

# Vliv kyseliny orotové na vlastnosti PLA

Bc. Lucie Habartová

---

Diplomová práce  
2022

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

Akademický rok: 2021/2022

# ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Lucie Habartová**  
Osobní číslo: **T20569**  
Studijní program: **N0722A130001 Inženýrství polymerů**  
Forma studia: **Kombinovaná**  
Téma práce: **Vliv kyseliny orotové na vlastnosti PLA**

## Zásady pro vypracování

Jeden z významných biodegradabilních materiálů zastupuje kyselina polymlečná (PLA). Tento polymer však vykazuje relativně vysokou teplotu skelného přechodu asi 58 °C, díky čemuž je materiál poměrně křehký při pokojové teplotě. Dále PLA polymery, které jsou zpracovávány ve formě taveniny konvenčními zpracovatelskými technologiemi, mají obvykle velmi nízkou krystalinitu, neboť u PLA krystalizace probíhá extrémně pomalu. V současnosti probíhá intenzivní výzkum ve zmíněných oblastech. Diplomová práce se tak bude zabývat studiem vlivu kyseliny orotové na vlastnosti PLA. V rámci diplomové práce bude nejdříve zpracována rešerše dotýkající se studované problematiky. Dále bude připravena série vzorků PLA/kyselina orotová. Následně se připravené materiály budou hodnotit z hlediska jejich vlastností (jako např. mechanické a bariérové vlastnosti, morfologie).

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

Seznam doporučené literatury:

1. Hamad, K.; Kaseem, M.; Ayyoob, M.; Joo, J.; Deri, F. Poly(lactic acid) blends: The future of green, light and tough, *Progress in Polymer Science*, 2018, 85, pp. 83-127.
2. Fakirov, Stoyko. Biodegradable Polyesters, Weinheim, Germany: 2015, John Wiley&Sons, ISBN 978-3-527-33086-7 Electronic ISBN 978-1-5231-1008-7.
3. Ebnesajjad, Sina. Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics – Properties, Processing and Applications. London, UK: 2013, Elsevier, ISBN: 978-1-4557-2834-3.
4. Salač, J.; Šerá, J.; Jurča, M.; Verney, V.; Marek, Adam A.; Koutný, M. Acid Containing Orotic Acid as a Nucleation Agent, *Materials* 2019, 12, 481; doi:10.3390.
5. Wang, Y. M.; Liu, C. T.; Shen, C. Y. Crystallization behavior of poly(lactic acid) and its blends, *Polymer Crystallization* 2021, 4 (3), early access December 2020.

Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Alena Kalendová, Ph.D.**  
Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce: **1. února 2022**  
Termín odevzdání diplomové práce: **13. května 2022**

L.S.

---

**prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.**  
děkan

---

**Ing. Jana Navrátilová, Ph.D.**  
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 1. dubna 2022

## PROHLÁŠENÍ AUTORA DIPLOMOVÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

- diplomová práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- pokud bylo k vypracování diplomové práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem diplomové práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

### Prohlašuji,

- že jsem diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....  
podpis studenta

## **ABSTRAKT**

Jeden z významných biodegradabilních materiálů zastupuje kyselina polyléčná (PLA). Tento polymer však vykazuje relativně vysokou teplotu skelného přechodu asi 58 ° C, díky čemuž je materiál poměrně křehký při pokojové teplotě. Dále PLA polymery, které jsou zpracovávány ve formě taveniny konvenčními zpracovatelskými technologiemi mají obvykle velmi nízkou krystalinitu, neboť u PLA krystalizace probíhá extrémně pomalu. V současnosti probíhá intenzivní výzkum ve zmíněných oblastech. Diplomová práce se tedy zabývá studiem vlivu kyseliny orotové (OA) na vlastnosti PLA. V rámci diplomové práce byla nejdříve zpracována rešerše dotýkající se studované problematiky. Dále byla připravena série vzorků PLA/kyselina orotová. Následně se připravené směsi PLA/OA hodnotily z hlediska jejich vlastností, a to zejména z pohledu mechanických vlastností a morfologie.

Klíčová slova: kyselina orotová, OA, kyselina polyléčná, PLA, biopolymer, biodegradace, modifikace, plniva

## **ABSTRACT**

Polylactic acid (PLA) is one of the important biodegradable materials. However, this polymer has a relatively high glass transition temperature of about 58 °C, making the material relatively brittle at room temperature. Furthermore, PLA polymers that are melt processed by conventional processing techniques usually have very low crystallinity because PLA crystallization is extremely slow. Intensive research is currently underway in these areas. The diploma thesis deals with the study of the effect of orotic acid (OA) on the properties of PLA. Within the diploma thesis, a search concerning the studied issues was first processed. Furthermore, a series of PLA/orotic acid samples was prepared. Subsequently, the prepared PLA/OA mixtures were evaluated in terms of their properties, especially in terms of mechanical properties and morphology.

Keywords: orotic acid, OA, polylactic acid, PLA, biopolymer, biodegradation, modification, fillers

Na tomto místě bych ráda poděkovala Ing. Aleně Kalendové, PhD., vedoucí mé diplomové práce. Především za trpělivost, odbornou pomoc, cenné připomínky a rady při zpracování mé diplomové práce. V neposlední řadě bych chtěla moc poděkovat mému partnerovi a celé rodině za podporu během studia.

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

## OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>9</b>
<b>I. TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>10</b>
<b>1 BIOPOLYMERY</b> .....	<b>11</b>
1.1 VÝVOJ BIOPOLYMERŮ .....	12
<b>2 KYSELINA POLYMLÉČNÁ</b> .....	<b>13</b>
2.1 VÝROBA PLA .....	14
2.1.1 Přímá polykondenzace .....	14
2.1.2 Polymerizace otevíráním kruhu.....	15
2.2 VLASTNOSTI PLA .....	16
2.2.1 Krystalická fáze .....	17
2.2.2 Fyzikální a mechanické vlastnosti.....	18
2.2.3 Procesní vlastnosti .....	19
2.2.4 Povrchová energie .....	20
2.2.5 Bariérové vlastnosti.....	21
2.3 APLIKACE PLA .....	22
2.4 MODIFIKACE PLA.....	25
<b>3 ADITIVA URČENÁ K MODIFIKACI POLYMERŮ</b> .....	<b>26</b>
<b>4 KYSELINA OROTOVÁ</b> .....	<b>27</b>
<b>5 DEGRADACE</b> .....	<b>31</b>
5.1 BIODEGRADACE .....	32
<b>II. PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>35</b>
<b>6 PŘÍPRAVA VZORKŮ</b> .....	<b>36</b>
6.1 POUŽITÉ MATERIÁLY.....	36
6.1.1 PLA LX175 .....	36
6.1.2 PLA L175 .....	36
6.1.3 PLA 2003D .....	37
6.1.4 Kyselina Orotová (OA) .....	38
6.2 PŘÍPRAVA PLA SMĚSÍ .....	38
6.3 LISOVÁNÍ VZORKŮ .....	40
<b>7 METODY CHARAKTERIZACE PLA/OA SMĚSÍ</b> .....	<b>41</b>
7.1 TAHOVÁ ZKOUŠKA .....	41
7.2 STANOVENÍ RÁZOVÉ HOUŽEVNATOSTI CHARPY .....	42
7.3 DSC – DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE .....	43

7.4	FTIR – INFRAČERVENÁ SPEKTROMETRIE S FOURIEROVOU TRANSFORMACÍ.....	44
7.5	WAXD – ŠIROKOUHLÁ RENTGENOVÁ DIFRAKCE .....	44
7.6	STANOVENÍ POVRCHOVÉ ENERGIE.....	44
7.7	SKENOVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE .....	45
<b>8</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUZE.....</b>	<b>46</b>
8.1	TAHOVÁ ZKOUŠKA.....	46
8.2	RÁZOVÁ HOUŽEVNATOST CHARPY .....	52
8.3	DSC – DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE.....	54
8.3.1	PLA LX175 .....	55
8.3.2	PLA L175.....	59
8.4	FTIR – INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE S FOURIEROVOU TRANSFORMACÍ.....	65
8.5	WAXD – ŠIROKOUHLÁ RENTGENOVÁ DIFRAKCE.....	69
8.6	STANOVENÍ POVRCHOVÁ ENERGIE .....	75
8.7	SEM .....	77
	<b>ZÁVĚR.....</b>	<b>80</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....</b>	<b>82</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK .....</b>	<b>89</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>91</b>
	<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>94</b>



## ÚVOD

První průmyslová výroba polymerů na bázi ropy se datuje od 40. let 20. století, a od té doby celosvětová poptávka po plastech značně vzrostla. Plasty nalézají svou aplikaci téměř ve všech odvětvích, a tak není divu, že průměrný roční nárůst celosvětové produkce a spotřeby plastů dosáhl skoro 9 % od roku 1950. V tomto roce činila produkce plastu 1,5 milionu tun a v roce 2016 již 335 milionů tun [1]. Odhaduje se tedy, že do roku 2015 bylo vyrobeno asi 6 300 milionu tun plastového odpadu, což by zřejmě nebyl ten největší problém, kdyby se již od začátku dbalo na recyklaci. Z tohoto plastového odpadu bylo pouze 9 % recyklováno, 12 % spáleno a 79 % se nahromadilo na skládkách nebo v přírodním prostředí. Pokud tento trend bude pokračovat do roku 2050 bude zhruba 12 000 milionu tun plastového odpadu na skládkách nebo v přírodním prostředí [2].

Vývoj v oblasti polymerů vzhledem k rostoucím problémům v oblasti životního prostředí vztahujícím se k syntetickým polymerům vedl ke studiu biopolymerů. Tyto materiály poskytují vůči syntetickým polymerům vlastnosti jako je biodegradabilita. To vedlo k využití biopolymerů v oblasti potravinářství, medicíny, čištění vody a kosmetiky. Velkou nevýhodou u biopolymerů však zůstává jejich cena, protože náklady během procesu syntézy a čištění jsou stále dominantní [3].

V současné době je kyselina polymléčná (PLA) jedním z nejvíce studovaných biopolymerů, právě díky tomu, že se zdá jako nejvhodnější alternativa ke konvenčním polymerům. Její biodegradabilní vlastnosti jsou dobré, protože degraduje pouze při vyšší teplotě nad 55 °C, což odpovídá podmínkám kompostování. Velkou nevýhodou u PLA však zůstávají její mechanické vlastnosti, jedním z nich je vysoká teplota skelného přechodu asi 58 °C, což dělá materiál poměrně křehkým při pokojové teplotě. Navíc při zpracování PLA v podobě taveniny procesními konvenčními přístroji, mají tyto materiály nízkou krystalinitu, neboť jejich proces krystalizace je velmi pomalý [4].

Předložená diplomová práce se zabývá studiem vlivu kyseliny orotové na vlastnosti PLA. V rámci diplomové práce byly připraveny série vzorků PLA LX175, PLA L175 a PLA 2003D s kyselinou orotovou (OA). Následně se připravené směsi PLA/OA hodnotily z hlediska jejich vlastností, a to zejména z pohledu mechanických vlastností a morfologie.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 BIOPOLYMERY

Přírodní polymery jsou označovány jako *biopolymery*. Obecně lze říci, že biopolymery jsou přítomny v živých organismech nebo jsou jimi vytvářeny. Jedná se o přírodní makromolekulární látky, které jsou složené z jedné nebo více se opakujících jednotek. Obecně makromolekuly vykazují vysokou molekulovou hmotnost. V současnosti rozvoj technologie umožnil získat biopolymery i cílenou syntézou. Samotnou definici biopolymeru nebo bioplastu podtrhují dvě různá kritéria: (1) zdroj surovin; a (2) biodegradovatelnost polymeru [5]. Existují tedy tři hlavní typy biopolymerů:

- a) biopolymery vyrobeny z obnovitelných zdrojů a jsou biologicky rozložitelné;
- b) biopolymery vyrobeny z obnovitelných zdrojů a nejsou biologicky rozložitelné;
- c) biopolymery vyrobeny z fosilních paliv a jsou biologicky rozložitelné [6].

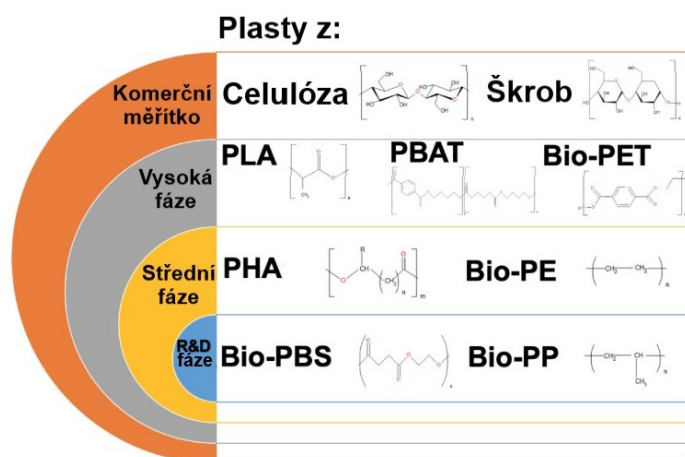
Biopolymery z obnovitelných zdrojů mohou být produkovány biologickými systémy (rostliny, mikroorganismy) nebo chemicky syntetizovány z biologicky výchozích materiálů (např. kukuřice, škrob, cukr). Biologicky nerozložitelné biopolymery zahrnují syntetické polymery z obnovitelných zdrojů (např. polyamid 11, bio-LDPE, bio-HDPE nebo bio-PP) a také přirozeně se vyskytující biopolymery, jako je jantar nebo přírodní kaučuk. Biopolymery z fosilních paliv, jako syntetické alifatické polyestery, jsou vyrobené ze surové ropy nebo zemního plynu. Tyto biopolymery jsou certifikovány jako biologicky rozložitelné a kompostovatelné. Poly( $\epsilon$ -kaprolakton) (PCL), polybutylensukcinát (PBS) a některé alifaticko-aromatické kopolymery jsou alespoň z části na bázi fosilních paliv a mohou být degradovány mikroorganismy [6]. Typy biopolymerů lze tedy v podstatě rozdělit na biodegradabilní polymery a nebiodegradabilní polymery. Vzájemný vztah mezi nimi je uveden v tabulce 1 [7].

Tab. 1: Přehled biodegradabilních vs nebiodegradabilních polymerů [7]

<b>Původ</b>	<b>Biodegradabilní</b>	<b>Nebiodegradabilní</b>
<b>Biologická fáze</b>	CA, CN, PLA, škrob, chitosan	LDPE, PA 11, PA 12, PET
<b>Částečně biologická báze</b>	PBS, směsi PLA, směsi škrobu	PBT, PET, PVC, SBR, PU
<b>Fosilní palivo</b>	PBS, PCL, PGA, PVOH	LDPE, HDPE, PP, PS

## 1.1 Vývoj biopolymerů

Rychlý vývoj polymerních materiálů v posledních desetiletích významně přispěl k rozvoji technologie velmi účinného procesu katalytické polymerace. Jelikož lze komoditní (syntetické) polymery jako jsou polyolefiny (PE, PP), polystyren (PS) a polyvinylchlorid (PVC) vyrábět poměrně levně, umožnily ty to materiály značné zlepšení životní úrovně člověka a velká část jejich produkce je určena pro hromadnou výrobu jednorázových obalů. Tyto syntetické polymery získané z ropy vyžadují stovky let, než se rozloží. Díky tomu způsobují vážné problémy s životním prostředím, např. „bílé znečištění“. Proto spolu se snižujícími zásobami ropy se podporuje výzkum a vývoj obnovitelných zdrojů surovin pro polymery na biologické bázi, které jsou šetrnější k životnímu prostředí [8], [9]. Bohužel v současné době představují biologicky odbouratelné polymery méně než 1 % z 367 mil. tun celkového produkovaného množství plastů ročně. Nicméně se očekává, že poptávka po biodegradovatelných polymerech jen poroste [10]. Obrázek 1 ukazuje, v jaké fázi se jednotlivé biopolymery nachází.



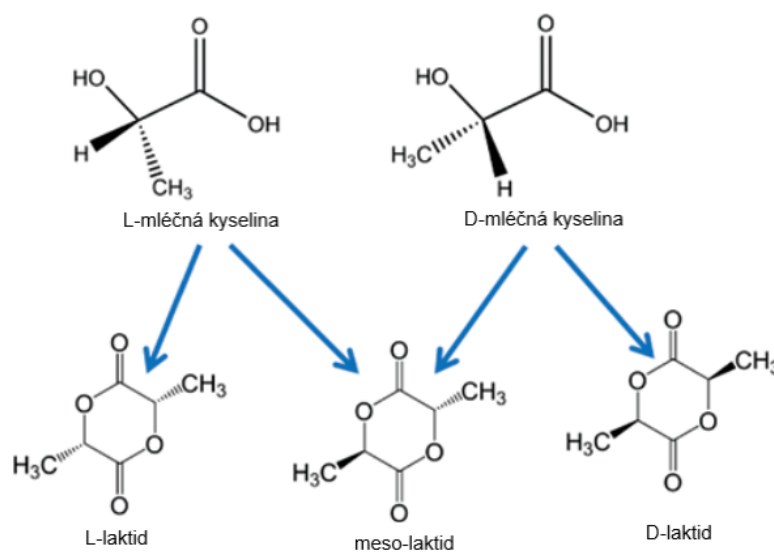
Obr. 1: Fáze produkce biodegradovatelných polymerů. PLA – kyselina polymléčná; PBAT – poly(1,4-butylenadipát-co-1,4-butylen-tereftalát); Bio-PET – bio-polyethylentereftalát; PHA – polyhydroxyalkonát; Bio-PE – bio-polyethylen; Bio-PBS – bio-polybutylensukcinát [10]

Jak už bylo zmíněno, tak biologicky odbouratelné polymery lze rozdělit do dvou kategorií biodegradabilních polymerů získaných z ropy a z mikroorganismů. Biodegradovatelné polymery získané z ropy, jako je polyvinylalkohol (PVOH), využívají ethylen k výrobě vinylacetátu pro polymeraci polyvinylacetátu a dál se hydrolyzuje na PVOH. Naproti tomu biodegradovatelné polymery odvozené z mikroorganismů využívají biologickou aktivitu bakterií k přeměně rostlinných produktů na výchozí produkty pro polymeraci. Mezi ně patří škrob anebo právě kyselina polymléčná, známá také jako polylaktid (PLA) [8], [9].

## 2 KYSELINA POLYMLÉČNÁ

Kyselina polymléčná (PLA) je produkt na biologické bázi. Jedná se o kompostovatelný alifatický polyester, který v posledních 20 letech přitahuje značnou pozornost díky své dobré zpracovatelnosti a vlastnostem ve srovnání s jinými biodegradabilními polymery [11].

PLA byla objevena na počátku 19. století, když Pelouze kondenzoval kyselinu mléčnou prostřednictvím destilačního procesu vody za vzniku nízkomolekulárního PLA [8]. Kyselina polymléčná se tedy vyrábí z monomeru kyseliny mléčné (LA). Kyselina mléčná je nejrozšířenější organickou kyselinou na zeměkouli. Jedná se o přirozeně se vyskytující monomer, který se vytváří v buňkách živočichů a mikroorganismů jako výsledek metabolismu glukos. Chemicky je známá jako kyselina 2-hydroxypropionová s chirálními stereoizomery L a D, což vede k L-laktidům, D-laktidům a mesolaktidům jak je znázorněno na obrázku 2. Přirozeně se vyskytující kyselina mléčná se většinou nachází v L formě, zatímco chemicky syntetizovaná může být racemickou směsí D a L formy [12],[13].



Obr. 2: Stereoizomery kyseliny mléčné a laktidů [9].

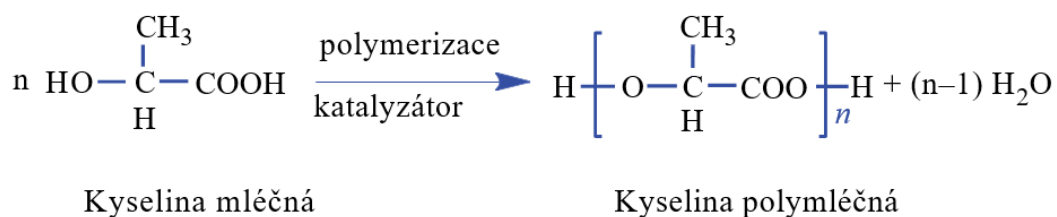
Oba stereoizomery nebo jejich směs jsou potřebné k syntéze PLA. Právě tyto dva izomery mohou vyprodukovat čtyři materiály: kyselinu poly-D-mléčnou (PDLA), kyselinu poly-L-mléčnou (PLLA), kyselinu poly-D, L-mléčnou (PDLLA) a meso-PLA. PDLA, PLLA, a PDLLA jsou rozpustné v běžných rozpouštědlech včetně benzenu, chloroformu a dioxanu [14].

## 2.1 Výroba PLA

Větší část LA se vyrábí bakteriální fermentací sacharidů. Fermentační procesy pro získání kyseliny mléčné lze klasifikovat podle typu použitých bakterií. Většina fermentačních procesů v dnešní době využívá rod *Lactobacilli*, který poskytuje vysokou míru kyseliny mléčné. Tyto bakterie jsou klasifikovány jako homofermentativní a obecné podmínky zpracování zahrnují pH 5,4–6,4, teplotu 38–42 °C a nízkou koncentraci kyslíku. Obecně se používají zdroje jednoduchých cukrů jako je glukóza a maltóza z kukuřice nebo brambor, sacharóza z třtinového nebo řepného cukru a laktóza ze syrovátky [15]. PLA tedy může být produkována z kyseliny mléčné nebo laktidu, a to především dvěma způsoby: přímou polykondenzací a polymerací s otevřením kruhu [16].

### 2.1.1 Přímá polykondenzace

Ačkoli je přímá polykondenzace LA pro výrobu PLA jednostupňová polymerační reakce, špatná procesní kontrola molekulové hmotnosti PLA ji činí méně výhodnou v průmyslové výrobě. V poslední době bylo provedeno mnoho výzkumů za účelem zlepšit metodu přímé polykondenzace získáním vysokomolekulárních PLA polymerů [13]. Přímá polykondenzace zahrnuje polykondenzaci v roztoku a v tavenině, v závislosti na tom, zda se rozpouštědlo v reakci používá k rozpuštění LA nebo ne [14].



Obr. 3: Schéma přímé polykondenzace [14]

V případě polykondenzace v roztoku se přidá organické rozpouštědlo schopné rozpouštět LA, aniž by s ním samotným reagovalo. Směs se zahřívá pod zpětným chladičem, protože odstraňování vody generované v polykondenzačním procesu, je výhodné pro dosažení vysoké molekulové hmotnosti. Reakce probíhá jinak hladce, avšak polymerace roztoků trpí určitými nevýhodami, jako je náchylnost k nečistotám rozpouštědla a různým vedlejším reakcím, včetně racemizace a trans-esterifikace. Tato metoda také spotřebovává velké

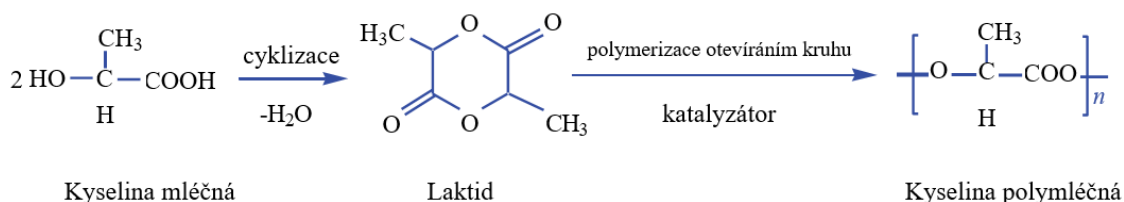
objemy organických rozpouštědel, které jsou potencionálními znečišťujícími látkami do životního prostředí [14].

Naproti tomu polykondenzace monomerů v tavenině probíhá bez organického rozpouštědla pouze v případě, kdy reakční teplota je vyšší než teplota tání ( $T_m$ ) polymeru. Bylo zjištěno, že vysokomolekulární PLLA ( $MW \geq 100\,000$ ) by mohla být vyrobena tímto způsobem v relativně krátké reakční době. Polykondenzace v tavenině může významně snížit náklady na syntézu kvůli zjednodušenému postupu. Stále je však nutné vyřešit hlavní problémy tohoto způsobu výroby, a to zejména z pohledu citlivosti na reakční podmínky, než může být průmyslově aplikován [14].

V souhrnu jsou tyto jednostupňové polymerační procesy relativně ekonomické a snadno ovladatelné. Jedná se však o rovnovážné reakce ovlivnitelné mnoha parametry jako je teplota, reakční doba, katalyzátory, tlak atd. Výše zmíněné faktory mohou silně ovlivňovat molekulovou hmotnost získaných produktů. Kromě toho může voda generovaná v tomto procesu vést ke štěpení vysokomolekulární PLA, a to zejména při vyšší reakční teplotě. Polymer získaný z těchto reakcí má obvykle neuspokojivě nízkou molekulovou hmotnost. Pozornost musí být věnována 3 zásadním vlivům: reakční kinetice, odstraňování vznikající vody a zabránění degradace vznikajících řetězců PLA [14].

### 2.1.2 Polymerizace otevíráním kruhu

Současná výroba PLA je zaměřena na polymeraci otevíráním kruhu laktidu, tzv. ROP (ring-opening polymerization) znázorněna na obrázku 4. ROP je velmi důležitá a efektivní metoda pro produkci vysokomolekulární PLA [17].



Obr. 4: Schéma polymerizace otevíráním kruhu [14]

Tato metoda vyžaduje purifikaci laktidu, cyklického dimeru kyseliny mléčné, který je získán kondenzací volné kyseliny mléčné. Jedná se o dražší metodu kvůli purifikaci monomeru. PLA je poté získána za použití katalyzátoru ve vakuu nebo inertní atmosféře.

Pomocí kontroly reakční doby a teploty v kombinaci s použitým katalyzátorem, je možné kontrolovat poměr a sekvenci jednotek kyseliny D- a L-mléčné v konečném polymeru, na kterém závisí fyzikální vlastnosti polymeru. Momentálně se nejvíce používá jako katalyzátor ROP cínový oktoát, ale mnoho dalších efektivních nekovových katalytických systémů se objevují jako cenné alternativy. U katalyzátorů na bázi těžkých kovů je pravděpodobnější, že kontaminují produkt, a také komplikují purifikaci PLA, navíc omezují aplikace v oblasti balení potravin a biomedicíny [11], [15], [17].

## 2.2 Vlastnosti PLA

Vysokomolekulární PLA je bezbarvý, lesklý, tuhý termoplastický materiál. PDLA a PLLA jsou semikrystalické materiály s pravidelnou řetězovou strukturou, naopak PDLLA je materiál amorfni [14]. Jedním z nejužitečnějších biologicky odbouratelných materiálů ze skupiny PLA polymerů mezi všemi izomery je PLLA, částečně proto, že jeho stavební blok L-laktid se vyrábí fermentací škrobu ze zemědělských rostlin. V současnosti je však PLLA dražší než mnoho polymerů na bázi ropy, nicméně jeho cena klesá s rostoucí poptávkou

a s vývojem technologií syntézy. PLLA má krystalinitu přibližně 37 % s teplotou tání krystalické frakce přibližně 170-180 °C, teplotou skelného přechodu 60-67 °C, a teplotou studené krystalizace 80-120 °C [18], [19]. Proto je tento materiál při pokojové teplotě křehký a měkne při poměrně vysoké teplotě. Z pohledu teploty tání se velmi podobá PP [18].

Obecně se PLA vyznačuje nízkou houževnatostí a pružností, vysokou křehkostí a dobrou tepelnou stabilitou. V amorfni stavu poskytuje tento materiál vysokou optickou čistotu. Z důvodu dobrých optických vlastností a vysoké teplotní odolnosti je PLA považován za bioplast s největším potenciálem nahradit některé aplikace plastů na bázi ropy a nízkým dopadem na životní prostředí, a to zejména pro účely balení potravin. Z pohledu obalového průmyslu je však nutno vyřešit problematiku vysoké propustnosti pro plyny jako je kyslík a oxid uhličitý, což omezuje jeho průmyslové použití pro zpracované potraviny vyžadující dlouhou trvanlivost [18].

Obecně jsou vlastnosti PLA závislé na zastoupení izomerů, teplotě zpracování, době temperace a MW. Proto má stereochemie a tepelná historie přímý vliv na krystalinitu PLA a tím i na její vlastnosti obecně [20].



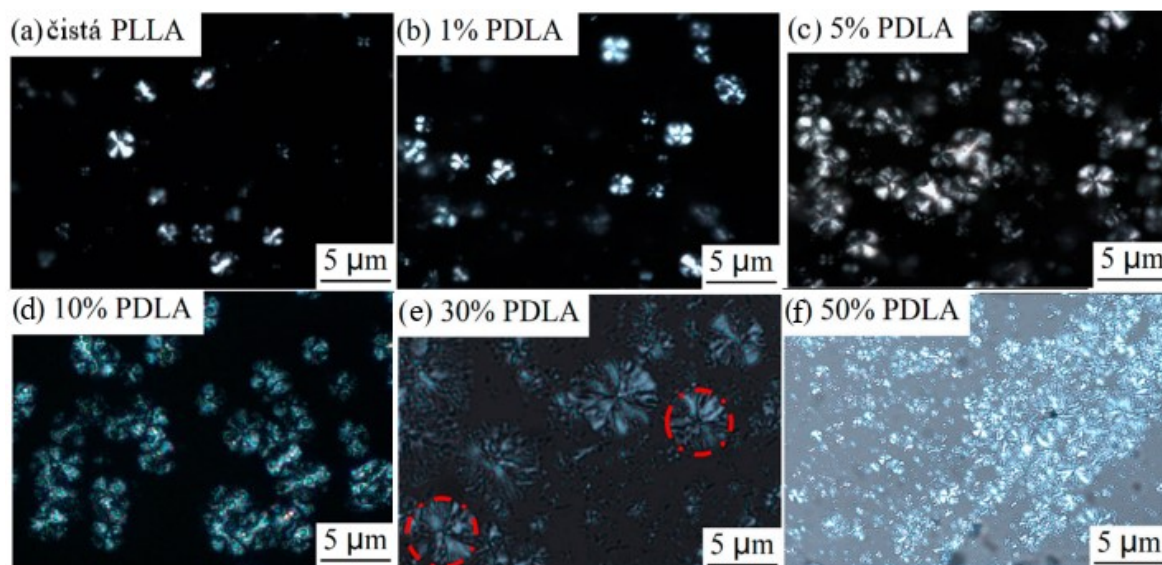
### 2.2.1 Krystalická fáze

Velmi důležitou vlastností polymeru je míra krystalinity. Tento parametr vyjadřuje podíl amorfní a krystalické fáze polymeru. Krystalinita ovlivňuje mnoho vlastností polymeru včetně jeho tvrdosti, pevnosti v tahu, modulu, tuhosti a bodů tání [20]. S rostoucí krystalinitou se zvyšuje teplota skelného přechodu a teplota tání, protože je zapotřebí více tepelné energie k rozrušení struktury polymeru [21].

Řetězce PLA mají polotuhou páteř a nízkou pohyblivost řetězce díky krátké délce opakující se jednotky (monomer LA), což má za následek nízkou rychlost krystalizace. Celková rychlost krystalizace je spojena jak s tvorbou zárodků, tak s následným růstem krystalů. V závislosti na složení PLA a podmínkách krystalizace lze vytvořit čtyři krystalické formy PLA ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  a  $\delta$ ). Nejběžnější forma  $\alpha$ , která krystalizuje z taveniny nebo roztoku, vykazuje píky rentgenové difrakce při  $14,8^\circ$ ,  $16,9^\circ$ ,  $19,1^\circ$  a  $22,5^\circ$  [9]. Forma  $\beta$  může být vytvořena během tažení při vysoké rychlosti deformace a teplotách. Forma  $\gamma$  se vyvíjí na hexamethylbenzenovém substrátu. Krystal ve formě  $\delta$ , který se také nazývá neuspořádaná forma  $\alpha$ , se tvoří pod  $120^\circ\text{C}$  a vykazuje podobné difrakční obrazce jako krystaly ve formě  $\alpha$  [9].

V posledních letech poutá velkou pozornost další typ krystalové struktury PLA tzv. SC-PLA (stereokomplex PLA). Ve své struktuře obsahuje střídající se jednotky PLLA a PDLA (1:1). Teplota tání SC-PLA krystalických oblastí je o  $50^\circ\text{C}$  vyšší než u homochirálních typů PLA, proto má SC-PLA lepší mechanické a fyzikální vlastnosti [9].

Morfologie krystalů umožňuje poskytnout pohled na proces tvorby krystalů. Jak je znázorněno na obrázku 5, morfologii čistých krystalů PLLA je sférolit s maltézským křížem a průměr sférolitu je přibližně  $10\ \mu\text{m}$ . Při přidání PDLA do PLLA se hustota sférolitu zvyšuje, což znamená, že PDLA způsobuje zvýšení počtu nukleačních jader a funguje tedy jako nukleační činidlo [22].



Obr. 5: Polarizační světelná mikroskopie (a) čisté PLLA a (b-f) PDLA/PLLA směsi [22]

PLA s obsahem více než 8 % kyseliny D-mléčné je amorfní a nemá  $T_m$  [23]. Přidání nukleačních činidel, jako je například PDLA v PLLA, mastek, změkčovadla (PEG) nebo acetyltriethylcitrát (ATC), nebo vystavení vyšším teplotám nad  $T_g$ , zvyšuje rychlost krystalizace [24].

### 2.2.2 Fyzikální a mechanické vlastnosti

Fyzikální vlastnosti jako hustota, tepelná kapacita, reologické a mechanické vlastnosti PLA jsou závislé na  $T_g$ . Některé tyto vlastnosti jsou znázorněny v tabulce 2, kde je i porovnání s jinými bio/polymery [20].

Tab. 2: Fyzikální a mechanické vlastnosti vybraných polymerů [25]

Vlastnosti	PLA	PGA	PS	PET
$T_g$ [°C]	55-75	35-53	85-108	60-85
$T_m$ [°C]	164-184	200-231	275	245-265
Hustota [g/cm <sup>3</sup> ]	1,21-1,29	1,46-1,74	1,04-1,06	1,3-1,4
Pevnost v tahu [MPa]	52-82	61-72	40-66	24-41,4
Modul pružnosti v tahu [MPa]	3700-4100	6080-7180	3000-3500	2000-2700
Prodloužení při přetržení [%]	4-6	5-20	2-3	100-250
Rázová pevnost [J/m]	13-24,6	-	12-20	640

Tyto vlastnosti jsou ovšem získány za standardní pokojové teploty 25 °C, a je třeba vědět, že při vyšší teplotě materiálu se budou snižovat. Právě  $T_g$  může být ta hranice, kdy se budou vlastnosti materiálu najednou výrazně měnit, jelikož změny v pohyblivosti polymerního řetězce probíhají při a nad  $T_g$ . Pro predikci chování polymerního řetězce jsou  $T_g$  a  $T_m$  důležitými parametry pro stanovení teplot použití v různých aplikacích. Oba tyto přechody jsou silně ovlivněny celkovým zastoupením izomerů, primární strukturou, tepelnou historií a  $M_w$ . Pod  $T_g$  se PLA chová jako sklo se schopností tečení až do ochlazení na teplotu  $\beta$ -přechodu přibližně -45°C. Pod touto teplotou se PLA bude chovat pouze jako křehký polymer.

Nad teplotou  $T_g$  přechází amorfní PLA ze skelné fáze do kaučukovitého stavu, a při dalším zahřívání se bude chovat jako viskózní kapalina [18].

Mezi další fyzikální vlastnosti patří entalpie taveniny, která je stanovena na 93 J·g<sup>-1</sup> pro enantiomerně čistý PLA (100% krystalický) [20].

### 2.2.3 Procesní vlastnosti

Procesní vlastnosti dávají informace o chování materiálu během tváření (např. při vytlačování, vstřikování) a zahrnují vlastnosti jako je viskozita, pevnost taveniny a index toku taveniny. Tyto vlastnosti určují hospodárnost a snadnost výroby a do značné míry určují i jeho fyzikální a mechanické vlastnosti [23].

Běžně používaný PLA je semikrystalický polymer, který je však za pokojové teploty většinou v amorfním stavu a až při rostoucí teplotě dochází ke studené krystalizaci. PLA má nízkou viskozitu taveniny potřebnou pro tvarování předmětů, pomalou rychlost krystalizace a dlouhý tvarovací cyklus. PLA má  $T_m$ , která se může pohybovat od 155 do 185 °C a zpracovává se při teplotách 185–190 °C. Při těchto teplotách je známo, že dochází k rozepínání a štěpení řetězců, které vedou ke ztrátě molekulové hmotnosti, a to zejména za přítomnosti vlhkosti. Snížení molekulové hmotnosti během zpracování vede k problémům s viskozitou taveniny. [20], [23].

Při teplotách nad 200 °C PLA může podléhat tepelné degradaci, hydrolýze, oxidacím, štěpení řetězce a inter- nebo intramolekulárními trans-esterifikačním reakcím. Degradace PLA je závislá na čase, teplotě, nečistotách i koncentraci katalyzátoru. Katalyzátory snižují teplotu degradace a zvyšují její rychlost [20].

PLA má nízkou rychlost krystalizace a jeho krystalizace neprobíhá dostatečně rychle. Toto představuje problém zejména u vstříkovaných výrobků. Může pak docházet k problémům s deformací výrobku při teplotě nad  $T_g$  [24].

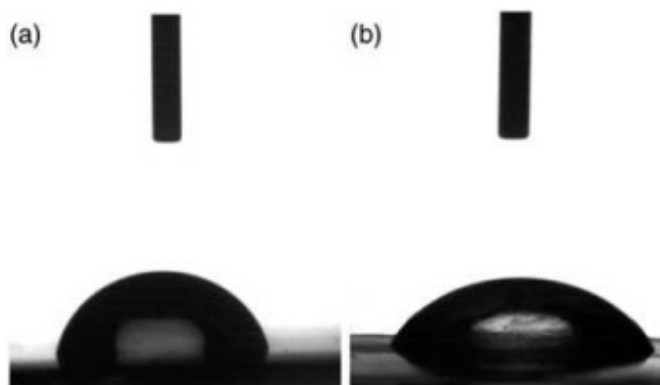
#### 2.2.4 Povrchová energie

Povrchová energie je přímým projevem mezimolekulárního napětí. Molekuly na povrchu polymeru nejsou obklopeny jinými molekulami, takže molekulární síly jsou nevyvážené a molekuly mají dodatečnou energii ve srovnání s molekulami uvnitř kapaliny nebo pevné látky. Povrchové napětí se vyjadřuje v  $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$  [15].

Povrchová energie polymerů může být modifikována úpravou plamenem, úpravou koronovým výbojem a úpravou ozonem, které všechny udělují povrchu polymeru určitou oxidaci a podporují přilnavost při operacích tisku a konverze. Aby se zabránilo delaminaci nebo usazování či odlupování barvy nebo inkoustu musí povrchová energie biopolymerních materiálů výrazně převyšovat povrchové napětí kapalin o doporučenou úroveň 10 mN/m [15], [23].

##### 2.2.4.1 Smáčivost

Smáčivost určuje, zda bude povrch hydrofobní nebo hydrofilní, a je často zkoumána měřením kontaktního úhlu vody, který se bude zmenšovat s rostoucí hydrofilitou povrchu a naopak. Kontaktní úhel vody závisí na kohezních molekulárních silách ve vodě a adhezivních molekulárních silách mezi vodou a povrchem polymeru. Ve skutečnosti jsou přitažlivé síly na dlouhé vzdálenosti detekovány pouze mezi povrchy vykazujícími velké kontaktní úhly s vodou ( $\theta^\circ$ ), které jsou vyšší než  $65^\circ$  (hydrofobní povrch). Opudivé síly jsou detekovány mezi povrchy vykazujícími malé úhly kontaktu s vodou, menší než  $65^\circ$  (hydrofilní povrch). Snížení celkové povrchové volné energie je způsobeno poklesem polární složky povrchové energie. Tradiční plasty používané v obalovém průmyslu jako je LDPE a PP vykazují nízkou smáčivost a jejich kontaktní úhel vody je kolem  $100^\circ$  [26].



Obr. 6: Kontaktní úhel vody **(a)** hydrofobního povrchu ( $\theta^\circ > 65^\circ$ ) a **(b)** hydrofilního povrchu ( $\theta^\circ < 65^\circ$ ) [26].

### 2.2.5 Bariérové vlastnosti

Mezi největší odvětví plastového průmyslu patří potravinářský obalový průmysl, který je stále závislý na petrochemických polymerech. Ty mají důležité praktické a ekonomické výhody, jako je cena, flexibilita, lehkost, vynikající potiskovatelnost a vyšší odolnost oproti ostatním obalovým materiálům jako je sklo a lepenka. Navzdory těmto výhodám komerčních plastů pro obalové aplikace je jejich vlastní propustnost pro malé molekuly např. plyny, vodu a organické páry v závislosti na typu polymeru, hlavní nevýhodou. Obal by měl především chránit balené potraviny nejen před kontaminací, ale také před ztrátou kvality potravin [26].

Kyslík a vodní pára jsou nejvíce studované bariérové vlastnosti v aplikacích balení potravin. Jejich přenos skrze obal musí být co nejnižší, aby se zabránilo kontaktu vlhkosti s potravinou nebo průniku kyslíku. Paropropustnost se vyjadřuje pomocí WVTR (Water vapor transmission rate), což je množství vodní páry, která proniká za jednotku plochy a času přes obalový materiál. Dalším a lepším vyjádřením je WVP (Water vapor permeability) [ $\text{m}^3 \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ], která zohledňuje i gradient parciálního tlaku vodní páry a vliv tloušťky materiálu. Proces difúze kyslíku lze posoudit stanovením rychlosti prostupu kyslíku na tloušťku materiálu OTR (oxygen transmission rate) [ $\text{cm}^3 \cdot \text{mm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{den}^{-1}$ ], který udává objemový průtok kyslíku na jednotku plochy membrány a za čas a tloušťky membrány. Dále se využívá i vyjádření pomocí koeficientů propustnosti kyslíku OPC (oxygen permeability coefficients) [ $\text{kg} \cdot \text{mm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ], které udává množství kyslíku, které proniká obalovým materiálem za jednotku plochy a času [26].

Podle Drieskens a spol. [27] lze PLA klasifikovat jako středně bariérový polymer pro kyslík a relativně slabou bariéru pro vodní páru. Také Drieskens klasifikoval, že krystalizace PLA způsobuje pokles propustnosti kyslíku, ale ne v lineárním poměru s poklesem amorfního objemu. Zdá se tedy, že vliv krystalizace na bariérové vlastnosti PLA je řízen i jinými faktory [27].

Jak již bylo zmíněno, tak krystalizace PLA má pozitivní vliv na bariérové vlastnosti. Dle tabulky 3 lze vidět, že propustnost PLA pro kyslík je nižší než u PP, PE a PS, ale vyšší než u PET, PVOH a EVOH [27].

Tab. 3: Permeability běžně užívaných obalových materiálů [27].

Polymer	Permeabilita kyslíku při 23 °C [cm <sup>3</sup> ·mm·m <sup>-2</sup> ·den <sup>-1</sup> ·atm <sup>-1</sup> ]	Permeabilita vodní páry při 23 °C [g·mm·m <sup>-2</sup> ·den <sup>-1</sup> ·atm <sup>-1</sup> ]
PET	1-5	0,5-2
PP	50-100	0,2-0,4
PS	100-150	1-4
PVOH	0,02	30
EVOH	0,001-0,01	1-3
PLA	3,5-15	1,6-3,6

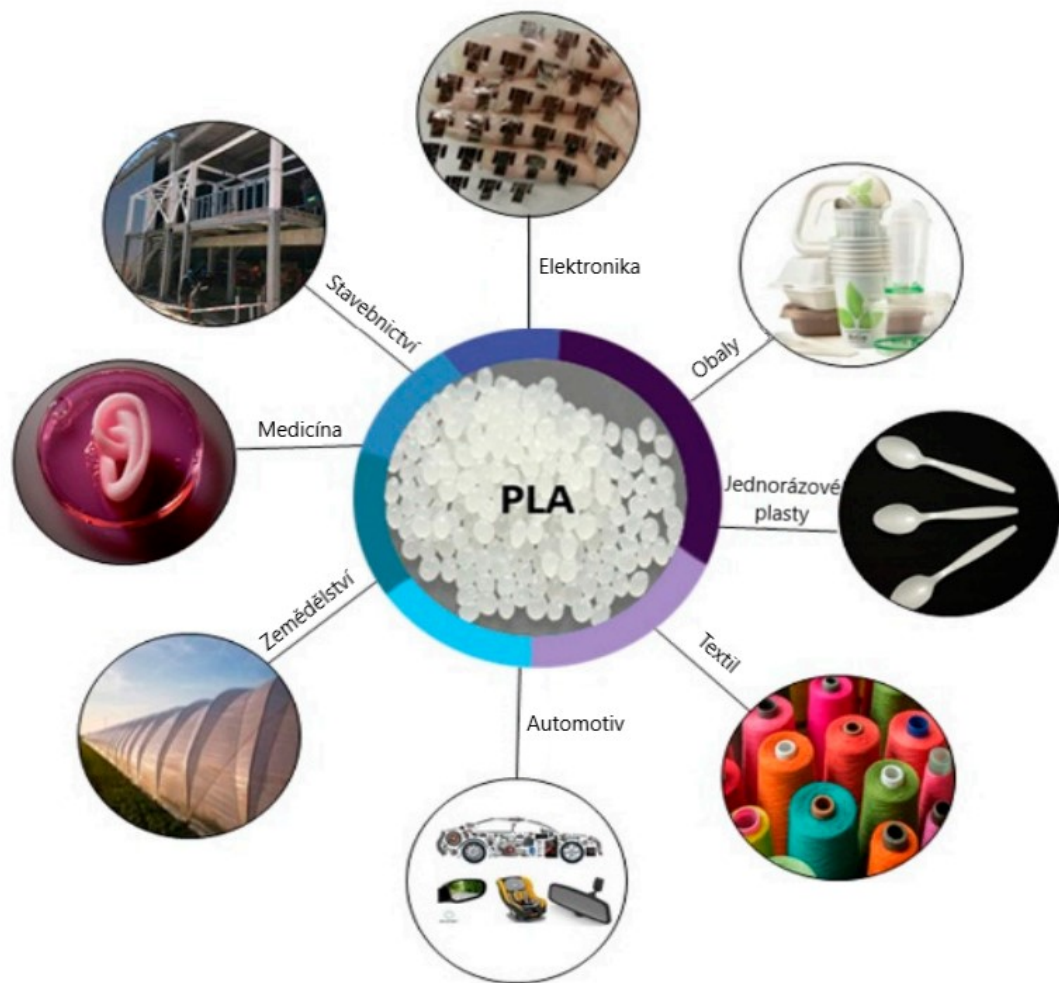
Mezi plasty, které mají jedny z nejlepších bariérových vlastností patří určitě PET. Jeho dobré bariérové vlastnosti pro kyslík ( $OTR=3 \text{ cm}^3 \cdot \text{mm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{den}^{-1}$ ) jsou daleko lepší než v případě LDPE ( $OTR=160 \text{ cm}^3 \cdot \text{mm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{den}^{-1}$ ), které se v současné době široce používá ve výrobě filmů [26].

### 2.3 Aplikace PLA

PLA bychom mohli v současnosti zařadit mezi poměrně nové materiály, které se začínají prosazovat v komerční výrobě. Představuje jeden z nejslibnějších biodegradovatelných polymerů používaných mimo jiné pro různé biomedicínské aplikace díky své biokompatibilitě a biologické rozložitelnosti. Meziprodukt LA může být metabolizován v lidském těle a je netoxický a neškodný. Navíc jeho degradace může být využita k uvolnění léčiva, proto je široce využívá jako scaffold k poskytování dočasné strukturální podpory pro

připojení a růst tkání v chirurgii. Řízením rychlosti metabolismu nosiče v těle je možné zajistit účinnou koncentraci léčiva při současném snížení vedlejších účinků, což mu dává zřejmé výhody pro použití jak při dodávání léčiva, tak jako materiálu pro implantáty. Dobrá biokompatibilita také zajišťuje, že v okolní tkáni nedochází k zánětlivé reakci v důsledku odmítnutí poté, co se dostane do lidského těla. Nejúspěšnějším komerčním materiálem v klinických aplikacích je šicí materiál VICRYL, který je na bázi kopolymerů PGA/PLA [14], [27][28], [29], [30], [31].

Ovšem největší využití má PLA jako obalový materiál pro potraviny. Krystalizace PLA je podobná jako u PET, který se běžně používá pro nápojové obaly díky své dobré pevnosti, nízké ceně a dobrým bariérovým vlastnostem. Dále se z PLA vyrábí produkty pro domácí použití, jako jsou oděvy, lahve nebo kelímky. Tyto produkty jsou zaměřeny na náhradu stávajících petrochemických polymerů s výhodou, že produkty PLA jsou po likvidaci biologicky rozložitelné. Biodegradabilní charakter PLA je také příznivý pro zemědělské aplikace, a to proto, že PLA může být dobře kompostovaný, aniž by zanechal škodlivé látky v půdě. Proto se vyrábí např. mulčovací PLA fólie. Taková fólie může poskytnout ochranu půdy, slouží k hubení plevele, zadržování hnojiv atd. V průběhu času se mulčovací fólie pomalu rozkládají a jakmile plodiny dosáhnou období sklizně, rozloží se úplně a poskytnou půdě živiny. Zemědělci tak nemusí sbírat a likvidovat použitou mulčovací fólii [32], [33].



Obr. 7: Aplikace PLA v koncových průmyslových odvětvích [34].

Dalším významnou oblastí využití PLA představuje textilní průmysl, v němž lze PLA přeměnit na vlákno, které nahradí stávající PET produkty. Ve formě vlákna má PLA stejně dobrou prodyšnost, dobré termoregulační vlastnosti a také vynikající odvádění vlastnosti [33].

Kompozity z biovlákna PLA jsou celosvětově využívány v široké řadě aplikací, včetně interiérů automobilů. Např. v Mercedes Benz třídě E je bohaté využití rostlinných vláken, které se používají k vývoji různých automobilových komponentů, jako jsou palubní desky, dveřní panely, přihrádky nebo obložení stropu [34].



## 2.4 Modifikace PLA

Jak již bylo zmíněno výše, hlavní nevýhodou PLA omezující jeho aplikace jsou jeho horší mechanické vlastnosti, a to zejména nízká tažnost, dále jeho horší bariérové vlastnosti pro některé chemické látky. Díky některým neuspokojivým vlastnostem jsou snahy modifikovat PLA za účelem zlepšení těchto vlastností. K tomuto účelu se využívá kopolymerace s jinými polymery, či míchání s jinými typy polymerů a různých typů aditiv [14]. Dalším potencionálním problémem PLA je to, že má nižší pevnost taveniny ve srovnání s konvenčními polymery, což omezuje jeho použití v širokém rozsahu aplikací určených například pro vyfukování [35].

Nejjednodušší metodou modifikace je pouze smíchat dva různé polymery. Po míchání směs vykazuje lepší fyzikální, mechanické a zpracovatelské vlastnosti než původní polymer [31]. Kvůli zachování biologické rozložitelnosti se používá míchání PLA s jiným biologicky rozložitelnými polymery. Biodegradovatelné polyestery obecně dobře fungují ve směsích s PLA, škrobem a přírodními vlákny. Mnoho polymerů a dalších aditiv, ať už biologického nebo petrochemického původu včetně nedegradovatelných a degradovatelných změkčovadel je mícháno s PLA pro účely různých aplikací [28], [35].

Nízká houževnatost PLA způsobuje, že má určité nevýhody jako materiál pro implantáty v oblasti transplantace kostí v prostředí s vysokou mechanickou pevností a vlhkostí. Kopolymer s nízkou  $T_g$  a flexibilitou mohou být vhodnější pro použití v kostních implantátech. Například přidání PGA může vést k výsledné směsi s nižším  $T_g$ . Ve srovnání s L-laktidem má PGA vyšší rychlost hydrolyzy díky zvýšené hydrofilitě. Produkt kopolymerace PLGA vykazuje lepší vlastnosti tím, že zvýšil hydrofilitu a flexibilitu. Již řadu let se kopolymer PLGA používá v biokompatibilních chirurgických stezích [31].

PLA je také často kopolymerován s PEG, což je vysoce biokompatibilní a netoxický polymer s vynikající hydrofilitou. Protože PEG je velmi rozpustný ve vodě a mnoha organických rozpouštědlech, lze jej také snadno odstranit z tkáně. Kromě toho má PEG dvě hydroxylové skupiny s reaktivními konci, což jej činí vhodným modifikátorem hydrofility a biokompatibility PLA s lidským tělem [28], [36].

### 3 ADITIVA URČENÁ K MODIFIKACI POLYMERŮ

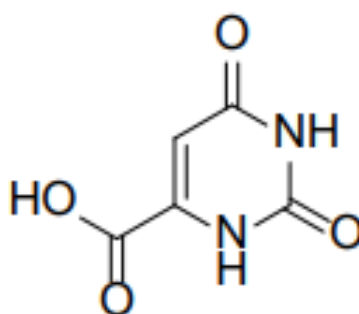
Polymerní aditiva či přísady jsou chemikálie, které se přidávají do polymerní matrice za účelem zlepšení vlastností ať už např. zpracovatelnosti polymerů či prodloužení životnosti polymerního produktu případně sloužící k modifikaci polymerního materiálu pro účely specifických požadavků konečného použití produktu.

Rozlišujeme tak:

- plniva (anorganická a organická, např. uhličitan vápenatý, silika, kaolin, kovové prášky, skelná vlákna, elastomerní plniva, grafit),
- změkčovadla (ovlivňují zpracovatelnost a  $T_g$  materiálů, např. různé typy olejů, adipátů),
- stabilizátory či přísady proti stárnutí tzv. anti-aging přísady (např. antioxidanty, UV stabilizátory, antiozonanty, tepelné stabilizátory, UV absorbéry, retardéry hoření)
- zpracovatelské přísady (např. maziva, pomocné látky pro zpracování),
- modifikátory optických vlastností (např. pigmenty, barviva a nukleační činidla, optické zjasňovače),
- nadouvadla (slouží k přípravě pěn, např. azodikarbonamid),
- modifikátory vlastností povrchu (např. látky eliminují vznik statické náboje na povrchu polymeru tzv. antistatika, dále materiály ovlivňující přilnavost vrstev u vícevrstvých výrobků, případně separátory) [37].

## 4 KYSELINA OROTOVÁ

Kyselina orotová (2,6-dioxo-1,2,3,6-tetrahydropyrimidin-4-karboxylová kyselina, OA) jejíž struktura je uvedena na obrázku 8, je přírodní heterocyklická sloučenina syntetizována živými organismy. Kyselina orotová (OA) se v malém množství vyskytuje přirozeně i v kravském mléce a mlezivu. OA hraje klíčovou roli v biosyntéze přirozeně se vyskytujících pyrimidinů. Dříve byla označována jako vitamín B, resp. B<sub>13</sub>. V současnosti není zařazená mezi vitaminy, protože je produktem krevní flóry. Mezi vitaminy řadíme jen ty biologicky aktivní látky, které si organismus neumí vyprodukovat sám. OA je přirozeným nosičem pro mnohé minerální látky, stopové prvky a kovy a zároveň zvyšuje jejich vstřebávání. Kromě toho se kyselina orotová podílí na zlepšení tvorby a zvyšování zásob energie v buňkách organismu a zároveň se účastní přepisu genetické informace, potřebném při obnově buněčných funkcí. Její příznivé účinky pomáhají při poruchách jater, zpomalují stárnutí, povzbuzují paměť, uvolňují napětí a úzkost [4], [38], [39], [40].



Obr. 8: Chemická struktura kyseliny orotové [39].

Kyselina orotová je pevná krystalická látka, prodávající se v podobě bílého prášku. Taje při 345–346 °C. Při přehřátí uvolňuje toxické výpary v podobě oxidů dusíku [39].

Kyselina orotová se aktivně používá v potravinářském, chemickém, textilním, a dokonce i farmakologickém a kosmetickém průmyslu. Kosmetologii a medicíně se využívá již od počátku 20. století. V kosmetice ji najdeme např. v krémech proti stárnutí a v kosmetice posilující růst vlasů. V medicíně pomáhá např. s kožními chorobami: ichthyóza, ekzém, psoriáza, neurodermatitida a při léčbě dny [38].

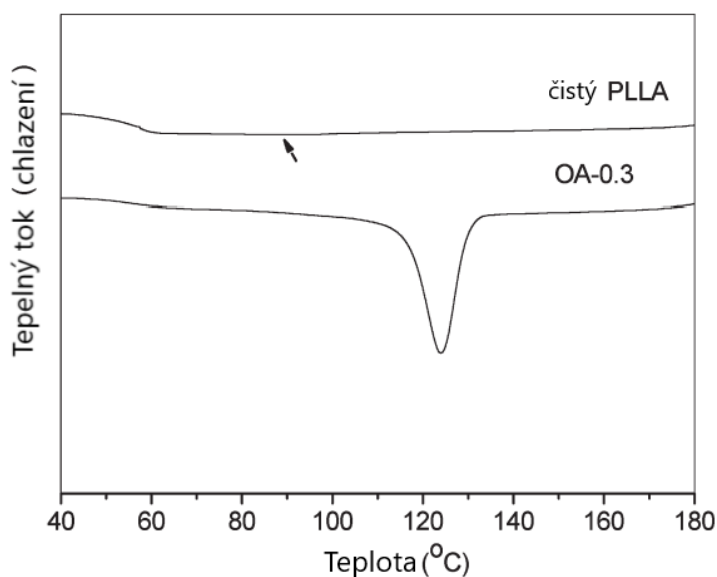
V oblasti makromolekulární chemie naznačují provedené studie, že by mohla hrát roli nukleačního činidla v oblasti biodegradovatelných polymerů. Nukleační přísady jsou používány k úpravě optických vlastností polymerů. Tyto látky ovlivňují krystalinitu, zrychlují rychlost krystalizace, zatímco se polymerní tavenina chladí. Velikost sférolitů

ovlivňuje fyzikální vlastnosti a zlepšuje jas a průhlednost. Obecně přidání nukleačních činidel do plastů může mít následující účinky:

- zlepšený jas a snížený zákal,
- menší teplotní deformace,
- zlepšená pevnost a tuhost,
- rovnoměrnější smršťování [41].

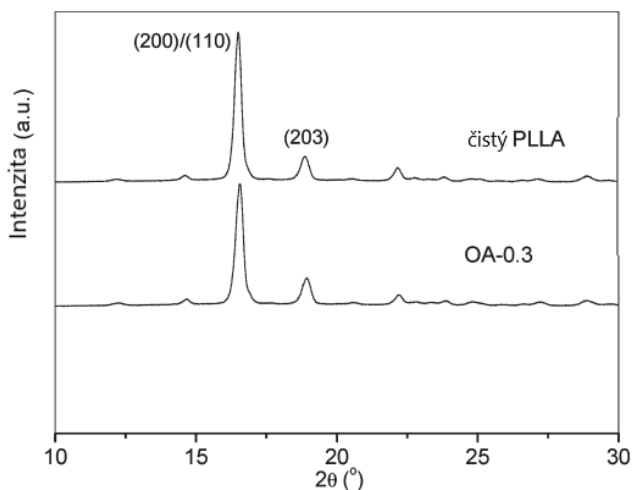
Nukleační činidla pro PLA jsou rozdělena do tří základních kategorií, tj. anorganické (mastek, jíly), organické (alifatické amidy, hydrazinové sloučeniny) a makromolekulární nukleační činidla (nanokrystalická celulóza, huminové a fulvové kyseliny) [42].

Jako první informoval o využití OA jako možného nukleačního činidla v PLA Qiu a Li. Byl sledován efekt OA na kinetiku neizotermální a izotermální krystalizace taveniny, morfologii sférolitů směsí PLLA/OA. PLLA/OA kompozit byl připraven jednoduchou metodou kompaundace. Kompozit obsahoval 0,3 hm. % OA. Jak neizotermální, tak izotermální krystalizace taveniny PLLA byla výrazně zvýšena v připraveném kompozitu. Tento účinek byl studován pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) viz Obr. 9. Teplota krystalizace ( $T_c$ ) čistého PLLA byla stanovena na 93,8 °C s krystalizační entalpií,  $\Delta H_c$  0,3 J/g. U vzorku OA-0.3 jsou zřetelně vidět exotermie s  $T_c$  123,9 °C a  $\Delta H_c$  34,1 J/g [43].



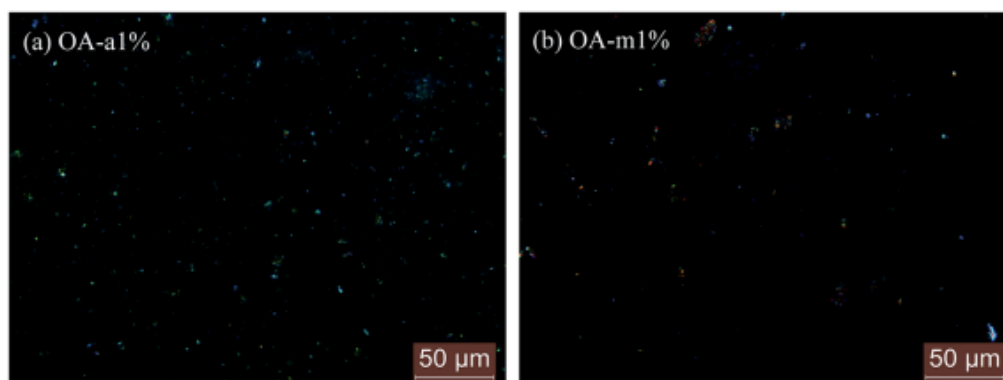
Obr. 9: Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) křivky chlazení čistého PLLA a OA-0.3 při rychlosti chlazení 10 °C/min [43].

Vzorky byly dále podrobeny rentgenové difrakci viz obrázek 10. Výsledky ukazují, že kompozit PLLA/OA a čistý PLLA vykazují stejné difrakční píky. To naznačuje, že přítomnost OA nemodifikuje krystalovou strukturu PLLA [44].



Obr. 10 : Vzory širokoúhlé rentgenové difrakce (WAXD) čistého PLLA a OA-0.3 při krystalizaci 130 °C [43].

Dalším, kdo se zabýval využitím OA jako nukleačního činidla pro PLLA byl Song a kol. Pro svou studii vybraly dva komerčně dostupné typy OA, tj. anhydrid (OA-a) a monohydrid (OA-m). Opět byly studovány neizotermní a izotermická krystalizace PLLA z taveniny. Obě formy vykazovaly zvýšení stupně krystalizace, zlepšení neizotermické  $T_c$ , a také hustotu nukleace PLLA. Byl zjištěn rozdíl účinnosti nukleace, kde OA-a vykazuje výraznější účinnost než OA-m. Jedním z důvodů je, že voda vázaná v OA-m a její dehydratační přechody hrají negativní roli v nukleačních účincích na krystalizaci PLLA [44].



Obr. 11: Polarizační světelná mikroskopie taveniny PLLA s obsahem 1 hm. % (a) OA-a a (b) OA-m [44].

Další studie autoru Salač a kol. studovaly vliv OA na fotodegradaci a biodegradaci PLA. Byly připraveny vzorky s obsahem 0.1, 0.3 a 0.5 hm % OA v čistém PLA. OA v daných koncentracích nepůsobí jako fotosenzibilní činidlo. Také bylo prokázáno, že OA nenarušuje biologickou odbouratelnost PLA, což je jedna z nejcennějších vlastností tohoto materiálu. [4].

## 5 DEGRADACE

Degradace polymeru se vyznačuje změnami vlastností polymerů způsobené fyzikálními, chemickými nebo biologickými reakcemi, které vedou ke štěpení řetězce polymeru a tím i jeho chemické přeměně. Různé typy degradace mohou být klasifikovány buď podle indukujících mechanismů nebo podle povahy činidel způsobující degradaci, proto mezi hlavní degradační mechanismy náleží:

1. depolymerizace
2. náhodné štěpení
3. eliminace [6].

Hlavní činidla, která iniciují degradaci a odpovídající typy degradací jsou:

1. Teplo – tepelná degradace

U termoplastických polymerů se tepelná degradace může objevit při zpracování polymeru za zvýšené teploty, která je vyšší než teplota tání polymeru. Jedná se o degradaci, při které může docházet např. k náhodnému štěpení hlavního řetězce nebo depolymerizačním reakcím.

2. Viditelné světlo a ultrafialové (UV) světlo – fotodegradace

Při působení světla na polymer dochází k fotodegradaci polymerů. Na základním řetězci polymeru dochází k fotochemickým reakcím vznikajících při absorpci UV záření chromofory např. karbonylové skupiny (C=O).

3. Mechanické namáhání – mechanická degradace

Mechanická degradace snižuje průměrnou molekulovou hmotnost polymeru. Může nastat v důsledku smykových sil, tahu anebo tlaku. Mechanickou degradaci lze pozorovat jak při skladování, používání, tak převážně při zpracování polymerů. Mechanické faktory samy o sobě při biodegradaci nepřevládají, ale mohou ji aktivovat nebo urychlovat.

4. Chemické médium – chemická degradace

Různá chemická látka mohou způsobovat tzv. chemickou degradaci polymerů. Velmi častou chemickou substancí, která je schopna reagovat s některými polymery je voda, která způsobuje hydrolýzu. Dalšími chemickými médii mohou být nečistoty v ovzduší jako jsou oxidy síry, dusíku, ale také kyslík či ozon.

## 5. Biologické organismy – biodegradace

Biodegradace je složený účinek různých mechanismů, které na polymeru probíhají současně anebo následovně. Začíná tím, že na povrchu polymeru začnou růst mikroorganismy, které vylučují enzymy, a polymer rozkládají na oligomerní nebo monomerní jednotky. Tyto jednotky jsou přijímány mikroorganismy a používány jako zdroje uhlíku pro růst. V aerobním prostředí jsou biopolymery degradovány na  $\text{CO}_2$  a vodu, zatímco v anaerobním prostředí jsou produkty degradovány na  $\text{CO}_2$  a metan (bioplyn) [6]. Nejvýznamnějším typem biodegradace biopolymeru je hydrolýza esterových vazeb, hydrolyticky nestabilního řetězce a jiných labilních vazeb. Hydrofilita a hydrofobita biopolymeru ovlivňuje degradaci, kde polární charakter polymeru přispívá pozitivně k rozkladu polymeru. Dalšími faktory ovlivňující biodegradaci je krystalinita polymeru a flexibilita řetězce [6].

### 5.1 Biodegradace

„Biologicky odbouratelné“ podle normy ASTM D-5488-94d a EN 13432 znamená „schopný podstoupit rozklad na oxid uhličitý, metan, vodu, anorganické sloučeniny a biomasu“. Obecně je tedy biodegradace degradací organického materiálu způsobenou biologickou aktivitou. Převládajícím mechanismem je enzymatické působení mikroorganismů [45].

Mechanismus biodegradace probíhá ve dvou krocích. Prvním z nich je fragmentace polymerů na druhy s nižší molekulovou hmotností abiotickými reakcemi (tj. oxidací, fotodegradací nebo hydrolýzou) a následně dochází k odbourávání polymerů biotickými reakcemi (tj. degradacemi mikroorganismy). Poté následuje bioasimilace polymerních fragmentů mikroorganismy a jejich mineralizace [46]. Konečnými produkty tohoto štěpení jsou tedy  $\text{CO}_2$ , nová biomasa a voda (v přítomnosti kyslíku) nebo metan (v nepřítomnosti kyslíku) [45].

Biologicky odbouratelné plasty a polymery byly poprvé představeny v 80. letech 20. století. Tyto materiály, stejně jako tradiční plasty získané z ropy, se používají v obalovém průmyslu, zemědělství, medicíně a dalších oblastech. Obecně však přírodní polymery (biologicky odbouratelné) nabízejí méně výhod než syntetické polymery. Ovšem v případě syntetických polymerů (tradičních plastů) jejich stejné vlastnosti odolnosti, díky kterým jsou plasty ideální pro mnoho aplikací, jako jsou např. obaly, stavební materiály, mohou vést



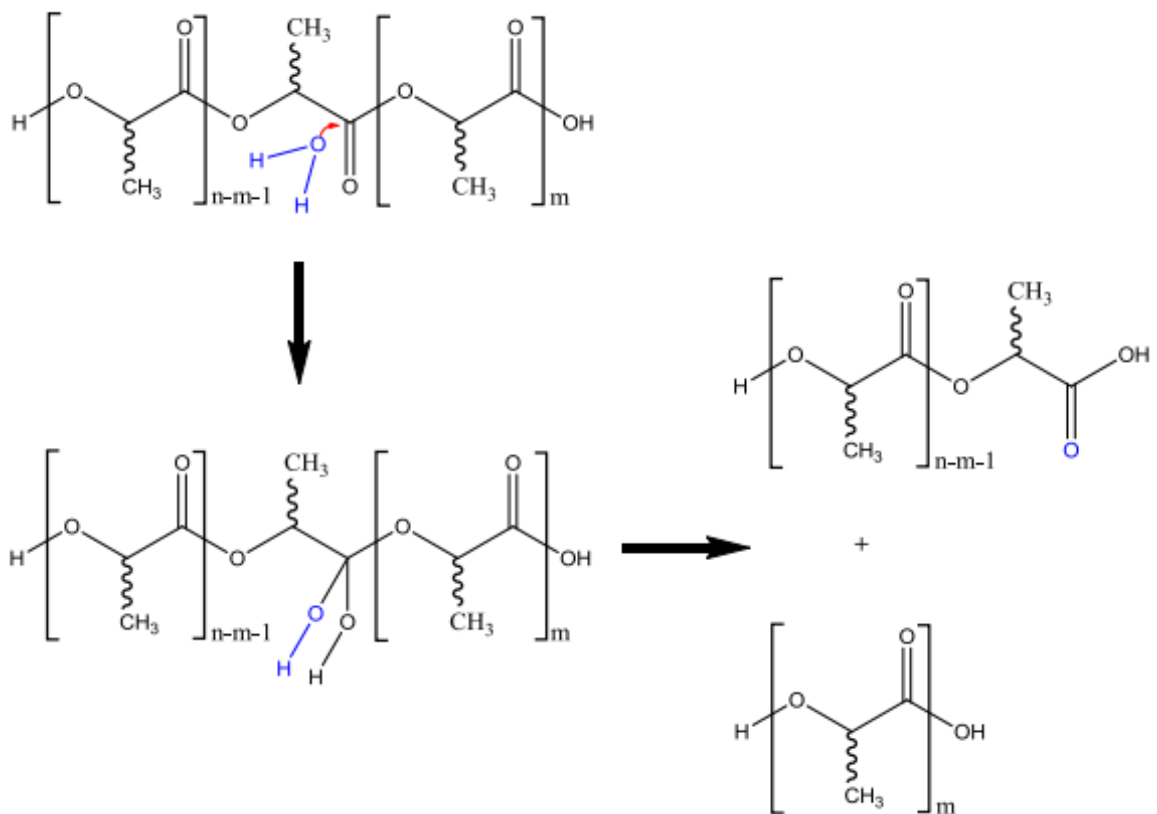
k problémům s likvidací odpadu. Kvůli své odolnosti vůči mikrobiální degradaci se hromadí v životním prostředí. Navíc v poslední době výrazně vzrostly ceny ropy a tyto skutečnosti pomohly podnítit zájem o biodegradovatelné polymery [46].

Biologická odbouratelnost závisí nejen na původu polymeru, ale také na jeho chemické struktuře a podmínkách prostředí degradace. Mechanické chování biodegradabilních materiálů závisí na jejich chemickém složení, výrobě, vlastnostech skladování a zpracování, stárnutí a podmínkách aplikace [46]. Mezi výhody materiálů přírodního původu náleží:

- zachycování atmosférického CO<sub>2</sub>,
- suroviny nefosilního původu tedy z obnovitelných zdrojů,
- žádné požadavky na rozsáhlou a nákladnou infrastrukturu obnovy a separace pro recyklaci [47].

Na konci životnosti by měl být biopolymer biologicky rozložitelný, odbouratelný a vrácen do půdy, aby byl životní cyklus produktu uzavřen. Předpokládá se, že na konci životnosti bude tedy biopolymer kompostován, aby poskytl suroviny pro další generaci materiálů [47]. Kompostování je biologická rozložitelnost organického odpadu mikrobiální činností za vzniku kompostu [45]. Všechny kompostovatelné polymery jsou standardně biologicky rozložitelné, ale ne všechny biologicky rozložitelné polymery jsou kompostovatelné [7].

Nejvýznamnějším typem biodegradace biopolymeru je hydrolýza esterových vazeb, znázorněna na obrázku 12, hydrolyticky nestabilního řetězce a jiných labilních vazeb. Biopolymery lze obecně hydrolyzovat dvěma způsoby, pasivně chemickou hydrolýzou (spadá do chemické degradace) nebo aktivně enzymatickou reakcí (spadá do biodegradací).



Obr. 12: Hydrolýza PLA [6].

Faktory ovlivňující biodegradaci jsou: hydrofilita a hydrofobita biopolymeru, kde polární charakter polymeru přispívá pozitivně k rozkladu polymeru. Dalšími faktory ovlivňující biodegradaci je krystalinita polymeru a flexibilita řetězce.

Typy biodegradací:

1. Aerobní (za přístupu kyslíku) - biopolymery degradovány na  $\text{CO}_2$  a vodu,
2. Anaerobní (bez přístupu kyslíku) - produkty  $\text{CO}_2$  a metan (bioplyn). [6]

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 6 PŘÍPRAVA VZORKŮ

### 6.1 Použité materiály

Cílem práce je studium modifikace PLA pomocí kyseliny orotové (OA). V rámci studie byly testovány 3 typy PLA. Jejich základní vlastnosti, včetně vlastností použité OA jsou popsány níže.

#### 6.1.1 PLA LX175

Jedním typem PLA je Luminy® PLA LX175 od firmy TotalEnergies Corbion. Jedná se o amorfní a transparentní polymer s vysokou viskozitou, která je ideální volbou pro vytlačování fólií, tvarování za tepla anebo zvláknování. Používá se také jako modifikátor směsi PBAT/škrob. Stereochemicky se jedná z 96 % o L-isomer [48]. V tabulce 4 jsou uvedeny základní vlastnosti PL LX175, které udává výrobce.

Tab. 4: Vybrané vlastnosti použitého PLA LX175 pocházející od výrobce [48]:

Vlastnosti	PLA LX175
Hustota [g/cm <sup>3</sup> ]	1,24
Optická čistota [% L-isomer]	96
T <sub>g</sub> [°C]	55-60
T <sub>m</sub> [°C]	155
Youngův modul (ISO 527-1) [MPa]	3500
Pevnost v tahu (ISO 527-1) [MPa]	45
Prodloužení (ISO 527-1) [%]	max. 5

#### 6.1.2 PLA L175

Luminy® PLA L175 (TotalEnergies Corbion) je homopolymer PLA s vysokou tepelnou odolností a vysokou viskozitou vhodný pro vytlačování fólií, tvarování za tepla nebo zvláknování. Ve srovnání se standardními PLA jako je PLA LX175, mají homopolymery PLA vyšší teplotu tání a zvýšenou rychlost krystalizace. Díky tomu jsou sloučeniny obsahují

homopolymery PLA vhodné pro výrobu semikrystalických dílů, které vykazují vyšší teplotní odolnost. Stereochemicky se jedná z 99 % o L-isomer [49].

Tab. 5: Vybrané vlastnosti použitého PLA L175 pocházející od výrobce [49]:

Vlastnosti	PLA L175
Hustota [g/cm <sup>3</sup> ]	1,24
Optická čistota [% L-isomer]	99
T <sub>g</sub> [°C]	60
T <sub>m</sub> [°C]	175
Youngův modul (ISO 527-1) [MPa]	3500
Pevnost v tahu (ISO 527-1) [MPa]	50
Prodloužení (ISO 527-1) [%]	max. 5

### 6.1.3 PLA 2003D

Poslední použitým PLA je Ingeo biopolymer 2003D od společnosti NatureWorks. Jedná se o termoplast, který se zpracovává z každoročně obnovitelných zdrojů a je navržen pro použití při balení čerstvých potravin. V tabulce 6 jsou uvedeny základní vlastnosti, které udává výrobce [50].

Tab. 6: Vybrané vlastnosti použitého PLA 2003D pocházející od výrobce [50]:

Vlastnosti	PLA 2003D
Hustota [g/cm <sup>3</sup> ]	1,24
T <sub>g</sub> [°C]	60
T <sub>m</sub> [°C]	210
Youngův modul (ISO 527-1) [MPa]	3500
Pevnost v tahu (ISO 527-1) [MPa]	60
Prodloužení (ISO 527-1) [%]	6

### 6.1.4 Kyselina Orotová (OA)

Byla použita bezvodá kyselina orotová, též známá jako uracil-6-karboxylová kyselina, od firmy P-LAB a. s. Její molární hmotnost je 156,1 g/mol.

## 6.2 Příprava PLA směsí

Celkem bylo připraveno 25 PLA směsí, jejichž složení udává tabulka č. 7. Každý granulát byl připravený mísením v kompaundační lince Two Screw Labtech Engineering company LTD. Teplotní režim byl nastaven následovně: 180, 185, 195, 195, 200, 200, 210, 210, 210, 210 °C. Otáčky vytlačovacího šneku byly nastaveny na 25 ot/min a plnicího šneku na 20 ot/min. U vzorku č. 17, 19 a 22 byly dva cykly míchání a u vzorků č. 18, 20 a 23 byly tři cykly míchání, aby se ověřil vliv opakovaného míchání na vlastnosti a homogenitu směsí. Vzorky s plněním 0,1-3 % OA byly připraveny z 5% koncentráту PLA/OA z důvodu lepší dispergace OA v polymerní matici.



Obr. 13: Kompaundační linka Two Screw Labtech Engineering company LTD.

Před každou kompaundací byly všechny typy PLA a OA sušeny 1 hodinu při 80 °C ve vakuové sušárně Vacucell dle pokynů výrobce. Vzorky s plněním 0,1-3 % OA byly připraveny z 5% koncentráту PLA/OA z důvodu lepší dispergace OA v polymerní matici.

Tab. 7: Složení jednotlivých vzorků PLA:

č. vz.	Směsi PLA	PLA [dl]	OA [dl]
1	PLA LX175 5 OA	100	5
2	PLA LX175 10 OA	100	10
3	PLA LX175 20 OA	100	20
4	PLA LX175 0,1 OA	100	0,1 z 5% směsi
5	PLA LX175 0,3 OA	100	0,3 z 5% směsi
6	PLA LX175 0,5 OA	100	0,5 z 5% směsi
7	PLA LX175 1 OA	100	1 z 5% směsi
8	PLA LX175 3 OA	100	3 z 5% směsi
9	PLA L175 5OA	100	5
10	PLA L175 10 OA	100	10
11	PLA L175 20 OA	100	20
12	PLA L175 0,1 OA	100	0,1 z 5% směsi
13	PLA L175 0,3 OA	100	0,3 z 5% směsi
14	PLA L175 0,5 OA	100	0,5 z 5% směsi
15	PLA L175 1 OA	100	1 z 5% směsi
16	PLA L175 3 OA	100	3 z 5% směsi
17	PLA L175 5OA 2x	100	5
18	PLA L175 5OA 3x	100	5
19	PLA LX175 5 OA 2x	100	5
20	PLA LX175 5 OA 3x	100	5
21	PLA 2003D 5 OA	100	5
22	PLA 2003D 5 OA 2x	100	5
23	PLA 2003D 5 OA 3x	100	5
24	PLA LX175	100	-
25	PLA L175	100	-

### 6.3 Lisování vzorků

Následně byly vzorky lisovány. Lisování probíhalo na ručních lisech, kde byla spodní i horní topná deska vyhřívána na koncovou teplotu při vytlačování tj. 210 °C. Lisovací desky se před lisováním vždy temperovaly na požadovanou teplotu. Jakmile byly desky vytemperované, na spodní desku se položila PET fólie, na ní se položil rámeček o požadované tloušťce, do kterého byl umístěn granulát. Na něj se opět umístila PET fólie a následně i vytemperovaná horní deska. Takto připravený vzorek se umístil do lisu, kde se lisoval po dobu 2 min. Poté byly desky se vzorkem přemístěny do hydraulického chladícího lisu, kde zůstaly po dobu 10 min.

Nejprve byly lisovány desky o průměrné tloušťce 1 mm a rozměrech 125x125 mm. Navážka vzorku činila 21,3 g včetně přetoků. Od každého vzorku byly lisovány dvě desky.

Dále byly lisovány desky o průměrné tloušťce 3 mm a rozměrech 85 x 85 mm. Navážka u takových vzorků činila 24,6 g i s přetoky. Od každého vzorku byla lisována jedna deska.

Jako poslední byly lisovány fólie o průměrné tloušťce 0,1 mm a rozměrech 165 x 165 mm. Navážka vzorku byla 5,5 g. Od každého vzorku byly vylisovány dvě fólie.

Z takto vylisovaných desek a fólií byly následně připraveny vzorky na zkoumání různých vlastností.



Obr. 14: Ruční lis s topnými deskami.



Obr. 15: Hydraulický lis na chlazení a dolisování.



## 7 METODY CHARAKTERIZACE PLA/OA SMĚSÍ

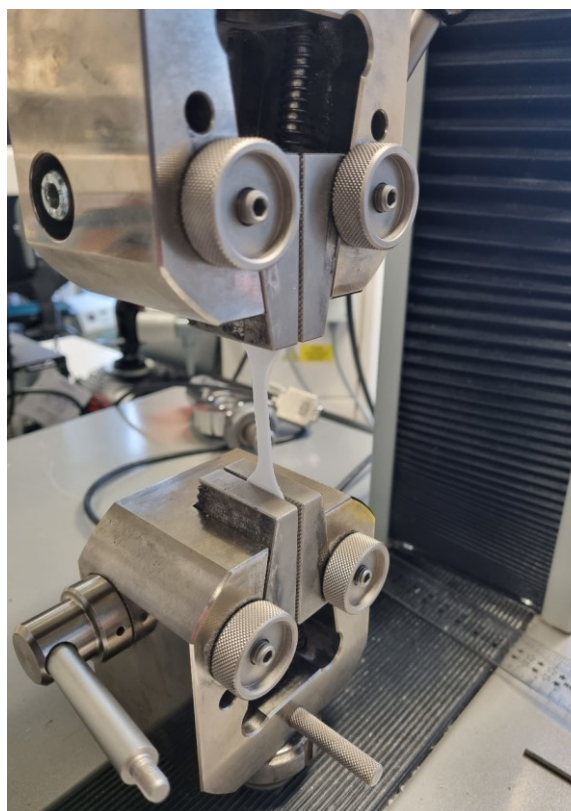
Pro hodnocení vlastností směsí PLA/OA byla využita řada metod. Jednalo se zejména o tahovou zkoušku, zkoušku rázové houževnatosti, DSC, FTIR, XRD, mikroskopii.

### 7.1 Tahová zkouška

Zkušební tělíska pro tahovou zkoušku byla nejprve vyseknuta na hydraulické sekačce. Byly použity vylisované desky o průměrné tloušťce 1 mm. Následně byla provedena tahová zkouška v souladu s normou ČSN EN ISO 527-1. – Stanovení tahových vlastností. Zkušební tělesa byla namáhána konstantním, jednoosým zatížením rychlostí 50 mm/min. Tahová zkouška byla provedena při pokojové teplotě na laboratorním trhacím stroji Galdabini Quasar 25. Pomocí takové zkoušky byly zkoumány vlastnosti jako je pevnost v tahu, prodloužení při přetržení a modul pružnosti v tahu neboli Youngův modul. Pro stanovení Youngova modulu byla na začátku tahové zkoušky nastavena rychlost 1 mm/min.



Obr. 16: Vyražení zkušebních tělísek na hydraulickém vysekávacím stroji ZPS 06102 P1 s příslušným nožem.



Obr. 17: Tahová zkouška na přístroji Galdabini Quasar 25.

## 7.2 Stanovení rázové houževnatosti Charpy

Rázová houževnatost materiálu souvisí se schopností dostatečně rychle absorbovat energii, tedy schopností se deformovat. U plastů je důležitá zde i  $T_g$ , protože pokud ji mají vyšší, než je standardní teplota (23 °C), jsou křehké a dojde k přeražení. Pokud mají  $T_g$  nižší než standardní teplotu, k přeražení nedojde, protože vykazují houževnatost. Nejvyšší rázovou houževnatost mají elastomery, jelikož mají výborné elastické vlastnosti [51].

Stanovení rázové houževnatosti Charpy bylo provedeno dle normy ČSN EN ISO 179-1 a dle metody ISO 179/1eU. Zkušební tělesa byla vyrobena z vylisovaných destiček o rozměrech 80x80x3 mm. Dle metody je patrné, že se jednalo o zkušební tělesa bez vrubu o rozměrech 80x10x3 mm. Přeražení zkušebních těles probíhalo směrem na užší stranu. Před měřením bylo rázové kladivo Charpy zvednuto do výšky 431,8 mm a bylo zajištěno. Po uložení zkušebního tělesa na podpěry bylo rázové kladivo Charpy uvolněno s nominální energií nárazu 2 jouly a rychlostí dopadu 2,91 m/s. Byla zaznamenána rázová energie absorbovaná zkušebním tělesem. U všech těles došlo k úplnému přeražení.

Rázovou houževnatost Charpy  $a_{cN}$  [kJ/m<sup>2</sup>] lze vyjádřit vztahem:

$$a_{cU} = \frac{W}{h \cdot b} \cdot 10^{-3} \quad (1)$$

kde  $W$  je korigovaná energie, spotřebovaná při přeražení zkušebního tělesa [J],

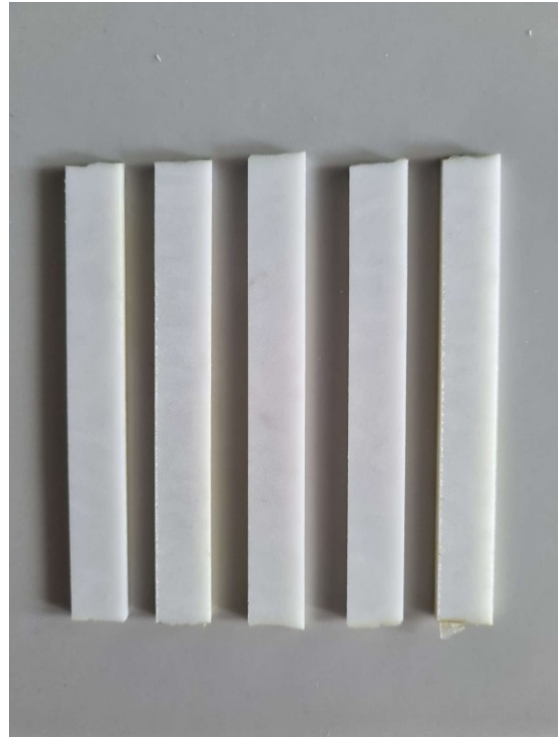
$h$  tloušťka zkušebního tělesa [mm],

$b$  šířka zkušebního tělesa [mm].

Rázová houževnatost Charpy se měřila na přístroji Tinius Olsen Model Impact 503. Před každým měřením byla změřena a zadána šířka a tloušťka zkušebního tělesa do přístroje, který po přeražení stanovil hodnotu rázové houževnatosti Charpy v kJ/m<sup>2</sup> a J/m.



Obr. 18: Charpyho kladivo.



Obr. 19: Zkušební tělesa PLA L175 10 OA na stanovení rázové houževnatosti Charpy.

### 7.3 DSC – Diferenciální skenovací kalorimetrie

DSC je přístroj pro tepelnou analýzu, který určuje teplotu a tepelný tok spojený s přechody materiálu jako funkci času a teploty. Sledovaný vzorek se podrobuje lineárnímu ohřevu a následně chlazení a mění se rychlost tepelného toku ve vzorku. Při změně teploty se měří množství tepla, které je buď absorbováno anebo vyzařováno materiálem na základě teplotního rozdílu mezi ním a referenčním materiálem. Pomocí DSC lze určit teplotu skelného přechodu  $T_g$ , teplotu tání  $T_m$ , teplotu studené krystalizace  $T_{cc}$  a teplotu krystalizace  $T_c$  [52].

Vzorky pro DSC byly připraveny do malých hliníkových mistichek o hmotnosti cca 8 mg a uzavřeny víčkem pomocí krimpovacího lisu. Následně bylo víčko k analýze propíchnuto. Měřilo se na laboratorním přístroji DSC1/700 od firmy Mettler Toledo, v softwaru STARE System. Jako médium byl využit dusík. Tepelný program byl nastaven na dva ohřevy a dvě chlazení v tepelném rozmezí -80 až 200 °C s rychlostí ohřevu 10 K/min, a při koncových teplotách nastávala vždy izoterma.

## 7.4 FTIR – Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací

FTIR je spektroskopická metoda využívající měření infračervených (IR) absorpčních a emisních spekter většiny materiálů. Absorbuje se infračervené záření při průchodu měřeným vzorkem, při kterém proběhnou změny na rotačně vibračních energetických stavů molekuly. Prakticky všechny sloučeniny vykazují charakteristickou absorpci/emisi v IR spektrální oblasti a díky tomu je lze kvantitativně i kvalitativně analyzovat [53]. Při studiích krystalizace polymerů tedy umožňuje detekovat konformační změny a shlukování řetězců polymeru. Aby bylo možné sledovat nukleační účinky OA byly nachystány řezy z neporušených zkušebních tělísek pro tahovou zkoušku. U každého vzorku byly proměřeny dva řezy.

Přístroj využitý pro FTIR měření byl značky Thermo Nicolet Avatar 360 firmy Nicolet CZ. Spektrometr byl nastaven v rozmezí vlnových délek 550–4000  $\text{cm}^{-1}$ . Pro měření bylo využito metody ATR s počtem skenů 32, rozlišení 2.

## 7.5 WAXD – Širokouhlá rentgenová difrakce

Jedná se o techniku rentgenové difrakce, která určuje krystalickou strukturu anorganických nebo organických polymerních materiálů. Tato technika odkazuje na analýzu Braggových píků rozptýlených do širokých úhlů, kdy  $2\theta > 1^\circ$  [54]. Tato metoda byla provedena na rentgenu X'Pert PRO PANalytical s teplotní celou TCU 110 Anton Paar. Vzorky byly ozařovány monochromatickým paprskem anody  $\text{CuK}\alpha$ . Parametry pro měření byly následující: rozsah úhlů byl od 4-90  $2\theta$ , krok 0,026, teplota pokojová. Výsledkem měření je rentgenogram, který byl následně vyhodnocen v softwaru Peakfit, a byla vypočítána krystalinita.

## 7.6 Stanovení povrchové energie

Povrchovou energii nelze stanovit napřímo, proto se využívá nepřímých metod. Jednou z nich je měření kontaktního úhlu smáčení sedící kapky kapaliny (voda, ethylenglykol, diiodometan) na zkoumaném povrchu CCD kamerou.

Jako vzorky byly vybrány úlomky z vylisovaných desek o tloušťce 1 mm. Jako první se vzorky očistily a odmastily etanolem. Poté se na vzorek pipetou nakapaly 3 kapky jedné kapaliny a každá kapka se zachytila CCD kamerou viz Obr. 20. Tento postup se opakoval u všech kapalin. Poté došlo k vyhodnocení měření povrchové energie ve stejném softwaru See system 6.3, Advex instrument.



Obr. 20: Zachycení kapky CCD kamerou.

## 7.7 Skenovací elektronová mikroskopie

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) je běžně užívaná metoda pro studium povrchu vzorků. Je naopak velmi užitečný, pokud je vyžadována velká hloubka ostrosti. Princip SEM spočívá v použití elektronového paprsku, který je zaostřen pomocí elektromagnetických čoček na vzorek. Poté jsou elektrony buď zpětně odraženy ze vzorku a shromážděny detektorem zpětně odražených elektronů, nebo shromážděny detektorem sekundárních elektronů. Snímky zachycené detektorem sekundárních elektronů odhalují morfologii [55]. Měření bylo provedeno na SEM značky Phenom při napětí 5kV, mod BSC, zvětšení 3000. Vzorky byly připraveny lomem v kapalném dusíku a následně pokoveny Au vrstvou.

## 8 VÝSLEDKY A DISKUZE

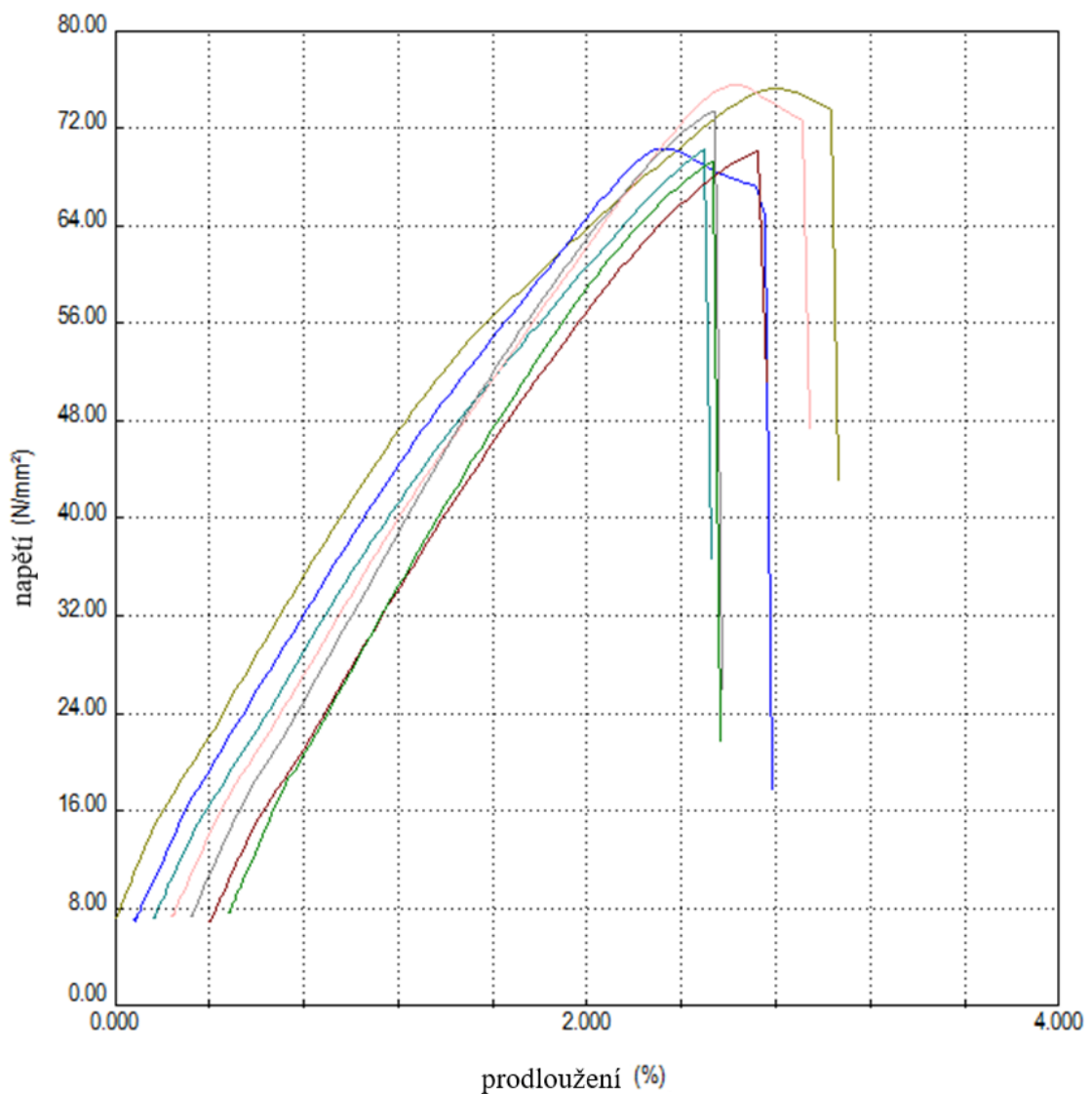
### 8.1 Tahová zkouška

Tato kapitola se věnuje výsledkům, které byly získány při tahové zkoušce. Získaná data jsou prezentována v tabulce 8.

Tab. 8: Naměřená data tahové zkoušky ( $\sigma$  - pevnosti v tahu,  $\varepsilon$  - prodloužení a E - Youngova modulu) u PLA vzorků.

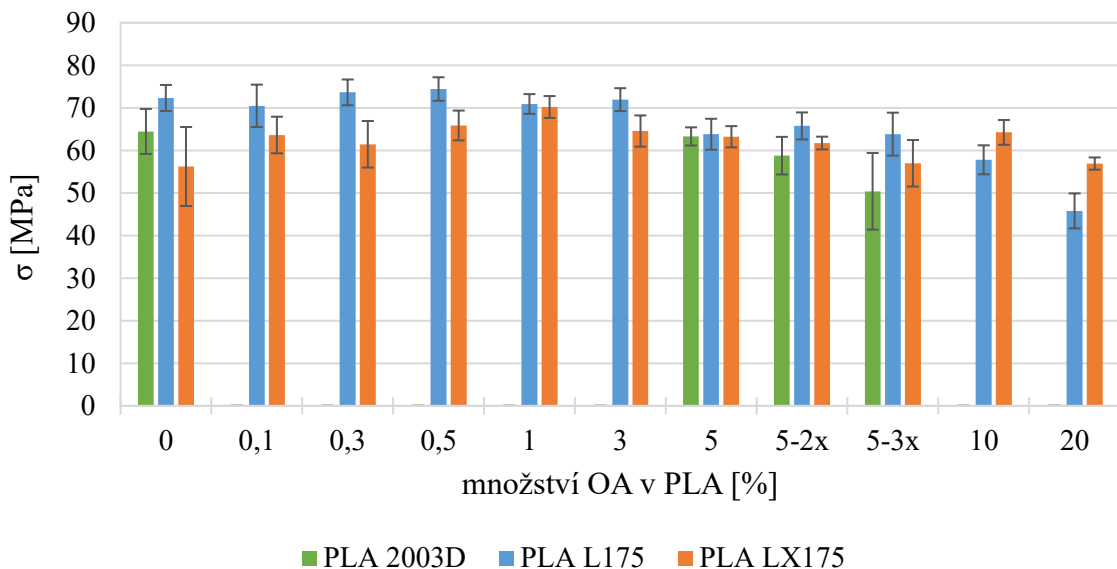
vzorky PLA	$\sigma$ [MPa]	$\Delta\sigma$ [%]	$\varepsilon$ [%]	$\Delta\varepsilon$ [%]	E [MPa]	$\Delta E$ [%]
LX175	56,23±9,28	0,0	2,62±0,57	0,0	2097±560	0,0
LX175 0.1 OA	63,63±4,30	13,2	2,58±0,47	1,5	2640±320	25,9
LX175 0.3 OA	61,46±5,47	9,3	2,38±0,42	9,2	2486±418	18,5
LX175 0.5 OA	65,87±3,50	17,1	2,57±0,31	1,9	2659±356	26,8
LX175 1 OA	70,21±2,57	24,9	2,62±0,38	0,0	2826±231	34,8
LX175 3 OA	64,56±3,67	14,8	2,47±0,53	5,7	2790±433	33,0
LX175 5 OA	63,22±2,50	12,4	2,22±0,25	15,3	3226±165	53,8
LX175 5 OA 2x	61,74±1,50	9,8	2,31±0,17	11,8	2869±308	36,8
LX175 5 OA 3x	56,99±5,46	1,4	2,00±0,22	23,7	2957±250	41,0
LX175 10 OA	64,25±2,91	14,3	2,21±0,37	15,6	3201±245	52,6
LX175 20 OA	56,92±1,44	1,2	2,05±0,49	21,8	2991±128	42,6
L175	72,34±3,05	0,0	2,86±0,77	0,0	3102±453	0,0
L175 0.1 OA	70,48±4,99	2,6	2,79±0,44	2,4	3196±333	3,0
L175 0.3 OA	73,65±3,03	1,8	2,72±0,49	4,9	3070±585	1,1
L175 0.5 OA	74,43±2,77	2,9	2,28±0,23	20,3	3634±132	17,1
L175 1 OA	70,92±2,32	2,0	2,19±0,28	23,4	3477±176	12,1
L175 3 OA	71,94±2,69	0,6	2,51±0,34	12,2	3239±124	4,4
L175 5 OA	63,81±3,64	11,8	2,02±0,29	29,4	3406±124	9,8
L175 5 OA 2x	65,76±3,18	9,1	2,21±0,29	22,7	3068±181	1,1
L175 5 OA 3x	63,84±5,04	11,8	2,38±0,51	16,8	2931±376	5,5
L175 10 OA	57,80±3,41	20,1	1,63±0,27	43,0	3483±187	12,3
L175 20 OA	45,80±4,11	36,7	1,36±0,20	52,4	3105±124	0,1
2003D	64,47±5,29	0,0	2,76±0,21	0,0	2331±339	0,0
2003D 5 OA	63,30±2,13	1,8	2,25±0,28	18,5	2982±190	27,9
2003D 5 OA 2x	58,77±4,42	8,8	1,87±0,25	32,3	3071±339	31,7
2003D 5 OA 3x	50,40±9,01	21,8	1,61±0,61	41,7	2962±387	27,0

Na obrázku 21 je ukázka tahových křivek PLA L175 3 OA. Lze vidět, že u některých vzorků (béžová, zelená, modrá) došlo k dalšímu prodloužení i po dosažení meze pevnosti. Pod mezí pevnosti již nastávají velké (trvalé) deformace. Termoplasty semikrystalické vykazují toto prodloužení, při kterém vzniká plastická deformace. Lze tedy předpokládat, že došlo k navýšení krystalinity ve vzorcích. Naopak u křehkých polymerů jako jsou amorfní termoplasty odpovídá mez pevnosti hodnotě napětí při přetržení.



Obr. 21: Tahové křivky PLA L175 3 OA, závislost napětí v tahu na prodloužení.

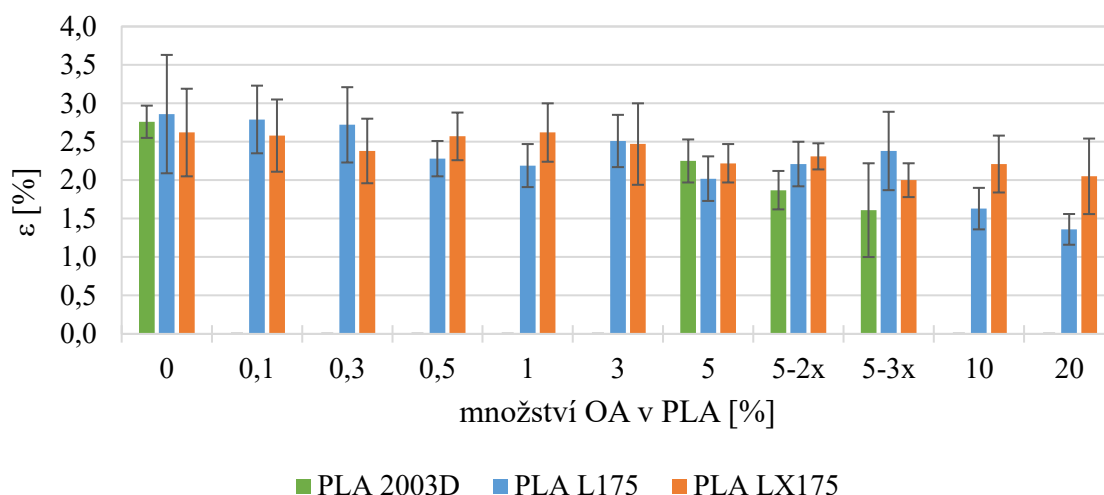
Jak lze vidět na obrázku 22, pevnosti v tahu u čistých PLA, tj. 0 % OA, jsou vyšší, než udává výrobce. To samé platí i pro PLA L175, které dosahuje vyšších pevností v tahu než PLA LX175, jak udává výrobce. Dále lze pozorovat, že pevnost v tahu nepatrně roste u vzorků od 0 % do 0,5 % OA v PLA. Při vyšších koncentracích jak 1 % OA pevnost v tahu naopak klesá. Nejvyšší pevnosti v tahu  $74,43 \pm 2,77$  MPa dosahuje PLA L175 0,5 %. U vzorků s 5 % OA se snižuje pevnost se zvyšující se disperzí OA v PLA.



Obr. 22: Naměřená a vyhodnocená data pevnosti v tahu série PLA LX175, PLA L175 a PLA 2003D s OA.

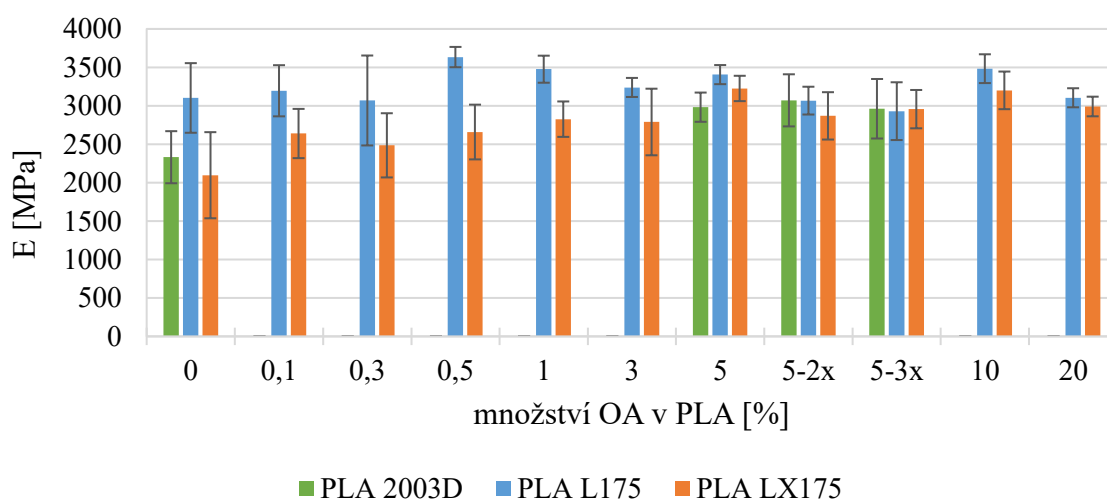
Na obrázku 23 lze vidět hodnoty poměrného prodloužení při přetržení u směsí PLA/OA. U série vzorků PLA L175 si lze všimnout, že s přibývajícím množstvím OA klesá poměrné prodloužení téměř lineárně. Výjimkou je PLA L175 3 OA, kde dochází k nárůstu o 12,2 % na 2,51 %. Dále lze vidět, že vzorky PLA L175 5 OA, které byly 2x a 3x míchány, dosahují také vyšších hodnot prodloužení až o 18 %, než vzorek, který byl míchán jednou. U vzorku PLA L175 20 OA je patrné, že takový přídavek OA již má zásadní vliv na prodloužení a materiál bude více křehký, než je vzorek s 0 % OA. U vzorků PLA LX175 naměřené hodnoty prodloužení také klesají s přibývajícím množstvím OA od PLA LX175 1 OA. Od 0 % do 1 % OA se hodnota prodloužení neměnila, tudíž tak malé množství OA nemělo na PLA významný vliv. Hodnota prodloužení se držela kolem 2,57 %.





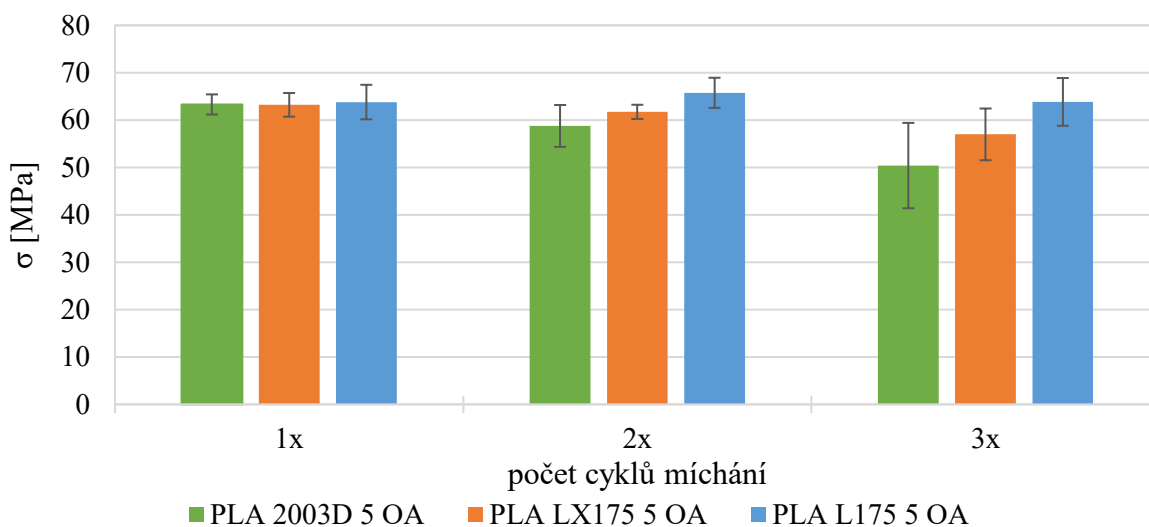
Obr. 23: Naměřená a vyhodnocená data poměrné prodloužení při přetržení u série vzorků PLA LX175, PLA L175 a PLA 2003D s OA.

Youngův modul neboli modul pružnosti v tahu popisuje pružnost materiálu při působení opačných sil. Čím je nižší, materiál je pružnější. Vysoká hodnota naopak znamená, že je materiál tuhý nebo nepružný. Na obrázku 24 lze vidět naměřené hodnoty Youngova modulu vzorků PLA L175, LX175 i 2003D. Je vidět již vyšší rozdíl při nižších koncentrací OA mezi PLA L175 a LX175, i když výrobce uvádí stejnou hodnotu Youngova modulu pro oba čisté materiály. Obecně však lze říct, že přídavek OA ve většině případů zvýšil Youngův modul oproti čistých PLA. Nejvyšší modul byl naměřen  $3634 \pm 132$  MPa u PLA L175 0,5 OA. Počet cyklů ovlivňuje hodnoty Youngova modulu u obou PLA s 5 % OA. Vzorky 5-2x a 5-3x dosahují v průměru o 13 % nižších hodnot Youngova modulu než PLA s jedním cyklem míchání.



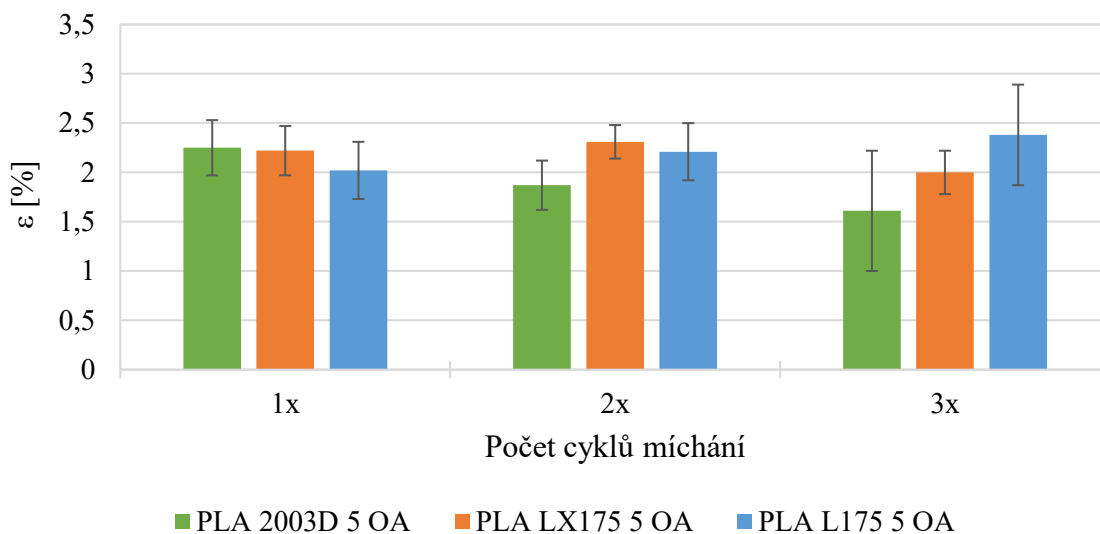
Obr. 24: Naměřená a vyhodnocená data modulu pružnosti v tahu (Youngův modul) vzorků PLA LX175, PLA L175 a PLA 2003D s OA.

Všechny tři typy PLA s 5 % OA byly míchány 2x a poté i 3x. Na obrázku 25 lze vidět, že jejich pevnosti v tahu při prvním míchání jsou stejné a mají průměrnou velikost 63,44 MPa. U druhého a třetího cyklu míchání již lze pozorovat, že u PLA 2003D a PLA LX175 dochází ke snižování pevnosti, a to až o 25 % v případě PLA 2003D, resp. o 11 % u PLA LX175. Naopak se to děje u PLA L175, kde dochází k mírnému zvýšení.



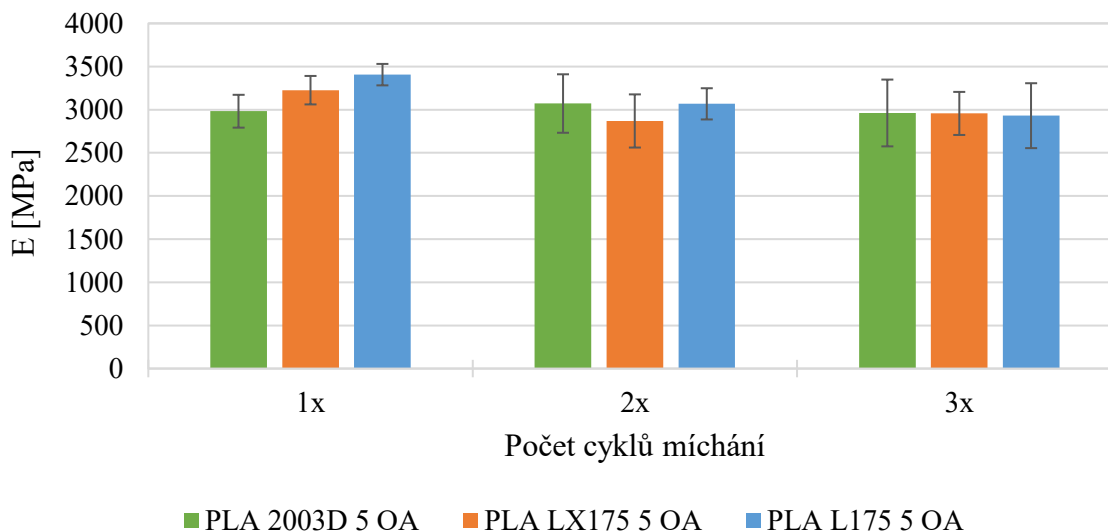
Obr. 25: Naměřená data pevnosti v tahu PLA 2003D, PLA L175 a PLA LX175 s 5 % OA v závislosti na počtu cyklů míchání.

Na obrázku 26 je vyhodnocená závislost prodloužení na počtu cyklů míchání vybraných vzorků. U PLA L175 lze vidět, že vyšší počet cyklů míchání přispívá k pružnosti materiálu a prodloužení je o 18 % větší. Zlepšení tažnosti materiálu může být také díky lepší kompatibilitě s danou PLA maticí. Naopak je tomu u vzorku PLA 2003D, kde dochází ke snížení prodloužení o téměř 40 %. Předpokládám, že je to buď lepší distribuci OA v PLA a dochází tím ke ztužení materiálu, anebo to může být také horší kompatibilitou s PLA maticí.



Obr. 26: Naměřená data prodloužení PLA 2003D, PLA L175 a PLA LX175 s 5 %OA v závislosti na počtu cyklu míchání.

Youngův modul se na obrázku 27 ve všech případech snížil. Největší změna přišla u PLA L175, kde dochází k poklesu Youngova modulu o 16 %. Tímto předpokládám, že při snížení Youngova modulu se zvýší tažnost, a tím pádem bude materiál méně křehký.



Obr. 27: Naměřená data modulu pružnosti v tahu pro série PLA 2003D, PLA175 a PLA LX175 s 5 % OA v závislosti na počtu cyklu míchání.

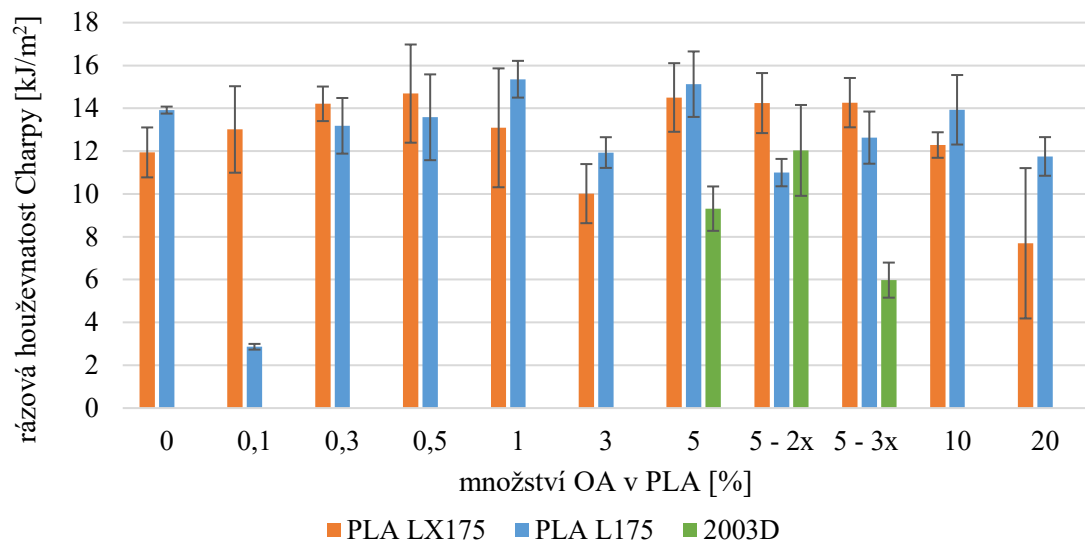
## 8.2 Rázová houževnatost Charpy

Dalším testem z hlediska mechanických vlastností bylo ověření rázové houževnatosti metodou Charpy. Naměřená data jsou prezentována v tabulce níže.

Tab. 9: Naměřená a vyhodnocená data stanovení rázové houževnatosti Charpy u vzorků PLA s OA.

<b>vzorek PLA</b>	<b>Rázová houževnatost Charpy [kJ/m<sup>2</sup>]</b>	<b>Rázová houževnatost Charpy [J/m]</b>
LX175	11,93±1,16	33,14±3,01
LX175 0.1 OA	13,01±2,01	38,61±4,50
LX175 0.3 OA	14,20±0,80	38,16±2,55
LX175 0.5 OA	14,68±2,29	45,35±4,83
LX175 1 OA	13,08±2,77	37,18±7,81
LX175 3 OA	10,01±1,38	27,20±3,79
LX175 5 OA	14,50±1,60	39,72±3,41
LX175 5 OA 2x	14,24±1,40	40,10±3,27
LX175 5 OA 3x	14,26±1,15	39,94±2,46
LX175 10 OA	12,28±0,59	33,93±1,88
LX175 20 OA	7,69±3,51	21,88±2,71
L175	13,91±0,16	40,51±2,14
L175 0.1 OA	2,86±0,13	7,78±0,44
L175 0.3 OA	13,18±1,29	29,33±4,39
L175 0.5 OA	13,57±2,00	37,98±5,34
L175 1 OA	15,35±0,85	44,02±1,13
L175 3 OA	11,93±0,71	32,25±3,08
L175 5 OA	15,12±1,52	42,19±4,31
L175 5 OA 2x	10,10±0,64	32,82±1,95
L175 5 OA 3x	12,63±1,22	33,72±2,63
L175 10 OA	13,93±1,62	37,63±3,27
L175 20 OA	11,75±0,90	32,89±2,16
2003D 5 OA	9,31±1,03	26,64±2,90
2003D 5 OA 2x	12,03±2,12	32,33±5,44
2003D 5 OA 3x	5,97±0,81	16,62±3,17

Vyhodnocená naměřená data rázové houževnatosti jsou průměrem z 5 měření. U vzorků PLA LX175 dochází k nárůstu rázové houževnatosti na hodnotu cca 14 kJ/m<sup>2</sup>, která se pak drží na přibližně stejné hodnotě s rostoucí koncentrací OA až do plnění 5 %. Výjimku představuje vzorek se 3 % OA, kde byl zaznamenán pokles. Od 5 % do 20 % OA poté dochází již k plynulému poklesu rázové houževnatosti, a to až o 50 %. V případě série L175 byl pozorován také nárůst hodnoty rázové houževnatosti s rostoucí koncentrací. Opět je viditelný pokles u vzorku se 3 % OA. Pak stejně jako u první série dochází k poklesu od koncentrace 5–20 %. V případě vzorků podrobených opakovanému míchání dávají nejlepší výsledky vzorky míchané 2x. Po třetím míchání již dochází k poklesu rázové houževnatosti. Ve většině testovaných případů je však rázová houževnatost s OA vyšší, než vykazuje čisté PLA.



Obr. 28: Naměřená a vyhodnocená data rázové houževnatosti Charpy vzorků PLA s OA.

Ze stanovení rázové houževnatosti Charpy vyplývá, že při plnění PLA 0 % až 0,5 % OA dochází ke zvýšení rázové houževnatosti Charpy na stejnou hodnotu jako při plnění 5 % OA. Proto v takovém případě nemá smysl plnit PLA do 5 % OA, když stačí i 0,5 %. Navíc díky vyšší rázové houževnatosti by měla být nižší křehkost PLA.

### 8.3 DSC – Diferenciální skenovací kalorimetrie

DSC je termická analýza, díky níž lze sledovat, jak ovlivňuje OA chování PLA při krystalizaci. Tabulka 10 a 11 reprezentuje vyhodnocená data z DSC křivek.

Tab. 10: Naměřené a vyhodnocené teploty skleného přechodu ( $T_g$ ), teploty studené krystalizace ( $T_{cc}$ ) a teploty tání ( $T_m$ ) pro vzorky PLA s OA při 2. ohřevu.

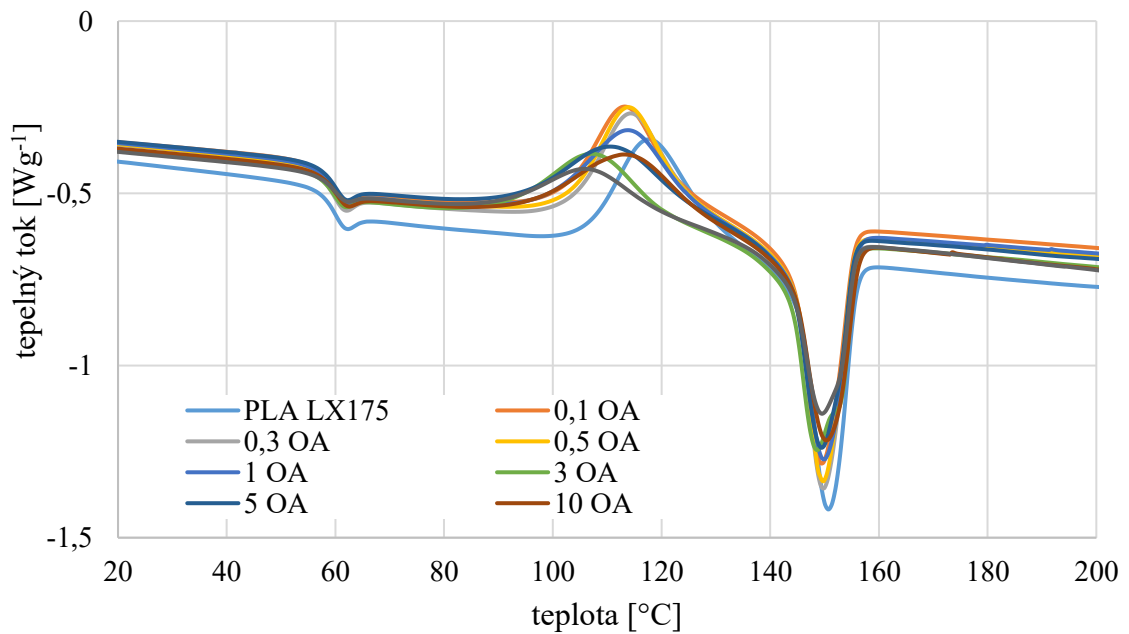
vzorky PLA	$T_g$ [°C]	$\Delta T_g$ [%]	$T_{cc}$ [°C]	$\Delta T_{cc}$ [%]	$T_m$ [°C]	$\Delta T_m$ [%]
LX 175	58,6	0,0	117,9	0,0	150,7	0,0
LX 175 0.1 OA	58,3	0,6	113,3	3,9	149,5	0,8
LX 175 0.3 OA	58,3	0,5	114,4	2,9	149,8	0,6
LX 175 0.5 OA	58,9	0,4	114,1	3,2	149,8	0,6
LX 175 1 OA	59,0	0,7	114,1	3,2	149,9	0,5
LX 175 3 OA	59,2	1,0	107,6	8,8	148,6	1,4
LX 175 5 OA	59,4	1,3	111,2	5,7	149,5	0,8
LX 175 5 OA 2x	59,1	0,8	110,7	6,1	149,6	0,7
LX 175 5 OA 3x	59,5	1,5	103,2	12,5	148,6	1,4
LX 175 10 OA	59,0	0,7	113,7	3,5	150,3	0,3
LX 175 20 OA	59,6	1,6	106,2	9,9	149,1	1,0
L 175	60,0	0,0	102,1	0,0	175,2	0,0
L 175 0.1 OA	61,6	2,6	100,9	1,2	174,9	0,1
L 175 0.3 OA	61,7	2,9	-	-	174,9	0,2
L 175 0.5 OA	61,8	3,1	-	-	175,4	0,1
L 175 1 OA	61,4	2,3	-	-	175,1	0,1
L 175 3 OA	61,0	1,7	-	-	175,1	0,1
L 175 5 OA	60,9	1,5	-	-	175,1	0,1
L 175 5 OA 2x	61,2	2,1	-	-	175,6	0,2
L 175 5 OA 3x	61,9	3,2	-	-	175,1	0,1
L 175 10 OA	60,1	0,1	-	-	175,3	0,0
L 175 20 OA	61,2	2,0	-	-	175,9	0,4
2003D 5 OA	60,2	0,0	107,6	0,0	154,9	0,0
2003D 5 OA 2x	59,8	0,6	105,9	1,6	155,0	0,1
2003D 5 OA 3x	59,2	1,6	-	-	150,0	3,1

Tab. 11: Naměřené a vyhodnocené teploty krystalizace  $T_c$  a skelného přechodu  $T_g$  pro vzorky PLA s OA při chlazení.

Vzorky PLA	$T_c$ [°C]	$\Delta T_c$ [%]	$T_g$ [°C]	$\Delta T_g$ [%]
LX 175	-	-	55,6	0,0
LX 175 0.1 OA	-	-	54,7	1,7
LX 175 0.3 OA	-	-	55,0	1,2
LX 175 0.5 OA	-	-	54,9	1,4
LX 175 1 OA	98,5	0,0	54,7	1,7
LX 175 3 OA	99,1	0,7	49,1	11,8
LX 175 5 OA	99,1	0,7	54,6	1,9
LX 175 5 OA 2x	98,8	0,3	55,1	1,0
LX 175 5 OA 3x	100,7	2,2	52,6	5,4
LX 175 10 OA	98,3	0,2	54,6	1,8
LX 175 20 OA	100,1	1,7	53,9	3,2
L 175	99,1	0,0	56,2	0,0
L 175 0.1 OA	127,5	28,6	51,8	7,8
L 175 0.3 OA	128,9	30,0	-	-
L 175 0.5 OA	130,5	31,6	-	-
L 175 1 OA	132,0	33,1	-	-
L 175 3 OA	133,5	34,7	-	-
L 175 5 OA	133,2	34,4	-	-
L 175 5 OA 2x	132,5	33,6	-	-
L 175 5 OA 3x	134,8	36,0	-	-
L 175 10 OA	134,0	35,1	-	-
L 175 20 OA	134,6	35,7	-	-
2003D 5 OA	101,5	0,0	51,5	0,0
2003D 5 OA 2x	102,3	0,8	55,1	7,0
2003D 5 OA 3x	108,2	6,6	56,4	9,7

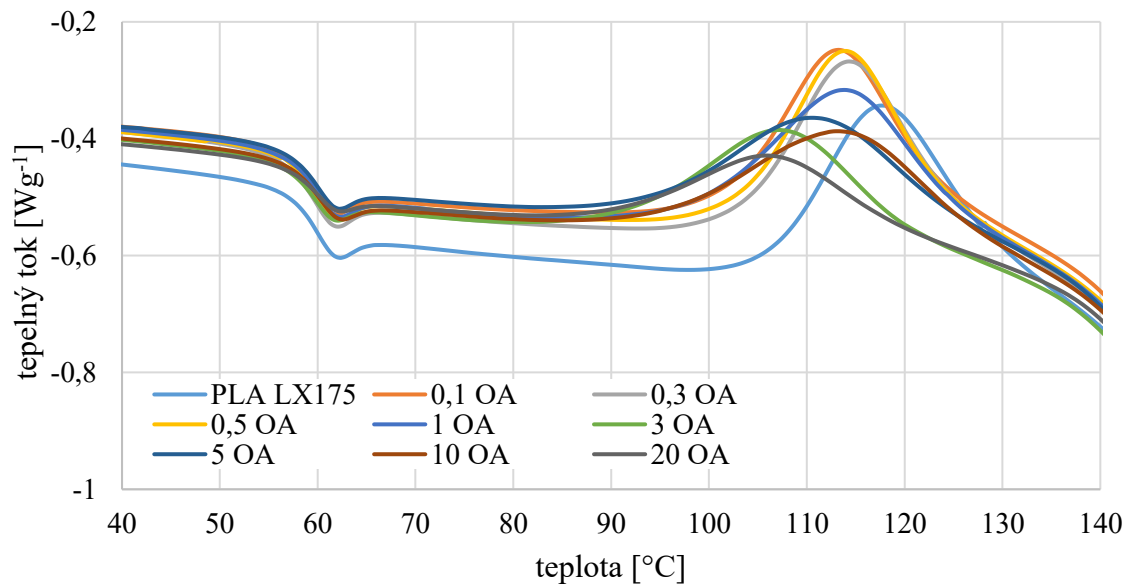
### 8.3.1 PLA LX175

Jako první byly vzorky zahřáty, poté zchlazeny a opět zahřáty. Sledovala se  $T_g$ ,  $T_{cc}$  a  $T_m$  s ohledem na přídavky OA při 2. ohřevu. Již na Obr. 29. lze pozorovat, že i minimální přídavek OA zvýšil tepelný tok oproti čistému PLA LX175.



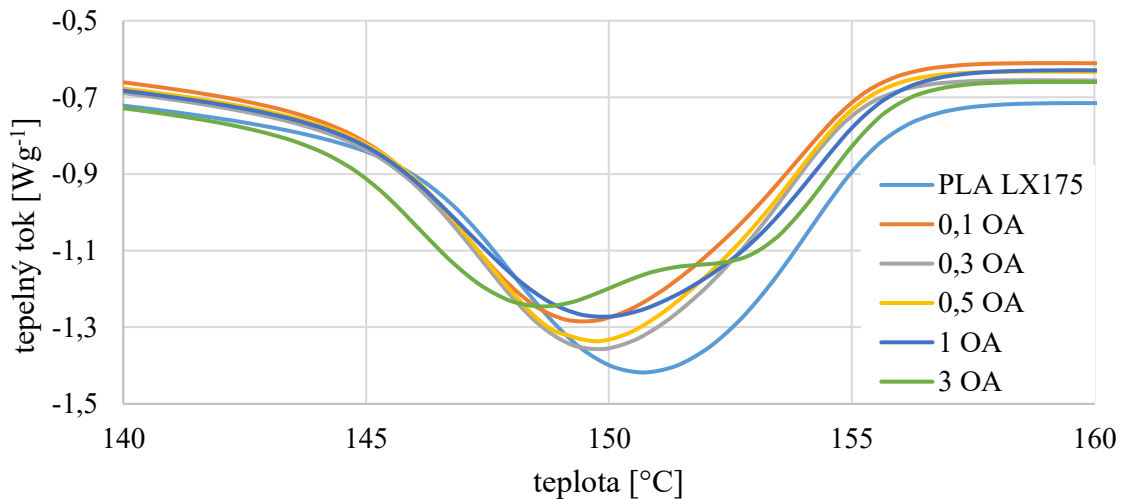
Obr. 29: DSC křivky 2. ohřevu vzorků PLA LX175 s OA.

Pro přesnější znázornění jsou na Obr. 30 zobrazeny detailnější DSC křivky s  $T_g$  kolem  $59\text{ }^\circ\text{C}$  a  $T_{cc}$  kolem  $115\text{ }^\circ\text{C}$ . Přítomnost OA způsobila mírné pozitivní zvýšení  $T_g$  o  $1,3\%$  u LX175 5 OA. Nejvyšší teplotu studené krystalizace mají vzorky PLA LX175 s přísadkou OA od  $0,1\%$  do  $0,5\%$ .

Obr. 30: DSC křivka 2. ohřevu vzorků PLA LX175 s OA, znázornění  $T_g$  a  $T_{cc}$ .

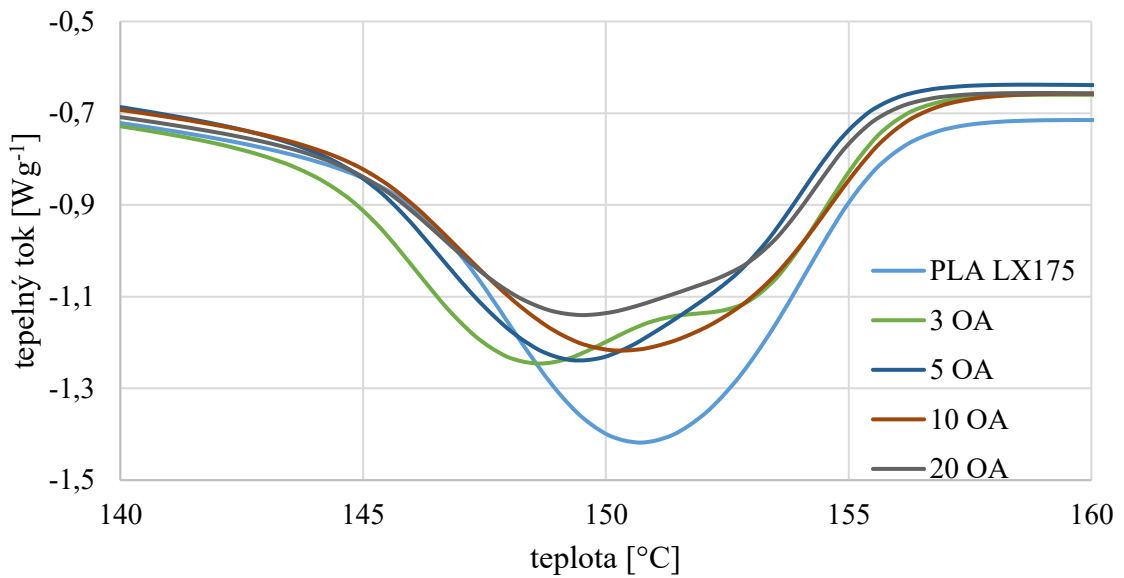


Ukázalo se, že přísadyk OA mají vliv na chování PLA LX175 a jejich  $T_{cc}$  a  $T_m$ . V obou případech snižují tyto teploty, u  $T_{cc}$  průměrně o 3,3 % na 114 °C z původních 117,9 °C. U  $T_m$  průměrně o 0,6 %, což se dá považovat za zanedbatelné. Největší rozdíl je ovšem u PLA LX175 3 OA, kde se  $T_{cc}$  posunula o 8,8 % na 107,6 °C. Velký rozdíl je i u  $T_m$ , kde lze pozorovat na Obr. 31 dva odlišné píky tání. Tento jev je vysvětlen přítomností dvou typů krystalů  $\alpha$  [56].



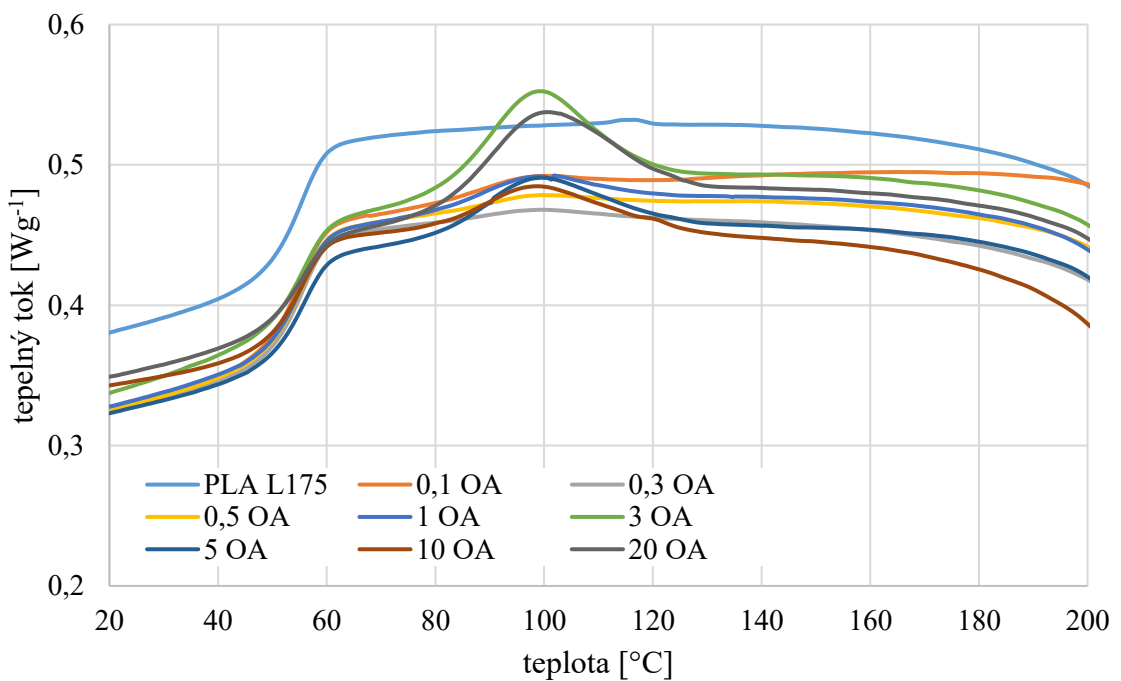
Obr. 31: DSC křivky  $T_m$  čistého PLA LX175 a s přísávkem OA od 0,1 do 3 % OA u 2. ohřevu.

Ani u vyšších přísávkách OA nelze pozorovat výrazné odchylky  $T_m$  od čistého PLA LX175, kde se snížila  $T_m$  o maximálně 1,0 %. Proto přísádky OA mají malý vliv na chování PLA LX175 při tání.



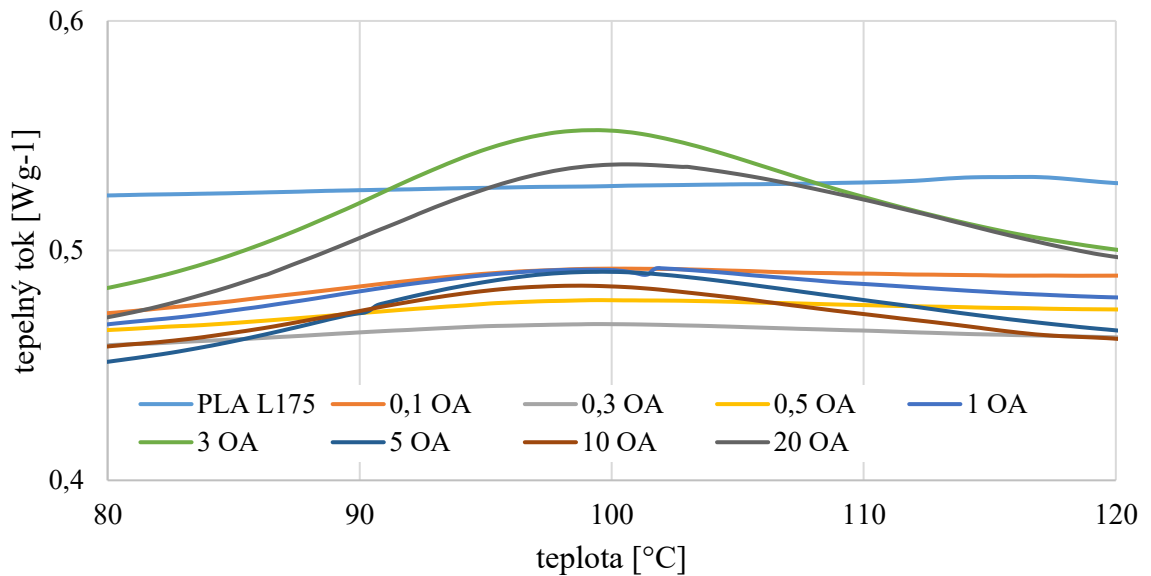
Obr. 32: DSC křivky  $T_m$  čistého PLA LX175 a s přísávkem OA od 3 do 20 % u 2. ohřevu.

Při chlazení vykazovaly DSC křivky mírnou krystalizaci viz Obr. 33.



Obr. 33: DSC křivky chlazení vzorků PLA LX175 s OA.

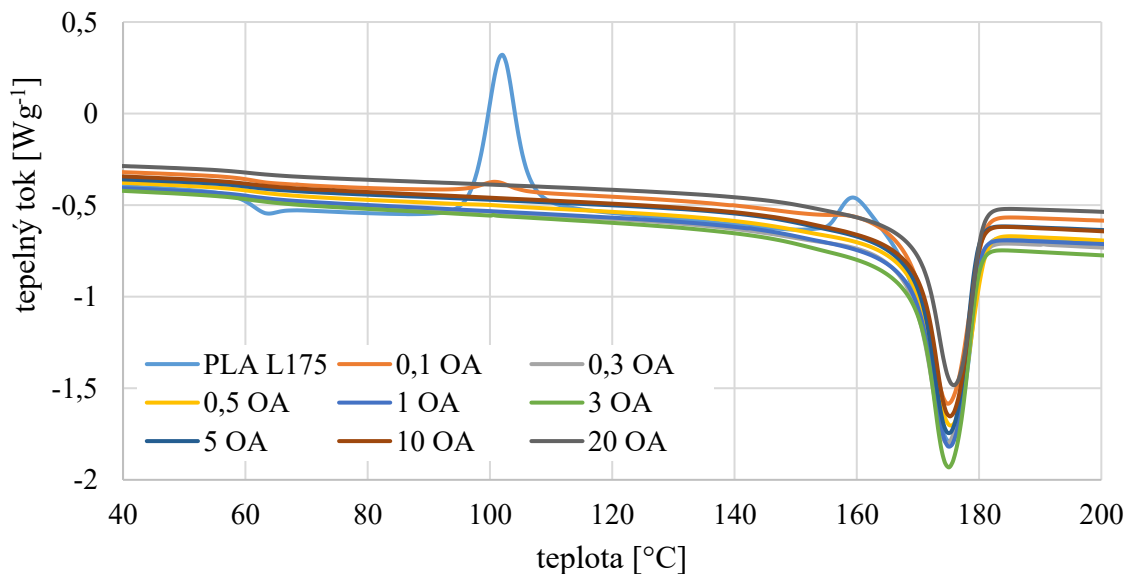
Na obrázku 34 lze vidět detailnější náhled na  $T_c$  čistého PLA LX175 a s přidavkem OA. Je patrné, že menší krystalizace probíhala u PLA LX175 3 OA a 20 OA, a jejich  $T_c$  byla kolem 100 °C.



Obr. 34: DSC křivky  $T_c$  vzorků PLA LX175 s OA při chlazení.

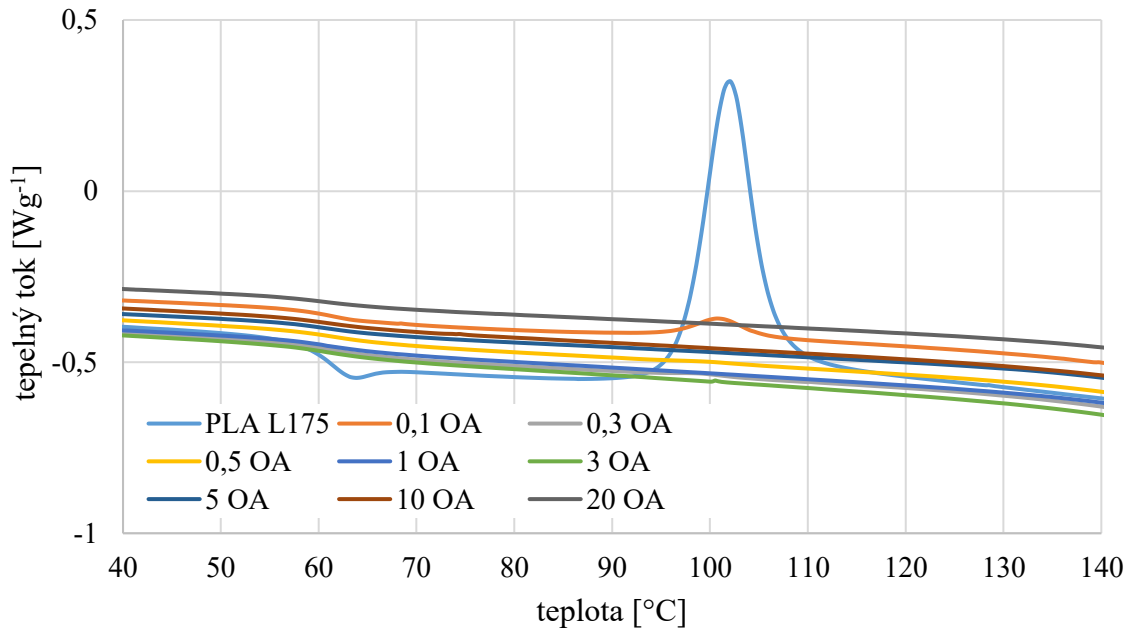
### 8.3.2 PLA L175

DSC křivky 2. ohřevu vzorků PLA L175 s OA jsou znázorněny na obrázku 35. Lze vidět, že přidavek OA výrazně změnil chování PLA L175 a to tak, že již nedochází ke studené krystalizaci.



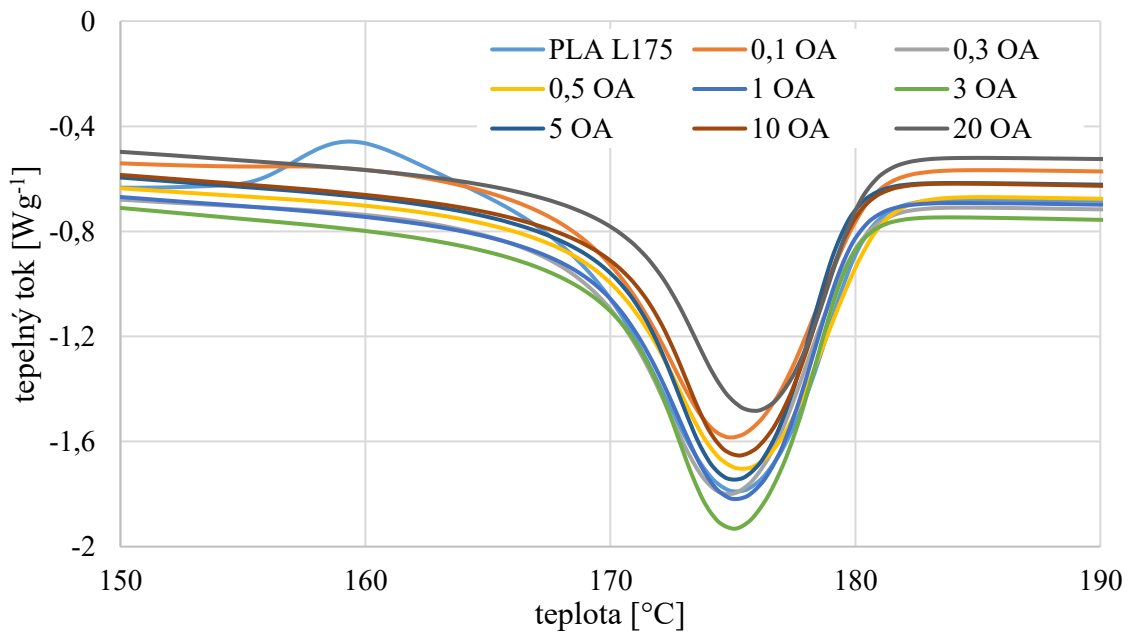
Obr. 35: DSC křivky 2. ohřevu vzorků PLA L175 s OA.

Na obrázku 36 je detailnější pohled na chování PLA L175 s OA. Velmi důležité je, že došlo k nárůstu  $T_g$  ve všech případech dle Tabulky 9. Studenou krystalizaci lze u PLA 175 pozorovat pouze u čistého PLA anebo s nejmenším množstvím OA, tj. 0,1 OA. Hodnota  $T_{cc}$  čistého PLA L175 dosahuje 102,1 °C, a je vyšší o 1,2 % než u PLA L175 0,1 OA.



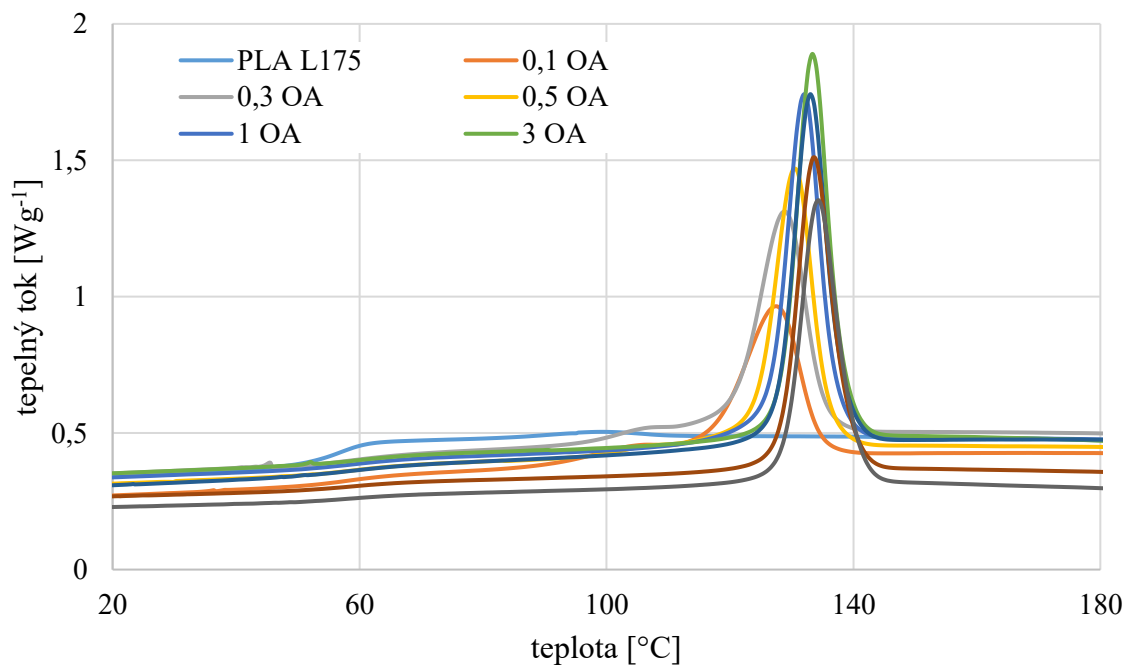
Obr. 36: DSC křivky 2. ohřevu a  $T_c$  vzorků PLA L175 s OA.

Teploty tání u PLA L175 se téměř nemění a dosahují hodnoty 175  $^{\circ}C$ . To znamená, že přítomnost OA neovlivňuje stabilitu krystalů PLA L175.



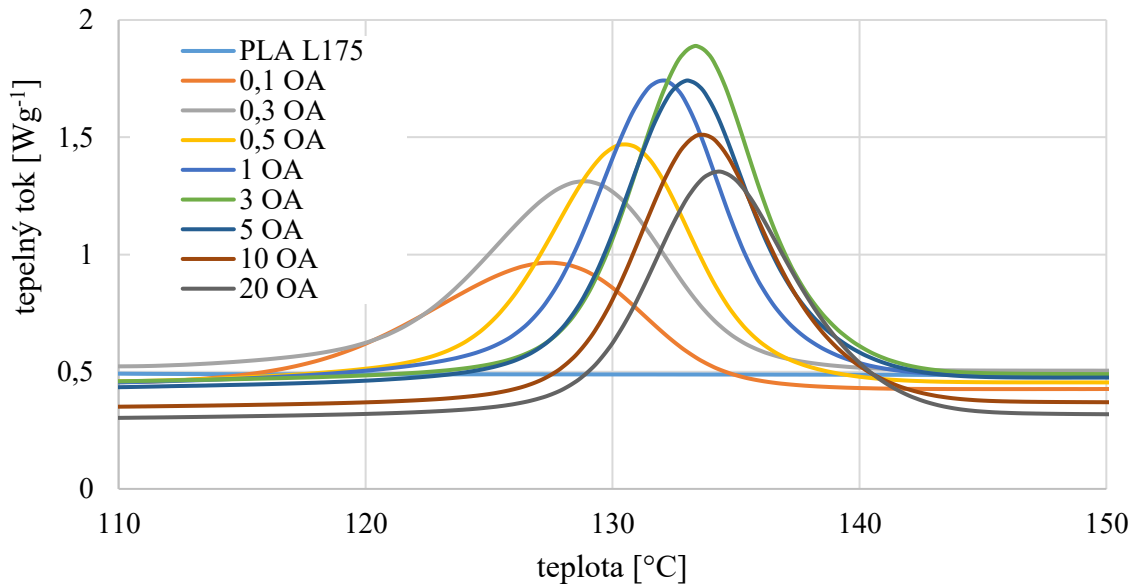
Obr. 37: DSC křivky 2. ohřevu a  $T_m$  vzorků PLA L175 s OA.

Během procesu chlazení byly zaznamenány velmi výrazné krystalizační píky ve vzorcích s OA viz Obr. 38. Již při přidavku 0,1 % OA se zvýšila  $T_{cc}$  o 28,6 %. Stupeň krystalizace se tedy zvyšoval se zvyšujícím se obsahem OA do 3 % OA.



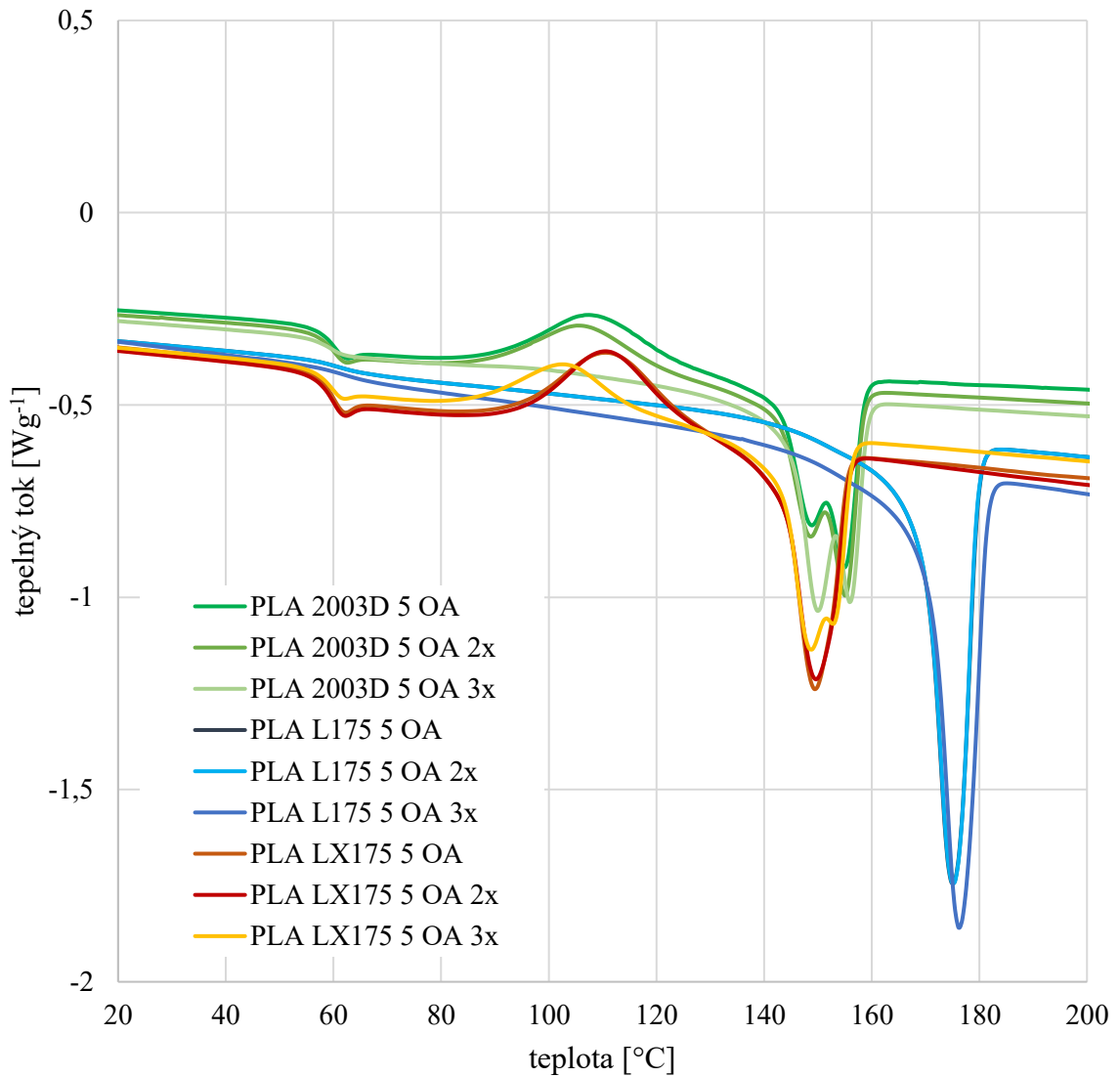
Obr. 38: DSC křivky chlazení vzorků PLA L175 s OA.

Na obrázku 39 lze pozorovat, že v přítomnosti OA docházelo k posuvu  $T_c$  i k vyššímu stupni krystalizace. Maxima bylo dosaženo se 3 % OA. Dále se zvyšujícím se obsahem OA stupeň krystalizace klesá, ale stále dochází k posuvu  $T_c$ . Na základě pozorování se tedy zdá, že OA působí jako nukleační činidlo PLA L175 při všech koncentracích OA.



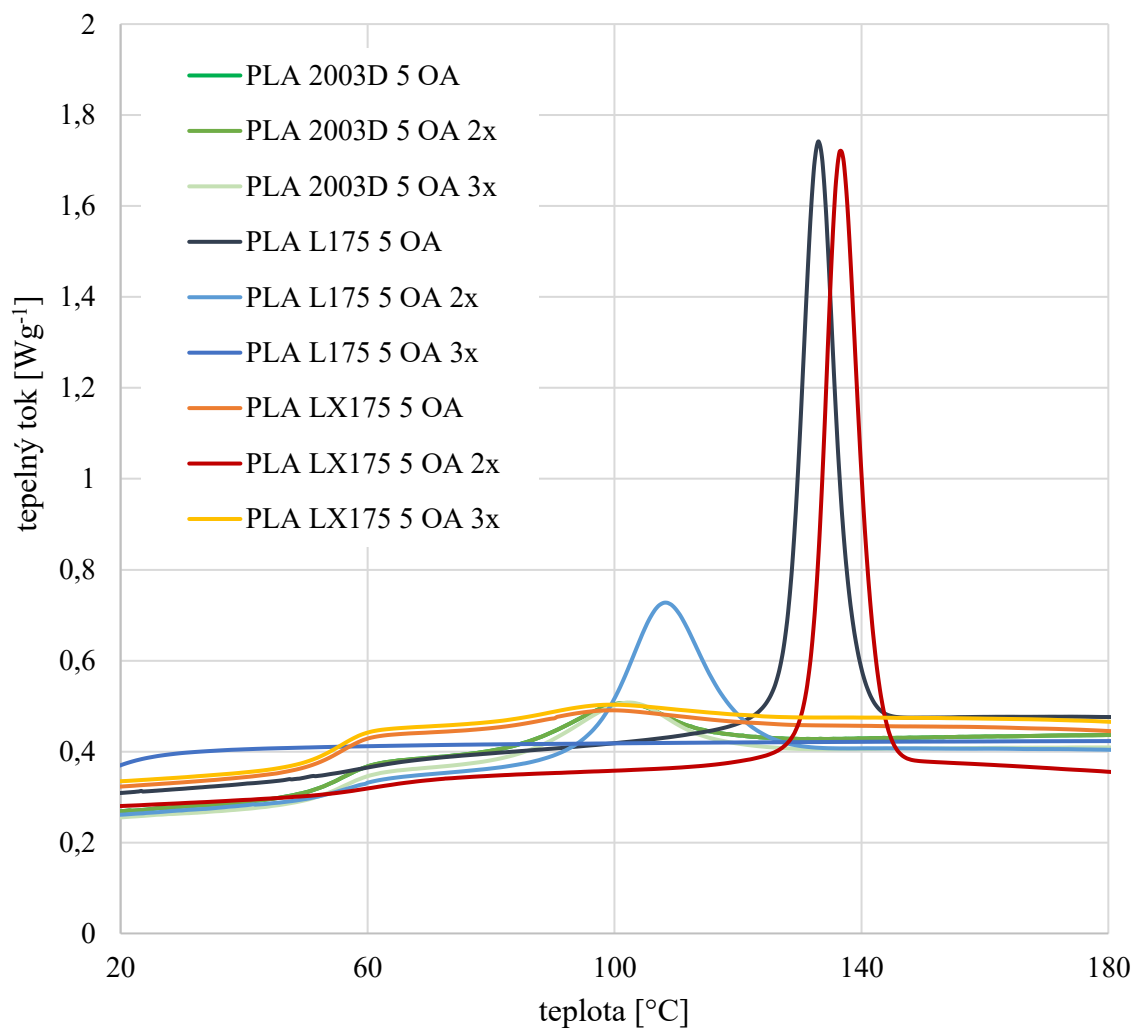
Obr. 39: DSC křivky chlazení a  $T_c$  vzorků PLA L175 s OA.

Počet cyklů míchání má vliv jak na  $T_g$ ,  $T_{cc}$ , tak i  $T_m$ . U vzorků PLA LX175 a 2003D s 5 OA nedochází ke změně  $T_g$ , resp. se snižuje. Výrazné dva píky tání vykazuje PLA 2003D 5 OA. U PLA L175 5 OA dochází k navýšení ze 60,9 °C na 61,9 °C a také má nejvyšší  $T_m$  175 °C.



Obr. 40: DSC křivky 2. ohřevu vzorků PLA 2003D, L175 a LX175 s 5 OA a počtem cyklů míchání 2 a 3.

Na křivkách chlazení lze pozorovat, že nejvyšší stupeň krystalinity mají vzorky PLA LX175 5 OA 2x a samotné PLA L175 5 OA. U vzorku PLA L175 vzorku pak dochází k výraznému poklesu krystalinity se zvyšujícím se počtem cyklů míchání.



Obr. 41: DSC křivky cyklu chlazení vzorků PLA 2003D, L175 a LX175 s 5 OA a počtem cyklů míchání 2 a 3.

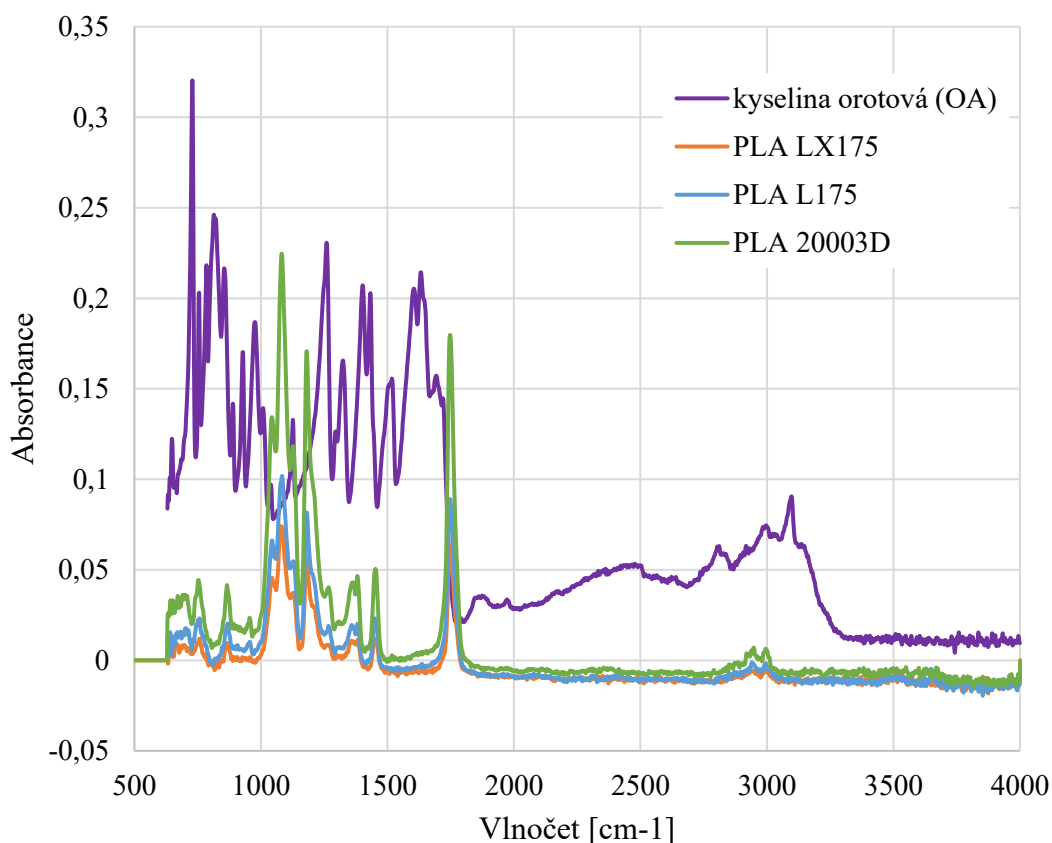
Z výsledků DSC křivek lze vyvodit, že pro PLA L175 funguje OA jako nukleační činidlo. Nejvyšší pík měl vzorek PLA L175 3 OA, což naznačuje největší krystalinitu, a zvýšenou  $T_c$  o 34,7 % oproti čistému PLA L175. Naopak směsi PLA LX175/OA téměř nekystalizovaly. U směsi PLA LX175 3 OA bylo stanovena nejvyšší  $T_c$  na 100,7 °C, což značí nárůst  $T_c$  pouze o 2,2 % oproti čisté PLA LX175.



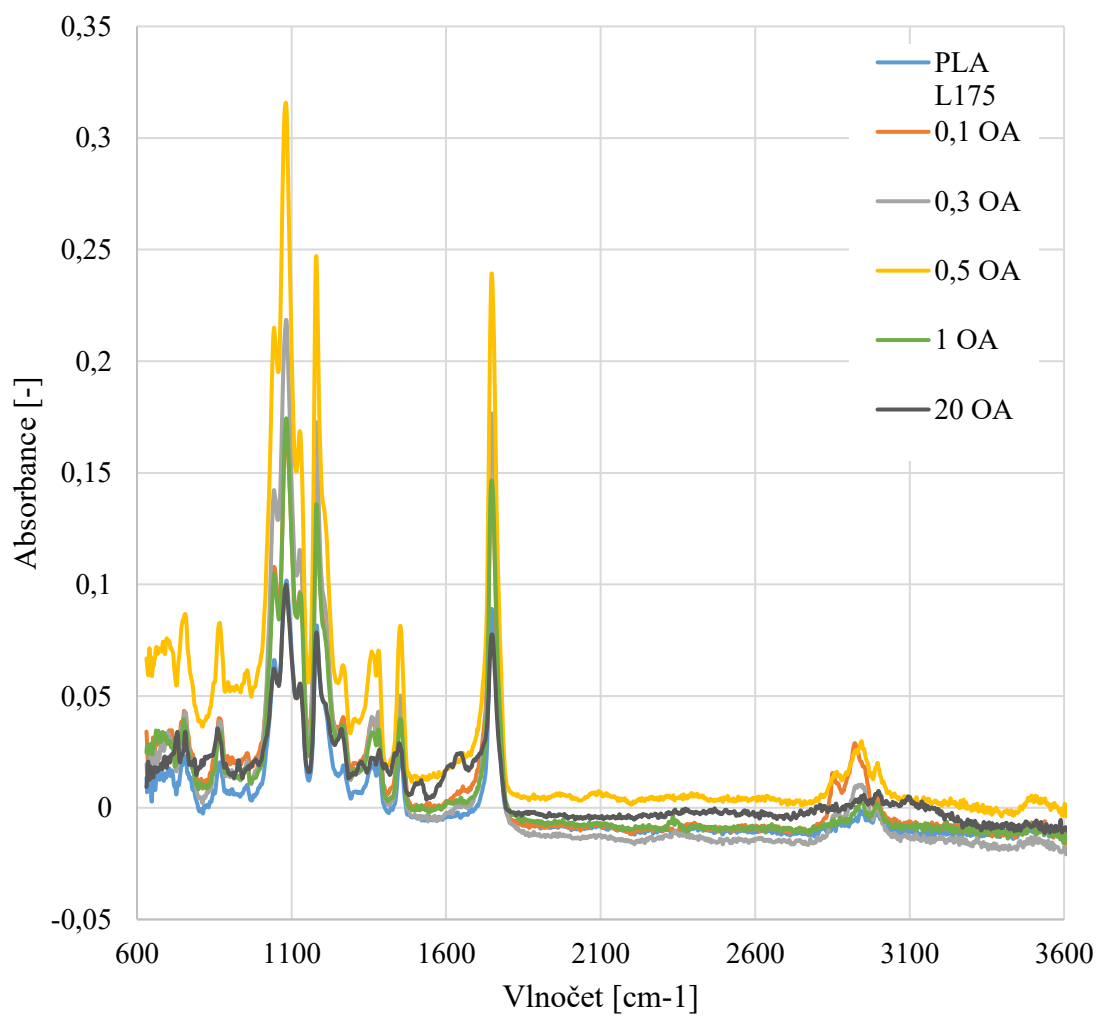
## 8.4 FTIR – Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

FTIR spektroskopie je výborný prostředek k detekci konformačních změn a shlukování řetězců při studiích krystalizace polymerů, proto byly provedeny měření FTIR vzorků PLA s OA. PLA vykazuje své charakteristické píky. Nejsilnější absorpční pás je při  $1749\text{ cm}^{-1}$ , který je připisován vibračním karbonylových skupin ( $\text{C}=\text{O}$ ). Další silný absorpční pás je na  $1180\text{ cm}^{-1}$ , který je připisován C-O-C natahováním. Další charakteristické píky jsou umístěny na  $1384$  a  $1460\text{ cm}^{-1}$ , tyto píky jsou způsobeny symetrickými, resp. asymetrickými deformacemi  $-\text{CH}_3$ . Oblast  $2850\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$  náleží valenčním vibračním C-H vazby [57].

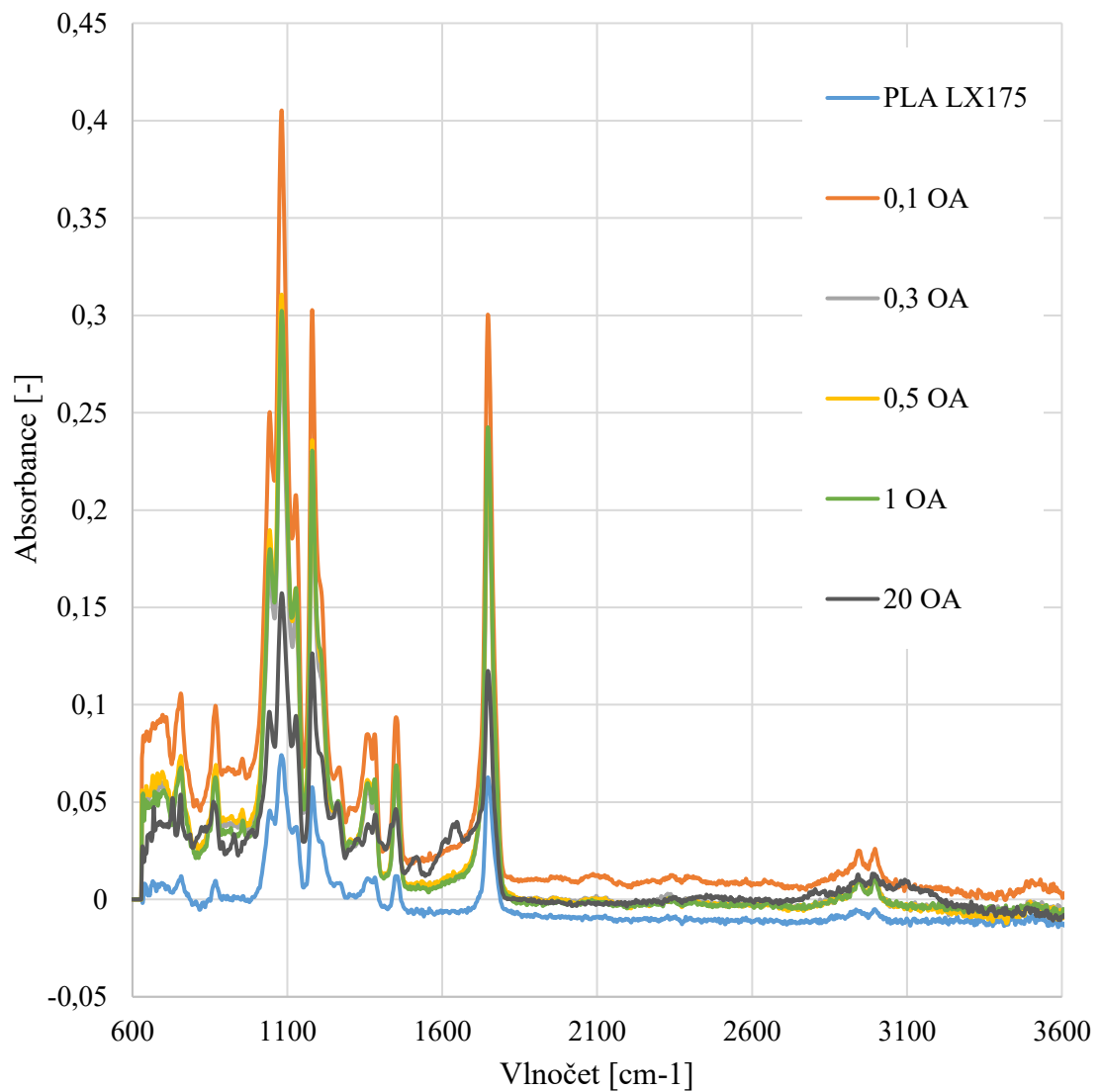
Na obrázku 42 jsou znázorněny spektra čistých PLA a kyseliny orotové. Z obrázku 43 je možné srovnat spektrum čisté PLA L175 s přísávkou OA. Nejvíce intenzivní absorpenci má PLA LX175 0,1 OA na obrázku 44. Vzorky s 5 % OA vykazují stejné spektrum jako vzorky s menším obsahem OA.



Obr. 42: FTIR spektrum kyseliny orotové a čistých PLA.

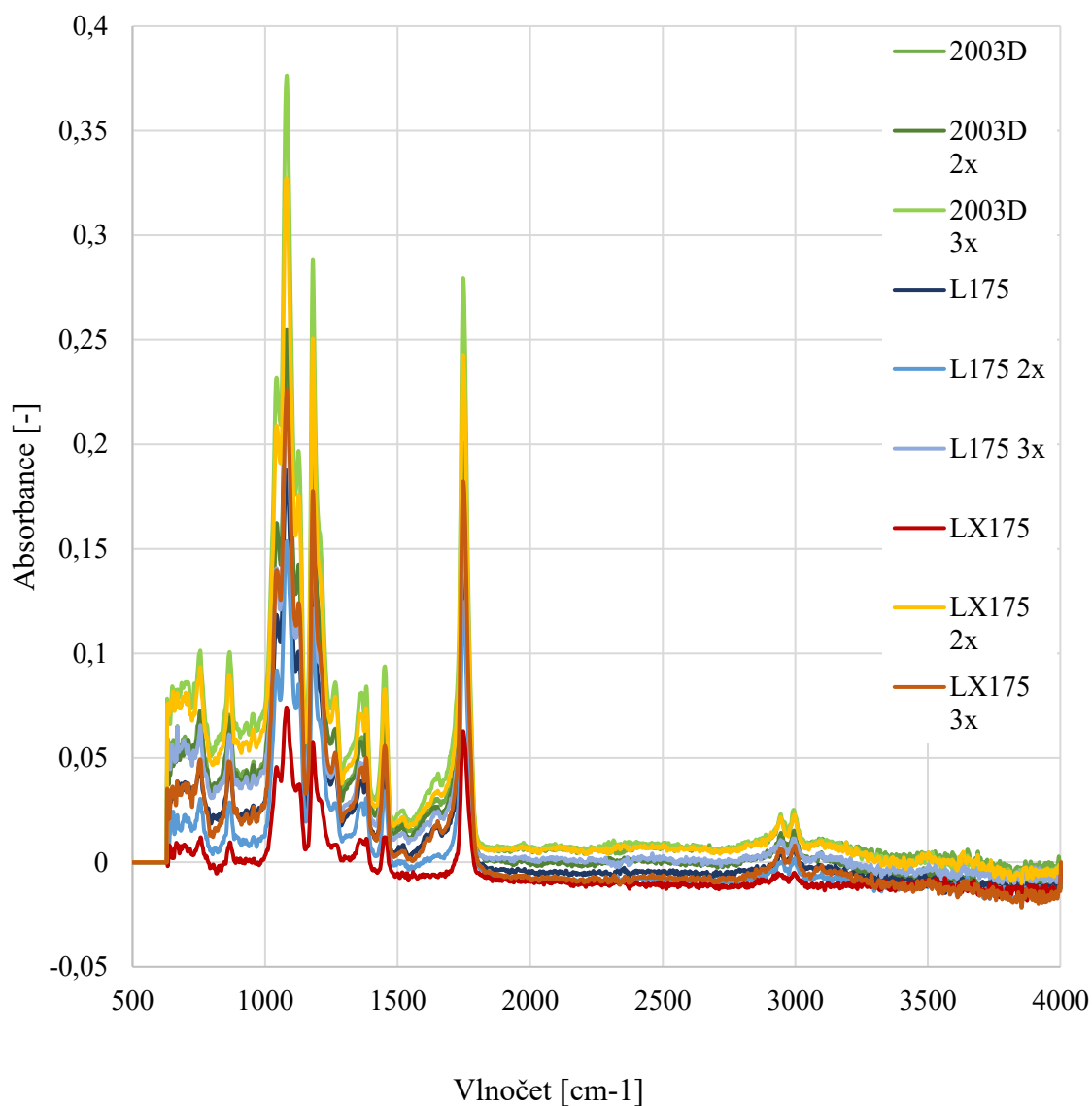


Obr. 43: FTIR spektrum vybraných vzorků PLA L175 s OA.



Obr. 44: FTIR spektrum vybraných vzorků PLA LX175 s OA.

Dle obrázku 45 je vidět, že vzorky PLA 2003D mají nejintenzivnější absorbanci. Obecně však FTIR spektra nevykazovala žádné známky mezifázových interakcí mezi PLA a OA.



Obr. 45: FTIR spektrum vybraných vzorků PLA s více cykly míchání.

Dle FTIR spekter lze říct, že nejvyšší absorbanci měly směsi s 0,1 % až 1 % OA v PLA. Směsi vykazovaly charakteristické píky PLA, a tedy žádné známky mezifázových interakcí mezi OA a PLA.

## 8.5 WAXD – širokoúhlá rentgenová difrakce

Širokoúhlá rentgenová difrakce (WAXD) slouží ke studiu struktury polymerních materiálů. Tato metoda je založena na objevu německého fyzika Maxe Theodora Felixe von Laue. Ten v roce 1914 objevil difrakci rentgenových paprsků na krystalech a obdržel Nobelovu cenu za fyziku [58].

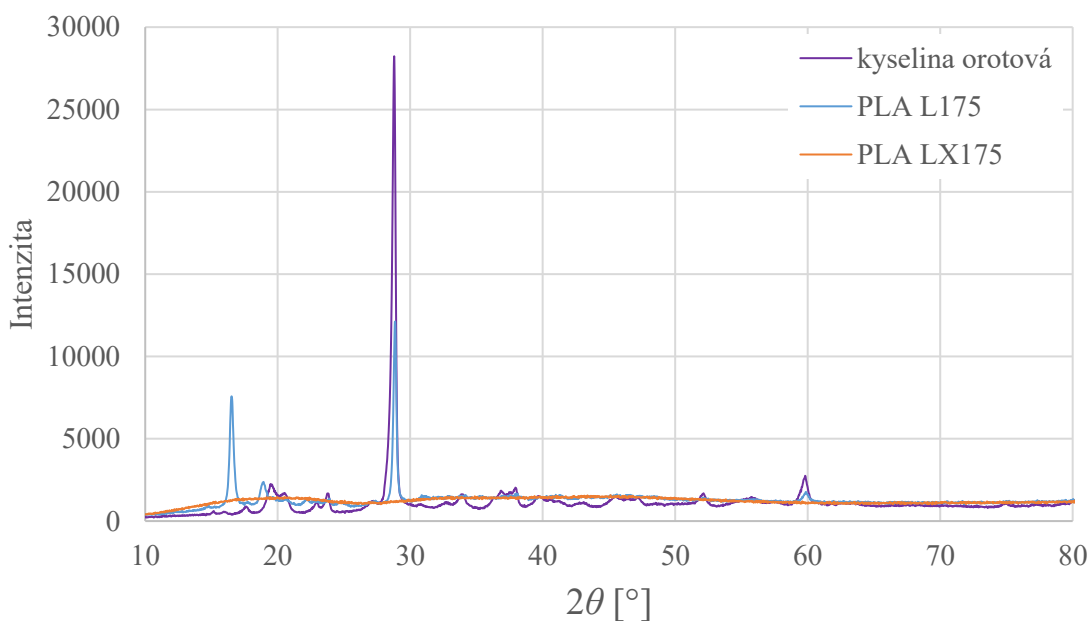
PLA může krystalizovat ve 4 krystalových modifikacích v závislosti na krystalizačních podmínkách. Podle DSC metody bylo zjištěno, že PLA L175 díky přítomnosti OA výrazně krystalizuje. Proto je využito WAXD analýzy, aby se potvrdil obsah krystalického podílu a upřesnil. Metoda WAXD je považována za nejpřesnější metodu. V tabulce 12 jsou vypočtené hodnoty krystalinity vzorků PLA s OA.

Tab. 12: Vypočtené krystalinity vzorků PLA a OA pomocí analýzy WAXD:

Vzorek	X [%]	$\Delta X$ [%]
PLA L175	0,06	0
PLA L175 0.1 OA	35,33	601
PLA L175 0.3 OA	42,25	719
PLA L175 0.5 OA	43,90	747
PLA L175 1 OA, 2	3,93	67
PLA L175 3 OA	31,54	537
PLA L175 5 OA	44,00	749
PLA L175 5 OA 2x	44,49	757
PLA L175 5 OA 3x	49,63	845
PLA L175 10 OA	42,61	725
PLA L175 20 OA	52,06	886
PLA LX175	0,05	1
PLA LX175 0.1 OA	1,31	29
PLA LX175 0.3 OA	0,78	17
PLA LX175 0.5 OA	1,20	27
PLA LX172 1 OA	2,71	60
PLA LX175 3 OA	5,88	130
PLA LX175 5 OA	7,61	168

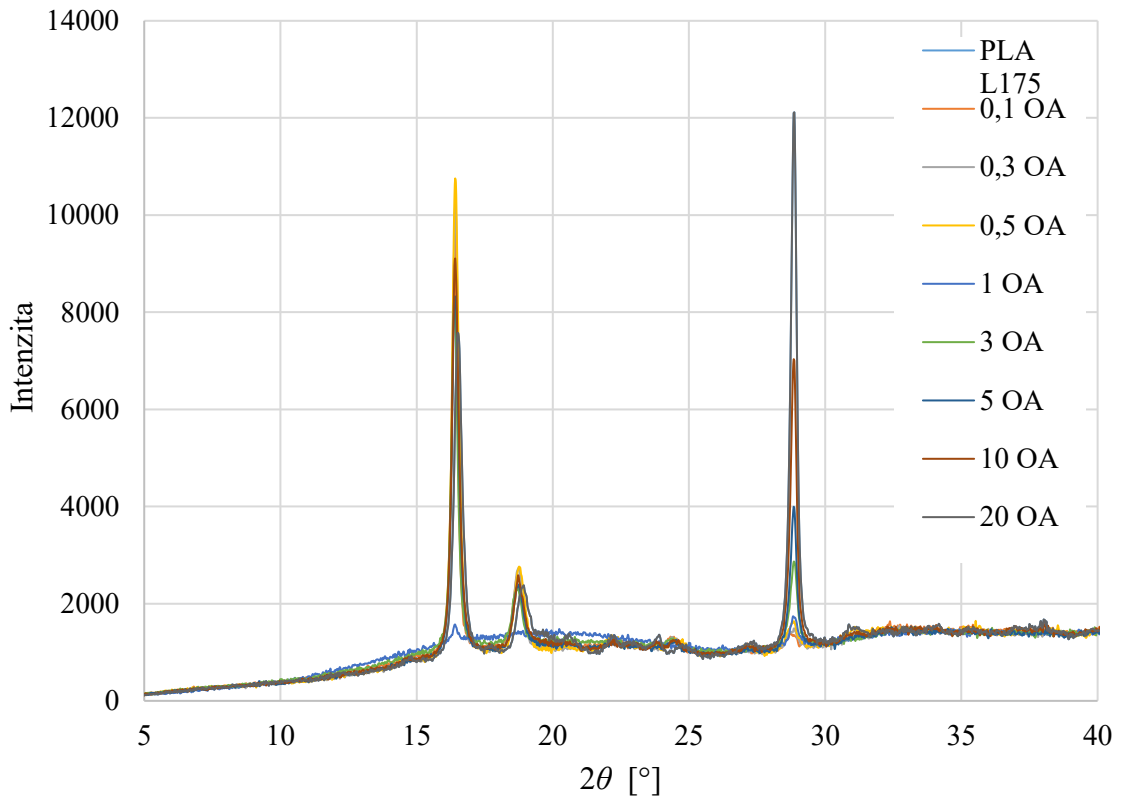
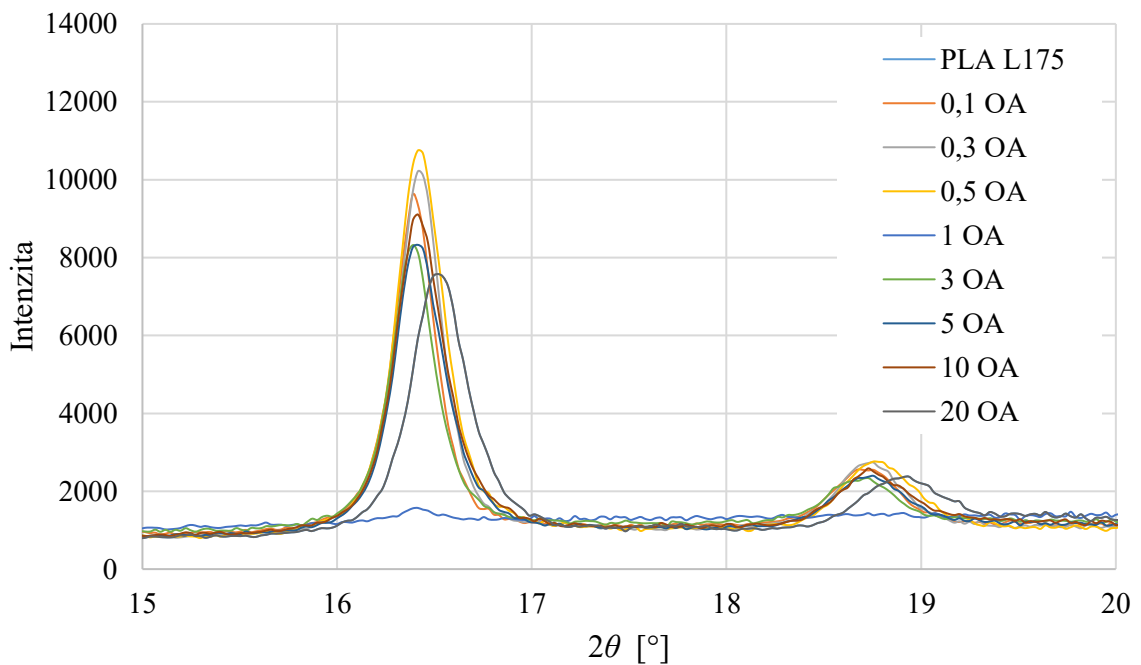
Vzorek	X [%]	$\Delta X$ [%]
PLA LX175 5 OA 2x	8,87	196
PLA LX175 5 OA 3x	11,24	249
PLA LX175 10 OA	11,48	254
PLA LX175 20 OA	30,49	674
PLA 2003D	0,86	1
PLA 2003D 5OA	6,18	7
PLA 2003D 5OA 2x	9,57	11
PLA 2003D 5OA 3x	11,50	13
Kyselina orotová	42,32	49

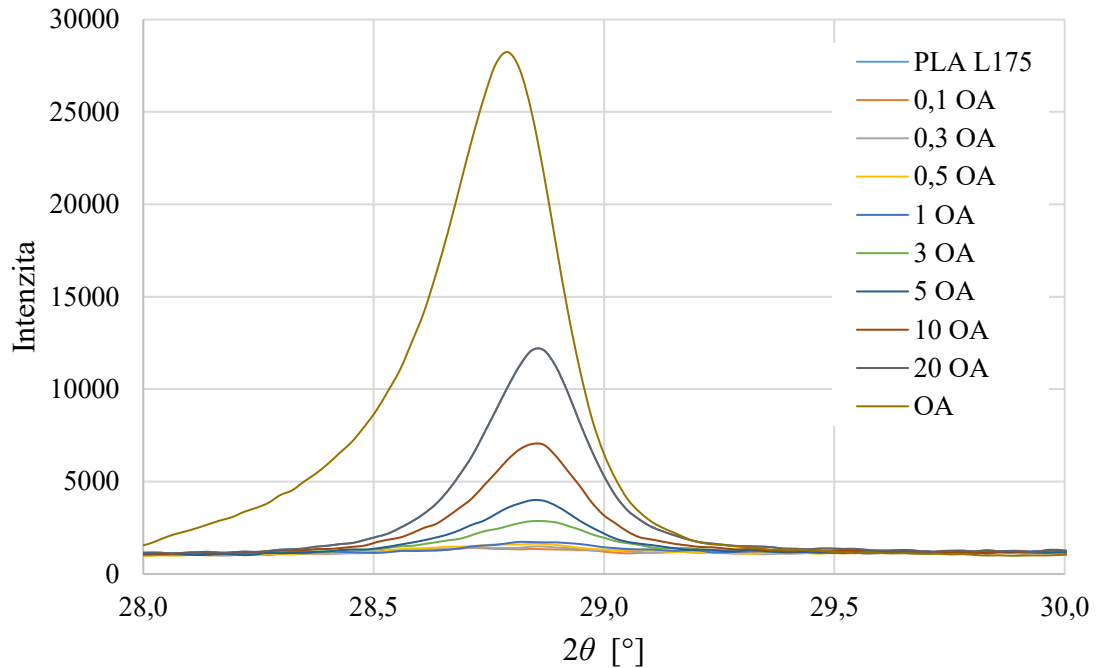
Na obrázku 46 jsou znázorněny rentgenogramy WAXD analýzy pro kyselinu orotovou a čisté PLA. Kyselina orotová vykazuje velmi charakteristický pík při  $28,8^\circ$ .



Obr. 46: WAXD rentgenogram pro OA, PLA L175 a PLA LX175 od  $10$ - $80^\circ$   $2\theta$ .

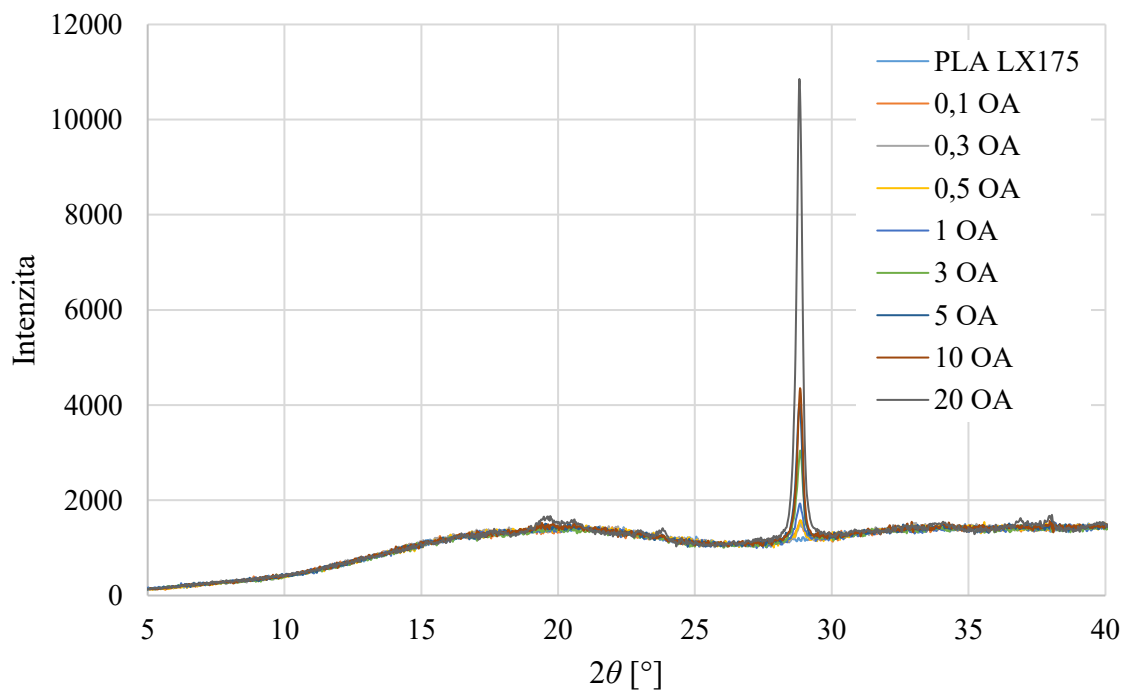
Na obrázku 47, 48 a 49 jsou znázorněny rentgenogramy WAXD analýzy vzorků PLA L175 s OA. Vykazují charakteristické píky  $16,5^\circ$  a  $18,75^\circ$  pro PLA, přiřazené ke (200)/(110) a (203) refleksi PLA krystalů  $\alpha$ . Silný difrakční pík je pozorován při  $28,8^\circ$ , který zvyšuje svou intenzitu při vyšších množstvích OA jak v PLA L175, tak v PLA LX175.

Obr. 47: WAXD rentgenogram pro PLA L175 s přidavky OA od 5-40°  $2\theta$ .Obr. 48: WAXD rentgenogram pro PLA L175 s přidavky OA od 15-20°  $2\theta$  a znázornění píků na 16,5° a 18,75°.



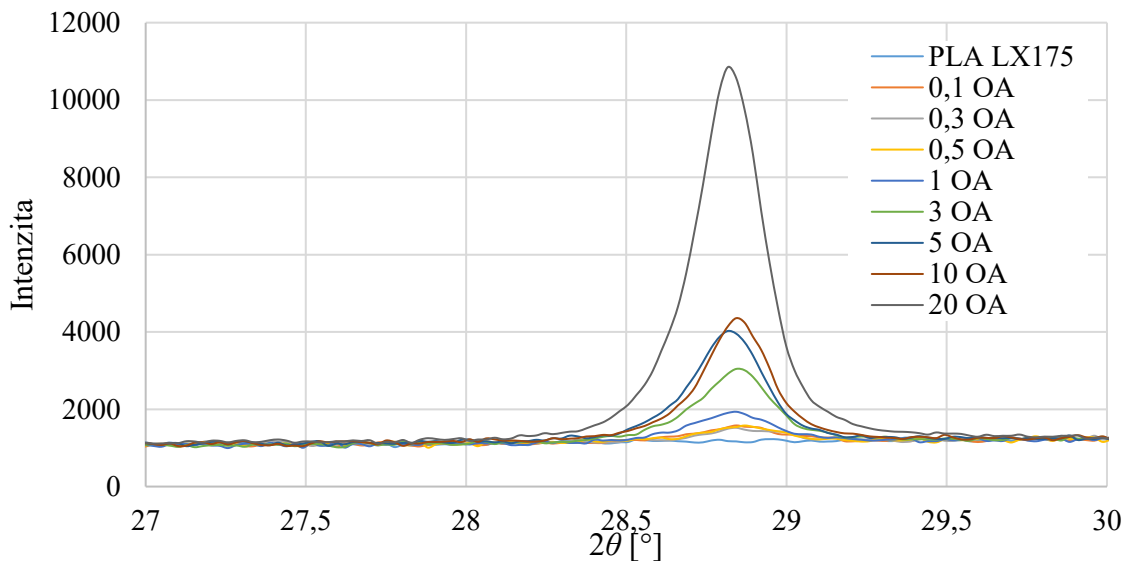
Obr. 49: WAXD rentgenogram pro PLA L175 s přidavky OA a čistou OA, zobrazení od 28-30°  $2\theta$  a znázornění píků na 28,85°.

U vzorků PLA LX175 se již nezobrazují žádné charakteristické píky pro PLA. Na obrázku 50 je pozorován pouze silný difrakční pík na 28,8°, který odpovídá charakterizačnímu píku OA.



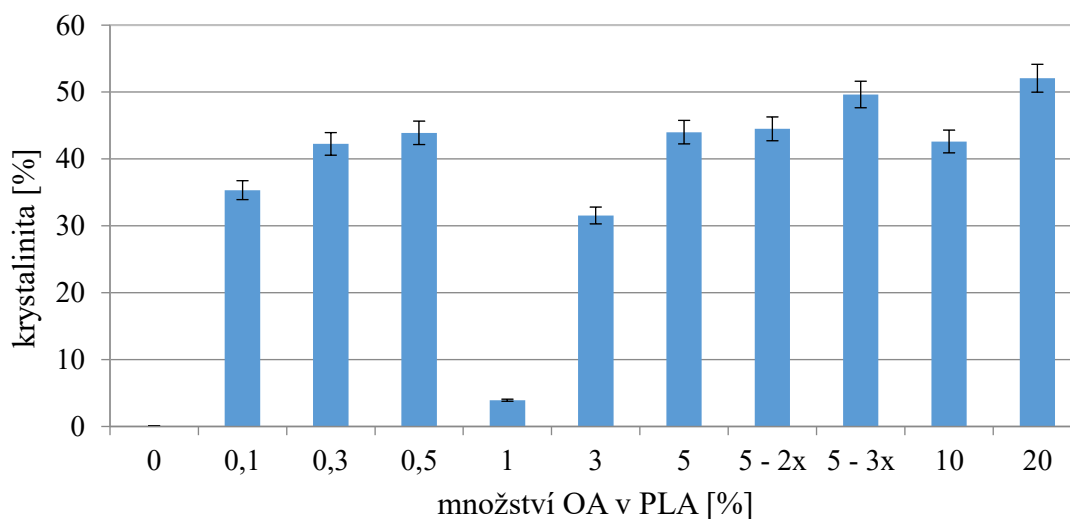
Obr. 50: WAXD rentgenogram pro PLA LX175 s přidavky OA, zobrazení od 5-40°  $2\theta$  a znázornění píků na 28,8°.





Obr. 51: WAXD rentgenogram pro PLA LX175 s přísávkou OA, zobrazení od 27-30°  $2\theta$  a bližší znázornění píků na 28,8°.

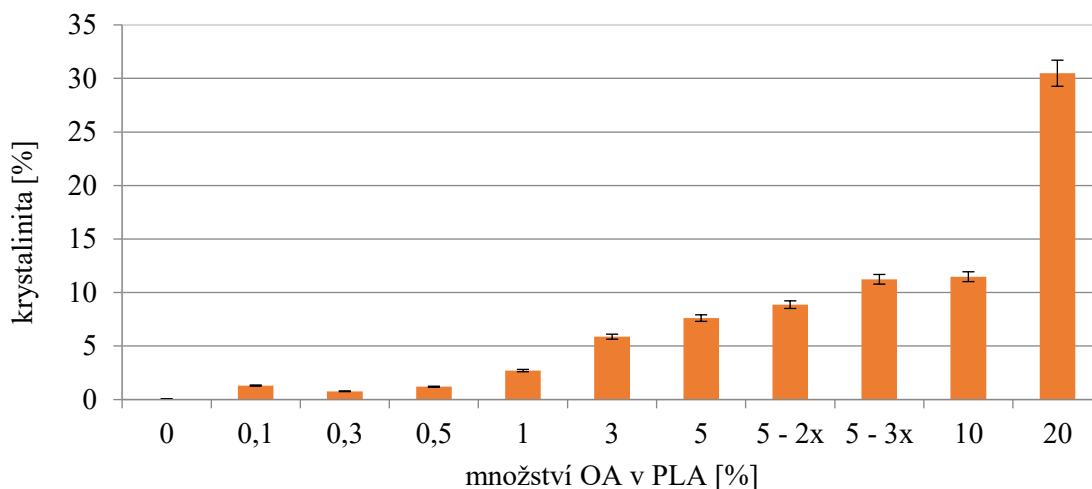
I nejmenší přísávek 0,1 % OA způsobil zvýšení krystalinity u všech PLA. U PLA L175 se zvýšila krystalinita po přidání 0,1 % OA dokonce o 35 %. Pokud bychom zanedbali vzorek PLA L175 1 OA, u kterého nejspíš nedošlo k dokonalé distribuci OA, tak lze pozorovat zvyšování stupně krystalinity od 0,1 do 0,5 % OA. Při koncentraci 1 a 3 % OA, krystalinita klesne, ale s dalším rostoucím přísávkem opět roste. Při přísávkou 20 % OA je to dokonce nárůst přes 50 % oproti čistému materiálu.



Obr. 52: Stanovená krystalinita u vzorků PLA L175 s OA.

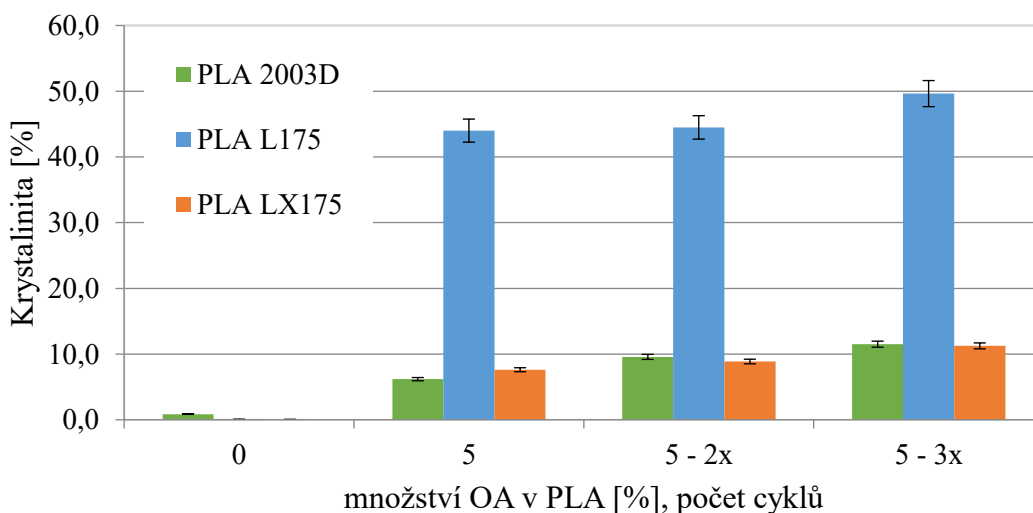
Krystalinita u vzorků PLA LX175 opět roste s vyšším množstvím OA v PLA. Do 0,5 % OA je však nárůst krystalinity v této polymerní matici minimální. Od 3 % OA dosáhne

na hodnotu vyšší než 5 % a nadále stoupá. U vzorku PLA LX175 20 je krystalinita nejvyšší a je rovna 30,49 %.



Obr. 53: Stanovená krystalinita u vzorků PLA LX175 s OA.

Vliv počtu cyklů míchání u vzorku PLA 2003D má určitě význam na zastoupení krystalické fáze v polymerní matrici. Z Obr. 54 je patrné, že při lepší distribuci OA v polymerní matrici při opakovaném míchání, se zvýší krystalinita. V případě PLA 2003D je tento nárůst největší a činí téměř 50 %. U ostatních materiálů je nárůst menší, ale také dobře patrný.



Obr. 54: Stanovená krystalinita u vzorků PLA 2003D s OA.

RTG potvrdila zjištění z DSC. Lze tedy říci, že na základě RTG měření se zdá, že OA funguje jako nukleační činidlo, ale mnohem lépe v případě směsi s PLA L175.

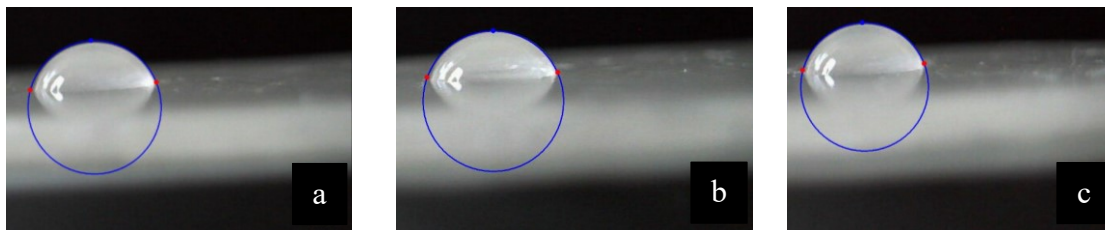
## 8.6 Stanovení povrchová energie

Stanovení volné povrchové energie pevných látek při dané teplotě a stavu povrchu se stalo zásadním problémem v oblasti výzkumu a použití materiálů, při nichž hrají roli efekty adsorpce, smáčivosti, katalýzy, tření, či adheze. V našem případě bylo stanovení povrchové energie provedeno dle Van Ossovy acido-bazické metody.

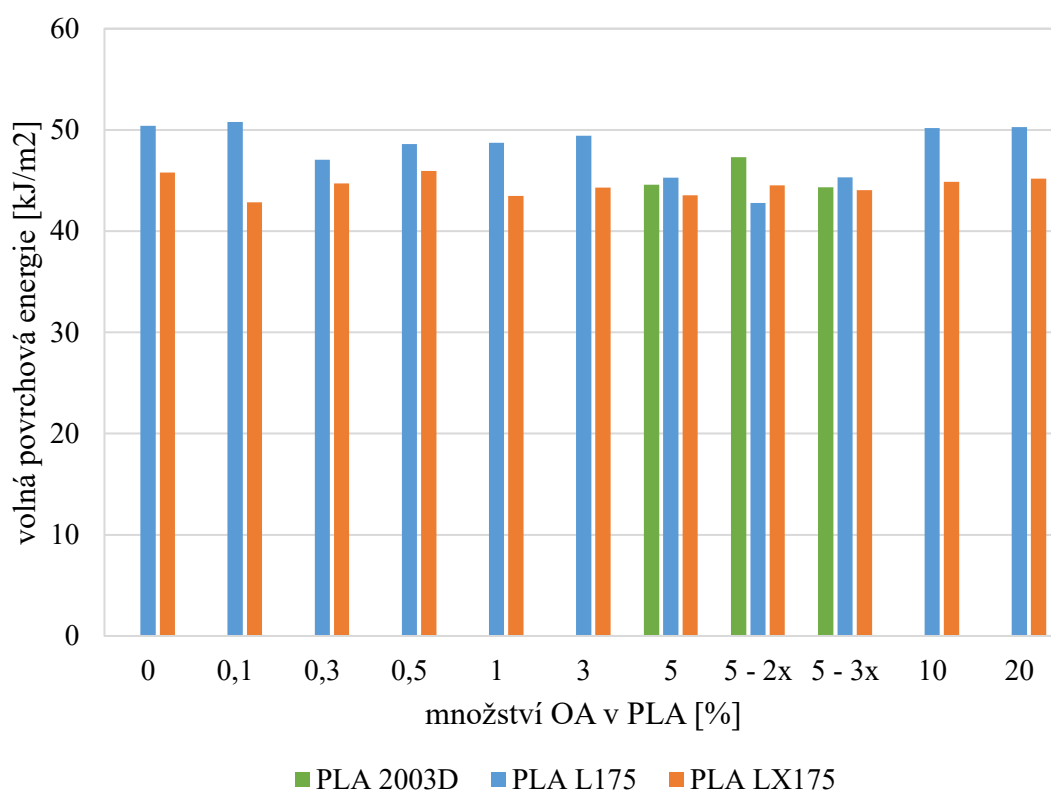
Tab. 13: Naměřená data kontaktních úhlů kapalin (voda, ethylenglykol, diiodometan, průměr ze 3 měření) se vzorkem a stanovená hodnota volné povrchové energie.

vzorek PLA	kontaktní úhel [°]			$\sigma$ [kJ/m <sup>2</sup> ]	$\Delta\sigma$ [kJ/m <sup>2</sup> ]
	voda	ethylenglykol	dijodomethan		
LX 175	71,0±5,4	49,2±2,5	33,9±1,7	45,79	0,00
LX 175 0.1 OA	70,4±2,1	45,4±2,8	34,8±5,2	42,86	6,40
LX 175 0.3 OA	68,9±3,1	43,7±5,2	31,7±2,5	44,71	2,36
LX 175 0.5 OA	71,1±1,4	47,4±1,9	31,8±6,1	45,94	0,33
LX 175 1 OA	69,0±0,3	46,1±2,4	35,5±3,0	43,47	5,07
LX 175 3 OA	67,9±1,8	39,5±4,8	31,4±2,5	44,31	3,23
LX 175 5 OA	68,1±1,0	44,8±3,0	34,8±4,6	43,53	4,94
LX 175 5 OA 2x	69,0±1,4	40,0±5,9	31,0±3,4	44,53	2,75
LX 175 5 OA 3x	68,4±3,0	40,3±1,0	31,8±6,0	44,06	3,78
LX 175 10 OA	71,5±2,0	41,6±1,2	29,8±3,6	44,86	2,03
LX 175 20 OA	70,3±0,9	43,6±3,4	29,9±4,1	45,20	1,29
L 175	61,0±3,8	42,2±2,7	28,1±3,2	50,41	0,00
L 175 0.1 OA	69,6±4,3	48,5±4,6	29,0±3,1	50,79	0,75
L 175 0.3 OA	66,6±2,9	39,1±6,9	25,3±3,9	47,06	6,65
L 175 0.5 OA	69,1±7,8	44,0±3,0	25,6±2,1	48,61	3,57
L 175 1 OA	68,5±1,2	42,7±2,9	24,6±1,6	48,72	3,35
L 175 3 OA	68,7±0,5	45,3±2,6	26,2±5,2	49,42	1,96
L 175 5 OA	65,4±2,2	37,2±3,3	27,4±2,9	45,28	10,18
L 175 5 OA 2x	70,9±0,3	43,3±0,6	34,6±0,3	42,77	15,16
L 175 5 OA 3x	70,8±0,8	39,7±0,5	30,6±0,8	45,30	10,14
L 175 10 OA	68,5±1,1	40,2±4,5	18,6±2,6	50,17	0,48
L 175 20 OA	69,8±2,4	46,1±1,8	24,6±0,7	50,27	0,28
2003D 5 OA	69,5±3,1	40,4±1,6	30,7±5,7	44,58	0,00
2003D 5 OA 2x	64,9±1,1	43,6±1,4	31,0±0,2	47,32	6,15
2003D 5 OA 3x	66,4±1,4	37,7±6,2	33,4±3,5	44,33	0,56

Na obrázku 55 jsou znázorněny kapky vody na povrchu PLA LX175 0,1 OA.



Obr. 55: Kontaktní úhly vody pro PLA LX175 0,1 OA **a** – 71,4°, **b** – 68,0°, **c** – 71,8°.

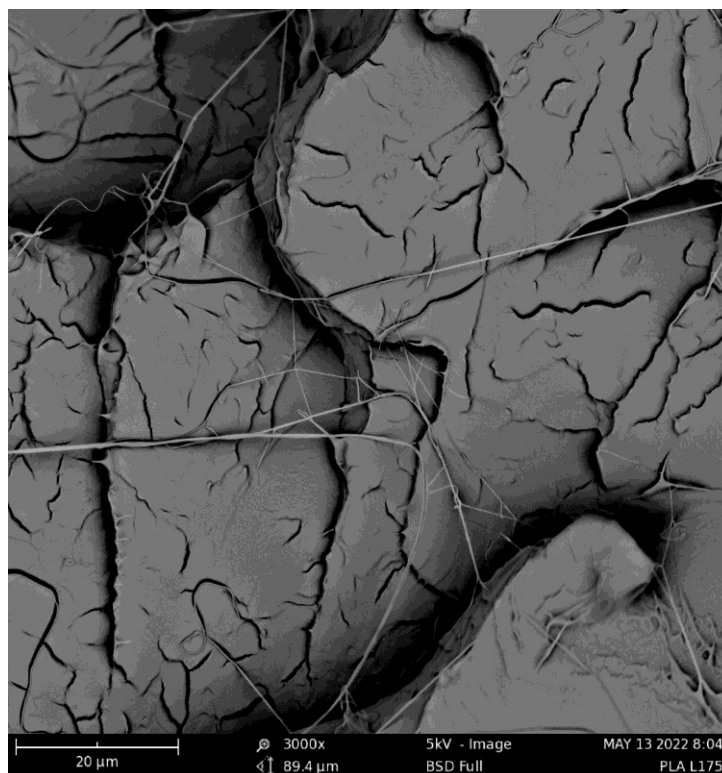


Obr. 56: Naměřená a vyhodnocená data volné povrchové energie směsí PLA/OA.

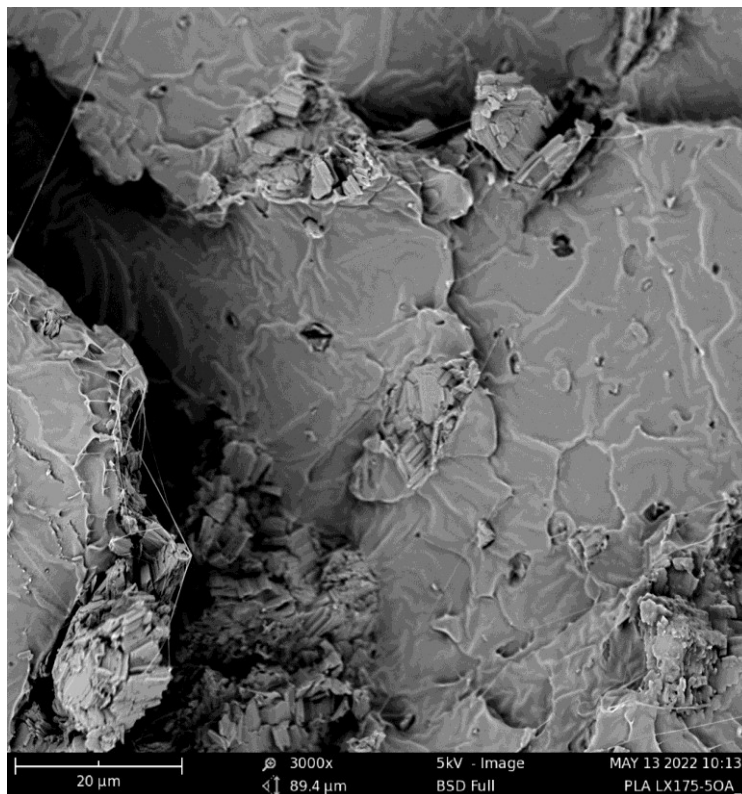
Dle obrázku 56 lze vyhodnotit, že povrchové energie se v závislosti na přidané OA téměř nemění a nabývají hodnot od 40 do 50 kJ/m<sup>2</sup>. Výjimkou jsou směsi PLA L175 5 OA, kde je nižší povrchová energie o 10-15 %.

## 8.7 SEM

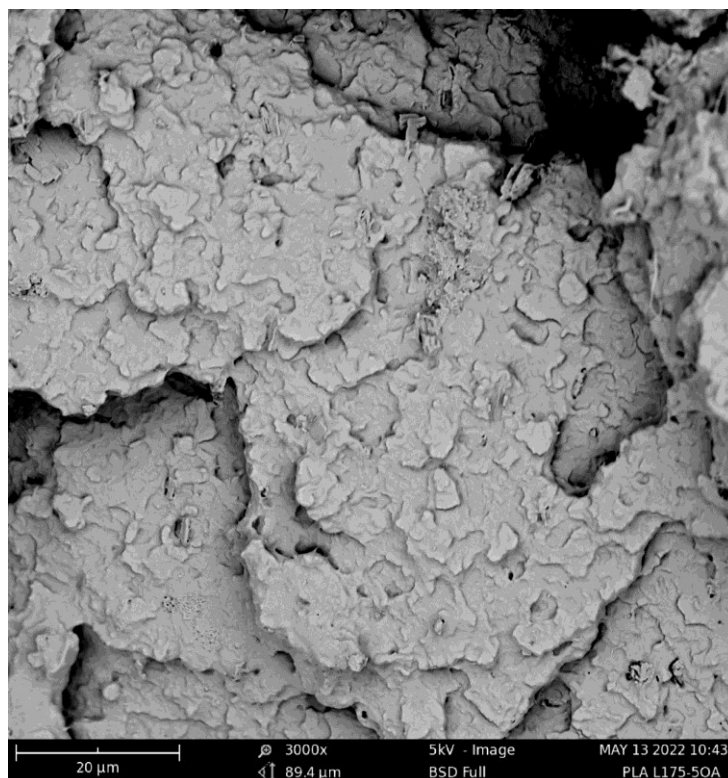
Jako poslední metoda byla využita skenovací elektronová mikroskopie. Mikroskopické metody slouží především ke studiu morfologie polymerních systémů. Na obrázcích níže jsou snímky vybraných materiálů. Čistý PLA L175 vykazuje ostré lomové hrany bez viditelných příměsí aditiva. Na snímku PLA LX175 5 OA jsou viditelné větší shluky kyseliny orotové. Povrch vypadá jako by byl překryt tenkou blánou. Zdá se, že distribuce OA není zcela homogenní a povrch OA není dobře pokryt polymerem. Na posledním snímku je pak materiál PLA L175 5 OA, který vykazuje mnohem členitější povrch s méně ostrými lomovými hranami. V materiálu jsou viditelné drobné částice plniva, poměrně rovnoměrně dispergované v polymerní matici. Tento materiál vykazoval větší změny v  $T_c$  a dalších testovaných parametrech oproti PLA LX175/OA sérii. Materiál PLA 2003D 5 OA je pak jakýmsi předělem mezi snímky ze série PLA L175 a PLA LX175. Část OA je rozmíchána do poměrně homogenně v polymerní matici a část zůstala v aglomerátech.



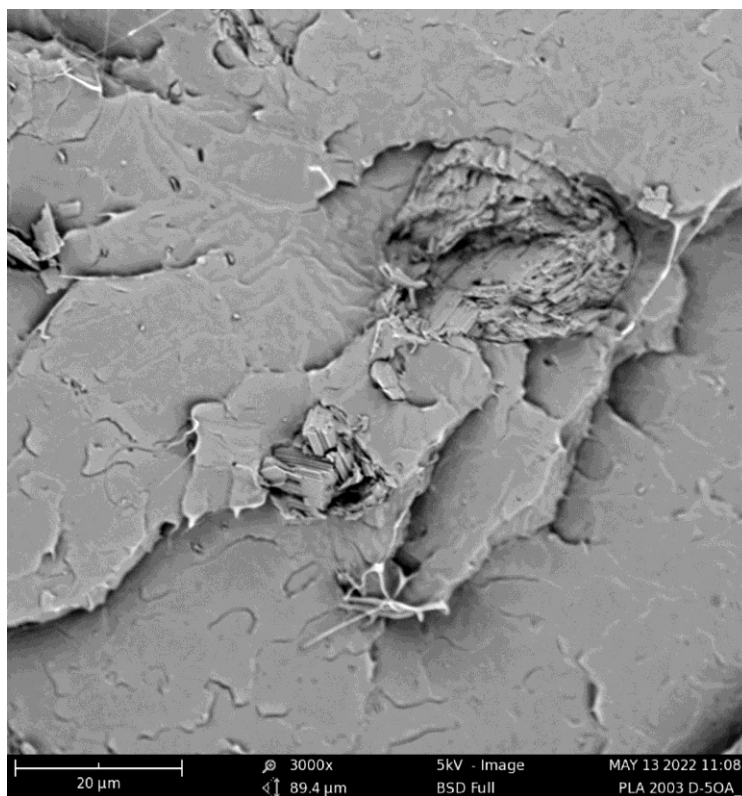
Obr. 57: SEM PLA L175, zvětšení 3000x



Obr. 58: SEM PLA LX175 5 OA, zvětšení 3000x



Obr. 59: SEM PLA L175 5 OA, zvětšení 3000x



Obr. 60: SEM PLA 2003D 5 OA, zvětšení 3000x

## ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo studium vlivu kyseliny orotové (OA) na vlastnosti PLA, a to zejména z pohledu mechanických vlastností a morfologie. Celkem byly zkoumány 3 typy PLA s OA. Byly připraveny směsi PLA/OA v 0,1; 0,3; 0,5; 1; 3; 5; 10 a 20 % OA. Navíc PLA s 5 % OA měla 2 i 3 cykly míchání, aby se docílilo lepší promíchání směsi.

Na základě výsledků z tahových zkoušek vyplývá, že pevnost v tahu nepatrně roste u vzorků od 0 % do 0,5 % OA v PLA. Od série vzorků PLA L175 bylo stanoveno, že s přibývajícím množstvím OA klesá poměrné prodloužení téměř lineárně. Naopak u série vzorků PLA LX175 od 0 % do 1 % se poměrné prodloužení nezměnilo, tudíž tak malé množství OA nemá významný vliv na PLA. Také lze z výsledků říct, že přídavek OA ve většině případů zvýšil Youngův modul oproti čistým PLA, a díky tomu může být materiál méně křehký.

Zkoušky rázové houževnatosti Charpy ukázaly, že směsi PLA/OA při 0 % až 0,5% zastoupení OA ve směsi zvyšují rázovou houževnatost Charpy a tím snižují křehkost materiálu. Připravené směsi vykazovaly rázovou houževnatost od 10 do 15 kJ/m<sup>2</sup>. Velmi důležitý je fakt, že přídavek OA výrazně nezhoršil rázovou houževnatost, spíše naopak.

Z výsledků DSC měření se ukázalo, že OA zvyšuje teplotu krystalizace. Se zvyšujícím se zastoupením OA v PLA do 3 %, se také zvyšuje krystalizační stupeň. Tímto lze potvrdit, že OA funguje jako nukleační činidlo pro PLA, ale nejlépe v případě směsi s PLA L175. Tato skutečnost byla dále potvrzena na základě RTG měření.

Pro stanovení povrchové energie bylo využito nepřímé metody, a to z měření kontaktního úhlu smáčení vody, ethylenglykolu a diiodometanu, pomocí CCD kamery. Výpočet povrchové energie byl dle acido-basické metody. Bylo prokázáno, že přídavek OA téměř nemění povrchovou energii PLA, jediná výjimka nastala u směsích PLA L175 5 OA, kde došlo ke snížení povrchové energie až o 15 %. Analýza FTIR prokázala, že směsi PLA/OA vykazují charakteristické píky PLA a nedochází k mezifázovým interakcím mezi OA a PLA.

Pro bližší studium morfologie byly pořízeny SEM snímky, které ukázaly, že ve směsi PLA L175 5 OA jsou rovnoměrně dispergované částice OA. Ve směsi PLA LX175 OA, kde jsou viditelné shluky OA a její distribuce tedy není zcela homogenní.

Závěrem lze říci, že kyselina orotová, z pohledu mechanických vlastností tyto nezhoršuje, ba naopak vybrané vlastnosti zlepšuje. Navíc bylo prokázáno, že funguje jako nukleační činidlo. Z výsledků všech měření, bych vybrala k dalšímu studiu 0,1% až 1% zastoupení OA



v PLA, protože tyto směsi prokázali zvýšenou krystalizaci a hlavně nezhoršily měřené vlastnosti PLA. Jelikož má PLA zatím největší budoucnost v obalovém průmyslu, bylo by vhodné v navazujícím výzkumu provést studii bariérových vlastností.

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] Borrion, Aiduan Black, Mairi J. Mwabonje, Onesmus. (2021). Life Cycle Assessment - A Metric for the Circular Economy - 7.1.1 Sustainable Polymers from Renewable Resources. (pp. 153-157). Royal Society of Chemistry (RSC). Retrieved from <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt012VMRN2/life-cycle-assessment/sustainable-polymers>
- [2] GEYER, Roland, Jenna R. JAMBECK a Kara Lavender LAW, 2017. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances*. 3(7). ISSN 2375-2548. Dostupné z: doi:10.1126/sciadv.1700782
- [3] UDAYAKUMAR, Gowthama Prabu et al., 2021. Ecofriendly biopolymers and composites: Preparation and their applications in water-treatment. *Biotechnology Advances* [online]. 52 [cit. 2022-05-08]. ISSN 07349750. Dostupné z: doi:10.1016/j.biotechadv.2021.107815
- [4] SALAČ, Jan et al., 2019. Photodegradation and Biodegradation of Poly(Lactic) Acid Containing Orotic Acid as a Nucleation Agent. *Materials*. 12(3). ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma12030481
- [5] JOHN, Maya Jacob a Thomas SABU, 2012. Natural Polymers: An overview. *Natural Polymers*. 1. Cambridge: Royal Society of Chemistry, The, s. 1-7. ISBN 978-1-84973-402-8.
- [6] NIAOUNAKIS, Michael, 2013. Definitions and Assessment of (Bio)degradation. *Biopolymers Reuse, Recycling, and Disposal* [online]. Elsevier, 77-94 [cit. 2022-05-08]. ISBN 9781455731459. Dostupné z: doi:10.1016/B978-1-4557-3145-9.00002-6
- [7] NIAOUNAKIS, Michael, 2015. Definitions of Terms and Types of Biopolymers. *Biopolymers: Applications and Trends* [online]. Elsevier, 1-90 [cit. 2022-05-08]. ISBN 9780323353991. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-323-35399-1.00001-6
- [8] SIN, Lee Tin, Abdul Razak RAHMAT a Wan Aizan Wan Abdul RAHMAN, 2013. Overview of Poly(lactic Acid). *Polylactic Acid* [online]. Elsevier, 1-70 [cit. 2022-05-08]. ISBN 9781437744590. Dostupné z: doi:10.1016/B978-1-4377-4459-0.00001-9

- [9] JIANG, Long et al., 2016. Crystallization modification of poly(lactide) by using nucleating agents and stereocomplexation. *E-Polymers* [online]. 16(1), 1-13 [cit. 2022-05-08]. ISSN 1618-7229. Dostupné z: doi:10.1515/epoly-2015-0179
- [10] MELCHOR-MARTÍNEZ, Elda M. et al., 2022. Towards a Circular Economy of Plastics: An Evaluation of the Systematic Transition to a New Generation of Bioplastics. *Polymers* [online]. 14(6), 1-32 [cit. 2022-05-08]. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym14061203
- [11] HAMAD, Kotiba et al., 2018. Polylactic acid blends: The future of green, light and tough. *Progress in Polymer Science* [online]. 85, 83-127 [cit. 2022-05-08]. ISSN 00796700. Dostupné z: doi:10.1016/j.progpolymsci.2018.07.001
- [12] BROŽEK, Jiří et al., 2015. KYSELINA POLYMLÉČNÁ – MATERIÁL PRO BIODEGRADOVATELNÉ ODĚVNÍ A TECHNICKÉ TEXTILIE. *Chemické Listy*. 109, 291-297.
- [13] SIN, Lee Tin, Abdul Razak RAHMAT a Wan Aizan Wan Abdul RAHMAN, 2013. Synthesis and Production of Poly(lactic Acid). *Polylactic Acid* [online]. Elsevier, 71-107 [cit. 2022-05-08]. ISBN 9781437744590. Dostupné z: doi:10.1016/B978-1-4377-4459-0.00002-0
- [14] XIAO, Lin et al., 2012. Poly(Lactic Acid)-Based Biomaterials: Synthesis, Modification and Applications. *Biomedical Science, Engineering and Technology* [online]. InTech [cit. 2022-05-08]. ISBN 978-953-307-471-9. Dostupné z: doi:10.5772/23927
- [15] AURAS, Rafael, Bruce HARTE a Susan SELKE, 2004. An Overview of Polylactides as Packaging Materials. *Macromolecular Bioscience* [online]. 4(9), 835-864 [cit. 2022-05-08]. ISSN 1616-5187. Dostupné z: doi:10.1002/mabi.200400043
- [16] TÁBI, Tamás, Tatyana AGEYEVA a József Gábor KOVÁCS, 2021. Improving the ductility and heat deflection temperature of injection molded Poly(lactic acid) products: A comprehensive review. *Polymer Testing* [online]. 101 [cit. 2022-05-08]. ISSN 01429418. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymertesting.2021.107282
- [17] SIN, Lee Tin a Bee Soo TUEEN, 2019. Synthesis and Production of Poly(Lactic Acid). *Polylactic Acid* [online]. Elsevier, 53-95 [cit. 2022-05-08]. ISBN 9780128144725. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-814472-5.00002-9

- [18] Bioplastic for Sustainable Food Packaging, 2021. HARNKARNSUJARIT, Nathdanai et al. Sustainable Food Processing and Engineering Challenges [online]. Thailand: Academic Press, s. 203-277 [cit. 2022-05-08]. ISBN 9780128227145. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128227145000073>
- [19] PAN, Pengju et al., 2007. Polymorphous Crystallization and Multiple Melting Behavior of Poly( l -lactide): Molecular Weight Dependence. *Macromolecules* [online]. 40(19), 6898-6905 [cit. 2022-05-11]. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/ma071258d
- [20] FARAH, Shady, Daniel G. ANDERSON a Robert LANGER, 2016. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review. *Advanced Drug Delivery Reviews* [online]. 107, 367-392 [cit. 2022-05-08]. ISSN 0169409X. Dostupné z: doi:10.1016/j.addr.2016.06.012
- [21] SALAČ, Jan et al. Změna vlastností biodegradabilního polymeru kyseliny polymléčné po přidavku kyseliny orotové. 1-6.
- [22] SU, Xiaolong, Lihua FENG a Demei YU, 2020. Formation of Stereocomplex Crystal and Its Effect on the Morphology and Property of PDLA/PLLA Blends. *Polymers* [online]. 12(11) [cit. 2022-05-08]. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym12112515
- [23] NIAOUNAKIS, Michael, 2015. Properties. *Biopolymers: Applications and Trends* [online]. Elsevier, 91-138 [cit. 2022-05-08]. ISBN 9780323353991. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-323-35399-1.00002-8
- [24] PLACKETT, David, 2011. *Biopolymers – New Materials for Sustainable Films and Coatings*. 1. Denmark: John Wiley. ISBN 978-0-470-68341-5.
- [25] WYPYCH, George. *Handbook of Polymers*. 1. 38 Earswick Drive, Toronto, Ontario M1E 1C6, Canada: ChemTec Publishing, 2012. ISBN 9781895198478.
- [26] ARRIETA, Marina Patricia et al., 2017. An overview of nanoparticles role in the improvement of barrier properties of bioplastics for food packaging applications. *Food Packaging* [online]. Elsevier, 391-424 [cit. 2022-05-08]. ISBN 9780128043028. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-804302-8.00012-1

- [27] DRIESKENS, Marjoleine et al., 2009. Structure versus properties relationship of poly(lactic acid). I. Effect of crystallinity on barrier properties. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* [online]. 47(22), 2247-2258 [cit. 2022-05-08]. ISSN 08876266. Dostupné z: doi:10.1002/polb.21822
- [28] ROSS, Gareth, Sukunya ROSS a Brian J. TIGHE, 2017. *Bioplastics*. *Brydson's Plastics Materials* [online]. Elsevier, 631-652 [cit. 2022-05-08]. ISBN 9780323358248. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-323-35824-8.00023-2
- [29] MASTRO, Paul F., [2016]. *Plastics product design*. Hoboken: Wiley. ISBN 978-1-118-84271-3.
- [30] *Poly(lactic acid): synthesis and biomedical applications*, 2019. *Journal of Applied Microbiology* [online]. 127, 1612-1626 [cit. 2022-05-08]. Dostupné z: doi:10.1111/jam.14290
- [31] MENGHUI ZHAO, Ge Li et al., 2020. Synthesis and Biological Application of Poly(lactic Acid). *Molecules* [online]. 25(5023), 1-18 [cit. 2022-05-08]. Dostupné z: doi:Synthesis and Biological Application of Poly(lactic Acid)
- [32] SIN, Lee Tin a Bee Soo TUEEN, 2019. Utilizations of Poly(Lactic Acid). *Poly(lactic Acid)* [online]. Elsevier, 347-363 [cit. 2022-05-08]. ISBN 9780128144725. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-814472-5.00011-X
- [33] SIN, Lee Tin, Abdul Razak RAHMAT a Wan Aizan Wan Abdul RAHMAN, 2013. Applications of Poly(lactic Acid). *Poly(lactic Acid)* [online]. Elsevier, 301-327 [cit. 2022-05-08]. ISBN 9781437744590. Dostupné z: doi:10.1016/B978-1-4377-4459-0.00008-1
- [34] BALLA, Evangelia et al., 2021. Poly(lactic Acid): A Versatile Biobased Polymer for the Future with Multifunctional Properties—From Monomer Synthesis, Polymerization Techniques and Molecular Weight Increase to PLA Applications. *Polymers* [online]. 13(11) [cit. 2022-05-08]. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym13111822
- [35] AL-ITRY, Racha, Khalid LAMNAWAR a Abderrahim MAAZOUZ, 2014. Reactive extrusion of PLA, PBAT with a multi-functional epoxide: Physico-chemical and rheological properties. *European Polymer Journal* [online]. 58, 90-102 [cit. 2022-05-08]. ISSN 00143057. Dostupné z: doi:10.1016/j.eurpolymj.2014.06.013

- [36] CHENG, Yanling et al., 2009. Polylactic acid (PLA) synthesis and modifications: a review. *Frontiers of Chemistry in China* [online]. 4(3), 259-264 [cit. 2022-05-08]. ISSN 1673-3495. Dostupné z: doi:10.1007/s11458-009-0092-x
- [37] BĚHÁLEK, Luboš, 2016. Polymery [online]. In: . Svitavy: Code Creator [cit. 2022-05-12]. ISBN 978-80-88058-68-7. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/05.html>
- [38] Rosenfeldt, F.L. Editorial: Metabolic Supplementation with Orotic Acid and Magnesium Orotate. *Cardiovasc Drugs Ther* 12, 147–152 (1998). <https://doi.org/10.1023/A:1007732131887>
- [39] KOWALEWSKA, Anna a Maria NOWACKA, 2020. Supramolecular Interactions in Hybrid Polylactide Blends—The Structures, Mechanisms and Properties. *Molecules* [online]. 25(15) [cit. 2022-05-08]. ISSN 1420-3049. Dostupné z: doi:10.3390/molecules25153351
- [40] EMPIE, Mark W. a Nicholas MELACHOURIS, 1978. Determination of Orotic Acid in Whey and Modified Whey Products. *Journal of Dairy Science*. 61(6), 683-687.
- [41] The Effect of Long Term Thermal Exposure on Plastics and Elastomers [online]. [cit. 2022-05-08]. Dostupné z: doi:10.1016/C2020-0-02194-8
- [42] FENG, Yongqi et al., 2018. The crystallization behavior of poly(lactic acid) with different types of nucleating agents. *International Journal of Biological Macromolecules* [online]. 106, 955-962 [cit. 2022-05-08]. ISSN 01418130. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijbiomac.2017.08.095
- [43] QIU, Zhaobin a Zhisheng LI, 2011. Effect of Orotic Acid on the Crystallization Kinetics and Morphology of Biodegradable Poly( l -lactide) as an Efficient Nucleating Agent [online]. 50(21), 12299-12303 [cit. 2022-05-08]. ISSN 0888-5885. Dostupné z: doi:10.1021/ie2019596
- [44] SONG, Ping et al., 2017. Insight into the role of bound water of a nucleating agent in polymer nucleation: a comparative study of anhydrous and monohydrated orotic acid on crystallization of poly( l -lactic acid). *RSC Advances* [online]. 7(44), 27150-27161 [cit. 2022-05-08]. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/C7RA02617J
- [45] AVÉROUS, Luc a Eric POLLET, 2012. Biodegradable Polymers. *Environmental Silicate Nano-Biocomposites* [online]. London: Springer London, 13-39 [cit. 2022-

- 05-08]. Green Energy and Technology. ISBN 978-1-4471-4101-3. Dostupné z: doi:10.1007/978-1-4471-4108-2\_2
- [46] VROMAN, Isabelle a Lan TIGHZERT, 2009. Biodegradable Polymers. Materials [online]. 2(2), 307-344 [cit. 2022-05-08]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma2020307
- [47] JOHNSON, R. M., L. Y. MWAIKAMBO a N. TUCKER, 2003. Biopolymers. 14. Shrewsbury: Smithers Rapra Technology. ISBN 1-85957-379-7.
- [48] Luminy® LX175, 2019. Totalenergies-corbion.com [online]. Netherlands [cit. 2022-05-10]. Dostupné z: <https://www.totalenergies-corbion.com/media/w5epruuy/pds-luminy-lx175-190507.pdf>
- [49] Luminy® L175 RMB20, 2021. Totalenergies-corbion.com [online]. Netherlands [cit. 2022-05-10]. Dostupné z: <https://www.totalenergies-corbion.com/media/w5cgez0x/pds-luminy-l175-rmb20.pdf>
- [50] Ingeo™ Biopolymer 2003D, 2020. Natureworksllc.com [online]. Minnetonka [cit. 2022-05-10]. Dostupné z: [https://www.natureworksllc.com/~media/Technical\\_Resources/Technical\\_Data\\_Sheets/TechnicalDataSheet\\_2003D\\_FFP-FSW\\_pdf.pdf](https://www.natureworksllc.com/~media/Technical_Resources/Technical_Data_Sheets/TechnicalDataSheet_2003D_FFP-FSW_pdf.pdf)
- [51] BĚHÁLEK, Luboš, 2016. Polymery [online]. In: Svitavy: Code Creator [cit. 2022-05-12]. ISBN 978-80-88058-68-7. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/11.html>
- [52] GILL, Pooria, Bijan RANJBAR a Tahareh MOGHADAM, 2010. Differential Scanning Calorimetry Techniques: Applications in Biology and Nanoscience. Journal of Biomolecular Techniques. 21, 167-193.
- [53] BACSIK, Zoltán, János MINK a Gábor KERESZTURY, 2004. FTIR Spectroscopy of the Atmosphere. I. Principles and Methods. Applied Spectroscopy Reviews [online]. 39(3), 295-363 [cit. 2022-05-08]. ISSN 0570-4928. Dostupné z: doi:10.1081/ASR-200030192
- [54] Lamba D. (2016) Wide-Angle X-Ray Scattering (WAXS). In: Drioli E., Giorno L. (eds) Encyclopedia of Membranes. Springer, Berlin, Heidelberg. [https://doi.org/10.1007/978-3-662-44324-8\\_1101](https://doi.org/10.1007/978-3-662-44324-8_1101)
- [55] Rosen, Meyer R.. (2015). Harry's Cosmeticology, Volume 3 (9th Edition) - 11.2.1 Skin Surface Imaging and Analysis. Chemical Publishing Company. Retrieved from

<https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt010X56S7/harrys-cosmeticology/skin-surface-imaging>

- [56] Xiao, H.W.; Li, P.; Ren, X.; Jiang, T.; Yeh, J.T. Isothermal crystallization kinetics and crystal structure of poly(lactic acid): Effect of triphenyl phosphate and talc. *J. Appl. Polym. Sci.* 2010, 118, 3558–3569.
- [57] MOFOKENG, J. P. et al., 2012. Comparison of injection moulded, natural fibre-reinforced composites with PP and PLA as matrices. *Journal of Thermoplastic Composite Materials* [online]. 25(8), 927-948 [cit. 2022-05-13]. ISSN 0892-7057. Dostupné z: doi:10.1177/0892705711423291
- [58] DATTA, Timir, 2015. Laue: right or wrong?. *Physica Scripta* [online]. 90(3) [cit. 2022-05-13]. ISSN 0031-8949. Dostupné z: doi:10.1088/0031-8949/90/3/038002



**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

PLA	Kyselina polymléčná
OA	Kyselina orotová
LDPE	nízko-hustotní polyethylen
HDPE	vysoko-hustotní polyethylen
PP	polypropylen
PCL	polykaprolakton
PBS	polybutylensukcinát
CA	acetát celulózy
CN	nitrát celulózy
PGA	kyselina polyglykolová
PVOH	polyvinylalkohol
PA 11	polyamid 11
PA 12	polyamid 12
PET	polyethylentereftalát
PBT	polybutylentereftalát
PVC	polyvinylchlorid
SBR	butadien-styrenový kaučuk
PU	polyuretan
PS	polystyren
PBAT	poly(1,4-butylenadipát-co-1,4-butylenereftalát);
LA	kyselina mléčná
PDLA	kyselina poly-D-mléčná
PLLA	kyselina poly-L-mléčná
PDLLA	kyselina poly-D,L-mléčná
MW	molekulová hmotnost

---

SC-PLA	stereokomplex kyseliny polymléčné
T <sub>m</sub>	teplota tání
T <sub>g</sub>	teplota skelného přechodu
T <sub>cc</sub>	teplota studené krystalizace
T <sub>c</sub>	teplota krystalizace
PEG	polyethylenglykol
ATC	acetyltriethylcitrát
WVTR	Paropropustnost
WVP	Permeabilita vodní páry
OTR	Plynopropustnost pro kyslík
OPC	koeficient permeability kyslíku
UV	ultrafialové
NA	nukleační činidlo
DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie
H <sub>c</sub>	krystalizační entalpie
WAXD	Širokouhlá rentgenová difrakce
CO <sub>2</sub>	oxid uhličitý
FTIR	Infračervené záření s Fourierovou transformací
XRD	Rentgenová difrakce
IR	infračervené
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie

## SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Fáze produkce biodegradovatelných polymerů. PLA – kyselina polymléčná; PBAT – poly(1,4-butylenadipát-co-1,4-butylentereftalát); Bio-PET – bio-polyethylentereftalát; PHA – polyhydroxyalkonát; Bio-PE – bio-polyetylen; Bio-PBS – bio-polybutylensukcinát [10].....	12
Obr. 2: Stereoizomery kyseliny mléčné a laktidů [9]. .....	13
Obr. 3: Schéma přímé polykondenzace [14] .....	14
Obr. 4: Schéma polymerizace otevírání kruhu [14].....	15
Obr. 5: Polarizační světelná mikroskopie (a) čisté PLLA a (b-f) PDLA/PLLA směsi [22]	18
Obr. 6: Kontaktní úhel vody (a) hydrofobního povrchu ( $\theta^\circ > 65^\circ$ ) a (b) hydrofilního povrchu ( $\theta^\circ < 65^\circ$ ) [26].....	21
Obr. 7: Aplikace PLA v koncových průmyslových odvětvích [34]. .....	24
Obr. 8: Chemická struktura kyseliny orotové [39]. .....	27
Obr. 9: Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) křivky chlazení čistého PLLA a OA-0.3 při rychlosti chlazení 10 °C/min [43]. .....	28
Obr. 10 : Vzory širokoúhlé rentgenové difrakce (WAXD) čistého PLLA a OA-0.3 při krystalizaci 130 °C [43]. .....	29
Obr. 11: Polarizační světelná mikroskopie taveniny PLLA s obsahem 1 hm. % (a) OA-a a (b) OA-m [44].....	29
Obr. 12: Hydrolyza PLA [6]. .....	34
Obr. 13: Kompaundační linka Two Screw Labtech Engineering company LDT.....	38
Obr. 14: Ruční lis s topnými deskami.....	40
Obr. 15: Hydraulický lis na chlazení a dolisování.....	40
Obr. 16: Vyražení zkušebních tělísek na hydraulickém vysekávacím stroji ZPS 06102 P1 s příslušným nožem. ....	41
Obr. 17: Tahová zkouška na přístroji Galdabini Quasar 25. ....	41
Obr. 18: Charpyho kladivo. ....	43
Obr. 19: Zkušební tělesa PLA L175 10 OA na stanovení rázové houževnatosti Charpy....	43
Obr. 20: Zachycení kapky CCD kamerou. ....	45
Obr. 21: Tahové křivky PLA L175 3 OA, závislost napětí v tahu na prodloužení. ....	47
Obr. 22: Naměřená a vyhodnocená data pevnosti v tahu série PLA LX175, PLA L175 a PLA 2003D s OA.....	48
Obr. 23: Naměřená a vyhodnocená data poměrné prodloužení při přetržení u série vzorků PLA LX175, PLA L175 a PLA 2003D s OA. ....	49
Obr. 24: Naměřená a vyhodnocená data modulu pružnosti v tahu (Youngův modul) vzorků PLA LX175, PLA L175 a PLA 2003D s OA. ....	49
Obr. 25: Naměřená data pevnosti v tahu PLA 2003D, PLA L175 a PLA LX175 s 5 % OA v závislosti na počtu cyklů míchání. ....	50

Obr. 26: Naměřená data prodloužení PLA 2003D, PLA L175 a PLA LX175 s 5 %OA v závislosti na počtu cyklu míchání. ....	51
Obr. 27: Naměřená data modulu pružnosti v tahu pro série PLA 2003D, PLA175 a PLA LX175 s 5 % OA v závislosti na počtu cyklu míchání. ....	51
Obr. 28: Naměřená a vyhodnocená data rázové houževnatosti Charpy vzorků PLA s OA.	53
Obr. 29: DSC křivky 2. ohřevu vzorků PLA LX175 s OA. ....	56
Obr. 30: DSC křivka 2. ohřevu vzorků PLA LX175 s OA, znázornění $T_g$ a $T_{cc}$ . ....	56
Obr. 31: DSC křivky $T_m$ čistého PLA LX175 a s přidavkem OA od 0,1 do 3 % OA u 2. ohřevu. ....	57
Obr. 32: DSC křivky $T_m$ čistého PLA LX175 a s přidavkem OA od 3 do 20 % u 2. ohřevu. ....	58
Obr. 33: DSC křivky chlazení vzorků PLA LX175 s OA. ....	58
Obr. 34: DSC křivky $T_c$ vzorků PLA LX175 s OA při chlazení. ....	59
Obr. 35: DSC křivky 2. ohřevu vzorků PLA L175 s OA. ....	59
Obr. 36: DSC křivky 2. ohřevu a $T_c$ vzorků PLA L175 s OA. ....	60
Obr. 37: DSC křivky 2. ohřevu a $T_m$ vzorků PLA L175 s OA. ....	61
Obr. 38: DSC křivky chlazení vzorků PLA L175 s OA. ....	61
Obr. 39: DSC křivky chlazení a $T_c$ vzorků PLA L175 s OA. ....	62
Obr. 40: DSC křivky 2. ohřevu vzorků PLA 2003D, L175 a LX175 s 5 OA a počtem cyklů míchání 2 a 3. ....	63
Obr. 41: DSC křivky cyklu chlazení vzorků PLA 2003D, L175 a LX175 s 5 OA a počtem cyklů míchání 2 a 3. ....	64
Obr. 42: FTIR spektrum kyseliny orotové a čistých PLA. ....	65
Obr. 43: FTIR spektrum vybraných vzorků PLA L175 s OA. ....	66
Obr. 44: FTIR spektrum vybraných vzorků PLA LX175 s OA. ....	67
Obr. 45: FTIR spektrum vybraných vzorků PLA s více cykly míchání. ....	68
Obr. 46: WAXD rentgenogram pro OA, PLA L175 a PLA LX175 od $10-80^\circ 2\theta$ . ....	70
Obr. 47: WAXD rentgenogram pro PLA L175 s přidavky OA od $5-40^\circ 2\theta$ . ....	71
Obr. 48: WAXD rentgenogram pro PLA L175 s přidavky OA od $15-20^\circ 2\theta$ a znázornění píků na $16,5^\circ$ a $18,75^\circ$ . ....	71
Obr. 49: WAXD rentgenogram pro PLA L175 s přidavky OA a čistou OA, zobrazení od $28-30^\circ 2\theta$ a znázornění píků na $28,85^\circ$ . ....	72
Obr. 50: WAXD rentgenogram pro PLA LX175 s přidavky OA, zobrazení od $5-40^\circ 2\theta$ a znázornění píků na $28,8^\circ$ . ....	72
Obr. 51: WAXD rentgenogram pro PLA LX175 s přidavky OA, zobrazení od $27-30^\circ 2\theta$ a bližší znázornění píků na $28,8^\circ$ . ....	73
Obr. 52: Stanovená krystalinita u vzorků PLA L175 s OA. ....	73
Obr. 53: Stanovená krystalinita u vzorků PLA LX175 s OA. ....	74

---

Obr. 54: Stanovená krystalinita u vzorků PLA 2003D s OA.....	74
Obr. 55: Kontaktní úhly vody pro PLA LX175 0,1 OA <b>a</b> – 71,4°, <b>b</b> – 68,0°, <b>c</b> – 71,8° . ....	76
Obr. 56: Naměřená a vyhodnocená data volné povrchové energie směsí PLA/OA.....	76
Obr. 57: SEM PLA L175, zvětšení 3000x.....	77
Obr. 58: SEM PLA LX175 5 OA, zvětšení 3000x .....	78
Obr. 59: SEM PLA L175 5 OA, zvětšení 3000x .....	78
Obr. 60: SEM PLA 2003D 5 OA, zvětšení 3000x.....	79

**SEZNAM TABULEK**

Tab. 1: Přehled biodegradabilních vs nebiodegradabilních polymerů [7].....	11
Tab. 2: Fyzikální a mechanické vlastnosti vybraných polymerů [25].....	18
Tab. 3: Permeability běžně užívaných obalových materiálů [27]. ....	22
Tab. 4: Vybrané vlastnosti použitého PLA LX175 pocházející od výrobce [48]: .....	36
Tab. 5: Vybrané vlastnosti použitého PLA L175 pocházející od výrobce [49]: .....	37
Tab. 6: Vybrané vlastnosti použitého PLA 2003D pocházející od výrobce [50]:.....	37
Tab. 7: Složení jednotlivých vzorků PLA: .....	39
Tab. 8: Naměřená data tahové zkoušky ( $\sigma$ - pevnosti v tahu, $\epsilon$ - prodloužení a E - Youngova modulu) u PLA vzorků. ....	46
Tab. 9: Naměřená a vyhodnocená data stanovení rázové houževnatosti Charpy u vzorků PLA s OA. ....	52
Tab. 10: Naměřené a vyhodnocené teploty skleného přechodu ( $T_g$ ), teploty studené krystalizace ( $T_c$ ) a teploty tání ( $T_m$ ) pro vzorky PLA s OA při 2. ohřevu. ....	54
Tab. 11: Naměřené a vyhodnocené teploty krystalizace $T_c$ a skelného přechodu $T_g$ pro vzorky PLA s OA při chlazení.....	55
Tab. 12: Vypočtené krystalinity vzorků PLA a OA pomocí analýzy WAXD: .....	69
Tab. 13: Naměřená data kontaktních úhlů kapalin (voda, ethylenglykol, dijodometan, průměr ze 3 měření) se vzorkem a stanovená hodnota volné povrchové energie. ....	75