



Vliv aplikace změkčovadel na hydrolytickou degradaci PLA

Bakalářská práce

Studijní program:

B2301 Strojní inženýrství

Studijní obor:

Strojní inženýrství

Autor práce:

Jaroslav Sedláček

Vedoucí práce:

Ing. Pavel Brdlík, Ph.D.

Katedra strojírenské technologie





Zadání bakalářské práce

Vliv aplikace změkčovadel na hydrolytickou degradaci PLA

Jméno a příjmení: Jaroslav Sedláček
Osobní číslo: S18000186
Studijní program: B2301 Strojní inženýrství
Studijní obor: Strojní inženýrství
Zadávací katedra: Katedra strojírenské technologie
Akademický rok: 2021/2022

Zásady pro vypracování:

1. Rozbor problematiky biopolymerů a aplikovatelných přísad.
2. Rešerše oblasti degradace PLA biopolymerů a biokompozitů.
3. Návrh a realizace experimentálního měření hydrolytické degradace PLA.
4. Vyhodnocení vlivu změkčovadel na hydrolytickou degradaci PLA biokompozitů.
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] MOHANTY, Amar K.; MISRA, Manjusri; DRZAL, Lawrence T. (ed.). *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites*. CRC press, 2005.
- [2] EBNESAJJAD, Sina (ed.). *Handbook of biopolymers and biodegradable plastics: properties, processing and applications*. William Andrew, 2012.
- [3] BABEL, W, aand STEINBÜCHEL., A, ed. *Biopolyesters*. Berlin: Springer, 2001. *Advances in biochemical engineering/biotechnology*, 71. ISBN 3-540-41141-0.
- [4] SMITH, R. *Biodegradable polymers for industrial applications*. Boca Raton: CRC Press, 2005. ISBN 1-85573-934-8.
- [5] PILLA, Srikanth, ed. *Handbook of bioplastics and biocomposites engineering applications*. Hoboken: Wiley, 2011.
- [6] GRIFFIN, G. J. L. *Chemistry and technology of biodegradeble polymers*. London: Chapman & Hall, 1994.

Vedoucí práce:

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

Datum zadání práce:

30. listopadu 2021

Předpokládaný termín odevzdání:

30. května 2023

prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld
děkan

L.S.

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

V Liberci dne 30. listopadu 2021

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.

28. června 2022

Jaroslav Sedláček

Anotace

Bakalářská práce se zabývá degradací biopolymerů. Pro experiment byla použita kyselina polymléčná (PLA). Z PLA a změkčovadel byly vyrobeny fólie, které byly po dobu 3 měsíců umístěny do sladkovodního a mořského biotopu. Poté byl vyhodnocen vliv jednotlivých změkčovadel na degradaci.

Klíčová slova: biodegradace, biopolymery, kyselina polymléčná, alifatické polyestery, změkčovadla, fólie, hydrolýza, termická analýza

Annotation

This bachelor thesis deals with the degradation of biopolymers. Polylactic acid (PLA) was used for the experiment. Films were made from PLA and plasticizers. After that, films were placed in a freshwater and marine biotope for 3 months. Then, the influence of plasticizers on degradation was evaluated.

Keywords: biodegradation, biopolymers, polylactic acid, aliphatic polyesters, plasticizers, films, hydrolysis, thermal analysis

Poděkování

Chtěl bych poděkovat vedoucímu bakalářské práce panu Ing. Pavlu Brdlíkovi, Ph.D. za jeho odbornou pomoc, vstřícnost a cenné připomínky. Dále bych chtěl poděkovat panu Ing. Janu Novákovi za jeho rady k měřicím metodám.

Obsah

Seznam použitých zkratk a symbolů.....	8
1 Úvod	9
2 Teoretická část	10
2.1 Biodegradabilní polymery.....	10
2.2 Biopolymery.....	12
2.3 Kyselina polymléčná (PLA).....	15
2.4 Příspěvky do polymerů	17
2.5 Degradace PLA	19
3 Experimentální část	22
3.1 Vlastnosti PLA použité k výrobě fólií	22
3.2 Vlastnosti přidaných změkčovadel	23
3.3 Výroba fólií z PLA.....	23
3.4 Podmínky a průběh degradace	25
3.5 Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC).....	25
3.6 Termogravimetrická analýza (TGA).....	28
3.7 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)	29
3.8 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)	32
3.9 Měření hmotnosti	32
4 Vyhodnocení výsledků a jejich diskuze	34
4.1 Vyhodnocení metody DSC	34
4.2 Vyhodnocení SEM.....	38
4.3 Vyhodnocení metody TGA.....	48
4.4 Vyhodnocení úbytku hmotnosti	50
4.5 Vyhodnocení FTIR.....	52
5 Závěr	58
Seznam použité literatury	60
Seznam příloh	65

Seznam použitých zkratk a symbolů

PLA		kyselina polylaktidová (polylaktid)
PLLA		poly-L-laktid
PDLA		poly-D-laktid
LA		kyselina mléčná
PHA		polyhydroxyalkanoáty
PBS		polybutylen sukcinát
PHB		polyhydroxybutyrát
PCL		polykaprolakton
PGA		kyselina polyglykolová
PET		polyethyltereftalát
PP		polypropylen
PVC		polyvinylchlorid
T_g	[°C]	teplota skelného přechodu
T_m	[°C]	teplota tání
ISO		Mezinárodní organizace pro normalizaci
IUPAC		Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii
TC		triethylcitrát
ATBC		acetyltributylcitrát
PEG		polyethylenglykol
ASTM		Americká společnost pro testování a materiály
DSC		diferenční skenovací kalorimetrie
TGA		termogravimetrická analýza
SEM		skenovací elektronová mikroskopie
FTIR		infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
X_c	[%]	stupeň krystalinity
ΔH_{celk}	[J/g]	změna celkové entalpie
ΔH_m	[J/g]	změna měrné entalpie tání
ΔH_{cc}	[J/g]	změna měrné entalpie sekundární krystalizace
ΔH_{pc}	[J/g]	změna měrné entalpie sekundární krystalizace před táním
ΔH_{m100}	[J/g]	změna měrné entalpie tání vzorku se 100 % krystalinitou
T_{d5}	[°C]	teplota termického rozkladu při 5 % úbytku hm.

1 Úvod

Rychlý růst výroby plastů je mimořádný a předčí většinu ostatních lidmi vyráběných materiálů. Znečištění životního prostředí plasty, které je v důsledku této produkce stále aktuálnější, je považováno za jednu z největších ekologických hrozeb, které čelí všechny formy života. Slibnou alternativou ke konvenčním polymerům rozkládajícím se stovky let tak mohou být biologicky odbouratelné polymery, které lze rozložit činností mikroorganismů (biodegradací) bez negativního dopadu na životní prostředí a v podstatně kratším čase. Biodegradace je ovlivňována různými faktory, např. typy působících mikroorganismů nebo vlastnostmi polymerů, které se týkají jejich typu funkčních skupin, molekulové hmotnosti, uspořádanosti makromolekul ve struktuře či aplikovaných přísad. Široká škála přírodních nebo syntetických biopolymerů schopných hydrolytické nebo enzymatické degradace je v současné době intenzivněji zkoumána pro využití těchto materiálů v mnoha aplikacích. Používají se např. v obalovém průmyslu, lékařství, zemědělství, stavebnictví nebo kosmetice. S rostoucím celosvětovým trendem k používání biopolymerů se také více používají přírodní a biologicky odbouratelná změkčovadla s nízkou toxicitou a kompatibilitou s různými plasty, jako náhrada konvenčních změkčovadel (např. kontroverzních ftalátů).

Mezi celosvětově dostupnými biopolymery je jedním z nejvíce vyráběných biopolymerů kyselina polymléčná (PLA), která byla v posledním desetiletí zkoumána pro využití v mnoha aplikacích, a která byla vybrána pro tento experiment. Cílem této práce je posouzení vlivu aplikace změkčovadel na degradaci PLA fólií. Vzorky PLA se změkčovadly byly vystaveny sladkovodnímu a mořskému biotopu, a snahou je určit vliv těchto degradačních prostředí na proces degradace. Pro experiment byla použita biologicky rozložitelná netoxická změkčovadla, která se přidávají např. do obalových materiálů používaných pro balení potravin. Změkčovadla měla různé chemické složení, různé hodnoty viskozity a cílem je posoudit vliv těchto vlastností na degradaci PLA fólií. Pro zjištění vlivu změkčovadel byly vzorky zkoumány některými termickými analýzami a také skenovacím elektronovým mikroskopem.

2 Teoretická část

Teoretická část se zabývá problematikou biopolymerů a jejich degradací. Podrobněji je zde rozebrán zejména biopolymer PLA.

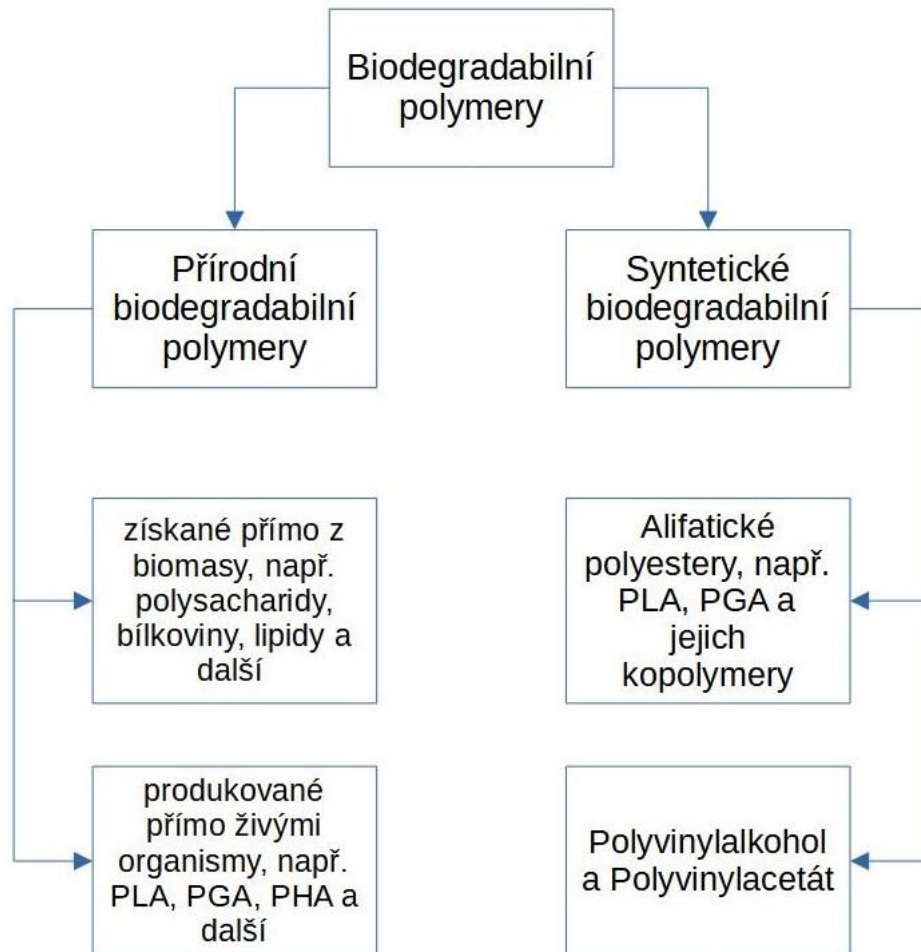
2.1 Biodegradabilní polymery

Podle mezinárodní organizace pro normalizaci (ISO) je definice biologicky rozložitelného plastu následující: „rozložitelný plast, ve kterém má degradace za následek fragmenty s nižší molekulovou hmotností, které vznikají působením přirozeně se vyskytujících mikroorganismů, jako jsou bakterie, houby a řasy [1].“ Rozložitelný plast je „plast, který je navržený tak, aby podstoupil významnou změnu chemické struktury za specifických podmínek prostředí vedoucí ke ztrátě některých jeho vlastností [1, 2].“

Během degradace polymeru může dojít k biologickým či fyzikálním, chemickým a dalším reakcím, díky kterým dochází ke štěpení vazeb a následné chemické přeměně. Přírodní polymery (tj. např. polysacharidy, proteiny, nukleové kyseliny) degradují v biologických systémech hlavně oxidací a hydrolýzou. Chemická struktura (odpovědná za stabilitu funkční skupiny, reaktivitu a hydrofilitu) je nejdůležitějším faktorem ovlivňujícím biologickou rozložitelnost polymerních materiálů. Dalšími důležitými faktory jsou mimo jiné fyzikální vlastnosti, např. molekulová hmotnost, elasticita a morfologie (krystalická, amorfní) [3].

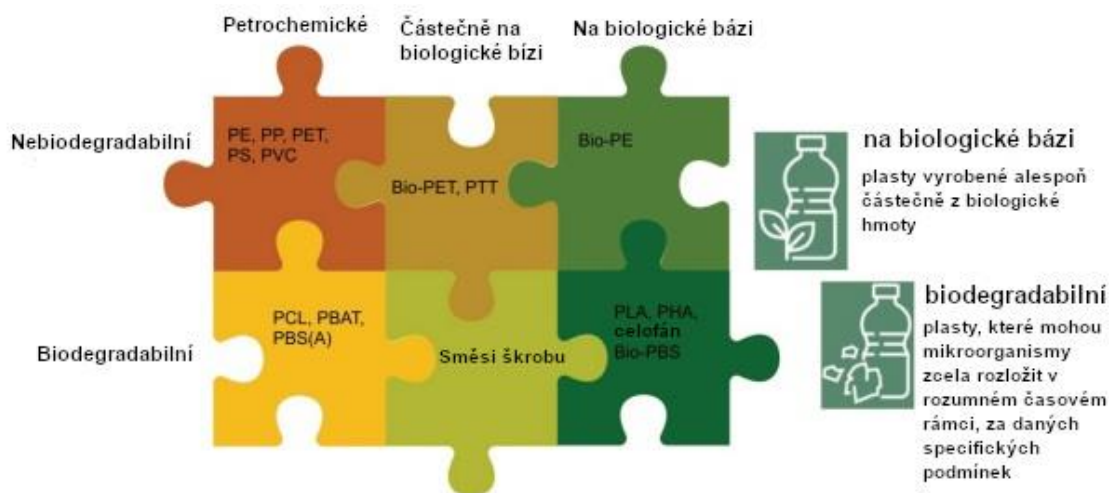
Biodegradace plastů začíná, když na povrchu začínají růst mikroorganismy vylučující enzymy, které rozkládají biopolymer na oligomerní nebo monomerní jednotky, jako jsou např. hydroxykyseliny. Biodegradace plastů může být aerobní nebo anaerobní, v závislosti na prostředí, ve kterém jsou degradovány. V aerobním prostředí jsou biopolymery degradovány na oxid uhličitý a vodu, zatímco v anaerobním prostředí jsou produkty rozkladu oxid uhličitý a metan. Poslední degradační fázi by nejlépe mělo být úplné biologické odbourání mineralizací. Přijatelný ekologicky odbouratelný polymer může být definován jako takový polymer, který se může rozkládat kombinací několika mechanismů, jako je například biodegradace, fotodegradace, oxidace a hydrolýza, tak aby v životním prostředí nezanechal žádné škodlivé zbytky [4, 5].

Nejzákladnější rozdělení biodegradabilních polymerů je na přírodní a syntetické (Obr.1).



Obr. 1 Rozdělení biodegradabilních polymerů [6]

Biodegradabilní polymery se mohou přirozeně vyskytovat v přírodě, mohou být připraveny z obnovitelných zdrojů nebo vyrobeny z klasických fosilních zdrojů (Obr.2). Mezi biologicky odbouratelné polymery se řadí např. bílkoviny, polysacharidy, lipidy, nukleové kyseliny, přírodní kaučuk, lignin, PLA, PGA a další. Rychlost jejich degradace se může lišit od hodin po roky v závislosti na charakteru jejich funkční skupiny. Nabízejí možné řešení problémů spojených s likvidací odpadu konvenčních nebiodegradabilních plastů [2, 7, 8].



Obr. 2 Příklady plastů různého původu a jejich biodegradabilita [9]

2.2 Biopolymery

Biopolymery jsou makromolekulární organické látky buď vyrobené chemickou syntézou z biologického materiálu (z monomerů vyskytujících se v přírodě), nebo jsou zcela biosyntetizované živými organismy. Vyznačují se tím, že jejich polymerní řetězec obsahuje i kyslík nebo dusík, čímž se odlišují od tradičních syntetických polymerů. Můžeme je rozdělit např. podle zdrojů surovin [4, 10].

V současné době je nejvíce přírodních biopolymerů vyráběno ze surovin tzv. první generace, která zahrnuje jedlou biomasu, jako např. cukr, škrob a rostlinné oleje. V souvislosti s problematikou biodegradace je nutné říci, že ne všechny biopolymery je možné považovat zároveň za biodegradabilní. Do této skupiny patří např. polyamidy z ricinového oleje (Polyamid 11). Daleko širší skupinu však tvoří biopolymery, které jsou vytvořené z obnovitelných surovin a jsou zároveň biodegradabilní. Mohou být produkovány živými organismy (mikroorganismy, rostlinami a živočichy) nebo mohou být chemicky syntetizovány ze surovin, jako je kukuřice, cukr, škrob a další. Do této skupiny řadíme např. PLA a PHA [4].

Biopolymery lze také rozdělit na základě způsobu jejich reakce na teplo, a to na reaktoplasty (termosety), termoplasty a elastomery. V dnešní době množství přírodních biopolymerů, které se řadí mezi reaktoplasty, převažuje nad množstvím termoplastických biopolymerů. [4] Nicméně právě termoplastické biopolymery jsou tou nejintenzivněji zkoumanou problematikou a lze očekávat, že v blízké budoucnosti právě tyto materiály převýší svým aplikačním potenciálem reaktoplasty [11].

Mezi biopolymery čistě přírodního původu patří např. polysacharidy: škrob, celulóza a chitin. Škrob je jedním z nejvíce univerzálních materiálů pro potenciální použití

v technologiích polymerů. Je hlavní formou sacharidů obsažených v zelených rostlinách. Je také jedním z nejlevnějších biodegradabilních materiálů ve světovém trhu [2]. Většina komerčně produkováného škrobu je vyráběna z kukuřice, která je poměrně levná a rozšířená po celém světě. Může být získán také z rýže, pšenice nebo brambor [8]. Škrob se jednak používá při výrobě syntetických polymerů, dále může produkovat biopolymery díky fermentačním procesům nebo může být hydrolyzován a použit jako monomer nebo oligomer. Také může být modifikován řadou činidel, čímž mohou vzniknout nové polymerní materiály, které se dají využít, nebo se použijí jako plniva pro jiné polymery. Přeměna na malé molekuly je chemicky jednodušší pro škrob, než je tomu pro celulózu, takže je i ekonomicky výhodnější vyrábět sloučeniny obsahující hydroxylové skupiny, které lze využít jako monomery, popřípadě jako suroviny při výrobě jiných biopolymerů, jako je kyselina polymléčná (PLA). Podobný význam mají i jiné obnovitelné zdroje, např. sacharóza z cukrové třtiny se používá k výrobě ethanolu a biopolymerů, jako je polyhydroxybutyrát (PHB) a kyseliny mléčné (LA) [2, 8].

Nejvýznamnějšími odvětvími, kde se biopolymery v současné době používají jsou: obalový průmysl, zemědělství a automobilový průmysl. Nejčastěji jde o aplikace, kde je zapotřebí zdravotní nezávadnosti polymerů pro člověka, a kde nejsou kladeny vysoké požadavky na pevnost (Obr. 3).

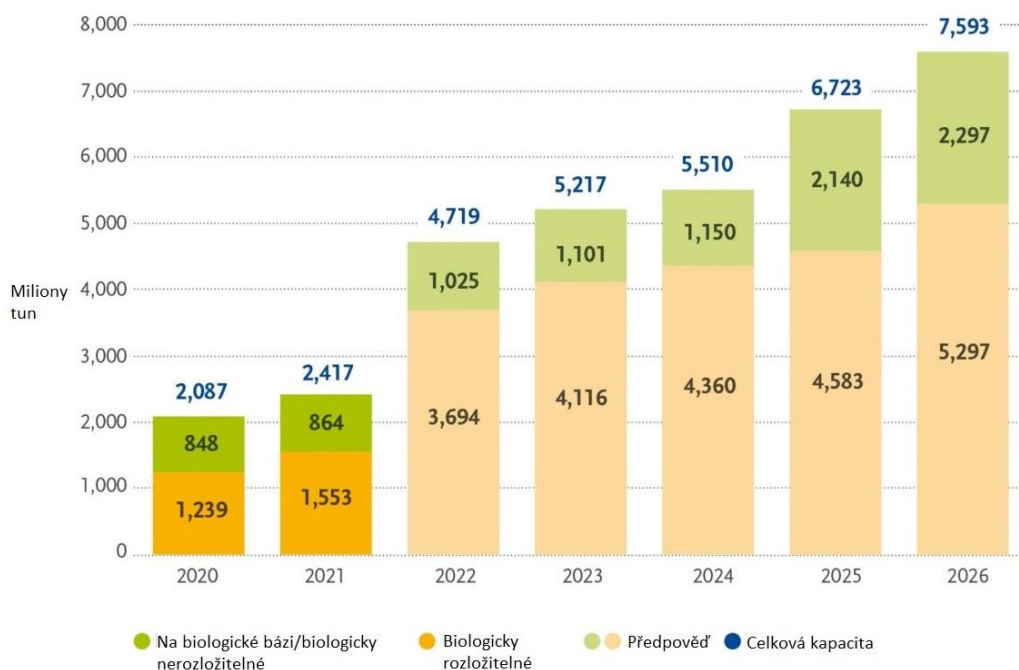


Obr. 3 Světové výrobní kapacity bioplastů v roce 2021 (rozdělení podle segmentů trhu) [12]

Jedním z předpokládaných ekologických přínosů biopolymerů je snížení množství spotřeby fosilních paliv a následně snížení emisí skleníkových plynů ve srovnání s polymery na bázi

ropy. Vyšší cena biopolymerů ve srovnání s tradičními, biologicky nerozložitelnými plasty je jejich hlavní překážkou v nahrazení těchto nerozložitelných plastů [8, 13].

V roce 2021 dosáhly celosvětové výrobní kapacity bioplastů zhruba 2,42 milionu tun (Obr. 4), přičemž přibližně 48 procent (1,15 milionu tun) bylo určeno pro obalový trh, největší segment trhu v rámci průmyslu bioplastů [12, 14].

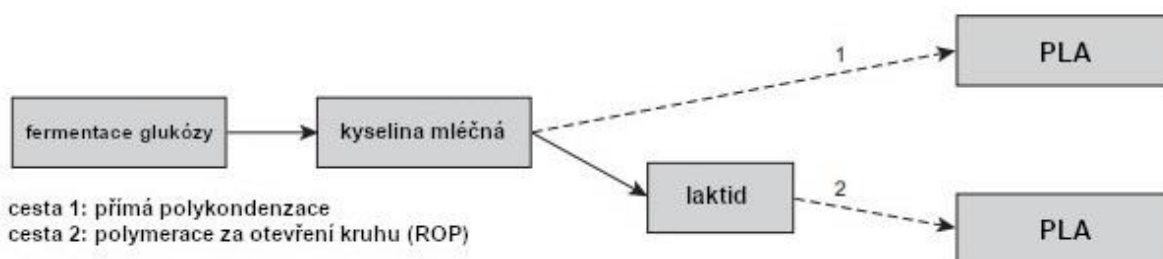


Obr. 4 Světové výrobní kapacity bioplastů [14]

Důležitou skupinou biodegradabilních a biokompatibilních polymerů jsou alifatické polyestery, které se používají jako materiály šetrné k životnímu prostředí, pro obalové materiály nebo pro různé biomedicínské aplikace. Komerčně dostupné alifatické polyestery jsou nejčastěji na bázi cyklických esterových monomerů, jako je laktid, laktony a glykolid. V současné době jsou komerčně vyráběnými alifatickými polyestery např. PLA, polykaprolakton (PCL), poly (ethylen sukcinát) a kyselina polyglykolová (PGA), a jejich produkce stále roste [15]. Jejich vysoce hydrolyzovatelné esterové vazby způsobují to, že tato třída polymerů snadno podléhá degradaci ve vlhkém prostředí, což je příznivé pro mechanismy biologického rozkladu. Štěpením esterové vazby vzniká karboxylová koncová skupina a hydroxylová skupina. Takto vytvořené karboxylové koncové skupiny jsou schopny katalyzovat hydrolýzu jiných esterových vazeb, což se označuje jako autokatalýza [16, 17].

2.3 Kyselina polymléčná (PLA)

Kyselina polymléčná (PLA) je velmi univerzální, biodegradabilní alifatický polyester. Výchozím materiálem pro výrobu PLA je kyselina mléčná (2-hydroxy propanová), která je vyráběna fermentací z obnovitelných zdrojů. PLA je termoplastický polymer, který může být semikrystalický nebo amorfní v závislosti na prostorovém uspořádání atomů v molekulách a tepelné historii. Již na začátku 30. let 20. století Wallace Carothers zkoumal výrobu polyesteru z kyseliny mléčné, ale tento produkt měl nízkou molekulovou hmotnost a špatné mechanické vlastnosti. PLA lze připravit jednak přímou kondenzací kyseliny mléčné nebo také tzv. polymerací za otevření kruhu. Vlastnosti PLA se výrazně zlepšily právě s rozvojem výroby pomocí polymerace za otevření kruhu, díky níž se vyrábí PLA s vysokou molekulovou hmotností. Způsoby výroby PLA jsou znázorněny ve schématu (Obr. 5) [8, 18].



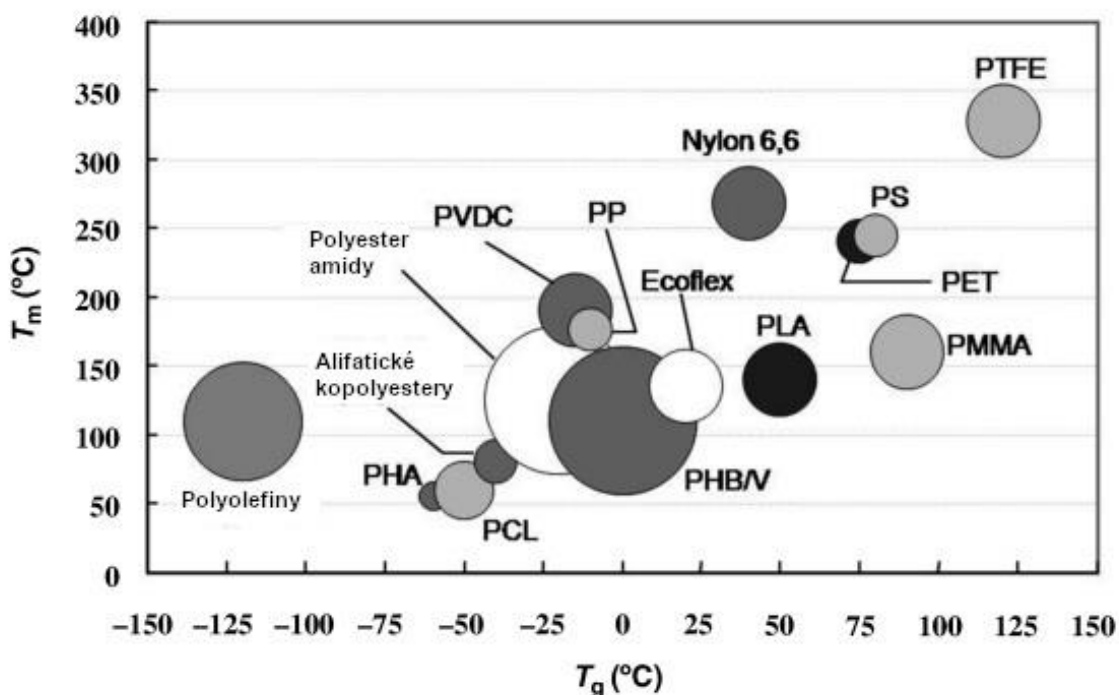
Obr. 5 Zjednodušené schéma výroby PLA [2]

Kyselina mléčná má dvě stereoizomerní formy, kyselinu poly L-mléčnou (PLLA) a kyselinu poly D-mléčnou (PDLA). Komerčně dostupná PLA je v současnosti nejčastěji PLLA obsahující méně než 8 % D-kyseliny mléčné. PLA je jeden z mála polymerů, ve kterém může být stereochemická struktura snadno upravena polymerací řízené směsí L nebo D isomerů pro vznik vysokomolekulárních amorfních nebo krystalických polymerů. Krystalinita PLA se obecně zvyšuje se zvyšující se optickou čistotou (uspořádáním L a D isomerů) [4].

Pro výrobu PLA jsou při fermentaci LA nejběžnějšími zdroji uhlíku potřebnými pro tento proces glukóza (dextróza) a škrob. Při fermentačním procesu jsou cukerné suroviny (glukóza), získávány přímo ze zdrojů, jako je např. cukrová řepa nebo cukrová třtina. Škrob je nejčastěji získáván z kukuřice, brambor a pšenice. Tyto suroviny jsou v současné době nejvíce využívány pro průmyslovou výrobu LA. PLA je jedním z nejefektivněji vyráběných biopolymerů, protože lze vyrobit 1 kg polymeru z 1,6 kg fermentovaného množství

sacharidové suroviny, zatímco např. bio PE nebo bio PET (bioplasty vyrobené z biologického materiálu) pro výrobu vyžadují 2krát až 3krát více surovin [9].

Můžeme říci, že PLA je polymer, který se v mnoha ohledech chová stejně, jako PET, ale také jako PP. PLA je obecně charakterizována dobrými mechanickými vlastnostmi s modulem pružnosti v tahu 3000-4000 MPa a mezí pevnosti v tahu 50-70 MPa. Teplota skelného přechodu PLA je přibližně 60-70 °C (Obr. 6). Teplota tání PLA se pohybuje od 155 do 185 °C a zpracovává se při teplotách 185-190 °C [19].



Obr. 6 Srovnání teplot skelného přechodu a teplot tání PLA s ostatními termoplasty [19]

Má vyšší průhlednost než jiné biologicky odbouratelné polymery a také má lepší zpracovatelnost a odolnost vůči různým vlivům počasí. Výrobky vyrobené z PLA mají špatné bariérové vlastnosti proti plynům, jako je kyslík, oxid uhličitý nebo pára. Vlastnosti PLA závisí především na molekulové hmotnosti a stupni krystalinity. Zvyšováním molekulové hmotnosti se zvyšuje T_g , stejně tak jako T_m , pevnost v tahu, modul pružnosti a snižuje se prodloužení při přetržení. Navzdory relativně dobrým mechanickým vlastnostem PLA je však komerční využitelnost omezena vyššími náklady na produkci (v porovnání se standardními polymery vyrobenými z neobnovitelných zdrojů). Relativně snadno se zpracovává na standardních zařízeních na zpracování plastů, díky kterým vznikají např. fólie, lisované díly nebo vlákna [20–22].

Aplikace PLA je rozmanitá (Obr. 7), jsou to např. pytle na odpadky, mulčovací fólie v zemědělství, nádobí pro rychlé občerstvení a obaly a předměty pro jednorázové nebo krátkodobé použití (Obr. 8).



Obr. 7 Hlavní oblasti použití PLA [23]



Obr. 8 Příklady použití PLA [24, 25]

Díky své biokompatibilitě s těly savců je již desetiletí používána v biomedicíně a farmacii. Má také nižší uhlíkovou stopu, než mají běžné plastové materiály na bázi fosilních paliv. Jako obnovitelný a udržitelný zdroj má PLA velký potenciál pro snížení závislosti na materiálech na bázi ropy a pro ekonomicky a ekologicky udržitelný rozvoj. Globální objem produkce PLA v roce 2019 se odhadoval na 190 000 tun, a očekává se, že se každé 3-4 roky zdvojnásobí [26]. PLA je nejvíce produkováným biodegradabilním polymerem a představuje velkou část trhu díky vyspělosti technologie pro hromadnou výrobu [19].

2.4 Přísady do polymerů

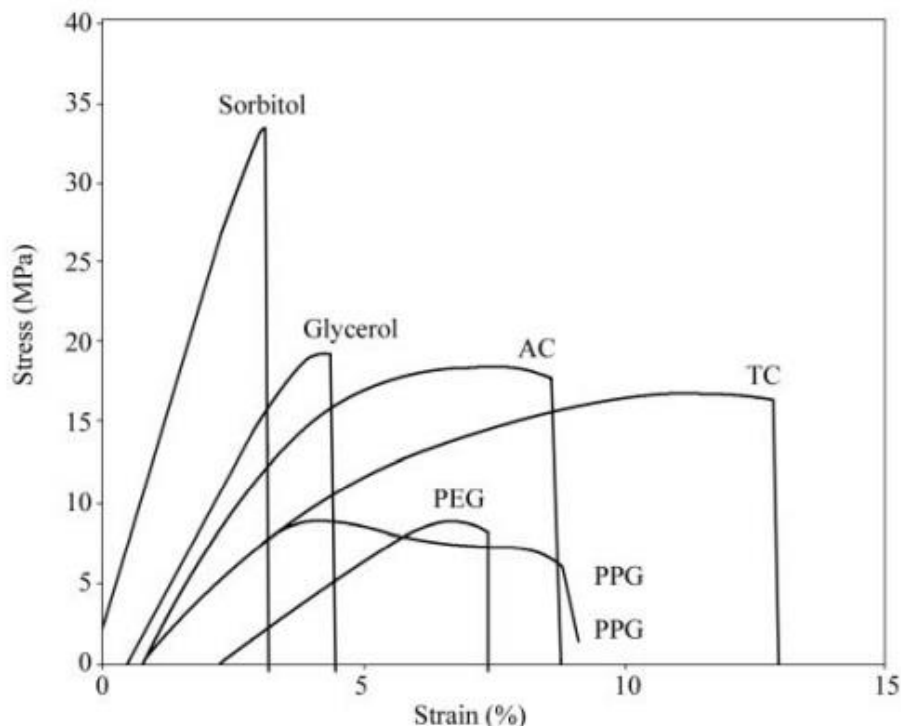
Aditivum (přísada) je látka, která se přidává do plastů k dosažení zlepšení požadovaných vlastností, či pouhého snížení ceny hotového výrobku. V plastech jsou nejčastěji používány antioxidanty, antistatická činidla, emulgátory, plniva, změkčovadla, maziva, rozpouštědla, stabilizátory, zahušťovadla a UV absorbéry [27]. Přísady do plastů jsou různorodou skupinou chemikálií, mohou být buď organické (např. alkylnyfenoly), anorganické (např.

oxidy, soli, plniva) nebo organokovové (např. komplexy niklu). S cílem vytvářet polymerní materiály na biologické bázi má význam použití aditiv pocházejících z obnovitelných zdrojů, které jsou často vedlejšími produkty zemědělství nebo potravinářského průmyslu. Požadavky na obalové materiály přinesly systémy aditiv napomáhající efektivní výrobě obalových fólií. V současné době jsou vyvinuty přísady, které jsou bezpečné pro balení a další aplikace, kde dochází k přímému kontaktu s jídlem nebo nápoji [27].

Nejběžněji používanými přísadami v různých typech polymerních materiálů obalového průmyslu jsou změkčovadla (plastifikátory). Rada IUPAC (mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii) definovala změkčovadlo jako „*látku nebo materiál začleněný do materiálu (obvykle plast nebo elastomer), pro zvýšení jeho pružnosti, zpracovatelnosti nebo roztlačnosti.*“ [28] Tyto látky tedy snižují modul pružnosti, hustotu, tvrdost, křehkost nebo viskozitu taveniny, což umožňuje lepší tok v různých technologických zařízeních. Změkčovadla jsou obecně kapaliny s vysokým bodem varu, s průměrnou molekulovou hmotností mezi 300 a 600 g/mol a s lineárními nebo cyklickými uhlíkovými řetězci [28]. Malá velikost molekul změkčovadla mu umožňuje zabírat mezimolekulární prostory mezi polymerními řetězci a redukovat tak sekundární síly mezi nimi. Molekuly změkčovadla musí proniknout hluboko do sítě makromolekul a zůstat tam stabilní. Změkčovadla však mohou mechanismem difuze migrovat z materiálu. Aby se snížily problémy s migrací a zvýšila se stálost, musí být zpomalena rychlost transportu molekul uvnitř polymerní matrice. Toho lze dosáhnout použitím změkčovadel s vysokou molekulovou hmotností, protože difuzivita se s rostoucí molekulovou hmotností snižuje [28–30].

U semikrystalických polymerů, právě jako je PLA, se očekává, že účinné změkčovadlo bude snižovat skelný přechod amorfních částí. PLA začne projevovat tvárné vlastnosti, pokud její T_g klesne pod 35 °C. Výběr změkčovadla pro obalové materiály z PLA je založen na kompatibilitě a biologické rozložitelnosti změkčovadla, mísitelnosti, množství potřebného pro změkčení a požadovaných funkčních vlastnostech obalů. Houževnatost PLA narůstá se zvyšujícím se obsahem změkčovadla. V současné době jsou například používána netoxická citrátová změkčovadla z přírodní kyseliny citrónové, která jsou s PLA kompatibilní. [22] Konkrétně např. trietylacitrát (TC) nebo acetyltributylacitrát (ATBC). Tato změkčovadla jsou mísitelná s PLA do míry přibližně 25 hmotnostních procent. Jiným netoxickým plastifikačním činidlem PLA je laktid, který je ekologicky odbouratelný, ale poměrně rychle migruje z materiálu, což má za následek ztuhnutí materiálu v průběhu času. Další změkčovadlo, které je používáno, je PEG. PEG s nízkou molekulovou hmotností se dobře mísí s PLA, je biologicky rozložitelný a vhodný pro aplikace, kde dochází ke styku

s potravinami. Typické křivky deformace směsí PLA a škrobu (60:40) s 15 hm. % různých změkčovadel jsou znázorněny v grafu závislosti napětí na relativním prodloužení (Obr. 9) [19, 22, 31].



Obr. 9 Křivky deformace vstříkované a vytlačované směsi PLA a škrobu (60:40) s 15 hm. % různých změkčovadel [22]

2.5 Degradace PLA

PLA je považována za biodegradabilní materiál, ale rychlost degradace se liší dle degradačního prostředí. Pokud PLA degraduje v podmínkách vysokých teplot a vysoké vlhkosti, jako je např. aktivní kompost, tak se rozpadne během týdnů až měsíců. Za běžných podmínek, při kterých se výrobky PLA používají, je však PLA velmi stabilní a zachovává si svou molekulovou hmotnost a fyzikální vlastnosti po celé roky. Velikost výrobku a stupeň krystalinity jsou dalšími faktory, které ovlivňují rychlost degradace. Vyšší stupeň krystalinity snižuje rychlost degradace PLA. PLA s vysokou molekulovou hmotností je také přirozeně odolná vůči růstu bakterií a plísní, což umožňuje bezpečné použití v aplikacích, jako je balení potravin a hygienických potřeb [8, 32].

Primárním mechanismem degradace je hydrolýza, která je následovaná bakteriálním napadením fragmentovaných zbytků. Degradace PLA je způsobena především hydrolýzou

esterových vazeb, a probíhá víceméně náhodně podél hlavního řetězce polymeru. Během počáteční fáze degradace se vysokomolekulární polyesterové řetězce hydrolyzují na oligomery s nižší molekulovou hmotností. Kromě hydrolyzy může PLA degradovat i jinými způsoby, např. oxidačním, mikrobiálním, enzymatickým, tepelným, chemickým nebo fotodegradativním mechanismem. Mikrobiální a enzymatický mechanismus degradace je rychlejší, než ostatní mechanismy [8, 33, 34].

V literatuře jsou popsány dvě erozní cesty [18], objemová eroze a povrchová eroze. První varianta nastává, když je difúze vody rychlejší, než je degradace polymeru, což vede k homogenní degradaci vzorku. Při povrchové erozi je vzorek erodován z vnějšího povrchu a čelo eroze se pohybuje směrem do vnitřku, protože v tomto případě je degradace polymerních vazeb rychlejší, než je difúze vody. Pro PLA je typická objemová eroze [18, 35].

Existují dva způsoby, jak lze biopolymery hydrolyzovat, buď pasivně chemickou hydrolyzou, nebo aktivně enzymatickou hydrolyzou. PLA degraduje jednoduchou hydrolyzou esterové vazby nevyžadující přítomnost enzymů ke katalýze hydrolyzy. Hydrolytická degradace zahrnuje difúzi molekul vody, která začíná v amorfních oblastech, následně iniciuje štěpení esterové vazby a pokračuje podél krystalické hranice. Přednostní štěpení řetězce probíhá v amorfních oblastech, což vede ke zvýšení krystalinity polymeru. Hydrolytická reakce může být katalyzována jak kyselinami, tak zásadami [32, 33].

Rychlost hydrolyzy je určena koncentrací vody, kyselým nebo zásaditým katalyzátorem, teplotou a morfologií. Hydrolytickou degradaci PLA ve vodném roztoku řídí čtyři základní parametry, a to: množství absorbované vody, rychlost difúze, koeficient fragmentů řetězce polymeru a rozpustnost degradačních produktů. Bylo zjištěno, že rychlost degradace průmyslově vyráběné PLA byla podstatně rychlejší, než je rychlost degradace PLLA syntetizované v laboratorním měřítku s podobnou molární hmotností [18]. Začlenění malých množství D-jednotek do řetězce PLLA a vyšší molární hmotnost pak zlepšila hydrolytickou degradaci. Hydrolytickou degradaci PLA lze přizpůsobit např. těmito obecně používanými přístupy: generováním hydrofilních povrchů kopolymerací a síťováním, přidáváním hydrofilních plniv nebo polymerů pro vytvoření porézní struktury a řízením aktivační energie hydrolyzy pomocí přidávání nanočástic [18]. Degradační rychlost PLA kopolymerů mohou také urychlit některé enzymy, např. proteináza K. Produkty PLA degradují v aerobních i anaerobních podmínkách kompostování [34, 36].

Přestože jsou použité předměty na bázi PLA určeny hlavně k likvidaci kompostováním nebo degradací v půdě, lze je také recyklovat. Výrobky z PLA mohou být recyklovány přetavením a druhým zpracováním, chemicky recyklovány, spáleny nebo uloženy na skládku. Chemická recyklace může být uskutečněna hydrolýzou za vzniku LA nebo alkoholýzou za vzniku alkyl laktátů. Chemická recyklace má potenciál snížit výrobní náklady a přiblížit se na úroveň konkurenceschopnou konvenčním plastům na petrochemické bázi. Výroba PLA z recyklovaného materiálu umožňuje podstatnou úsporu energie ve srovnání s použitím prvotních surovin [36, 37].

3 Experimentální část

Experimentální část se zabývá analýzou vlivů 4 změkčovadel na hydrolytickou degradaci PLA. Vzorčky ve formě fólií byly umístěny do biotopů se sladkou a se slanou vodou po dobu 3 měsíců. Vyhodnocení vlivu změkčovadel na degradaci bylo uskutečněno následujícími metodami: diferenční skenovací kalorimetrie (DSC), termogravimetrická analýza (TGA), skenovací elektronová mikroskopie (SEM) a infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR). Práce navazuje na činnost katedry strojírenské technologie, kde v rámci bakalářské práce pan Lukáš [38] zkoumal vliv stárnutí na vlastnosti PLA biokompozitů a v rámci diplomové práce pan Matějka [39] zkoumal vliv aplikace změkčovadel na kompostovatelnost PLA. Oba ve svých experimentech použili stejná změkčovadla, jako byla použita v tomto experimentu.

3.1 Vlastnosti PLA použité k výrobě fólií

Pro experiment byl použit polymer PLA s obchodním označením Luminy® L130. Je to homopolymer PLA, který je vysoce tepelně odolný. Ve srovnání se standardní PLA mají tyto homopolymery PLA vyšší přechodové teploty a zvýšenou rychlost krystalizace [40]. Základní fyzikální a mechanické vlastnosti tohoto polymeru jsou uvedeny v tab. 1.

Tab. 1 Charakteristické vlastnosti PLA Luminy® L130 [40]

Fyzikální vlastnosti	Metoda	Hodnota
Hustota	hodnota z literatury	1,24 g/cm ³
Stereochemická čistota	Total Corbion PLA	≥ 99 % (L-isomer)
Teplota tání	DSC	175 °C
Teplota skelného přechodu	DSC	60 °C
Index toku taveniny	ISO 1133-A (210 °C/2,16 kg)	23 g/10 min
Index toku taveniny	ISO 1133-A (190 °C/2,16 kg)	10 g/10 min
Mechanické vlastnosti	Metoda	Hodnota
Modul pružnosti v tahu	ISO 527-1	3500 MPa
Mez pevnosti v tahu	ISO 527-1	50 MPa
Poměrné prodloužení při přetržení	ISO 527-1	≤ 5 %

3.2 Vlastnosti přidaných změkčovadel

Pro experiment byla zvolena změkčovadla ATBC, PEG 400, MC2178 a MC2192. Změkčovadla jsou standardně aplikována v poměru 5 až 15 hm. %. Pro experiment byla zvolena 15 hm. % koncentrace změkčovadel v PLA z důvodu předpokládané lepší degradace, než kdyby byla zvolena nižší koncentrace.

ATBC (acetyltributylcitrát) je netoxické změkčovadlo vyráběné z kyseliny citrónové. Je to téměř bezbarvá olejovitá kapalina, která je bez zápachu. Toto změkčovadlo je uznáváno jako zdravotně bezpečné a biologicky rozložitelné. Jeho molekulová hmotnost je přibližně 402 g/mol. Hustota ATBC při 20 °C je 1,035–1,053 g/cm³ a dynamická viskozita při stejné teplotě je přibližně 0,034 Pa · s. ATBC je významným změkčovadlem PVC, výrobků pro balení potravin a zdravotnických výrobků [41].

Změkčovadlo PEG 400 je nízkomolekulární stupeň polyethylenglykolu s molekulovou hmotností přibližně 400 g/mol. Je to bezbarvá, hydrofilní kapalina vyráběná z kondenzovaného ethylenoxidu a vody. Používá se například jako plastifikátor, lepidlo nebo mazadlo. Díky nízké úrovni toxicity se používá v obalovém průmyslu, kosmetice a farmaceutických přípravcích. Hustota PEG při 20 °C je přibližně 1,125 g/cm³ a dynamická viskozita při stejné teplotě je 0,12 Pa · s [42, 43].

Změkčovadla MC 2178 a MC 2192 jsou tekuté polyesterové molekuly plně složené z biomolekul. Mají stejné chemické složení, ale rozdílné hodnoty dynamické viskozity a molekulové hmotnosti. Změkčovadlo MC 2178 má dynamickou viskozitu při teplotě 20 °C přibližně 0,7 Pa · s a MC 2192 má dynamickou viskozitu při stejné teplotě přibližně 5 Pa · s. Molekulová hmotnost změkčovadla MC 2178 je přibližně 1250 g/mol, zatímco MC 2192 má molekulovou hmotnost přibližně 4236 g/mol. Změkčovadlo MC 2192 v PLA poskytuje mnohem lepší elasticitu (zvyšuje prodloužení při přetržení) ve srovnání např. s polyadipátovým změkčovadlem s podobnou viskozitou [44, 45].

3.3 Výroba fólií z PLA

Před procesem výroby fólií bylo nejprve nutné kompaundovat jednotlivé materiálové varianty. Před tímto procesem byl materiál sušen 12 hodin ve vakuové sušičce Binder VD53 při teplotě 70 °C. Materiál PLLA Luminy® L130 se změkčovadly ATBC, PEG a MC 2178 byl kompaundován v zařízení Collin ZK 25 P (Obr. 10). Dávkování změkčovadla bylo zajištěno zařízením DVL Liquidoser. Materiál PLLA se změkčovadlem MC 2192 nebylo možné z důvodu vysoké viskozity tohoto změkčovadla smíchat v zařízení Collin, a proto byl

kompaundován na mikrokompaundéru Xplore MC15 HT (Obr. 10). Smíchán byl granulát PLA s jednotlivými změkčovadly tak, aby změkčovadla tvořila 15 hm. %.

Fólie byly vyrobeny na mikrokompaundéru Xplore MC15 HT s vytlačovací hlavou na fólie se štěrbinou o velikosti 0,4 mm. K mikrokompaundéru bylo připojeno zařízení na výrobu fólie (Obr. 11).



Obr. 10 Kompaundér Collin ZK 25 P [46] (vlevo) a Mikrokompaundér Xplore MC15 HT [47] (vpravo)



Obr. 11 Zařízení na výrobu fólie Xplore [48]

Před vytlačováním fólií bylo opět provedeno sušení materiálu ve vakuové sušičce Binder. Poté byl materiál vložen do mikrokompaundéru a činností extrudéru byla přes vytlačovací hlavu zhotovena konečná podoba fólií. Tento proces probíhal při otáčkách šneků a otáčkách válce, který odvíjel fólii 100 ot/min. Teploty, při kterých proběhla výroba fólií jsou uvedeny v tab. 2.

Tab. 2 *Procesní teploty při výrobě fólií*

Materiál	Teplota v komoře [°C]	Teplota u vytlačovací hlavy [°C]
PLA/PEG 400	190	205
PLA/ATBC	195	210
PLA/MC 2178	205	220
PLA/MC 2192	205	220

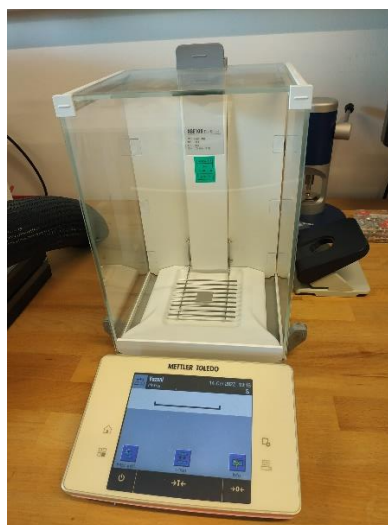
3.4 Podmínky a průběh degradace

Pro analyzování hydrolytické degradace byla zvolena 2 rozdílná prostředí, a to prostředí sladkovodního biotopu a prostředí mořského biotopu. Oba biotopy byly dlouhodobě ustálené (80 litrové akvárium) s řádnou živočišnou a rostlinnou aktivitou. Sladkovodní biotop byl charakteristický teplotou 27 °C a pH 8. Mořský biotop byl charakteristický teplotou 27 °C a pH 7,7. Celková doba degradace činila 3 měsíce. Do obou prostředí byly na začátku experimentu vloženy 3 kusy fólie od každé materiálové kombinace PLA se změkčovadly, respektive čisté PLLA. Tyto vzorky měly délku 100 mm a šířku 40 mm. Každý měsíc od začátku experimentu bylo provedeno kondicionování vzorků při 23 °C a 50 % relativní vlhkosti vzduchu po dobu 14 dní. Po kondicionování bylo vždy provedeno vážení a odebrání částí vzorků pro vyhodnocení degradace.

3.5 Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)

Diferenční skenovací kalorimetrii (DSC) definuje norma ASTM E473 jako metodu, ve které se měří rozdíl rychlosti toku tepla do zkoumané látky a referenčního vzorku jako funkce teploty, zatímco zkoumaná látka a reference jsou vystaveny řízenému teplotnímu programu. Tato metoda se používá např. k určení teploty skelného přechodu, teploty tání, měrné tepelné kapacity nebo stupně krystalinity [49]. Tyto pozorované veličiny pomohou analyzovat změnu strukturní povahy vzorků vlivem přidání změkčovadel a vlivem degradačních procesů.

Stanovení termických vlastností probíhalo na diferenčním skenovacím kalorimetru Mettler Toledo DSC1/700 (Obr. 12) podle normy ČSN EN ISO 11357 [50]. Nejprve byly odebrány vzorky a poté byly zvaženy na analytických váhách Mettler Toledo XSE105 DualRange (Obr. 12).



Obr. 12 Diferenční skenovací kalorimetr Mettler Toledo DSC1/700 (vlevo) [51] a analytické váhy Mettler Toledo XSE105 DualRange (vpravo)

Vzorky o hmotnosti mezi 5 a 7 mg byly vkládány do hliníkových kelímků a přikryty víčkem, do kterého byl vytvořen malý otvor pro možnost úniku plynu. Takto připravený vzorek byl ručním lisem zalisován a vložen do přístroje DSC1/700. Poté proběhl teplotní program, při kterém byly vzorky vystaveny teplotám mezi 0 a 200 °C. Nejdříve probíhal ohřev vzorků rychlostí 10 °C za minutu z teploty 0 °C na teplotu 200 °C. Teplota 200 °C byla držena po dobu 3 minut a poté byly vzorky ochlazeny na teplotu 0 °C. Poslední fází byl ohřev se stejnými parametry, jako ohřev první. Ze druhého ohřevu byla zjištěna teplota skelného přechodu (T_g). Ostatní veličiny byly určeny z prvního ohřevu. Z teploty tání (T_m) byl posuzován vliv degradace a ze změny celkové entalpie (ΔH_{celk}) byla hodnocena změna struktury vzorků. Výpočet stupně krystalinity (X_C) se provedl podle rovnice (1) z některých naměřených veličin.

Stupeň krystalinity vzorků po jednotlivých měsících degradace ve sladkovodním prostředí bylo možné vypočítat pouze u čisté PLLA. V průběhu degradace u ostatních vzorků obsahujících změkčovadla nebylo možné dopočítat stupeň krystalinity z důvodu obsahu změkčovadel, která tzv. migrují, což znamená, že v průběhu času v určité míře unikají z kompozitního materiálu. Obsah přidaných přísad je potřebný k výpočtu X_C , a jelikož nebylo možné určit množství změkčovadla, které bylo uvolněno, tak ani nebylo možné dopočítat X_C .

$$X_C = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc} - \Delta H_{pc}}{\Delta H_{m100} \cdot (1-x)} \cdot 100 \quad (1)$$

X_C	[%]	stupeň krystalinity
x	[-]	podíl aditiv ve vzorku
ΔH_m	[J/g]	změna měrné entalpie tání
ΔH_{cc}	[J/g]	změna měrné entalpie sekundární krystalizace
ΔH_{pc}	[J/g]	změna měrné entalpie sekundární krystalizace před táním
ΔH_{m100}	[J/g]	změna měrné entalpie tání vzorku se 100 % krystalinitou (pro použitou PLLA má tato veličina hodnotu 106 J/g)

Naměřené hodnoty DSC všech veličin jsou uvedeny v tab. 3 a tab. 4.

Tab. 3 Výsledky DSC vzorků ze sladkovodního biotopu

Označení vzorku	Doba degradace (měsíce)	T_g [°C]	T_{cc} [°C]	ΔH_{cc} [J/g]	T_{pc} [°C]	ΔH_{pc} [J/g]	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]	ΔH_{celk} [J/g]	X_C [%]
PLLA	výchozí stav	60,2	113,05	33,59	159,8	0,59	176,09	40,17	5,99	5,7
	1	60,68	108,66	35,26	157,73	2,27	174,02	44,38	6,85	6,5
	2	-	105,7	31,87	158,28	3,71	174,4	41,51	5,93	5,6
	3	59,59	104,23	31,68	158,12	4,39	174,02	40,97	4,9	4,6
PLA/ATBC	výchozí stav	42,4	86,35	22,88	146,63	6,04	171,3	38,66	9,74	10,8
	1	-	87,55	13,04	-	-	169,28	39,04	26,0	-
	2	-	86,22	12,83	-	-	166,99	40,02	27,19	-
	3	-	87,37	14,63	-	-	167,71	42,7	28,07	-
PLA/PEG	výchozí stav	37,57	84,07	13,36	149,26	1,65	167,99	41,27	26,26	29,1
	1	-	91,29	18,15	-	-	170,41	46,82	28,67	-
	2	-	91,09	18,87	-	-	168,29	47,72	28,67	-
	3	-	91,98	18,09	-	-	170,00	46,32	27,23	-
PLA/MC 2178	výchozí stav	-	69,89	19,94	153,06	3,41	175,06	44,28	20,93	23,2
	1	-	71,4	18,92	150,3	4,66	171,65	38,69	15,11	-
	2	-	69,39	21,13	150,94	3,51	170,93	42,26	17,62	-
	3	-	69,69	15,64	151,76	3,05	171,13	43,28	24,59	-
PLA/MC 2192	výchozí stav	57,86	88,41	27,38	152,14	6,42	175,5	41,55	7,57	8,6
	1	-	90,07	26,19	153,62	5,98	174,27	42,61	10,44	-
	2	-	87,07	24,95	153,18	6,15	173,37	39,49	8,39	-
	3	-	84,72	26,52	151,98	5,97	172,48	44,07	11,58	-

Tab. 4 Výsledky DSC vzorků z mořského biotopu

Označení vzorku	Doba degradace (měsíce)	T _g [°C]	T _{cc} [°C]	ΔH _{cc} [J/g]	T _{pc} [°C]	ΔH _{pc} [J/g]	T _m [°C]	ΔH _m [J/g]	ΔH _{celk} [J/g]	X _C [%]
PLLA	výchozí stav	60,2	113,05	33,59	159,8	0,59	176,09	40,17	5,99	5,7
	1	60,33	110,83	34,1	156,77	2,77	173,93	41,07	4,2	4,0
	2	-	108,72	26,73	159,34	2,86	176,55	35,39	5,8	5,5
	3	59,59	103,57	31,19	157,64	4,89	173,55	41,31	5,23	4,9
PLA/ ATBC	výchozí stav	42,4	86,35	22,88	146,63	6,04	171,3	38,66	9,74	10,8
	1	-	84,97	3,19	147,45	1,14	170,69	43,09	38,76	-
	2	-	86,48	16,11	143,42	1,31	168,81	43,72	26,3	-
	3	-	87,33	15,5	143,42	0,56	168,98	43,53	27,47	-
PLA/ PEG	výchozí stav	37,57	84,07	13,36	149,26	1,65	167,99	41,27	26,26	29,1
	1	-	91,77	21,17	-	-	168,94	47,19	26,02	-
	2	-	90,26	14,84	-	-	170,24	44,04	29,23	-
	3	-	90,89	12,79	-	-	169,89	48,17	35,35	-
PLA/ MC 2178	výchozí stav	-	69,89	19,94	153,06	3,41	175,06	44,28	20,93	23,2
	1	-	88,17	11,38	-	-	171,20	43,1	31,72	-
	2	-	69,72	15,89	150,45	4,04	171,1	41,04	21,11	-
	3	-	71,54	20,29	151,28	3,69	172,63	40,96	16,98	-
PLA/ MC 2192	výchozí stav	57,86	88,41	27,38	152,14	6,42	175,5	41,55	7,57	8,6
	1	-	89,65	14,72	-	-	171,36	48,95	34,23	-
	2	-	85,06	27,33	151,78	6,31	172,1	44,38	10,74	-
	3	-	83,82	22,09	150,86	5,45	172,67	40,71	13,17	-

3.6 Termogravimetrická analýza (TGA)

Termogravimetrická analýza (TGA) nebo také termogravimetrie (TG) je technika, při které se hmotnost polymeru měří jako funkce teploty nebo času, zatímco je vzorek vystaven řízenému teplotnímu programu v řízené atmosféře. Pomocí termogravimetrické analýzy můžeme pozorovat teplotu degradace, která je ovlivněna velikostí makromolekulárních řetězců, a tedy degradačními procesy [52].

Měření bylo provedeno na termogravimetru TGA 2 Mettler Toledo (Obr. 13). Vzorky byly vkládány do malých kelímků z oxidu hlinitého a přikryty víčkem s dírou pro odvod plynů vznikajících při teplotním programu. V průběhu TGA byly vzorky zahřívány, zatímco byla měřena jejich hmotnost. Nejprve byly vzorky zahřívány v přítomnosti dusíku rychlostí 10 °C za minutu z teploty 50 °C na teplotu 600 °C. Následoval ohřev v přítomnosti kyslíku stejnou rychlostí z teploty 600 °C na teplotu 800 °C. Měřena byla teplota, při které probíhal termický rozklad vzorku v okamžiku, kdy ubylo 5 % z hmotnosti vzorku (T_{d5}).



Obr. 13 Termogravimetr TGA 2 Mettler Toledo

Tab. 5 Výsledky TGA vzorků ze sladkovodního biotopu

Doba degradace (měsíce)	Výchozí stav	1	2	3
Označení vzorku	T_{d5} [°C]			
PLLA	325	318	319	316
PLA/ATBC	280	256	254	264
PLA/PEG	260	237	254	295
PLA/MC 2178	294	273	305	318
PLA/MC 2192	322	278	299	251

Tab. 6 Výsledky TGA vzorků z mořského biotopu

Doba degradace (měsíce)	Výchozí stav	1	2	3
Označení vzorku	T_{d5} [°C]			
PLLA	325	318	299	274
PLA/ATBC	280	266	270	268
PLA/PEG	260	282	286	266
PLA/MC 2178	294	275	316	307
PLA/MC 2192	322	294	329	324

3.7 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)

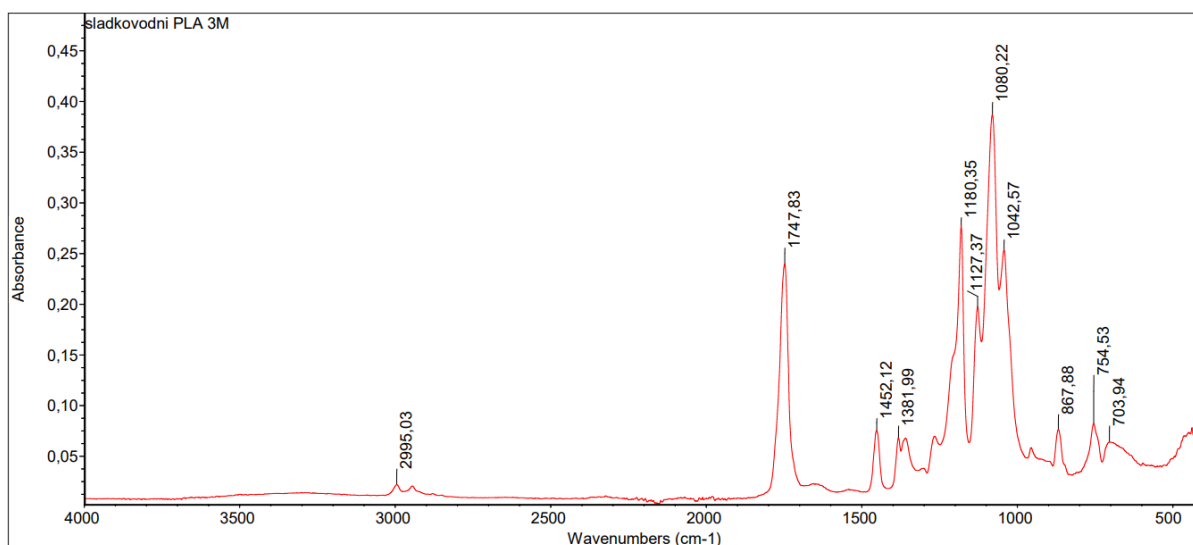
Metoda FTIR je založena na tom, že vzorkem prochází infračervené záření a část záření je vzorkem absorbováno. Výsledný signál na detektoru je infračervené spektrum, které má informaci o tom, jaké molekuly jsou přítomny ve vzorku a v jakých koncentracích. Spektrum

zobrazuje závislost absorpance na vlnové délce infračerveného záření [53, 54]. Metoda FTIR tak umožňuje pozorování změn chemické povahy. Měření probíhalo na infračerveném spektrometru Nicolet iS10 (Obr. 14) a proběhlo v rozsahu 400 až 4000 cm^{-1} .



Obr. 14 FT-IR spektrometr Nicolet iS10

Hodnoty absorpance charakteristických píků odečtené ze spekter FTIR jsou uvedeny v tab. 7 a 8. Píky v oblastech 1080 cm^{-1} a 1127 cm^{-1} charakterizují jednoduchou vazbu uhlík-kyslík. Dvojnou vazbu uhlík-kyslík představuje pík vyskytující se v okolí hodnoty 1747 cm^{-1} . Ohybové frekvence skupiny CH₃ byly zjištěny na hodnotách 1452 cm^{-1} a 1361 cm^{-1} . Pík v oblasti kolem hodnoty 3400 cm^{-1} značí vznik nové vazby hydrolyzou [55]. Charakteristické píky jsou zobrazeny na spektru vzorku čisté PLA v obr. 15.



Obr. 15 Charakteristické píky vzorku čisté PLA

Tab. 7 Hodnoty absorpance vzorků degradovaných ve sladkovodním biotopu naměřené FTIR

	doba degradace	1080 cm ⁻¹	1127 cm ⁻¹	1452 cm ⁻¹	1747 cm ⁻¹	3400 cm ⁻¹
PLA	1 měsíc	0,89	0,37	0,15	0,64	0,01
	2 měsíce	0,70	0,32	0,13	0,53	0,01
	3 měsíce	0,32	0,16	0,05	0,14	0,02
PLA/ATBC	1 měsíc	0,74	0,35	0,13	0,51	0,01
	2 měsíce	0,56	0,28	0,12	0,25	0,04
	3 měsíce	0,48	0,24	0,11	0,21	0,04
PLA/PEG 400	1 měsíc	0,69	0,33	0,13	0,47	0,02
	2 měsíce	0,58	0,29	0,11	0,32	0,03
	3 měsíce	0,43	0,24	0,10	0,23	0,04
PLA/MC 2178	1 měsíc	0,76	0,34	0,13	0,46	0,02
	2 měsíce	0,63	0,29	0,11	0,35	0,03
	3 měsíce	0,33	0,17	0,07	0,23	0,02
PLA/MC 2192	1 měsíc	0,55	0,29	0,12	0,39	0,01
	2 měsíce	0,37	0,20	0,09	0,24	0,02
	3 měsíce	0,24	0,13	0,06	0,17	0,01

Tab. 8 Hodnoty absorpance vzorků degradovaných v mořském biotopu naměřené FTIR

	doba degradace	1080 cm ⁻¹	1127 cm ⁻¹	1452 cm ⁻¹	1747 cm ⁻¹	3400 cm ⁻¹
PLA	1 měsíc	0,68	0,32	0,12	0,52	0,004
	2 měsíce	0,56	0,27	0,11	0,39	0,01
	3 měsíce	0,45	0,24	0,10	0,34	0,02
PLA/ATBC	1 měsíc	0,61	0,37	0,13	0,45	0,01
	2 měsíce	0,49	0,22	0,10	0,22	0,03
	3 měsíce	0,44	0,25	0,11	0,18	0,07
PLA/PEG 400	1 měsíc	0,80	0,36	0,14	0,57	0,01
	2 měsíce	0,49	0,25	0,10	0,27	0,04
	3 měsíce	0,29	0,16	0,07	0,17	0,03
PLA/MC 2178	1 měsíc	0,88	0,42	0,14	0,58	0,01
	2 měsíce	0,63	0,30	0,11	0,38	0,02
	3 měsíce	0,55	0,27	0,10	0,33	0,02
PLA/MC 2192	1 měsíc	0,93	0,42	0,15	0,66	0,01
	2 měsíce	0,91	0,39	0,14	0,61	0,01
	3 měsíce	0,45	0,23	0,09	0,31	0,01

3.8 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Skenovací elektronový mikroskop využívá zaměřený paprsek elektronů s vysokou energií ke generování signálů na povrchu pevných vzorků. Signály pocházející z interakcí elektronů a vzorku poskytují informace o vzorku včetně vnější morfologie (textury), krystalické struktury a chemického složení [56]. Vzorky byly připevněny oboustrannou uhlíkovou lepicí páskou na terčíky určené pro SEM. Snímky byly poté pořízeny na elektronovém mikroskopu Tescan Mira 3 (Obr. 16). Tento elektronový mikroskop má rozlišení 1,2 nm při 30 keV nebo 1,5 nm při 3 keV (volitelný režim zpomalení paprsku).



Obr. 16 Elektronový mikroskop Tescan Mira 3 [57]

3.9 Měření hmotnosti

Hmotnost byla určována na laboratorní váze GF-300, která má rozlišovací schopnost 1 mg a hodnotu opakovatelnosti 1 mg. Vážení bylo vždy provedeno po kondicionování vzorků, které trvalo 14 dní a probíhalo při teplotě 23 °C. Po vážení vzorku byla vždy odebrána část vzorku. Část vzorku, která se vracela do degradačního prostředí byla také zvážena pro porovnání úbytku hmotnosti v následujícím měsíci. Měření hmotnosti bylo provedeno k porovnání s výsledky jiných metod, jestli odpovídá zjištěné degradaci vzorků a uvolňování změkčovadel. Procentuální úbytek hmotnosti vzorků z obou biotopů jsou uvedeny v tab. 9 a tab. 10.

Tab. 9 Úbytek hmotnosti vzorků ze sladkovodního biotopu (v %)

vzorek	PLLA	PLA/ATBC	PLA/PEG 400	PLA/MC 2178	PLA/MC 2192
měsíc					
1.	1,1 ± 0,2	0,2 ± 0,1	8,2 ± 0,5	0,3 ± 0,2	0,4 ± 0,2
2.	1,9 ± 0,1	0,3 ± 0,2	1,1 ± 0,3	1,1 ± 0,3	1,4 ± 0,2
3.	2,0 ± 0,2	2,0 ± 0,1	2,2 ± 0,4	3,2 ± 0,2	5,4 ± 0,3

Tab. 10 Úbytek hmotnosti vzorků z mořského biotopu (v %)

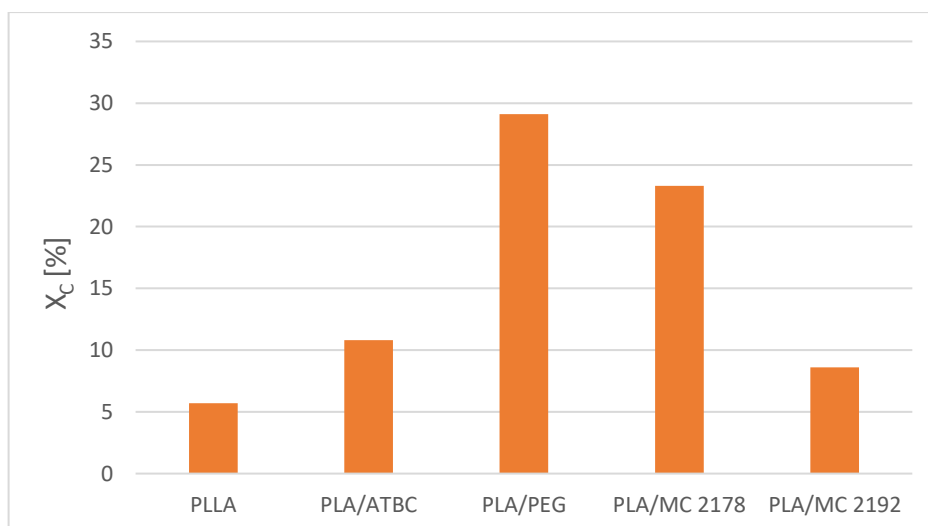
vzorek	PLLA	PLA/ ATBC	PLA/PEG 400	PLA/MC 2178	PLA/MC 2192
měsíc					
1.	0,1 ± 0,1	0,1 ± 0,1	7,2 ± 0,4	0,1 ± 0,1	0,1 ± 0,1
2.	0,1 ± 0,1	0,2 ± 0,1	1,3 ± 0,4	0,3 ± 0,2	0,3 ± 0,1
3.	0,2 ± 0,1	0,2 ± 0,1	1,2 ± 0,2	0,1 ± 0,1	0,3 ± 0,2

4 Vyhodnocení výsledků a jejich diskuze

V této kapitole je posuzován vliv změkčovadel a degradačního prostředí na degradaci PLA bio kompozitních fólií. Jsou zde vyhodnoceny výsledky z měření metodami DSC, TGA, SEM, FTIR a hmotnostní úbytek.

4.1 Vyhodnocení metody DSC

Vyhodnocené teplotní a strukturní závislosti vyrobených fólií z PLA jsou v souladu s předchozími výsledky studií p. Hložka [58] a Lukáše [38], kde se teplota zesklenní pohybovala kolem hodnoty 60 °C a teplota tání kolem 170 °C. DSC křivky se vyznačují oblastmi se studenou krystalizací a předkrystalizací, stupeň krystalinity fólií (Obr. 17) je relativně nízký, a to 5,7 %.

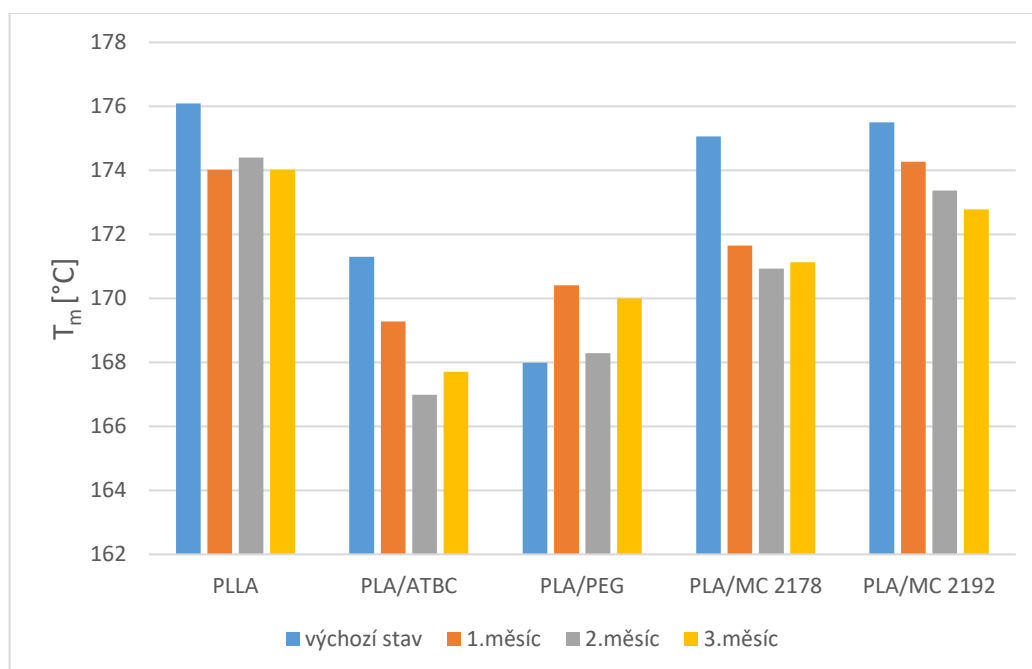


Obr. 17 *Stupeň krystalinity vzorků ve výchozím stavu*

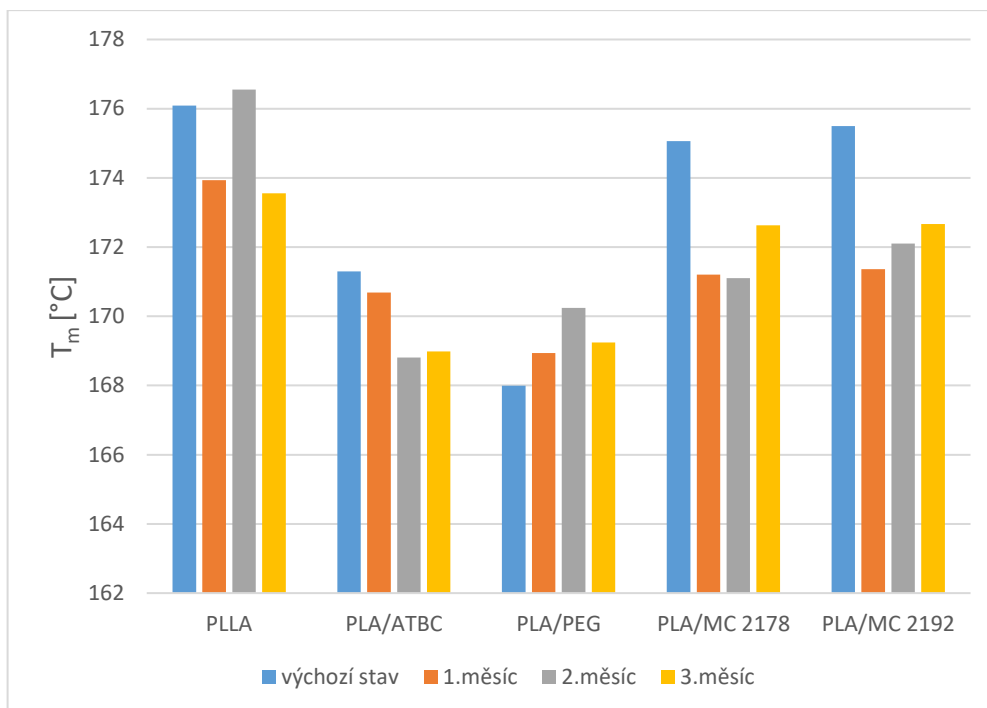
Z provedené termické analýzy je rovněž zřejmé, že přidáním změkčovadel dochází k poklesu teploty zesklenní. Změkčovadla díky snížení intramolekulárních sil mezi makromolekulárními řetězci zvyšují pohyblivost systému. T. Lukáš [38] ve své práci zjistil, že jedním z významných parametrů použitých změkčovadel je jejich viskozita, která je předurčena molekulární hmotností. Tato vlastnost přímo ovlivňuje dosahované mechanické vlastnosti, index toku i strukturní vlastnosti. Vyhodnocené výsledky tuto predikci potvrzují. Nejvyšší pokles teploty zesklenní (o 37 % oproti čisté PLA), a současně nejvyšší nárůst stupně krystalinity byl stanoven pro PLA fólie obsahující 15 hm. % změkčovadla PEG, tj. změkčovadla s nejvyšší tekutostí. Rovněž při použití změkčovadla ATBC byl zjištěn

znatelný pokles teploty zesklenní. V porovnání se změkčovadlem PEG byl nárůst stupně krystalinity mnohem menší. Rozdíl v molekulových hmotnostech změkčovadel stejného chemického složení MC2178 a MC2192 potvrdil výše vyřčené predikce. Vlivem vysoké molekulové hmotnosti došlo při použití změkčovadla MC 2192 pouze k nepatrnému poklesu teploty zesklenní (o 3,9 %) a nárůstu stupně krystalinity (v porovnání s fóliemi PLA v naturální podobě). Nižší molekulová hmotnost změkčovadla MC 2178 způsobila znatelný nárůst uspořádanosti systému. U PLA fólie se změkčovadlem MC 2178 však nebylo možné z DSC křivek jednoznačně stanovit pokles teploty zesklenní. Z výše uvedeného je zřejmé, že analyzovaná změkčovadla mají značný vliv na strukturní vlastnosti. Proto lze předpokládat, že kromě jejich chemické povahy způsobují právě tyto strukturní odlišnosti rozdíly v rychlosti degradace.

Jsou-li porovnány výsledky DSC analýzy PLA fólií vystavené degradačním procesům v sladkovodním a mořském biotopu, není z výsledků (1.měsíce, 2.měsíce a 3. měsíce) zjevný žádný pokles teploty zesklenní. Rovněž stupeň krystalinity se nevyznačuje žádnými významnými změnami. Pouze u teploty tání (Obr. 18 a 19) dochází k nepatrnému poklesu, který by mohl být vysvětlen zkracováním délky řetězců vlivem degradačních procesů. Nicméně je nutno podotknout, že poklesy teploty tání jsou velmi malé.

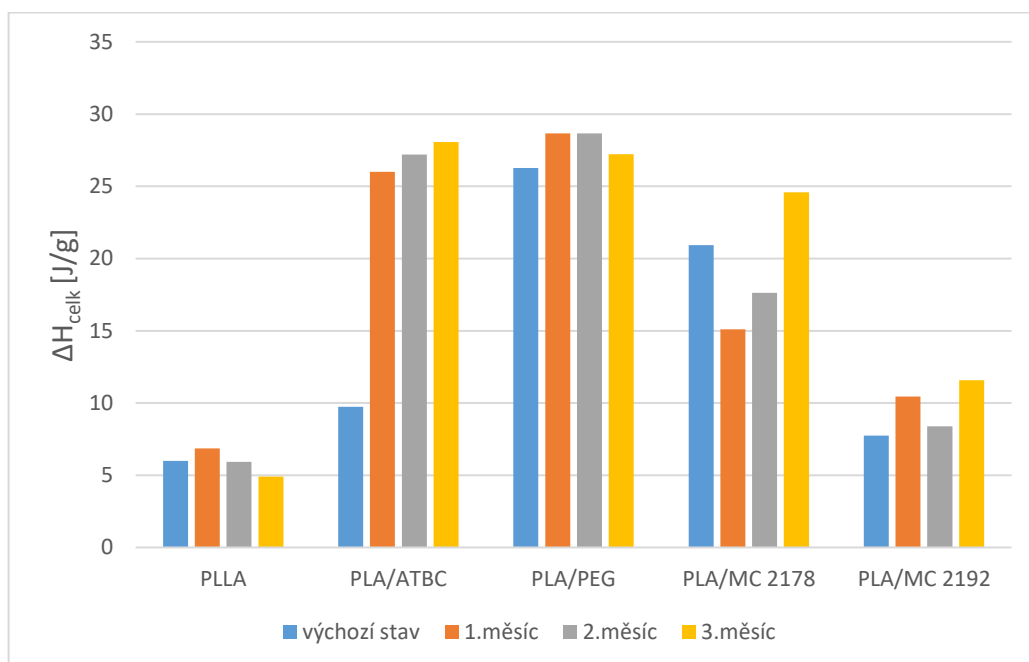


Obr. 18 Teploty tání vzorků degradovaných ve sladkovodním biotopu

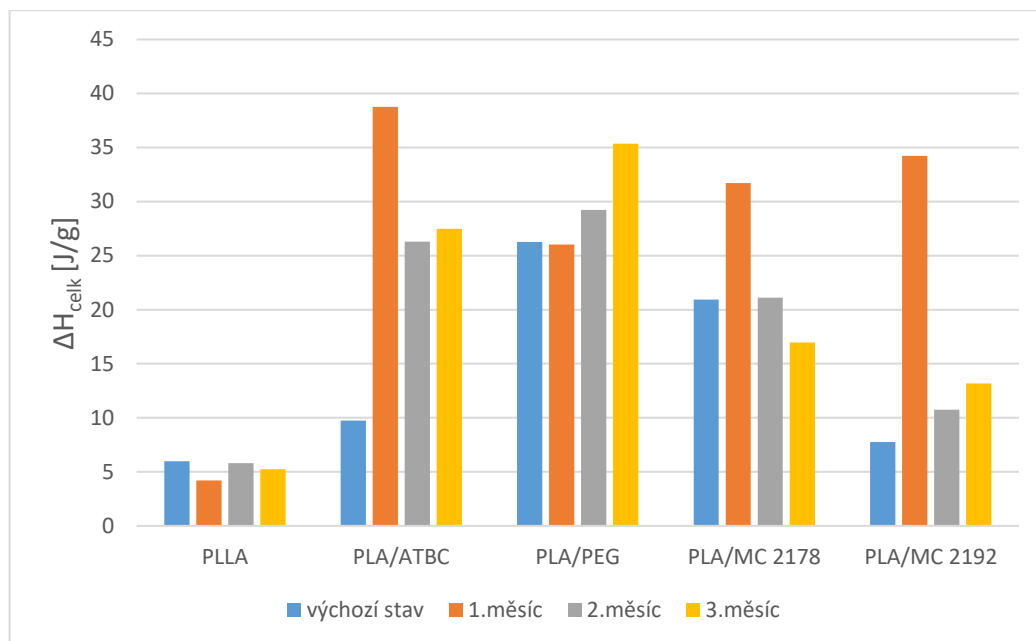


Obr. 19 Teploty tání vzorků degradovaných v mořském biotopu

Jak již bylo řečeno, stupeň krystalinity nelze brát z důvodu potenciální změny koncentrace jako směrodatný parametr. Nicméně za směrodatný parametr strukturních změn lze brát změnu celkové entalpie ΔH_{celk} , jejíž změny hodnot jsou porovnány v obr. 20 a 21.



Obr. 20 Změny celkové entalpie vzorků degradovaných ve sladkovodním biotopu



Obr. 21 Změny celkové entalpie vzorků degradovaných v mořském biotopu

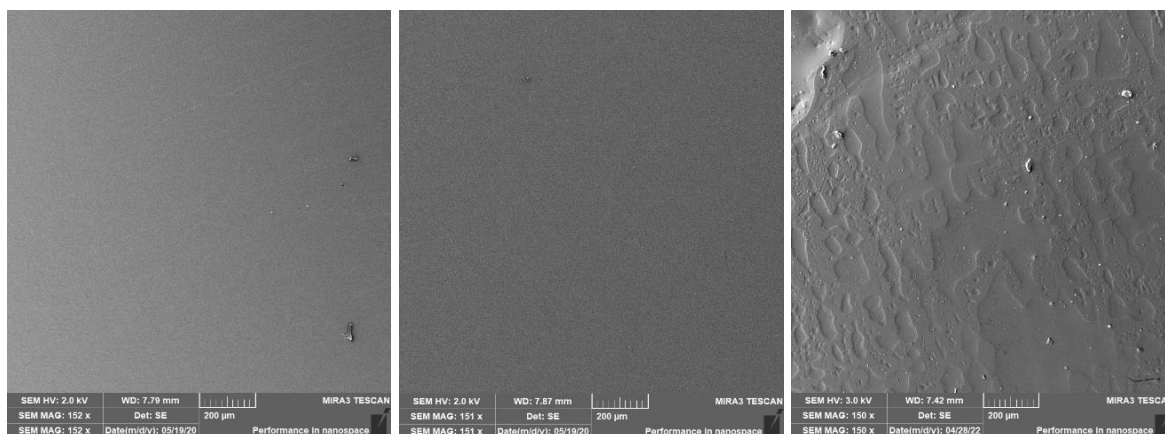
Při použití změkčovadla ATBC byl po prvním měsíci expozice v obou prostředích zaznamenán značný nárůst celkové entalpie ΔH_{celk} . To znamená, že vlivem teploty a hydrofilního prostředí došlo k dokrystalizaci, a tedy k douspořádání materiálu. Tato strukturální změna by mohla následně způsobit pomalejší degradaci fólií, jelikož se krystalické oblasti odbourávají obtížněji než oblasti amorfni, což zkoumal Pantani [32]. U dalších vzorků k takto výrazným změnám nedošlo.

Z výsledků DSC křivek je také možné pozorovat nepatrný pokles teploty tání degradačními procesy – štěpení řetězců. Nepatrně nižší pokles teploty tání byl pozorován u fólií exponovaných ve sladkovodním biotopu oproti biotopu mořskému. U PLA fólií obsahujících změkčovadlo PEG nebylo v průběhu obou experimentů pozorováno žádné dodatečné douspořádání (dokrystalizace). Jak již bylo avizováno, vysoká pohyblivost systému způsobila, že struktura byla dostatečně rychle uspořádána již během výrobního procesu. Při porovnání teploty tání byl s narůstajícím expozičním časem pozorován nárůst této veličiny. Tyto výsledky jsou v souladu s výsledky p. Lukáše [38] a Matějky [39], kteří zjistili, že právě změkčovadlo PEG má značné tendence k migraci (při vyšších koncentracích). Migrace změkčovadla, pak následně způsobuje posun teploty tání k vyšším hodnotám (nižší poměr oddalujících se složek). Neznamena to však, že zde nedochází ke štěpení řetězců, znamená to pouze skutečnost, že migrace u tohoto materiálu převládá. V obou prostředích byly pozorované závislosti obdobné.

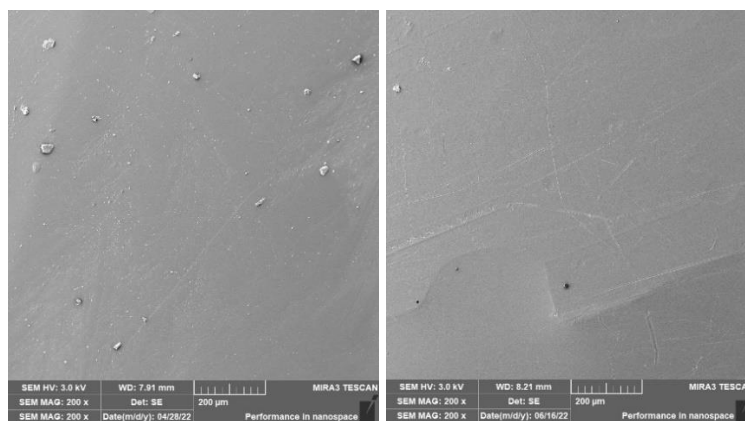
Vlivem vyšší pohyblivosti řetězců, a tedy relativně vysokého stupně krystalinity nebyly rovněž u PLA fólií obsahující MC 2178 detekovány významné strukturní změny (dokrystalizace), a to jak v prostředí sladkovodního i mořského biotopu. Stejně jako v případě ATBC změkčovadel zde dochází k poklesu teploty tání způsobené štěpením řetězců (degradačními procesy). Rovněž v tomto případě byl nepatrně vyšší pokles stanoven pro fólie exponované sladkovodnímu biotopu. Při aplikaci změkčovadel stejného chemického složení s vyšší molekulovou hmotností MC 2192 nebyly pozorovány žádné změny v celkových entalpiích tání. Vysoká molekulová hmotnost a nízká tekutost systému tak neumožňuje dodatečnou dokrystalizaci a navýšení stupně krystalinity. Rovněž u tohoto změkčovadla je zjevný pokles teploty tání, který má obdobnou úroveň jako v případě změkčovadla MC 2178. Rozdíly v obou prostředích jsou zanedbatelné.

4.2 Vyhodnocení SEM

Snímky SEM vzorků ve stavu před experimentem (Obr. 22 a 23) slouží k porovnání se snímky pořízenými po jednotlivých měsících degradace. Je zde vidět převážně hladký povrch fólií. Pouze u fólie PLA/PEG je na povrchu jistý reliéf, který je pravděpodobně způsobený pronikáním změkčovadla do povrchové struktury.

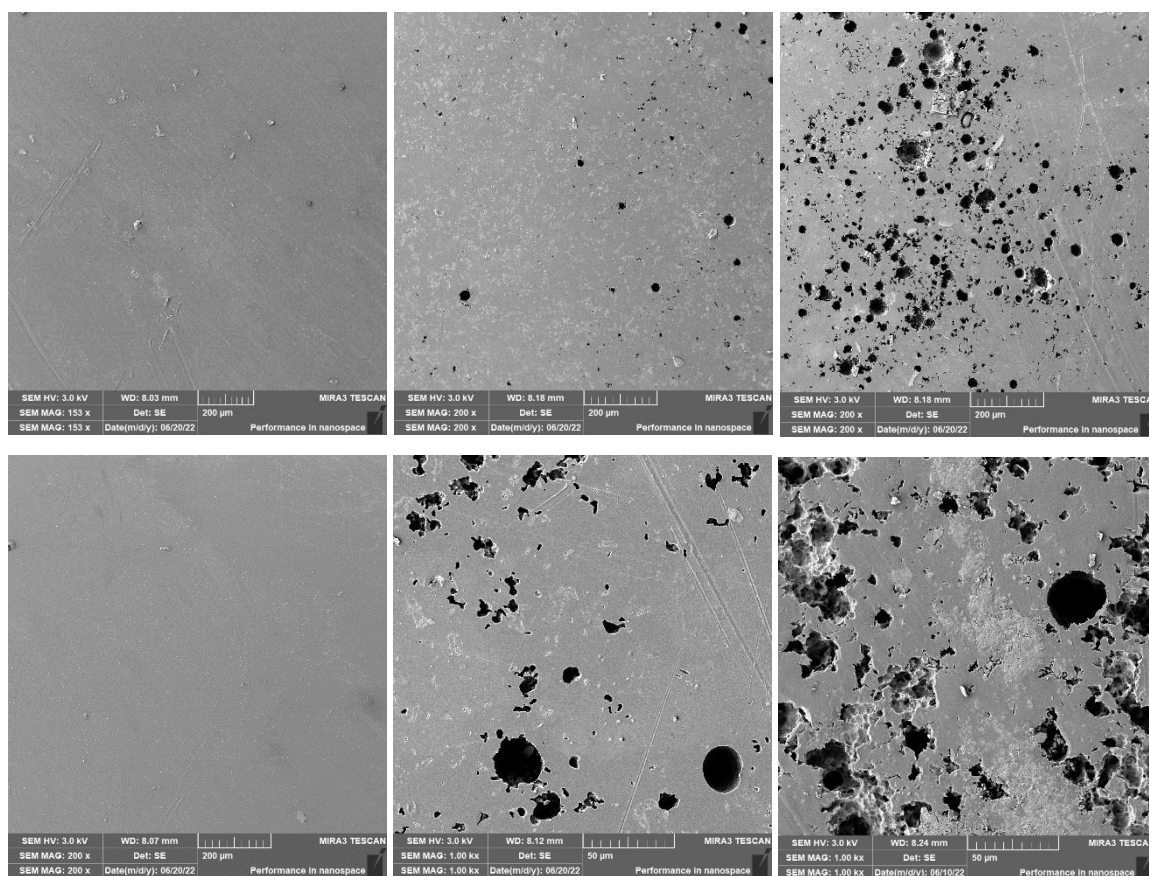


Obr. 22 Snímky SEM vzorků ve výchozím stavu, vlevo čistá PLLA, uprostřed PLA/ATBC a vpravo PLA/PEG



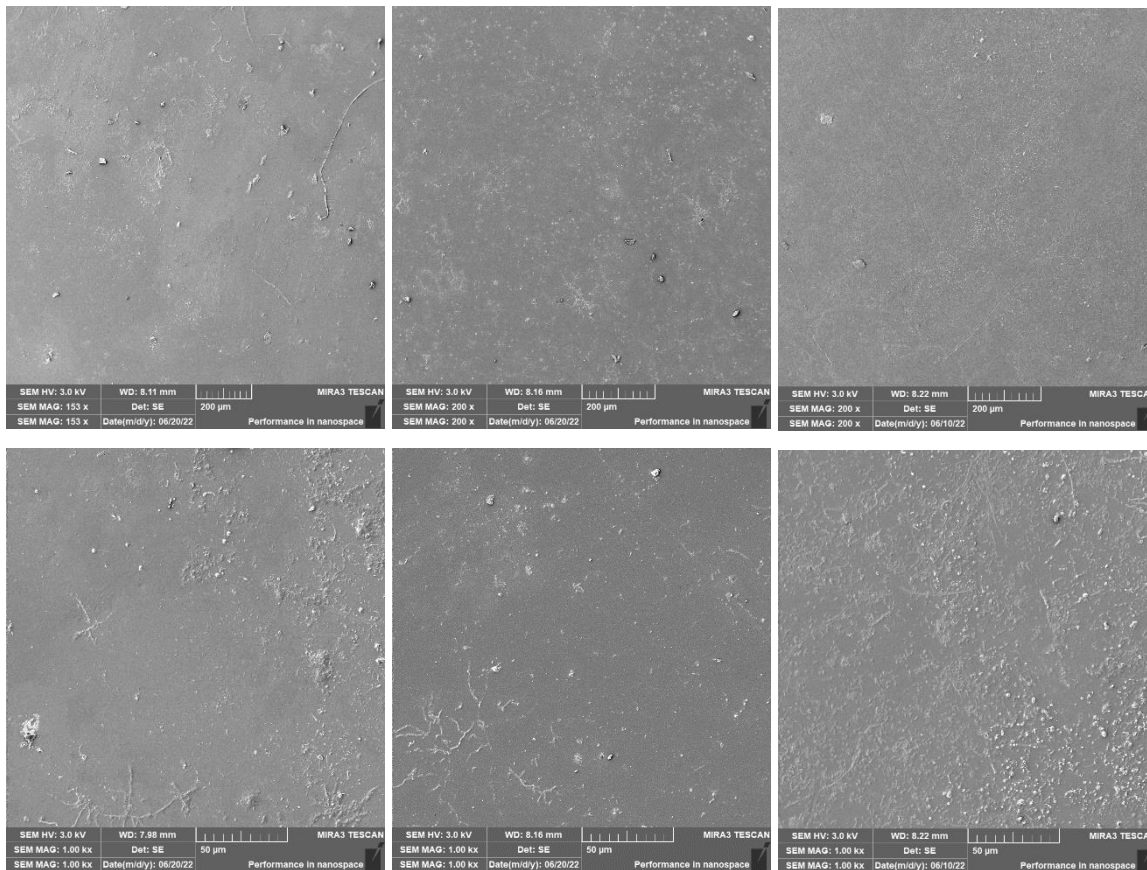
Obr. 23 Snímky SEM vzorků ve výchozím stavu, vlevo PLA/MC 2178 a vpravo PLA/MC 2192

Z pořízených snímků povrchů fólií exponovaných sladkovodnímu a mořskému biotopu jsou evidentní zjevné rozdíly v degradaci. U fólií obsahujících čistě PLA nedochází v prvním měsíci k žádnému narušení povrchu, a to v obou prostředích. Po dvou měsících se již na povrchu vzorků degradovaných ve sladkovodním biotopu (Obr. 24) objevuje první porušení celistvosti ve formě „kulovitých děr“. Četnost výskytu těchto útvarů vzroste ve třetím měsíci.



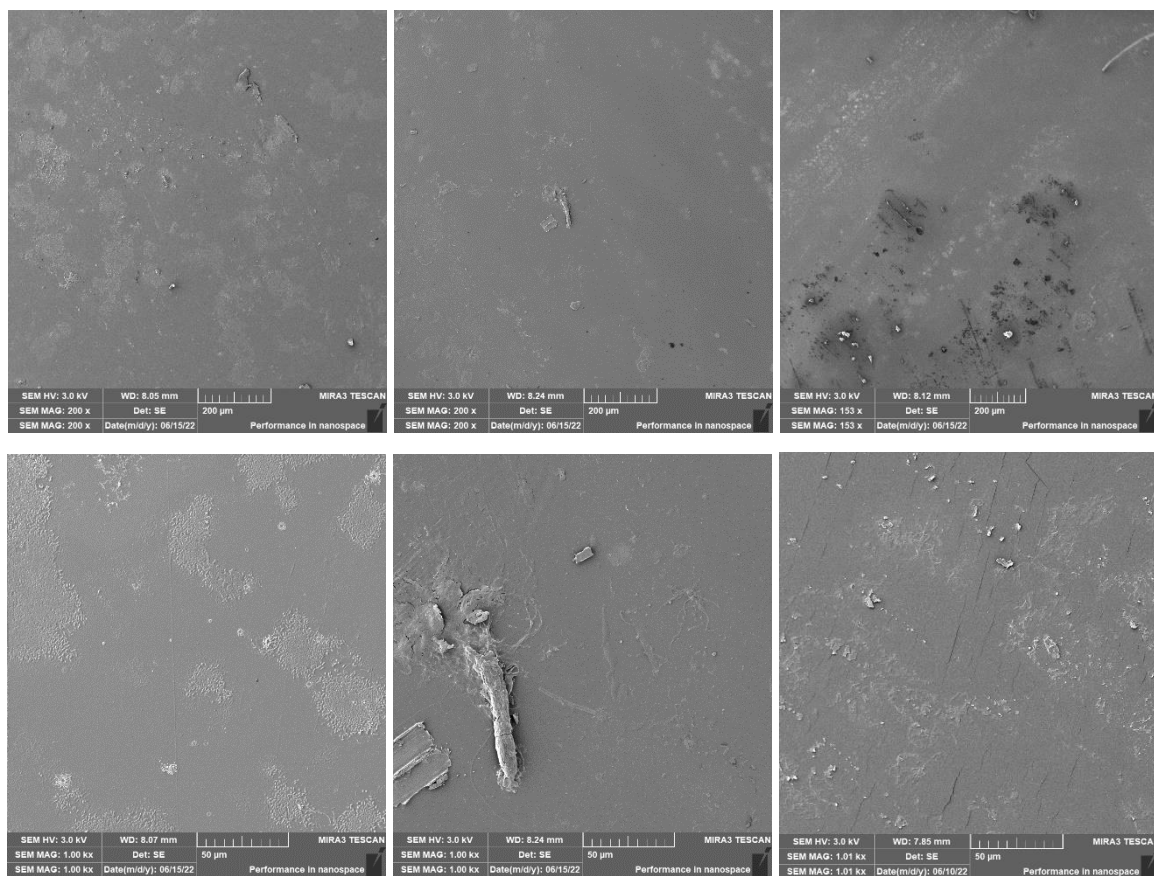
Obr. 24 Snímky SEM vzorků čisté PLLA degradovaných ve sladkovodním biotopu, vlevo 1. měsíc degradace, uprostřed 2. měsíc a vpravo 3. měsíc, spodní řada snímků jsou 4násobně přiblížené části vrchních snímků

U vzorků vystavených mořskému prostředí (Obr. 25) není zjevné žádné porušení celistvosti povrchu ani po třech měsících. Na vzorcích je zjevný pouze výskyt řas a další mikrobiální aktivita.

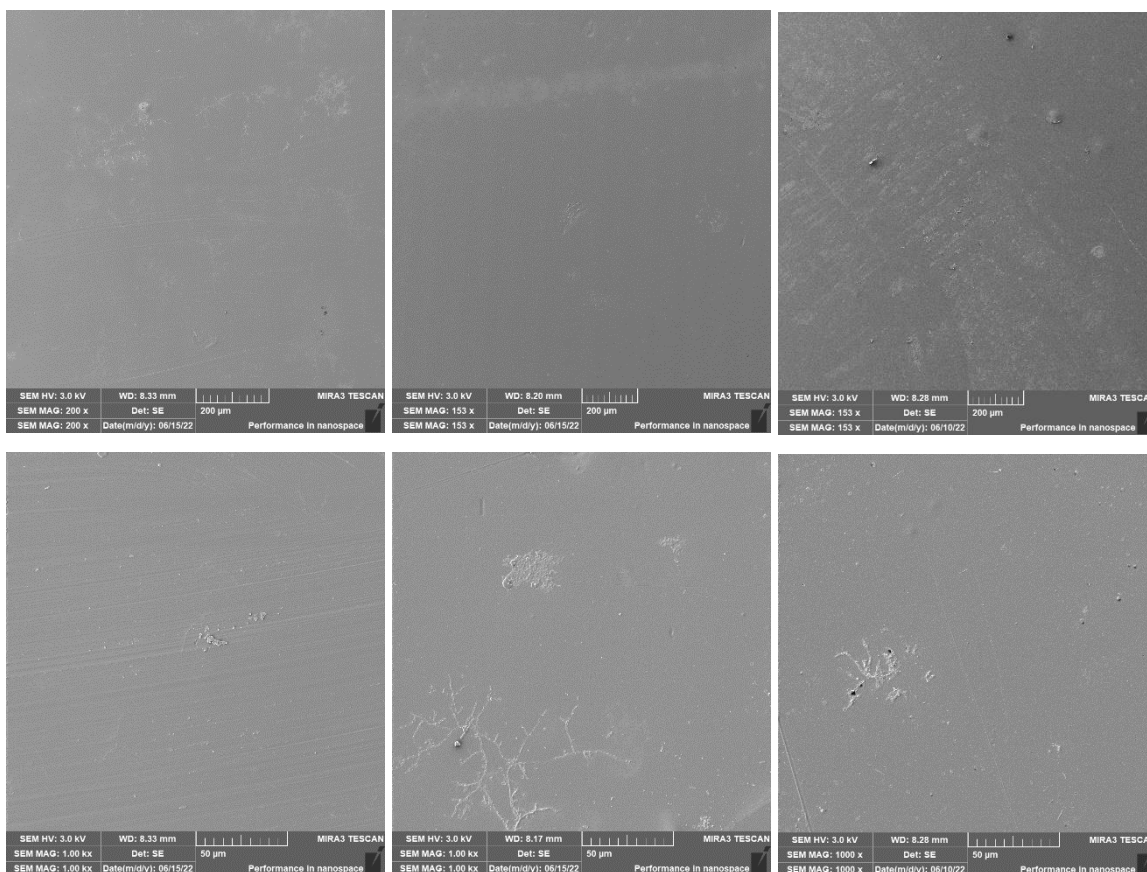


Obr. 25 Snímky SEM vzorků čisté PLLA degradovaných v mořském biotopu, vlevo 1. měsíc degradace, uprostřed 2. měsíc a vpravo 3. měsíc, spodní řada snímků jsou 4násobně přiblížené části vrchních snímků

U fólií obsahujících změkčovadlo ATBC nedochází během dvou měsíců k žádným evidentním změnám povrchu, a to v obou prostředích. Teprve po třetím měsíci se u fólií vystavených sladkovodnímu biotopu (Obr. 26) začíná vyskytovat první porušení celistvosti. Toto porušení je však v porovnání s fóliemi bez změkčovadel mnohem menší. Tento výsledek lze přisoudit výše deklarovanému douspořádání materiálu (DSC analýza). Díky výraznému navýšení uspořádanosti (snadněji degradují amorfni části) probíhá degradace pomaleji. U fólií vystavených mořskému prostředí (Obr. 27) není evidentní žádné porušení povrchu.

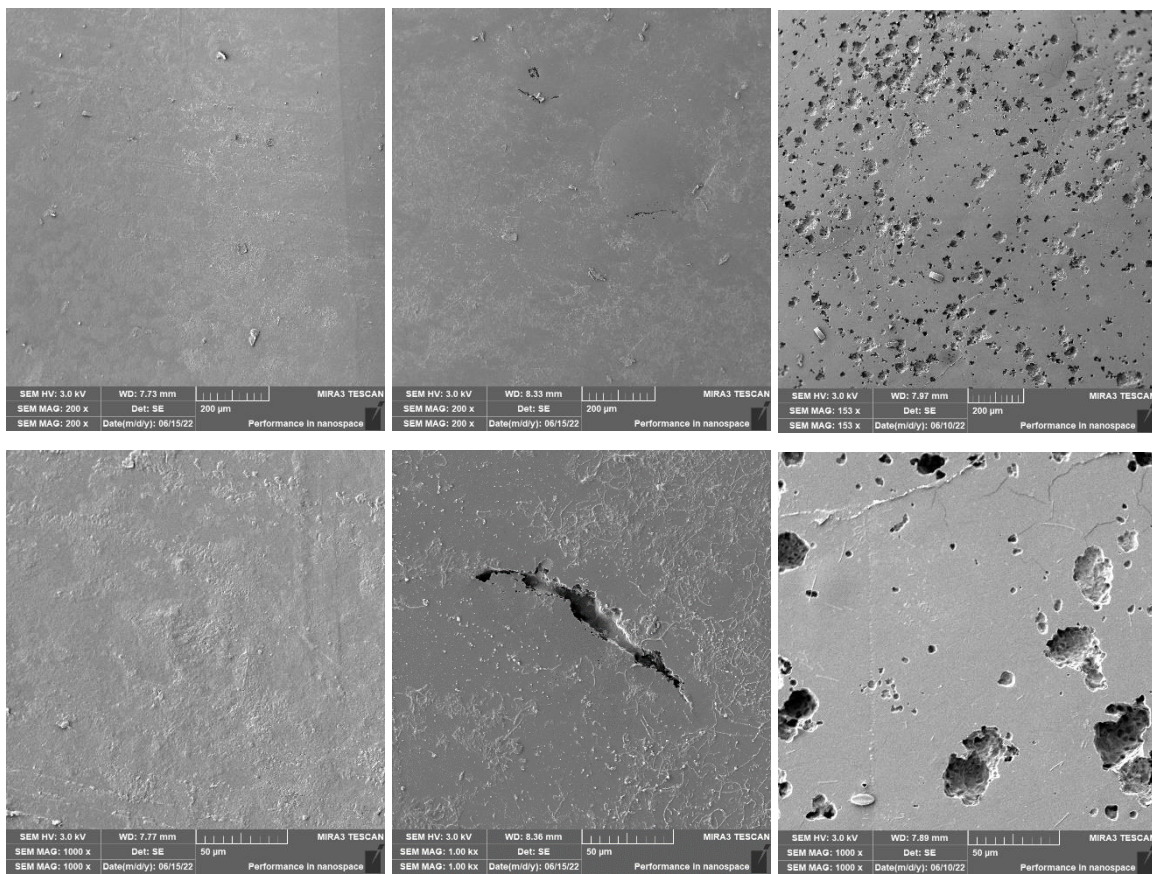


Obr. 26 Snímky SEM vzorků PLA/ATBC degradovaných ve sladkovodním biotopu, vlevo 1. měsíc degradace, uprostřed 2. měsíc a vpravo 3. měsíc, spodní řada snímků jsou 4násobně přiblížené části vrchních snímků

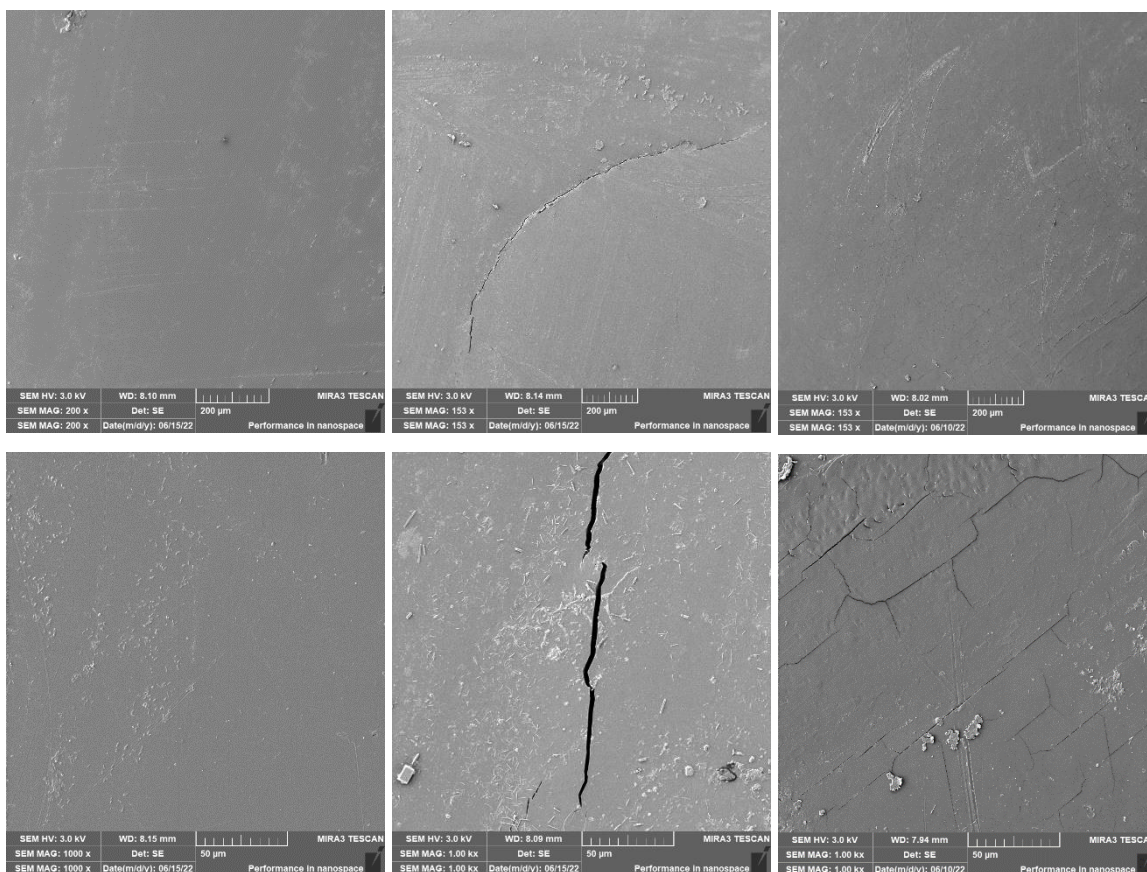


Obr. 27 Snímky SEM vzorků PLA/ATBC degradovaných v mořském biotopu, vlevo 1. měsíc degradace, uprostřed 2. měsíc a vpravo 3. měsíc, spodní řada snímků jsou 4násobně přiblížené části vrchních snímků.

Vysoký krystalický podíl byl deklarován rovněž u fólií obsahující změkčovadla PEG. Dle přechozích výsledků by tedy u těchto fólií měla být také dosažena pomalejší degradace. Během prvních dvou měsíců byly na fóliích zaznamenány minimální změny povrchu. Na površích vzorků vystavených oběma prostředím se vyskytovaly pouze drobné prasklinky. Nicméně ve třetím měsíci se již u fólií vystavených sladkovodnímu biotopu objevily obdobné útvary (porušení povrchu) jako u čistého PLA. Četnost těchto útvarů byla však nepatrně nižší. Vliv uspořádanosti na degradaci, tak může být potvrzen. Jsou-li porovnány fólie z obou prostředí na konci experimentu, je evidentní zcela jiný mechanismus degradace. PLA/PEG fólie vystavené sladkovodnímu biotopu (Obr. 28) se vyznačovaly výše představenými útvary v podobě „kulovitých děr“, naproti tomu fólie vystavené mořskému biotopu (Obr. 29) se vyznačovaly tvorbou vzájemně se propojujících „prasklinek“.

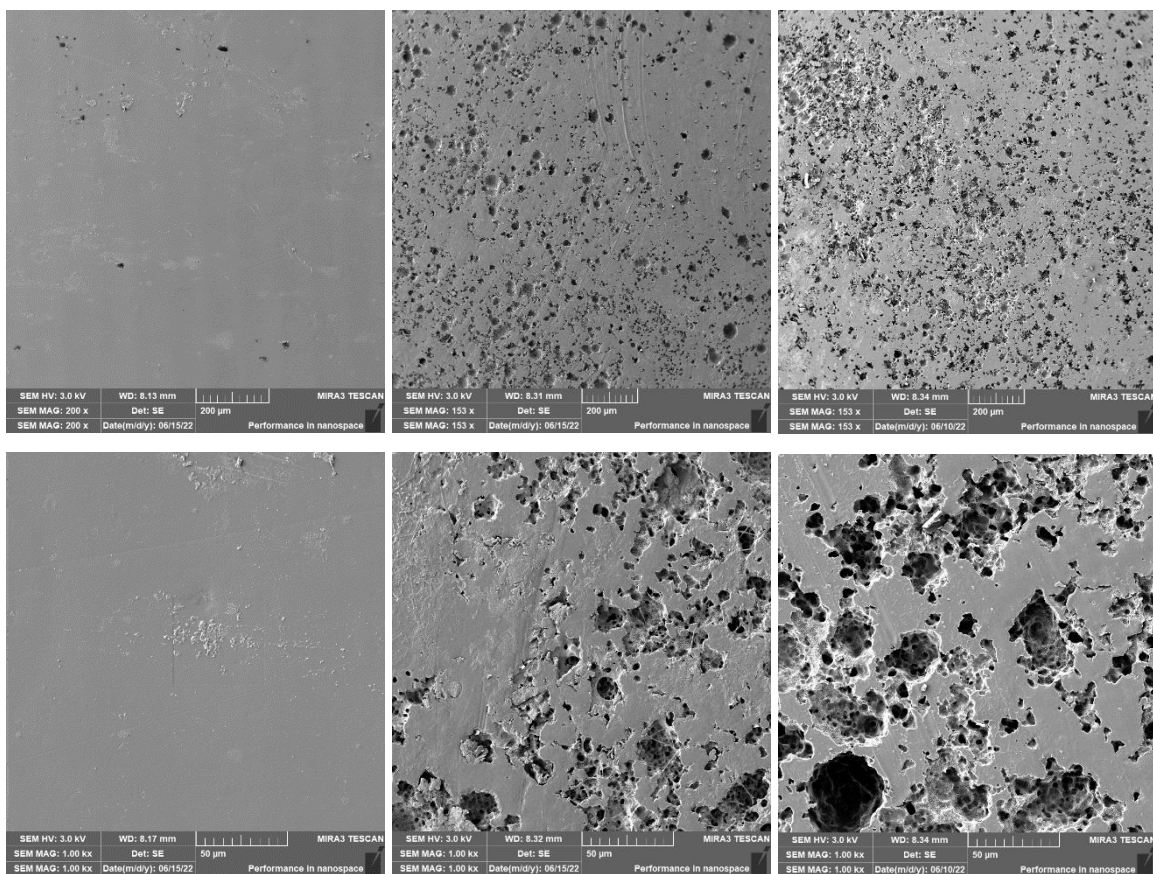


Obr. 28 Snímky SEM vzorků PLA/PEG degradovaných ve sladkovodním biotopu, vlevo 1. měsíc degradace, uprostřed 2. měsíc a vpravo 3. měsíc, spodní řada snímků jsou 4násobně přiblížené části vrchních snímků.

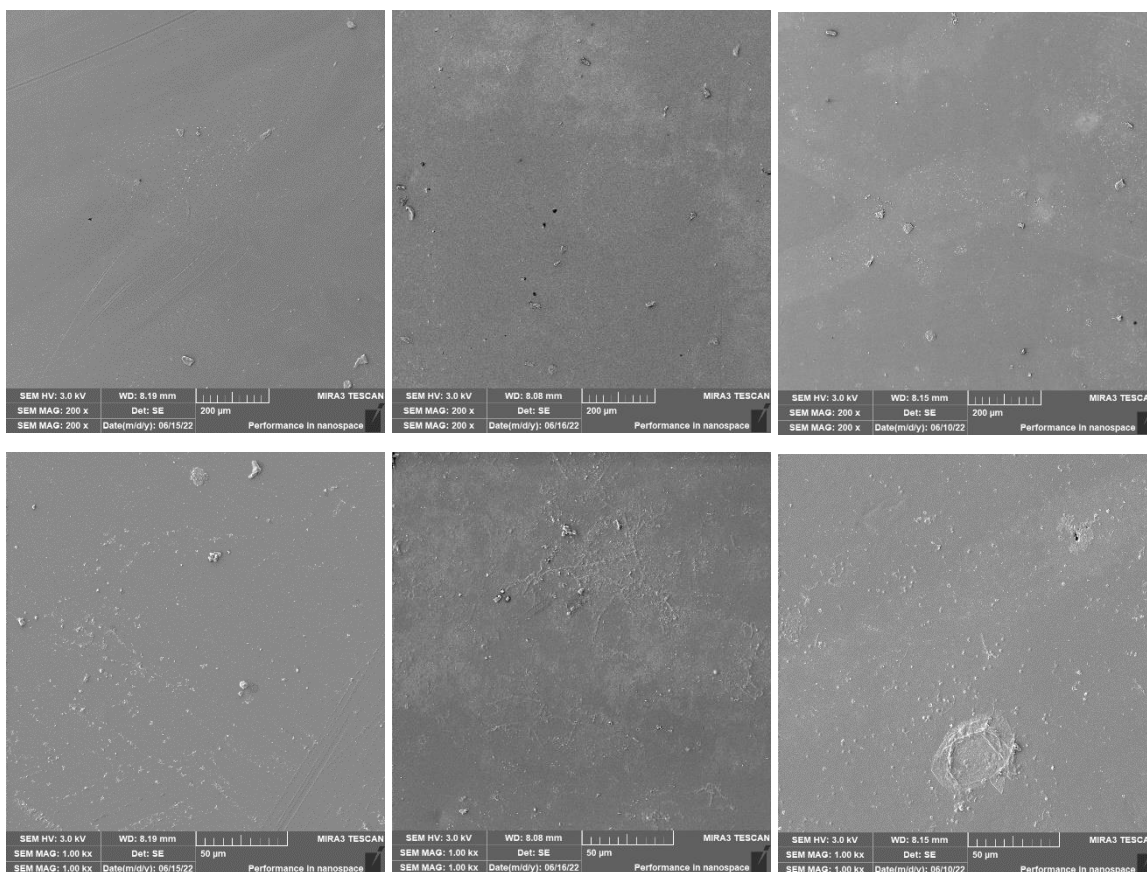


Obr. 29 Snímky SEM vzorků PLA/PEG degradovaných v mořském biotopu, vlevo 1. měsíc degradace, uprostřed 2. měsíc a vpravo 3. měsíc, spodní řada snímků jsou 4násobně přiblížené části vrchních snímků.

Rovněž změkčovadlo MC 2178 (Obr. 30 a 31) způsobilo relativně vysokou úroveň uspořádanosti struktury. U fólií degradovaných ve sladkovodním biotopu je však evidentní nepatrné porušení povrchu již v po prvním měsíci. V druhém měsíci je již tvorba „kulovitých děr“ výrazná, a lze tak konstatovat vyšší degradační rychlost v porovnání s čistým PLA i změkčovadly ATBC a PEG 400. Tento výsledek dokazuje, že uspořádanost (stupeň krystalinity) není jediný parametr, který má vliv na degradaci, nýbrž velmi významným parametrem je také chemické složení změkčovadla.

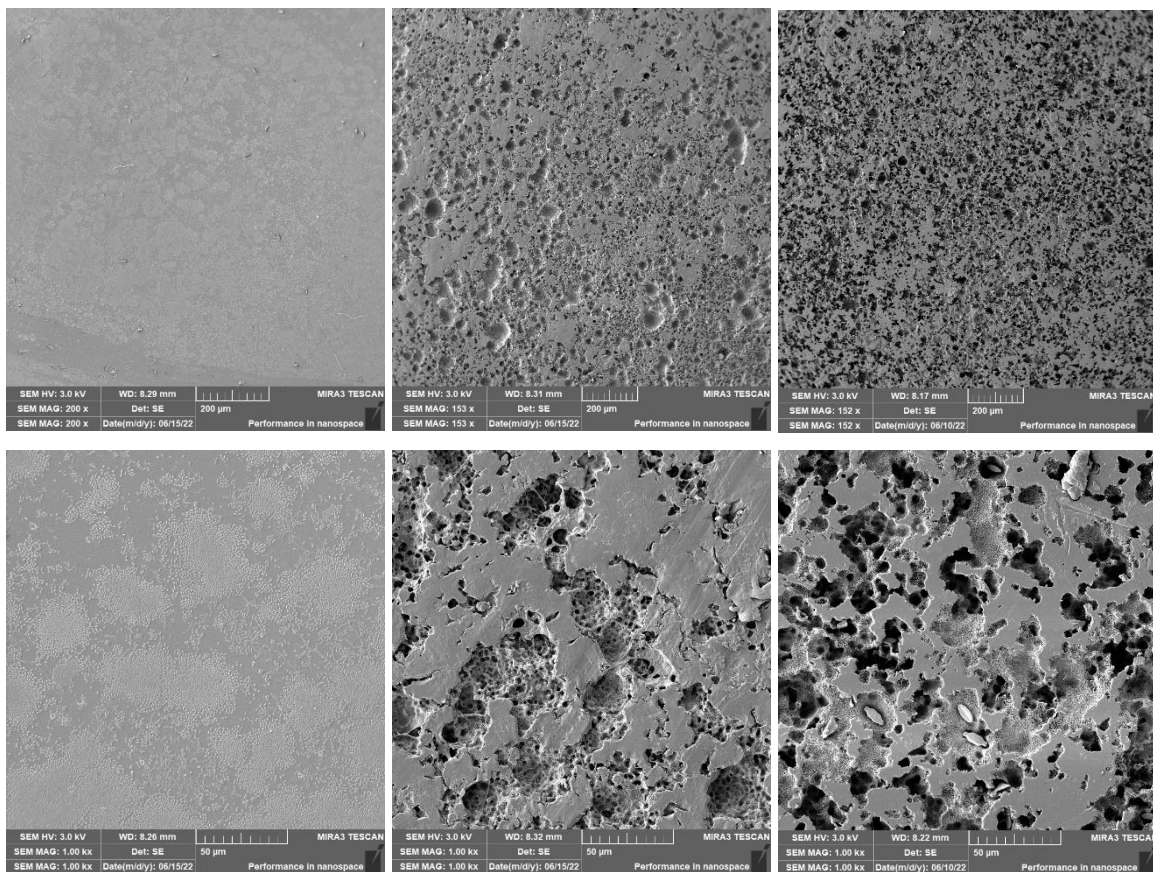


Obr. 30 Snímky SEM vzorků PLA/MC 2178 degradovaných ve sladkovodním biotopu, vlevo 1. měsíc degradace, uprostřed 2. měsíc a vpravo 3. měsíc, spodní řada snímků jsou 4násobně přiblížené části vrchních snímků.

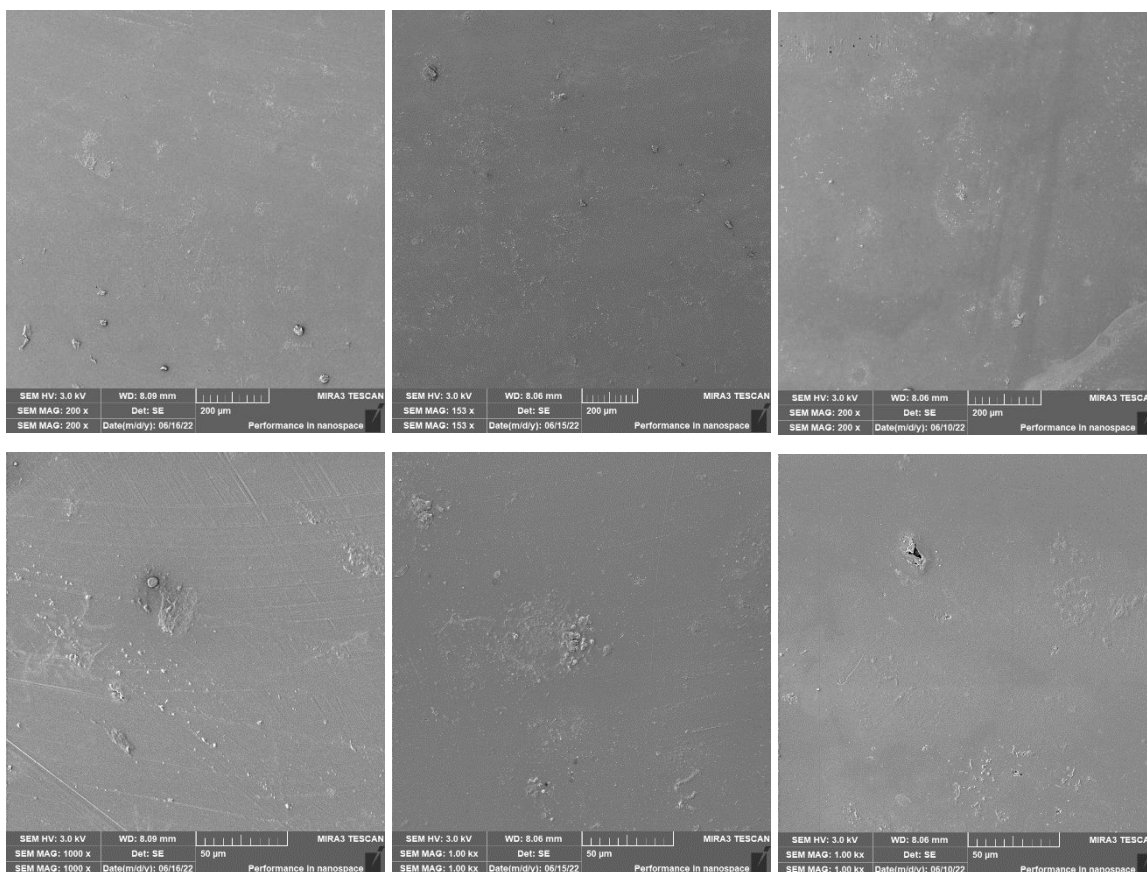


Obr. 31 Snímky SEM vzorků PLA/MC 2178 degradovaných v mořském biotopu, vlevo 1. měsíc degradace, uprostřed 2. měsíc a vpravo 3. měsíc, spodní řada snímků jsou 4násobně přiblížené části vrchních snímků.

Jsou-li porovnána změkčovadla se stejným chemickým složením MC 2178 a MC 2192, je možné říci, že fólie se změkčovadlem MC 2192 (obr. 32 a 33) o vyšší molekulové hmotnosti díky nižšímu stupni krystalinity degradovaly znatelně rychleji. Vliv stupně krystalinity na degradaci, může být tedy také jednoznačně potvrzen. U obou změkčovadel nedošlo ve fóliích vystavených mořskému biotopu k žádným změnám v povrchové celistvosti vzorků.



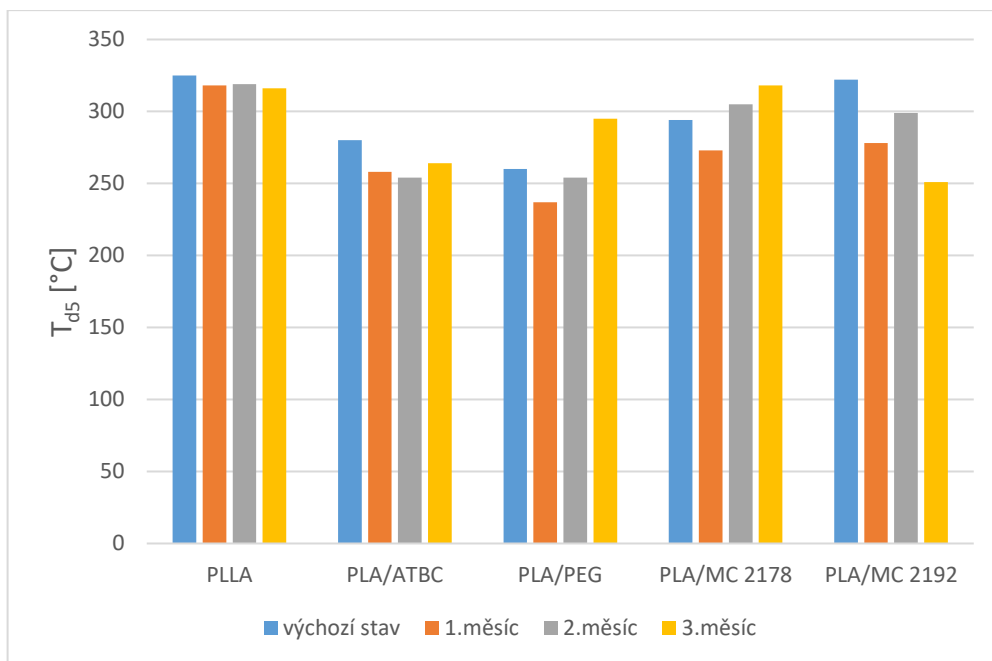
Obr. 32 Snímky SEM vzorků PLA/MC 2192 degradovaných ve sladkovodním biotopu, vlevo 1. měsíc degradace, uprostřed 2. měsíc a vpravo 3. měsíc, spodní řada snímků jsou 4násobně přiblížené části vrchních snímků.



Obr. 33 Snímky SEM vzorků PLA/MC 2192 degradovaných v mořském biotopu, vlevo 1. měsíc degradace, uprostřed 2. měsíc a vpravo 3. měsíc, spodní řada snímků jsou 4násobně přiblížené části vrchních snímků.

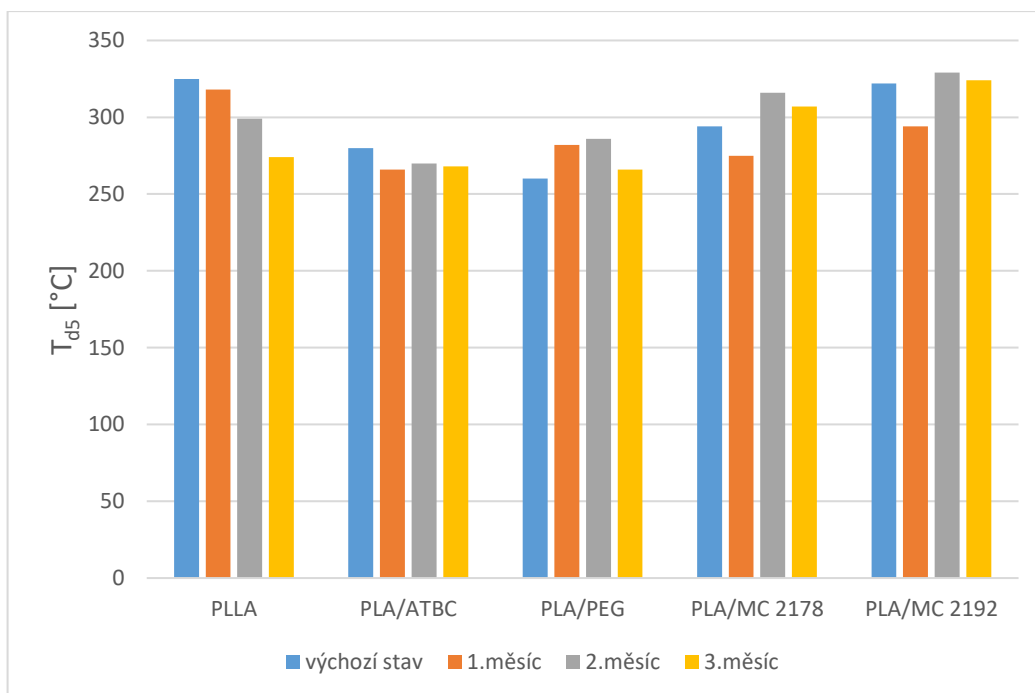
4.3 Vyhodnocení metody TGA

Z výsledků termogravimetrie PLA fólií (bez změkčovadel), které byly vystaveny sladkovodnímu biotopu (Obr. 34), je v rámci hodnocených časových úseků zaznamenán pouze nepatrný pokles teploty T_{d5} , tedy teploty, která nám říká, kdy materiál začne degradovat. Dochází-li během degradace k významnému zkracování řetězců (štěpení), bude docházet i k výraznému snížení teploty degradace. Ve výchozím stavu měla čistá PLA T_{d5} 325 °C. S přidáním změkčovadel došlo k poklesu teplotní odolnosti. Nejvyšší pokles (pokles o 20 %) byl evidován u kombinace PLA se změkčovadlem PEG. Po přidání 15 hm. % změkčovadla ATBC a MC 2178 došlo k poklesu o 13,8 %, respektive k poklesu o 9,5 %. Nejnižší pokles byl zaznamenán po aplikaci změkčovadla s nejvyšší molekulovou hmotností, změkčovadla MC 2192.



Obr. 34 Teploty termického rozkladu při 5 % úbytku hm. vzorků degradovaných ve sladkovodním biotopu

U PLA fólií vystavených mořskému biotopu (Obr. 35) byl evidentní znatelně vyšší pokles T_{d5} . Po 3 měsících se T_{d5} u čisté PLA snížila o 15,7 %, což bylo nejvíce ze všech vzorků degradovaných v mořském biotopu. Tento výsledek by mohl poukazovat na rychlejší degradační proces PLA v mořském prostředí.



Obr. 35 Teploty termického rozkladu při 5 % úbytku hm. vzorků degradovaných v mořském biotopu

Výsledky termogravimetrie PLA fólií obsahujících změkčovadlo ATBC jsou v obou prostředích velmi podobné. V obou prostředích dochází k poklesu degradačních teplot o cca 20 °C, které se po prvním měsíci již dále nemění. Tento výsledek relativně pomalého rozpadu je v souladu se zjištěními SEM analýzy.

Fólie obsahující změkčovadlo PEG měly v počátečním stavu o 20 % menší hodnotu T_{d5} oproti čisté PLLA, což je největší rozdíl ze všech vzorků. U těchto vzorků v průběhu degradace dochází k postupnému nárůstu degradačních teplot. Tuto skutečnost si lze vysvětlit výše diskutovanou migrací změkčovadla, která během degradace z materiálu odchází, a tím snižuje jeho efekt na oddálení řetězců. U sladkovodního prostředí dochází nejprve k poklesu T_{d5} , což by svědčilo o převládajícím štěpení řetězců. V druhém měsíci již dochází k nárůstu T_{d5} , což by svědčilo o vyšším vlivu migrace změkčovadla. U mořského prostředí již v prvním měsíci převládá vliv migrace nad procesem degradace. Nicméně je nutné podotknout, že vždy všechny tyto procesy probíhají současně, a pomocí této analýzy je od sebe nelze vzájemně oddělit.

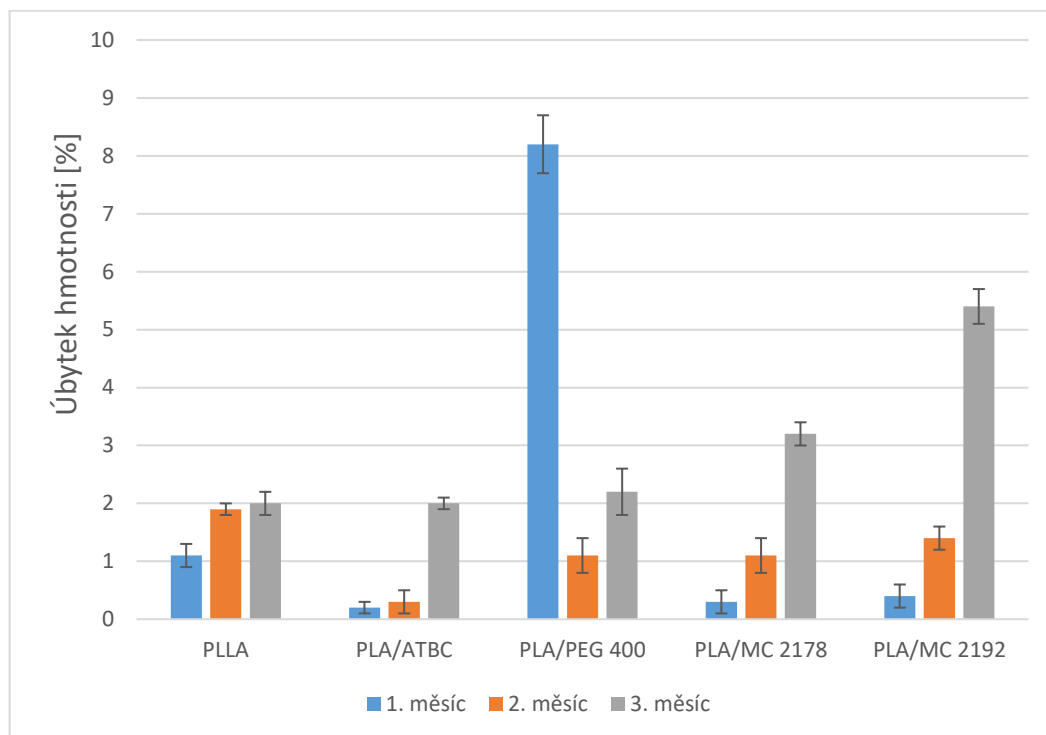
U PLA fólií obsahujících změkčovadlo MC 2178 dochází od druhého měsíce expozice v obou prostředích rovněž k znatelnému narůstání T_{d5} . Míra migrace tedy pravděpodobně také převládá nad degradačními procesy. Tyto výsledky jsou v souladu s výsledky Lukáše [38], který ve své práci zjistil, že právě změkčovadla PEG a MC 2178 se vyznačovala nejvyšší mírou migrace v rámci stárnutí vzorků v klimatické komoře.

U fólií obsahujících změkčovadla MC2192 dochází v prostředí sladkovodního biotopu k nejintenzivnějšímu poklesu degradačních teplot. Po 3 měsících degradace byl u této materiálové kombinace zjištěn pokles T_{d5} o 22 % oproti výchozímu stavu. Lze tedy předpokládat, že degradace (štěpení řetězců) je tak nejrychlejší. Tyto výsledky potvrzují výsledky SEM analýzy, kde byl povrch nejvíce porušen právě u této kombinace. Pokles degradačních teplot je v mořském prostředí znatelně menší, což opět koresponduje s výsledky SEM analýzy, kde nebyly detekovány žádné významné změny povrchu.

4.4 Vyhodnocení úbytku hmotnosti

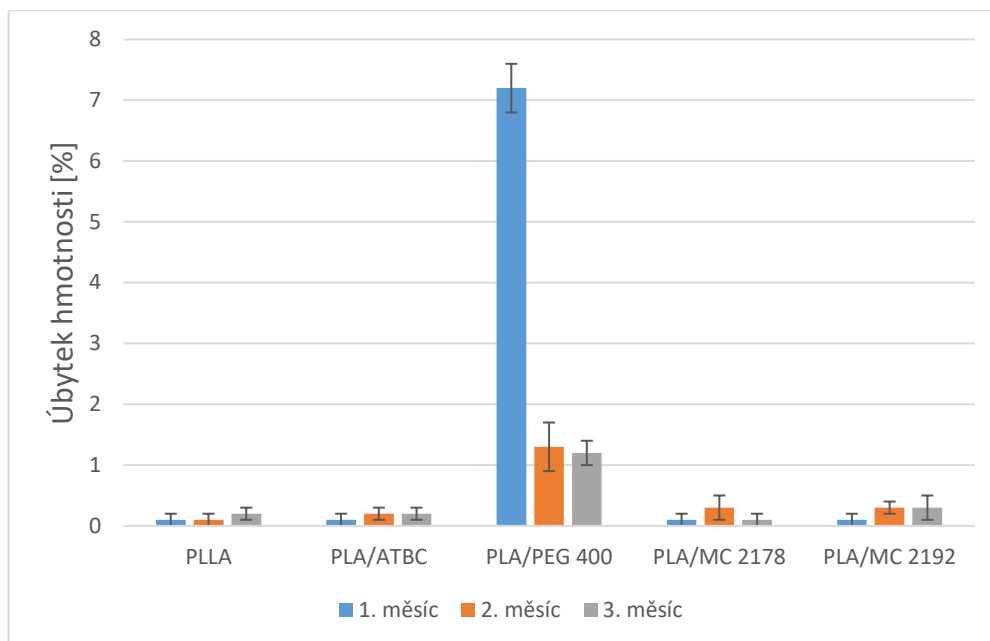
U vzorků degradovaných ve sladkovodním biotopu (Obr. 36) byl po každém měsíci u čisté PLA naměřen hmotnostní úbytek 1 až 2 %. Změkčovadlo ATBC způsobilo pokles hmotnosti až po 3. měsíci degradace, a to o 2 %. U vzorků PLA se změkčovadlem PEG byl zjištěn největší úbytek hmotnosti, který proběhl v 1. měsíci a měl hodnotu 8,2 %. Změkčovadla MC 2178 a MC 2192 způsobila výraznější pokles hmotnosti po 3. měsíci

degradace, a to o 3,2 a 5,4 %. Největší hm. úbytek ve sladkovodním biotopu způsobilo změkčovadlo PEG 400, což můžeme přisoudit hlavně mechanismu migrace změkčovadel, který potvrdily termické analýzy. U fólií z čisté PLA, stejně tak jako u fólií se změkčovadly se projevil účinek procesu degradace, který byl v případě vzorků se změkčovadly doprovázen migrací změkčovadel.



Obr. 36 Úbytky hmotnosti vzorků degradovaných ve sladkovodním biotopu

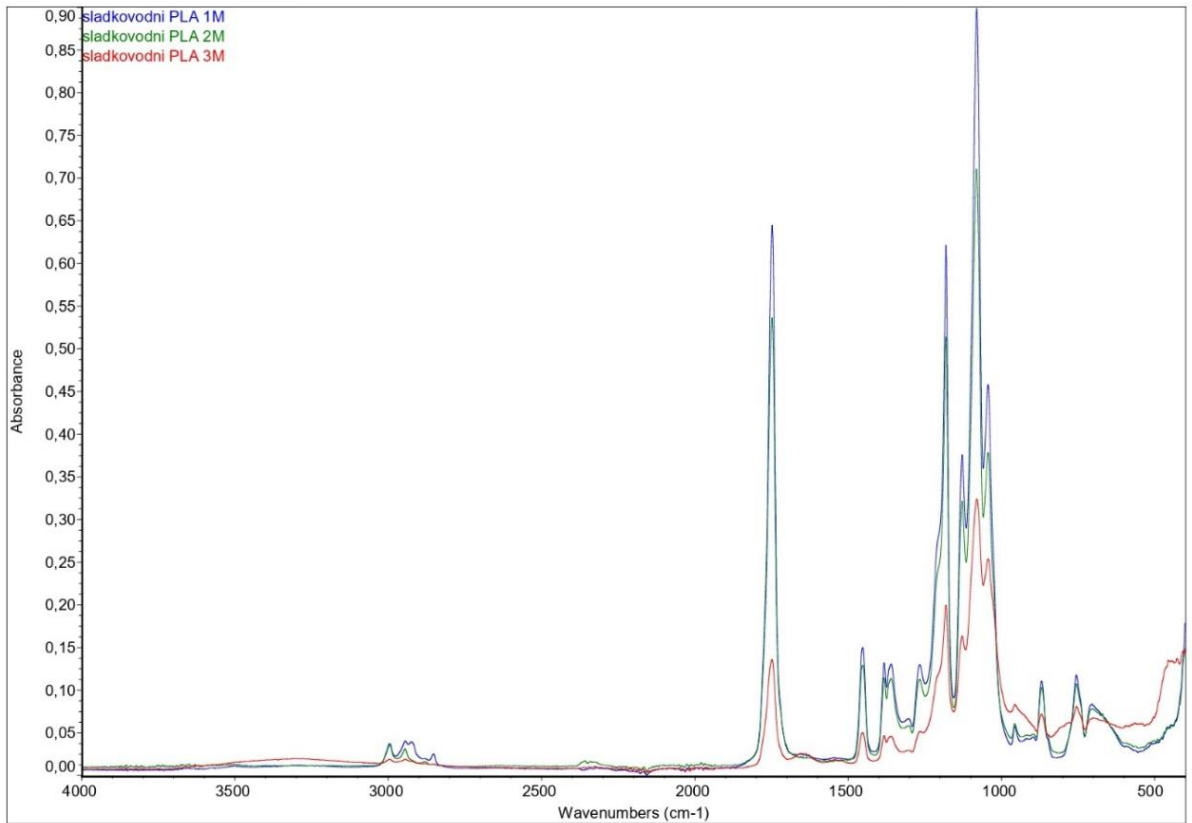
U vzorků degradovaných v mořském biotopu (Obr. 37) nebyly kromě případu vzorků PLA/PEG naměřeny téměř žádné změny hmotnosti. U vzorků PLA se změkčovadlem PEG 400 došlo po prvním měsíci degradace k úbytku hm. 7,2 %. V tomto případě byl opět potvrzen vliv migrace změkčovadla.



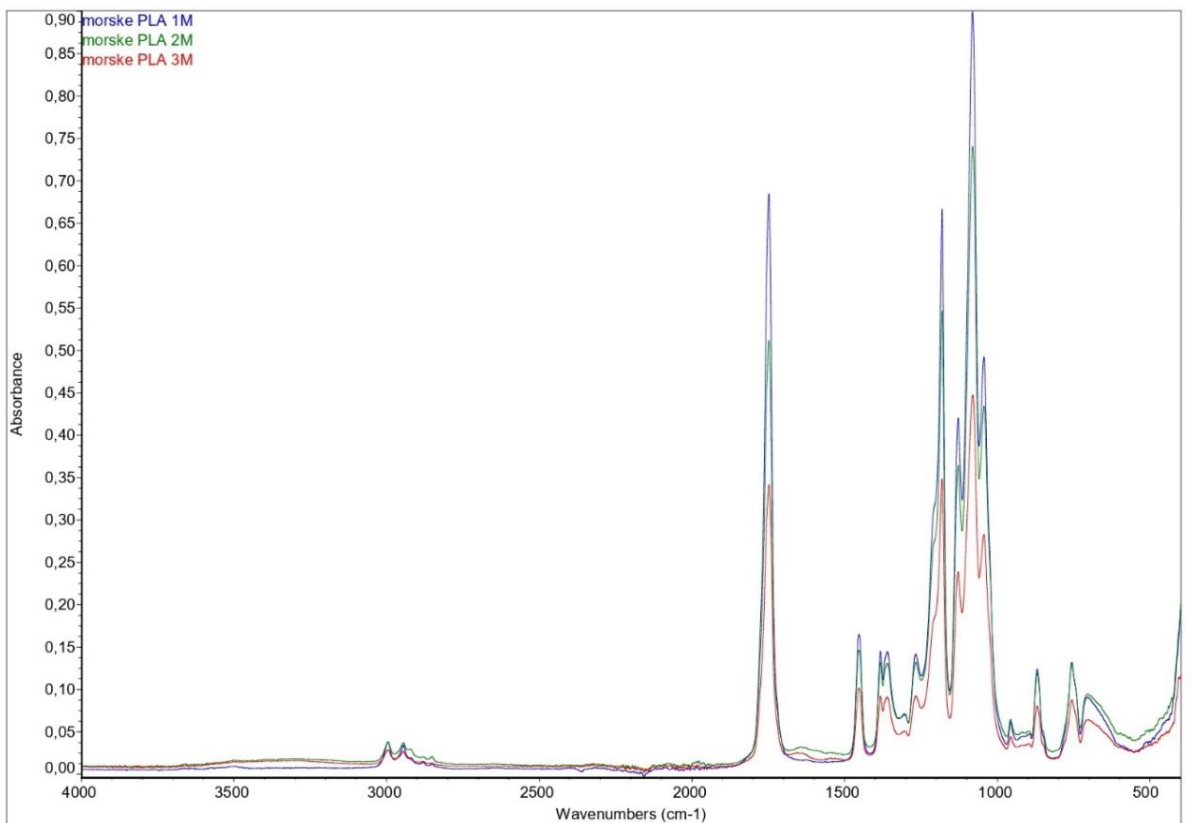
Obr. 37 Úbytky hmotnosti vzorků degradovaných v mořském biotopu

4.5 Vyhodnocení FTIR

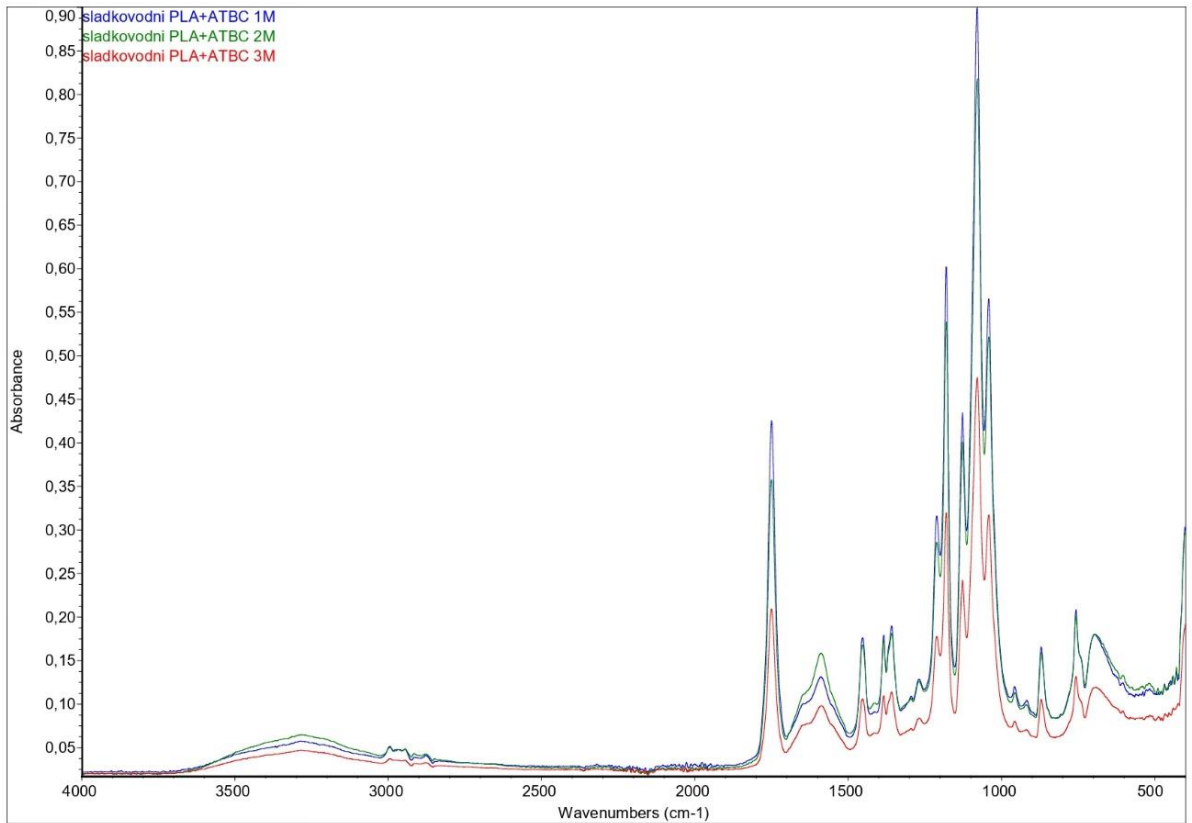
U všech kombinací PLA se změkčovadly a u čisté PLLA byla metodou FTIR získána spektra pro 1., 2. a 3. měsíc degradace, a tato spektra byla porovnána vždy v jednom grafu. Jak ve sladkovodním, tak v mořském biotopu u spekter čisté PLLA (Obr. 38 a 39) docházelo s nárůstem měsíců od začátku experimentu ke snižování píků, což značí degradační proces. PLLA měla relativně nevýraznou oblast hydrolyzy a při porovnání obou prostředí zde nejsou viděny téměř žádné rozdíly. PLA se změkčovadlem ATBC (Obr. 40 a 41) měla oproti čisté PLLA viditelnější oblast hydrolyzy, která byla nejvýraznější u spektra mořského vzorku po 3. měsíci. Vzorky PLA se změkčovadlem PEG 400 (Obr. 42 a 43) měly také výraznější oblast hydrolyzy, a při porovnání spekter vzorků ze sladkovodního a mořského biotopu jsou zde viděny pouze nepatrné rozdíly. Spektra vzorků PLA se změkčovadlem MC 2178 (Obr. 44 a 45) měla poměrně nevýraznou oblast hydrolyzy v porovnání s PLA/PEG 400, a u vzorku ze sladkovodního biotopu byl zaznamenán větší pokles píku 3. měsíce než u vzorku z mořského biotopu. Změkčovadlo MC 2192 (Obr. 46 a 47) způsobilo výraznější pokles píku 3. měsíce, zvláště pak u spektra sladkovodního vzorku. U spekter všech vzorků byl se zvyšujícím se počtem měsíců od začátku experimentu pozorován pokles píků, což odpovídá probíhajícímu procesu degradace. Nejvýraznější oblast hydrolyzy zapříčinila změkčovadla ATBC a PEG. Odlišné degradační prostředí způsobilo u jednotlivých vzorků pouze malé změny v jejich spektrech.



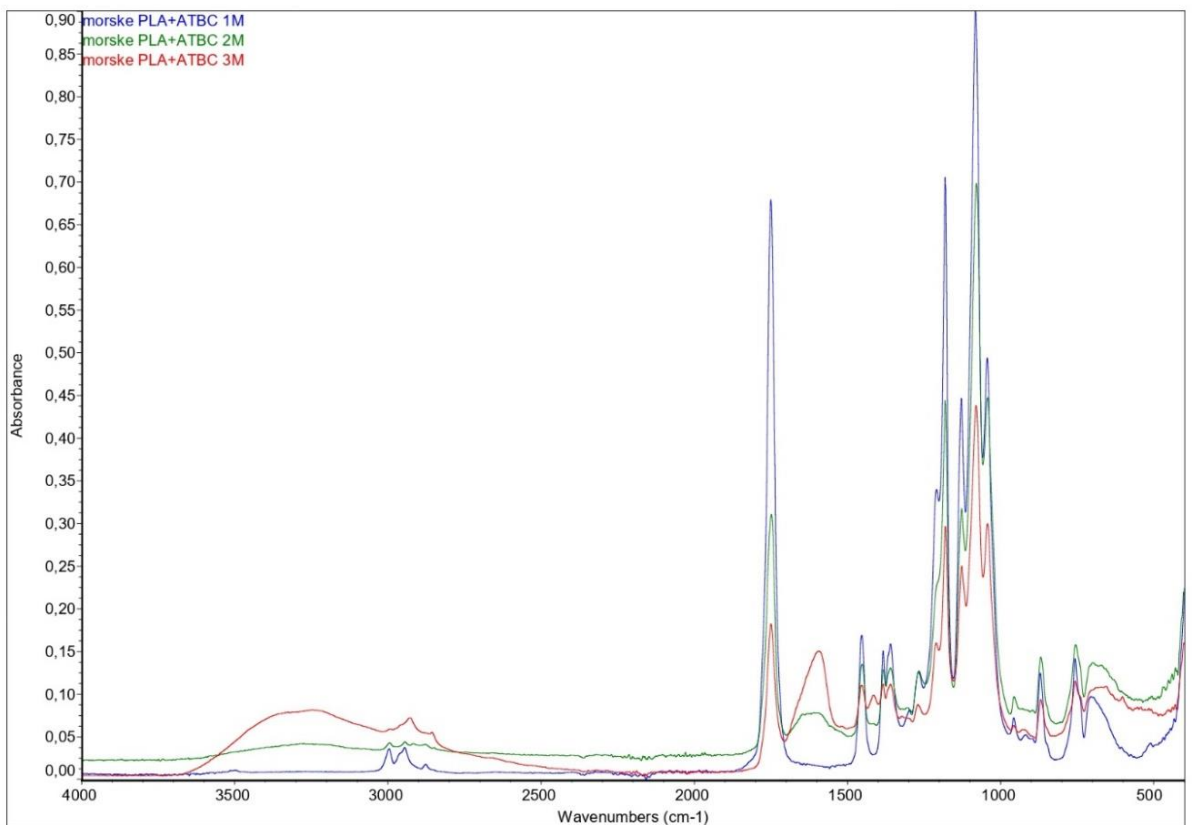
Obr. 38 Spektrum FTIR vzorků čisté PLLA degradovaných ve sladkovodním biotopu



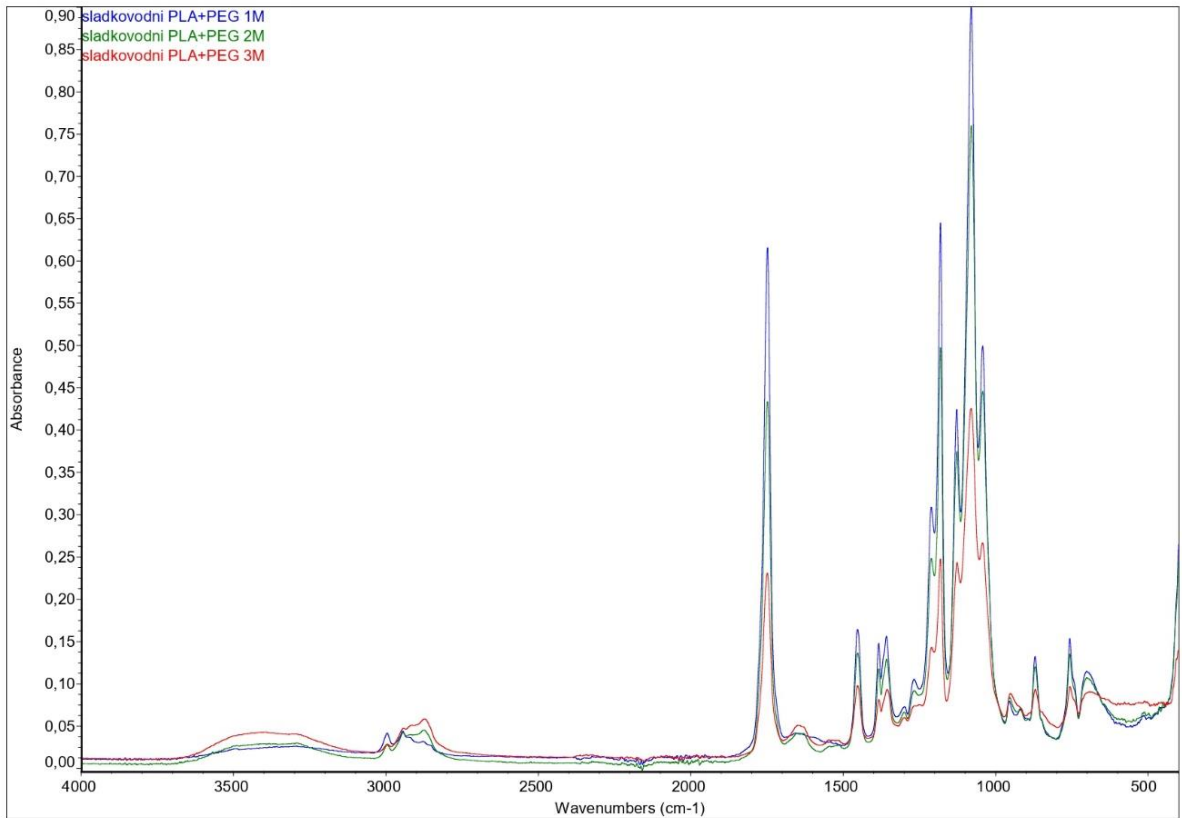
Obr. 39 Spektrum FTIR vzorků čisté PLLA degradovaných v mořském biotopu



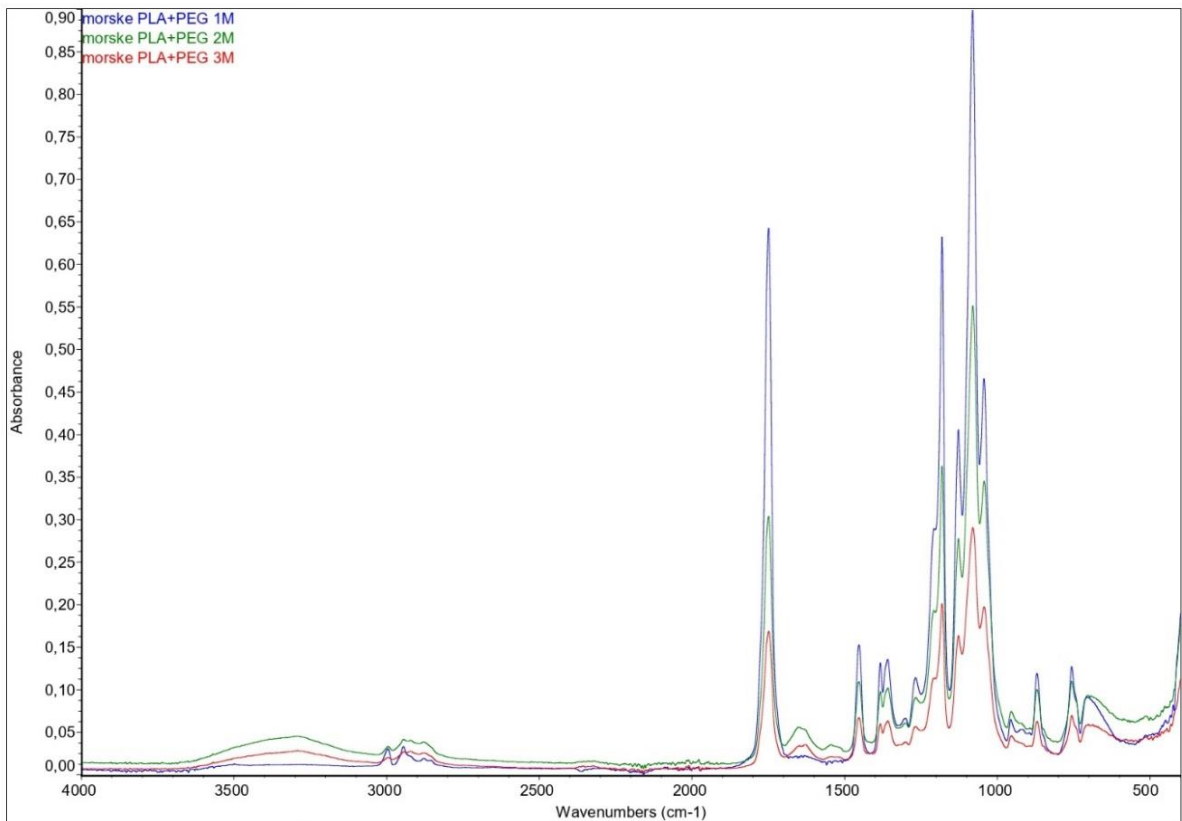
Obr. 40 Spektrum FTIR vzorků PLA/ATBC degradovaných ve sladkovodním biotopu



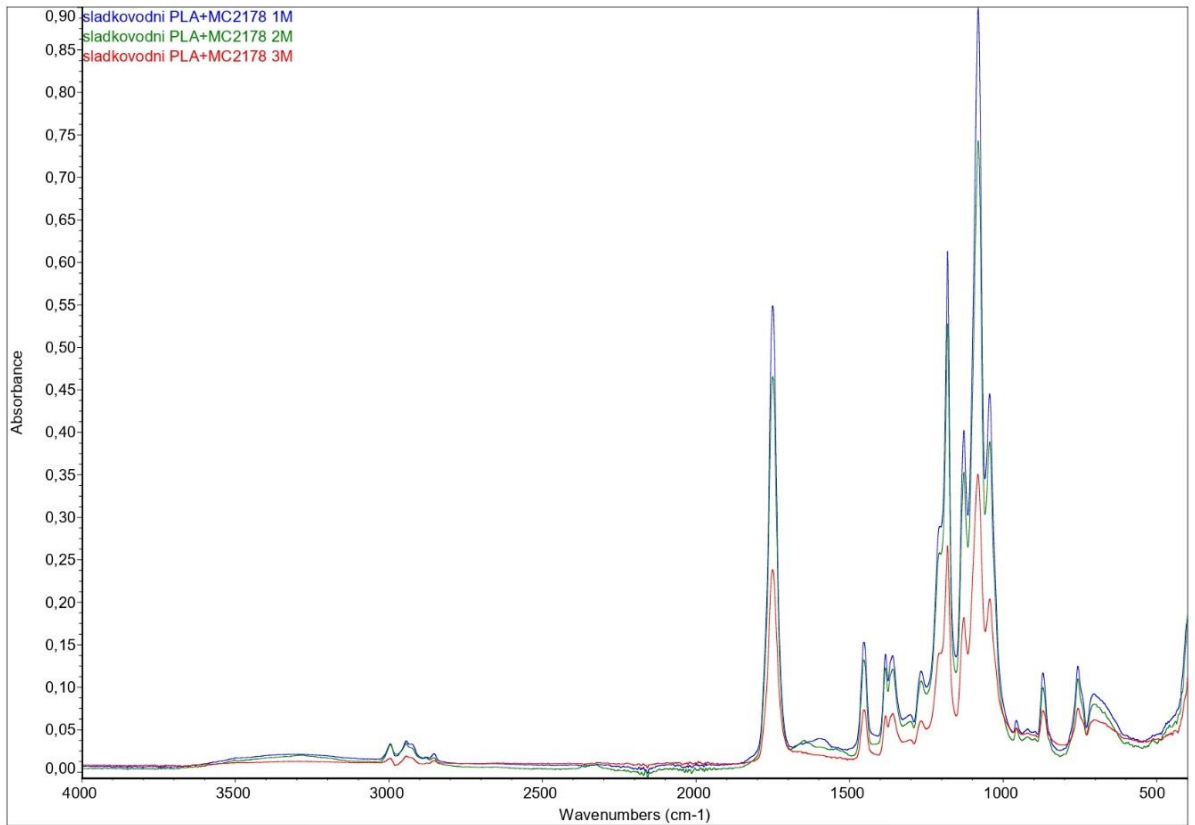
Obr. 41 Spektrum FTIR vzorků PLA/ATBC degradovaných v mořském biotopu



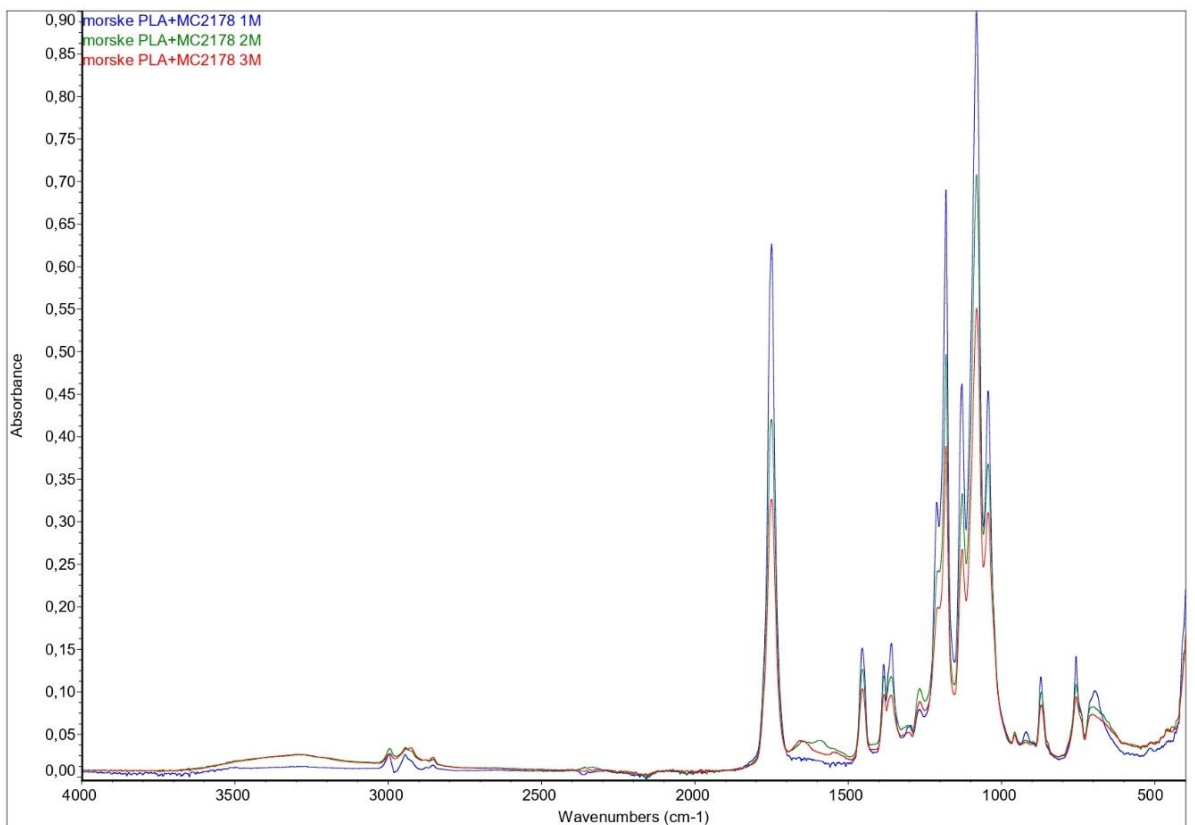
Obr. 42 Spektrum FTIR vzorků PLA/PEG degradovaných ve sladkovodním biotopu



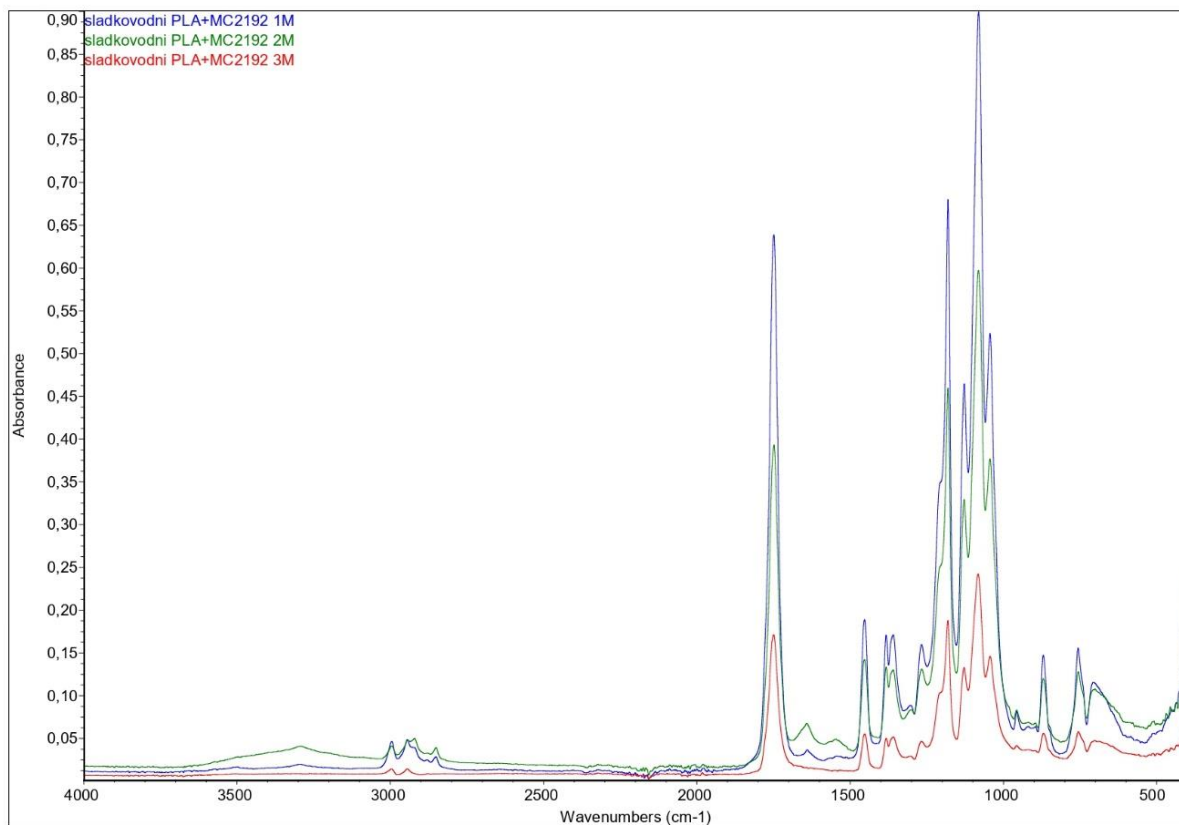
Obr. 43 Spektrum FTIR vzorků PLA/PEG degradovaných v mořském biotopu



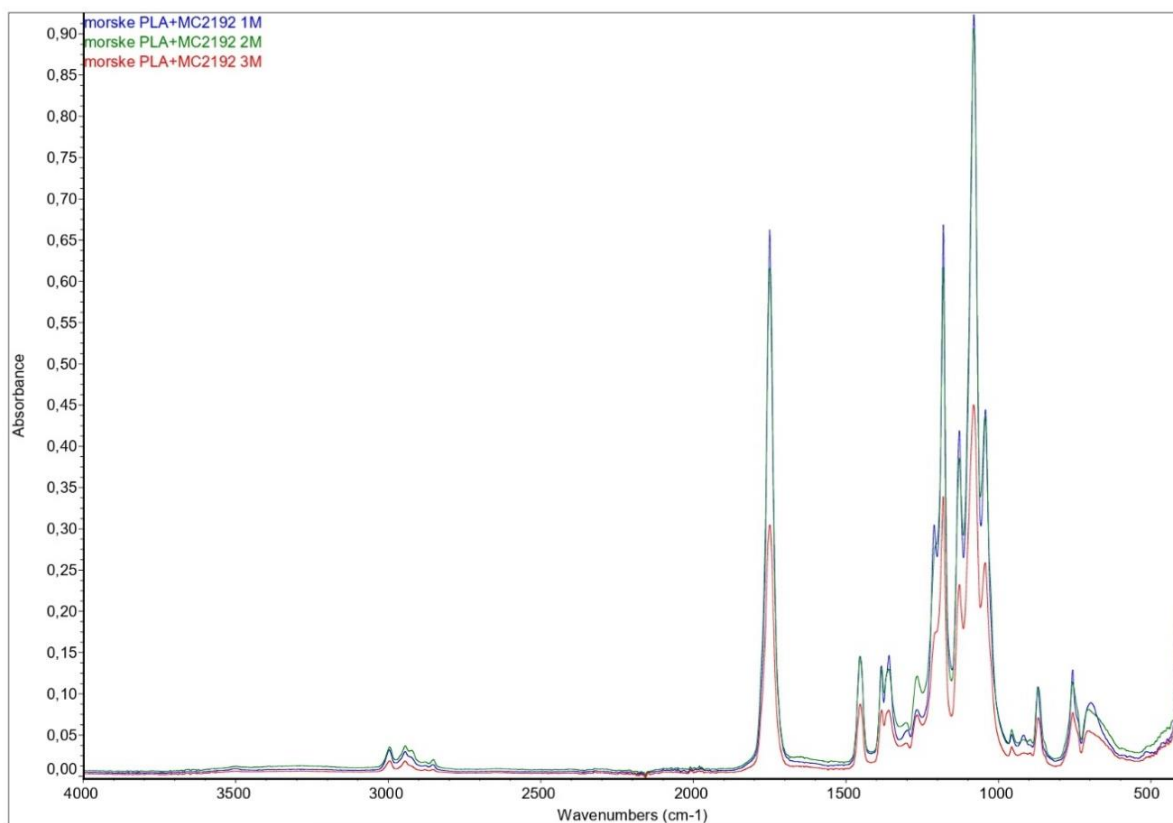
Obr. 44 Spektrum FTIR vzorků PLA/MC 2178 degradovaných ve sladkovodním biotopu



Obr. 45 Spektrum FTIR vzorků PLA/MC 2178 degradovaných v mořském biotopu



Obr. 46 Spektrum FTIR vzorků PLA/MC 2192 degradovaných ve sladkovodním biotopu



Obr. 47 Spektrum FTIR vzorků PLA/MC 2192 degradovaných v mořském biotopu

5 Závěr

Cílem práce bylo posouzení vlivu aplikace změkčovadel na degradaci PLA fólií ve sladkovodním a mořském biotopu. Fólie byly vyrobeny s použitím 15 hm. % změkčovadel. Pro experiment byl zvolen materiál PLA Luminy L130 a změkčovadla ATBC, PEG 400, MC 2178 a MC 2192. Jedná se o netoxická, biologicky rozložitelná změkčovadla lišící se svým chemickým složením a molekulovou hmotností. Vzorky byly vystaveny degradačnímu prostředí po dobu 3 měsíců (hodnocení probíhalo v rámci jednotlivých měsíců). Po řádném kondicionování byly PLA fólie podrobeny analýzám DSC, FTIR, TGA, byly pořízeny snímky povrchu pomocí SEM mikroskopu a vyhodnoceny hmotnostní úbytky.

Metodou DSC bylo zjištěno, že změkčovadla způsobují v PLA fóliích pokles teploty skelného přechodu. Mají schopnost snižovat intramolekulární síly a tím zvyšovat pohyblivost makromolekulárního řetězce. Zároveň dochází ke změnám struktury (uspořádanosti) a změnám iniciační teploty tepelného rozpadu. Největší změny těchto veličin (nárůst stupně krystalinity, pokles degradačních teplot) byly pozorovány u kombinace PLA se změkčovadlem PEG, tedy se změkčovadlem s nejnižší viskozitou z použitých změkčovadel. Naopak nejmenší změna byla pozorována u PLA fólií obsahujících změkčovadlo charakteristické nejvyšší viskozitou (nejvyšší molekulovou hmotností), a to u změkčovadla MC 2192. Z těchto výsledků je evidentní, že viskozita změkčovadla je jedním z hlavních faktorů, které mají vliv na vlastnosti PLA biokompozitů. K obdobným závěrům došel při hodnocení mechanických a strukturních vlastností i p. Lukáš [38].

Při aplikaci změkčovadla ATBC došlo během expozice ve vodním prostředí k značnému douspořádání struktury. Vyšší podíl krystalické fáze tak pravděpodobně zapříčinil pomalejší degradační proces, a to v obou analyzovaných prostředích (sladkovodní a mořské). U obou variant byly zaznamenány velmi malé degradační pochody (nejmenší z pozorovaných změkčovadel). Rovněž při porovnání jednotlivých výsledků PLA fólií vystavených sladkovodnímu prostředí, je možné konstatovat, že aplikace změkčovadla PEG vlivem vysokého podílu krystalické fáze (vysoká pohyblivost řetězců) zapříčinila pomalejší degradační proces, než tomu bylo u změkčovadel MC 2178 a MC 2192. Ze snímků SEM pořízených v jednotlivých měsících degradace je zřejmý rozdíl v mechanismu rozkladů, kde ve sladkovodním prostředí probíhala degradace značnou erozí povrchu, tvorbou kulovitých útvarů. U vzorků exponovaných mořskému prostředí nebyla pozorována žádná povrchová eroze. Docházelo zde pouze k tvorbě „vlasovitých“ prasklin. Dalším zajímavým výsledkem

této materiálové kombinace byl nárůst teploty tepelného rozpadu v rámci expozičního času. Tento nárůst je pravděpodobně zapříčiněn migrací změkčovadla do okolního prostředí. Výše hmotnostního úbytku potvrzuje tento předpoklad. Vzhledem k ostatním výsledkům tak může být konstatováno, že nedochází k nejintenzivnějšímu rozpadu, ale k nejintenzivnější migraci změkčovadla PEG. Rovněž p. Lukáš [38] a Matějka [39] ve svých pracích pozorovali značné tendence k migraci tohoto změkčovadla. Relativně velký podíl krystalické fáze ve vyrobených PLA fóliích zapříčinila aplikace změkčovadla MC 2178. Vliv tohoto změkčovadla na degradaci fólií vystavených ve sladkovodním prostředí byl větší, než vliv změkčovadel ATBC a PEG, z čehož vyplývá, že kromě stupně krystalinity má významný vliv i chemické složení změkčovadla. Zároveň byl zjištěn růst teploty tepelného rozpadu, který může značit migraci změkčovadla ze vzorků. Fólie s aplikovaným změkčovadlem MC 2192, které má stejné chemické složení jako změkčovadlo MC 2178 a zároveň největší viskozitu, měly nejmenší podíl krystalické fáze ze všech materiálových kombinací se změkčovadly, což vedlo k nejvýraznější degradaci vzorků exponovaných ve sladkovodním prostředí. Snímky SEM povrchu fólií s těmito změkčovadly vystavenými sladkovodnímu prostředí ukazují značné narušení povrchu (tvorbou „kulovitých“ děr), které je nejpatrnější u vzorků s aplikovaným změkčovadlem MC 2192. V mořském biotopu však k porušení kompaktnosti povrchu těchto vzorků nedošlo.

Souhrnem je možné říci, že volba změkčovadla způsobí rozdíly v degradaci. Na degradaci PLA fólií má značný vliv podíl krystalické fáze. Neméně důležitým aspektem je chemické složení (schopnost hydrolýzy). Vyšší rychlost degradace byla detekována ve sladkovodním prostředí. Rozdíly mezi oběma prostředími byly zjevné zejména u materiálových kombinací, které dosáhly vyšší úrovně degradace (MC 2178 a MC 2192).

Seznam použité literatury

- [1] EN ISO 472:2001 - *Plastics-Vocabulary*.
- [2] EBNESAJJAD, Sina. *Handbook of biopolymers and biodegradable plastics: properties, processing and applications*. B.m.: William Andrew, 2012.
- [3] LEJA, Katarzyna a Grażyna LEWANDOWICZ. Polymer biodegradation and biodegradable polymers-a review. *Polish Journal of Environmental Studies*. 2010, **19**(2). ISSN 1230-1485.
- [4] NIAOUNAKIS, Michael. *Biopolymers: applications and trends*. B.m.: William Andrew, 2015. ISBN 0-323-35433-5.
- [5] GRIFFIN, Gerry JL. *Chemistry and technology of biodegradable polymers*. B.m.: Blackie Academic and Professional, 1994. ISBN 0-7514-0003-3.
- [6] KARANDE, ROHIT DATTATRAY, VK ABITHA, AJAY VASUDEO RANE a RAGHVENDRA KUMAR MISHRA. Preparation of polylactide from synthesized lactic acid and effect of reaction parameters on conversion. *J. Mater. Sci. Eng. Adv. Technol.* 2015, **12**(1–2), 1–37.
- [7] KARLSSON, Sigbritt a Ann-christine ALBERTSSON. Biodegradable polymers and environmental interaction. *Polymer Engineering & Science*. 1998, **38**(8), 1251–1253. ISSN 0032-3888.
- [8] MOHANTY, Amar K, Manjusri MISRA a Lawrence T DRZAL. *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites*. B.m.: CRC press, 2005. ISBN 0-203-50820-3.
- [9] JEREMIC, Sanja, Jelena MILOVANOVIC, Marija MOJICEVIC, Sanja Skaro BOGOJEVIC a Jasmina NIKODINOVIC-RUNIC. Understanding bioplastic materials—Current state and trends. *Journal of the Serbian Chemical Society* [online]. 2020, **85**(12), 1507–1538. ISSN 1820-7421. Dostupné z: <https://www.shd-pub.org.rs/index.php/JSCS/article/download/9720/1181>
- [10] KROISOVÁ, Dora. *Biodegradovatelné polymery-úvod do problematiky*. B.m.: Technická univerzita v Liberci, 2009. ISBN 80-7372-468-5.
- [11] *The Importance of Thermoplastics To Product Development & Material Efficiency* [online]. 9. červen 2022. Dostupné z: <https://www.creativemechanisms.com/blog/thermoplastics-versus-thermoset-plastics>
- [12] *Global production capacities of bioplastics in 2021 (by market segment)* [online]. 14. duben 2022. Dostupné z: <https://www.european-bioplastics.org/market/applications-sectors/>

- [13] GEORGE, Ashish, MR SANJAY, Rapeeporn SRISUK, Jyotishkumar PARAMESWARANPILLAI a Suchart SIENGCHIN. A comprehensive review on chemical properties and applications of biopolymers and their composites. *International journal of biological macromolecules*. 2020, **154**, 329–338. ISSN 0141-8130.
- [14] *Global production capacities of bioplastics* [online]. 17. březen 2022. Dostupné z: <https://www.european-bioplastics.org/market/#>
- [15] ZHANG, Chi. Biodegradable polyesters: synthesis, properties, applications. *Biodegradable polyesters*. 2015, **15**.
- [16] FAKIROV, Stoyko. *Biodegradable polyesters*. B.m.: John Wiley & Sons, 2015. ISBN 3-527-33086-0.
- [17] LI, Suming. Hydrolytic degradation characteristics of aliphatic polyesters derived from lactic and glycolic acids. *Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials*. 1999, **48**(3), 342–353. ISSN 0021-9304.
- [18] DI LORENZO, Maria Laura a René ANDROSCH. *Synthesis, Structure and Properties of Poly (lactic acid)*. B.m.: Springer, 2018.
- [19] AURAS, Rafael A, Loong-Tak LIM, Susan EM SELKE a Hideto TSUJI. *Poly (lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications*. B.m.: John Wiley & Sons, 2011. ISBN 1-118-08813-1.
- [20] HARTMANN, MH. High molecular weight polylactic acid polymers. In: *Biopolymers from renewable resources*. B.m.: Springer, 1998, s. 367–411.
- [21] HENTON, David E, Patrick GRUBER, Jim LUNT a Jed RANDALL. Polylactic acid technology. *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites*. 2005, **16**, 527–577.
- [22] SMITH, Ray. *Biodegradable polymers for industrial applications*. B.m.: CRC press, 2005. ISBN 0-8493-3466-7.
- [23] *Main PLA application areas* [online]. 27. duben 2022. Dostupné z: <https://www.sulzer.com/en/shared/stories/leading-technology-for-biobased-pla-plastics>
- [24] *Disposable, Biodegradable PLA Cup* [online]. 29. duben 2022. Dostupné z: <https://www.sotongroup.com/products/pla-cup.html>
- [25] *Renewable and compostable PLA film with exceptional clarity and stiffness* [online]. 29. duben 2022. Dostupné z: <https://www.amcor.com/product-listing/natureplus-compostable-pla>

- [26] NASER, Ahmed Z, I DEIAB a Basil M DARRAS. Poly (lactic acid)(PLA) and polyhydroxyalkanoates (PHAs), green alternatives to petroleum-based plastics: a review. *RSC Advances*. 2021, **11**(28), 17151–17196.
- [27] BART, Jan CJ. *Additives in polymers: industrial analysis and applications*. B.m.: John Wiley & Sons, 2005. ISBN 0-470-01205-6.
- [28] VIEIRA, Melissa Gurgel Adeodato, Mariana Altenhofen DA SILVA, Lucielen Oliveira DOS SANTOS a Marisa Masumi BEPPU. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. *European polymer journal* [online]. 2011, **47**(3), 254–263. ISSN 0014-3057. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2010.12.011>
- [29] CADOGAN, David F a Christopher J HOWICK. Plasticizers. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry* [online]. 2000. ISSN 1435-6007. Dostupné z: https://www.techorg.polsl.pl/images/pliki/Instrukcje/TChI_WOJP_Za%C5%82a_cznik_1.pdf
- [30] RUELLAN, Alexandre, Violette DUCRUET a Sandra DOMENEK. Plasticization of poly (lactide). In: *Poly (lactic acid) Science and Technology*. 2014, s. 124–170.
- [31] DARIE-NIȚĂ, Raluca N, Cornelia VASILE, Anamaria IRIMIA, Rodica LIPȘA a Maria RÂPĂ. Evaluation of some eco-friendly plasticizers for PLA films processing. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2016, **133**(13). ISSN 0021-8995. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.43223>
- [32] PANTANI, Roberto a Andrea SORRENTINO. Influence of crystallinity on the biodegradation rate of injection-moulded poly (lactic acid) samples in controlled composting conditions. *Polymer degradation and stability* [online]. 2013, **98**(5), 1089–1096. ISSN 0141-3910. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391013000086?via%3Di> hub
- [33] ELSAWY, Moataz A, Ki-Hyun KIM, Jae-Woo PARK a Akash DEEP. Hydrolytic degradation of polylactic acid (PLA) and its composites. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2017, **79**, 1346–1352. ISSN 1364-0321. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.143>
- [34] ZAABA, Nor Fasihah a Mariatti JAAFAR. A review on degradation mechanisms of polylactic acid: Hydrolytic, photodegradative, microbial, and enzymatic degradation. *Polymer Engineering & Science*. 2020, **60**(9), 2061–2075. ISSN 0032-3888.
- [35] VON BURKERSRODA, Friederike, Luise SCHEDL a Achim GÖPFERICH. Why degradable polymers undergo surface erosion or bulk erosion. *Biomaterials*. 2002, **23**(21), 4221–4231. ISSN 0142-9612.
- [36] SCOTT, Gerald. *Degradable Polymers: Principles and Applications* [online]. 2002. ISBN 978-90-481-6091-4. Dostupné z: [doi:10.1007/978-94-017-1217-0](https://doi.org/10.1007/978-94-017-1217-0)

- [37] MCKEOWN, Paul a Matthew D JONES. The chemical recycling of PLA: a review. *Sustain. Chem.* 2020, **1**(1).
- [38] LUKÁŠ, Theodor. *Vliv stárnutí na vlastnosti PLA biokompozitů*. 2022
- [39] MATĚJKA, Pavel. *Vliv aplikace změkčovadel na kompostovatelnost PLA*. 2022
- [40] *Product data sheet Luminy L130* [online]. 6. červen 2022. Dostupné z: <https://www.totalenergies-corbion.com/downloads/>
- [41] *ATBC technical data sheet* [online]. 11. červen 2022. Dostupné z: <https://www.traquisa.com/contenido/fichas/ATBC-technical-data-sheet.pdf>
- [42] *Polyethylene glycol 400* [online]. 11. červen 2022. Dostupné z: <https://go.drugbank.com/drugs/DB11077>
- [43] *CARBOWAXTM SENTRYTM Polyethylene Glycol (PEG) 400* [online]. 11. červen 2022. Dostupné z: <https://www.dow.com/content/dam/dcc/documents/en-us/productdatasheet/118/118-01810-01-carbowax-sentry-polyethylene-glycol-peg-400-tds.pdf?iframe=true>
- [44] *Biobased flexibilisers for PLA* [online]. 11. červen 2022. Dostupné z: https://www.impag.ch/fileadmin/user_upload/CH/Files/Performance_Chemicals/Fokusberichte/BM_article_Mar_2021.pdf
- [45] *MC 2192 TECHNICAL DATA SHEET* [online]. 11. červen 2022. Dostupné z: https://www.impag.ch/fileadmin/user_upload/CH/Files/Performance_Chemicals/Fokusberichte/mc2192_pds_2020-11.pdf
- [46] *Collin Compounders P Professional* [online]. 20. červen 2022. Dostupné z: <https://www.collin-solutions.com/en/product/compounders-p/>
- [47] *NEW Xplore MC15 HT Micro Compounder* [online]. 6 2022. Dostupné z: <https://www.buckham.co.uk/machines/new-xplore-mc15-ht-micro-compounder/>
- [48] *Xplore Micro cast Film Lines* [online]. 12. červen 2022. Dostupné z: <https://www.buckham.co.uk/machines/microcast-film-lines/>
- [49] MENCZEL, Joseph D, Lawrence JUDOVITS, R Bruce PRIME, Harvey E BAIR, Mike READING a Steven SWIER. Differential scanning calorimetry (DSC). *Thermal analysis of polymers: Fundamentals and applications*. 2009, **7**, 239.
- [50] *ČSN EN ISO 11357 Plasty - Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC)*
- [51] *Katedra strojírenské technologie TUL - Laboratoř zkoušení polymerů* [online]. 12. červen 2022. Dostupné z: <http://www.ksp.tul.cz/laborator-zkouseni-plastu>

- [52] PRIME, R Bruce, Harvey E BAIR, Sergey VYAZOVKIN, Patrick K GALLAGHER a Alan RIGA. Thermogravimetric analysis (TGA). *Thermal analysis of polymers: Fundamentals and applications*. 2009, 241–317.
- [53] SMITH, Brian C. *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy*. B.m.: CRC press, 2011. ISBN 1-4200-6930-6.
- [54] KANIA, Patrik. Infračervená spektrometrie. PRAHA: VŠCHT PRAHA [cit. 2018-04-25]. Dostupné z: [https://www. vscht. cz/files/uzel/0005766/Infra% C4% 8Derven% C3% A1+ spektromet rie. pdf](https://www.vscht.cz/files/uzel/0005766/Infra%20C4%20Derven%C3%A1+spektrometrie.pdf). 2007.
- [55] BRDLÍK, Pavel, Martin BORŮVKA, Luboš BĚHÁLEK a Petr LENFELD. Biodegradation of Poly (Lactic Acid) Biocomposites under Controlled Composting Conditions and Freshwater Biotope. *Polymers*. 2021, **13**(4), 594.
- [56] SWAPP, Susan. Scanning electron microscopy (SEM). *Geochemical instrumentation and analysis*. 2012.
- [57] *Tescan product overview* [online]. 15. červen 2022. Dostupné z: <https://helix2.gr/wp-content/uploads/2019/03/Product-Overview-preview.pdf>
- [58] HLOŽEK, Jiří. *Vliv změkčovadel na mechanické vlastnosti PLA*. 2021

Seznam příloh

Příloha 1: Materiálový list PLA Luminy L130

Příloha 1: Materiálový list PLA Luminy L130

Product Data Sheet

Luminy® L130

Revision date 07 May 2019
Page 1 of 3
Date previous version 01 Sep 2017
Version & language 7/0972 - 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 PROPERTIES¹

Physical properties	Method	Typical value
Density	Literature value	1.24 g/cm ³
Melt flow index	ISO 1133-A (210°C/2.16kg)	23 g/10 min
Melt flow index	ISO 1133-A (190°C/2.16kg)	10 g/10 min
Stereochemical purity	Total Corbion PLA method	≥ 99% (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	60°C
Mechanical properties	Method	Typical value
Tensile modulus	ISO 527-1	3500 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 ²	ISO 75-1	60°C
Heat deflection temp, crystalline ²	ISO 75-1	105°C

¹ Typical properties, not to be interpreted as specifications

² HDT B, 0.45MPa flatwise. HDT depends on processing conditions. For crystalline resins, formulation included 3-7% nucleating agent (Luminy® D070) and molding took place in a 90-100°C tool.

PROCESSING INFORMATION & RECOMMENDATIONS

PLA homopolymers and PLA compounds can be processed on conventional injection molding equipment. To prevent or reduce the degradation of PLA during processing, it is recommended to use a barrel with a content of 3-5 times the shot weight, a (general purpose) screw with a L/D ratio of at least 20:1 and if applicable low shear hotrunners in the mold. Pre-drying of the resin is recommended.

Start-up and shutdown

- The equipment needs to be well cleaned and purged to prevent cross contamination.
- At the start of the run it is recommended to purge the system with a polyolefin or a purging compound (e.g. Dyna-Purge, Clean LDPE) followed by purging with the PLA homopolymer or PLA compound at its processing conditions.
- At the completion of the run it is recommended to purge the system using a purging compound again.

Injection molding processing recommendations

Predrying	4-6 hours at 100°C
Throat	20-40°C
Feed zone	155-175°C
Compression zone	180-220°C
Metering zone	180-220°C
Nozzle	180-220°C
T _{melt}	180-220°C
T _{mold, amorphous}	20-30°C
T _{mold, crystalline}	90-100°C
Back pressure (Bar, specific)	50-100 bar
Screw speed	As slow as possible

Typical settings, may require optimization



© Copyright 2019 Total Corbion PLA. All rights reserved. No part of this publication may be copied, downloaded, reproduced, stored in a retrieval system or transmitted in any form by any means, electronic, mechanical, photocopied, recorded or otherwise, without permission of the publisher. No representation or warranty is made as to the truth or accuracy of any data, information or opinions contained herein or as to their suitability for any purpose, condition or application. None of the data, information or opinions herein may be relied upon for any purpose or reason. Total Corbion PLA disclaims any liability, damages, losses or other consequences suffered or incurred in connection with the use of the data, information or opinions contained herein. In addition, nothing contained herein shall be construed as a recommendation to use any products in conflict with existing patents covering any material or its use. TOTAL is a trademark owned and registered by Total S.A., used under license by Total Corbion PLA BV. CORBION is a trademark owned and registered by CORBION N.V. used under license by Total Corbion PLA BV.