

Biodegradovatelné nanokompozitní materiály

Bc. Jiří Šmotek

Diplomová práce
2013



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2012/2013

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Jiří Šmotek**

Osobní číslo: **T11022**

Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**

Studijní obor: **Inženýrství polymerů**

Forma studia: **kombinovaná**

Téma práce: **Biodegradovatelné nanokompozitní materiály**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární rešerši.
2. Připravte fólie z granulátu na bázi PLA.
3. Vyhodnoťte bariérové a mechanické vlastnosti u připravených PLA nanokompozitních materiálů.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

- 1.Rafael Auras, Loong-Tak Lim, Susan E. M. Selke, Hideto Tsuji. Poly(Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications. Hoboken, New Jersey, USA: 2010, John Wiley & Sons, Print ISBN: 9780470293669, Online ISBN: 9780470649848, DOI: 10.1002/9780470649848.
- 2.Kroisová Dora. Biodegradovatelné polymery - úvod do problematiky. Vyd. 1. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2009, 78 s. ISBN 978-80-7372-468-9.
- 3.Mittal, Vikas. Optimization of polymer nanocomposite properties. Weinheim, Germany: c2010, Wiley-VCH, 418 s. Print ISBN: 9783527325214, Online ISBN: 9783527629275, DOI: 10.1002/9783527629275.

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


Datum zadání diplomové práce: **11. února 2013**

Termín odevzdání diplomové práce: **17. května 2013**

Ve Zlíně dne 11. února 2013


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
ředitel ústavu

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou 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 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou 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);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské 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.

Ve Zlíně15.5.2013.....

..........

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydávající zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ 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, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

³⁾ 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, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpirá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělků jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlídí k výši výdělků dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá hodnocením mechanických a bariérových vlastností biodegradovatelných nanokompozitů na bázi kyseliny polylactické (PLA). Polymerní matrice byla tvořena polylaktidem 2003D (NatureWorks), v níž byla použita plniva Nanofil[®] 116 a SE 3010, Garamite[®]1958, řada plniv Cloisite[®] 10A, 20A, 30B a přírodní Cloisite[®] Na⁺. Pozorován byl rovněž vliv zpracovatelských aditiv BioAdimide[™]100 a BioAdimide[™]500. Fólie byly vytlačeny z předmíchaných granulátů PLA na stroji Brabender Plasti-Corder s plochou hlavou. Příprava granulátů proběhla v rámci programu AKTION na partnerské instituci Montanuniversität Leoben v Rakousku na dvojšnekovém extrudéru ZSK-25. U připravených kompozitů byly provedeny tahové zkoušky, dynamická mechanická analýza, proběhlo hodnocení permeability plynů a par, nasákavosti, a dále byla posuzována morfologie materiálů pomocí rentgenových paprsků a transmisní elektronové mikroskopie.

Klíčová slova: kyselina polylactická, nanokompozity, mechanické vlastnosti, permeabilita

ABSTRACT

This Master's thesis deals with the evaluation of mechanical and barrier properties of biodegradable nanocomposites based on polylactic acid (PLA). Nanofil[®] 116 and SE 3010, Garamite[®]1958, series Cloisite[®] 10A, 20A, 30B and natural Cloisite[®] Na⁺ fillers were used in the polymer matrix, which comprised polylactide 2003D (NatureWorks). The effect of additives BioAdimide[™]100 and BioAdimide[™]500 was also observed. Testing sheets were prepared from PLA preprepared granulates by Brabender Plasti-Corder equipped by flat die. Granulates were produced in accordance with project AKTION in partner institution Montanuniversität Leoben in Austria by twin screw extruder ZSK-25. The prepared composites were subjected to tensile tests, dynamic mechanical analysis, and were evaluated for water absorption and permeability of gases and water vapours. Further material morphology was assessed using X-ray diffraction as well as transmission electron microscopy.

Keywords: polylactic acid, nanocomposites, barrier properties, permeability

Na tomto místě bych chtěl poděkovat paní Ing. Aleně Kalendové, Ph.D. za odborné vedení a celkovou pomoc při tvorbě práce. Děkuji také všem ostatním, kteří se podíleli na některých měřeních, především p. Jiřině Dohnalové, p. Ing. Miroslavu Pastorkovi, p. doc. Jiřímu Maláčovi. V neposlední řadě děkuji za podporu rodině.

Financováno z prostředků programu AKTION Česká republika - Rakousko, spolupráce ve vědě a vzdělávání v rámci projektu "Vývoj efektivní technologie pro výrobu biodegradovatelných polymerních nanokompozitních filmů s vylepšenými vlastnostmi" č. projektu 63p24 (2012) a č. projektu 66p21 (2013).



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

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 BIOPOLYMERY	12
1.1 BIODEGRADACE	12
1.2 ROZDĚLENÍ BIOPOLYMERŮ	12
1.2.1 Agropolyмеры	13
1.2.2 Biodegradovatelné polymery z mikroorganismů	15
1.2.3 Polymery z bio-monomerů.....	16
1.2.4 Biodegradovatelné polymery z petrochemických produktů	16
1.2.5 Přehled vlastností komerčních biopolyesterů.....	18
2 KYSELINA POLYMLÉČNÁ (POLYLACTIC ACID - PLA)	19
2.1 KYSELINA MLÉČNÁ	19
2.2 SYNTÉZA PLA.....	20
2.3 OBECNÉ VLASTNOSTI PLA	21
2.4 ZPRACOVÁNÍ PLA.....	23
2.5 APLIKACE PLA	26
3 PLA NANOKOMPOZITY	28
3.1 NANOKOMPOZITY	28
3.2 NANOKOMPOZITNÍ PLA FOLIE	30
4 SHRnutí	35
5 STANOVENÍ CÍLŮ DIPLOMOVÉ PRÁCE	37
II PRAKTICKÁ ČÁST	38
6 POUŽITÉ MATERIÁLY	39
6.1 PLA GRANULÁTY	40
6.1.1 Polymerní matrice	40
6.1.2 BioAdimidy	40
6.1.3 Plniva.....	41
6.2 PŘÍPRAVA FOLIÍ.....	42
7 ZKOUŠENÍ PŘIPRAVENÉHO MATERIÁLU	45
7.1 TAHOVÁ ZKOUŠKA	45
7.1.1 Příprava zkušebních tělísek a vlastní měření	45
7.2 PAROPRUPUSTNOST FOLIÍ	50
7.2.1 Příprava zkušebních tělísek a vlastní měření	50
7.3 ZKOUŠKA PLYNOPRUPUSTNOSTI FOLIÍ.....	56
7.3.1 Příprava zkušebních tělísek a vlastní měření	57
7.4 ZKOUŠKA NASÁKAVOSTI FOLIÍ	62
7.4.1 Příprava zkušebních tělísek a vlastní měření	62
7.5 DYNAMICKÁ MECHANICKÁ ANALÝZA (DMA)	65
7.5.1 Příprava zkušebních tělísek a vlastní měření	65

7.6	RENTGENOGRAFIE (RTG)	69
7.6.1	Příprava zkušebních tělísek a vlastní měření	70
7.7	TRANSMISNÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE (TEM)	74
7.7.1	Příprava zkušebních tělísek a vlastní měření	74
8	DISKUZE VÝSLEDKŮ	80
8.1	TAHOVÁ ZKOUŠKA	80
8.2	PAROPRUPUSTNOST	82
8.3	PLYNOPRUPUSTNOST	83
8.4	NASÁKAVOST MATERIÁLŮ	86
8.5	DYNAMICKÁ MECHANICKÁ ANALÝZA	87
8.6	RENTGENOGRAFIE	88
8.7	TRANSMISNÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE	89
	ZÁVĚR	90
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	92
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	97
	SEZNAM OBRÁZKŮ	99
	SEZNAM TABULEK	101
	SEZNAM GRAFŮ	102

ÚVOD

Nebývalý rozmach vývoje a výroby polymerních materiálů v druhé polovině 20. století a pokračující trend způsobil, že dnešní doba bývá často označována jako doba plastová. Plasty se staly z mnoha důvodů oblíbeným průmyslovým artiklem. V jejich prospěch mluví dobré materiálové vlastnosti, poměrně jednoduchá zpracovatelnost, dostupnost. Ovšem posledně jmenovaný aspekt je společně s nevídaným hromadícím se plastovým odpadem a produkcí škodlivých látek při výrobě rostoucím nebezpečím pro životní prostředí. Nejen v důsledku likvidace neobnovitelných surovin se zejména země s vyspělým hospodářstvím snaží hledat nové zdroje, vylepšovat recyklovatelnost a snižovat dobu rozložitelnosti polymerních materiálů. V ohnisku výzkumu mnoha institucí a podniků se ocitají tzv. biorozložitelné polymery, které mohou být syntetizovány z obnovitelných zdrojů (obiloviny, kukuřice apod.) a které lze šetrně rozkládat účinkem biologických faktorů na biomasu, vodu a oxid uhličitý.

Dalším významným trendem nejen v oblasti polymerních materiálů je rozvoj nanotechnologií. Polymerní nanokompozity tak představují materiály plněné částicemi s alespoň jedním rozměrem rovným nebo menším než 100 nm. Nové materiály založené na nanotechnologiích poskytují jak vylepšené mechanické a bariérové vlastnosti, kterými se zabývá i tato práce, tak také pokročilé vlastnosti z hlediska bezpečnosti spotřebitele, ekonomičnosti či ekologičnosti výrobků. [1]

V 50. letech 20. století dosahoval objem produkce polymerních materiálů čísel kolem 5 milionů tun. Dnes je vyprodukováno přibližně 100 milionů tun polymerů, z čehož asi 42 % připadá na obalový průmysl. Samotný obalový průmysl vytváří ve vyspělých zemích až 2 % hrubého domácího produktu. Z tohoto pohledu se jeví studium nových obalových materiálů jako velmi potřebné. [1]

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 BIOPOLYMERY

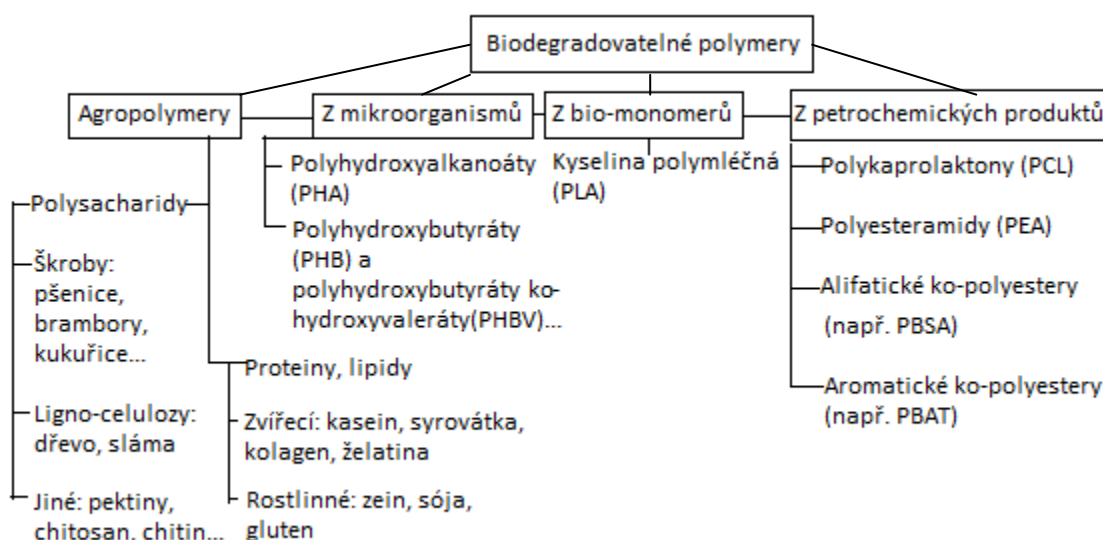
1.1 Biodegradace

Pojem biodegradace může být vysvětlován jako degradace organického materiálu vyvolaná biologickou aktivitou, zejména enzymatickým působením mikroorganismů. Následkem jsou výrazné změny v chemické struktuře materiálu. Koncovými produkty se stávají biomasa, oxid uhličitý a voda (v aerobním prostředí) nebo metan (v anaerobním prostředí). Obecné poznatky naznačují, že biodegradaci urychluje přítomnost polysacharidů. Zpomalení naopak napomáhá růst parametrů jako hydrofobicita, molekulová hmotnost, krystalinita či velikost sférolitů. [2]

Sběrem a kompostováním biodegradabilních plastových odpadů lze generovat velmi užitečný a na uhlík bohatý humózní materiál, který je možné vracet do zemní půdy a vytvářet tak žádoucí koloběh uhlíku. Kompostování tedy má příznivý účinek na udržitelnost zemědělského systému a může nahrazovat chemická hnojiva. [2]

1.2 Rozdělení biopolymerů

Klasifikace biodegradabilních polymerů s ohledem na jejich původ je schematicky znázorněna na Obr. 1.



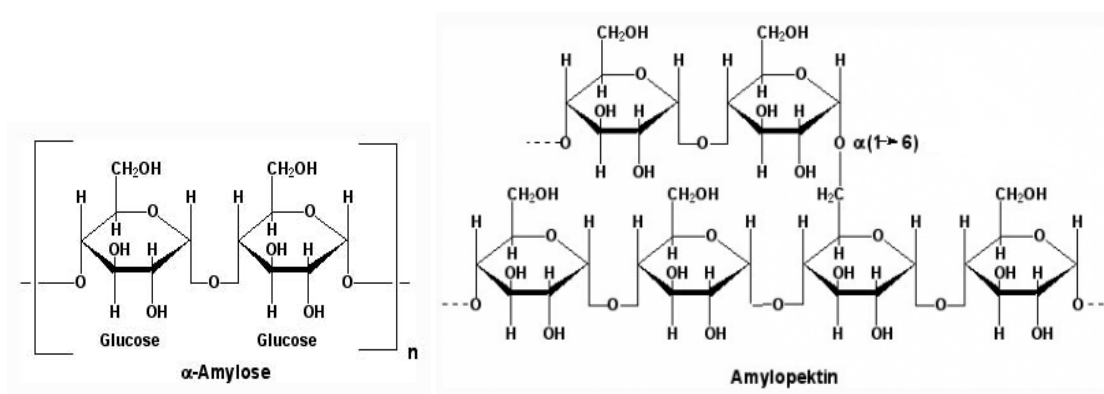
Obrázek 1 Rozdělení biodegradabilních polymerů [2]

Mohli bychom také mluvit o agropolymerech a biodegradabilních polyesterech. [2]

1.2.1 Agropolymery

Polysacharidy

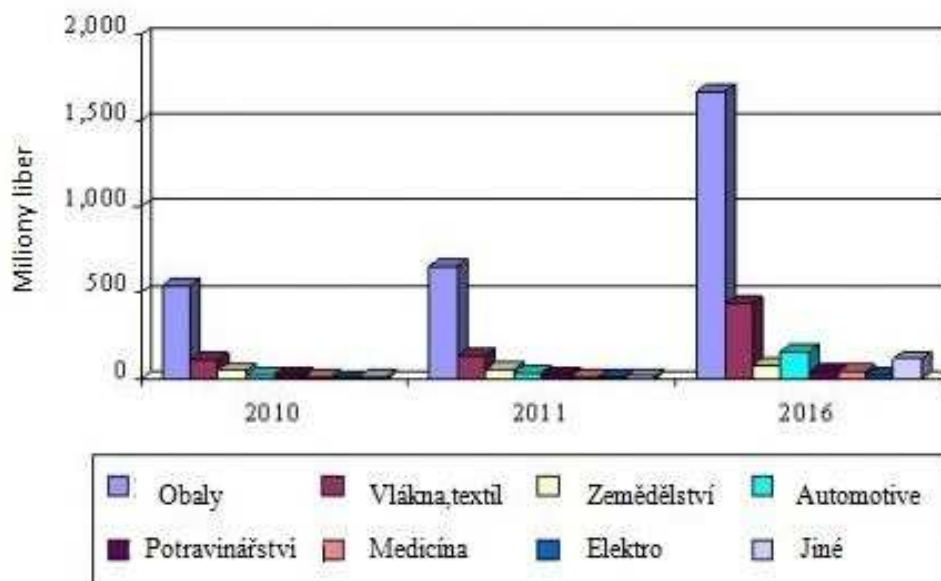
Již před více než třiceti lety vzbudil značný zájem **škrob** jako jeden z nejlevnějších biodegradovatelných materiálů s potenciálem pro obalový průmysl. Tento polysacharid složený z amylozy a amylopektinu (Obr. 2) se získává z kukuřice, pšenice či brambor. Nenašel však příliš velké uplatnění z důvodu vysoké hydrofilicity a malé mechanické pevnosti. Pro obalové aplikace je nutno škrob hydrofobizovat a opatřovat přísadami. V polovině sedmdesátých let dvacátého století se na trhu vyskytovaly PE fólie s vysokým obsahem škrobu označované jako biodegradovatelné, primárně určené na výrobu pytlů, tašek nebo mulčovací fólie. Ovšem v biologickém prostředí (kompost, půda) dochází pouze k rozkladu škrobové složky, přičemž PE fragmenty mohou velmi pomalu degradovat pod vlivem slunečního záření a vzdušného kyslíku. Nebylo tedy na místě mluvit o biodegradaci, ale výstižněji jenom o biodezintegraci. [3]



Obrázek 2 Základní stavební jednotky škrobu amyloza a amylopektin [4]

Pro použití škrobu jako bioplastu je buď nutné přidat plastifikátory (sorbitol, glycerin), kdy vzniká škrobový termoplast, anebo lze aplikovat s rozložitelnými konvenčními polymery (polyestery, polyesteramidy, polyvinylalkoholy). Smíšením hydrofilních a hydrofobních složek tak vznikají vodě odolné degradovatelné fólie. V dnešní době se ze škrobového bioplastu vyrábí balící fólie, pytle, kelímky, příbory atd. Např. holandská firma Rodenburg Biopolymers produkuje biopolymer pod označením Solanyl z bramborového odpadu pocházejícího z krmiva pro hospodářská zvířata.[5] Tento postup je zajímavý z hlediska konkurenčního problému potravin versus bioplast, neboť obliba bioplastů má stoupající ten-

denci. (Obr. 3) Rozšíření bioplastů z rostlin využívaných k obživě člověka totiž může vyvolat dramatický nárůst cen potravin. [5]



Obrázek 3 Globální trh biodegradabilních polymerů v milionech liber (předpoklad pro rok 2016) [6]

Proteiny (Bílkoviny)

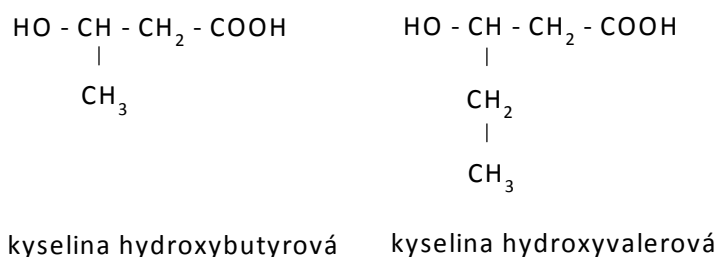
Bílkoviny sestávající z polárních a nepolárních α -aminokyselin poutaných peptidovou vazbou se řadí rovněž mezi biopolymery. Aminokyseliny mají schopnost formovat množství mezimolekulárních vazeb, což vede k rozličným interakcím. Většina proteinů není rozpustná ani tavitelná, obzvláště vláknité proteiny jako vlna nebo kolagen. Při zpracování proteinů na bioplasty se používají běžné technologie vhodné pro termoplasty, kdy dochází k mísení bílkovin se změkčovadly. Biodegradaci proteinů vyvolávají enzymy proteázy. [7]

Společně se syntetickými polymery tvoří směsi zvyšující schopnost výrobku podléhat biologickému rozkladu. Jsou známy například směsi z pšeničného glutenu a alifatických polyesterů, ve kterých technologickou zpracovatelnost glutenu ovlivňují plastifikátory (nízkomolekulární polyoly). [8] Zkoumány byly také fólie ze směsí bílkovinných hydrolyzátů a PVA z pohledu dobré tepelné stability při zpracování na fólie vyfukováním. Mechanické vlastnosti se blížily čistému PVA, přičemž slibné byly výsledky biodegradace v půdě. [8]

1.2.2 Biodegradovatelné polymery z mikroorganismů

Polyhydroxyakanoáty (PHA)

Polyhydroxyakanoáty, PHA, představují obsáhlou skupinu biopolymerů, které mohou být produkovány jako termoplasty. Některé typy se využívají jako elastomery a nahrazují tak kaučuky. Jako monomery slouží především alifatické hydroxykyseliny, typicky kyselina hydroxybutyrová nebo kyselina hydroxyvalerová (viz Obr. 4). [9]



Obrázek 4 Typické monomery PHA [9]

Např. známý poly (3-hydroxybutyrát), PHB, má z hlediska chemické struktury povahu polyesteru, z hlediska vlastností se podobá izotaktickému polypropylenu.

PHA se tvoří hlavně u bakterií (kmen *Alcaligenus*), cyanobakterií a modrozelených řas. Ve většině mikroorganismů se PHA vyskytuje ve formě granulí uložených v cytoplasmě. Odtud jsou získávány různými separačními a izolačními postupy (mechanicky, fyzikálně, chemicky či biochemicky za použití enzymů). Organická biomasa se potom propírá buď v polárním rozpouštědle a vodě, nebo v nepolárním rozpouštědle za vysrážení. Jednotlivé kroky výroby jsou: příprava inokula, kultivace buněk v bioreaktoru, separace buněk (odstranění vody a živin), odstranění buněčných stěn, praní a odstředování PHA granulí, čištění PHA, sušení. [9]

Přehled komerčních PHA a jejich výrobců včetně cen z roku 2010 uvádí Tab. 1.

Tabulka 1 Přehled výrobců PHA [10]

Polymer	Značka	Výrobce	Kapacita[t]	Cena/Kg
PHB	Biogreen®	Mitsubishi Gas Chemical Company Inc. (Jap.)	10000	€2.5–3.0
PHB	Mirel™	Telles (USA)	50000	€1.50
PHB	Biocycle®	PHB Industrial Company (Brazílie)	50	--
PHBV a PHB	Biomer®	Biomer Inc. (Německo)	50	€3.0–5.0
PHBV,PHBV+Ecoflex	Enmat®	Tianan Biologic, Ningbo (Čína)	10000	€3.26
PHBH	Nodax™	P&G (USA)	20-50000	€2.50
PHBH	Nodax™	Lianyi Biotech (Čína)	2000	€3.70

Biopolymery PHA podléhají intenzivnímu výzkumu. Bylo již například dosaženo přenosu genu bakterie do rostlinné buňky cukrové řepy, což vedlo k produkci PHA namísto sacharidů. Nabízí se tedy další varianta - „pěstovat bioplasty přímo na poli“. [9]

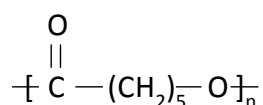
1.2.3 Polymery z bio-monomerů

Patří zde polymery chemicky syntetizované z monomerů pocházejících ze zemědělských plodin (např. PLA, viz níže).

1.2.4 Biodegradovatelné polymery z petrochemických produktů

Polykaprolaktony (PLC)

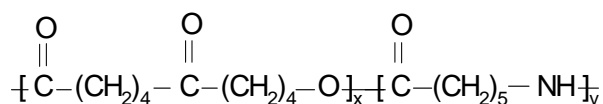
Poly(ϵ -kaprolakton), PLC, nepochází z obnovitelných zdrojů, patří mezi syntetické polyestery. Může být asimilován a mineralizován mikroorganismy (bakterie, plísně, kvasinky, houby). Biologická rozložitelnost a dobré zpracovatelské vlastnosti PLC umožňují jeho uplatnění v aplikacích jako obalové materiály či kapsle s řízeným uvolňováním. PLC je zajímavý také z hlediska biomedicínského díky biokompatibilitě. Omezením čisté formy jsou ovšem dlouhé doby resorpce dočasných implantátů. Výroba probíhá otevřením kruhu ϵ -kaprolaktonu v přítomnosti hliníkových katalyzátorů. [11] Výsledná struktura PLC je na Obr. 5.



Obrázek 5 Chemická struktura poly(ϵ -kaprolaktonu)[2]

Polyamidy a polyesteramidy

Silné interakce řetězců molekul a vysoká krystalinita polyamidů jsou příčinou slabší biodegradace oproti polypeptidům. Enzymy a mikroorganismy mohou degradovat nízkomolekulární oligomery. Biodegradace může být urychlena zavedením postranních skupin (např. benzylové, hydroxylové, metylové). Mnohem lepší náchylnost k degradaci byla zjištěna u alifatických polyesteramidů (Obr. 6), kde rychlost degradace roste s obsahem esteru.[7]

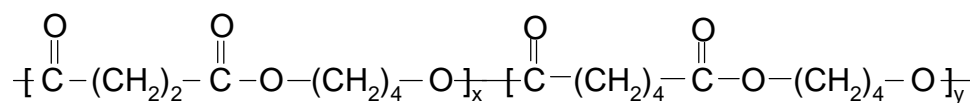


Obrázek 6 Chemická struktura polyesteramidu [2]

Společnost Bayer představila v roce 1995 první komerční polyesteramid pod označením Bak 1095[®] složený z kaprolaktamu, butandiolu a kyseliny adipové. Pro materiál byla charakteristická vysoká houževnatost a tažnost, ale nebyl vhodný ke vstřikování. Teplota krystalizace (T_c) byla 66°C, teplota tání (T_m) 125°C. O dva roky firma uvedla Bak 2195[®] speciálně vyvinutý pro vstřikování, jeho T_c se zvýšila na 130°C a T_m na 175°C. V roce 2001 však byla produkce materiálu kvůli vysokým nákladům ukončena.[7]

Alifatické kopolyestery

Biodegradabilní alifatické kopolyestery jsou založené na ropných surovinách. Jsou získávány kombinací diolů (1,2-etandiol, 1,2-propandiol, 1,4-butandiol) a dikarboxylových kyselin (kyselina adipová, sebaková, sukcinová). Kupříkladu společnost Showa Highpolymer (Japonsko) vyvinula širokou škálu poly(butylene sukcinátů), PBS, polykondenzací 1,4-butandiolu a kyseliny sukcinové. Adicí kyseliny adipové vzniká poly(butylene sukcinát/adipát), PBSA, viz Obr. 7. Tyto kopolyestery nesou komerční název Bionelle[®]. Biodegradabilitu ovlivňuje chemická struktura. Přídavek kyseliny adipové snižuje krystalinitu a napomáhá tak kompostovatelnosti materiálu. [2]



Obrázek 7 Chemická struktura poly(butylene sukcinátu/adipátu)[2]

Aromatické kopolyestery

Oproti alifatickým kopolyesterům, aromatické kopolyestery často obsahují kyselinu tereftalovou. Mezi tyto materiály patří např. Ecoflex[®] (BASF) a Biomax[®] (DuPont). Biomax[®] je po chemické stránce standardní PET s obsahem speciálních monomerů (např. propandiolu), které jsou citlivé na hydrolyzu. Vysoký podíl kyseliny tereftalové v materiálu

ovlivňuje některé vlastnosti jako např. teplotu tání (200°C). Velký obsah kyseliny tereftalové ovšem podle některých studií vede k poklesu rychlosti degradace. [2]

1.2.5 Přehled vlastností komerčních biopolyesterů

Přehled vlastností hlavních komerčních biopolyesterů je uveden v Tabulce 2.

Tabulka 2 Přehled vlastností biopolyesterů[2]

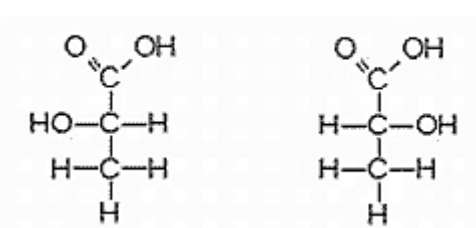
	PLA	PHBV	PCL	PEA	PBSA	PBAT
	Dow-Cargill	Monsanto	Solway	Bayer	Showa	Eastman
Hustota [g/cm ³]	1,25	1,25	1,11	1,07	1,23	1,21
T _m [°C]	152	153	65	112	114	110-115
T _g [°C]	58	5	-61	-29	-45	-30
Krystalinita [%]	0-1	51	67	33	41	20-35
Modul [MPa]	2050	900	190	262	249	52
Tažnost [%]	9	15	>500	420	>500	>500
Napětí při přetržení [MPa]	-	-	14	17	19	9
Biodegradace * [%]	100	100	100	100	90	100
WVTR při 25°C [g/m ² /den]	172	21	177	680	330	550

* - 60 dnů podle ASTM 5336

2 KYSELINA POLYMLÉČNÁ (POLYLACTIC ACID - PLA)

2.1 Kyselina mléčná

PLA je biodegradabilní termoplast odvozený od kyseliny mléčné (2 – hydroxypropanová kyselina), která je nejrozšířenější karboxylovou kyselinou v přírodě. Kyselina mléčná má dva optické izomery – L a D formu (Obr. 8). [12]



Obrázek 8 L – kyselina mléčná (vlevo) a D – kyselina mléčná [13]

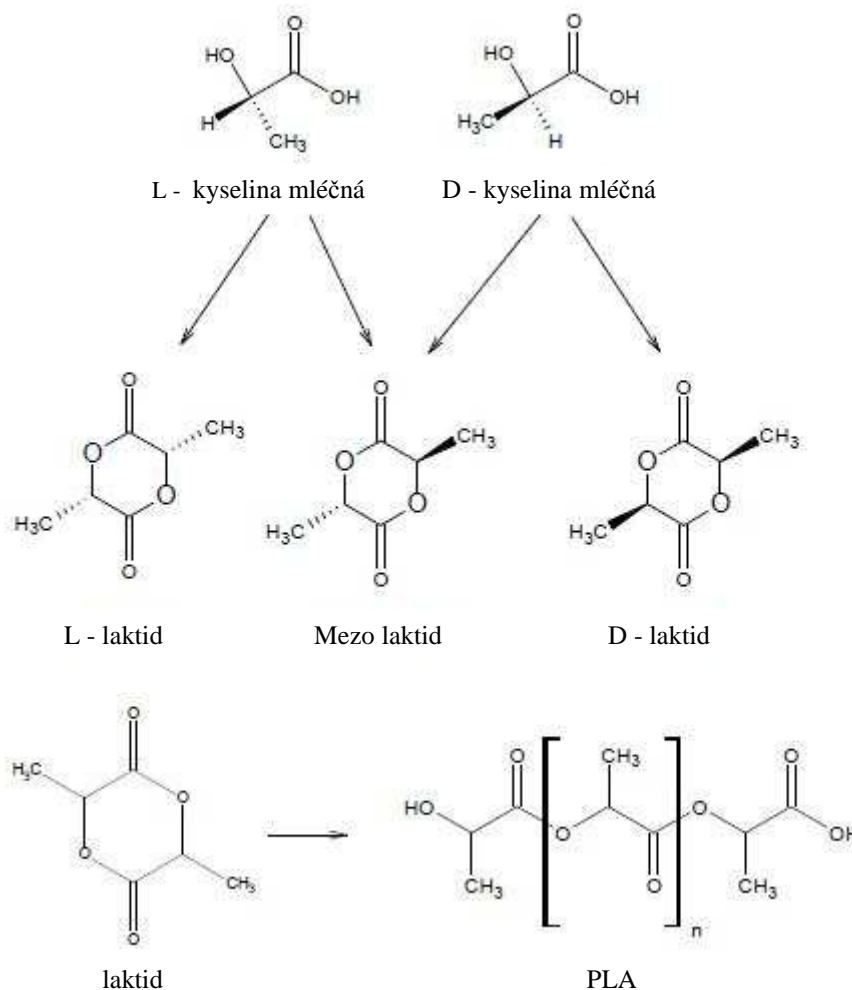
Přirozenou a biologicky důležitou formu představuje izomer L, zatímco D kyselina mléčná může být produkována mikroorganismy či racemizací. Kyselina mléčná se primárně vyskytuje v mléčných produktech jako jogurty nebo kefíry. Komerčně se vyrábí procesem bakteriálního kvašení různých substrátů jako např. kukuřice, brambor, cukrové řepy anebo také zemědělských odpadních materiálů. Promotorem kvašení bývají bakterie *Bacillus acidilacti*, *Lactobacillus delbueckii* nebo *Lactobacillus bulgaricus*. Druh mikroorganismu závisí na příslušném sacharidu (pentoza, dextroza). [12] Typy mléčného kvašení jsou podrobněji rozepsány v Tabulce 3.

Tabulka 3 Typy mléčného kvašení [14]

Typ mléčného kvašení	Produkt	Mikroorganismy
čisté (homofermentativní)	kyselina mléčná	<i>Lactobacillus plantarum</i> , <i>Streptococcus lactis</i>
smíšené (heterofermentativní)	mléčná, kyselina octová, oxid uhličitý, ethanol, popř. i vodík	<i>Lactobacillus brevis</i> , <i>Leuconostoc</i> , <i>Pediococcus</i>
nečisté (vznik zápachu)	kyselina mléčná, čpavek (hnití), kyselina máselná (máselné kvašení), křís	Hnilobné bakterie (příslušníci rodů <i>Escherichia</i> a <i>Enterobacter</i>), bakterie máselného kvašení (obligátně anaerobní <i>Clostridium butyricum</i> , <i>Cl.pasteurianum</i> , <i>Cl. tyrobutyricum</i>), plísně a křísové kvasinky (<i>Candida</i> , <i>Oospora</i> , <i>Torulopsis</i>)

2.2 Syntéza PLA

PLA vzniká polykondenzační reakcí z kyseliny mléčné a má strukturu lineárního polyesteru. Samotná polymerace probíhá otevíráním kruhu cyklického laktidu kyseliny mléčné, tzv. „ring opening polymerization“ (Obr. 9). Jako katalyzátory polymerace se používají alkoxydly hliníku a cínu. [12,15]



Obrázek 9 Syntéza PLA [15]

L a D polylaktidy mají kromě stereochemie totožné vlastnosti. Racemickou směsí je DL polylaktid, který je na rozdíl od předešlých amorfní. Nezareagovaný monomer se musí odstraňovat etanolem, neboť zbytkový monomer působí jako změkčovadlo a snižuje pevnost, tepelnou stabilitu či životnost PLA. Při zpracování bývá reziduální monomer příčinou změn viskozity a reologických vlastností. [12]

Zjednodušeně lze polymeraci popsat například postupem výroby produktu Ingeo (NatureWorks). V prvním kroku probíhá kondenzační reakce vodného roztoku kyseliny mléčné za vzniku nízkomolekulárního prepolymeru. Ten je dále katalyticky přeměňován na cyklický dimer – laktid a odpařován. Laktidová směs se čistí destilací. Otevíráním laktidového kruhu nakonec vzniká vysokomolekulární PLA. Celý proces se obejde bez rozpouštědel a zbytkový monomer je recyklován v rámci procesu. [16]



Obrázek 10 Granulát PLA [15]

2.3 Obecné vlastnosti PLA

Vlastnosti PLA se odvíjí od složení izomerů, zpracovatelských teplot a molekulární váhy. Polylaktidy existují ve třech formách. Opticky čisté polylaktidy poly(L-laktid) a poly(D-laktid) neboli PLLA a PDLA jsou semikrystalické, zatímco ataktický poly(DL-laktid) je amorfní. Schopnost krystalizace klesá se stereoregularitou řetězců, pod 43% optické čistoty řetězce není krystalizace možná. Krystalické i amorfní polylaktidy se při pokojové teplotě chovají křehce. PLA je čirý bezbarvý termoplast podobný polystyrenu, který může být zpracováván stejně jako jiné termoplasty na vlákna či fólie. Směsi PLLA a PDLA vytváří stereoregulární komplexy se zvýšenou krystalinitou (rovněž rostou teploty tání a teploty rozkladu). [17]

PLA se obecně rozpouští v dioxanu, acetonitrilu, chloroformu, dichlormethanu, 1,1,2 – trichlorethanu a dichloroctové kyselině. Nerozpouští se ve vodě, některých alkoholech a alkanech. Přehled základních vlastností PLA je uveden v Tabulce 4. [17]

Tabulka 4 Materiálové vlastnosti PLA (NatureWorks) [17]

<i>Fyzikální vlastnosti</i>	
ITT [g/10 min]	4,3–2,4
Hustota [g/cm ³]	1,25
Zakalení	2,2
Index žlutosti	20-60
<i>Mechanické vlastnosti</i>	
Napětí na mezi kluzu [MPa]	53
Tažnost [%]	10-100
Ohybový modul [MPa]	3500-4500
<i>Tepelné vlastnosti</i>	
Teplota skelného přechodu [°C]	55-56°C
Teplota tání[°C]	120-170°C

PLA má nejvyšší modul pružnosti (až 3,5 GPa) z běžných obalových plastů PP, PS, SBS a PET, což ho předurčuje k výrobě lehkých, pevných, tuhých a tenkostěnných výrobků. Nižší teplota měknutí nedovoluje plnění za tepla a omezuje trvalé použití pouze do teploty 45°C. Hodí se tedy na balení chlazených potravin. Hodnoty propustnosti plynů a světelného záření splňují požadavky pro balení masa, mléčných výrobků, ovoce a zeleniny. Úprava koronovým výbojem umožňuje potisk, metalizování a opatřování bariérovými povlaky. [18]

Významná vlastnost - biologická odbouratelnost spočívá v hydrolýze a rozpadu esterových řetězců, což způsobuje vlhkost a zvýšená teplota (podmínky při kompostování). Jestliže při teplotě 4 °C a 100% relativní vlhkosti trvá úplné odbourání na oxid uhličitý a vodu přes 10 let, při 25 °C a 20 % relativní vlhkosti pak 4,8 roku a při 60 °C trvá za stejné vlhkosti jen 2,5 měsíce. [18]

2.4 Zpracování PLA

Extruze

Většina problémů při zpracování PLA pramení v nedostatečném vysušení materiálu. PLA zachycuje velmi ochotně okolní vlhkost a již její malá přítomnost při zpracování taveniny způsobuje rozpad polymerních řetězců a zhoršení mechanických vlastností. Stupeň vysušení závisí na použití materiálu. Při výrobě desek musí být obsah vlhkosti méně než 250 ppm. Řádným vysušením se dosahuje lepší stálosti a houževnatosti materiálu.

PLA může být vytlačován na běžných extruderech, ovšem zkušenosti podporují používání speciálních kratších šneků s menším smykem.

Firma NatureWorks doporučuje při vytlačování lehčených desek zařadit před vytlačovací hlavu statický míchací element, který zaručí lepší jednotnost taveniny.

Při výrobě orientovaných PLA folií tvoří značnou část odpad, jenž se zpracovává repeletizací a je prodáván na méně náročné trhy. Oproti tomu ze zbytků extrudovaných tuhých desek se vyrábí regranulát.

Navíjecí a odtahovací zařízení mohou vyžadovat úpravy, stejně jako násypky, kdy dochází k jejich stabilizaci. PLA má totiž hustotu $1,24 \text{ g/cm}^3$, což je více než PP nebo PS, a znamená to, že stejná role váží více. Chladicí válce musí rovněž odvádět větší teplo, chlazení brání i to, že vedení tepla materiálem je o 30 až 40 % pomalejší. Citlivost PLA na teplotu a vlhkost se projevuje nerovnoměrným protahováním materiálu. PLA se při přechodu z taveniny do pevného stavu smršťuje o 9 %. Následkem je vznik napětí v materiálu. Jako protipatření se zde doporučuje změnit rychlost na chladících válcích.

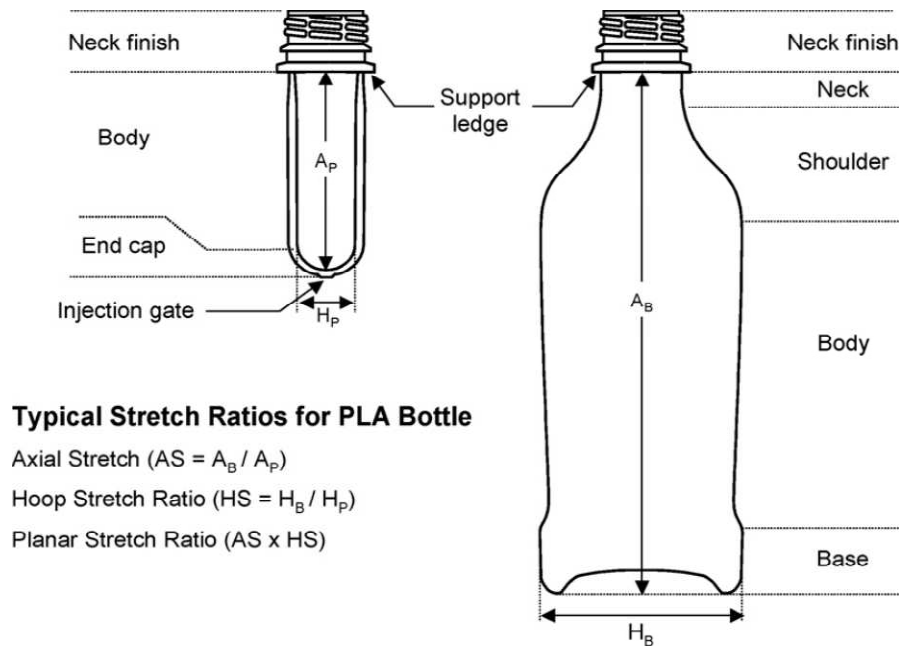
Výroba biaxiálně orientovaných folií se uskutečňuje na linkách pro biaxiální PET nebo PS s podobným poměrným protažením. [19]

Vstřikování

Vstřikování PLA probíhá na běžných moderních vstřikovacích strojích. K získání kvalitních výrobků jsou sledovány především parametry jako teplota formy, dotlak, temperování výrobku po vyjmutí z formy. Vzhledem ke sklonu laktidu kondenzovat na stěnách formy musí být minimální teploty chlazení při vstřikování PLA 25 – 30 °C. [20]

Vyfukování lahví

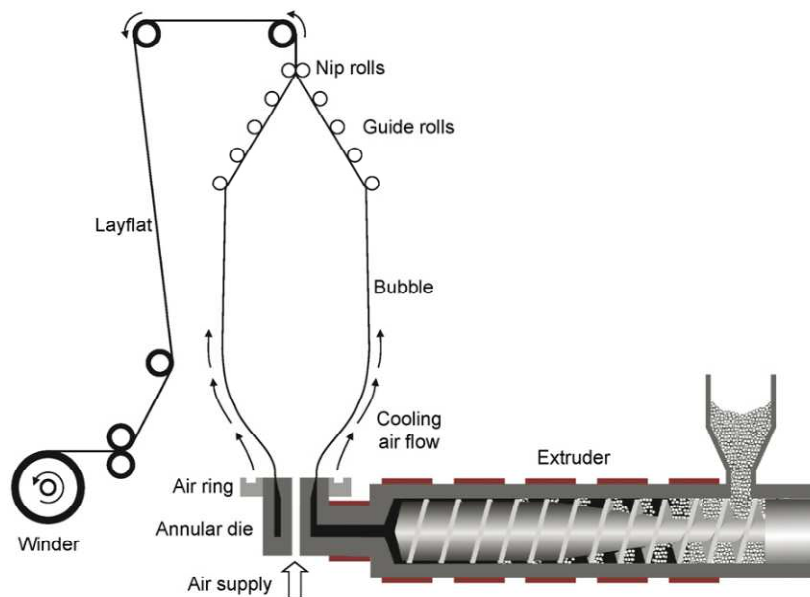
Láhve z PLA dávají smysl u nápojů jako je obyčejná voda nebo pasterizované mléko, které nejsou citlivé na vzdušný kyslík. Biaxiálně orientované vyfukované láhve mají lepší tuhost i bariérové vlastnosti než vstříkované. Teplota formy při vyfukování PLA je asi 35 °C. (Obr. 11) [20]



Obrázek 11 Schéma návrhu parizonu pro PLA a poměrných protažení [20]

Vytlačovací vyfukování folií

Tavenina PLA je extrudována na kruhové hlavě a vyfukována jako folie do tvaru bubliny, kterou zplošťují přítlačné válce. Určuje se zde poměr průměru vyfouknuté folie a průměru folie na vytlačovací hlavě (blow-up ratio neboli BUR). Pro PLA bývá tento poměr 2:1 až 4:1, teplota hlavy 190 až 200 °C. Podle parametrů jako BUR, rychlost šneku, tlak vzduchu nebo rychlost odvíjení mohou být produkovány PLA folie různé tloušťky. (Obr. 12) [20]



Obrázek 12 Linka na vyfukované folie [20]

Tepelné tvarování

Termoformování PLA je zpracovatelský způsob vhodný k výrobě jednorázových kelímků, tácků, podnosů a blistrů. PLA deska se zahřeje, upne na formu, pneumaticky nebo mechanicky se tvaruje, chladí, produkt se odstraňuje z formy a opracovává se. Teploty tvarování PLA jsou mnohem nižší než u běžných termoplastů, přibližně 80 až 110 °C. [20]

Lehčení

Lehčení obvykle probíhá pomocí rozpouštění nadouvadla v PLA matrici. Jeho rozpustnost je redukována za vzniku termodynamické nestability (zahřátí, snížení tlaku), což vede k iniciaci bublinek ve struktuře. Ke stabilizaci napěněného stavu pak dochází snížením teploty pod T_g polymeru. V ohnisku výzkumu se v současnosti ocitá nadouvání pomocí CO_2 . Lehčený PLA poutá pozornost jak ve tkáňovém inženýrství, tak také například v přepravním průmyslu.[20]

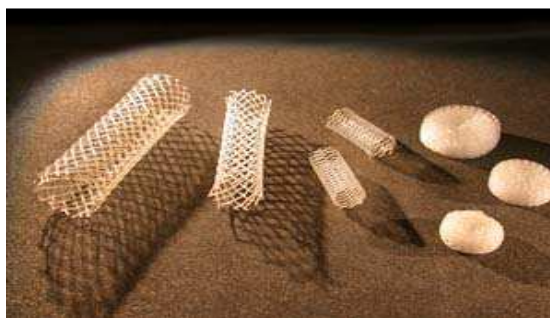
Výroba vláken

Vlákna PLA disponují vyšší propustností vodních par než vlákna nylonová či polyesterová. Tuto vlastnost lze využít v textilním průmyslu, kde vylepšuje prodyšnost materiálu. Komerčně se vlákna vyrábí především technikou zvlákňování z taveniny. Vlákna PLA jsou

protlačována tryskou za teplot 185 až 240 °C. Následuje ochlazení ve vzduchu a odtah. V další fázi se vlákna orientují za účelem dosažení správné tuhosti. Jiné způsoby zvlákňování jsou techniky za sucha (lepší mechanické vlastnosti než z taveniny) a za mokra s přidávkem rozpouštědla. Nejnovější metodou je elektrostatické zvlákňování, které umožňuje získávat až nanorozměrová vlákna. [20]

2.5 Aplikace PLA

Vzhledem k dobré bioresorbci a biokompatibilitě v lidském těle nachází PLA využití v medicínských aplikacích jako např. vstřebatelné chirurgické nitě, nosiče tkání a protetické materiály (viz Obr. 13). Materiál nesmí být toxický, karcinogenní, mutagenní, alergenní a nesmí obsahovat nečistoty. [21,12]



Obrázek 13 Bioabsorbovatelné stenty a scaffoldy [22]

PLA může plnit úlohu obalového materiálu, přičemž limitující jsou náklady na výrobu. Kupříkladu společnosti Danone a McDonald's zavádějí jogurtové kelímky a příbory z polylaktidu. [21] Některé další aplikace PLA znázorňuje Obr. 14.



Obrázek 14 Aplikace v obalovém průmyslu a zemědělství [23,24]

Také firma NatureWorksLLC se zabývá výrobou široké škály obalových aplikací – folií, tepelně tvarovaných nádob nebo potahovaného papíru. Ecovio® je označení produktové řady společnosti BASF vhodné pro výrobky jako kompostovatelné nákupní tašky, odpadové pytle, mulčovací folie či potravinové obaly. Označení Biology nesou směsi PLA určené pro jednoduché zpracování vstřikováním od korporace Sukano. Jedná se o chemicky roubovaný polylaktid s vylepšenou rázovou houževnatostí a životností. Společnost RTP Corp. uvedla na trh sklem vyztužené PLA směsi navržené za účelem lepší pevnosti, tuhosti a tepelné odolnosti oproti nemodifikovanému PLA. Až dvakrát větší teplotu deformace (HDT) a až šestkrát vyšší rázovou houževnatost nových PLA směsí pod označením Terraloy BP-34001 oznámila firma Teknor Apex Corp. Materiál může být využit například pro přístroje nebo nádoby do mikrovlnných trub. Výhodou tohoto materiálu je také kratší doba zpracování. [21,25]

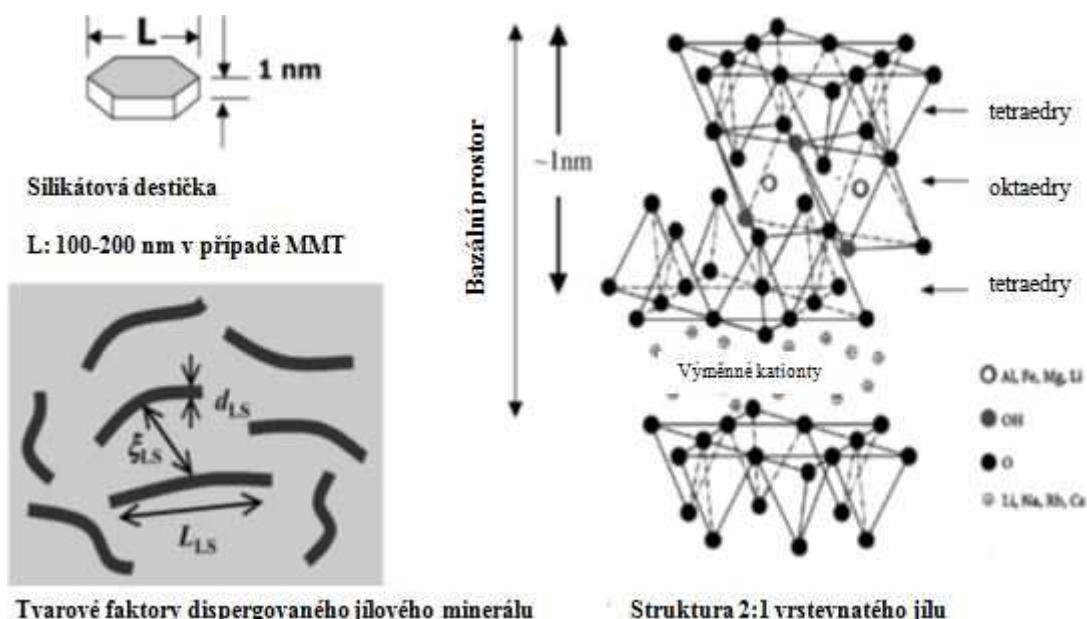
Komerčně dostupné PLA folie a obaly se vyznačují lepšími mechanickými vlastnostmi než PS a podobnými jako PET. S klesajícími náklady na výrobu a s pokrokem charakteristických vlastností PLA lze očekávat další rozmach materiálu ve spotřebitelském i biomedicínském odvětví. [21]

3 PLA NANOKOMPOZITY

3.1 Nanokompozity

Od 80-tých let minulého století je věnována pozornost nanokompozitům polymer/jíl vystupujícím jako účelná a zajímavá alternativa konvenčně plněných polymerů. Díky nanodisperznímu charakteru dosahují tyto polymer/jíl kompozity značného vylepšení v mnoha ohledech. Jedná se například o rostoucí modul a pevnosti, pokles propustnosti plynů, lepší chemickou i tepelnou odolnost nebo klesající hořlavost. Již v 80-tých letech minulého století přinesl výzkum Toyoty poznatky týkající se kladného posunu mechanických vlastností a hořlavosti kompozitu nylon/jíl při podílu jílovité složky méně než 5 hm. % a rozsáhlé studie na téma nanokompozitů různých druhů polymerů pokračují nadále. [26]

Polymer/jíl nanokompozity jsou třídou hybridních materiálů složených z organické polymerní matrice a jílovitých nanoplňiv. Často používané vrstevnaté silikáty jsou montmorillonit (MMT), hektorit a saponit, přičemž nejpoužívanější je prvně jmenovaný. Montmorillonit je jílový minerál se skládanou vrstevnatou strukturou a vysokým štíhlostním poměrem destiček. Chemicky MMT sestává ze dvou křemičitanových vrstev svírajících jednu vrstvu oktaedrickou s hydroxidy hlíníku či hořčíku (viz Obr. 15). Právě charakteristiky jako výborný štíhlostní poměr (50-1000), velká povrchová plocha a nanometrová tloušťka vrstviček dělají MMT výjimečným materiálem pro účely vyztužování. [26]

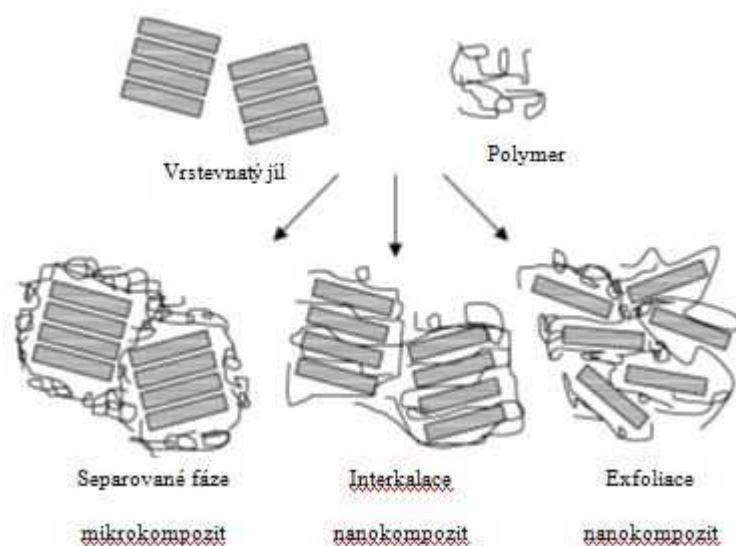


Obrázek 15 Schematická struktura MMT a jednotlivých vrstev [27]

V mezivrstvách MMT se nacházejí zpravidla sodné či vápenaté kationty, které mohou být nahrazeny alkylamoniovými nebo alkylfosfoniovými ionty. Takto je řízena organofilizace MMT. Při tvorbě nanokompozitů hraje organická modifikace důležitou roli. Jednak zlepšuje interakce mezi polymerem a minerálem, za druhé potom určuje vzdálenost silikátových vrstev při interkalaci. [26]

V závislosti na interakcích polymeru a modifikovaného silikátu vznikají obvykle tři druhy struktur (Obr. 16).

- taktoidní – jílové částice jsou dispergovány do polymerní matrice bez oddělení vrstev
- interkalovaná – jednotlivé řetězce polymeru jsou vmezeřeny mezi jílovité vrstvy, zůstává však zachována skládaná struktura minerálu
- exfoliovaná – silikátové vrstvy jsou kompletně delaminovány a rozptýleny v polymeru, žádoucí uspořádání [26,27]



Obrázek 16 Kompozitní struktury polymer/jílový minerál. Taktoid, interkalát, exfoliát (zleva). [26]

Obecně se používají k začlenění polymerních řetězců mezi silikátové vrstvy dvě metody. Buď vzniká polymer uvnitř vrstev po iniciaci z monomeru, nebo se včleňuje interkalací v roztoku či v tavenině. [27]

Protože některé vlastnosti PLA jako například houževnatost, teplota tvarové stálosti, viskozita taveniny, permeabilita plynů nespĺňují požadavky na mnohé aplikace, vzniká zde prostor k přípravě šetrných nanokompozitních materiálů kombinujících výhody PLA a vrstevnatých silikátů. [27]

3.2 Nanokompozitní PLA folie

V počátečním stádiu rozvoje byly aplikace PLA omezovány vysokými výrobními náklady, proto se využívaly pouze v oblastech jako zdravotnictví (chirurgické nitě, chirurgie kostí, chemoterapie). S klesajícími náklady na výrobu se díky novým technologiím a rostoucí poptávce rozšířilo použití PLA pro obalové, textilní a kompozitní výrobky. V současné době lze PLA folie běžně produkovat, z čehož plyne obrovský potenciál PLA jakožto rozložitelného obalového materiálu. Limitujícím faktorem je tuhost fólii při pokojové teplotě, což ovšem lze kompenzovat vhodnými aditivami. Oproti polyolefinům jsou další nevýhodou horší bariérové vlastnosti. [28]

Jak již bylo řečeno, nanodistribuce jílových minerálů již v malém množství kladně ovlivňuje četné vlastnosti polymerů. Nanokompozity PLA/jíl potom získávají výhodnější mechanické, bariérové, optické i další vlastnosti. [29]

Rhim a spol. [29] zkoumali kompozitní folie PLA/jíl vytvořené technikou rozpouštědlového lití. Byl zkoumán jaký vliv na vlastnosti nanokompozitů mají různé typy jílových minerálů v daném množství a dále byla testována jejich antimikrobiální aktivita. Byl použit poly(L-laktid) (označení Biomer L9000) od společnosti Krailling a tři typy nanojílů – Cloisite 30A, Cloisite 30B (oba modifikovány kvartérní amoniou solí) a Cloisite Na⁺ od Southern Clay Products. Úlohu rozpouštědla plnil chloroform. [29]

V Tabulce 5 jsou zobrazeny hodnoty mechanických vlastností folií při obsahu jílu 5 pph. Pokles v propustnosti viditelného světla naznačuje nedobrou dispergaci v polymerní matici. V závislosti na druhu nanojílu klesla pevnost v tahu, příčinou nejspíš opět byla nedostatečná dispergace. I tak jsou ale hodnoty pevnosti srovnatelné s běžnými materiály jako HDPE (22-31MPa), PP (31-38MPa), PS (45-83MPa). Nejkompatibilněji se jevil Cloisite 30A.

Tabulka 5 Mechanické vlastnosti kompozitů v poměru 5 dílů jílu na 100 dílů polymeru[29]

Fólie	Tloušťka[μm]	Transmitance[%]	Pevnost v tahu [MPa]	Tažnost [%]
Čistý PLA	71,5 \pm 1,4	81,3 \pm 1,1	50,5 \pm 0,8	3,0 \pm 0,1
PLA/Cloisite Na ⁺	80,6 \pm 4,4	16,7 \pm 1,0	40,8 \pm 1,1	2,5 \pm 0,3
PLA/Cloisite 30B	79,3 \pm 8,3	14,2 \pm 0,6	40,9 \pm 4,3	3,1 \pm 0,3
PLA/Cloisite 30A	84,1 \pm 4,6	68,0 \pm 1,0	45,3 \pm 1,3	2,7 \pm 0,3

Vliv typu nanojílů na propustnost vodní páry zachycuje Tabulka 6. Organicky modifikované nanojílů způsobily sníženou propustnost vodní páry. Naopak přírodní MMT ji mírně zvýšil. Projevila se zde hydrofobicita modifikovaných jíků i horší prostupnost páry skrz vrstvené struktury uvnitř polymeru. [29]

Tabulka 6 Propustnost vodní páry kompozitů v poměru 5 dílů jílu na 100 dílů PLA [29]

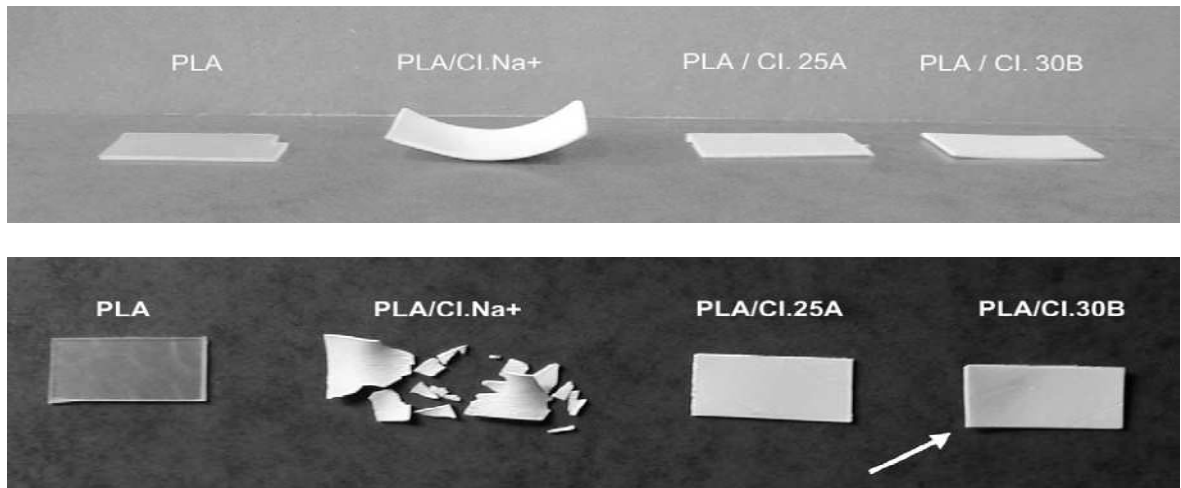
Fólie	Propustnost vodní páry ($\times 10^{-11}$ g.m/m ² .s. Pa)
Čistý PLA	1,8 \pm 0,01
PLA/Cloisite Na ⁺	2,08 \pm 0,01
PLA/Cloisite 30B	1,70 \pm 0,03
PLA/Cloisite 30A	1,15 \pm 0,02

Vliv koncentrace nanojílů ve směsi byl následující. Propustnost světla se zmenšovala s rostoucí koncentrací. Pevnost a tažnost nepatrně rostly do podílu 2,5 pph, poté se snižovaly, a s rostoucím podílem jílu se snižovala propustnost pro vodní páru. [29]

Antibakteriální chování ukázaly pouze nanokompozity PLA/Cloisite 30B, konkrétně proti bakterii *Listeria monocytogenes*. [29]

Výzkum potvrdil, že vlastnosti obalových fólií na bázi PLA/jíl jsou závislé na typu a koncentraci jílového minerálu. Ze zkoušených materiálů s PLA nejlépe interagoval Cloisite 30A. Dobré hodnoty propustnosti vodních par posunují potenciál PLA/jíl nanokompozitů v potravinářském obalovém průmyslu. [29]

Paul a spol. [30] se ve své práci soustředili na hydrolytickou degradaci PLA/MMT nanokompozitů. Po dobu pěti a půl měsíce pozorovali chování tří PLA nanokompozitů a čistého PLA ve fosfátovém pufru. Jednalo se o kompozit PLA/MMT Na⁺ s mikrostrukturou a interkalované nanokompozity PLA/Cloisite 30B a PLA/Cloisite 25A (kvartérními amoniiovými solemi modifikovaný MMT). Příprava směsí proběhla v tavenině, podíl jílové složky činil 3 % hm. Vzorky byly vylisovány. Molekulová hmotnost a krystalinita matrice v čase hydrolyzy byly hodnoceny metodami gelové chromatografie a diferenciální skenovací kalorimetrie. Termogravimetická analýza zaměřená na mikrokompozit odhalila, že molekulová hmotnost materiálu se snižuje úměrně s poklesem molekulové hmotnosti PLA v čase. Klíčovou roli při hydrolytické degradaci hraje hydrofilita vrstevnatých jíků. Nejrychlejší hydrolyza byla při růstu krystalinity PLA sledována u kompozitu s MMT Na⁺ (Obr. 17), tedy u hydrofilnější mikrostruktury (lze konstatovat – hydrofilnější plnivo, výraznější hydrolyza). [30]



Obrázek 17 Testované vzorky po dvou a půl měsících (nahore) a pěti a půl měsících (dole) hydrolyzy [30]

Na bariérové vlastnosti PLA nanokompozitních folií se zaměřili **Zenkiewicz a Richert** [31]. Hodnotili vliv dvou nanoplňiv (Cloisite 30B a Nanofil 2), dvou organických modifikátorů (PMMA a EVAL) i dvou kompatibilizerů - polykaprolaktonu (PKL) a polyethylen-glykolu (PEG) v matrici PLA 2002D od NatureWorks. Folie byly vytlačovány na šnekovém stroji. Měřené vzorky rozdělili do tří skupin. Do první zařadili PLA bez aditiv, dvousložkový kompozit PLA + nanoplňivo a dvousložkový kompozit PLA + modifikátor nebo kompatibilizer. Druhá skupina zahrnovala tříložkové vzorky PLA + Cloisite 30B + modifikátor nebo kompatibilizer. Třetí skupina se lišila od druhé výměnou plniva za Nanofil 2. Obsah plniv byl stanoven 5 % hm., kompatibilizery a modifikátory byly testovány při množství 10 a 20 % hm. V experimentu dospěli k následujícím závěrům. [31]

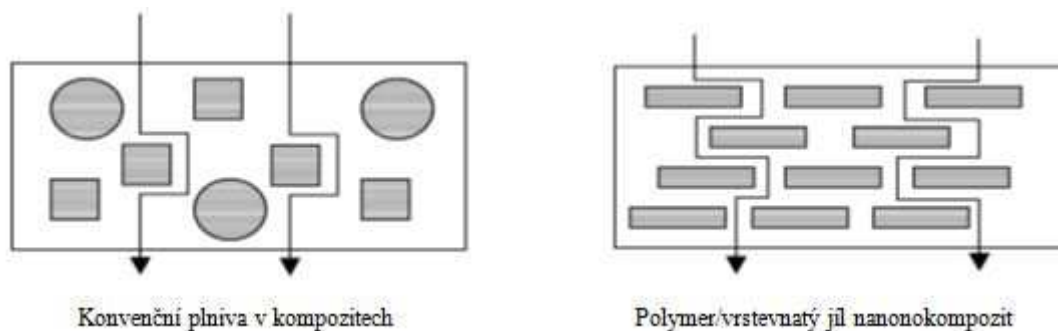
- Nanoplňiva a modifikátory znatelně snížila propustnost vodní páry, kyslíku i oxidu uhličitého ve dvousložkových vzorcích v matrici s PLA, přičemž Cloisite měl lepší účinek než Nanofil. S obsahem modifikátoru propustnost klesala. Vliv kompatibilizerů ve dvousložkových směsích byl proměnný. [31]

- Ve tříložkových fóliích se ukázal Cloisite opět vhodnější než Nanofil.

- PMMA účinkoval lépe než EVAL, podobně PKL předčil PEG.

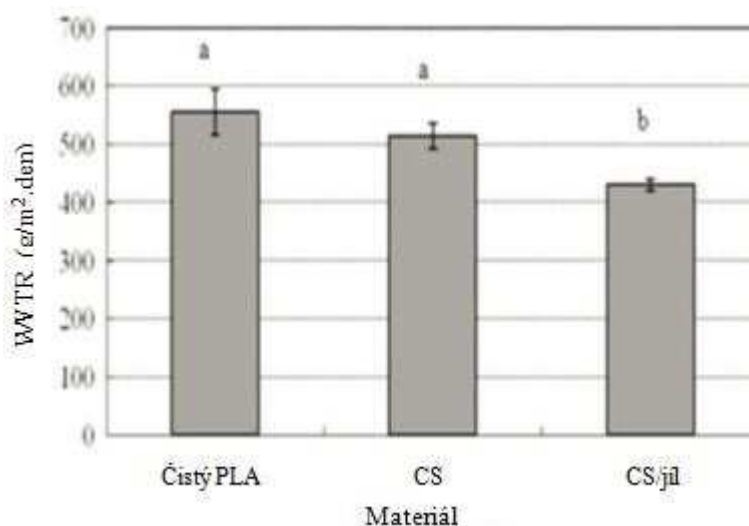
- Všechny zkoumané vzorky zlepšily bariérové vlastnosti PLA. Nejvíce potom kompozit ve složení 75 % hm. PLA, 5 % hm. Cloisite 30B, 20 % hm. PMMA. Oproti čistému PLA se propustnost pro páru, kyslík a oxid uhličitý zredukovala o 60, 55 a 90 %. [31]

Jedna z příčin výborných bariérových vlastností nanokompozitů je zobrazena na Obr. 18.

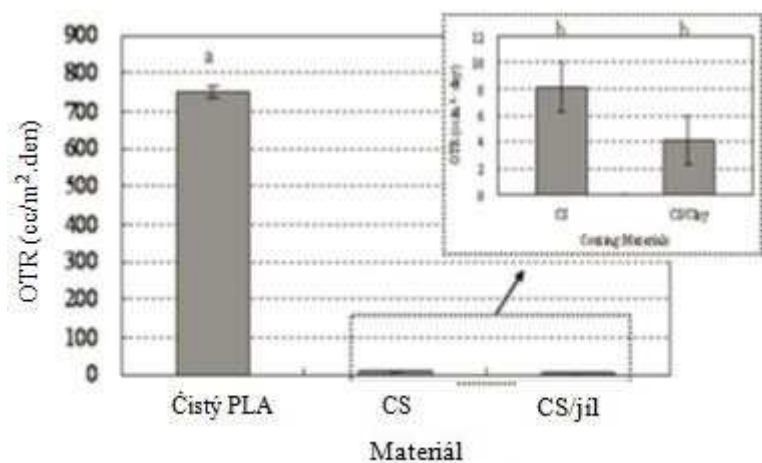


Obrázek 18 Prodloužené cesty v lamelárních strukturách (vpravo) [26]

Cílem jiné studie bylo vylepšení bariérových vlastností PLA filmů potažených nanokompozitní směsí chitosan/jíl (CS/jíl), především permeability kyslíku a propustnosti vodní páry. Jako jíl byl použit Closite 30B. Bariérové vlastnosti polysacharidu chitosanu jsou podmíněny vysokou krystalinitou a vodíkovými vazbami mezi jeho molekulami. Na PLA film byl aplikován jak roztok samotného chitosanu (CS), tak nanokompozitní roztok chitosan/jíl (1% hm. ku chitosanu). Bylo zjištěno, že oba dva povlaky zlepšili bariérové vlastnosti PLA filmů, zejména propustnost kyslíku viz Obr. 19 a 20. [28]



Obrázek 19 Hodnoty bariérových vlastností vrstveného PLA – propustnost páry (čistý PLA, PLA/chitosan, PLA/chitosan, jíl) [28]



Obrázek 20 Hodnoty bariérových vlastností PLA materiálů – propustnost kyslíku (čistý PLA, PLA/chitosan, PLA/chitosan, jíl) [28]

4 SHRNU TÍ

Sumarizaci nejrozšířenějších průmyslových biodegradovatelných polymerů z obnovitelných i neobnovitelných zdrojů, jejich přednosti a nevýhody uvádí Tabulky 7 a 8.

Tabulka 7 Biodegradovatelné polymery z obnovitelných zdrojů [32]

Základní polymer	plusy	mínusy	možnosti aplikací	výrobci (obchodní značky)
škrob	rychlost biodegradace, cena	mechanické vlastnosti, hydrofilita	pěnové materiály, odlévané součásti, fólie, tašky	Novamont (Mater Bi) Rodenberg (Solanyl) Biotec (Bioplast) National Starch(Eco Foam)
PHA	rychlost biodegradace, odolnost vůči vodě	cena	odlévané součásti	Biomer(Biomer) Metabolix P&G
celulóza	pevnost, odolnost vůči vodě	zpracovatelnost, rychlost biodegradace	kompozity, vláknité desky	UCB (Natureflex) Mazzucchelli (Bioceta)
polymery na bázi ligninu	pevnost	křehkost, rychlost biodegradace	kompozity adheziva kompatibilizátory	Borregard (Lignopol)

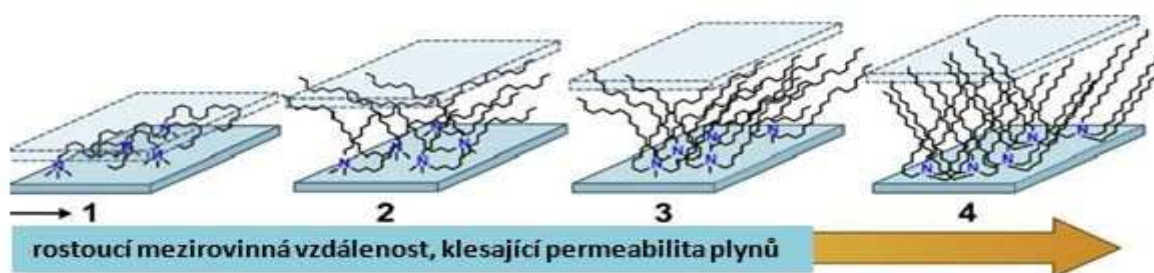
Tabulka 8 Biodegradovatelné polymery z neobnovitelných zdrojů [32]

základní polymer	plusy	mínusy	možnosti aplikací	výrobci (obchodní značky)
kyselina polyglykolová	pevnost	křehkost, rozpustnost ve vodě	vlákna, šicí materiál	Davis and Greck, Ethicon
polykaprolakton	hydrolyzovatelnost	nízká teplota tání	kompostovatelné tašky, obaly za nízkých teplot	Solvay (Capa)
polyvinylalkohol	bariérové vlastnosti	rychlost biodegradace, rozpustnost ve vodě	vlákna, fólie	Kuraray (Mowiol)
syntetické polyestery	pevnost, zpracovatelnost	cena	odlévané součásti, fólie	BASF(Ecoflex), Showa (Bionelle), Du Pont (Biomax), Eastman (Estar Bio)

Kyselinu polymléčnou (PLA) je možno získávat z obnovitelných i neobnovitelných zdrojů. Produkty získávané běžnými technikami pro termoplasty jsou pevné, ale nevýhodou je jejich křehkost. Největším světovým výrobcem je společnost Cargill-Dow s obchodní značkou NatureWorks. [32]

Vylepšených vlastností jako vyššího modulu, lepší tepelné i mechanické odolnosti, nižší permeability plynů či snížené hořlavosti lze dosáhnout přípravou polymer/jílový minerál nanokompozitů. Za hlavní charakteristiky jílových minerálů jsou při přípravě nanokompozitů považovány dvě vlastnosti. Schopnost silikátových částic rozptýlit se do jednotlivých vrstev a druhou vlastností je možnost modifikace jejich povrchu iontovou výměnou s organickými či anorganickými kationty. Hydrofilní vrstevnaté minerály se stávají organofilními reakcí s amoniiovými nebo fosforovými solemi, může tak docházet k interkalaci polymerních řetězců do silikátových galerií. Žádoucí je při tom zvětšení vzdáleností mezi jednotlivými vrstvami jílového minerálu (Obr. 21). Kromě toho mohou alkylamoniové resp. alkylfosfoniové soli dodávat funkční skupiny vyvolávající další reakce s polymerní maticí. [33]

PLA/MMT nanokompozity mají kromě oblasti medicíny velký potenciál pro využití v obalovém průmyslu, zejména potravin, kde poskytují vylepšené bariérové vlastnosti. Potravinářské obaly musí splňovat četné nároky jako ochranu před pošpiněním, kyslíkem, světlem, mikroorganismy nebo vlhkostí. Dále musí být bezpečné, inertní, levné, lehké, recyklovatelné, měli by odolávat extrémním podmínkám při zpracování, vydržet mechanické namáhání. U obalů potravin je klíčovou vlastností permeabilita. Například pro sycené nápoje je velmi důležitá neprůchodnost obalu pro oxid uhličitý. Pro další aplikace je zase sledována propustnost kyslíku nebo páry. Mimo lepší bariérové vlastnosti nabízí nanokompozity oproti konvenčním plastům i environmentální výhody. Pokud je nanoplňivo dispergováno do biokompatibilního PLA, pak dochází k rychlejší biodegradaci než bez aditiva. [34]



Obrázek 21 Větší vzdálenost vrstev v nanokompozitu polymer/jíl vede k poklesu permeability plynů [34]

5 STANOVENÍ CÍLŮ DIPLOMOVÉ PRÁCE

- 1) Vypracování literární rešerše na dané téma
- 2) Příprava fólií z granulátu na bázi PLA
- 3) Hodnocení mechanických a bariérových vlastností připravených PLA nanokompozitních materiálů:
 - tahová zkouška
 - DMA (dynamická mechanická analýza)
 - plynopropustnost
 - paropropustnost
 - nasákavost
 - RTG (rentgenografie)
 - TEM (transmisní elektronová mikroskopie)

II. PRAKTICKÁ ČÁST

6 POUŽITÉ MATERIÁLY

Pro přípravu folií na bázi PLA byly použity kromě čistého granulátu PLA směsi s BioAdimidy a nanoplňivy. Celkem se jednalo o patnáct vzorků o složení uvedeném v Tabulce 9.

Tabulka 9 Složení připravených vzorků

číslo vzorku	složení vzorku
1	čistý PLA
2	PLA (98%)/BioAdimide100(2%)
3	PLA (93%)/BioAdimide100(2%),CloisiteNa ⁺ (5%)
4	PLA (95%)/BioAdimide100(2%), Cloisite10A(5%)
5	PLA (98%)/BioAdimide500(2%)
6	PLA (93%)/BioAdimide500(2%),CloisiteNa ⁺ (5%)
7	PLA (95%)/Nanofil116(5%)
8	PLA (95%)/NanofilSE3010(5%)
9	PLA (95%)/Garamite(5%)
10	PLA (95%)/Cloisite10A(5%)
11	PLA (95%)/Cloisite20A(5%)
12	PLA (95%)/Cloisite30B(5%)
13	PLA (99%)/CloisiteNa ⁺ (1%)
14	PLA (97%)/CloisiteNa ⁺ (3%)
15	PLA (95%)/CloisiteNa ⁺ (5%)

Na Obr. 22 jsou zachyceny granulované směsi PLA v sušárně a vytlačené fólie.



Obrázek 22 Výchozí granuláty a získané folie

6.1 PLA granuláty

6.1.1 Polymerní matrice

Polymerní matrici kompozitů tvořil typ **polylaktidu 2003D** od americké firmy NatureWorks® určený pro výrobu extrudátů a tepelně tvarovaných výrobků, které jsou transparentní a uplatňují se v potravinářském sektoru (obaly čerstvých potravin, kelímky, přístroje atd.).

Vybrané vlastnosti:

Hustota: 1,24 g/cm³

Index toku taveniny (ITT) při 210°C a 2,16kg: 6 g/10min

Pevnost při přetržení: 53 MPa

Pevnost na mezi kluzu: 60 MPa

Tahový modul: 3,5 GPa

Protažení: 6%

Rázová houževnatost dle Izod: 16 J/m

Teplota deformace: 55°C [35]

6.1.2 BioAdimidy

BioAdimidy™ jsou aditiva společnosti Rhein Chemie, která vylepšují odolnost biopolyesterů proti hydrolyze a rozšiřují tak možnosti jejich použití.

BioAdimid™100

BioAdimid™100 je aromatický karbodiimid (skupina N=C=N) používaný za účelem prevence proti degradaci polymerů při vystavení vlhkému a kyselému prostředí. Udržováním molekulární hmotnosti napomáhá k lepším mechanickým vlastnostem a pevnosti taveniny při zpracování polymeru.

Vybrané vlastnosti:

Fyzikální forma: bílý prášek

Hustota: 0,97 g/cm³

Interval tání: 48-52°C

Viskozita: 20±4 mPa.s

Rozpustnost: rozpustný v organických rozpouštědlech např. ethylacetát, aceton, etanol, tetrahydrofuran, toluen, benzín, nerozpustný ve vodě

Obsah karbodiimidu: min. 10,5%

BioAdimid™500

BioAdimid™500 rovněž prodlužuje životnost biopolyesterů a stabilizuje taveninu při zpracování. S přidavkem tohoto aditiva může být molekulární hmotnost polymeru i mírně zvýšena, což vede opět ke zlepšeným vlastnostem taveniny.

Vlastnosti odlišné od BioAdimidu™100:

Hustota: 1,05 g/cm³

Interval tání: 70-80 °C

Rozpustnost: rozpustný v organických rozpouštědlech jako toluen, xylen, benzín, tetrahydrofuran, nerozpustný ve vodě, ethylacetátu, etanolu

Obsah karbodiimidu: min. 13% [36]

6.1.3 Plniva

Plniva Nanofil®

Nanofil® 116 používá Süd Chemie pro prášková plniva z přírodního montmorillonitu.

Nanofil® SE 3010 je organicky modifikovaný jílový minerál dodávaný firmou Süd Chemie jako plnivo pro PA, PS, PET nebo ABS. Při plnění 4 až 5 % hm. dochází ke zvýšení

modulu pružnosti polyamidů o 30 až 40 %, čehož se využívá například v automobilovém či elektronickém průmyslu. [38]

Plnivo Garamite®1958

Jedná o matně bílou organicky modifikovanou práškovou směs minerálů plnící úlohu reologického aditiva v systémech s nenasycenými polyestery či epoxidovými pryskyřicemi od Southern Clay Products. Obsah vlhkosti je menší než 6 % a hustota 1,5-1,7 g/cm³. [37]

Plniva Cloisite®

Nanočástice na bázi jílového minerálu montmorillonitu pod označením Cloisite® poskytují zřetelně výhodnější vlastnosti kompozitů v porovnání s konvenčními plnivy (např. kaolín, slída nebo saze) a to již při množství 3-5% hm. Děje se tak za účelem zvýšení modulu, pevnosti, bariérových vlastností, optické čistoty, odolnosti hoření a jiných materiálových charakteristik. V experimentu byla zahrnuta řada Cloisite® Na⁺, 10A, 20A, a 30B vyráběná společností Southern Clay Products.

Přírodní montmorillonit je pojmenován jako Cloisite® Na⁺, typy 10A, 20A a 30B jsou montmorillonity modifikované kvarténními amoniiovými solemi. Hlavní charakteristiky uvádí Tabulka 10. [37]

Tabulka 10 Charakteristické vlastnosti plniva Cloisite® [37]

	Cloisite®Na ⁺	Cloisite®10A	Cloisite®20A	Cloisite®30B
Vlhkost [%]	4 až 9	< 3	< 2	< 3
Typická velikost částic [μm]	< 25	< 10	< 13	< 10
Barva	matná bílá	matná bílá	matná bílá	matná bílá
Hustota [g/cm ³]	2,86	1,9	1,77	1,98
Rentgenová difrakce - d ₀₀₁ [nm]*	1,17	1,9	2,42	1,85

* - bazální mezivířinná vzdálenost minerálu [Southern Clay]

6.2 Příprava folií

Pro přípravu nanokompozitních folií byly dodány granuláty směsí PLA, jílových minerálů a BioAdimidů, které byly připraveny na partnerské instituci Montanuniversität Leoben

v Rakousku v rámci podpory programu AKTION projekt "Vývoj efektivní technologie pro výrobu biodegradovatelných polymerních nanokompozitních filmů s vylepšenými vlastnostmi" číslo 63p24 (2012) a 66p21 (2013).

Před vlastním zpracováním byly jednotlivé složky sušeny při 60°C po dobu 24h a následně vytlačeny na dvojšnekovém extrudéru ZSK-25 (Coperion). Rychlost posuvu materiálu při výrobě granulátu byla 6 kg/h a rychlost šneků 100 ot/min. Teplotní profil dvojšnekového stroje se šesti teplotními zónami je zachycen v Tabulce 11.

Tabulka 11 Teplotní profil dvojšnekového stroje při přípravě granulátů

	1. zóna	2. zóna	3. zóna	4. zóna	5. zóna	6. zóna
teplota [°C]	160	170	180	190	200	200

Z granulátů byly po opětovném důkladném vysušení (40°C, 24h) připraveny fólie na jednošnekovém stroji Brabender Plasti-Corder s instalovanou plochou vytlačovací hlavou, viz Obr. 23. Teplotní poměry ve vytlačovací jednotce jsou popsány v Tabulce 12.

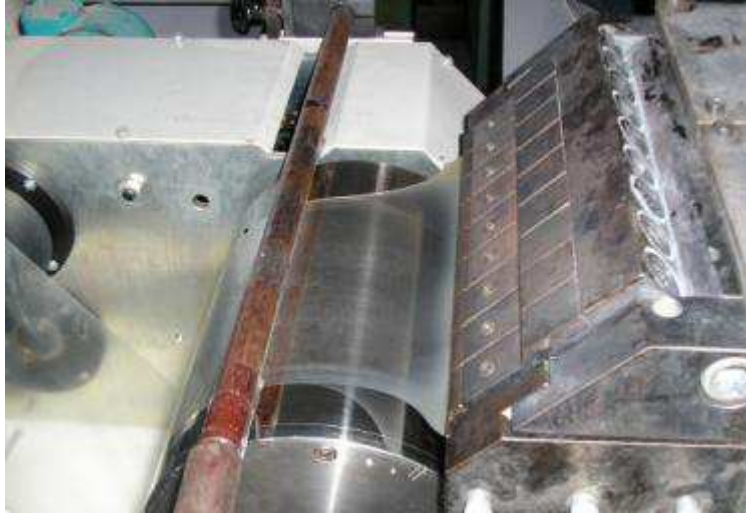
Tabulka 12 Teplotní parametry při vytlačování fólií

	1. zóna	2. zóna	3. zóna	4. zóna	hlava	chladicí válec
teplota [°C]	160	180	190	200	200	40



Obrázek 23 Vytlačovací stroj Brabender Plasti-Corder s plochou vytlačovací hlavou

Podle nastavených rychlostí otáček šneku a odtahu byly připraveny folie o tloušťkách 0,05-1 mm. Pro měření se hodily především folie zhotovené při rychlosti otáček šneku 40 ot/min a rychlosti odtahu 1,3 m/min. Detail ploché hlavy je na Obr. 24.

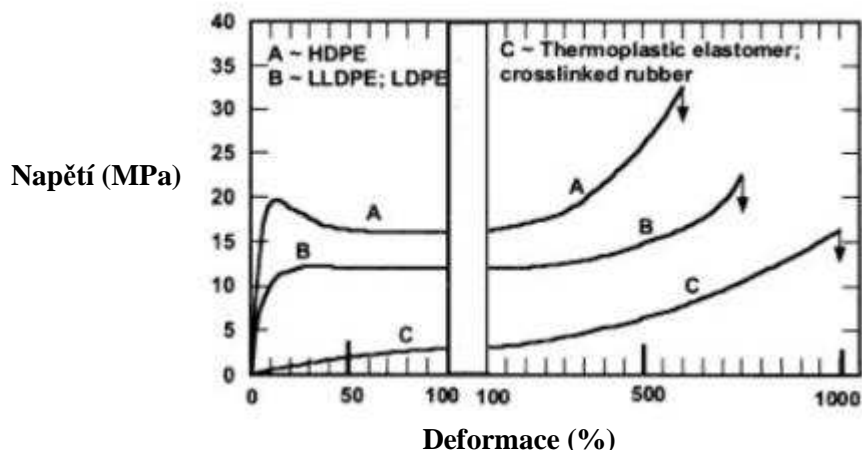


Obrázek 24 Detail ploché vytlačovací hlavy

7 ZKOUŠENÍ PŘIPRAVENÉHO MATERIÁLU

7.1 Tahová zkouška

Jednou z obvyklých metod stanovení mechanických vlastností polymeru je určení prostřednictvím tahové zkoušky. Příslušný vzorek je upnut do čelistí trhacího stroje a deformován konstantní rychlostí. Výsledkem deformace za napětí je tahové křivka pro různé typy materiálů (Obr. 25). Modul pružnosti v tahu lze vyjádřit z počáteční lineární části křivky, za níž následuje vrchol tahové křivky – horní mez kluzu, kde již dochází k plastické deformaci, minimum na pokračující křivce je nazýváno jako dolní mez kluzu. Poté napětí opět narůstá až do meze pevnosti materiálu, kdy je zkušební tělísko přetrženo. Oblast pod tahovou křivkou definuje houževnatost materiálu. [39]



Obrázek 25 Tahová křivka pro různé druhy materiálů[39]

7.1.1 Příprava zkušebních tělísek a vlastní měření

Z každé připravené folie bylo na hydraulické laboratorní sekačce příslušným nožem vysekáno 8 zkušebních lopatek ve směru toku a 8 lopatek ve směru příčném. Veškeré úkony podléhaly normě EN ISO 527 – 1,2,3 pro stanovení tahových vlastností plastů, zkušební tělesa odpovídala typu 5 (Obr. 26).



Obrázek 26 Zkušební těleso typu 5

Vlastní měření tahových vlastností materiálů se uskutečnilo na přístroji Tensometr 2000 (Alpha Technologies), data byla softwarově zpracována. Zkouška byla provedena za pokojové teploty při rychlosti 1 mm/min do prodloužení 0,75 % a dále při 30 mm/min.

Naměřené hodnoty byly převedeny do tabulek a grafů.

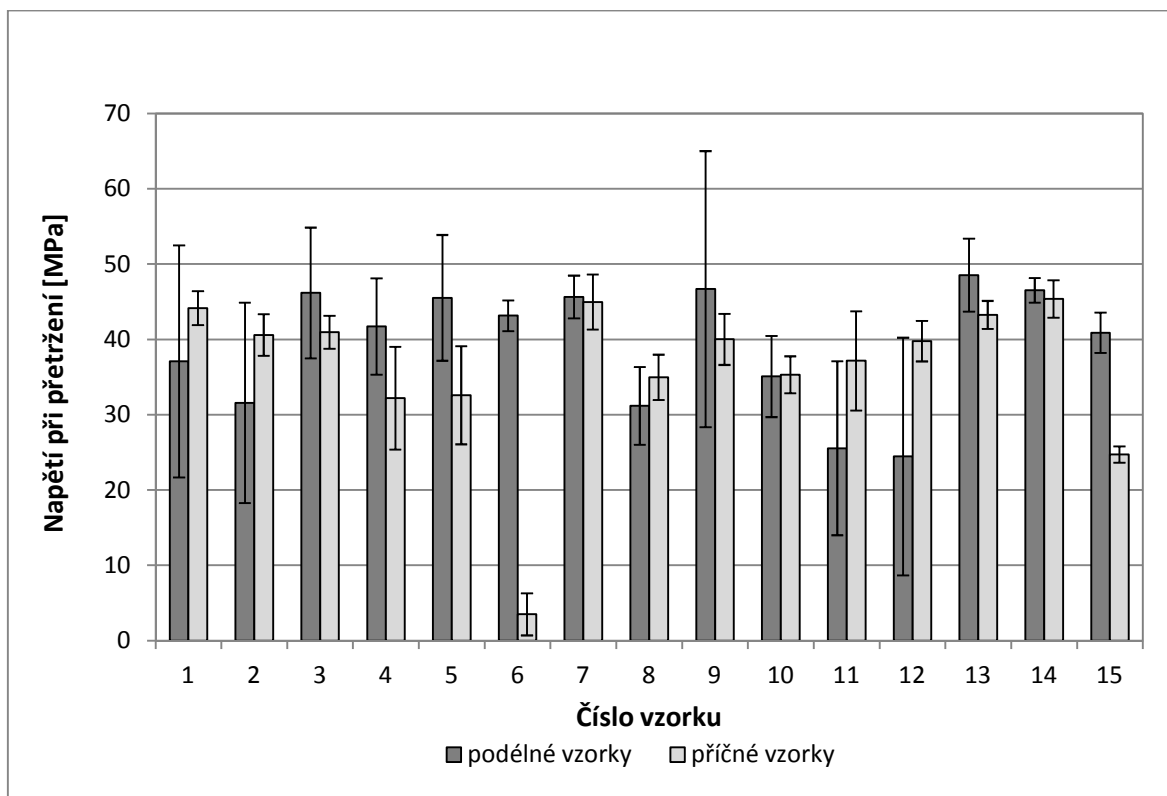
Tabulka 13 Průměrné hodnoty veličin získané z tahové zkoušky pro vzorky vysekané v podélném směru

vzorky podélné	σ_t [MPa]	ΔS [MPa]	ϵ_t [%]	ΔS [%]	σ_{max} [MPa]	ΔS [MPa]	ϵ_{max} [%]	ΔS [%]	E [MPa]	ΔS [MPa]
1	37,1	15,40	3,5	2,03	54,1	1,80	1,7	0,46	4029	2745
2	31,6	13,31	2,8	0,95	55,6	0,96	1,7	0,36	6836	3799
3	46,2	8,68	2,6	0,70	50,0	6,57	1,8	0,31	4067	2937
4	41,7	6,39	1,9	1,03	49,4	4,83	1,4	0,16	7776	4456
5	45,5	8,36	3,3	1,96	56,9	1,12	1,7	0,37	7589	4777
6	43,2	2,04	3,1	1,76	47,2	4,94	1,8	0,29	4932	2129
7	45,6	2,84	2,5	0,27	50,5	3,48	1,6	0,05	5196	5332
8	31,2	5,16	2,8	0,63	52,8	4,34	1,7	0,18	3908	1676
9	46,7	18,33	1,9	0,40	60,1	2,25	1,6	0,18	6088	4429
10	35,1	5,38	5,5	2,01	49,1	1,06	1,7	0,59	4522	2013
11	25,5	11,55	5,5	1,95	54,6	3,00	1,6	0,54	7706	6957
12	24,5	15,79	9,3	4,02	54,2	1,49	1,6	0,43	7770	8150
13	48,5	4,84	3,2	1,07	53,4	3,79	2,0	0,23	4042	1440
14	46,5	1,63	3,2	0,67	51,6	2,31	1,9	0,30	2942	1247
15	40,9	2,67	2,0	0,13	42,6	2,37	1,7	0,15	5657	4004

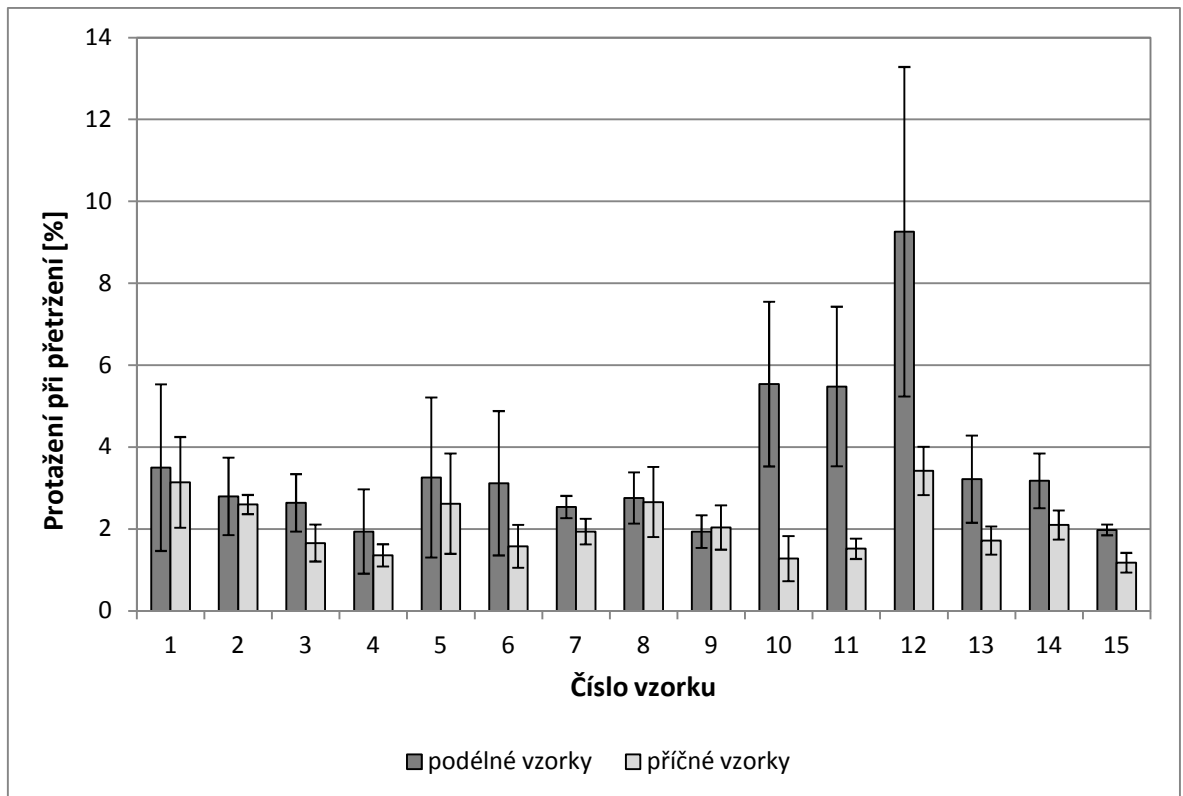
σ_t – napětí při přetržení, ϵ_t – protažení při přetržení, σ_{max} – pevnost v tahu, ϵ_{max} – protažení při maximálním napětí, ΔS – směrodatná odchylka, E – modul v tahu

Tabulka 14 Průměrné hodnoty veličin získané z tahové zkoušky pro vzorky vysekané v příčném směru

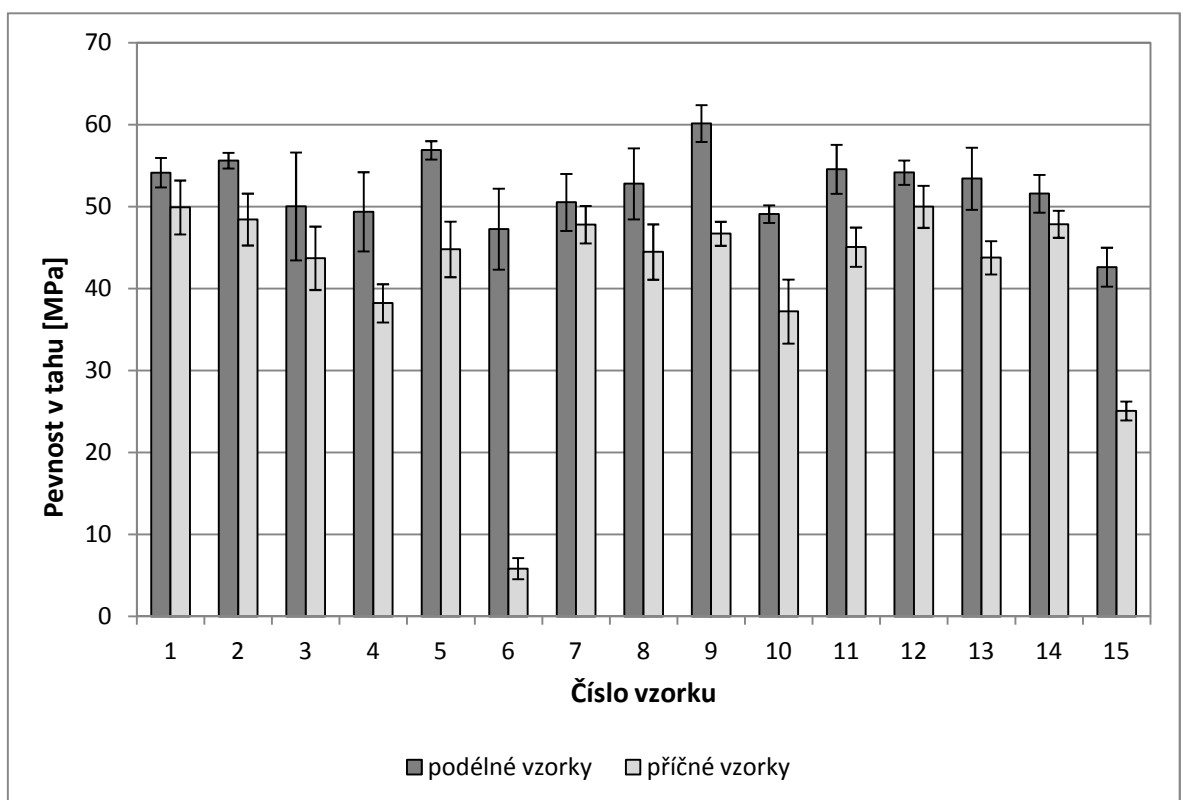
vzorky příčné	σ_t [MPa]	ΔS [MPa]	ϵ_t [%]	ΔS [%]	σ_{max} [MPa]	ΔS [MPa]	ϵ_{max} [%]	ΔS [%]	E [MPa]	ΔS [MPa]
1	44,2	2,25	3,1	1,11	49,9	3,29	1,8	0,24	3017	1510
2	40,6	2,77	2,6	0,23	48,4	3,16	1,5	0,13	4206	1447
3	41,0	2,20	1,7	0,45	43,7	3,87	1,3	0,29	5580	2634
4	32,2	6,83	1,4	0,27	38,2	2,33	1,1	0,15	7247	5882
5	32,6	6,51	2,6	1,22	44,8	3,39	1,4	0,20	5352	2967
6	3,5	2,79	1,7	0,73	5,8	1,29	1,0	0,13	2735	1140
7	45,0	3,66	1,9	0,31	47,8	2,28	1,4	0,09	3968	2194
8	35,0	3,01	2,7	0,86	44,5	3,38	1,5	0,15	5674	2961
9	40,0	3,40	2,0	0,54	46,7	1,46	1,3	0,22	6349	4054
10	35,3	2,46	1,3	0,55	37,2	3,90	1,1	0,44	3814	3033
11	37,2	6,58	1,5	0,25	45,1	2,39	1,4	0,13	4186	700
12	39,8	2,69	3,4	0,59	50,0	2,57	1,3	0,13	7258	3531
13	43,3	1,86	1,7	0,34	43,8	2,04	1,6	0,38	2832	1341
14	45,4	2,48	2,1	0,35	47,9	1,65	1,7	0,20	3315	1178
15	24,7	1,09	1,2	0,24	25,1	1,15	1,2	0,26	2321	541



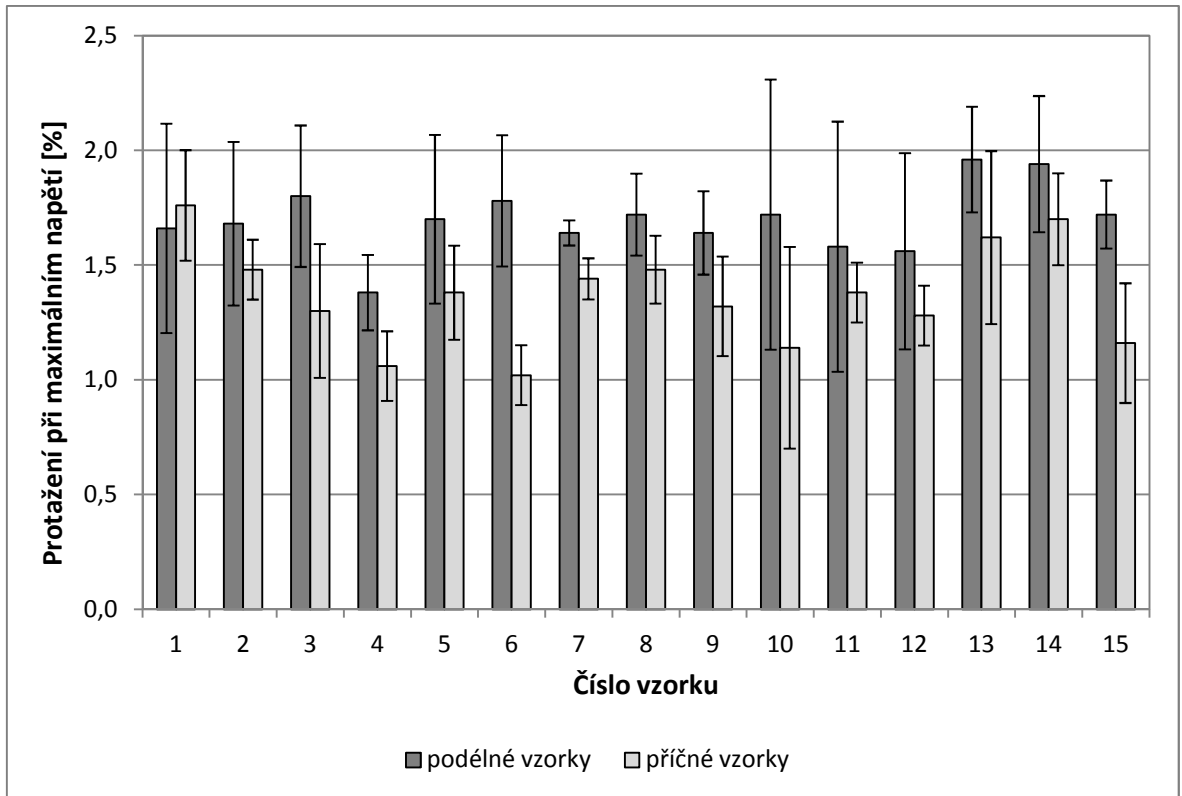
Graf 1 Napětí při přetržení



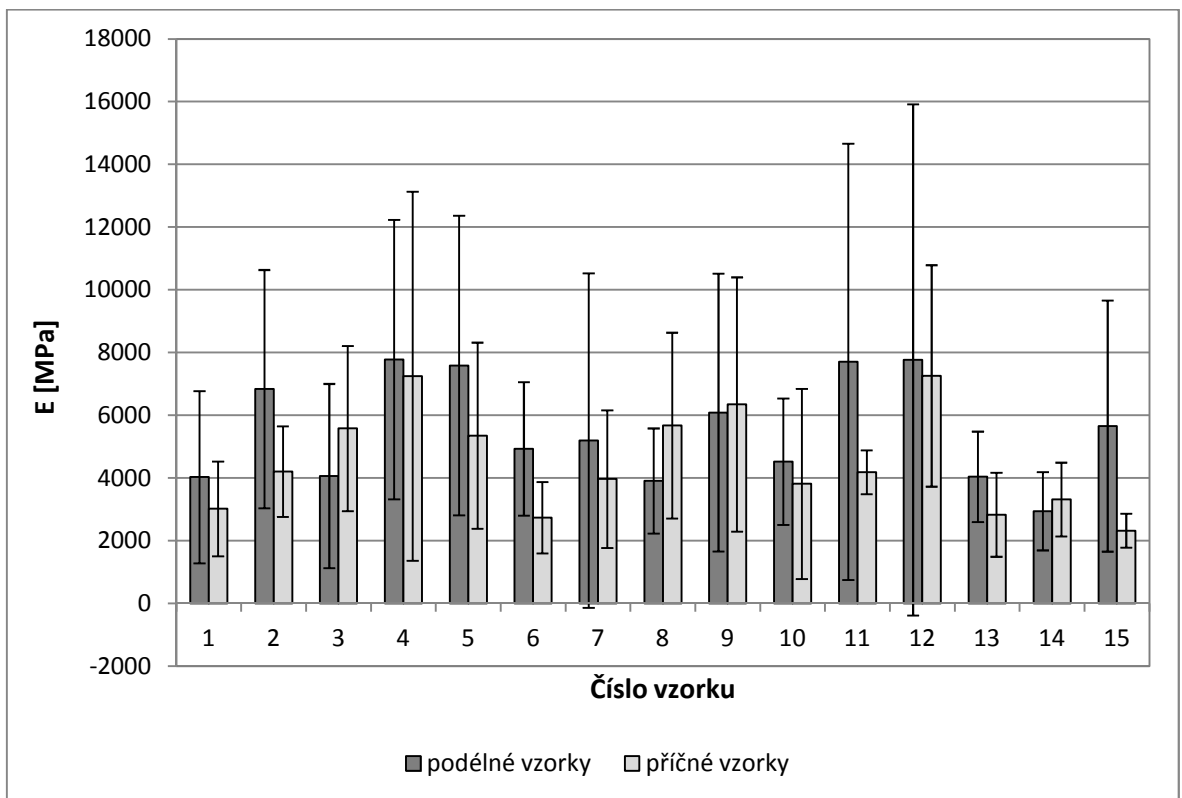
Graf 2 Protažení při přetržení



Graf 3 Pevnost v tahu



Graf 4 Protážení při maximálním napětí



Graf 5 E modul

7.2 Paropropustnost folií

Vzhledem k vysokému potenciálu užití PLA folií v potravinářském a obalovém průmyslu, je podstatnou charakteristikou materiálu permeace plynů a vodních par. Tyto vlivy způsobují nežádoucí žluknutí, zrání, hydrataci či dehydrataci potravin a determinují tak jejich životnost. [40]

Pro kvantifikaci odolnosti obalových materiálů vůči působení vodních par se používá hodnot WVTR (Water Vapor Transmission) a WVP (Water Vapor Permeability) dle následujících výpočtů:

$$WVTR = \frac{m_w}{A \cdot t} \quad [g/m^2 h]$$

kde

- m_w je rozdíl hmotností vody v nádobě v daném čase [g]

- A je testovaná plocha [m^2]

- t doba, za kterou došlo ke změně hmotnosti [h]

$$WVP = \frac{WVTR}{\Delta p} \cdot L = \frac{m_w}{A \cdot t \cdot S (R_1 - R_2)} \cdot L \quad [g/Pa \cdot s \cdot m^2]$$

kde

- L je tloušťka folie [m]

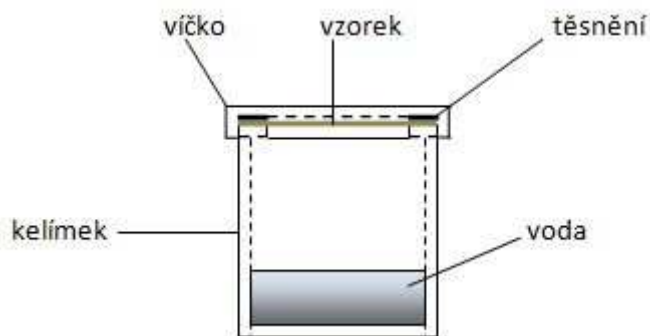
- S je tlak sytých vodních par při teplotě zkoušky [$mm \text{ Hg} = 133,2 \text{ Pa}$]

- R_1 a R_2 jsou relativní vlhkosti ve zkušební nádobě a v okolním prostředí [%]

7.2.1 Příprava zkušebních tělísek a vlastní měření

Z připravených folií byla vysekána zkušební tělíska podle normy ASTM E 96-95. Pro každý typ materiál se jednalo o tři kruhová tělíska o průměru 48 mm, jejichž tloušťky zaznamenané digitálním tloušťkoměrem se pohybovaly v rozmezí 0,28-0,30 mm.

Jako testovací nádoby pro zkušební vzorky posloužily vysušené a označené kelímky s těsněním a víčkem naplněné 20 ml destilované vody (Obr. 27).



Obrázek 27 Schéma kelímku

Měření probíhalo v laboratorní sušárně s teplotním čidlem (Obr. 28), přičemž uspořádání v sušárně umožňovalo dostatečné proudění vzduchu mezi vzorky. Testování se řídilo normou ASTM E 96 -95. Teplota v sušárně byla stanovena na 32°C. Relativní vlhkost vzduchu v sušárně byla 50 %. K jejímu udržení byl použit nasycený roztok dusičnanu hořečnatého. Kvůli eliminaci neznámých vlivů na měření byly zařazeny do pokusu dva slepé vzorky – sestava neobsahovala vodu. Konkrétně šlo o tělíčka z materiálu PLA/BioAdimid100(2%), Cloisite 10A(5%) a PLA/Cloisite 30B(5%) s číselným označením 16 a 17. Experiment trval 60 dnů.

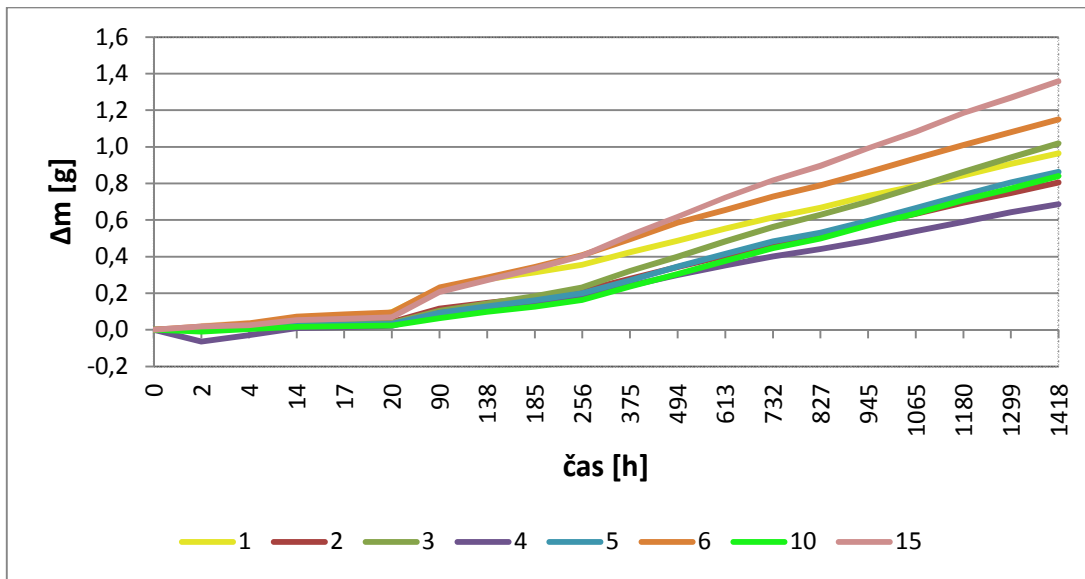


Obrázek 28 Temperace vzorků v sušárně

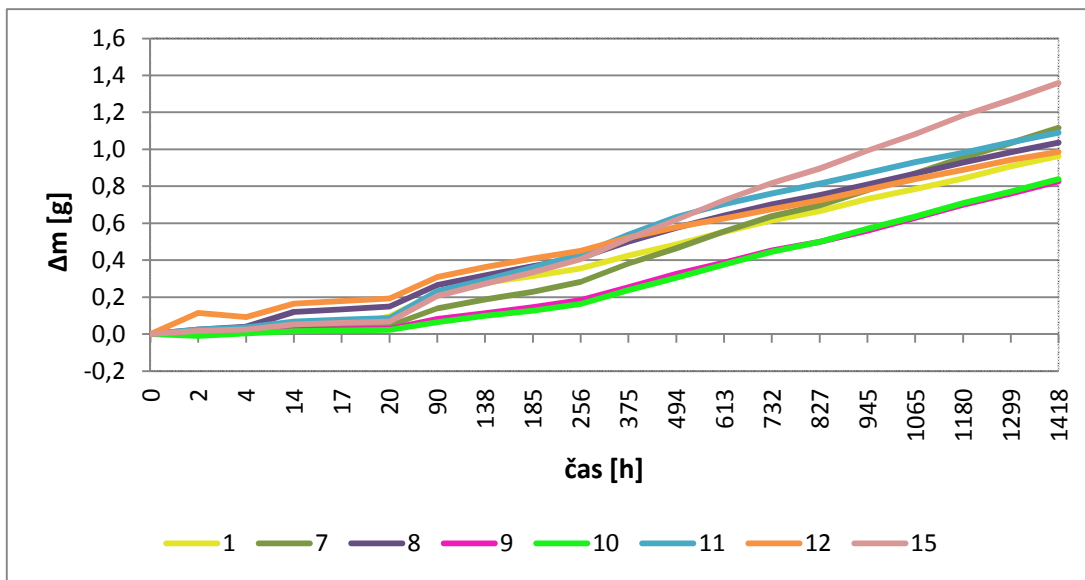
Naměřené hodnoty byly převedeny do tabulek a grafů:

Tabulka 15 Průměrný úbytek hmotností v čase

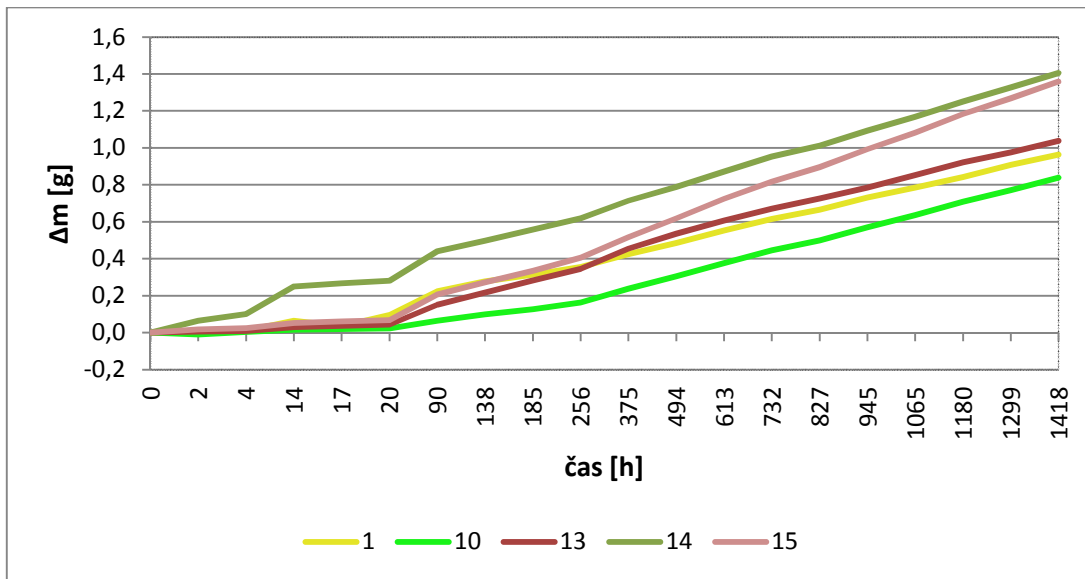
čas [h]	Číslo vzorku/průměrná změna hmotnosti (g)																
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	0,00	0,01	0,00	-0,06	0,00	0,02	0,00	0,02	0,01	-0,01	0,02	0,11	0,01	0,06	0,02	0,00	0,00
4	0,01	0,01	0,01	-0,03	0,01	0,03	0,01	0,04	0,01	0,00	0,04	0,09	0,01	0,10	0,02	0,00	0,00
14	0,06	0,03	0,03	0,01	0,02	0,07	0,03	0,12	0,02	0,02	0,07	0,17	0,03	0,25	0,05	0,00	0,00
17	0,04	0,04	0,03	0,01	0,03	0,08	0,04	0,13	0,03	0,02	0,08	0,18	0,04	0,27	0,06	0,00	0,00
20	0,10	0,04	0,04	0,02	0,03	0,09	0,04	0,15	0,03	0,02	0,09	0,19	0,04	0,28	0,07	0,00	0,00
90	0,22	0,12	0,10	0,09	0,09	0,23	0,14	0,27	0,08	0,06	0,23	0,31	0,15	0,44	0,21	0,00	0,00
138	0,28	0,15	0,14	0,12	0,13	0,29	0,19	0,32	0,11	0,10	0,29	0,36	0,22	0,50	0,27	0,00	0,00
185	0,31	0,18	0,18	0,15	0,16	0,34	0,23	0,37	0,15	0,13	0,36	0,41	0,28	0,56	0,34	0,00	0,00
256	0,36	0,21	0,23	0,18	0,20	0,41	0,28	0,42	0,18	0,16	0,43	0,45	0,35	0,62	0,41	0,00	0,00
375	0,42	0,28	0,32	0,24	0,27	0,50	0,38	0,50	0,25	0,24	0,54	0,52	0,45	0,71	0,52	0,00	0,00
494	0,49	0,34	0,40	0,30	0,34	0,58	0,47	0,57	0,33	0,30	0,63	0,58	0,54	0,79	0,62	0,00	0,00
613	0,55	0,40	0,48	0,35	0,41	0,65	0,55	0,64	0,39	0,38	0,70	0,63	0,61	0,87	0,72	0,00	0,00
732	0,61	0,47	0,56	0,40	0,48	0,73	0,64	0,70	0,45	0,45	0,76	0,68	0,67	0,95	0,82	0,00	0,00
827	0,67	0,51	0,63	0,44	0,53	0,79	0,70	0,75	0,50	0,50	0,81	0,72	0,73	1,01	0,90	0,00	0,00
945	0,73	0,58	0,70	0,49	0,60	0,86	0,78	0,81	0,56	0,57	0,87	0,78	0,79	1,09	0,99	0,00	0,00
1065	0,79	0,63	0,78	0,54	0,67	0,94	0,87	0,87	0,63	0,64	0,93	0,84	0,85	1,17	1,08	0,00	0,00
1180	0,84	0,69	0,86	0,59	0,74	1,01	0,96	0,93	0,70	0,71	0,98	0,89	0,92	1,25	1,18	0,00	0,00
1299	0,91	0,75	0,94	0,64	0,81	1,08	1,04	0,98	0,76	0,77	1,04	0,94	0,98	1,33	1,27	0,00	0,00
1418	0,96	0,81	1,02	0,69	0,86	1,15	1,12	1,04	0,83	0,84	1,09	0,99	1,04	1,41	1,36	0,00	0,00



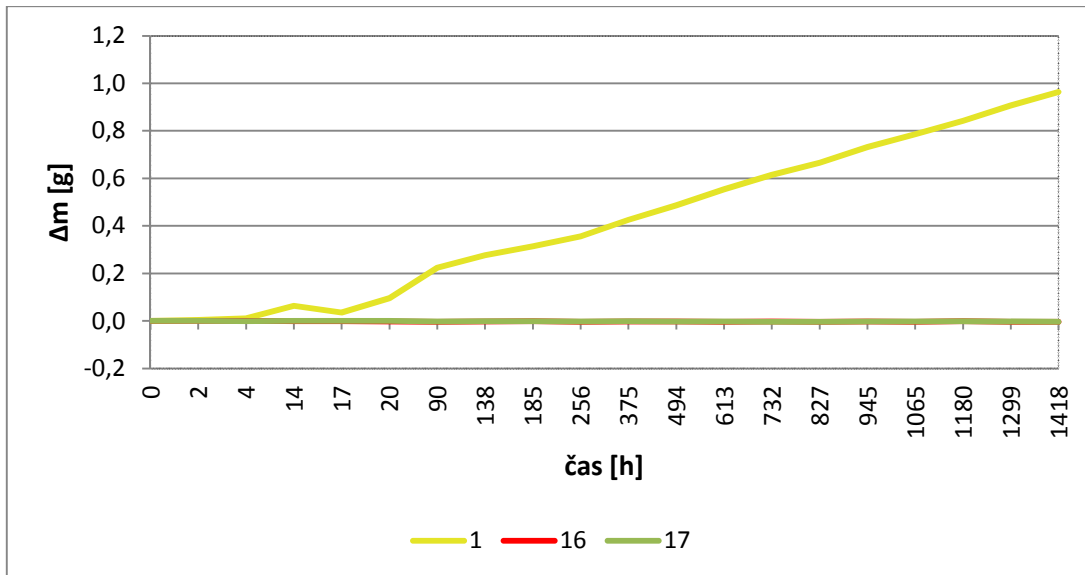
Graf 6 Průměrný úbytek hmotností v čase pro vzorky 1, 2-6,10,15



Graf 7 Průměrný úbytek hmotností v čase pro vzorky 1, 7-12, 15



Graf 8 Průměrný úbytek hmotnosti v čase pro vzorky 1,10, 13-15

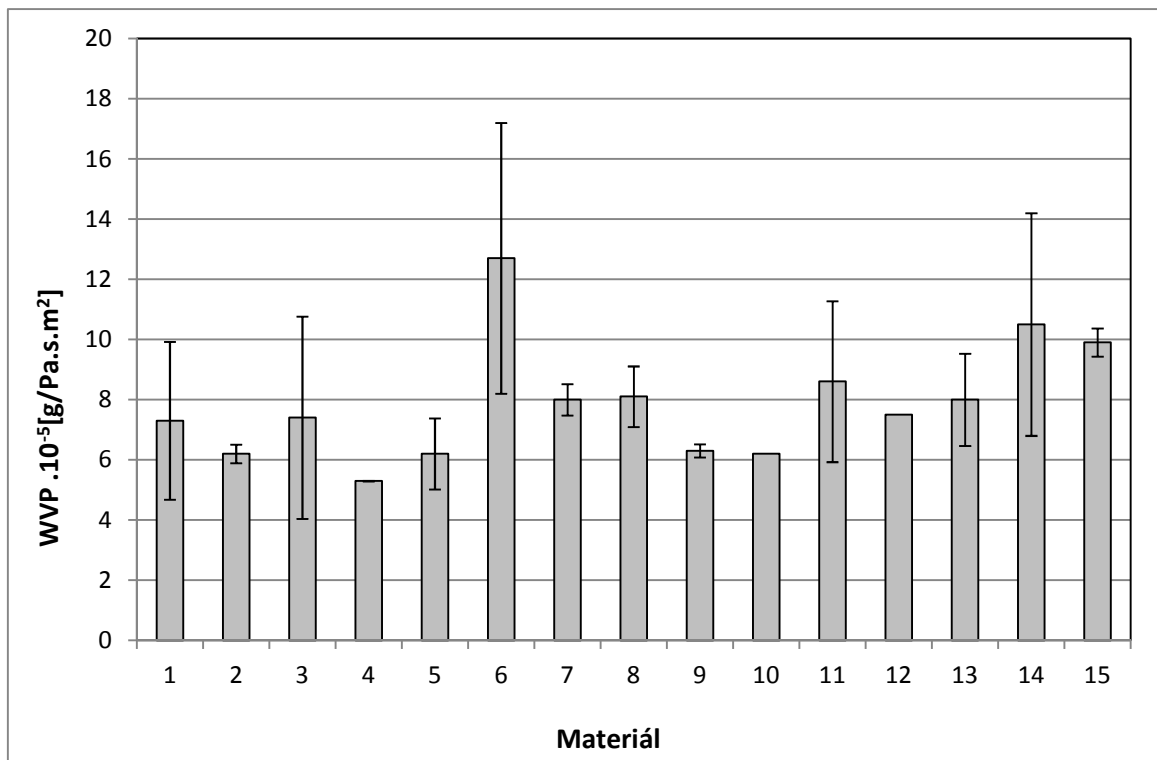


Graf 9 Průměrný úbytek hmotnosti v čase pro vzorky 1,16,17 (vzorky 16 a 17 byly slepý pokus)

Tabulka 16 Permeabilita vodních par za 60 dnů

materiál	WVT[g/m ² h]	WVP .10 ⁻⁵ [g/Pa.s.m ²]	ΔS .10 ⁻⁵ [g/Pa.s.m ²]	ΔWVP [%] vůči PLA
1	0,67	7,3	2,6	0,0
2	0,56	6,2	0,3	-15,1
3	0,71	7,4	3,4	1,4
4	0,47	5,3	0,0	-27,4
5	0,60	6,2	1,2	-15,1
6	0,80	12,7	4,5	74,0
7	0,77	8,0	0,5	9,6
8	0,72	8,1	1,0	11,0
9	0,57	6,3	0,2	-13,7
10	0,58	6,2	0,0	-15,1
11	0,75	8,6	2,7	17,8
12	0,68	7,5	0,0	2,7
13	0,72	8,0	1,5	9,6
14	0,97	10,5	3,7	43,8
15	0,94	9,9	0,5	35,6
16	0,00	-0,02	0,0	-100,3
17	0,00	-0,02	0,0	-100,3

ΔS je směrodatná odchylka, ΔWVP je změna WVP, čísla 16 a 17 jsou označeny slepé vzorky

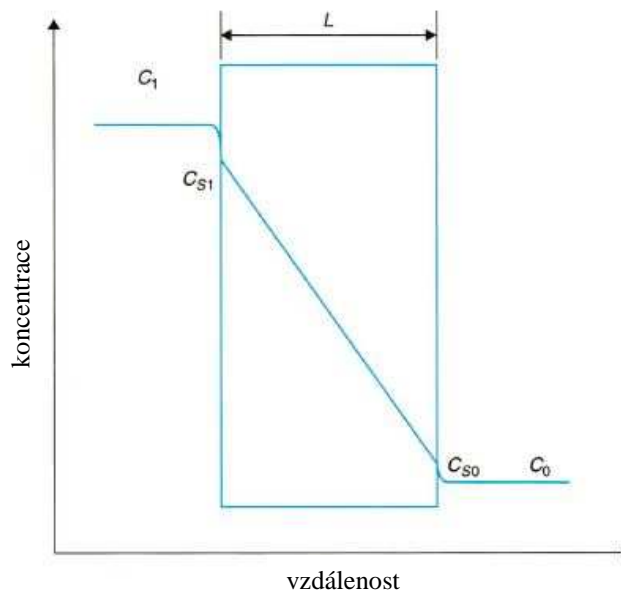


Graf 10 Permeabilita vodních par za 60 dnů

7.3 Zkouška plynopropustnosti folií

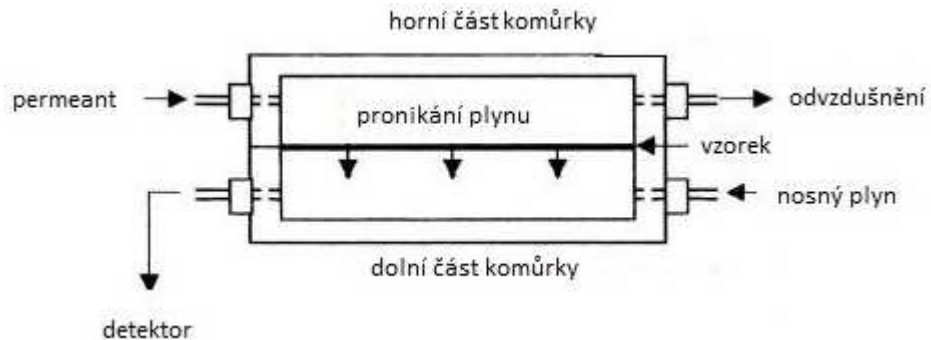
Redukce permeability plynů polymerními nanokompozity je způsobena zhoršením průchodu jejich molekul skrz materiál v důsledku zakomponování nanoplňiv do polymerní matrice. Tato vlastnost je v společně s nízkou vahou materiálu velmi ceněna a vyžadována v průmyslovém měřítku. [29]

Permeaci molekul plynu přes obalový materiál lze vysvětlit pomocí koncentračního spádu na základě zákonů Ficka a Henryho Obr. 29. Molekula plynu se pohybuje z oblasti vyšší koncentrace C_1 do oblasti o koncentraci nižší C_0 . Úsek mezi C_1 a C_{S1} znázorňuje absorpci molekuly, interval mezi C_{S1} a C_{S0} vykresluje difuzní jev. Desorpce molekuly plynu je potom vysvětlována jako změna koncentrace z C_{S0} na C_0 . [40]



Obrázek 29 Koncentrační profil při transferu molekul plynu skrz obal [40]

K základním způsobům měření propustnosti plynů patří metoda izostatická (schematicky znázorněná na Obr. 30 a metoda gravimetrická (použita při testu na propustnost páry).



Obrázek 30 Schéma izostatické metody [41]

7.3.1 Příprava zkušebních tělísek a vlastní měření

Dle normy pro stanovení plynopropustnosti plastů ČSN 64 0115 bylo připraveno na vyseřkávacím stroji po čtyřech tělíscích o tloušťce 0,28-0,30 mm a průměru 80 mm. Pro každý materiál bylo provedeno měření manometrickou metodou na zařízení UTB FT zachyceném na Obr. 31.



Obrázek 31 Příklad pro měření propustnosti plynů

Vložení kruhového zkušebního tělíska (průměr 80 mm) do tlakové komory vznikne vrchní a spodní oddělený prostor. Do vrchní komůrky je tlakem, v našem případě $2 \cdot 10^5$ Pa,

vháněn požadovaný plyn, který proniká polymerní membránou do spodní části s podtlakem - $1 \cdot 10^5$ Pa. Teplotní režim zkoušky je udržován temperanční lázní. Test se uskutečnil pro CO_2 , N_2 , O_2 a vzduch při teplotě 35°C .

K výpočtu permeačního koeficientu **Pe** bylo použito vzorce

$$Pe = \frac{\Delta p}{\Delta t} \cdot \frac{V \cdot h}{R \cdot T \cdot A \cdot p} \quad [\text{mol}/\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}]$$

kde

- $\Delta p/\Delta t$ je přírůstek tlaku v nízkotlaké komoře za čas
- R je plynová konstanta $8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- V je objem nízkotlaké komory $19,515 \text{ cm}^3$ [m^3]
- T je teplota [$^\circ\text{C}$]
- h je tloušťka vzorku [m]
- A je pracovní plocha vzorku [m^2]
- p je tlakový gradient [Pa]

Naměřené hodnoty byly převedeny do tabulek a sloupcových grafů:

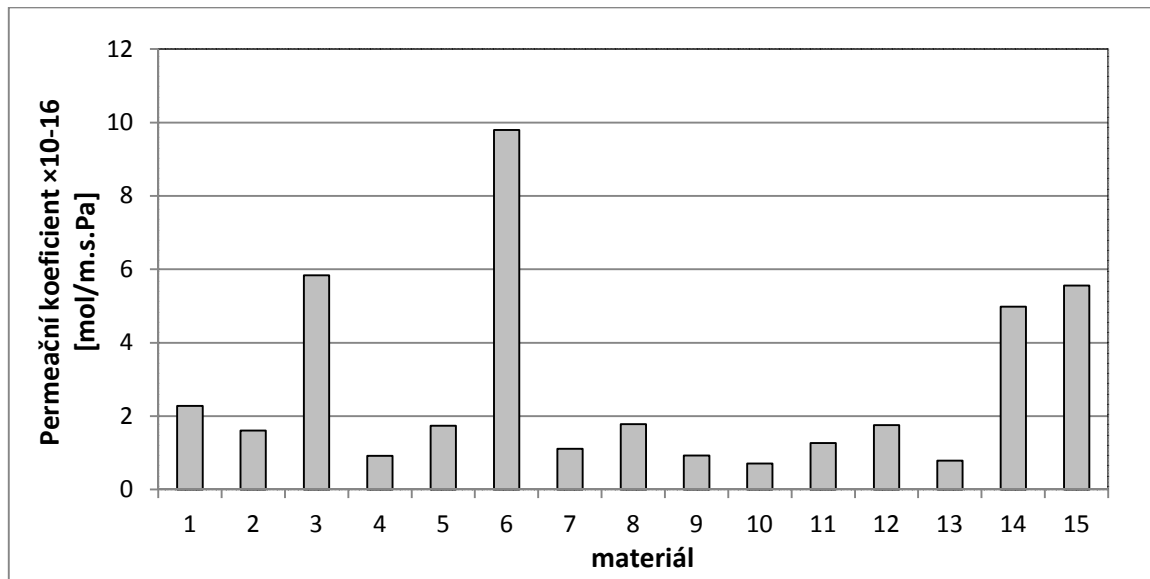
Tabulka 17 Permeační koeficienty pro jednotlivé plyny

materiál	Permeační koeficienty pro plyny $\times 10^{-16}$ [mol/m.s.Pa]			
	CO ₂	N ₂	O ₂	vzduch
1	2,28	3,98	2,36	3,94
2	1,61	3,11	7,90	3,04
3	5,84	1,87	2,71	7,32
4	0,92	1,19	3,07	1,42
5	1,74	2,04	5,59	2,50
6	9,80	1,52	-	-
7	1,11	1,06	1,75	3,66
8	1,78	2,12	5,30	3,25
9	0,93	1,40	4,81	1,76
10	0,71	1,11	5,09	1,82
11	1,27	0,92	7,23	1,95
12	1,76	1,44	1,99	1,35
13	0,79	1,45	2,65	1,68
14	4,98	2,17	-	-
15	5,56	8,38	-	5,80

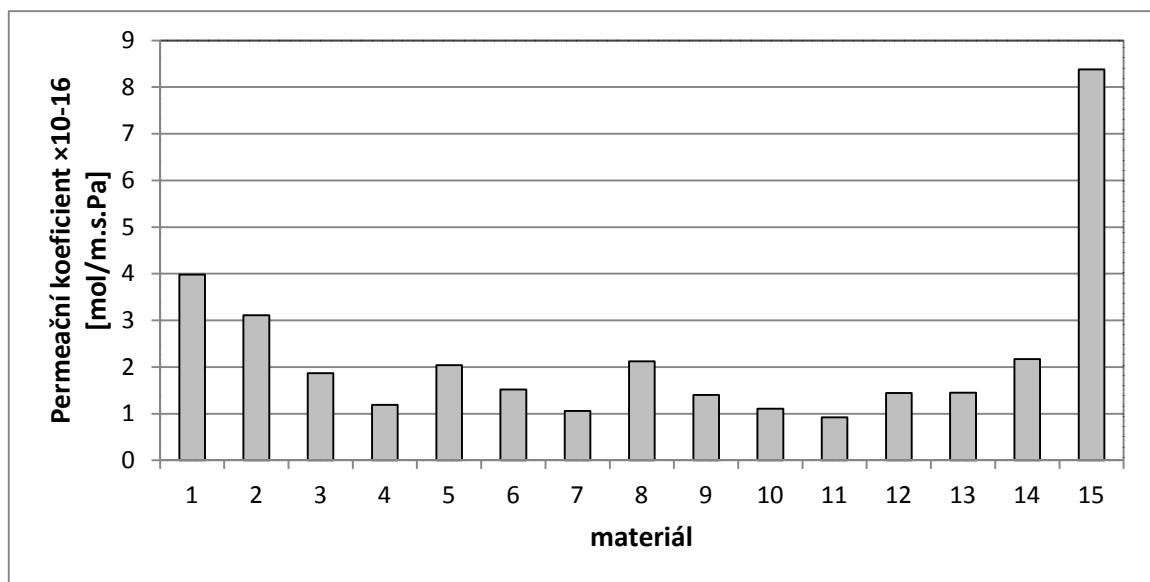
Pozn. Pro vzorky 6, 14 a 15 nebyla některá měření uskutečnitelná

Tabulka 18 Změna permeačních koeficientů vůči čistému PLA

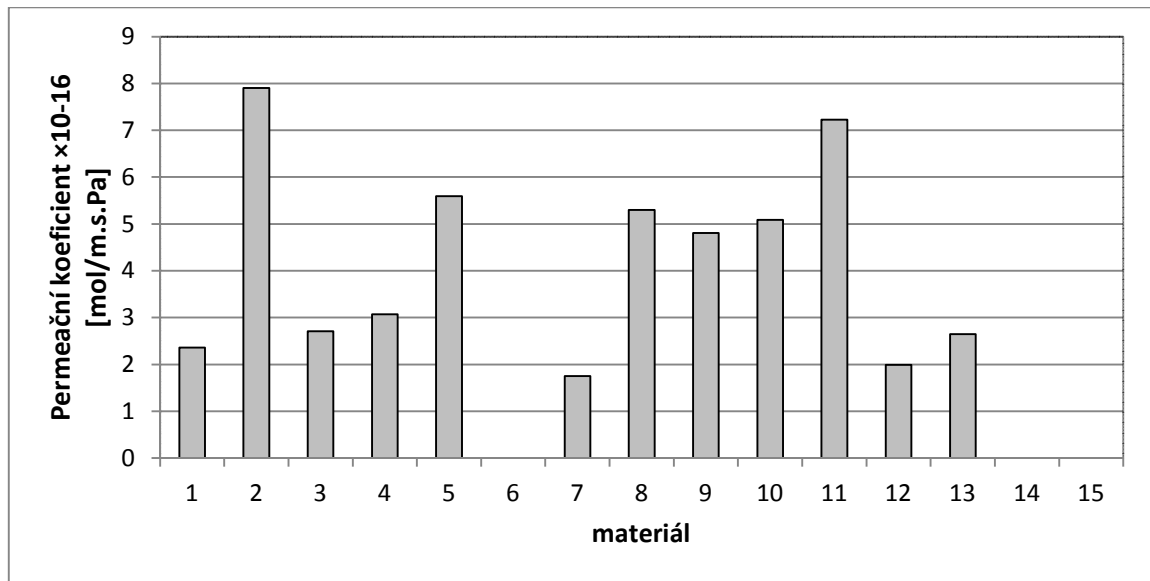
materiál	změna vůči čistému PLA [%]			
	CO ₂	N ₂	O ₂	vzduch
1	0,00	0,00	0,00	0,00
2	-29,39	-21,86	234,75	-22,84
3	156,14	-53,02	14,83	85,79
4	-59,65	-70,10	30,08	-63,96
5	-23,68	-48,74	136,86	-36,55
6	329,82	-61,81	-	-
7	-51,32	-73,37	-25,85	-7,11
8	-21,93	-46,73	124,58	-17,51
9	-59,21	-64,82	103,81	-55,33
10	-68,86	-72,11	115,68	-53,81
11	-44,30	-76,88	206,36	-50,51
12	-22,81	-63,82	-15,68	-65,74
13	-65,35	-63,57	12,29	-57,36
14	118,42	-45,48	-	-
15	143,86	110,55	-	47,21



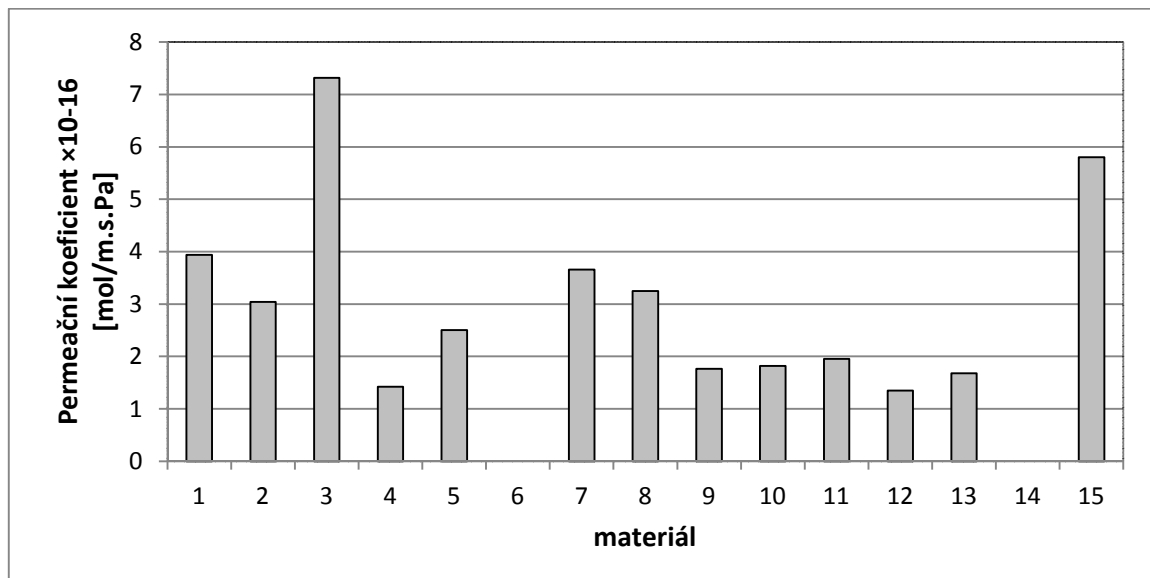
Graf 11 Permeační koeficienty materiálů pro CO₂



Graf 12 Permeační koeficienty materiálů pro N₂



Graf 13 Permeační koeficienty materiálů pro O_2



Graf 14 Permeační koeficienty materiálů pro vzduch

7.4 Zkouška nasákavosti folií

Jestliže má polymer při ponoření do kapaliny sklon k přijímání vody, mluvíme o jeho nasákavosti. Zatímco organická plniva jako dřevní moučka či textilní vlákna nasákavost zvyšují, anorganická plniva obecně účinkují opačně, příkladem jsou skleněná vlákna. [42]

7.4.1 Příprava zkušebních tělísek a vlastní měření

Podle normy ČSN EN ISO 62 byla pro každý materiál připravena tři obdélníková zkušební tělíška o rozměrech 25×9 mm. Vzorky byly sušeny v laboratorní sušárně při teplotě 50 °C. Po uplynutí 24 hodin byly vychlazeny v exsikátoru a zváženy. Proces se opakoval, dokud se hmotnost tělísek neustálila v řádu ± 0,1 mg. Dalším krokem bylo ponoření vzorků do zkumavek s 5 ml destilované vody (Obr. 32).



Obrázek 32 Ponořené vzorky během zkoušky nasákavosti

Následovalo pravidelné vážení tělísek až do stálých hmotností. Při vážení byl vzorek osušen filtračním papírem, zvážen a bezprostředně vrácen zpět do zkumavky. Procentuální růst hmotností Δm po vystavení materiálu destilované vodě lze vyjádřit vzorcem:

$$\Delta m = \frac{m_m - m_s}{m_s} \cdot 100 \text{ [%]}$$

kde

- m_m je hmotnost vzorku po ponoření do destilované vody [g]

- m_s je hmotnost vzorku před ponořením do destilované vody [g] [43]

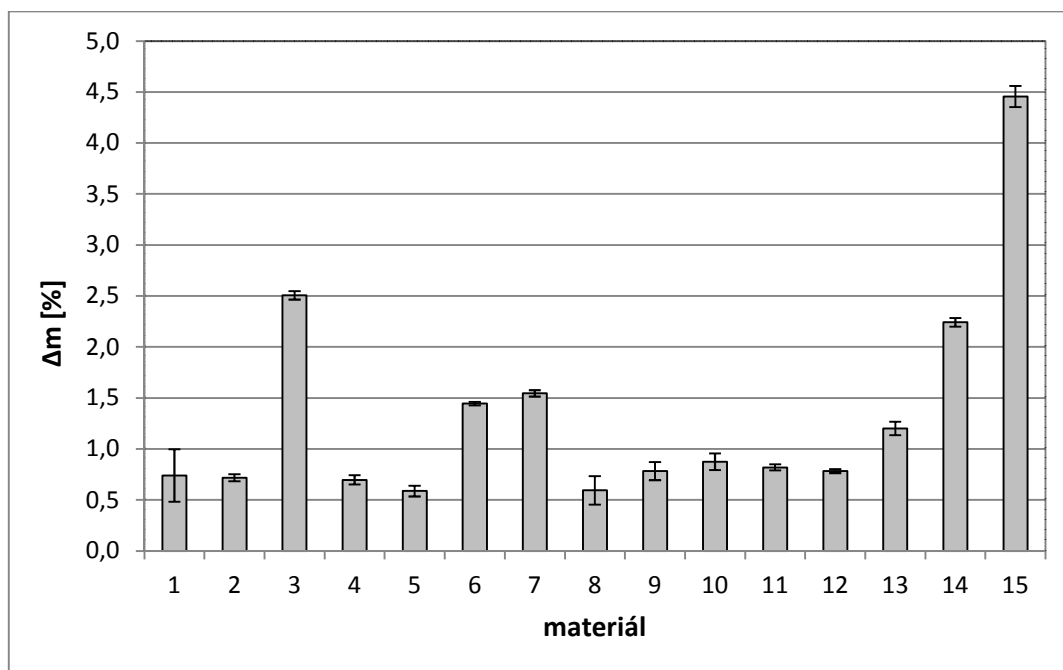
Naměřené hodnoty byly převedeny do tabulek a grafu:

Tabulka 19 Hmotnost vzorků před ponořením (m_s) a po ponoření (m_m)

materiál	m_s			m_m (11 dnů)		
	číslo vzorku			číslo vzorku		
	1	2	3	1	2	3
1	-	0,05095	0,05372	-	0,05142	0,05402
2	0,06806	0,06344	0,06506	0,06853	0,06392	0,06552
3	0,07249	0,07552	0,07618	0,07431	0,07738	0,07812
4	0,05109	0,05622	0,07638	0,05142	0,05662	0,07694
5	0,05983	0,06085	0,05967	0,06015	0,06124	0,06002
6	-	0,04874	0,04956	-	0,04945	0,05027
7	0,08186	0,07800	0,08148	0,08315	0,07918	0,08274
8	0,07175	0,07008	0,06511	0,07207	0,07051	0,06558
9	0,06124	0,06232	0,06519	0,06166	0,06282	0,06575
10	0,06788	0,06972	0,06925	0,06845	0,07029	0,06992
11	0,06610	0,07006	0,06901	0,06665	0,07061	0,06959
12	0,07413	0,07218	0,07314	0,07470	0,07274	0,07373
13	0,07675	0,07465	0,07255	0,07771	0,07549	0,07344
14	0,07794	0,07624	0,07870	0,07969	0,07798	0,08043
15	0,06655	0,06868	0,06768	0,06954	0,07166	0,07075

Tabulka 20 Nasákavost materiálů

materiál	Δm [%] (po 11 dnech)	ΔS [%]	Δm [g]	% Δm vůči čistému PLA
1	0,74	0,26	0,00039	0,00
2	0,72	0,03	0,00047	-3,02
3	2,51	0,04	0,00187	238,54
4	0,70	0,05	0,00043	-5,89
5	0,59	0,05	0,00035	-20,67
6	1,44	0,02	0,00071	95,10
7	1,55	0,03	0,00124	108,66
8	0,59	0,14	0,00041	-19,81
9	0,78	0,09	0,00049	5,66
10	0,87	0,08	0,00060	18,16
11	0,82	0,03	0,00056	10,63
12	0,78	0,02	0,00057	5,85
13	1,20	0,07	0,00090	62,19
14	2,24	0,04	0,00174	202,78
15	4,46	0,10	0,00301	501,78



Graf 15 Nasákavost materiálů

7.5 Dynamická mechanická analýza (DMA)

DMA patří do skupiny termických metod a poskytuje údaje o zkoumaném materiálu jako teplota skelného přechodu, teplota tání, stupeň krystalizace aj. V dynamickém režimu je vzorek podroben namáhání smykem a z výsledné deformace lze odvodit maximální amplitudu smykového napětí a fázový úhel, který určuje zpoždění deformace za napětím. Těmito parametry je možné stanovit komplexní smykový modul polymeru složený z reálné části zvané fázový modul (charakterizuje elasticitu) a imaginární části pojmenované ztrátový modul (charakterizuje viskozitu). [44]

Dynamická mechanická zkouška umožňuje během krátkých časových period při vysokých teplotách (až 500 °C) definovat vlastnosti daného materiálu. Při nízkých teplotách by testy trvaly mnohem déle. DMA je využíváno jako nástroje hodnocení množství elastické a disipované energie v nanokompozitech za mechanického namáhání. K deformaci dochází působením stejně velkých protichůdných momentů na protilehlé konce vzorků upnutých v analyzáru. Ovšem výsledky DMA silně závisí na kvalitě disperze plniva v matrici a stupni interakce povrchu plniva a matrice. [44]

7.5.1 Příprava zkušebních tělísek a vlastní měření

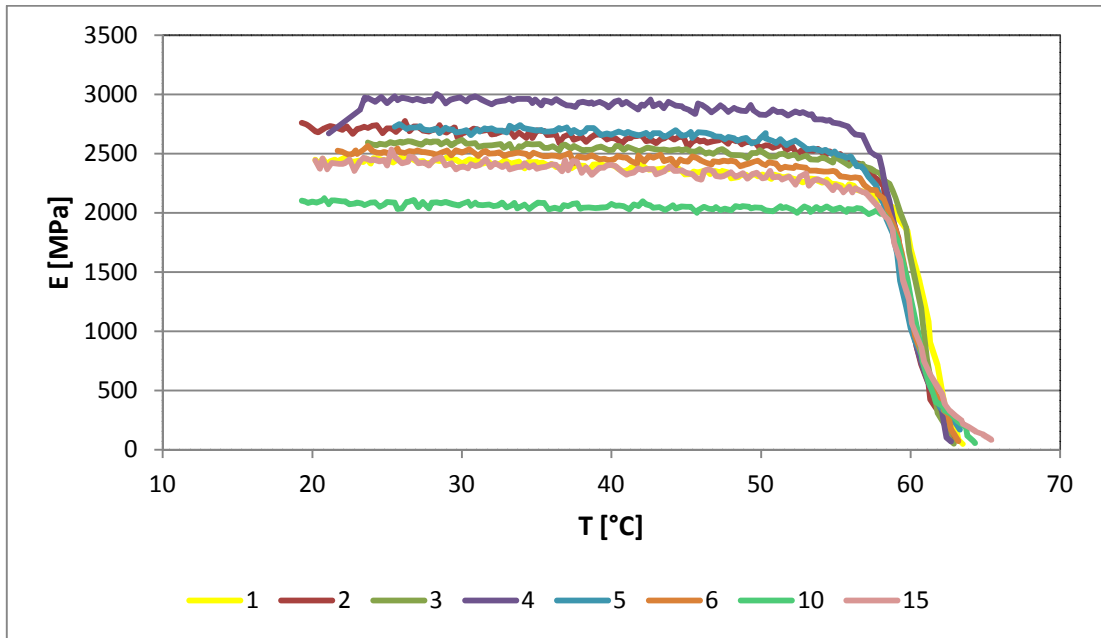
Z fólií byly připraveny zkušební tělíska o rozměrech 50×10 mm v podélném i příčném směru, které byly testovány na laboratorním přístroji DMA DX04T (Obr. 33, výrobce RMI). Měření proběhlo v rozmezí teplot 20 až 65 °C, při rychlosti ohřevu 2 °C/min a frekvenci namáhání 1 Hz.



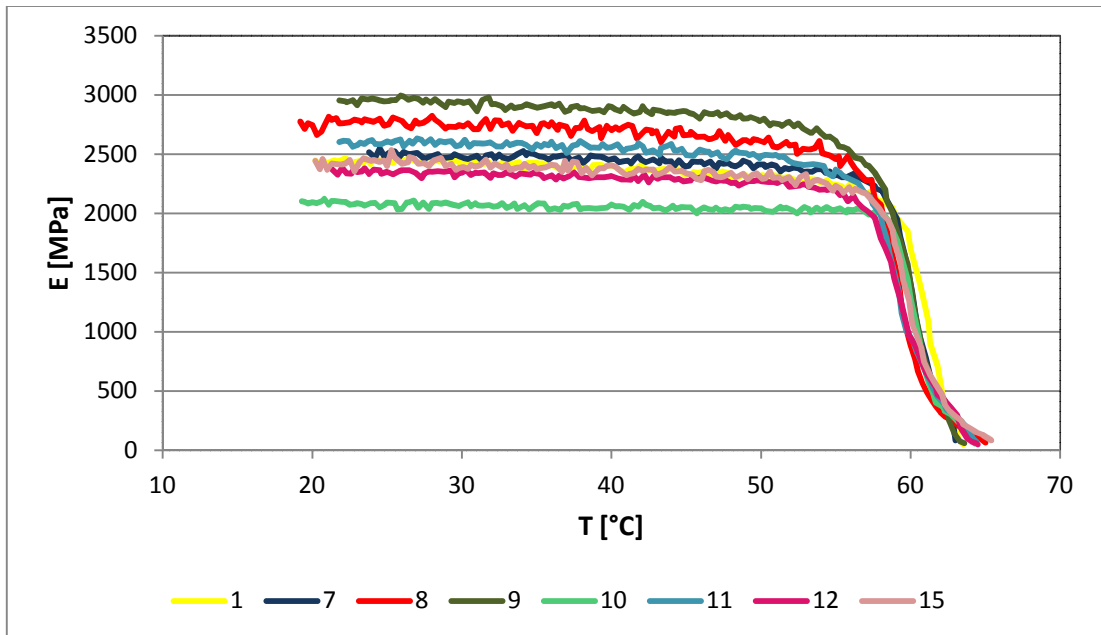
Obrázek 33 Uzavřená komora DMA DX04T

Výsledky měření vzorků byly totožné ve směru podélném i příčném.

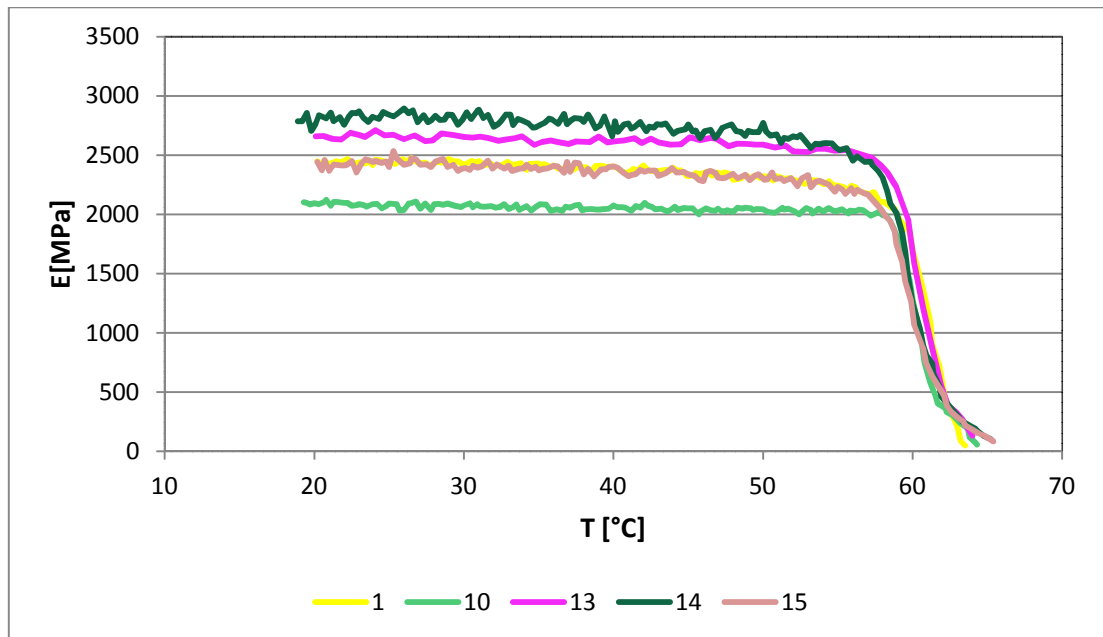
Naměřené hodnoty byly převedeny do tabulky a grafů



Graf 16 Závislost modulu na teplotě pro vzorky 1-6, 10, 15



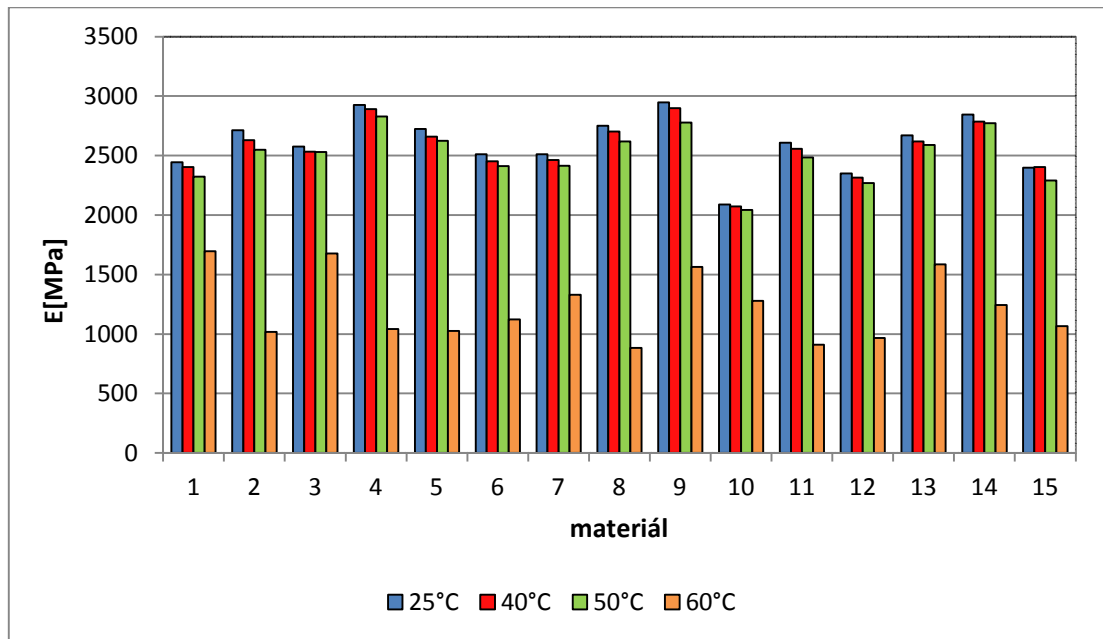
Graf 17 Závislost modulu na teplotě pro vzorky 1, 7-12, 15



Graf 18 Závislost modulu na teplotě pro vzorky 1, 10, 13-15

Tabulka 21 Moduly pružnosti při různých teplotách a přechodová teplota materiálů

materiál	T_α [°C]	E [MPa] při teplotách				% Δ vůči čistému PLA	
		25°C	40°C	50°C	60°C	Při 25 °C	Při 50 °C
1	58,18	2443	2404	2323	1696	0,00	0,00
2	57,34	2713	2630	2548	1017	11,05	9,67
3	58,26	2575	2532	2529	1677	5,40	8,85
4	56,93	2926	2891	2828	1042	19,77	21,74
5	56,70	2725	2658	2623	1027	11,54	12,91
6	57,50	2511	2453	2413	1123	2,78	3,85
7	58,04	2510	2464	2413	1331	2,74	3,88
8	56,71	2750	2701	2618	884	12,57	12,70
9	56,73	2946	2898	2779	1564	20,59	19,59
10	58,69	2090	2073	2043	1279	-14,45	-12,08
11	56,37	2607	2558	2484	910	6,71	6,90
12	56,29	2351	2316	2269	968	-3,77	-2,33
13	58,03	2671	2618	2589	1586	9,33	11,44
14	57,45	2846	2786	2773	1244	16,50	19,35
15	57,46	2398	2403	2292	1065	-1,84	-1,37



Graf 19 Moduly vzorků při rostoucí teplotě

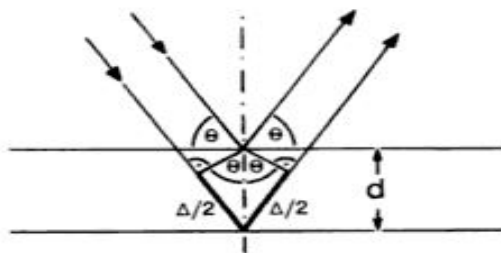
7.6 Rentgenografie (RTG)

Rentgenografickou metodou lze velmi dobře popisovat morfologii polymerů. V opticky nehomogenním prostředí, které se vyskytuje u částečně krystalických látek, dochází k rozptylu záření ve všech směrech. Vznikají ostrá difrakční maxima detekující krystalickou fází a široká rozptylová maxima zachycující amorfni fází. K charakterizaci krystalových struktur nanokompozitů lze využít difrakce rentgenového záření při splnění Braggovy podmínky (viz Obr. 34): [45]

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

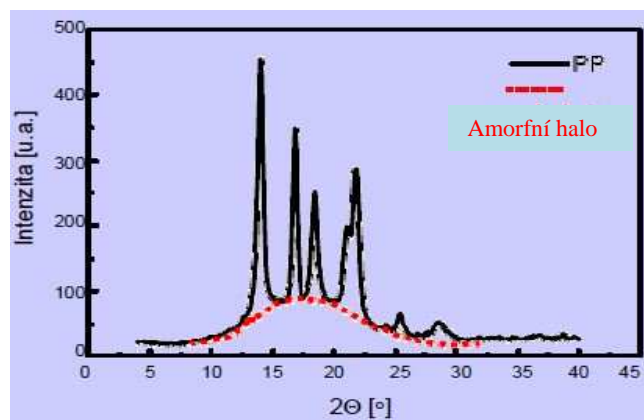
kde

- θ je úhel, pod kterým dopadají paprsky na rovinu krystalu
- d je vzdálenost sousedních vrstev krystalu
- n je celistvý násobek vlnové délky dopadajícího záření
- λ je vlnová délka dopadajícího záření



Obrázek 34 Braggova podmínka [46]

Intenzita záření rozptýleného danou fází je vyjádřena plochou pod difrakční křivkou a je úměrná podílu této fáze ve vzorku (Obr. 35). [45]



Obrázek 35 Rozložení intenzity rozptýleného záření jako funkce úhlu [45]

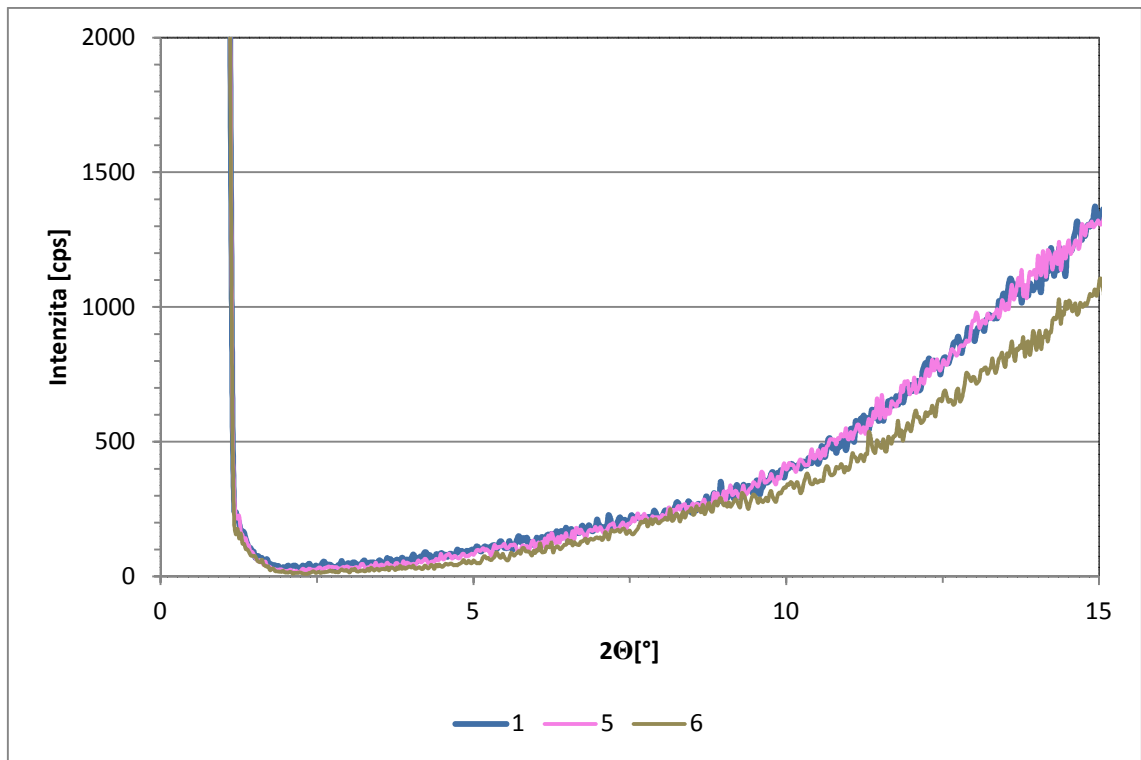
7.6.1 Příprava zkušebních tělísek a vlastní měření

Z připravených folií byla nachystána tělíska (rozměr 3×3, tloušťka 0,28-0,30 mm) a podrobena zkoušce na difraktometru X'Pert PRO od firmy PANalytical. Záření generované měděnou lampou dosahovalo průměrné vlnové délky 0,154 nm, rozsah měření byl 1 až 30 2 Θ , velikost kroku 0,026°.

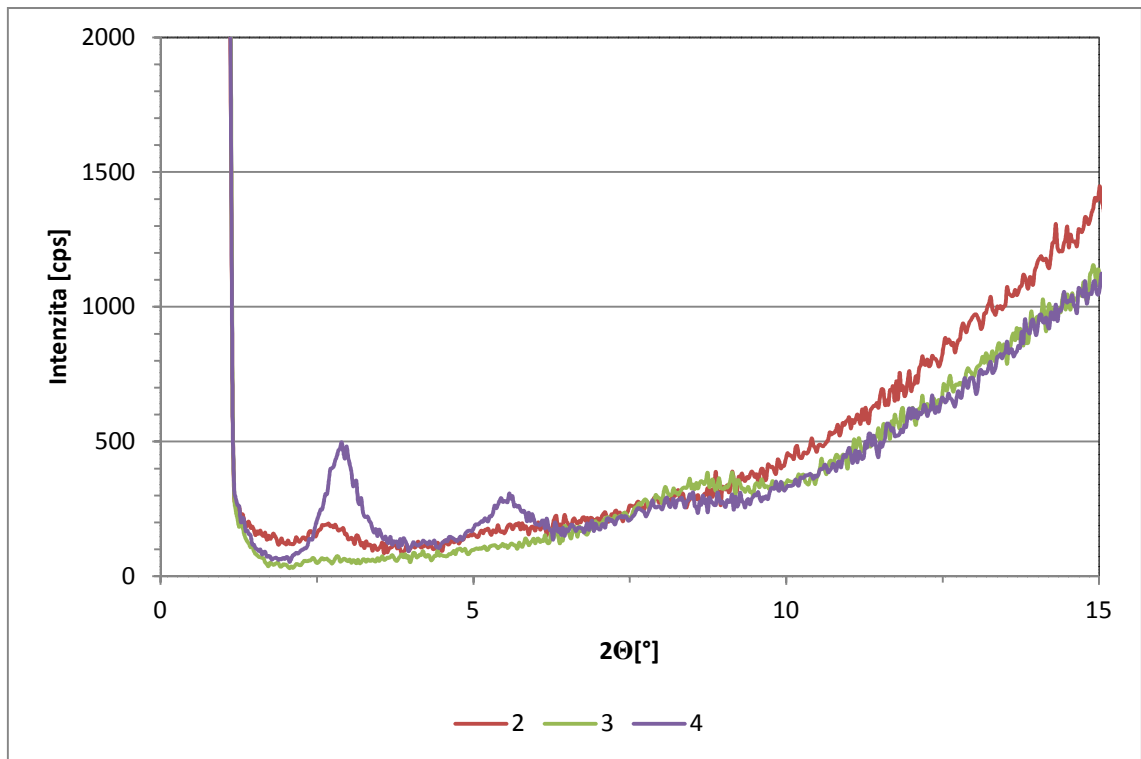
Naměřené hodnoty byly zpracovány do tabulky a grafů:

Tabulka 22 Hodnoty d_{001} v PLA kompozitech odvozené z difraktogramů

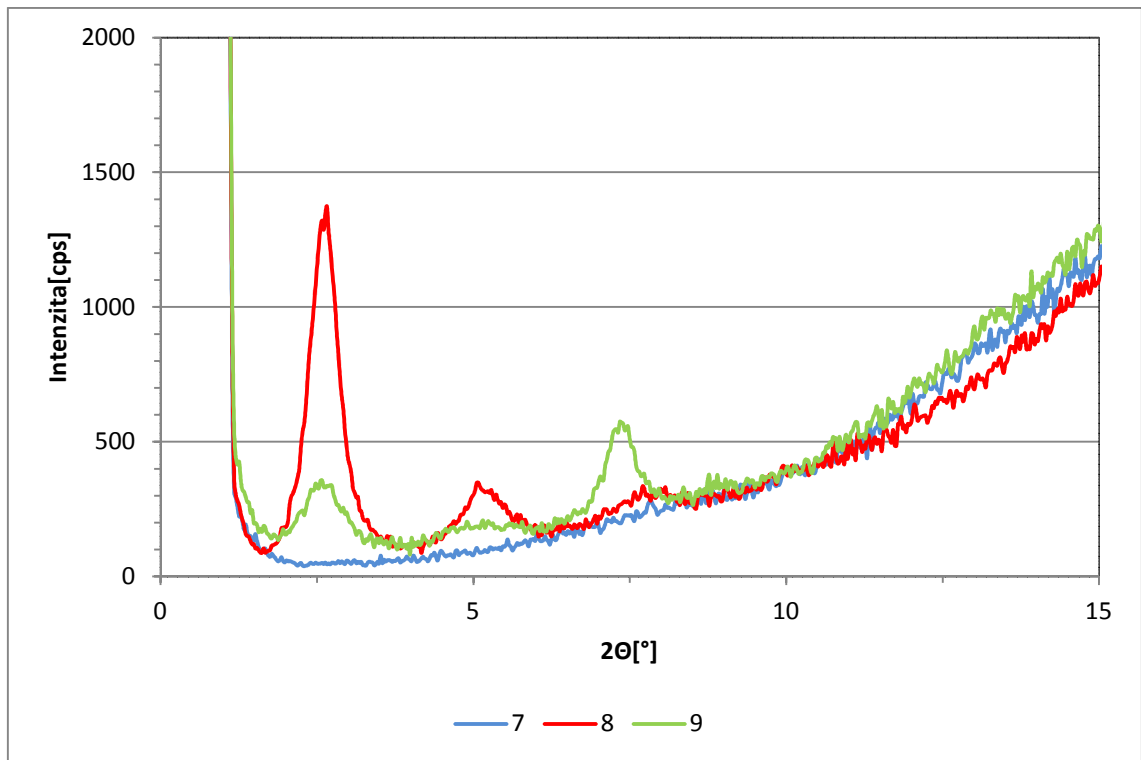
materiál	d_{001} [nm]
1	-
2	-
3	0,97
4	3,05
5	-
6	0,95
7	1,00
8	3,32
9	3,42
10	3,42
11	3,35
12	3,45
13	1,00
14	0,99
15	0,98



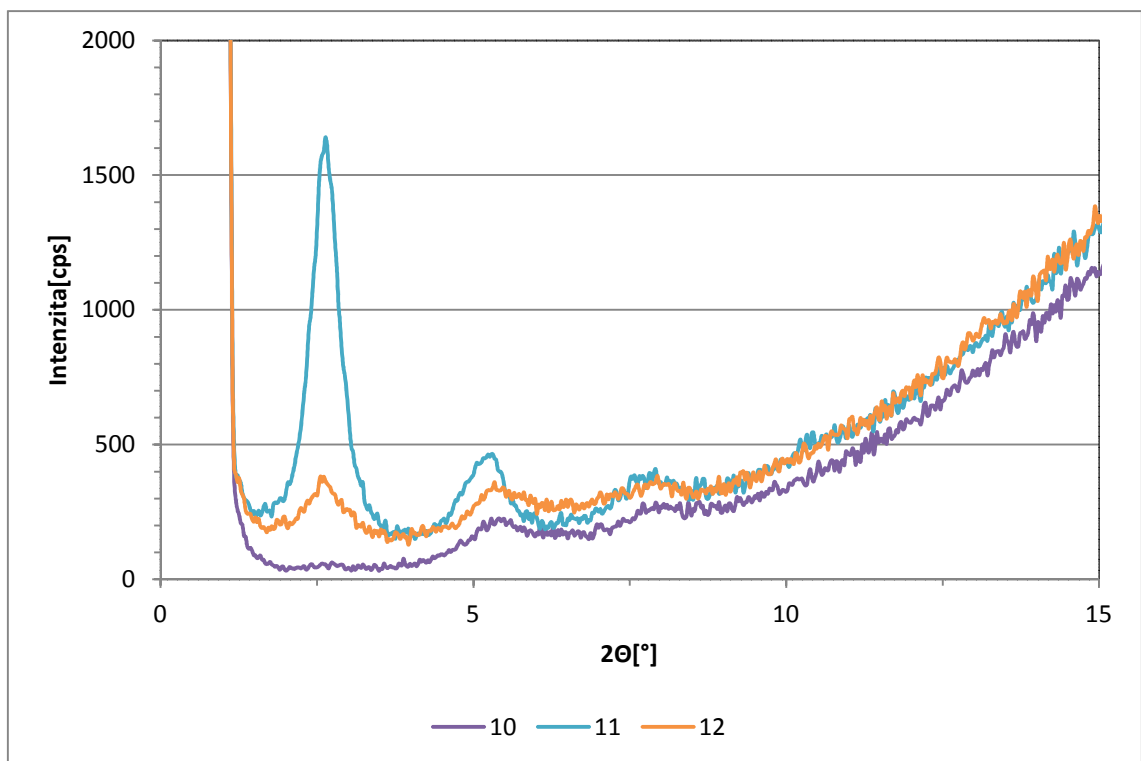
Graf 20 Difraktogram čistého PLA (1), PLA s BioAdimidem 500 (5) a PLA s BioAdimidem 500, Cloisite Na+ (6)



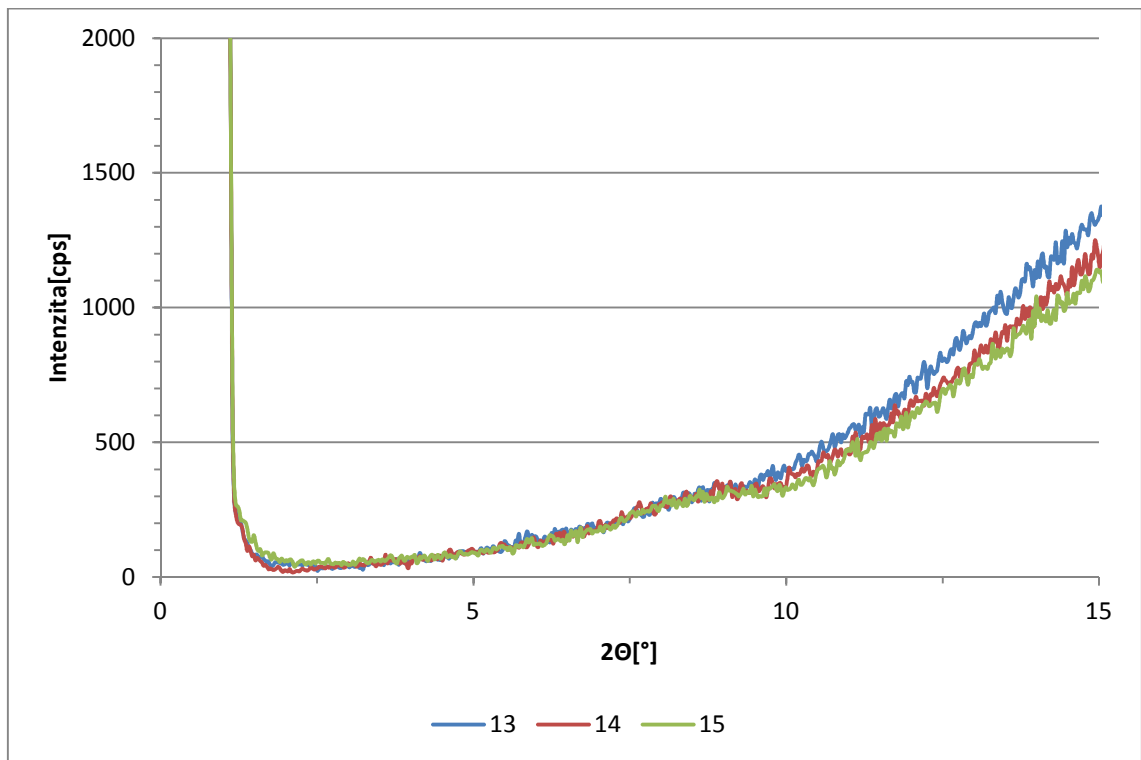
Graf 21 Difraktogram PLA vzorků s obsahem BioAdimide 100 (2), BioAdimide 100 a Cloisite Na+ (3) a BioAdimide 100 a Cloisite 10A (4)



Graf 22 Difraktogram PLA vzorků s plnivý Nanofil 116 (7), Nanofil SE3010 (8) a Garamite 1958 (9)



Graf 23 Difraktogram PLA vzorků s plnivý Cloisite 10A (10), 20A (11) a 30B (12)



Graf 24 Difraktogram PLA vzorků s Cloisite Na+ 1% (13), 3% (14) a 5% (15)

7.7 Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)

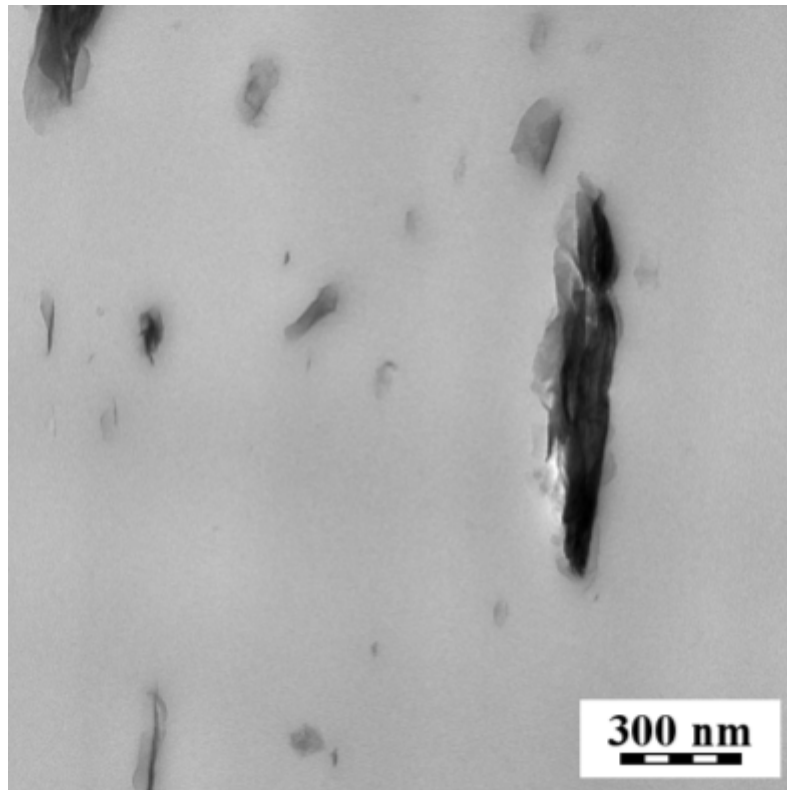
Transmisní elektronová mikroskopie (TEM) nebo také prozařovací elektronová mikroskopie vytváří obraz stejně jako světelný mikroskop pomocí soustavy čoček. Podobně jako u světelného mikroskopu tvoří základní části transmisního elektronového mikroskopu osvětlovací a zobrazovací soustava. Osvětlovací soustava upravuje elektronový svazek, který dopadá na preparát. Záření prošlé skrz preparát zpracovává zobrazovací soustava. Výsledkem potom je reálný obraz na fluorescenčním stínítku, citlivé vrstvě filmu nebo digitální kameře.

Nejběžnějším typem čoček optického systému jsou čočky elektromagnetické. Mezní rozlišení dosahované současnými elektronovými mikroskopy se pohybuje kolem 0,1 nm. Zdrojem záření je elektronová tryska, z níž jsou emitovány elektrony následně urychlované napětím mezi katodou a uzemněnou terčovitou anodou. Klasickým elektronovým zdrojem je žhavená wolframová katoda (wolframový drátek ve tvaru V). V dokonalejších mikroskopech se používají zdroje jako monokrystal lanthanhexaboridu, Schottkyho emiter nebo studená autoemisní katoda. Důležitou podmínkou pro funkci TEM je, aby se dráha elektronu nacházela v dostatečně vysokém vakuu, a tak nedocházelo ke kolizím elektronového svazku s molekulami plynu. Při pozorování se využívá luminiscence prášku naneseného na kovovém stínítku. Při urychlovacím napětí kolem 100 kV je vhodná tloušťka preparátu pro polymerní materiály přibližně 50 nm. [47]

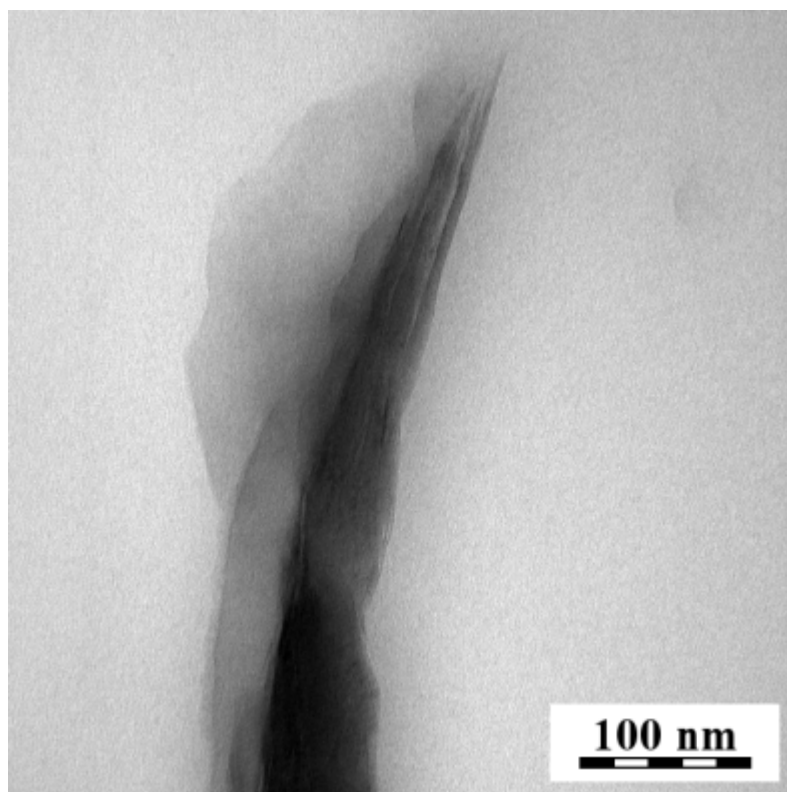
7.7.1 Příprava zkušebních tělísek a vlastní měření

Mikroskopická pozorování byla provedena na transmisním elektronovém mikroskopu Tecnai G2 Spirit (FEI, ČR) v režimu BF (Bright Field imaging, technika světlého obrazového pole). Mikroskop dosahuje za maximálního urychlovacího napětí 120 kV rozlišení 0,3 nm. Byly provedeny kryo řezy při teplotě nože - 50 °C a teplotě vzorku -85 °C.

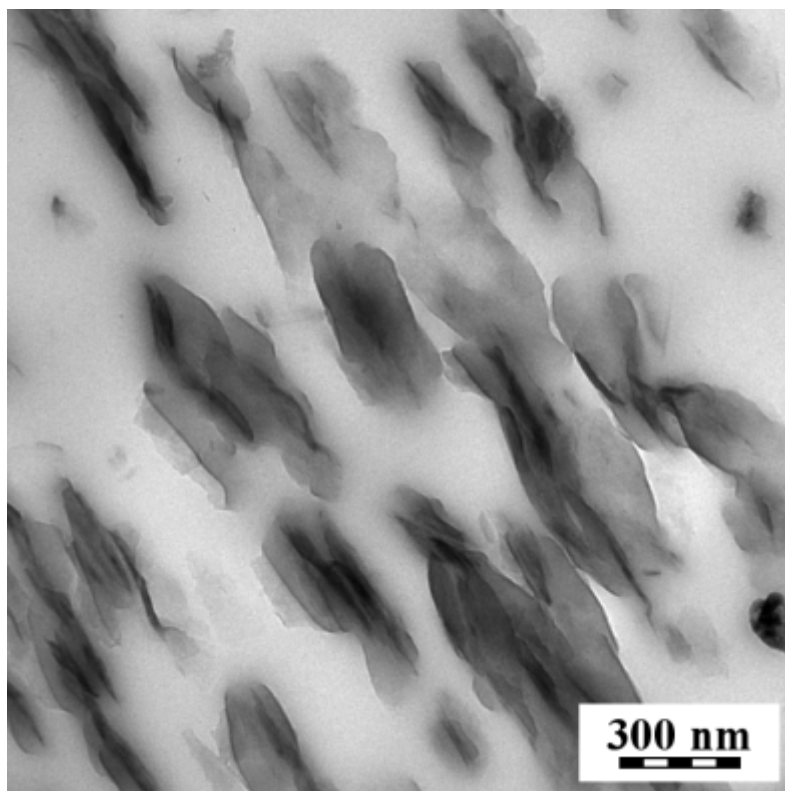
Na obrázcích 36 - 45 jsou prezentovány snímky testovaných materiálů z TEM.



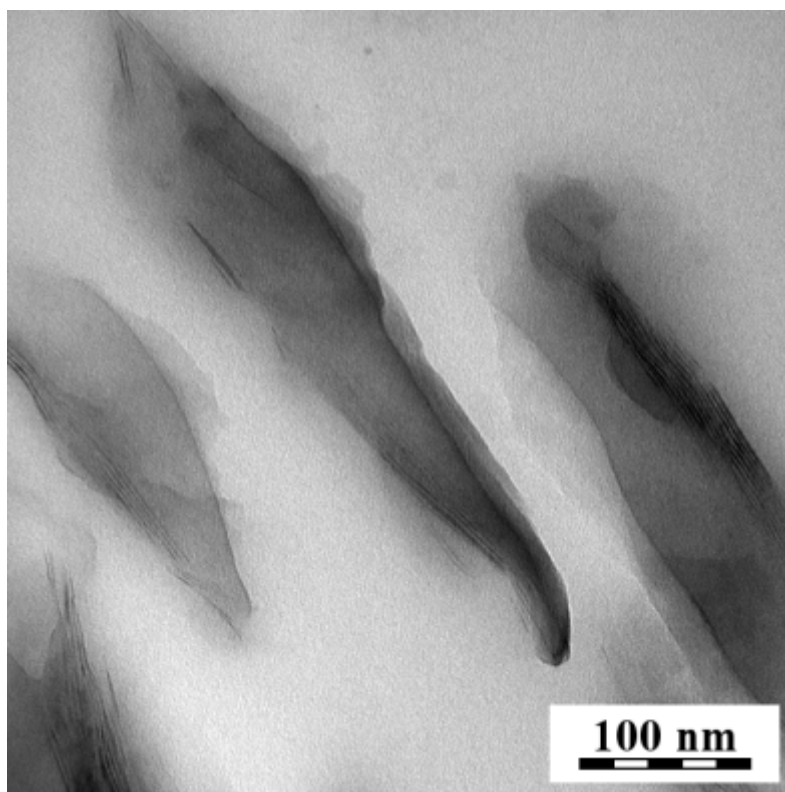
Obrázek 36 Kompozit PLA/BioAdimide100 2 %, Cloisite Na⁺ 5 % (300 nm)



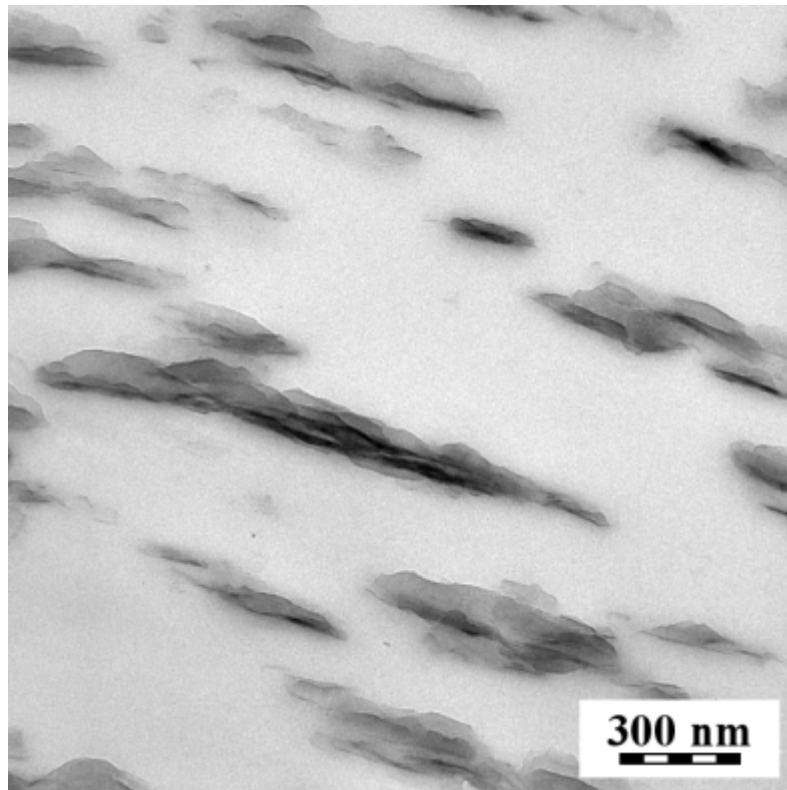
Obrázek 37 Kompozit PLA/BioAdimide100 2 %, Cloisite Na⁺ 5 % (100 nm)



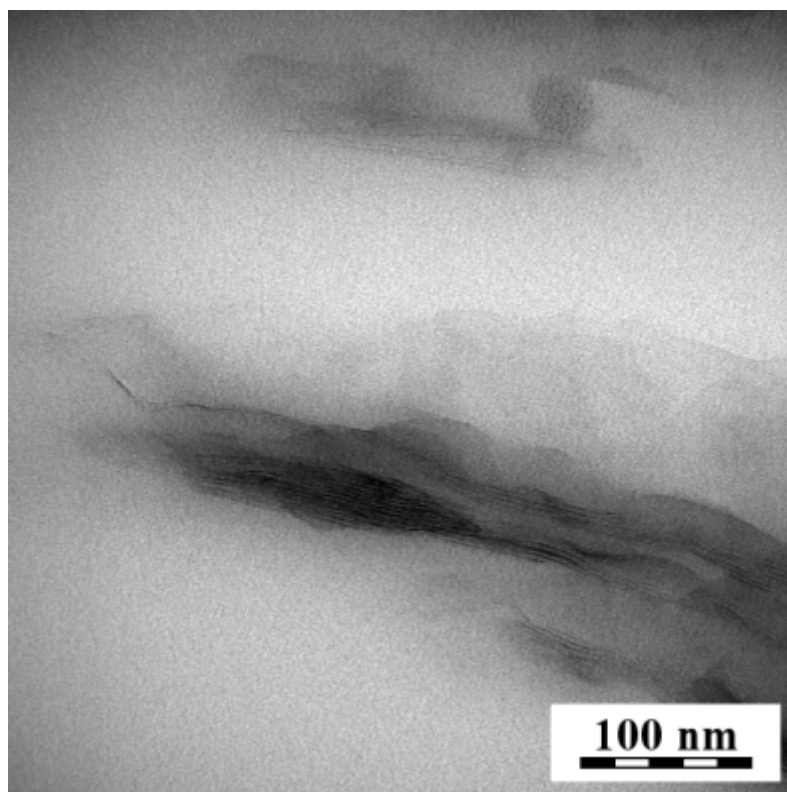
Obrázek 38 Kompozit PLA/Nanofil SE 3010 5 % (300 nm)



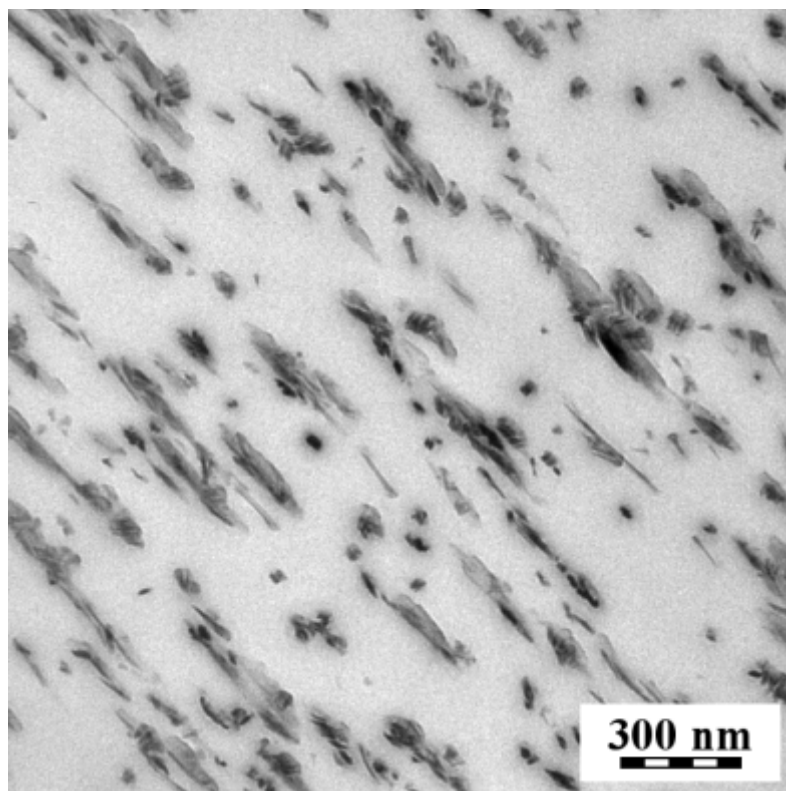
Obrázek 39 Kompozit PLA/Nanofil SE 3010 5 % (100 nm)



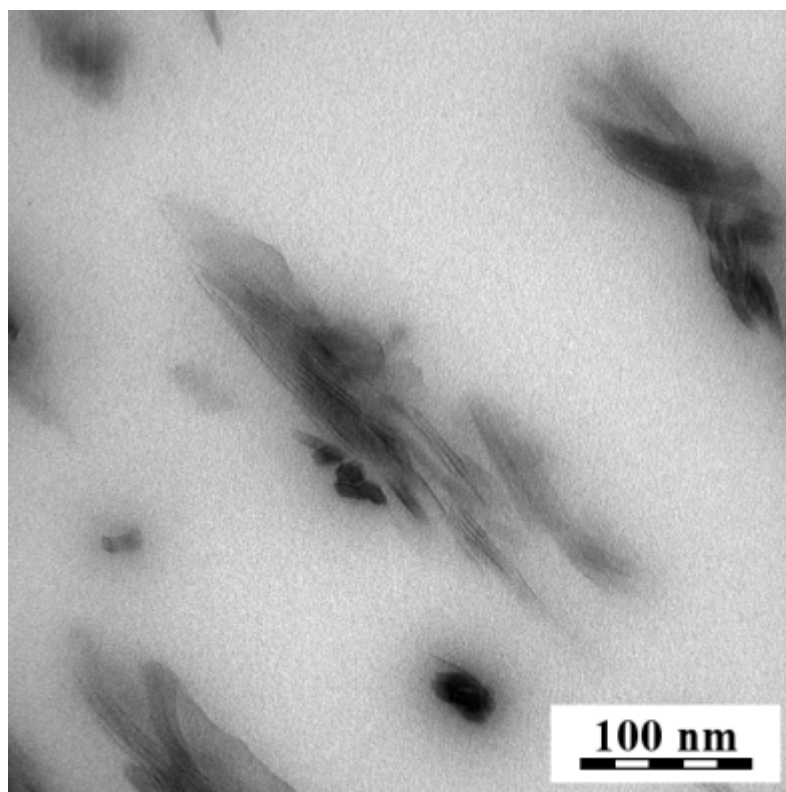
Obrázek 40 Kompozit PLA/Cloisite 20A 5 % (300 nm)



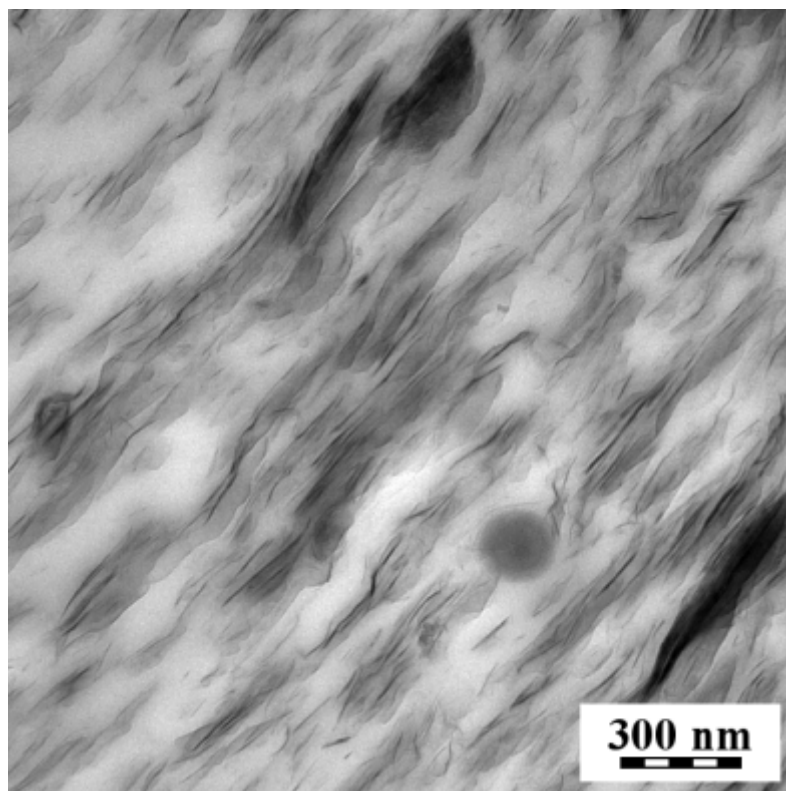
Obrázek 41 Kompozit PLA/Cloisite 20A 5 % (100 nm)



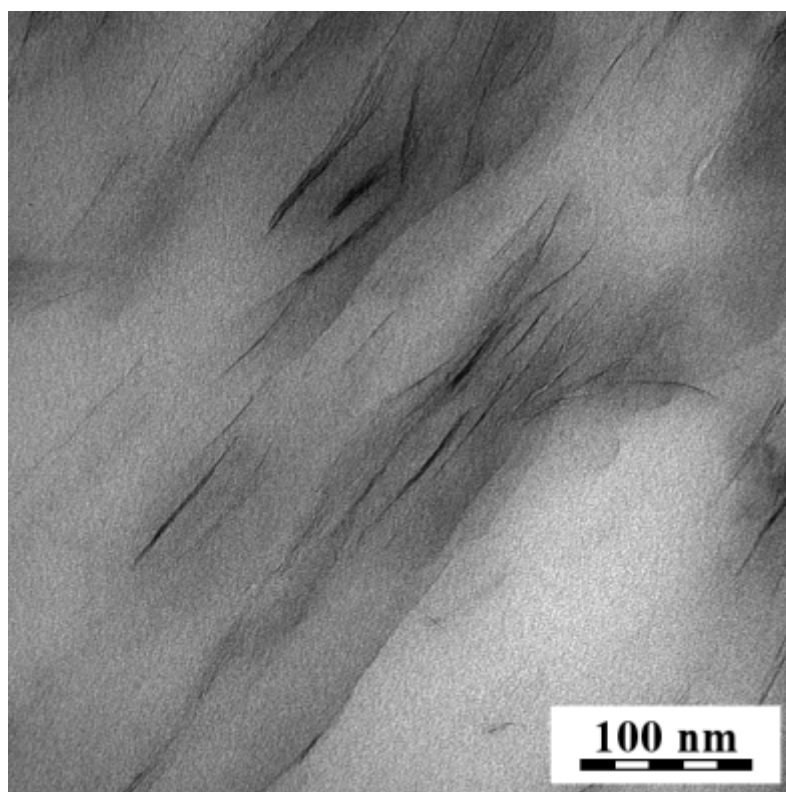
Obrázek 42 Kompozit PLA/Garamite 5% (300 nm)



Obrázek 43 Kompozit PLA/Garamite 5% (100 nm)



Obrázek 44 Kompozit PLA/Cloisite 30B 5 % (300 nm)



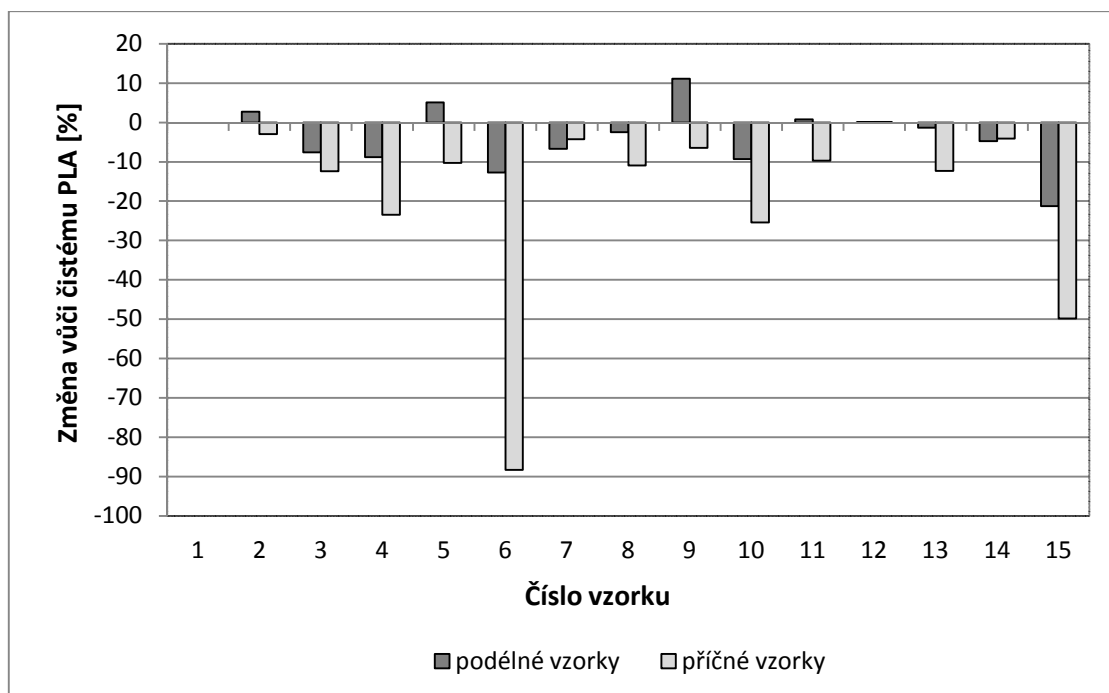
Obrázek 45 Kompozit PLA/Cloisite 30B 5 % (100 nm)

8 DISKUZE VÝSLEDKŮ

8.1 Tahová zkouška

Maximální pevnost v tahu se podle očekávání ukázala pro všechny materiály vyšší v podélném směru než ve směru příčném. Pevnost čistého PLA byla 54,1 MPa a 49,9 MPa. U vzorku č. 6 PLA/BioAdimide500, CloisiteNa⁺ byl rozdíl pevností velmi markantní (viz Graf 3, kapitola 7.1).

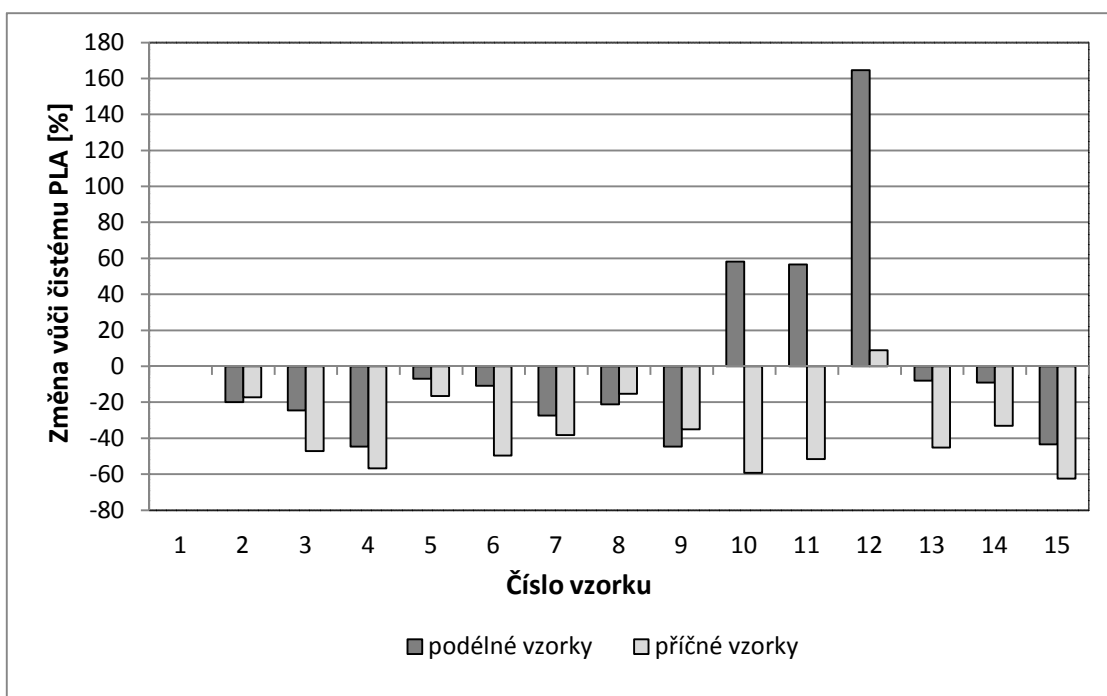
Dále bylo provedeno procentuální hodnocení změny napětí připravených materiálů vůči čistému PLA (viz Graf 25). V podélném směru došlo ke zvýšení pevnosti pro směsi č. 2 PLA/BioAdimide100, č. 5 PLA/BioAdimide500, č. 9 PLA/Garamite a pouze mírně pro vzorky č. 11 a 12 - PLA s plnivem Cloisite20A (0,77 %) a Cloisite30B (0,03 %). Kromě nepatrného nárůstu u vzorku č. 12 PLA/Cloisite30B byla pevnost u všech směsí v příčném směru snížena. Nejvíce u zmiňovaného vzorku č. 6 PLA/BioAdimide500, CloisiteNa⁺.



Graf 25 Procentuální změna pevnosti v tahu směsí vůči čistému PLA

Protážení při přetržení bylo vyšší v podélném směru než ve směru příčném. Jedinou výjimkou zde byl materiál č. 9 PLA/Garamite, u kterého byly hodnoty v obou směrech téměř stejné. Hodnota u čistého PLA byla 3,1 % a 3,5 % (viz Graf 2, kapitola 7.1).

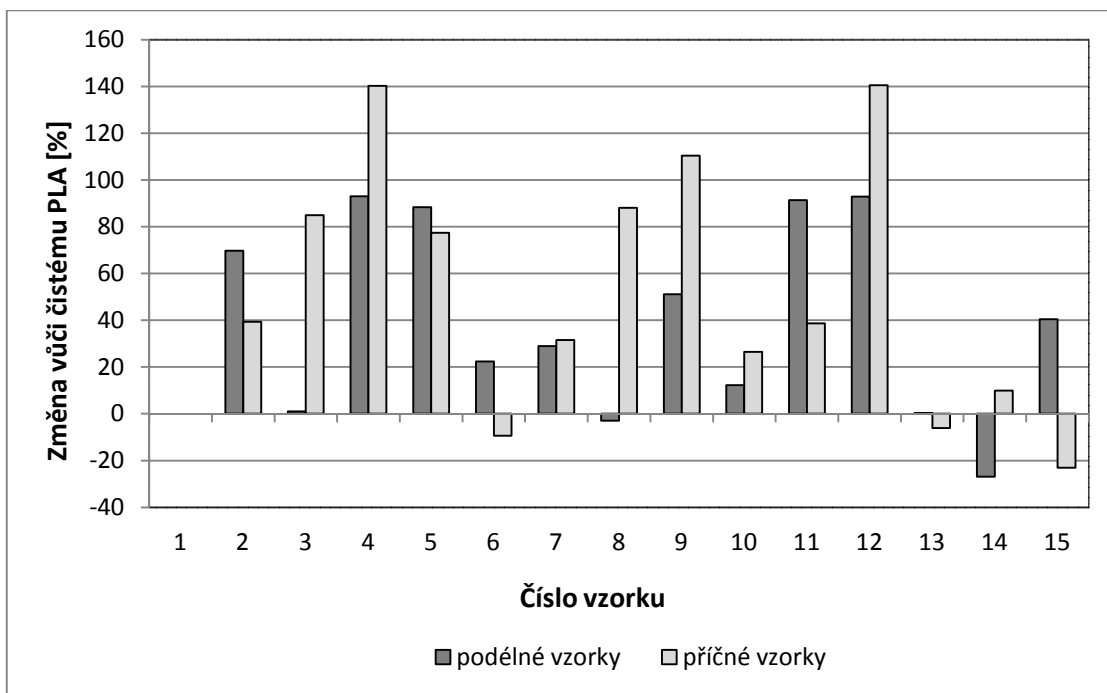
Procentuální srovnání s čistým PLA vyznělo následovně. Ve směru podélném vynikly směsi s modifikovaným Cloisitem, nejvíce vzorek č. 12 PLA/Cloisite30B. V příčném směru se potom tažnost mírně zvýšila jen pro směs PLA/Cloisite30B, u ostatních vzorků klesala. (viz Graf 26).



Graf 26 Procentuální změna protažení při přetržení směsí vůči čistému PLA

Výsledky měření E modulů ukázaly u 6 testovaných materiálů vyšší tuhost ve směru podélném než příčném, u ostatních tomu bylo naopak. Jednalo se o vzorky č. 2, 5, 6, 11, 13 a 15 - PLA/BioAdimide100, PLA/BioAdimide500, PLA/BioAdimide500,CloisiteNa⁺, PLA/Cloisite20A, PLA/CloisiteNa⁺1% a PLA/CloisiteNa⁺5%. Modul čistého PLA dosahoval 4029 MPa podélně a 3017 MPa příčně (viz Graf 5, kapitola 7.1).

V porovnání procentuální změny modulů směsí vůči samotnému PLA bylo zjištěno, že u podélně vysekaných tělísek rostly moduly všech materiálů kromě č. 8 PLA/NanofilSE3010 a č. 14 PLA/CloisiteNa⁺ 3%. Ve směru příčném nastal pokles pouze u vzorků 6, 13 a 15 - PLA/BioAdimide500, CloisiteNa⁺, PLA/CloisiteNa⁺1% a PLA/CloisiteNa⁺5%.

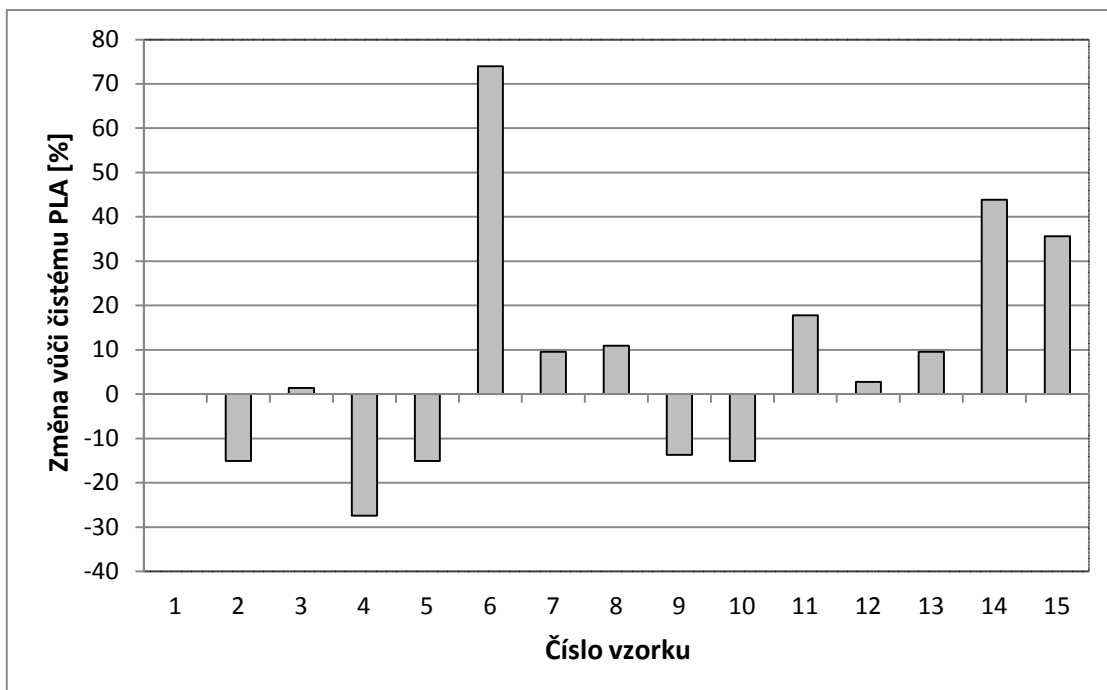


Graf 27 Procentuální změna E modulu směsí vůči čistému PLA

8.2 Paropropustnost

Gravimetrickou metodou byly změřeny změny hmotnosti vody ve zkušebním kelímku a následně vypočítány permeability vodních par za 60 dnů pro všechny materiály. Pro čistý PLA (vzorek č. 1) bylo dosaženo permeability $7,3 \cdot 10^{-5}$ g/Pa.s. m^2 . Nejnižší propustnost byla shledána u směsi č. 4 PLA/BioAdimide100, Cloisite10A ($5,3 \cdot 10^{-5}$ g/Pa.s. m^2), nejvyšší u v materiálu č. 6 PLA/BioAdimide500, CloisiteNa⁺ (viz Graf 10, kapitola 7.2).

Procentuální porovnání hodnot materiálů vůči čistému PLA zachycuje Graf 28. Je zde mj. vidět pokles permeability směsi PLA/BioAdimide100, Cloisite10A o 27,4 %, nárůst sledovaného parametru u PLA/BioAdimide500, CloisiteNa⁺ o 73,97 % i vyšší permeabilita par pro směsi PLA a přírodním CloisitemNa⁺.



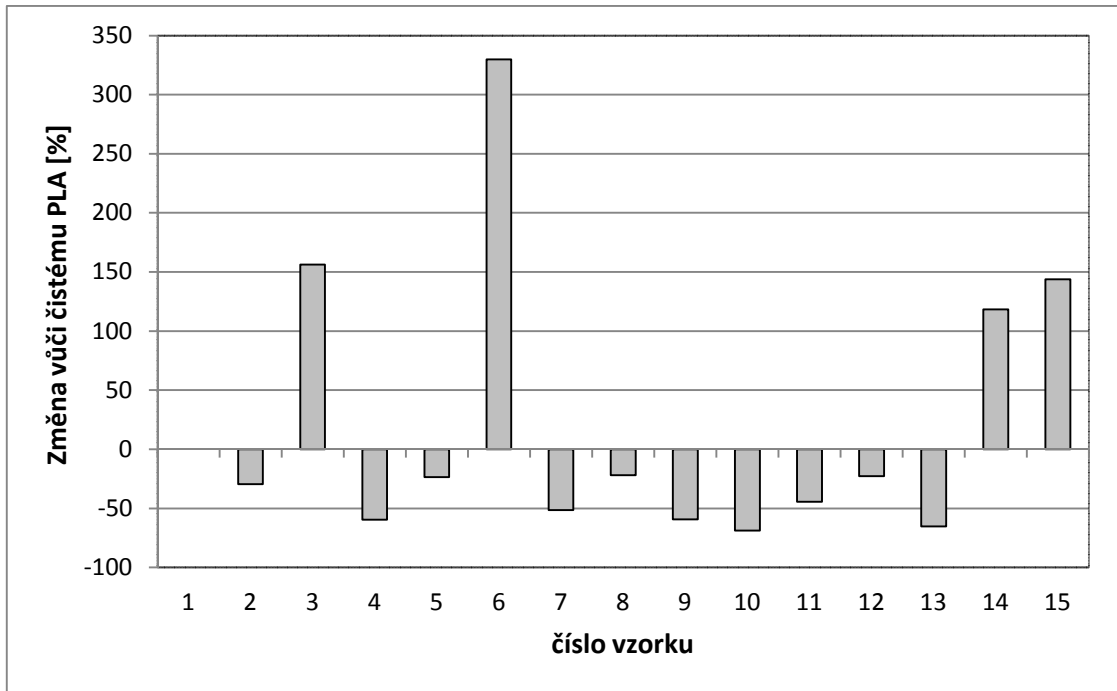
Graf 28 Procentuální změna permeability vodních par směsí vůči čistému PLA za 60 dnů

8.3 Plynopropustnost

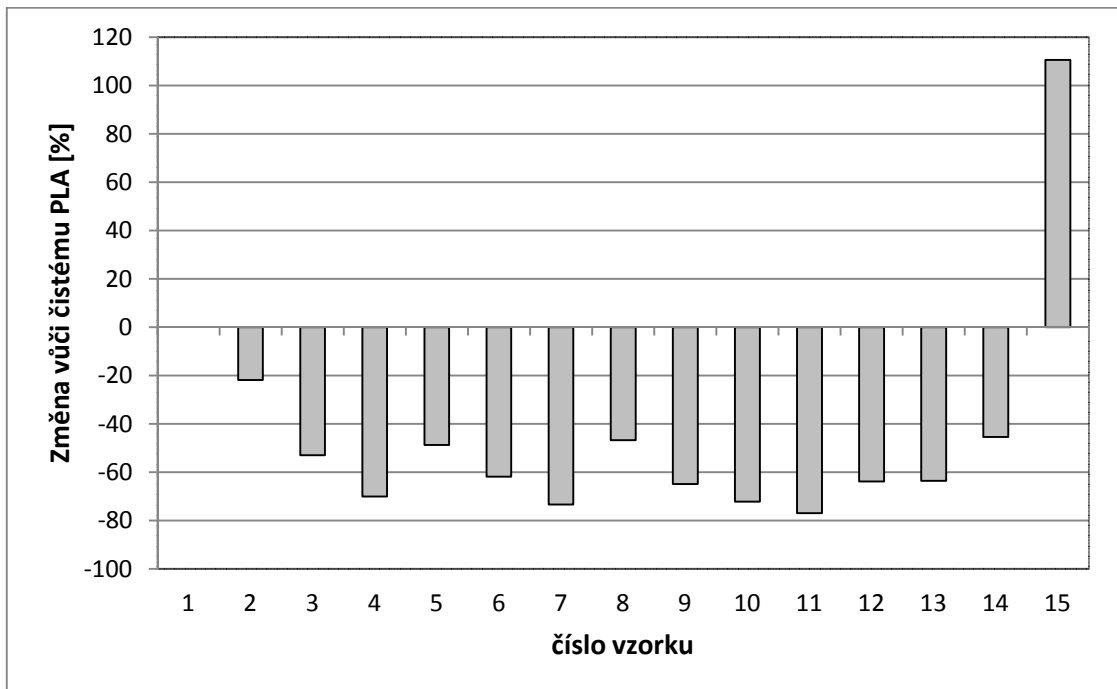
Dále byla sledována propustnost plynů pro jednotlivé materiály. Pod tlakem byly do testovací komůrky se vzorkem vháněny CO_2 , N_2 , O_2 a vzduch.

Propustnost materiálů vůči CO_2 byla snížena u všech vzorků kromě těch, které obsahovali vyšší podíl přírodního Cloisitu Na^+ , tj. 3 a 5 %. Nízký permeační koeficient byl dosažen u všech PLA směsí s modifikovaným Cloisitem i s přírodním při 1 % plnění. U zmíněných směsí došlo k poklesům koeficientu o 60 až 70 % vůči čistému PLA. Znatelné snížení permeability bylo zaznamenáno rovněž u směsi č. 9 PLA s plnivem Garamite (více než 50%). Příznivý vliv na odolnost materiálu proti pronikání plynu měla i samotná aditiva BioAdimide (Graf 29).

Jediným vzorkem, u kterého byl zjištěn nárůst permeačního koeficientu pro N_2 , byla směs č. 15 - PLA s přírodním Cloisitem při plnění 5%. U ostatních PLA směsí propustnost vůči čistému PLA za působení N_2 klesala. Kromě PLA směsí s modifikovanými Cloisity a Garamitem bylo dosaženo nízké permeability i u materiálu č. 7 PLA/Nanofil116. Permeační koeficient byl vzhledem k PLA i v tomto případě ponížěn o více než 50 % (Graf 30).



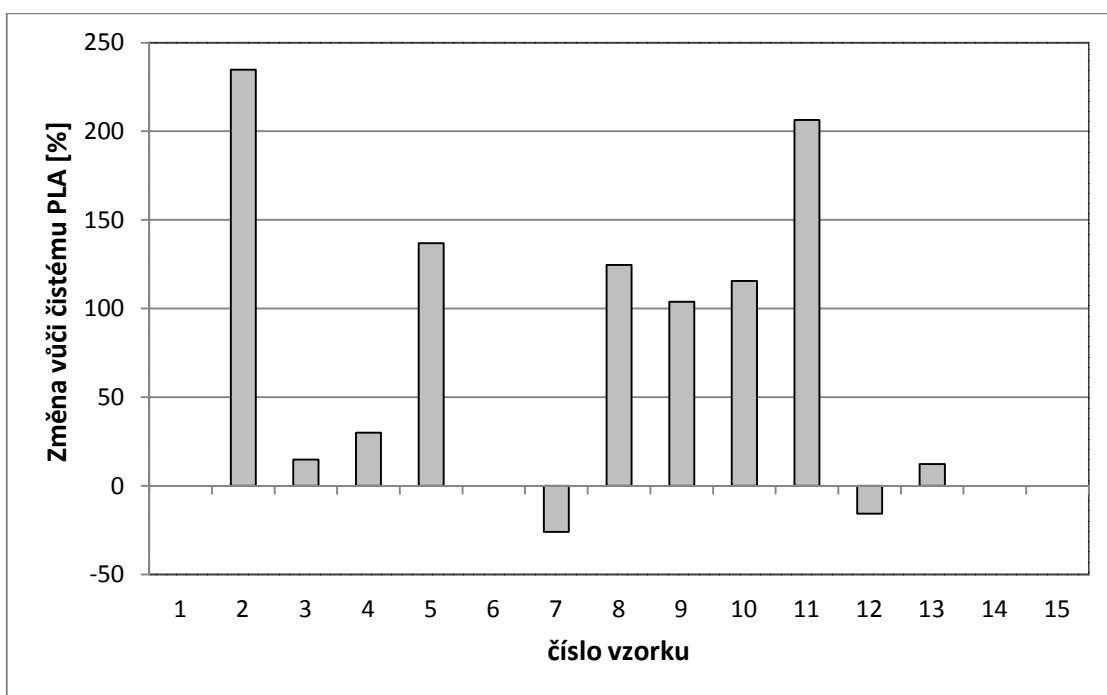
Graf 29 Procentuální změna permeačního koeficientu při působení CO₂



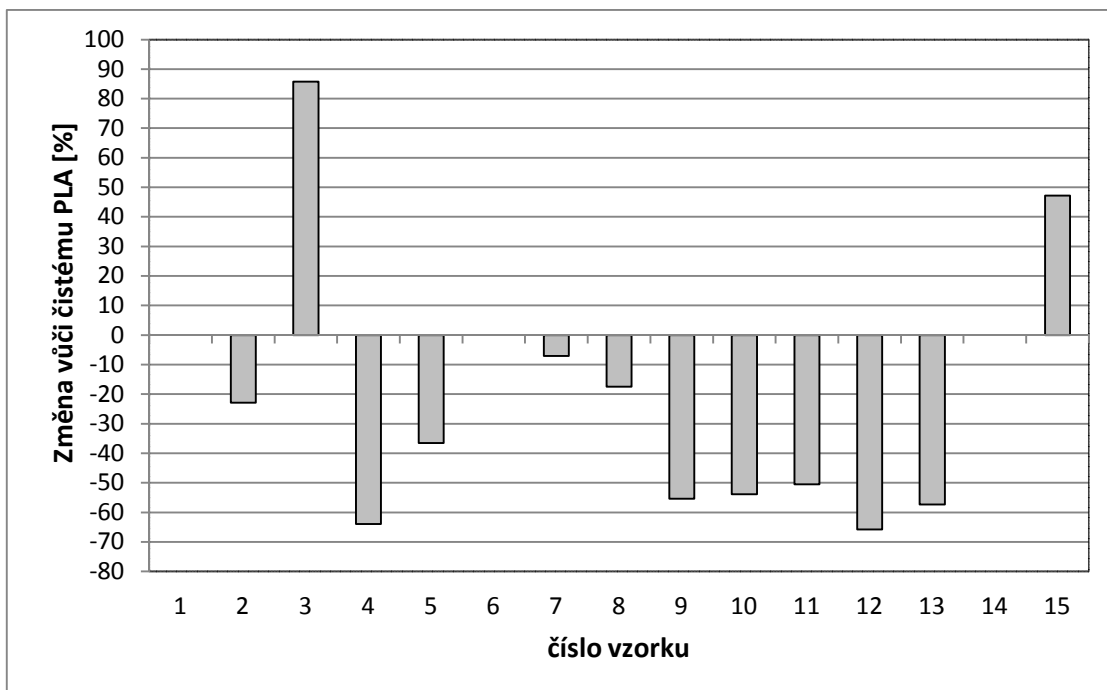
Graf 30 Procentuální změna permeačního koeficientu při působení N₂

Při testování propustnosti pro O_2 nastaly velmi rozdílné změny permeability. Nižší propustnost vzhledem k čistému PLA byla zjištěna pouze u vzorků č. 12 PLA/Cloisite30B a č. 7 PLA/Nanofil116, o 25 a 15 %. Výrazně rostla propustnost materiálů 10, 11, 8 i 9 PLA/10A, PLA/20A, PLA/NanofilSE3010 a PLA/Garamite. Zcela nejvyšší nárůst permeačního koeficientu byl pozorován pro směs PLA s aditivem Bioadmimide100 (235 %). Je zde třeba podotknout, že kvůli materiálové struktuře byla měření poměrně nestabilní a například směsi PLA s vyšším obsahem přírodního Cloisitu byly špatně měřitelné. Svou roli zde kromě struktury nanokompozitů pravděpodobně sehrál i molekulový průměr O_2 , ze všech použitých plynů nejmenší (Graf 31).

Posledním zkoušeným plynem byl vzduch. Tady nastala situace podobná jako u N_2 . Propustnost plynu podstatně klesala pro kompozity PLA s modifikovanými Cloisity (č. 4, 10, 11, 12), směsi PLA/Garamite (č. 9) i PLA/1% CloisiteNa⁺ (č. 13). Růst permeability zaznamenaly vzorky č. 3 a 15 - PLA s 5% CloisiteNa⁺. Znovu nastaly potíže při měření materiálu s vyšším podílem přírodního CloisiteNa⁺ (Graf 32).



Graf 31 Procentuální změna permeačního koeficientu při působení O_2 (vzorky 6, 14 a 15 nebyly změřeny)

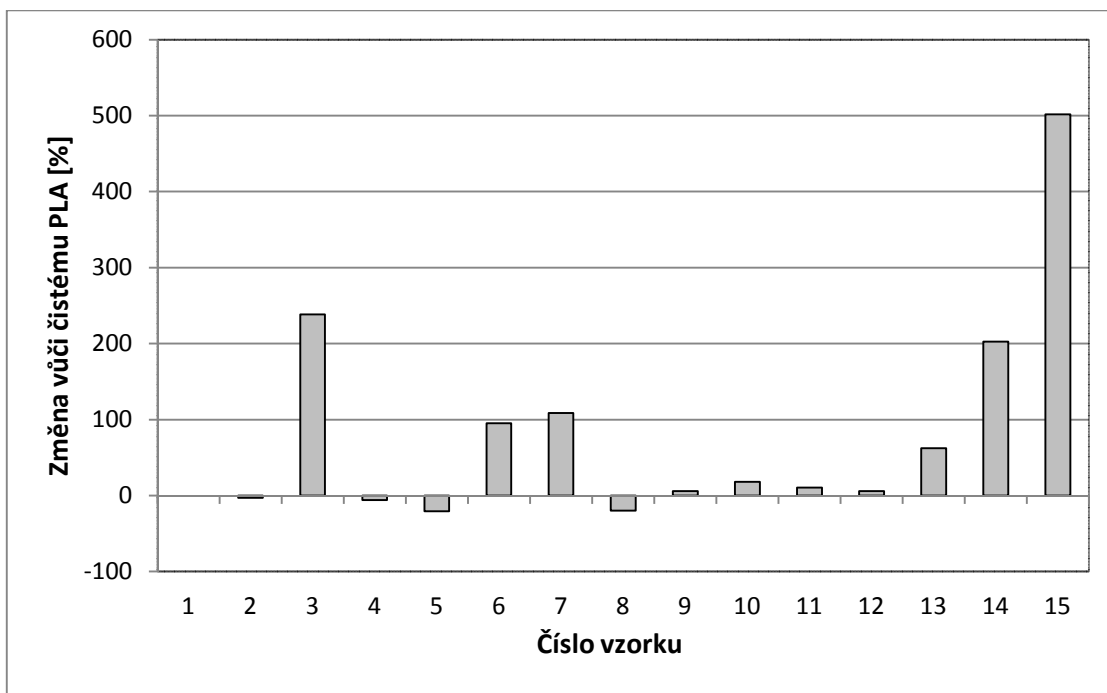


Graf 32 Procentuální změna permeačního koeficientu při působení vzduchu (vzorky 6 a 14 nebyly změřeny)

8.4 Nasákavost materiálů

PLA folie byly podrobeny rovněž zkoušce nasákavosti ponořením v destilované vodě po dobu 11 dnů. Z jednotlivých měření byl v procentech stanoven přírůstek hmotností testovaných vzorků. Nejvyšších nárůstů bylo pozorováno u PLA směsí s obsahem hydrofilního nemodifikovaného CloisiteNa⁺, absolutně nejvyšší hodnoty 4,46 % dosáhl vzorek č. 15 PLA/CloisiteNa⁺ 5%. Naopak méně nasákové se jevily směsi PLA s oběma BioAdimidy (č. 2 a 5) i s plnivem NanofilSE3010 (č. 8). Nasákavost čistého PLA (č. 1) byla 0,74 % (viz Graf 15, kapitola 7.4).

V Grafu 33 je opět vyjádřena procentuální změna nasákavosti vzorků oproti čistému PLA. Lze zde vyčíst zvýšené hodnoty nasákavosti u materiálů s obsahem přírodního MMT i snížení nasákavosti u materiálů s modifikovanými plnivými.



Graf 33 Procentuální změna nasákavosti směsí vůči čistému PLA

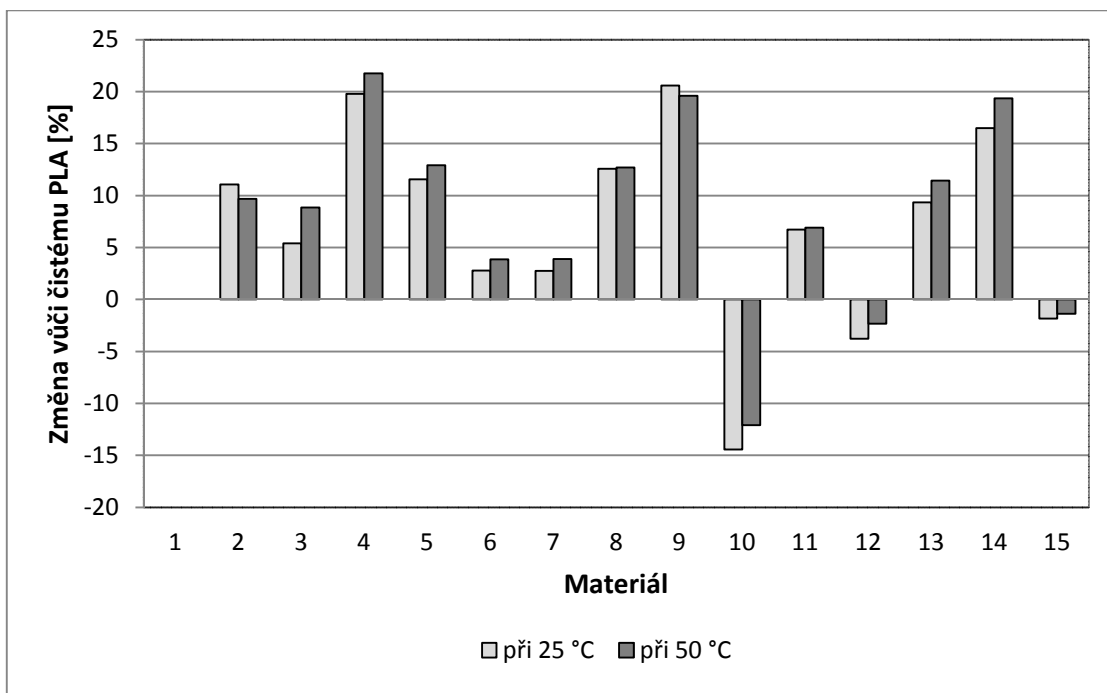
8.5 Dynamická mechanická analýza

T_{α} se u všech zkoušených materiálů pohybuje v rozsahu 56 až 59 °C, přičemž nejvyšší teploty (58,69 °C) dosáhla směs č. 10 PLA s plnivem Cloisite10A.

Moduly vzorků klesají s rostoucí teplotou, nejmarkantnější je pokles při teplotě 60°C. Pro srovnání absolutních modulů byly zvoleny teplotní hranice 25 °C a 50°C, kdy jsou hodnoty celkem stabilní.

Zajímavým zjištěním bylo, že nejnižší modul při teplotě 25 °C byl naměřen u směsi č. 10 PLA/Cloisite10A. Přitom největší nárůst modulu oproti čistému PLA (č. 1) byl evidován u nanokompozitu č. 9 PLA s plnivem Garamite (20,6 %). Druhou největší hodnotu poskytl vzorek č. 4 PLA/BioAdimide100, Cloisite10A (19,77 %). Dobrého zlepšení v tomto ohledu bylo dosaženo i u vzorku č. 14 PLA s 3% CloisiteNa⁺.

Při teplotě 50 °C hodnoty modulů vůči čistému PLA (2323 MPa) dále rostou. Ve srovnání se změnou při 25 °C je vidět malý pokles u směsí č. 2 a 9 – PLA/BioAdimide 100 a PLA/Garamite, u ostatních vzorků se modul zvýšil (viz Graf 34).



Graf 34 Procentuální změna E modulu vůči čistému PLA při 25°C a při 50 °C

8.6 Rentgenografie

Graf 20 (oddíl 7.6) zobrazuje vzorek č. 1, čisté PLA bez plniva. Z grafu je také patrné, že směs č. 5 PLA/BioAdimide500 v podstatě kopíruje křivku PLA. U materiálu č. 6 PLA/BioAdimide500,CloisiteNa⁺ je vidět fáze plniva a velmi slabé maximum v oblasti $9,29^\circ 2\Theta$, tj. 0,95 nm, které se blíží čistému CloisiteNa⁺.

Graf 21 (oddíl 7.6) naznačuje lepší interkalaci u směsi č. 4 PLA/BioAdimide100, Cloisite10A posunutím píku k nižším úhlům, když u Cloisitu10A je mezivrstevná vzdálenost $d_{001}=1,9$ nm a u směsi č. 4 je $d_{001}= 3,05$ nm.

Výraznější náznaky interkalace se objevují rovněž u směsi PLA s NanofilemSE3010 (č. 8) a s plnivem Garamite (č. 9) v Grafu 22, oddíl 7.6.

Nejlepších nanokompozitních struktur je pravděpodobně dosaženo ve vzorcích PLA s modifikovanými Cloisity (10A, 20A a 30B), u kterých se vyskytují píky kolem hodnot $2\Theta = 5,3^\circ$, tj. $d_{001}= 3,4$ nm (viz Graf 23, oddíl 7.6).

PLA plněný přírodním CloisiteNa⁺ nevykazuje téměř žádné píky v oblastech malých úhlů a zřejmě nedošlo k větší změně struktury po zamíchání do polymerní taveniny PLA (viz Graf 24, oddíl 7.6).

RTG měření je třeba potvrdit mikroskopickým pozorováním.

8.7 Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)

TEM snímky vzorků se nacházejí na obrázcích 36 až 45.

Ve směsi č. 3, PLA s BioAdimidem 100 a plnivem Cloisite Na⁺, nenastala téměř žádná interkalace. Rozpad plniva je malý a částice pravidelně orientované. (Obr. 36, 37)

Snímky zachycující materiál č. 8, PLA/Nanofil SE 3010, implikují organizované začlenění polymerních řetězců mezi plnivo, které vykazuje kompaktní interkalované struktury. (Obr. 38,39)

Plnivo 20A vytvořilo po zamíchání v matrici PLA interkalovaný systém (Obr. 40, 41). Podobně se jeví systém s plnivem Garamite, kde je také patrné včlenění polymeru mezi vrstvy, místy je naznačena i exfoliace. Celkově je pozorována dobrá dispergace plniva. (Obr. 42, 43)

Nejlepší míru exfoliace vykazuje dle TEM Cloisite 30B. Lze pozorovat individuální lístky plniva a shluky několika vrstev jílu. Částice jsou tenké s pravidelnou orientací. (Obr. 44, 45)

ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo připravit nanokompozitní materiály na bázi biodegradovatelného polymeru, v tomto případě PLA, a prostřednictvím příslušných zkoušek vyhodnotit jejich mechanické a bariérové vlastnosti. Tyto charakteristiky jsou velmi důležité především v obalovém průmyslu.

Vzorky ve formě fólií byly připraveny na zařízení Brabender Plasti-Corder z PLA granulátů s plnivý Nanofil, Garamite, Cloisite (modifikovaný i přírodní). Další granulované PLA směsi obsahovaly zpracovatelská aditiva BioAdimide100 a 500 jak samotná, tak i v přítomnosti plniv. Koncentrace plniv byla 5%, podíl BioAdimidů potom tvořil 2 hm. %. Pouze směsi s CloisiteNa⁺ byly testovány i při nižších koncentracích (1 a 3 hm. %). Celkem bylo vyrobeno 15 různých fólií včetně čistého PLA. Granuláty byly připraveny v rámci podpory programu AKTION projekt "Vývoj efektivní technologie pro výrobu biodegradovatelných polymerních nanokompozitních filmů s vylepšenými vlastnostmi" číslo 63p24 (2012) a 66p21 (2013).

Z mechanických zkoušek byly provedeny zkoušky tahové a DMA. V podélném směru vysekaná zkušební tělíska měla při tahové zkoušce ve všech případech větší pevnost v tahu než tělíska vyseknutá ve směru příčném. Nejvyšší pevnost byla dosažena u materiálů PLA/BioAdimide500 a PLA/Garamite. Společně s těmito dvěma vzorky pevnost vůči čistému PLA vzrostla ještě u směsi PLA/BioAdimide100. Pokud se jedná o tažnost, pak nejvyšší hodnoty ukazovaly PLA kompozity s modifikovanými Cloisity. U ostatních vzorků protažení při přetržení vůči PLA klesalo. Moduly získané tahovou zkouškou byly ve většině případů opět vyšší v podélném směru, k významnému navýšení vůči čistému PLA docházelo u materiálů s modifikovanými Cloisity. Dynamická mechanická analýza ovšem předchozí data nepotvrdila a nejvyšší komplexní moduly při pokojové teplotě vykreslila pro vzorky PLA/BioAdimide100, Cloisite10A a PLA/Garamite. Směsi PLA s Cloisity10A a 30B zde dosáhly nižších modulů než samotný PLA, ostatní vzorky měly modul vyšší.

Bariérové vlastnosti PLA kompozitů byly testovány zkouškami propustnosti pro vodní páru a propustnosti pro plyny. Při měření permeability vodních par gravimetrickou metodou se nejvyšší propustnost jevila pro materiál PLA/BioAdimide500, CloisiteNa⁺ a PLA směsi s přírodním CloisiteNa⁺ za vyššího plnění 5 hm. %. Nejnižší permeabilita stanovena pro oba vzorky s obsahem Cloisitu10A, nízká propustnost páry oproti samotnému PLA byla i u vzorků PLA/BioAdimide100 a PLA/Garamite. Zkouška plynopropustnosti se

uskutečnila pro čtyři plyny - CO₂, N₂, O₂, vzduch. Nejnižšími permeačními koeficienty pro CO₂ disponovaly směsi PLA s modifikovanými Cloisity. Stejně tomu bylo i u N₂ a vzduchu, kde se v dobrém světle ukazovaly i kompozity PLA/Garamite a PLA/1%CloisiteNa⁺. Překvapivá situace nastala u propustnosti O₂. Jedině u směsí PLA/Nanofil116 a PLA/Cloisite30B permeační koeficient klesl. Možným vysvětlením je nestabilita při měření v atmosféře O₂ a jeho malý molekulový průměr.

Dalším provedeným testem byla zkouška nasákavosti materiálů v destilované vodě. Zde se pravděpodobně projevila hydrofilita plniva CloisiteNa⁺, když všechny PLA směsi s jeho obsahem značily vyšší nasákavosti. Vyšší hodnoty v tomto ohledu byly shledány i u vzorku PLA/Nanofil116. Ke snížení nasákavosti přispěla aditiva BioAdimide a malou nasákavost projevil vzorek PLA/NanofilSE3010.

Morfologie připravených materiálů byla hodnocena rentgenograficky a pomocí TEM. Rentgenovou difrakcí byly pozorovány náznaky interkalace pro PLA směsi s modifikovanými Cloisity, NanofilemSE3010 a Garamitem. Výsledky RTG potvrdily snímky z transmisního elektronového mikroskopu, když byly zachyceny nanokompozitní struktury u plniv Garamite a Cloisite30B.

Závěrem lze říci, že použitá nanoplňiva i samotné BioAdimidy mohou výrazně ovlivňovat mechanické i bariérové vlastnosti kompozitů na bázi PLA. V aplikacích s potřebou velké pevnosti by mohlo být využito plniva Garamite, dobrý vliv mají taktéž BioAdimidy. Lepší tažnosti zase ukázaly směsi s obsahem modifikovaných Cloisitů. Nízkou permeabilitou pro plyny a páry disponovali opět fólie s upravenými Cloisity, výhodné zde bylo i plnivo Garamite. Zajímavou vlastností z hlediska obalů může být větší nasákavost (mnohdy nežádoucí) PLA směsí s přírodním CloisiteNa⁺ v destilované vodě, BioAdimidy nasákavost snížily. Pokud by mělo být vyhodnoceno plnivo s nejlepším vlivem na vlastnosti PLA fólie, pak by to byla plnivo Garamite. Jeho největší nevýhodou však je horší tažnost.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] SILVESTRE, C., D. DURACCIO a S. CIMMINO. Food packaging based on polymer nanomaterials. *Progress in Polymer Science* [online]. 2011, č. 36, s. 1776-1782 [cit. 2013-03-12]. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2011.02.003.
- [2] AVEROUS, L. *Biodegradable polymers (Biopolymers)* [online]. 2007 [cit. 2012-12-03]. Dostupné z: <http://www.biodeg.net/biopolymer.html>
- [3] DUCHÁČEK, V. *Polymery - výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. 2. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2006. ISBN 80-7080-617-6.
- [4] *Universität Zürich: Biochemisches Institut* [online]. 2009 [cit. 2012-12-03]. Dostupné z: <http://www.bioc.uzh.ch/blexon/s:staerke>
- [5] OBRUČA, S. Bioplasty – materiály budoucnosti I. *Inovace.cz* [online]. 2007 [cit. 2012-12-03]. Dostupné z: <http://www.inovace.cz/novinky/681-bioplasty--materialy-budoucnosti-i>
- [6] Biodegradable polymers. *BCC Research: Market Forecasting* [online]. 2011 [cit. 2013-03-12]. Dostupné z: <http://www.bccresearch.com/report/biodegradable-polymers-market-pls025d.html>
- [7] VROMAN, I. a L. TIGHZERT. Biodegradable Polymers. *Materials* [online]. 2009, č. 2, s. 307-344 [cit. 2012-12-03]. DOI: 10.3390/ma2020307. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1996-1944/2/2/307#cite>
- [8] KUPEC, J., K. CHARVÁTOVÁ a M. KŘESÁLKOVÁ. Biopolymers as Fillers in Plastics. *Chemické listy* [online]. 2003, č. 3, s. 155-159. [cit. 2012-12-03]. ISSN 1213-7103. Dostupné z: <http://www.chemicke-listy.cz/common/articles.html>
- [9] BLAŽEJ, A. *21. storočie – storočie biologizácie spoločnosti*. Bratislava: Ševt, a. s., 2007. ISBN 978-80-88707-95-0.
- [10] SUCHADA, Ch. Current trends in biodegradable polyhydroxyalkanoates. *Journal of Bioscience and Bioengineering* [online]. 2010, č. 6, s. 621-632 [cit. 2013-03-12]. DOI: 10.1016/j.jbiosc.2010.07.014.
- [11] HERMANOVÁ, S. Polykaprolakton-biodegradabilní polyester. *Chempoint: Vědci pro průmysl a praxi* [online]. 2012 [cit. 2012-12-03]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/polykaprolakton-biodegradabilni-polyester>

- [12] AHMED, J. a S. K. VARSHNEY. Polylactides — Chemistry, Properties and Green Packaging Technology: a Review. *International Journal of Food Properties* [online]. 2011, č. 14, s. 37–58 [cit. 2012-11-06]. ISSN 1094-2912. DOI: 10.1080/10942910903125284.
- [13] Der Milchsäure auf der Spur. *Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung - UFZ: Forschungen für die Umwelt* [online]. 2006 [cit. 2012-11-06]. Dostupný z WWW: <http://www.ufz.de/index.php?de=10345>
- [14] Vscht: Příprava kysaného zelí, [online]. [cit. 2012-11-06]. Dostupný z WWW: http://www.vscht.cz/ktk/www_324/lab/navody/oborII/zeli.pdf
- [15] PETRUŠ, J. Kyselina polymléčná nejen jako biodegradabilní polymer. *ChemPoint: Vědci pro průmysl a praxi* [online]. 2011 [cit. 2012-11-06]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/kyselina-polymlecna-nejen-jako-biodegradabilni-polymer>
- [16] VINK, E. T. H., S. DAVIES a J. J. KOLSTAD. The eco-profile for current Ingeo®. *Industrial Biotechnology: The journal of biobased industries* [online]. 2010, č. 4, s. 212-224 [cit. 2012-11-06] ISSN 1550-9087. Dostupný z: http://www.natureworksllc.com/~media/The_Ingeo_Journey/EcoProfile_LCA/EcoProfile/NTR_Eco_Profile_Industrial_Biotechnology_082010_pdf.pdf
- [17] NAMPOOTHIRI, K. M., N. R. NAIR, a R. P. JOHN. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresource Technology* [online]. 2010, č. 101, s. 8493–8501 [cit. 2012-11-06]. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.05.092.
- [18] Biologicky odbouratelné obaly z kukuřice. *Enviweb* [online]. 2004 [cit. 2012-11-06]. Dostupné z: <http://www.enviweb.cz/clanek/odpady/48862/biologicky-odbouratelne-obaly-z-kukurice>
- [19] SCHUT, J. H. Extruding Biopolymers: Packaging Reaps Cost Benefit of Going 'Green'. *PlasticsTechnology* [online]. 2007 [cit. 2012-11-06]. Dostupné z: <http://www.ptonline.com/articles/extruding-biopolymers-packaging-reaps-cost-benefit-of-going-'green'>
- [20] LIM, L. – T., R. AURAS a M. RUBINO. Processing technologies for poly(lactic acid). *Progress in Polymer Science* [online]. 2008, č. 33, s. 820-852 [cit. 2012-11-06]. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2008.05.004.

- [21] RASAL, R. M., A. V. JANORKAR a D. E HIRT. Poly(lactic acid) modifications. *Progress in Polymer Science* [online]. 2010, č. 35, s. 338–356 [cit. 2012-11-06]. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2009.12.003.
- [22] HYTTINEN, J. At the cutting edge of biomaterials and tissue engineering. In: *High-Tech Finland: Profiling the latest and the best in Finnish Technology* [online]. 2010 [cit. 2012-11-06]. Dostupné z: <http://www.hightech.fi/direct.aspx?area=htf&prm1=944&prm2=article>
- [23] LEAVERSUCH, R. D. Renewable PLA Polymer Gets 'Green Light' For Packaging Uses. *Plastics Technology* [online]. 2002 [cit. 2012-11-06]. Dostupné z: <http://www.ptonline.com/articles/renewable-pla-polymer-gets-'green-light'-for-packaging-uses>
- [24] MATERIALS: Biodegradable PLA Blend for Mulch Film. *Plastics Technology* [online]. 2012 [cit. 2012-11-06]. Dostupné z: <http://www.ptonline.com/products/materials-biodegradable-pla-blend-for-mulch-film>
- [25] MATERIALS: PLA Properties Get a Boost. *Plastics Technology* [online]. 2011 [cit. 2012-11-06]. Dostupné z: <http://www.ptonline.com/products/materials-pla-properties-get-a-boost>
- [26] RHIM, J. - W., K. W PERRY. Natural Biopolymer-Based Nanocomposite Films for Packaging Applications. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* [online]. 2007, č. 47, s. 411-433 [cit. 2012-11-06]. ISSN 1040-8398. DOI: 10.1080/10408390600846366.
- [27] RAY, S. S., K. YAMADA, M. OKAMOTO, Y. FUJIMOTO, A. OGAMI a K. UEDA. New polylactide/layered silicate nanocomposites. 5. Designing of materials with desired properties. *Polymer* [online]. 2003, č. 44, s. 6633–6646 [cit. 2012-11-06]. DOI: 10.1016/j.polymer.2003.08.021.
- [28] PARK, S. – H., H. S. LEE, J. H. CHOI, CH. M. JEONG, M. H. SUNG a H. J. PARK. Improvements in Barrier Properties of Poly(lactic acid) Films Coated with Chitosan or Chitosan/Clay Nanocomposite. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2012, č. 125, s. 675-680 [cit. 2012-11-06].
- [29] RHIM, J. - W., S. - I. HONG a CH, - S. HA. Tensile, water vapor barrier and anti-microbial properties of PLA/nanoclay composite films. *LWT - Food Science and*

- Technology* [online]. 2009, č. 42, s. 612–617 [cit. 2012-11-06]. DOI: 10.1016/j.lwt.2008.02.015.
- [30] PAUL, M. -A., C. DELCOURT, M. ALEXANDRE, Ph. DEGÉE, F. MONTEVERDE a Ph. DUBOIS. Polylactide/montmorillonite nanocomposites: study of the hydrolytic degradation. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2005, č. 87, s. 535-542 [cit. 2012-11-06]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2004.10.011.
- [31] ZIENKIEWICZ, M. a J. RICHERT. Permeability of polylactide nanocomposite films for water vapour, oxygen and carbon dioxide. *Polymer Testing* [online]. 2008, č. 27, s. 835–840 [cit. 2012-11-06]. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2008.06.005.
- [32] KROISOVÁ, D. *Biodegradovatelné polymery-úvod do problematiky*. 1. vyd. Liberec: Technická Univerzita v Liberci, 2009. ISBN 978-80-7372-468-9.
- [33] AURAS, Rafael. *Poly(lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications*. Hoboken, N. J.: Wiley, 2010, 499 s. ISBN 978-047-0293-669.
- [34] DUNCAN, T. V. Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 2011, č. 363, s. 1-24 [cit. 2013-03-12]. DOI: 10.1016/j.jcis.2011.07.017.
- [35] *NatureWorks LLC: ingeo: ingenious material from plants not oil* [online]. 2013 [cit. 2013-03-12]. Dostupné z: <http://www.natureworkslc.com/>
- [36] *RheinChemie: BioAdimide™ in Bioplastics: Expanding the Performance of Bio-Polyesters*. [online]. 2013 [cit. 2013-03-12]. Dostupné z: <http://www.bioadimide.com/>
- [37] *Southern Clay Products, INC.: Rockwood Additives* [online]. 2013 [cit. 2013-03-12]. Dostupné z: http://www.scprod.com/product_bulletins.asp
- [38] *MatWeb: Material Property Data* [online]. 2013 [cit. 2013-03-12]. Dostupné z: <http://www.matweb.com/search/datasheettext.aspx?matguid=f6b0a27b0be641d39539a34759f2184e>
- [39] ROBESON, L. M. *Polymer blends: a comprehensive review*. Munich: Carl Hanser Verlag, 2007, XII, 459 s. ISBN 978-1-56990-408-4.
- [40] HAN, J. H. *Innovations in food packaging*. San Diego, Calif: Elsevier Academic, 2005. ISBN 978-012-3116-321.
- [41] LEE, D. S., K. L. YAM a L. PIERGIOVANNI. *Food packaging science and technology*. Boca Raton: CRC Press, 2008, 631 s. ISBN 08-247-2779-7.

- [42] HLUCHÝ, M. a J. KOLOUCH. *Strojírenská technologie 1: Nauka o materiálu*. 3. vyd. Praha: Scientia, 2007. ISBN 8086960265.
- [43] BALAKRISHNAN, H., A. H., Muhammad I. a M. U. WAHIT. Aging of Toughened Polylactic Acid Nanocomposites: Water Absorption, Hygrothermal Degradation and Soil Burial Analysis. *Journal of Polymers and the Environment* [online]. 2011, č. 4, s. 863-875 [cit. 2013-03-12]. DOI: 10.1007/s10924-011-0338-9.
- [44] MITTAL, V. *Optimization of polymer nanocomposite properties*. Weinheim: Wiley-VCH, 2010, 418 s. ISBN 35-273-2521-2.
- [45] BĚHÁLEK, L. *Hodnocení nadmolekulární struktury plastů*. Liberec, 2007. Dostupné z: <http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/Intech/Morfologie.pdf>
- [46] MASSA, W. *Crystal structure determination*. 2nd ed. New York: Springer, 2004, 210 s. ISBN 35-402-0644-2.
- [47] LEDNICKÝ, F. *Mikroskopie a morfologie polymerů*. Vyd. 1. Liberec: Technická univerzita, 2009, 71 s. ISBN 978-80-7372-486-3

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PLA	Kyselina polymléčná
PHB	Polyhydroxyalkanoát
PHA	Poly(hydroxybutyrát)
PCL	Polykaprolakton
PEA	Polyesteramid
PBS	Poly(butylen sukcinát)
PBSA	Poly (butylen sukcinát/adipát)
PE	Polyetylen
PVA	Poly(hydroxybutyrát-ko-hydroxyvalerát)
PHBV	Polyvinylalkohol
PBAT	Poly(butylenadipát-ko-tereftalát)
Obr.	Teplota krystalizace
T_c	Obrázek
T_m	Teplota tání
T_g	Teplota skelného přechodu
WVTR	Americká společnost pro zkoušení a materiály
ASTM	Propustnost vodních par
PLLA	Poly (L-laktid)
PDLA	Poly (D-laktid)
ITT	Index toku taveniny
SBS	Styren-butadien-styren
PP	Polypropylen
PS	Polystyren
PET	Polyetylentereftalát

BUR	Blow-up ratio
HDT	Teplota deformace
MMT	Montmorillonit
pph	Parts per hundred
HDPE	Vysokohustotní polyethylen
PMMA	Polymethylmetakrylát
EVAl	Etylenvinylalkohol
PEG	Polyetylglykol
OMMT	Organicky modifikovaný montmorillonit
d_{001}	Bazální mezirovinná vzdálenost minerálu
PA	Polyamid
ABS	Akrylobutadienstyren
EN	Evropská norma
ISO	Mezinárodní norma
WVP	Permeabilita vodních par
C	Koncentrace látky
ČSN	Česká státní norma
Pe	Permeační koeficient
RTG	Rentgenografie
DMA	Dynamická mechanická analýza
T_{α}	Přechodová teplota

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obrázek 1 Rozdělení biodegradabilních polymerů [2]</i>	12
<i>Obrázek 2 Základní stavební jednotky škrobu amyulóza a amylopektin [4]</i>	13
<i>Obrázek 3 Globální trh biodegradabilních polymerů v milionech liber (předpoklad pro rok 2016) [6].....</i>	14
<i>Obrázek 4 Typické monomery PHA [9].....</i>	15
<i>Obrázek 5 Chemická struktura poly(ϵ-kaprolaktonu)[2]</i>	16
<i>Obrázek 6 Chemická struktura polyesteramidu [2]</i>	17
<i>Obrázek 7 Chemická struktura poly(butylem sukcinátu/adipátu)[2]</i>	17
<i>Obrázek 8 L – kyselina mléčná (vlevo) a D – kyselina mléčná [13]</i>	19
<i>Obrázek 9 Syntéza PLA [15]</i>	20
<i>Obrázek 10 Granulát PLA [15]</i>	21
<i>Obrázek 11 Schéma návrhu parizonu pro PLA a poměrných protažení [20]</i>	24
<i>Obrázek 12 Linka na vyfukované folie [20].....</i>	25
<i>Obrázek 13 Bioabsorbovatelné stenty a scaffoldy [22].....</i>	26
<i>Obrázek 14 Aplikace v obalovém průmyslu a zemědělství [23,24]</i>	26
<i>Obrázek 15 Schematická struktura MMT a jednotlivých vrstev [27].....</i>	28
<i>Obrázek 16 Kompozitní struktury polymer/jílový minerál. Taktoid, interkalát, exfoliát (zleva). [26]</i>	29
<i>Obrázek 17 Testované vzorky po dvou a půl měsících (nahore) a pěti a půl měsících (dole) hydrolýzy [30].....</i>	32
<i>Obrázek 18 Prodloužené cesty v lamelárních strukturách (vpravo) [26]</i>	33
<i>Obrázek 19 Hodnoty bariérových vlastností vrstveného PLA – propustnost páry (čistý PLA, PLA/chitosan, PLA/chitosan, jíl) [28]</i>	33
<i>Obrázek 20 Hodnoty bariérových vlastností PLA materiálů – propustnost kyslíku (čistý PLA, PLA/chitosan, PLA/chitosan, jíl) [28]</i>	34
<i>Obrázek 21 Větší vzdálenost vrstev v nanokompozitu polymer/jíl vede k poklesu permeability plynu [34].....</i>	36
<i>Obrázek 22 Výchozí granuláty a získané folie.....</i>	39
<i>Obrázek 23 Vytlačovací stroj Brabender Plasti-Corder s plochou vytlačovací hlavou.....</i>	43
<i>Obrázek 24 Detail ploché vytlačovací hlavy</i>	44
<i>Obrázek 25 Tahová křivka pro různé druhy materiálů[39]</i>	45
<i>Obrázek 26 Zkušební těleso typu 5</i>	46

<i>Obrázek 27 Schéma kelímku</i>	51
<i>Obrázek 28 Temperace vzorků v sušárně</i>	51
<i>Obrázek 29 Koncentrační profil při transferu molekul plynu skrz obal [40]</i>	56
<i>Obrázek 30 Schéma izostatické metody [41]</i>	57
<i>Obrázek 31 Přístroj pro měření propustnosti plynů</i>	57
<i>Obrázek 32 Ponořené vzorky během zkoušky nasákavosti</i>	62
<i>Obrázek 33 Uzavřená komora DMA DX04T</i>	65
<i>Obrázek 34 Braggova podmínka [46]</i>	69
<i>Obrázek 35 Rozložení intenzity rozptýleného záření jako funkce úhlu [45]</i>	69
<i>Obrázek 36 Kompozit PLA/BioAdimide100 2 %, Cloisite Na⁺ 5 % (300 nm)</i>	75
<i>Obrázek 37 Kompozit PLA/BioAdimide100 2 %, Cloisite Na⁺ 5 % (100 nm)</i>	75
<i>Obrázek 38 Kompozit PLA/Nanofil SE 3010 5 % (300 nm)</i>	76
<i>Obrázek 39 Kompozit PLA/Nanofil SE 3010 5 % (100 nm)</i>	76
<i>Obrázek 40 Kompozit PLA/Cloisite 20A 5 % (300 nm)</i>	77
<i>Obrázek 41 Kompozit PLA/Cloisite 20A 5 % (100 nm)</i>	77
<i>Obrázek 42 Kompozit PLA/Garamite 5% (300 nm)</i>	78
<i>Obrázek 43 Kompozit PLA/Garamite 5% (100 nm)</i>	78
<i>Obrázek 44 Kompozit PLA/Cloisite 30B 5 % (300 nm)</i>	79
<i>Obrázek 45 Kompozit PLA/Cloisite 30B 5 % (100 nm)</i>	79

SEZNAM TABULEK

<i>Tabulka 1 Přehled výrobců PHA [10]</i>	15
<i>Tabulka 2 Přehled vlastností biopolyesterů[2]</i>	18
<i>Tabulka 3 Typy mléčného kvašení [14]</i>	19
<i>Tabulka 4 Materiálové vlastnosti PLA (NatureWorks) [17]</i>	22
<i>Tabulka 5 Mechanické vlastnosti kompozitů v poměru 5 dílů jílu na 100 dílů</i>	30
<i>Tabulka 6 Propustnost vodní páry kompozitů v poměru 5 dílů jílu na 100 dílů PLA [29]</i>	31
<i>Tabulka 7 Biodegradovatelné polymery z obnovitelných zdrojů [32]</i>	35
<i>Tabulka 8 Biodegradovatelné polymery z neobnovitelných zdrojů [32]</i>	35
<i>Tabulka 9 Složení připravených vzorků</i>	39
<i>Tabulka 10 Charakteristické vlastnosti plniva Cloisite® [37]</i>	42
<i>Tabulka 11 Teplotní profil dvojšnekového stroje při přípravě granulátů</i>	43
<i>Tabulka 12 Teplotní parametry při vytlačování fólií</i>	43
<i>Tabulka 13 Průměrné hodnoty veličin získané z tahové zkoušky pro vzorky vysekané v podélném směru</i>	46
<i>Tabulka 14 Průměrné hodnoty veličin získané z tahové zkoušky pro vzorky vysekané v příčném směru</i>	47
<i>Tabulka 15 Průměrný úbytek hmotností v čase</i>	52
<i>Tabulka 16 Permeabilita vodních par za 60 dnů</i>	55
<i>Tabulka 17 Permeační koeficienty pro jednotlivé plyny</i>	59
<i>Tabulka 18 Změna permeačních koeficientů vůči čistému PLA</i>	59
<i>Tabulka 19 Hmotnost vzorků před ponořením (m_s) a po ponoření (m_m)</i>	63
<i>Tabulka 20 Nasákavost materiálů</i>	63
<i>Tabulka 21 Moduly pružnosti při různých teplotách a přechodová teplota materiálů</i>	67
<i>Tabulka 22 Hodnoty d_{001} v PLA kompozitech odvozené z difraktogramů</i>	70

SEZNAM GRAFŮ

<i>Graf 1 Napětí při přetržení</i>	47
<i>Graf 2 Protážení při přetržení</i>	48
<i>Graf 3 Pevnost v tahu</i>	48
<i>Graf 4 Protážení při maximálním napětí</i>	49
<i>Graf 5 E modul</i>	49
<i>Graf 6 Průměrný úbytek hmotností v čase pro vzorky 1, 2-6,10,15</i>	53
<i>Graf 7 Průměrný úbytek hmotnosti v čase pro vzorky 1, 7-12, 15</i>	53
<i>Graf 8 Průměrný úbytek hmotnosti v čase pro vzorky 1,10, 13-15</i>	54
<i>Graf 9 Průměrný úbytek hmotnosti v čase pro vzorky 1,16,17 (vzorky 16 a 17 byly slepý pokus)</i>	54
<i>Graf 10 Permeabilita vodních par za 60 dnů</i>	55
<i>Graf 11 Permeační koeficienty materiálů pro CO₂</i>	60
<i>Graf 12 Permeační koeficienty materiálů pro N₂</i>	60
<i>Graf 13 Permeační koeficienty materiálů pro O₂</i>	61
<i>Graf 14 Permeační koeficienty materiálů pro vzduch</i>	61
<i>Graf 15 Nasákavost materiálů</i>	64
<i>Graf 16 Závislost modulu na teplotě pro vzorky 1-6, 10, 15</i>	66
<i>Graf 17 Závislost modulu na teplotě pro vzorky 1, 7-12, 15</i>	66
<i>Graf 18 Závislost modulu na teplotě pro vzorky 1, 10, 13-15</i>	67
<i>Graf 19 Moduly vzorků při rostoucí teplotě</i>	68
<i>Graf 20 Difraktogram čistého PLA (1), PLA s BioAdimidem 500 (5) a PLA s BioAdimidem 500, Cloisite Na+ (6)</i>	71
<i>Graf 21 Difraktogram PLA vzorků s obsahem BioAdimide 100 (2), BioAdimide 100 a Cloisite Na+ (3) a BioAdimide 100 a Cloisite 10A (4)</i>	71
<i>Graf 22 Difraktogram PLA vzorků s plnivý Nanofil 116 (7), Nanofil SE3010 (8) a Garamite 1958 (9)</i>	72
<i>Graf 23 Difraktogram PLA vzorků s plnivý Cloisite 10A (10), 20A (11) a 30B (12)</i>	72
<i>Graf 24 Difraktogram PLA vzorků s Cloisite Na+ 1% (13), 3% (14) a 5% (15)</i>	73
<i>Graf 25 Procentuální změna pevnosti v tahu směsí vůči čistému PLA</i>	80
<i>Graf 26 Procentuální změna protažení při přetržení směsí vůči čistému PLA</i>	81
<i>Graf 27 Procentuální změna E modulu směsí vůči čistému PLA</i>	82

<i>Graf 28 Procentuální změna permeability vodních par směsí vůči čistému PLA za 60 dnů</i>	83
<i>Graf 29 Procentuální změna permeačního koeficientu při působení CO₂</i>	84
<i>Graf 30 Procentuální změna permeačního koeficientu při působení N₂</i>	84
<i>Graf 31 Procentuální změna permeačního koeficientu při působení O₂ (vzorky 6,14 a 15 nebyly změřeny)</i>	85
<i>Graf 32 Procentuální změna permeačního koeficientu při působení vzduchu (vzorky 6 a 14 nebyly změřeny)</i>	86
<i>Graf 33 Procentuální změna nasákavosti směsí vůči čistému PLA</i>	87
<i>Graf 34 Procentuální změna E modulu vůči čistému PLA při 25°C a při 50 °C</i>	88