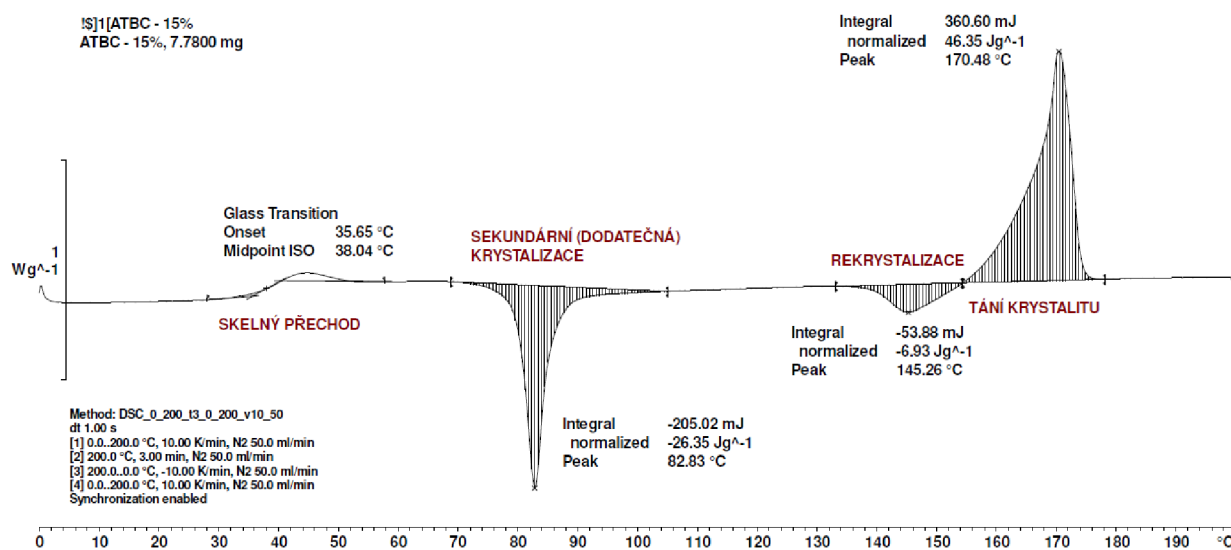
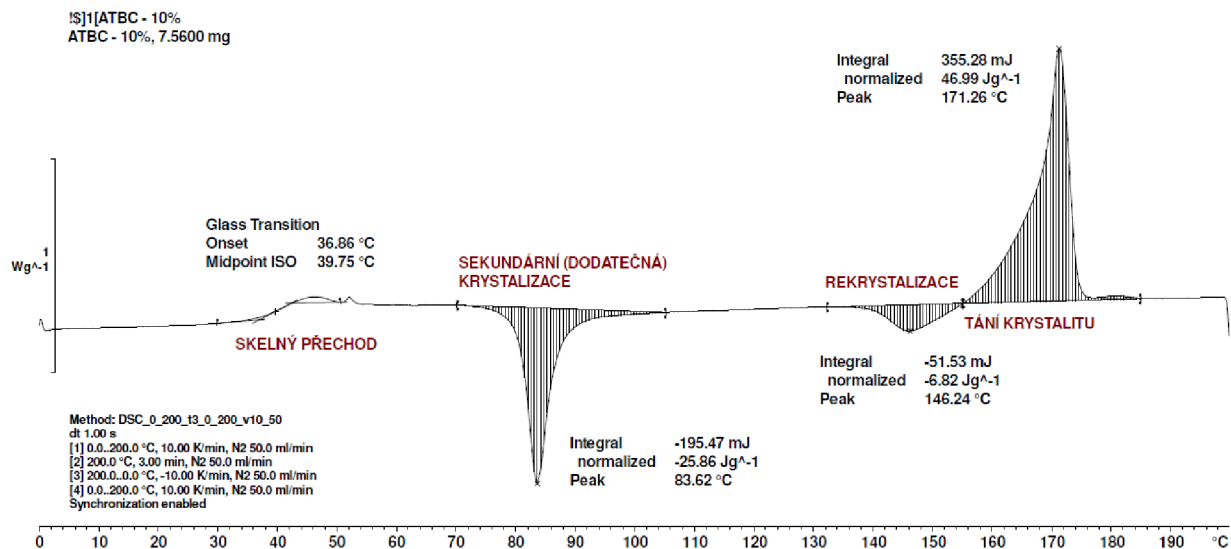
Příloha 5: DSC PLA s přidáním změkčovadlem MC2192 - první ohřev



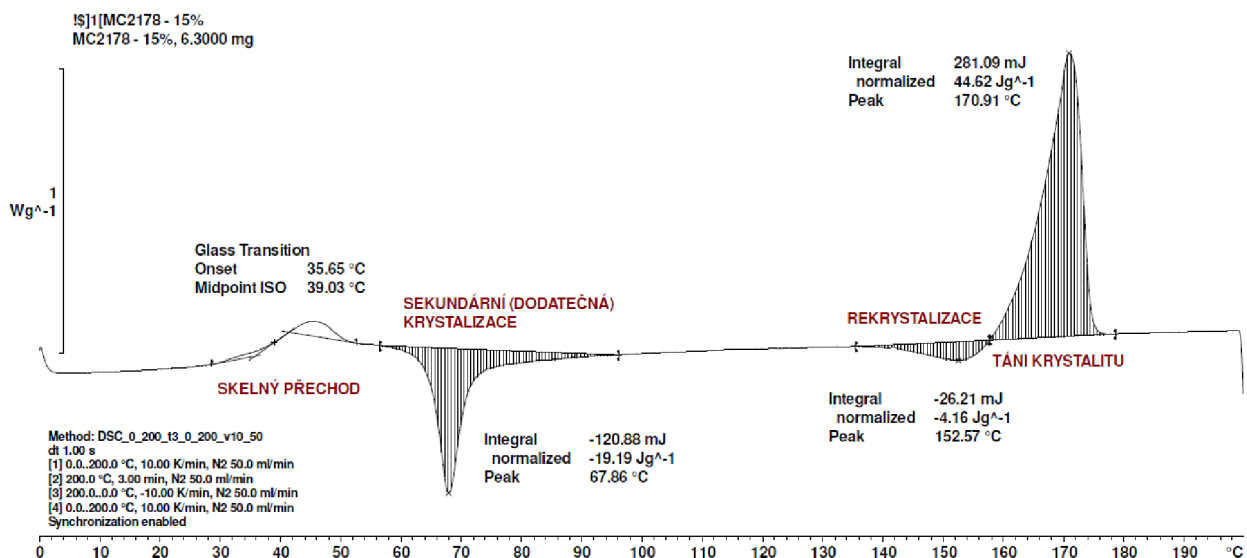
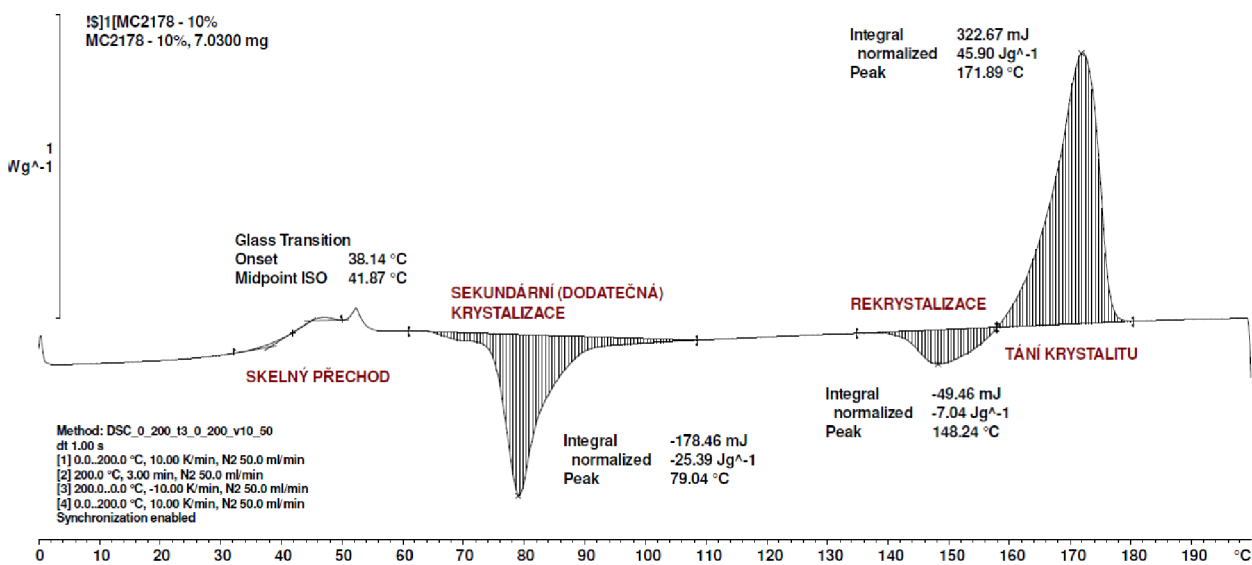
Příloha 6: DSC PLA s přidáním změkčovadlem PEG – druhý ohřev



Příloha 7: DSC PLA s přidáním změkčovadlem ATBC – druhý ohřev



Příloha 8: DSC PLA s přidaným změkčovadlem MC2178 – druhý ohřev



Příloha 9: DSC PLA s přidáním změkčovadlem MC2192 – druhý ohřev

