



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

VLIV VYBRANÝCH ČINIDEL NA  
KRYSTALIZAČNÍ SCHOPNOST  
POLYLAKTIDU

INFLUENCE OF SELECTED AGENTS ON CRYSTALLIZATION POWER OF POLYLACTIDE

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Yuriy Kurakin

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Radka Bálková, Ph.D.

BRNO 2020

## Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1507/2019 Akademický rok: 2019/20  
Ústav: Ústav chemie materiálů  
Student: **Bc. Yuriy Kurakin**  
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů  
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů  
Vedoucí práce: **Ing. Radka Bálková, Ph.D.**

### Název diplomové práce:

Vliv vybraných činidel na krystalizační schopnost polyaktidu

### Zadání diplomové práce:

Stanovit vliv vybraných činidel na krystalizační schopnost polyaktidu a na mechanické vlastnosti v tahu u lisovaných filmů.

V literatuře vyhledat základní informace a parametry týkající se polyaktidu a na něm zkoušených nukleačních činidel.

### Termín odevzdání diplomové práce: 31.7.2020:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

-----  
Bc. Yuriy Kurakin  
student(ka)

-----  
Ing. Radka Bálková, Ph.D.  
vedoucí práce

-----  
doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.  
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2020

-----  
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
děkan

## **ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE**

Stanovit vliv vybraných činidel na krystalizační schopnost polylaktidu a na mechanické vlastnosti v tahu u lisovaných filmů.

V literatuře vyhledat základní informace a parametry týkající se polylaktidu a na něm zkoušených nukleačních činidel.

## ABSTRAKT

V práci byl studován vliv sedmi činidel na krystalizační schopnost polylaktidu (PLA), index toku taveniny (MVR) a mechanické vlastnosti v tahu. Testované byly lisované destičky o tloušťce 0,8 mm. Vybraná činidla přidaná v množství 0,5 a 1,0 % byla tato: mastek, benzoát sodný, směsi organických solí s amorfním  $\text{SiO}_2$  a stearátem zinečnatým, kovová sůl, fosfátová sůl, a draselná sůl 5-dimethylsulfoisofthalátu (LAK-301 – nukleační činidlo vyvinuté pro PLA). Provedena byla neizotermická krystalizační měření při různých rychlostech chlazení (0,3; 0,5; 0,7; 1,0 a 1,5 °C). Všechna činidla zvýšila MVR PLA kromě mastku; největší navýšení (9krát a 24krát) bylo přídatkem kovové soli. Činidla zásadně nezměnila mechanické vlastnosti. Všechny vzorky byly spíše křehké (nejkřehčí s LAK-301), modul pružnosti byl pro všechny vzorky kolem 1,2 GPa, pevnost PLA nejvíce vzrostla přídatkem 1 % mastku (o 12 %) a tažnost při přetržení zvýšila organická sůl s  $\text{SiO}_2$ . Všechny vzorky s obsahem činidel 1 % byly amorfni (krystalický podíl nepřesáhl 2 %). Přídatkem činidel tedy nepodpořil krystalizační proces během rychlého chlazení a to ani v případě činidla LAK-301. Toto ale působilo jako výborné nukleační činidlo při pomalých rychlostech chlazení (1,5 °C/min a nižší). Nukleační aktivita činidel klesala v tomto pořadí: LAK-301, organická sůl se stearátem zinečnatým, mastek, organická sůl modifikovaná amorfním  $\text{SiO}_2$  a fosfátová sůl. Vzorky s benzoátem sodným a kovovou solí krystalizovaly při chlazení ve více krocích a k vyhodnocení nukleační aktivity nebylo možné použít metodu dle Dobreva a Gutzow.

## ABSTRACT

The influence of seven additives on the crystallization ability of polylactide (PLA), melt flow index (MVR) and mechanical tensile properties was studied. Pressed plates with a thickness of 0.8 mm were tested. Selected additives added in amounts of 0.5 and 1.0% were as follows: talc, sodium benzoate, mixtures of organic salts with amorphous  $\text{SiO}_2$  and zinc stearate, metal salt, phosphate salt, and potassium salt of 5-dimethylsulfoisophthalate (LAK-301 - nucleating agent developed for PLA). Non-isothermal crystallization measurements were performed at different cooling rates (0.3; 0.5; 0.7; 1.0 and 1.5 °C). All nucleation agents increased the MVR of PLA except talc; the largest increase (9-fold and 24-fold) was the addition of metal salt. The additives did not fundamentally change the mechanical properties. All samples were rather brittle (the most brittle with LAK-301), the modulus of elasticity was around 1.2 GPa for all samples, the strength of PLA was increased the most by the addition of 1% talc (by 12%) and the elongation at break was increased by organic salt with  $\text{SiO}_2$ . All samples with nucleating agents content of 1% were amorphous (crystalline content did not exceed 2%). Thus, the addition of reagents did not support the crystallization process during rapid cooling, even in the case of LAK-301. However, LAK-301 was acting as an excellent nucleating agent at slow cooling rates (1.5 °C / min and below). The nucleation activity of the additives decreased in the following order: LAK-301, organic salt with zinc stearate, talc, organic salt modified with amorphous  $\text{SiO}_2$  and phosphate salt. Samples with sodium benzoate and metal salt were crystallizing on cooling in several steps and it was not possible to use the method of Dobrev and Gutzow to evaluate the nucleation activity.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Kyselina polyléčná, mastek, benzoát sodný, fosforečná sůl, kovová sůl, směsi organických solí, neizotermická krystalizace, nukleační aktivita, diferenční kompenzační kalorimetrie, mechanické vlastnosti v tahu.

## **KEYWORDS**

Poly(lactic acid), talc, sodium benzoate, phosphorus salt, metal salt, mixtures of organic salts, non-isothermal crystallization, nucleation activity, differential scanning calorimetry, mechanical tensile properties.

## **PROHLÁŠENÍ**

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis studenta

## **PODĚKOVÁNÍ**

V první řadě bych chtěl moc poděkovat paní doktorce Bálkové za její podporu, pomoc s měřením vzorků a pozitivní odbornický přístup. Taky děkuji svým rodičům za to, že mi dali šanci studovat tuto vysokou školu.

# OBSAH

<b>1</b>	<b>ÚVOD.....</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>TEORETICKÁ ČÁST .....</b>	<b>9</b>
2.1	<i>Bioplasty.....</i>	9
2.2	<i>Polylaktid (PLA) .....</i>	10
2.2.1	Výroba PLA.....	10
2.2.2	Zpracování PLA .....	13
2.2.3	Vlastnosti PLA .....	14
2.2.4	Aplikace PLA.....	14
2.2.4.1	Aplikace PLA v domácnosti .....	15
2.2.4.2	Aplikace PLA ve strojírenství a zemědělství .....	15
2.2.4.3	Aplikace PLA v biomedicíně .....	15
2.3	<i>Nukleační činidla .....</i>	15
2.3.1	Morfologické modely krystalizace polymerů .....	15
2.3.2	Vliv nukleačních činidel na proces krystalizace semikrystalických plastů .....	17
2.3.3	Přehled konvenčních nukleačních činidel používaných pro PLA .....	17
2.4	<i>Využití termické analýzy ke studiu polymerních materiálů.....</i>	18
2.4.1	Diferenční kompenzační kalorimetrie .....	20
2.4.2	Typy kalorimetrů.....	21
2.4.3	Analýza krystalizačních vlastností polymerů pomocí DSC.....	21
2.4.4	Neizotermická krystalizace na DSC.....	22
<b>3</b>	<b>CÍL PRÁCE.....</b>	<b>24</b>
<b>4</b>	<b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....</b>	<b>25</b>
4.1	<i>Materiál.....</i>	25
4.2	<i>Příprava vzorků pro analýzu.....</i>	26
4.3	<i>Testovací metody .....</i>	26
4.3.1	Objemový index toku taveniny.....	26
4.3.2	Termogravimetrie.....	26
4.3.3	Tahová zkouška.....	27
4.3.4	Diferenční kompenzační kalorimetrie .....	27
<b>5</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUZE.....</b>	<b>29</b>
5.1	<i>Objemový index toku taveniny.....</i>	29
5.2	<i>Tahová zkouška.....</i>	29
5.3	<i>Kalorimetrická měření.....</i>	33
5.3.1	Charakterizace lisovaných materiálů.....	33
5.3.2	Nukleační aktivita použitých činidel vyhodnocená z neizotermické krystalizace.....	35
5.3.3	Morfologie PLA vzniklá po neizotermické krystalizaci.....	40
<b>6</b>	<b>ZÁVĚR.....</b>	<b>45</b>
<b>7</b>	<b>SEZNAM ZKRATEK .....</b>	<b>47</b>
<b>8</b>	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....</b>	<b>48</b>

# 1 ÚVOD

Výroba polymerů z obnovitelných zdrojů v posledních několika letech výrazně vzrostla. Některé z plastů získaných z obnovitelných zdrojů, jako je rostlinný olej, kukuřice a hrachový škrob, byly syntetizovány mikroby a jsou známé jako bioplasty. Jejich vývoj je dán současnými požadavky na nahrazení polymerů na bázi fosilních paliv. Omezení zdrojů fosilních paliv, kolísání cen, dopad na životní prostředí a problémy s likvidací odpadu jsou některé z hlavních důvodů tohoto posunu k plastům na bázi biopaliv [1].

Pro dosažení udržitelné výroby a spotřeby mají bioplasty některé přidané výhody. Nejdůležitější z těchto několika výhod jsou následující: zvýšená účinnost, každoroční obnovitelnost zdrojů, snížení uhlíkové stopy v atmosféře. Bioplasty v současné době prochází intenzivní fází růstu. Od bioplastů se mnoho očekává, ale je potřeba vyhodnotit mnoho aspektů, aby byl proces jejich výroby komerčně životaschopný.

*Polylaktid* neboli *kyselina polymlečná* (PLA) se ukázala jako nejatraktivnější a nejužitečnější třída biologicky rozložitelných polyesterů. Pro tuto významnou roli existuje několik důvodů. Kyselina mléčná se snadno získá biotechnologickým postupem (obvykle založeným na rodu *Lactobacillus*) z levných surovin. Polylaktid je termoplastický polyester s vysokou pevností a vysokým modulem, který lze snadno zpracovat konvenčními technologiemi zpracování používanými pro termoplasty, jako je injekční vstřikování, vyfukování, tvarování za tepla a vytlačování. Jeho výrobu ve velkém měřítku však ovlivňuje špatná houževnatost a nízká teplota skelného přechodu, která má vliv na tepelnou stabilitu během výrobního procesu, aby se zabránilo degradaci a udržela se molekulová hmotnost a vlastnosti. Jeho degradace závisí na čase, teplotě, nízkomolekulárních nečistotách a koncentraci katalyzátoru [2].

Čerstvě syntetizované polymerní materiály, včetně bioplastů, často vykazují špatné mechanické, fyzikální, optické a další vlastnosti, což znemožňuje komerční využití. Aditiva hrají velmi důležitou roli jak ve zpracovatelnosti plastových materiálů, tak v jejich aplikacích [3]. Díky přidavku různých typů aditiv je polymerní materiál vhodný pro více aplikací na trhu s plasty: automobilový průmysl, balení, konstrukce, elektronika, telekomunikace atd. [4,5].

Během své výroby polymerní materiály musí projít fázovými změnami, aby získaly požadovaný tvar, přičemž u termoplastických materiálů je zásadní podíl krystalické a amorfní fáze; vlastnosti krystalické fáze jsou navíc závislé na velikosti, krystalografické modifikaci a dokonalosti uspořádání krystalických domén, což vše ovlivňuje vlastnosti výsledného produktu. Zmíněné parametry lze řídit nastavením vhodných podmínek procesu nukleace a následného růstu a to také ve vztahu k použité výrobní technologii a ekonomii výroby. Jedním z cest, jak ovlivnit proces krystalizace je použití nukleačních činidel.

Mnoho teoretických principů se používá pro správu aplikací nukleačních činidel. Jedním z důležitých aspektů je jejich účinek na rychlost a stupeň krystalizace polymerních matric, do kterých byly zavedeny. Během krystalizace se vyskytuje několik kritických procesů. Samotný pokles teploty bez přidavku nukleačních činidel již způsobuje krystalizaci polymerů, přídavek nukleačních činidel však posouvá rovnováhu k vyšším teplotám, urychluje proces krystalizace a ovlivňuje organizaci vnitřní struktury, čímž se mění mechanické vlastnosti.

Vliv koncentrace nukleačního činidla a rychlosti ochlazování je součástí dobře navrženého systému, který je schopen produkovat očekávané výsledky a je schopen zvýšit účinnost nukleace. Znalost mechanismů nukleace je také důležitým aspektem výběru nukleačních činidel pro konkrétní úkoly [6].



Nejpoužívanější metodou pro studium krystalizace a vyhodnocení nukleační aktivity různých činidel je diferenční kompenzační kalorimetrie, DSC. Jedná se o metodu nepřímé strukturní analýzy, která kvantifikuje krystalickou strukturu na základě získaných hodnot teploty tání, teploty krystalizace a krystalického podílu [6].

Předložená diplomová práce je příspěvkem k celé řadě prací zabývajících se analýzou a popisem krystalické struktury PLA, který byl modifikováná přidavkem sedmi činidel za účelem vyhodnocení jejich nukleační aktivity. Jednalo se o mastek, benzoát sodný, fosforečnou sůl, kovovou sůl, směsi organických solí s přidavkem amorfního SiO<sub>2</sub> a stearátu zinečnatého a o činidlo speciálně vyvinuté jako nukleační činidlo pro PLA (draselná sůl 5-dimethylsulfoisofthalátu). Činidla byla ke komerčnímu granulátu PLA přidána v množství 0,5 a 1,0 %. Nukleační aktivita činidel byla vyhodnocena z měření neizotermické krystalizace provedené metodou DSC rychlostí chlazení 0,3; 0,5; 0,7; 1,0 a 1,5 °C/min. Vyhodnocena byla také struktura, která při neizotermické krystalizaci vznikla. Kromě nukleační aktivity byl stanovený vliv přidaných činidel na objemový index toku taveniny a mechanické vlastnosti tenkých lisovaných destiček.

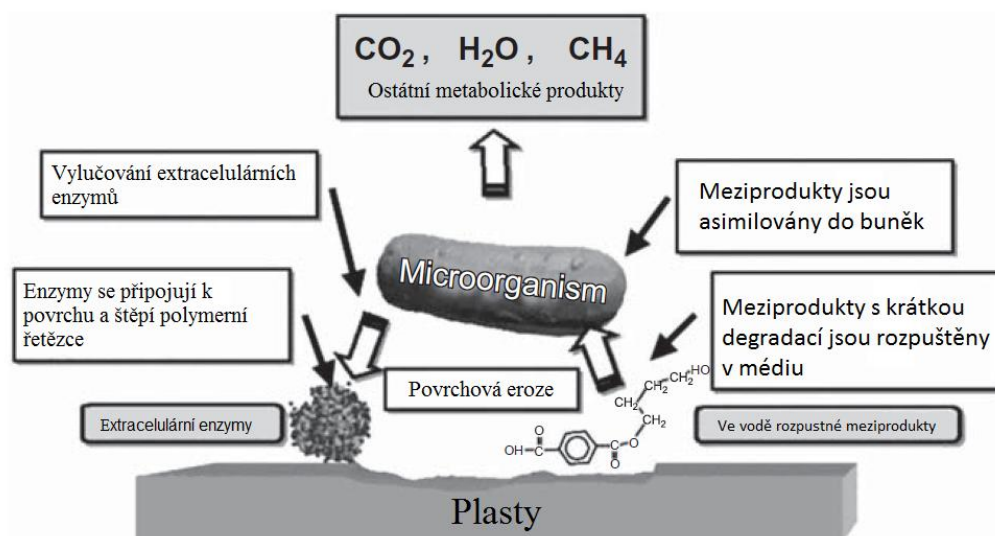
Experimentální části práce, ve které je popsána příprava vzorků a podmínky měření, předchází uvedení základních informací o polylaktidu, nukleačních činidlech, nukleační aktivitě a metodě DSC. Výsledky práce jsou zhodnocené v závěru spolu s návrhem dalších metod pro charakterizaci připravených vzorků.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Bioplasty

Výroba polymerů z obnovitelných zdrojů v posledních několika letech výrazně vzrostla. Některé z plastů vyrobených z obnovitelných zdrojů, jako je rostlinný olej, kukuřice a hrachový škrob, byly syntetizovány pomocí mikrobů a jsou známé jako bioplasty. Jejich vývoj je dán současnými požadavky na náhradu polymerů na bázi fosilních paliv. Omezení zdrojů fosilních paliv, kolísání cen, dopad na životní prostředí a problémy s likvidací odpadu jsou některé z hlavních důvodů tohoto posunu k plastům na bázi biopaliv [1].

Hlavní vlastností bioplastů je jejich biologická rozložitelnost neboli biodegradabilita. Pojmy „biodegradabilita“, „biodegradace“, „biologicky rozložitelné“ a „kompostovatelné“ jsou často zneužívány a způsobují nedorozumění. Evropská norma EN 13432 [8] definuje pojem „biologicky rozložitelný“ za takový kde je degradační mechanismus charakterizován rozkladem organických chemických látek mikroorganismy v přítomnosti kyslíku na oxid uhličitý, vodu a minerální soli jakéhokoli jiného přítomného prvku (mineralizace) a nové biomasy nebo v nepřítomnosti kyslíku na oxid uhličitý, metan, minerální soli a novou biomasu. Mikroorganismy přítomné v úložném prostředí využívají hmoty obsahující uhlík k extrakci chemické energie pro své životní procesy. Dělejí to tak, že rozbijí materiál na menší molekuly, transportují tyto malé molekuly uvnitř buňky mikroorganismů a dále oxidují tyto malé molekuly na oxid uhličitý a vodu a uvolňují energii, jak je znázorněno na obr. 1 [9].



**Obr. 1:** Mechanismus biodegradace polymerních materiálů [9]

Na celém světě tvoří bioplasty téměř 300 000 metrických tun trhu s plasty (údaj pro 2010 rok), což představuje pouze méně než 1% ze 181 milionů metrických tun syntetických plastů, které svět každý rok vyrábí. Trh s bioplasty však každým rokem roste o 20–30%, ale nestačí k uspokojení žádaných potřeb. V roce 1954 patentoval DuPont kyselinu polymléčnou s vysokou molekulovou hmotností a od té doby se řada národních a mezinárodních společností rozhodla tento polymer vyrábět ve velkém. V současné době je Nature Works LLC lídrem v technologii a obchodování s kyselinou polymléčnou [10]. Pro polymer kyseliny mléčné v literatuře existují dva různé pojmy: „kyselina polymléčná“ a „polylaktid“. Oba pojmy jsou používány zaměnitelně; vědecky je však rozdíl, protože polylaktid je produkován cestou polymerizace za otevření kruhu (ROP), zatímco kyselina polymléčná se vyrábí přímou

polykondenzací (DP). Obecně se pojem „kyselina polymléčná“ často používá k označení polymeru, který se vyrábí z kyseliny mléčné [12]. Pro účely této diplomové práce se nadále bude používat pojem polylaktid a jeho zkratka PLA.

## 2.2 Polylaktid (PLA)

Polylaktid se ukázal jako nejatraktivnější a nejužitečnější třída biologicky rozložitelných polyesterů. Pro tuto významnou roli existuje několik důvodů. Kyselina mléčná se snadno získá biotechnologickým postupem (obvykle založeným na kmeni bakterií laktobacilu) z levných surovin. Polylaktid je termoplast s vysokou pevností a vysokým modulem, který lze snadno zpracovat konvenčními technologiemi zpracování používanými pro termoplasty, jako je vstřikování, vyfukování, tvarování za tepla a vytlačování. Pro výrobu ve velkém měřítku musí mít polymer dostatečnou tepelnou stabilitu, aby se zabránilo degradaci a udržovala se molekulová hmotnost a vlastnosti. Jeho degradace závisí na čase, teplotě, nízkomolekulárních nečistotách a koncentraci katalyzátoru [1, 14].

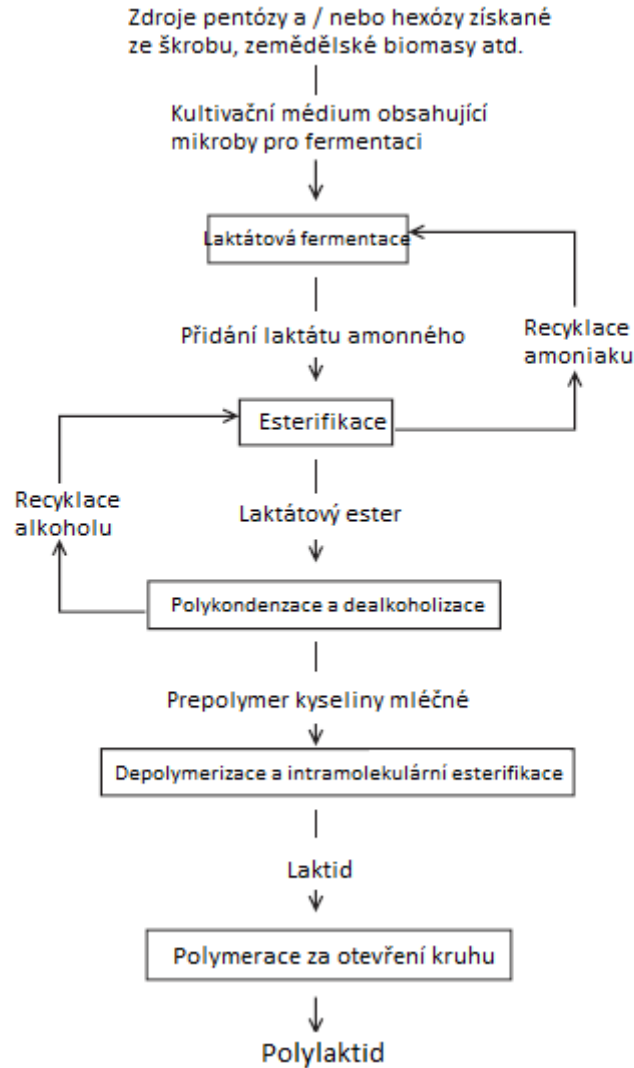
Nedostatky, které omezují použití PLA, jsou jeho špatná houževnatost – PLA je velmi křehký materiál s méně než 10% prodloužením při přetržení; pomalá rychlost degradace, která je často považována za důležité výběrové kritérium pro biomedicínské aplikace; hydrofobnost a nedostatek reakčních skupin postranního řetězce, což činí jeho povrchové a objemové modifikace náročným úkolem [1, 15].

### 2.2.1 Výroba PLA

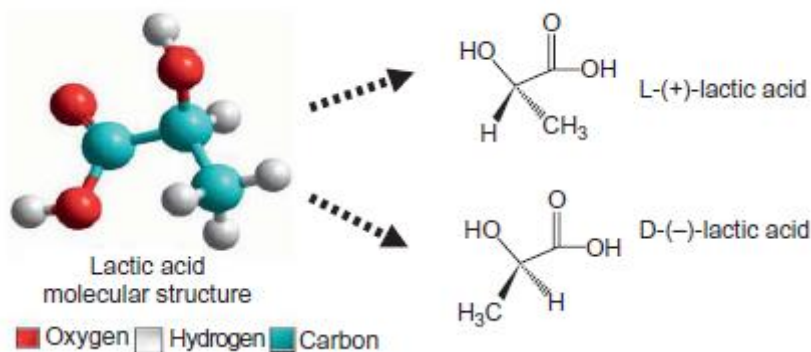
Polylaktid se vyrábí z monomeru kyseliny mléčné (LA), která může být produkována dvěma konvenčními procesy – přímou polykondenzací (DP) a polymerizací za otevření kruhu (ROP). Přestože DP je pro výrobu PLA jednodušší než ROP, ROP může produkovat křehkou formu PLA s nízkou molekulovou hmotností. Komplexní přehled jednotlivých kroků výroby polylaktidu přes ROP je znázorněn na obr. 2 [13]. Obecně se na výrobě PLA podílí několik látek. Kyselina mléčná potřebná pro tento proces se získává fermentací cukru. Kyselina mléčná se převádí na laktid a nakonec na PLA.

Základním stavebním kamenem pro výrobu PLA je kyselina mléčná, která je chemicky známá jako kyselina 2-hydroxypropionová s chirálními stereoizomery L(-) a D(+). Kyselina mléčná, která se vyskytuje přirozeně, se většinou nachází ve formě L, zatímco chemicky syntetizovaná kyselina mléčná může být racemická směs D a L. Kyselina mléčná je biologicky stabilní látka a je vysoce rozpustná ve vodě.

Carl Wilhelm Scheele byl první, kdo objevil kyselinu mléčnou v roce 1780. Od té doby se kyselina mléčná průmyslově vyrábí fermentačním procesem, který byl objeven ve Francii v roce 1881. Čistá kyselina mléčná má dva stereoizomery (také známé jako enantiomery), které jsou znázorněny na obr. 3. Tyto dva stereoizomery jsou syntetizovány různými enzymy laktátdehydrogenázy v živých organismech.



**Obr. 2:** Schéma jednotlivých kroků kompletního procesu výroby PLA fermentační cestou [13]



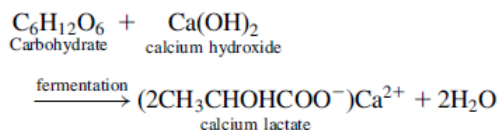
**Obr. 3:** Stereoizomery kyseliny mléčné [10]

Většina kyseliny mléčné, která se produkuje globálně, se vyrábí fermentačním procesem pomocí bakterií (obr. 4), i když taky existuje málo požadovaná cesta přímé chemické syntézy (obr. 5), která je založen hlavně na hydrolýze laktonitrilu silnými kyselinami, které poskytují pouze racemickou směs kyseliny D- a L-mléčné [19, 14]. Zájem o fermentační výrobu kyseliny mléčné vzrostl v důsledku šetrnosti k životnímu prostředí a využívání obnovitelných

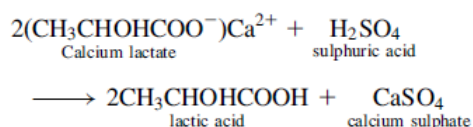
zdrojů namísto petrochemikálií. Biotechnologická výroba kyseliny mléčné produkuje požadovanou opticky čistou L formu (99,5 %) [14]. Dalšími výhodami fermentačního způsobu výroby oproti chemické syntéze jsou nízká cena substrátů, nízká výrobní teplota a nízká spotřeba energie [10].

### Fermentation Approach

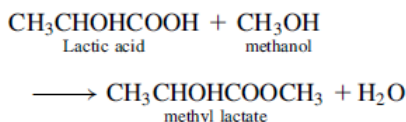
#### (a) Fermentation and neutralization



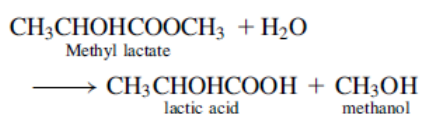
#### (b) Hydrolysis by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



#### (c) Esterification



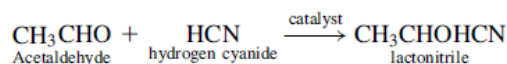
#### (d) Hydrolysis by H<sub>2</sub>O



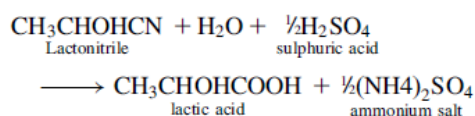
**Obr. 4:** Přehled jednotlivých kroků fermentační cesty pro přípravu LA [10]

### Chemical Synthesis Approach

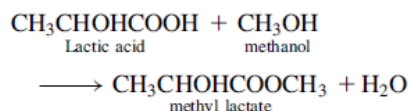
#### (a) Addition of hydrogen cyanide



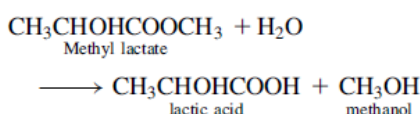
#### (b) Hydrolysis by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



#### (c) Esterification



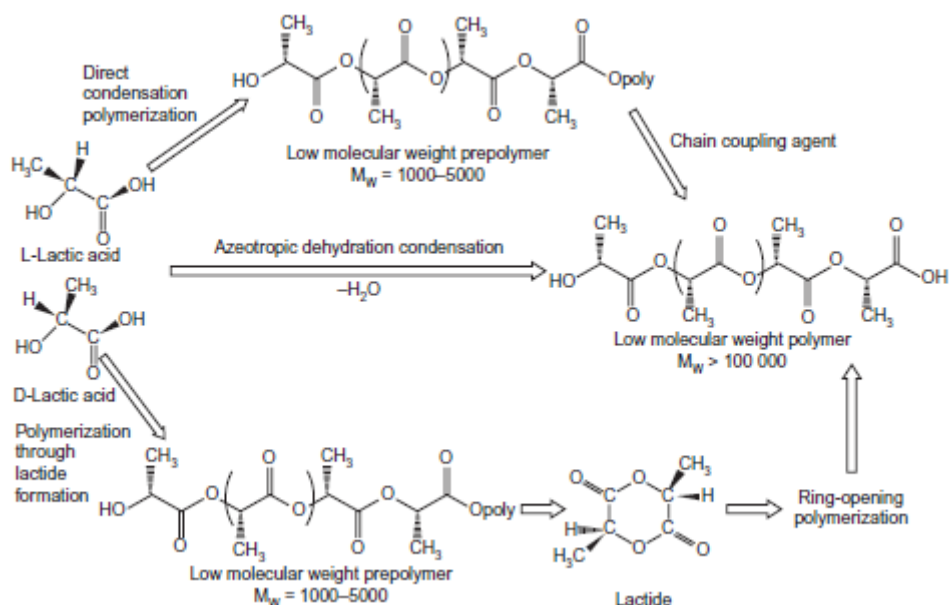
#### (d) Hydrolysis by H<sub>2</sub>O



**Obr. 5:** Přehled cesty chemické syntézy pro výrobu LA [10]

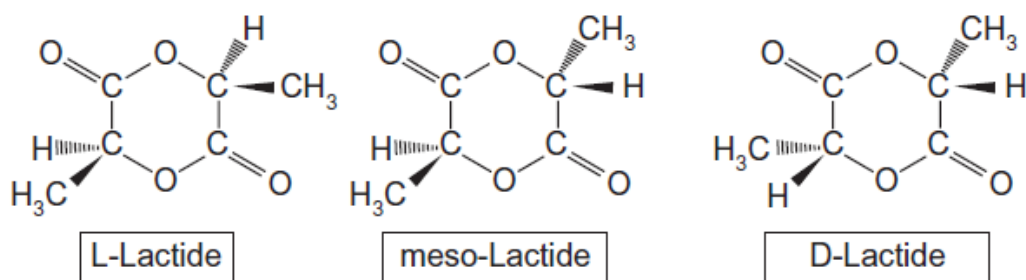
Výroba PLA cestou DP (obr. 6, [12]) zahrnuje odstranění vody kondenzací a použití rozpouštědla za vysokého vakua a teploty. Tímto způsobem se mohou vyrábět pouze polymery s nízkou až střední molekulovou hmotností, hlavně kvůli přítomnosti vody a nečistot. Dalšími nevýhodami této cesty jsou relativně velké reaktory a potřeba odpařování, regenerace rozpouštědla a zvýšené zbarvení a racemizace.

V prvním kroku cesty ROP (obr. 6) se odstraňuje voda za mírných podmínek (bez nároku na vysoké teploty a vakuum a bez použití rozpouštědla) za vzniku prepolymeru s nízkou molekulovou hmotností. Tento prepolymer je pak katalyticky depolymerizován za vzniku cyklického meziproductového dimeru, označovaného jako laktid, který dále podléhá destilaci za účelem purifikace. Přечиštěný laktid je následně polymerizován za otevření kruhu v prostředí bez rozpouštědla a zpracován na polyaktidové pelety. Kontrolou čistoty laktidu je možné produkovat polymerní řetězce s širokou škálou molekulových hmotností [14].



**Obr. 6:** Přehled reakčních cest produkce PLA z LA [12]

Produkce cyklického laktidového dimeru vede ke třem možným formám: D,D-laktid (nazývaný D-laktid), L,L-laktid (nazývaný L-laktid) a L,D- nebo D,L-laktid zvaný meso laktid (obr. 7). D- a L-laktid jsou opticky aktivní, meso-laktid není. Před polymerací se proud laktidu rozdělí na proud laktidu s nízkým obsahem D a na proud laktidu s vysokým obsahem D/meso. Polymerace opticky aktivních typů laktidu pomocí kruhového otevírání může vést k celé škále polymerů charakterizovaných distribucí molekulové hmotnosti rovněž jako množstvím a sekvencí D chirálních center v hlavním řetězci polymeru. Polymery s vysokými hladinami L-laktidu lze použít k produkci krystalických polymerů, zatímco materiály s vyšším D-laktidem jsou více amorfni [19, 22].



**Obr. 7:** Přehled stereokomplexů laktidu [12]

### 2.2.2 Zpracování PLA

Polylaktid snadno podléhá hydrolyze, což je snížení molekulové hmotnosti způsobené přítomností vody při teplotách blízkých teplotě skelného přechodu (asi 55 °C). Pro následné zpracování tak PLA musí být nejprve vysušen na obsah vlhkosti pod 250 ppm (0,025% h/h). Pro procesy, které mají dlouhou dobu zdržení při zpracování, by mělo být provedeno doplňující sušení. Sušení semikrystalického PLA by mělo být provedeno v rozmezí 80 až 100 °C a pod hodnotu  $T_g$  pro amorfni PLA. Komerčně dodávaný PLA má obvyklé větší

podíly krystalinity (s vyššími hodnotami D-laktidu), což umožňuje sušení při vyšších teplotách, aby se zkrátila požadovaná doba sušení. Protože PLA degraduje při zvýšených teplotách a relativní vlhkosti, měly by být pryskyřice během skladování chráněny před horkým a vlhkým prostředím [25, 26].

Hlavními způsoby zpracování PLA jsou vytlačování a vstřikování, vyfukování, vyfukování folií a zvláknování z taveniny. Aby se zajistilo, že se všechny krystalické fáze PLA roztaví a aby se dosáhlo optimální viskozity taveniny pro zpracování, je PLA obecně extrudován při teplotě 160 až 195 °C. Obecně lze komerčně dostupné PLA pryskyřice zpracovávat pomocí běžného extrudéru. Odlitky a fólie z PLA se vyrábějí s průměrem šneku 19,3 mm, kompresním poměrem 2 : 1 a poměrem délka/průměr 25. Doporučený kompresní poměr pro zpracování PLA je v rozsahu 2 : 3. K odlévání PLA se obvykle používají relativně vysoké teploty válce (tj. 25–50 °C), čímž se zabrání tvorbě laktidu na povrchu forem. Pro zpracování PLA lze použít obecné nebo upravené vybavení pro zpracování polyetylentereftalátu (PET) a polystyrenu (PS). Fyzikální vlastnosti PLA, stejně jako u jiných polymerů, lze zlepšit orientací. Pryskyřice s vyšším obsahem D-laktidu umožňují vyšší poměr tažení. Vyfukovaná folie z aditivu nemodifikované PLA pryskyřice je obtížné získat. Z tohoto důvodu vyfukované PLA folie obsahují aditiva zlepšující viskozitu a tím pádem i pevnost taveniny, a kluzná aditiva, která se používají ke snížení koeficientu tření [16].

### 2.2.3 Vlastnosti PLA

Polymerní řetězce PLA existují ve tvaru šroubovice a krystalují v ortorombické struktuře. Vlastnosti PLA závisí na stereoizomerii složek, teplotě a době zpracování a taky na molekulové hmotnosti. Poly-L-laktid (PLLA) je produkt, který je výsledkem polymerace L-laktidu a obecně má krystalinitu asi 37%, teplotu skelného přechodu mezi 50–80 °C a teplotu tání mezi 173–178 °C. Kvůli mikrostruktuře stereo regulárního řetězce jsou opticky čisté polylaktidy PLLA a PDLA (poly-D-laktid) semikrystalické. Krystalizační schopnost polylaktidů klesá se stereoregularitou řetězce. Krystalizace polymerních řetězců s optickou čistotou pod 43 % již není možná. Nicméně, bez ohledu na různá uspořádání stereoizomerních strukturních jednotek v PLA, které se snažily vyladit vlastnosti polylaktidů různými polymerizačními metodami, jak amorfni, tak krystalické polylaktidy vykazují projevu křehkého chování při pokojové teplotě. Krystalizace polylaktidů ve formě stereo komplexu také vede ke křehkému mechanickému chování [10].

### 2.2.4 Aplikace PLA

Polylaktid je velmi užitečný polymer, který našel uplatnění v celé řadě průmyslových odvětví a dobrou pozici na trhu má díky zaplnění jeho mezer, které jsou spojeny s poptávkami na biologickou rozložitelnost a ekologické vlastnosti. Aplikace PLA v biomedicínské a farmaceutické oblasti lze sledovat několik posledních desetiletí. Použití PLA na domácím trhu vzrostlo díky výrobě běžného spotřebních zboží a, což je důležité, pro výrobu biologicky rozložitelných obalů. Předpokládá se, že vývoj PLA v budoucnu výrazně poroste, což by mělo vést ke konkurenci schopným cenám PLA na trhu s ostatními komoditními plasty, ale s přidanou výhodou šetrnějšího vlivu na životní prostředí [17].

#### **2.2.4.1 Aplikace PLA v domácnosti**

Většina PLA vyráběného po celém světě se vyrábí pro aplikace v domácnosti, jako jsou oděvy, láhve, šálky, obaly na potraviny, atd. Všechny tyto produkty PLA jsou zaměřeny na náhradu stávajících petrochemických polymerů, s tou výhodou, že produkty PLA mají ekologickou výrobu a jsou biologicky rozložitelné při likvidaci [17].

#### **2.2.4.2 Aplikace PLA ve strojírenství a zemědělství**

Polylaktid je vhodný pro náhradu dílů pro typické strojírenské aplikace, které na konci své životnosti představují zátěž pro životní prostředí. Tuhost PLA může zajistit dobré mechanické vlastnosti během aplikace, a přesto může po likvidaci snadno podstoupit biodegradaci. Použití PLA pro základní konstrukční díly je omezené, ale může být použit jako technické materiály (pro odvodňovací desky), v automobilech (Toyota), jako stavební materiály (laminátové podlahy a tapety) a v elektronice (povlak vodičových kabelů) [17].

#### **2.2.4.3 Aplikace PLA v biomedicině**

V raných etapách vývoje PLA většina cest pro jeho aplikací byla zaměřená na biomedicínskou oblast. V této oblasti se PLA nadále používá. Polylaktid je široce používán v chirurgii kde poskytuje dočasnou strukturální podporu pro propojení a růst tkání. Používá se také jako nosič léčiv obsahující aktivní látky s řízeným uvolňováním pro dlouhodobé léčení včetně rakoviny [17].

### **2.3 Nukleační činidla**

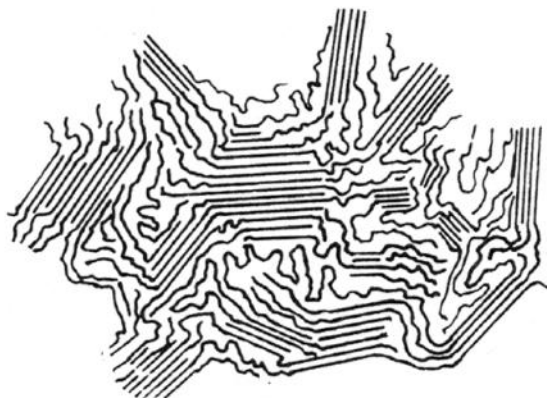
Přidání nukleačního činidla do plastů představuje běžný způsob řízení stupně krystalizace za účelem ovlivnění mechanických a optických vlastností. Rozhraní mezi nukleačním činidlem a polymerní taveninou má vysokou povrchovou energii, která snižuje energetickou bariéru spojenou s tvorbou jádra. Zavedení velkého množství částic nukleačního činidla proto výrazně zvyšuje hustotu nukleace a následně rychlost krystalizace. Obecně platí, že vyšší hustota nukleace vede k žadoucím vlastnostem materiálu; nukleační činidla zlepšují tvrdost, elasticitu, optické vlastnosti a průhlednost [18].

#### **2.3.1 Morfologické modely krystalizace polymerů**

Pro vysvětlení morfologie krystalů polymeru byly navrženy dvě hlavní teorie [19]. První z nich je *model roztřepených micel* a druhý je *model skládaných řetězců*. První model je velmi jednoduchý; přišel brzy po vývoji nízkohustotního polyetyleny (vysokotlaký proces) společností ICI v Anglii v roce 1933 a zůstal jako jediný akceptovaný model po mnoho let. Podle tohoto modelu se semikrystalické polymery skládají ze dvou odlišných fází: malých krystalitů o velikosti přibližně 100 Å, dispergovaných v amorfni matrici. Takové krystality jsou tvořeny segmenty molekulových řetězců různých délek, které jsou orientovány rovnoběžně proti sobě a vytvářejí trojrozměrně uspořádané útvary. Protože polymerní řetězce jsou velmi dlouhé, stejný řetězec může být součástí několika krystalitů procházejících amorfni fází. Schematické znázornění tohoto modelu je zobrazeno na obr. 8. Tento morfologický model bere v úvahu, že polymer nemůže nikdy dosáhnout 100% krystalinity, jelikož během krystalizace je mnoho segmentů podél polymerních řetězců zkrouceno a není schopno krystalizovat, čímž se vytvoří amorfni oblasti.

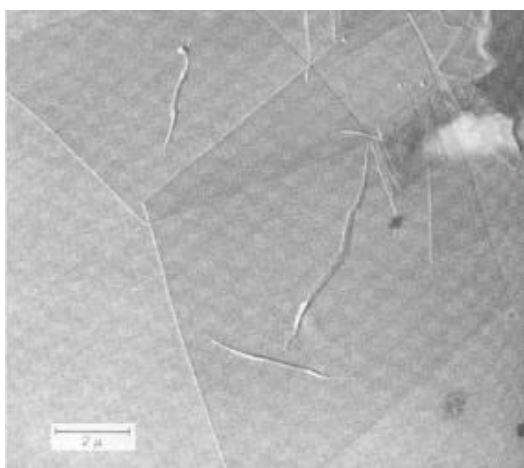


Jelikož však studium morfologie polymerů pokračovalo, byla tato teorie zpochybněna, protože nezohledňovala experimentální důkazy o existenci polymerních monokrystalů a nevysvětlovala výskyt větších krystalických agregátů známých jako sférolity. Tento model se však občas používá i dnes k popisu krystalické morfologie polymerů s nízkým stupněm krystalinity pod 50 % [19].

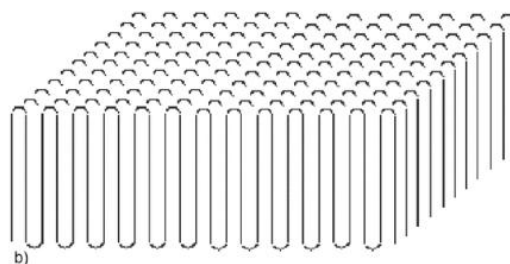


**Obr. 8:** Schematické znázornění modelu lemovaných micel [19]

Model skládaných řetězců, lamel nebo monokrystalu byl navržen anglickým vědcem Andrewem Kellerem v roce 1957 na základě jeho pozorování polymerních monokrystalů, které vyrostly z vysráženého zředěného roztoku během chlazení. Tyto krystaly, pozorované rastrovací elektronovou mikroskopií (SEM) měly tloušťku 100 až 200 Å a byly několik mikronů dlouhé. Tyto monokrystaly měly tvar desek neboli tenkých proužků nazvaných lamely. Obr. 9a ukazuje stoh lamel. Kombinací SEM a elektronových difrakčních obrazů těchto krystalů Keller pozoroval, že páteřní řetězce byly orientovány v normálním směru k povrchu lamel. Vzhledem k tomu, že průměrná délka polymerních řetězců je mnohem delší ( $10^3$  až  $10^5$  Å) než tloušťka lamel ( $10^2$  Å), dospěl k závěru, že řetězce by se měly na sebe skládat a tvořit monokrystal. Každá molekula se pravidelně ohýbá a vytváří „rovinu přehybu“, jak je znázorněno na obr. 9b. Tloušťka krystalu odpovídá výšce roviny přehybu [19].



a)



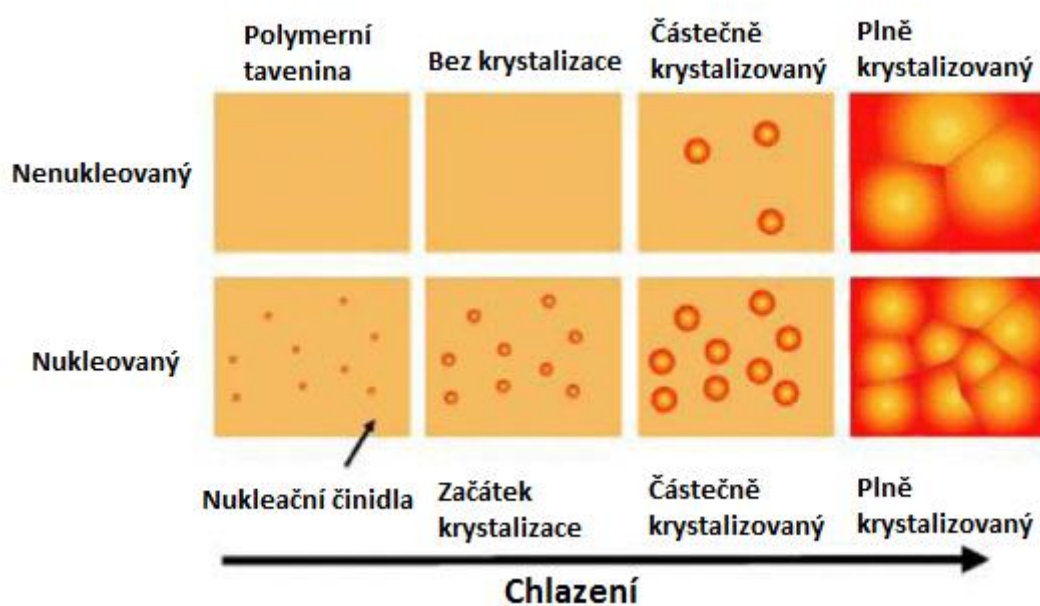
b)

**Obr. 9:** (a) SEM snímek skládaných lamel a (b) ideální model skládané lamely [19]

### 2.3.2 Vliv nukleačních činidel na proces krystalizace semikrystalických plastů

Semikrystalické materiály během chlazení krystalizují – dochází tedy ke skládání řetězců a ke tvorbě lamel, jejichž tloušťka je v rozmezí 5 až 50 nm. Lamely se pak uspořádají do tvaru komplexních makrostrukturních útvarů, které se nazývají sférolity. Sférolity rostou, dokud nenarazí na sousední sférolity. Krystalizace tedy nastává ve dvou fázích: nukleace (tvorba nové fáze v polymerní tavenině) a růst (následný růst nové fáze). Nukleace může být homogenní, pokud je iniciována fluktuací části polymerních řetězců v čistém polymeru nebo heterogenní, která je iniciovaná jinými složkami, jako jsou nečistoty, stěny nádoby, plniva, a jiná aditiva.

Nukleační činidla podporují krystalizaci semikrystalických materiálů vytvářením četných nukleačních míst pro sférolity, aby se tvořily a rostly. V důsledku toho se vytvoří větší počet menších sférolitů, jak je znázorněno na obr. 10. V přítomnosti nukleačních činidel plasty začínají krystalizovat při vyšší teplotě se zvýšenou rychlostí krystalizace. Tento jev umožňuje rychlejší tuhnutí taveniny čímž se zlepšuje doba cyklu krystalizace. Kratší doba cyklu znamená vyšší produktivitu zařízení pro zpracování taveniny. Nukleační činidla se používají ke zlepšení fyzikálních vlastností a estetiky. Nabízejí také izotropní smršťování, čímž minimalizují deformaci [20].



Obr. 10: Znázornění dynamiky vzniku a růstu sférolitů s a bez přidavku nukleačního činidla [20]

### 2.3.3 Přehled konvenčních nukleačních činidel používaných pro PLA

V nenukleovaném PLA je frekvence spontánního vzniku krystalických jader velmi nízká, velikost krystalů je pouze řádově několik mikronů. Přehled konvenčně používaných nukleačních činidel pro PLA je uveden v tab. 1 [6].

**Tabulka 1:** Přehled konvenčních nukleačních činidel používaných pro PLA [6]

Nukleační činidlo	Poznámka
Mastek + PDLA	Nukleační účinek pro krystalizaci PLLA se zvyšuje v následujícím pořadí: PDLA/mastek > PDLA > mastek.
Hexahydroftalát dilithný	Účinné nukleační činidlo pro neizotermickou krystalizaci PLA.
Oxid zinečnatý + zinečnatá sůl fenylfosfonové kyseliny	Spolu působí synergickým účinkem pro zvýšení celkové krystalinity, rychlosti krystalizace, hustoty nukleace a počtu sférolitů a snížení doby krystalizace.
Tetramethyldikarboxylový dibenzoylhydrazid	Snížení poločasu krystalizace PLA z 26,06 na 6,13 minut po přidání 0,05 %.
Ftalimid	Účinné nukleační činidlo pro PLA.
Celulózní vlákna	Zvyšuje krystalizační teplotu a krystalinitu a snižuje poločas krystalizace.
Vícestěnné uhlíkové nanotrubičky	Významně urychluje nukleaci a růst sférolitu.
Organicky modifikovaný montmorillonit	Zvyšuje rychlost krystalizace a krystalinitu.
$\beta$ -Cyklodextrin	Je dobrým nukleačním činidlem pro PLA.
Pyrrolidinová sůl	Přidává se v množstvích až do 2% pro nukleaci PLA.
Kovové soli kyseliny fenylfosforité	Považuje se jako dobré nukleační činidlo pro PLA.

## 2.4 Využití termické analýzy ke studiu polymerních materiálů

Termická analýza zahrnuje skupinu technik používaných ke stanovení fyzikálních nebo chemických vlastností látky při zahřívání, chlazení nebo udržování konstantní teploty. Je to zvláště důležité pro charakterizaci polymerů, ale má také uplatnění v analýze léčiv a potravin. Data získaná během termické analýzy se v termoanalytickém diagramu zobrazují jako termoanalytická křivka. Do skupiny termické analýzy patří:

- *Diferenční Termická Analýza* (DTA), ve které se teplotní rozdíl mezi vzorkem a referenční látkou měří jako funkce teploty. Slouží k detekci endo- a exo-termických procesů a stanovení teplot charakterizujících tyto procesy.
- *Diferenční Kompenzační Kalorimetrie* (DSC), ve které je tepelný tok procházející vzorkem a referenčním materiálem měřen jako funkce teploty, když je vzorek zahříván, ochlazován nebo udržován izotermicky při konstantní teplotě. Měřený signál je energie absorbovaná nebo uvolněná vzorkem v miliwattech. Slouží k detekci endo- a exo-termických procesů, určení přechodové a reakční entalpie, stanovení teplot fázových a reakčních přeměn a měření měrné tepelné kapacity.
- *Termogravimetrická analýza* (TGA) měří změny ve hmotnosti vzorku jako funkci teploty. Umožňuje detekci změn v hmotnosti vzorku, sledování časového průběhu změny hmotnosti, určení charakteristických teplot pro výrazné změny hmotnosti, slouží ke stanovení obsahu výztuže, plniv, rozkladných kroků, k určení množství vlhkosti a jiných nízko-molekulárních látek, ke studiu kinetiky rozkladu atd.
- *Diferenční Termogravimetrie* (DTG) slouží k získání dat, která představují první derivaci křivky z TGA.

- *Analýza uvolněného plynu* (angl. Evolved Gas Analysis, EGA) představuje název skupiny technik, pomocí kterých se měří povaha a/nebo množství plynných těkavých produktů uvolněných ze vzorku v závislosti na teplotě a/nebo čase. Důležitými kombinačními analytickými technikami pro EGA jsou TGA a infračervená spektroskopie (FTIR) a FTIR hmotnostní spektrometrie.
- *Termomechanická analýza* (TMA) měří deformační a rozměrové změny vzorku v závislosti na teplotě. V závislosti na režimu měření umožňuje detekci tepelných efektů jako smrštění, změkčení, změna koeficientu roztažnosti, určení teplot, které charakterizují tepelný efekt, určení výšky deformačních kroků a měření koeficientu roztažnosti.
- *Dynamická Mechanická Analýza* (DMA) je metoda, ve které je vzorek podroben nejčastěji sinusovému mechanickému namáhání v čase nebo při ohřevu. Na pevný vzorek je vkládáno definované napětí nebo deformace a měřena je odezva, tedy deformace nebo napětí a fázový posun. Metoda slouží k určení tuhosti materiálu a jeho změny (ke stanovení ztrátového a elastického modulu) pod různými geometriemi namáhání.
- *Termooptická analýza* (TOA) umožňuje vizuální pozorování změny struktury v závislosti na teplotě. Typickými aplikacemi jsou výzkum procesů krystalizace a tání a polymorfních přechodů.
- *Termochemická luminiscence* (TCL) je technika, která umožňuje pozorovat a měřit slabou emisi světla, která doprovází určité chemické reakce.

Přehled vhodnosti metod termické analýzy pro různé měřené vlastnosti a parametry je uvedený v tab. 2 [21].

**Tabulka 2:** Přehled výhod a analyzovaných vlastností pro jednotlivé techniky termické analýzy. „+++“ znamená vysokou vhodnost, „+“ malou vhodnost [21]

Výhoda, měřená vlastnost	DSC	DTA	TGA	TMA	DMA	TOA	TCL	EGA
Specifická tepelná kapacita	+++	+						
Změny entalpie, entalpie přeměn	+++	+						
Bod tání, chování taveniny	+++	+		+		+++		
Krystalizační chování, přechlazení	+++	+				+++		
Skelný přechod	+++	+		+++	+++	+		
Termický rozklad, pyrolýza, depolymerizace, degradace	+	+	+++	+		+		+++
Teplotní stabilita	+	+	+++	+		+		+++
Chemické reakce, př. polymerace	+++	+	+				+	
Zkoumání kinetiky reakce	+++	+	+++					+
Oxidační degradace, oxidační stabilita	+++	+++	+++	+			+++	
Kompoziční analýza	+++		+++					+++
Lineární koeficient roztažnosti				+++				
Elastický modul				+	+++			
Smykový modul					+++			
Mechanický útlum					+++			
Viskoelastické chování				+	+++			

### 2.4.1 Diferenční kompenzační kalorimetrie

Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC) je velmi významnou metodou pro analýzu polymerních materiálů. Jedná se o techniku pro stanovení množství tepla, které je absorbováno nebo uvolněno látkou, která prochází fyzikální nebo chemickou přeměnou při ohřevu nebo chlazení. Taková přeměna mění vnitřní energii látky. Při konstantním tlaku je vnitřní energie známá jako entalpie,  $H$ . Pro praktické aplikace nás zajímá hlavně změna entalpie  $\Delta H$  mezi dvěma stavy:

$$\Delta H = \int c_p \cdot dT \quad (1)$$

Procesy, které zvyšují entalpii, jako je tání, odpařování nebo skelný přechod, jsou považovány za endotermické, zatímco procesy, které entalpii snižují, jsou krystalizace, vytvrzování a rozklad, se nazývají exotermické.

Změna entalpie se měří pomocí kalorimetru zaznamenáním posunu tepelného toku,  $\dot{Q}$ , od základní linie. Tepelný tok je přímo úměrný měrné tepelné kapacitě,  $c_p$ , která představuje množství energie potřebné ke zvýšení teploty 1 g materiálu o 1 °C při konstantním tlaku. Metoda DSC tak představuje velmi jednoduchou a přesnou metodu pro určení  $c_p$ . Vztah mezi  $c_p$  a  $\dot{Q}$  představuje rovnice 2 [22].

$$\frac{\dot{Q}}{m} = v \cdot c_p \quad (2)$$

kde  $v$  je rychlost zahřívání a  $m$  je hmotnost vzorku.

Kromě stanovení  $c_p$  je metoda DSC v oblasti polymerů nezastupitelná pro stanovení charakteristických teplot, jakými je teplota tání ( $T_m$ ), teplota skelného přechodu ( $T_g$ ), teplota krystalizace ( $T_c$ ), určení krystalického podílu ( $X_c$ ), ke studiu či ověření/důkazu fyzikální a chemické degradace a ke studiu kinetiky krystalizace. U polyolefinů je také významná pro stanovení teploty a času počátku oxidační degradace [21].

Výstupem z měření je DSC křivka – závislost tepelného toku na teplotě nebo času. Základní čára této křivky představuje lineární část křivky, kdy nedošlo k žádné tepelně zabarvené reakci nebo přechodu (předpokládá se, že reakční nebo tranzitní teplo nebo obojí je na základní linii nulové). Proto, aby bylo možné stanovit množství tepla látkou uvolněné nebo absorbované, je potřeba měřit vůči inertnímu referenčnímu materiálu. Tím bývá nejčastěji prázdný nosič vzorku (pánvička), u kompozitních materiálů jim však může být také adekvátní množství plniva či výztuže. Kalorimetry jsou často vybaveny chladicím příslušenstvím, které jim umožňuje provádět měření při teplotách pod pokojovou teplotou. Zařízení na principu chladniček umožňují chlazení do asi -90 °C, pro nižší teploty se používají systémy s kapalným dusíkem. Nejvyšší dostupná teplota závisí na typu přístroje, ale obvykle je v rozmezí 450 °C až 700 °C, což je pro materiály na organické bázi dostačující. Pro materiály anorganické, např. jílu, minerálů a další, ale existují i systémy umožňující ohřev nad 2 000 °C. Většina kalorimetrů vyžaduje hmotnost analyzovaného vzorku přibližně 1–20 mg, i když tato hmotnost může být vyšší v závislosti na hustotě vzorku a velikosti pánviček. Ty jsou nejčastěji kovové a to hliníkové, kvůli výbornému přenosu tepla, ale používají se také korundové, křemenné a jiné. Většina kalorimetrů umožňuje ohřev a chlazení v rozsahu rychlostí 0,4–100 °C/min [23].

## 2.4.2 Typy kalorimetrů

Rozlišovány jsou dva typy kalorimetrů; kalorimetr s tepelným tokem a kalorimetr s kompenzací výkonu.

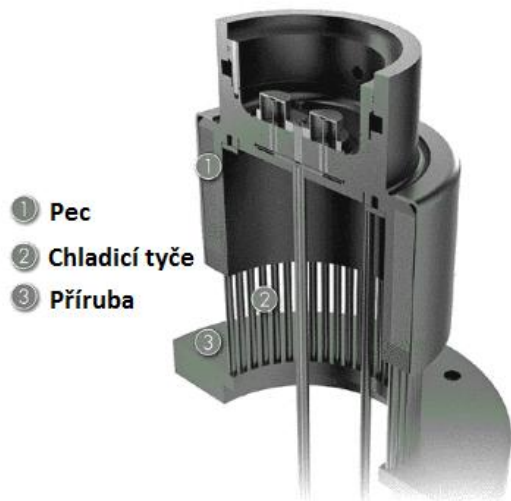
*Kalorimetr s tepelným tokem* je vybavený jednou celou, do které se vkládá měřený i referenční materiál (obr. 11). Uvnitř cely jsou dva teplotní senzory pro měření teploty vzorku a reference. Ta je stejná, dokud nedojde k tepelně zabarvenému ději; pokud například u vzorku dojde k endotermickému přechodu, který vyžaduje pohlcení energie, klesne jeho teplota pod teplotu reference a indikuje se záporný teplotní rozdíl. Tepelný tok se pak spočítá ze změřeného teplotního rozdílu ( $\Delta T$ ) vzorku a reference:

$$\frac{dq}{dt} \approx \Delta T \quad (3)$$

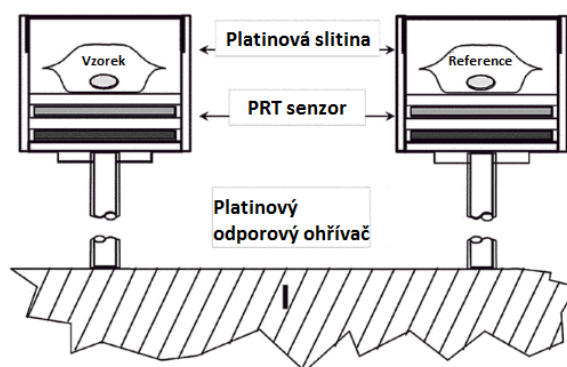
K převodu signálu  $\Delta T$  na energii je ale třeba stanovit konstantu ( $k$ ), jejíž hodnota se obvykle stanoví pomocí certifikovaného referenčního materiálu (CRM). Ten představuje materiál s vysokou čistotou, má definovanou hodnotu teploty tání a entalpii fázového přechodu [23].

$$\frac{dq}{dt} = k\Delta T \quad (4)$$

*Kalorimetr s kompenzací výkonu* je vybavený dvěma oddělenými celami – jedna pro vzorek a druhá pro referenci. Měří se kompenzace výkonu potřebná k udržení naprogramované rychlosti změny teploty pro vzorek a referenci. Rozdíly v signálech se zobrazí na výstupním grafu. Protože aplikovaná kompenzace výkonu je přímým měřítkem energetických změn, ke kterým dochází ve vzorku, křivka tepelného toku se vypočítává ze skutečných změn v obvodu kompenzace výkonu. Schéma pro tento princip měření je znázorněno na obr. 12 [23].



**Obr. 11:** Schéma průřezu cely pro kalorimetr s tepelným tokem [23]

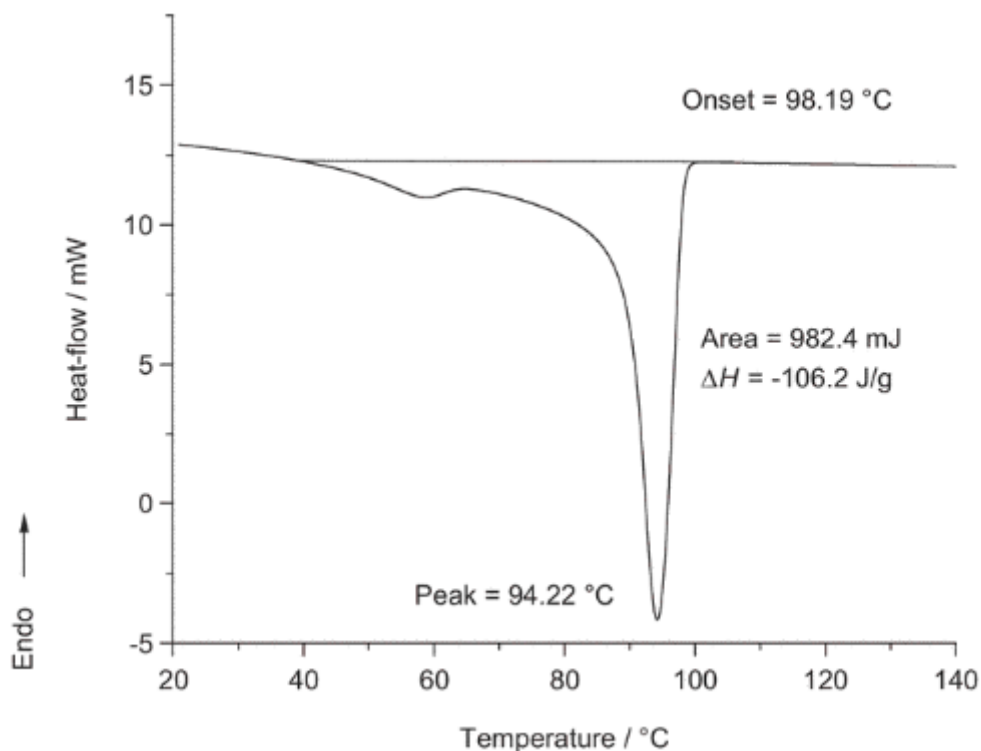


**Obr. 12:** Schéma průřezu cely pro kalorimetr s kompenzací výkonu [23]

## 2.4.3 Analýza krystalizačních vlastností polymerů pomocí DSC

Krystalizace je exotermický proces. Materiály mohou krystalizovat během ochlazování (neizotermická krystalizace) nebo během izotermické periody po rychlém ochlazení v závislosti na stanovené teplotě. Někdy materiály, které byly vyrobeny v amorfním stavu nebo s určitým podílem amorfního obsahu jako u polymerních materiálů, mohou při zahřátí krystalizovat, což je proces zvaný studená krystalizace. Krystalizační události lze také

pozorovat u polymorfních materiálů, když materiál rekrystalizuje do jiné formy. Příklad krystalizace polyetylenu o nízké hustotě (LDPE) během jeho chlazení je znázorněn na obr. 13. Pro takový vzorek je obtížné přesně kvantifikovat množství vytvořené krystalické struktury skrz integraci příslušného exotermického píku, protože konečný bod procesu nemůže být snadno určen. Proto se měření rozsahu krystalinity nejlépe provádí měřením tepla spotřebovaného vzorkem během tání v průběhu následného, většinou druhého, ohřevu vzorku a srovnáním získaných hodnot s referenčními hodnoty standardů. Počátek krystalizace může být také zpožděn podchlazením, ke kterému může dojít u jakéhokoli vzorku. Při pomalém ochlazování může dojít k začátku krystalizace při nižších teplotách než při rychlém ochlazování. Z tohoto důvodu je instrumentace pro DSC normálně kalibrována pro teplotní změny během zahřívání [23].



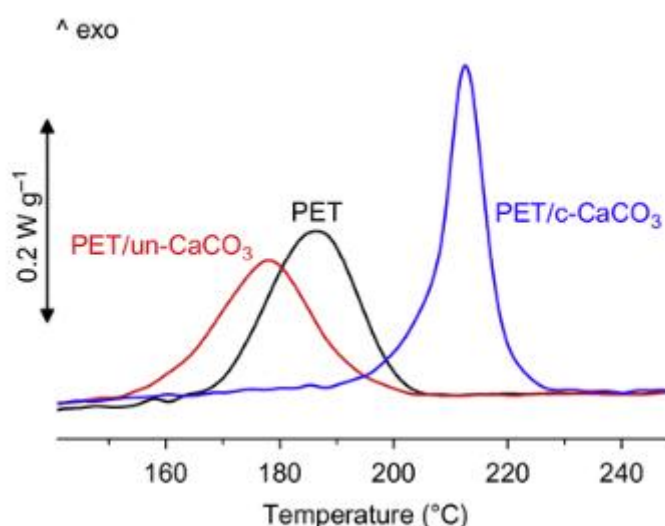
**Obr. 13:** Exotermická DSC křivka reprezentující proces chlazení LDPE s vyhodnocením teploty krystalizace (94,22 °C) a tepla krystalizace (106,2 J/g) [23]

#### 2.4.4 Neizotermická krystalizace na DSC

Zkoumání krystalizačních vlastností za použití DSC mohou být prováděny izotermicky po nejlépe prudkém ochlazení vzorku, nejčastěji taveniny, na jednu teplotu ( $T_c$ ), nebo během chlazení nejčastěji konstantní rychlosti, tedy za neizotermických podmínek. Před každou analýzou musí být vymazána jakákoli stopa krystalického podílu, což se obvykle provádí zahříváním vzorku polymeru nad jeho rovnovážnou teplotu tání ( $T_m^0$ ), nebo alespoň 30 K nad  $T_m$  získanou z předchozího DSC měření u vzorku neznámého, nebo u toho, který nemá tabelovanou hodnotu  $T_m^0$ . Průběh krystalizace lze na kalorimetru zaznamenávat jak během přímého chlazení z taveniny, tak během ohřevu (studená krystalizace). Během studené krystalizace obecně dochází k rychlejší kinetice tohoto procesu kvůli vzniku většího množství homogenních nukleů během předcházejícího podchlazení.

Neizotermické studie jsou na interpretaci složitější, protože získaná data mohou být ovlivněna výskytem teplotních gradientů mezi vzorkem a celou. Gradient mezi celou a vzorkem je zanedbatelný, pokud je vzorek dostatečně malý a tenký a rychlost zahřívání nebo chlazení není příliš vysoká. Teplo vyvinuté během krystalizace však může ve vzorku způsobit další teplotní gradienty. V důsledku toho může k procesu krystalizace dojít při teplotách, které se liší od teplot v přístroji. Čím tlustší je vzorek, tím kritičtější je tento problém. Aby se minimalizovaly teplotní gradienty uvnitř vzorku během neizotermické krystalizace, doporučuje se omezit rychlost chlazení na 8 K/min a menší a použít vzorky o tloušťce 150–200  $\mu\text{m}$  s hmotností nepřesahující 3–4 mg.

U neizotermické krystalizace mechanismus změny skupenství silně závisí na rychlosti ochlazování: při vyšších rychlostech ochlazování krystalizace začíná při nižších teplotách, zatímco při ochlazování vzorků při nižších rychlostech dochází ke krystalizaci při vyšších teplotách. Data z neizotermické krystalizace se často používají ke kvantifikaci účinku různých vlivů složení, především aditiv na kinetiku krystalizace. To je zvláště důležité v případě vzorků obsahujících přidané cizí částice, protože teplota, při které začíná krystalizace, poukazuje na účinnost plniv pro podporu heterogenní nukleace. Obr. 13 [25] znázorňuje vliv sférických nanočástic  $\text{CaCO}_3$  na krystalizační schopnosti PET během chlazení z taveniny při rychlosti 5 K/min. Kromě nemodifikovaného  $\text{CaCO}_3$  byly vyzkoušeny nanočástice  $\text{CaCO}_3$  potažené kyselinou stearovou (c- $\text{CaCO}_3$ ), aby se zlepšila kompatibilita mezi polymerní maticí a nanoplnivem. Přidání  $\text{CaCO}_3$  potaženého kyselinou stearovou způsobila takový průběh krystalizace, během kterého samotný proces krystalizace začal při vyšších teplotách, zatímco ve vzorku obsahujícím nemodifikovaný  $\text{CaCO}_3$  je začátek fázového přechodu zpožděn na nižší teploty než v neaditovaném PET. Přítomnost kyseliny stearové, podporující dobrou adhezi mezi plnivem a polyesterovou maticí, zvyšuje účinnost heterogenní nukleace PET [24].



**Obr. 14:** Exotermické DSC křivky reprezentující vliv nukleačního činidla na teplotu krystalizace pro PET [25]



### **3 CÍL PRÁCE**

Stanovit vliv vybraných činidel na krystalizační schopnost polylaktidu a na mechanické vlastnosti v tahu u lisovaných filmů.

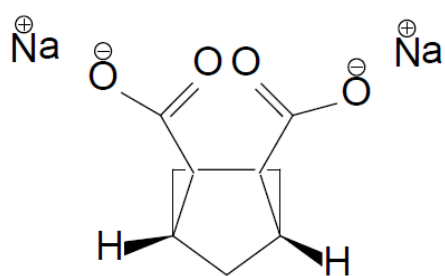
## 4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 4.1 Materiál

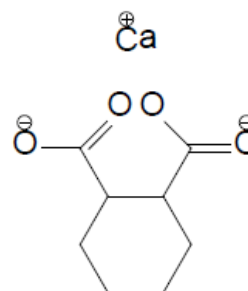
Granulát PLA s obchodním názvem Ingeo 3052D od firmy NatureWorks a granulát PLA obohacený o 0,5 a 1,0 % vybraných aditiv (ta byla zvolena s cílem posouzení vlivu na nukleační aktivitu PLA). Charakterizace aditiv je uvedena v tab. 3 spolu s označením vzorků; strukturní vzorec majoritní složky aditiva HPN 68L, HPN 20E a ADK STAB NA 21 je uvedený na obr. 15–17. Aditivum LAK–301 je výrobcem prezentováno jako účinné nukleační činidlo pro PLA. Příprava granulátu s vybranými aditivami (činidla) byla provedena v Unipetrol RPA, s.r.o. - Polymer Institut Brno, odštěpný závod takto: granulát PLA byl smíchán s 0,5 a 1,0 % činidel a se třemi typy stabilizátorů (stearan vápenatý, 0,2 %; Irgafos 168, 0,5 % a Irganox 1010, 0,3 %); ten byl následně vysušen při 80 °C po dobu 5 h a poté byl zpracován na dvojnásobek Werner-Pfleiderer při 210 °C. Tažená struna byla ochlazená ve vodní lázni o teplotě 15–20 °C.

**Tabulka 3:** přehled analyzovaných vzorků

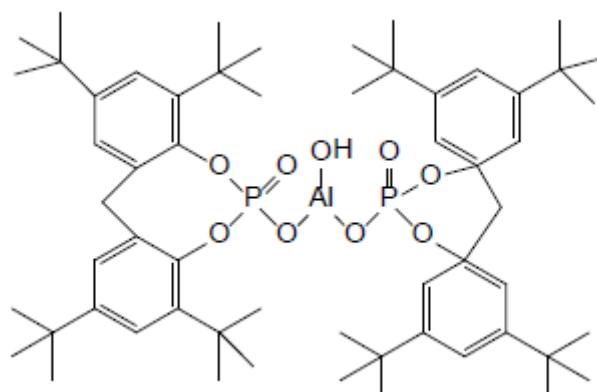
Označení vzorku		Název aditiva	Koncentrace aditiva (%)	Poznámka [26]
672	A	–	–	Neaditovaný PLA (reference, matrice)
673	B-0,5	Luzenac A3	0,5	32,0 % MgO <sub>2</sub> , 61,0 % SiO <sub>2</sub> , 1,0–0,7 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mastek)
674	B-1		1,0	
675	C-0,5	HPN 68L	0,5	80 % organická sůl, 20 % modifikovaný amorfni SiO <sub>2</sub>
676	C-1		1,0	
677	F-0,5	HPN 20E	0,5	66 % organická sůl, 34 % stearat zinečnatý
678	F-1		1,0	
679	G-0,5	Benzoát sodný	0,5	100 % organická sodná sůl
680	G-1		1,0	
681	D-0,5	ADK STAB	0,5	Fosfátová sůl + organická složka
682	D-1	NA–21	1,0	
683	H-0,5	Irgastab	0,5	Chemická kategorie: kovová sůl (reakční produkty ZnO a glycerolu)
684	H-1	NA 287	1,0	
685	E-0,5	LAK–301	0,5	Draselná sůl 5-dimethylsulfoisofthalátu
686	E-1		1,0	



**Obr. 15:** Strukturální vzorec molekuly majoritní složky HPN 68L [26]



**Obr. 16:** Strukturální vzorec molekuly majoritní složky HPN 20E [26]



**Obr. 17:** Strukturální vzorec molekuly majoritní složky ADK STAB NA-21 [26]

## 4.2 Příprava vzorků pro analýzu

Granulát PLA a obohacený činidly byl vysušen při teplotě 80 °C po dobu 4 h a ihned poté vylisován na automatickém lisu LabEcon 300 od společnosti Fontijne Presses na tenké filmy o tloušťce přibližně 0,8 mm při teplotě 190 °C po dobu 4 min s následujícím prudkým chlazením na laboratorním hydraulickém lisu LP-S-80 od společnosti Labtech Engineering.

## 4.3 Testovací metody

### 4.3.1 Objemový index toku taveniny

U granulátu PLA a granulátu s přidavkem aditiv byl ihned po vysušení změřený objemový index toku taveniny (MVR). Měření bylo provedeno na plastometru Ceast při ohřevu vzorků na teplotu 190 °C a zatížení hmotností 2,16 kg. Každý vzorek byl měřený jedenkrát.

### 4.3.2 Termogravimetrie

Termogravimetrie byla použita pro stanovení obsahu vlhkosti jako úbytek hmotnosti do 100 °C a množství nízkomolekulárních látek uvolněných z granulátu 672 a 686 při ohřevu vzorků rychlostí 10 °C/min do 190 °C (zahrnuta je i vlhkost). Měření bylo provedeno na přístroji Q500, TA Instruments u granulátu původního, ihned po vysušení, granulátu ponecháno po vysušení den na vzduchu a v exikátoru. Na základě výsledků měření, které jsou uvedené v tab. 4, byly všechny vzorky připravené z vylisovaných filmů pro stanovení

tahových vlastností a pro kalorimetrická měření ponechány v exikátoru, aby se zabránilo nasákavosti vlhkosti a případné hydrolyze.

**Tabulka 4:** Obsah vlhkosti a nízkomolekulárních látek v granulátu 672 a 686

Granulát	672				686			
	původní	vysušený	vzduch	exikátor	původní	vysušený	vzduch	exikátor
Vlhkost (%)	0,072	0,054	0,017	0,001	0,034	0,083	0,009	0,005
Nízkomol. látky (%)	0,356	0,028	0,431	0,135	0,295	0,034	0,348	0,115

### 4.3.3 Tahová zkouška

Z vylisovaných filmů byla pro stanovení mechanických vlastností vyražena tělesa ve tvaru psí kosti o celkové délce 55 mm, přičemž délka lopatky byla 18 mm bez délky zakřivení, počáteční měřená délka (krček tělesa),  $L_0$  (dle normy ISO 527-2), byla 10 mm a šířka krčku byla 2 mm. Tahové testy byly provedené na horizontálním trhacím zařízení LabTest 4.005S-H od firmy LaborTech při laboratorní teplotě rychlostí 2 mm/min. Upínací délka těles byla 28 mm. Délka  $L_0$  byla použita pro výpočet mechanických vlastností. Od každého vzorku bylo testováno min. 5 těles. Tloušťka krčku byla u každého vzorku měřená před začátkem měření.

### 4.3.4 Diferenční kompenzační kalorimetrie

Kalorimetrická měření byla provedená na přístroji DSC 2920, TA Instruments v inertní atmosféře dusíku (70 ml/min). Z vylisovaných filmů byla vyražena kolečka o průměru 6 mm a ta byla rozdělena na polovinu, takže každý vzorek měl přibližně stejný tvar a hmotnost (7,9–12,5 mg). Jednotlivé vzorky byly zapouzdřené do standardních hliníkových nosičů a spolu s referenčním vzorkem vloženy do měřicí cely. Referenční vzorek tvořil prázdný nosič vzorku o stejné hmotnosti jako nosič samotného vzorku. Za účelem vyhodnocení nukleační aktivity použitých činidel byla u vzorků obsahujících 1 % a u vzorku referenčního (672) provedená neizotermická krystalizace. Všechny vzorky byly vždy ohřívány rychlostí 10 °C z laboratorní teploty do 190 °C, kde následovala 1min výdrž na této teplotě, a poté následovalo chlazení. To bylo provedeno různými rychlostmi. Přehled použitých rychlostí je pro jednotlivé vzorky uvedený v tab. 5. Po chlazení vždy následoval ohřev rychlostí 10 °C z laboratorní teploty do 190 °C s cílem vyhodnotit morfologii struktury vzniklé při chlazení.

**Tabulka 5:** Rychlost chlazení taveniny vzorků s obsahem činidel 1 % provedené v kalorimetru

Vzorek	672	674	676	678	680	682	684	686
Rychlost chlazení (°C/min)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	0,7	–	–	–	0,7	0,7	0,7	–
	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	–	1,5	1,5	1,5	–	–	–	1,5

Stupeň krystalinity  $X_c$  pro vzorky byl stanoven podle následující rovnice:

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\omega \cdot \Delta H_m^0} \times 100\%, \quad (5)$$

kde  $\Delta H_m$  a  $\Delta H_c$  jsou podle pořadí entalpie tání a entalpie studené krystalizace.  $\omega$  a  $\Delta H_m^0$  jsou podle pořadí hmotnostní frakce PLA ve vzorku a rovnovážná entalpie tání 100% krystalického PLA (je stanovena lineární extrapolací dat na 100% krystalinitu) pro kterou byla použita hodnota 97,3 J/g [27].

Nukleační aktivita,  $\varphi$ , jednotlivých vzorků PLA byla vyhodnocena z následujícího vztahu:

$$\varphi = \frac{B}{B^*}, \quad (6)$$

kde parametr  $B$  odpovídá vztahu pro čistou matici a parametr  $B^*$  odpovídá vztahům pro zkoumané vzorky s přidavkem nukleačních činidel. Parametr  $B$  a  $B^*$  jsou číselně rovny směrnici křivky závislosti logaritmu rychlosti chlazení ( $\ln v_c$ ) na převrácené hodnotě druhé mocniny podchlazení ( $1/(\Delta T)^2$ ) (rovnice 7.), které je dáno rozdílem rovnovážné teploty tání PLA  $T_m^0$  a stanovených teplot krystalizace  $T_c$  během chlazení pro jednotlivé vzorky (rovnice 8.) [28]. Použitá hodnota  $T_m^0$  byla 164,6 °C [29].

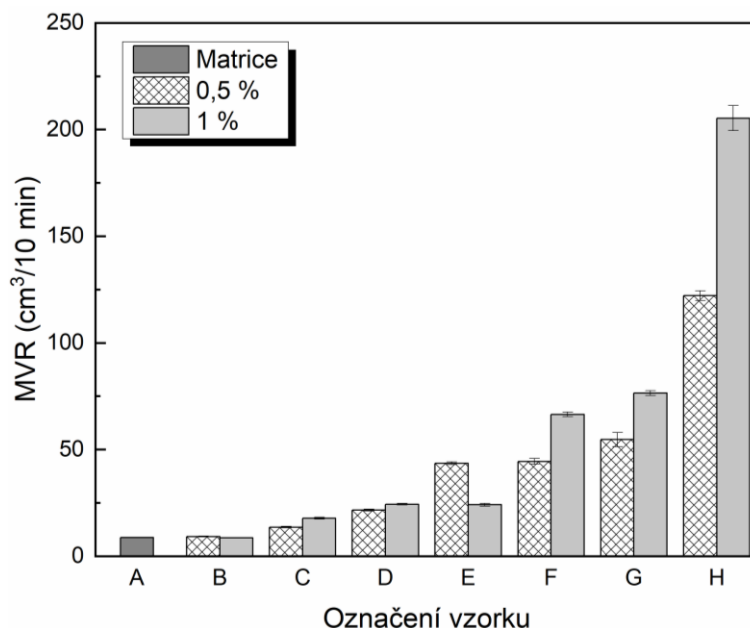
$$\ln v_c = B \frac{1}{(\Delta T)^2} \quad (7)$$

$$\Delta T = T_m^0 - T_c \quad (8)$$

## 5 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 5.1 Objemový index toku taveniny

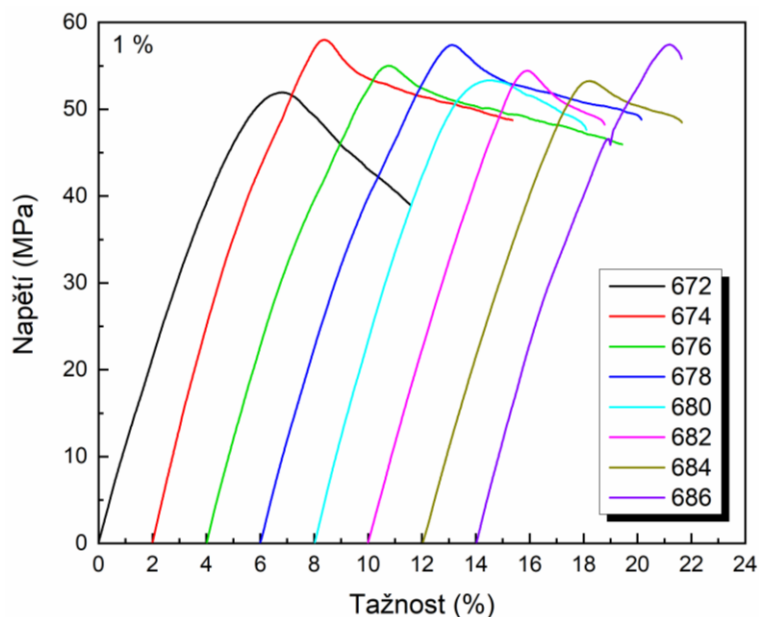
Z obr. 18 je zřejmé, že všechna činidla přidaná k PLA zvýšila její MVR kromě mastku; ten neměl na tok taveniny vliv. Největší navýšení a to 9krát a 24krát bylo dosaženo přidávkem 0,5 a 1,0 % kovové soli (vz. H, 683 a 684). Vyšší hodnoty MVR bylo v rámci jednoho vzorku dosaženo u vyššího obsahu činidla (ne však stejným dílem) kromě přidávku nukleačního činidla pro PLA LAK 301; vyšší obsah činidla zde měl opačný vliv. Zdá se, že činidlo nebylo ve vzorku homogenně rozmístěno nebo došlo k jeho aglomeraci.



**Obr. 18:** Objemový index toku taveniny (MVR) pro všechny vzorky (matrice značí vzorek PLA bez nukleačních aditiv, 672; 0,5 a 1 % označuje obsah činidel přidaných do PLA)

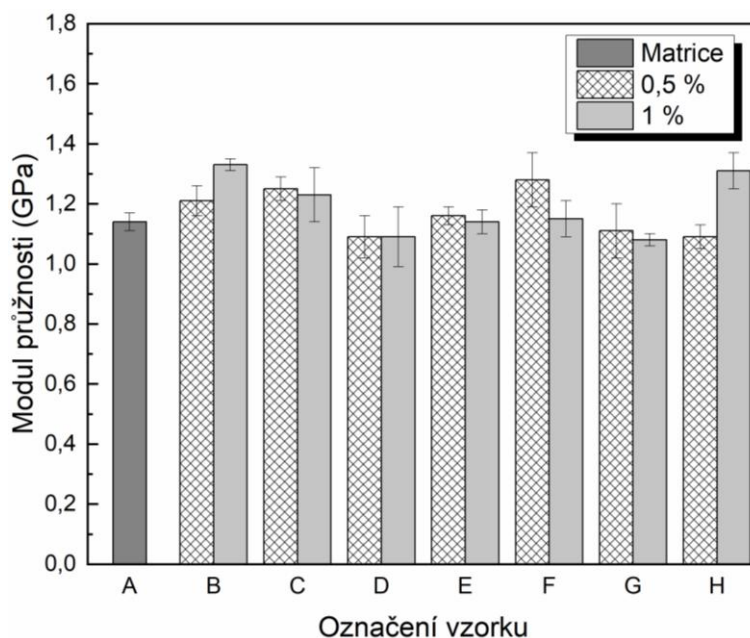
### 5.2 Tahová zkouška

U všech vzorků testovaných v tahu došlo bez ohledu na obsah činidel (včetně matrice) k plastické deformaci, což na tahových křivkách demonstrovala mez kluzu, ale díky nízké tažnosti, která na mezi kluzu a při přetržení nepřesáhla 8 a 19 %, je lze považovat za spíše křehké. Vždy jedna tahová křivka vybraná z měření každého vzorku s obsahem činidel 1 % je zobrazená na obr. 19. Mechanické vlastnosti vyhodnocené z měření, tedy modul pružnosti (sečný modul z oblasti tažnosti 0,05–0,25 % dle normy ISO 527-1), mez kluzu, tažnost na mezi kluzu a taky pevnost a tažnost při přetržení jsou prezentované na obr. 20–24.



**Obr. 19:** Tahové křivky vzorků s obsahem činidel 1 %

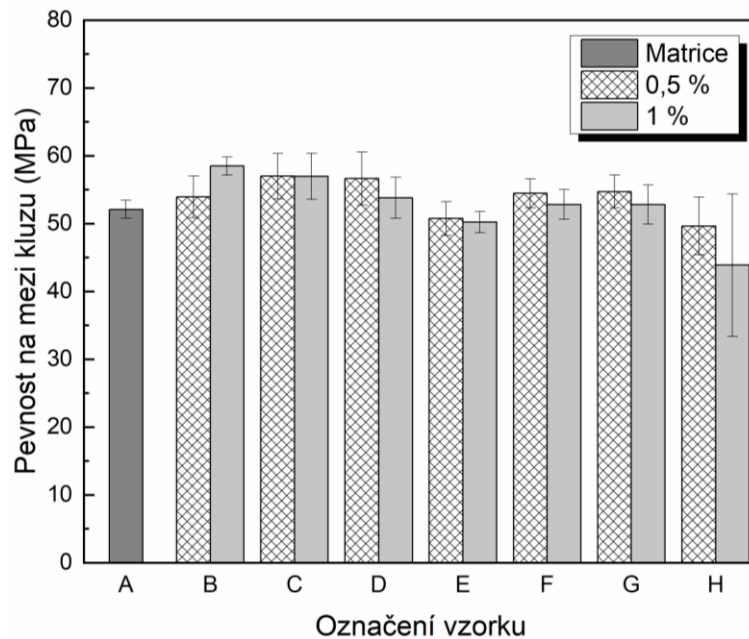
Tuhost PLA byla zvýšená přidavkem mastku (vz. B) a organickou solí modifikovanou přidavkem  $\text{SiO}_2$  v obou objemových množstvích (vz. C) a dále 0,5% přidavkem organické soli se stearátem zinečnatým (vz. F) a 1% přidavkem kovové soli (vz. H). Žádné činidlo nezpůsobilo snížení tuhosti. Číselná hodnota modulu se však pro všechny vzorky pohybovala kolem 1,2 GPa (obr. 20) – k výraznému navýšení tuhosti tedy nedošlo.



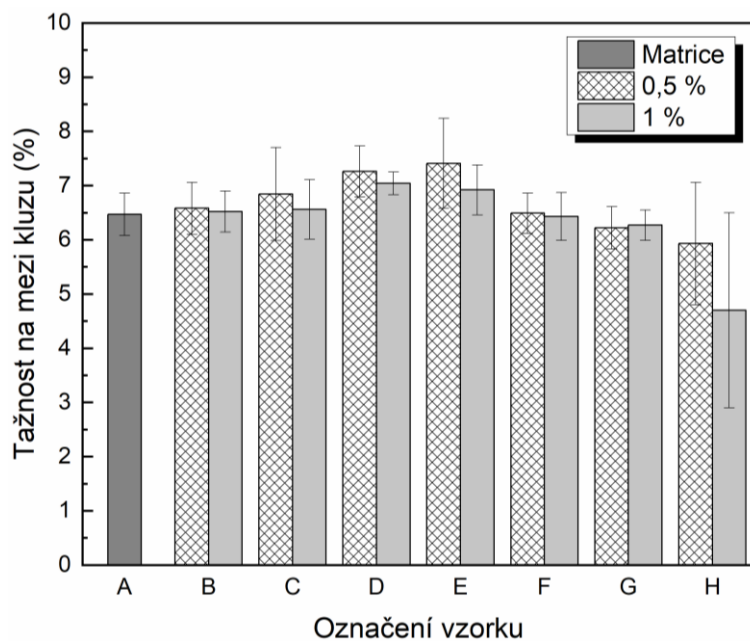
**Obr. 20:** Modul pružnosti v tahu pro všechny vzorky (matrice značí vzorek PLA bez nukleačních aditiv, 672; 0,5 a 1 % označuje obsah činidel přidaných do PLA)

Pevnost PLA byla o 12 % zvýšená přidavkem 1 % mastku (vz. B) a o 9 % přidavkem organické soli s  $\text{SiO}_2$  v obou objemových množstvích (vz. C) a přidavkem 0,5 % fosfátové soli (vz. D). Výsledky pro vzorky B a C korespondují se zvýšenou tuhostí. U vz. D sice došlo

ke zvýšení pevnosti (obr. 21), ale nízký modul koresponduje se zvýšenou tažností na mezi kluzu (obr. 22). Ta byla zvýšená také přidávkem 0,5 % LAK 301 (vz. E), který spolu se vz. H vykázal nejnižší pevnost.



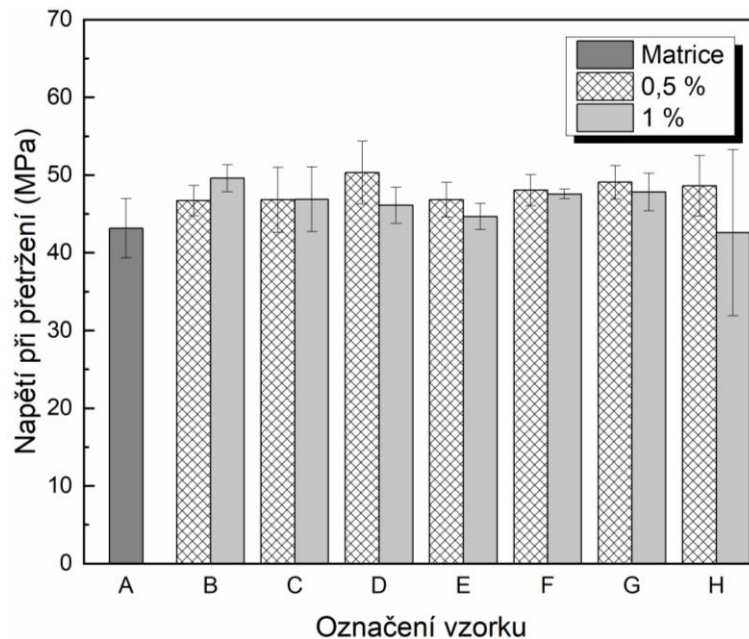
**Obr. 21:** Pevnost na mezi kluzu v tahu pro všechny vzorky (matrice značí vzorek PLA bez nukleačních aditiv, 672; 0,5 a 1 % označuje obsah činidel přidaných do PLA)



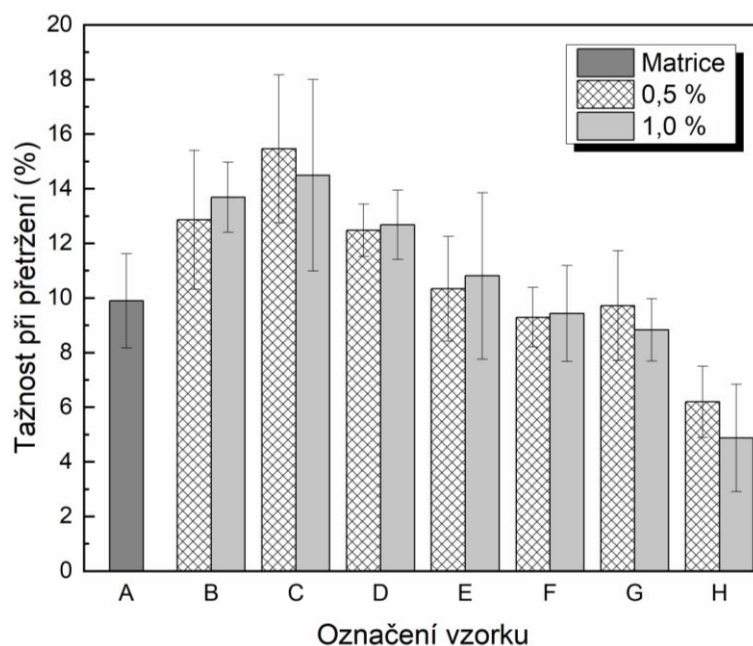
**Obr. 22:** Tažnost na mezi kluzu v tahu pro všechny vzorky (matrice značí vzorek PLA bez nukleačních aditiv, 672; 0,5 a 1 % označuje obsah činidel přidaných do PLA)



Vzhledem k rozptylu dat lze říci, že pouze přídavek 1 % mastku (vz. B) a 0,5 % fosfátové soli (vz. D) zvýšilo pevnost PLA při přetržení (obr. 23). Protože oba vzorky vykazaly jednu z nejvyšších tažností při přetržení (obr. 24), došlo při tahovém namáhání ke dloužení z důvodu rozplétání řetězců. Nejvyšší tažnosti při přetržení dosáhl vz. C a to přídavkem organické soli s SiO<sub>2</sub> v obou objemových množstvích. Zcela nejkřehčím vzorkem, k jehož porušení došlo záhy po dosažení meze kluzu, byl vz. H. Křehkost tohoto materiálu byla vyšší s vyšším přídavkem LAK-301.



**Obr. 23:** Pevnost při přetržení v tahu pro všechny vzorky (matrice značí vzorek PLA bez nukleačních aditiv, 672; 0,5 a 1 % označuje obsah činidel přidaných do PLA)



**Obr. 24:** Taznost při přetržení v tahu pro všechny vzorky (matrice značí vzorek PLA bez nukleačních aditiv, 672; 0,5 a 1 % označuje obsah činidel přidaných do PLA)

### 5.3 Kalorimetrická měření

#### 5.3.1 Charakterizace lisovaných materiálů

Všechny vzorky připravené lisováním, tedy PLA a s přidavkem činidel v množství 1 %, byly převážně amorfni, jak o tom svědčí intenzivní skelný přechod a studená krystalizace viditelná na DSC křivkách prvního ohřevu všech vzorků prezentovaných na obr. 25. Tomu také odpovídá velmi nízký krystalický podíl vzorků, který byl kolem 2 % (tabulka 6). Zatímco teplota skelného přechodu PLA byla u všech materiálů téměř stejná (62–63 °C), teplota studené krystalizace se lišila (tabulka 6) a lišila se také kinetika studené krystalizace, jak o tom svědčí různá intenzita a tvar exotermického píku.

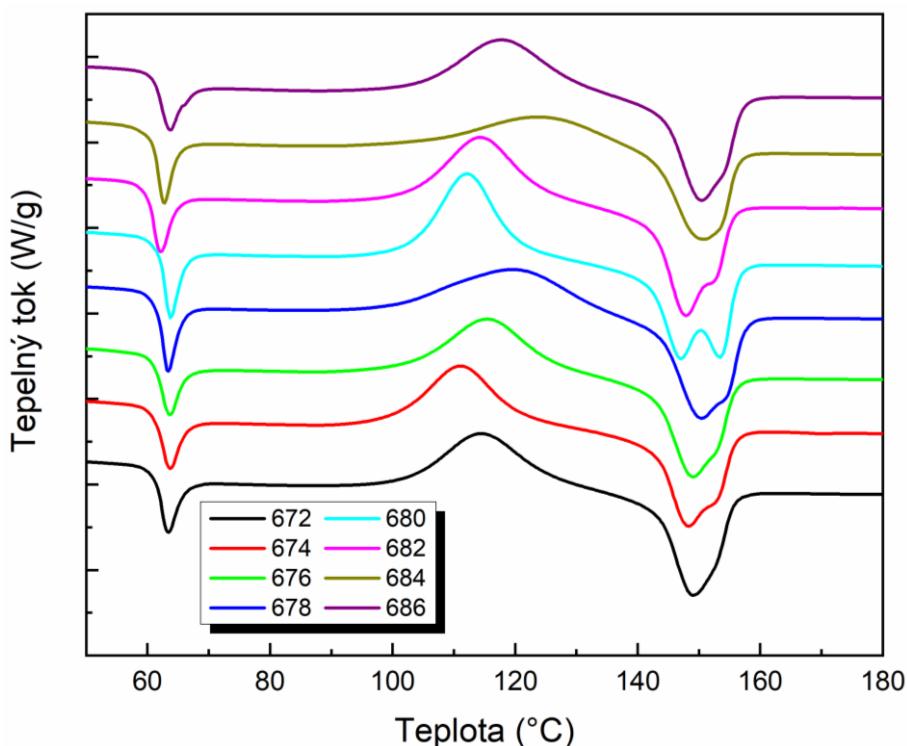
Rychlost studené krystalizace byla nejpomalejší u vz. 684 a 678 (činidla kovová sůl a organická sůl se stearátem zinečnatým) pro velmi pozvolný náběh krystalizačního píku a probíhala také při nejvyšších teplotách (125 a 121 °C). Kovová sůl také neumožnila plnou krystalizaci, protože na ni hned navázalo tání, a nárůst krystalického podílu tak byl nejnižší (o 22 %). K nejvyššímu navýšení  $X_c$  došlo u vz. 680, tedy přidavkem benzoátu sodného, a to o 30 %. U něho také PLA při tání vykázala dva zřetelné píky tání. Niže teplotní pík (147 °C) přísluší tání  $\alpha'$  modifikace PLA a výše teplotní pík (154 °C) přísluší tání  $\alpha$  modifikace; ta vznikla rekrystalizací během a po tání  $\alpha'$  fáze. Benzoát sodný je také činidlo, které, spolu s maskem, urychlilo proces studené krystalizace a tedy uspořádávání řetězců při ohřevu, jak o tom svědčí nejostřejší nárůst tepelného toku a nejnižší  $T_{cc}$  (112 a 111 °C). Data dále ukázala, že s rostoucí  $T_{cc}$  se zvyšuje  $T_m$  a klesá míra rozštěpu píku, tedy míry rekrystalizace  $\alpha'$  na  $\alpha$  fázi. To je nejlépe viditelné u vz. 684, který vykázal jen jeden pík tání. Je to dáno tím, že krystalizace z velké části probíhala nad teplotou 120 °C, která usnadňuje vznik  $\alpha$  fáze před modifikací  $\alpha'$ . Tento posun je také vidět u vz. 678.

Z výsledků je tedy zřejmé, že přidavek vybraných aditiv nepodpořil krystalizační proces během rychlého chlazení, kterému jsou plastové výrobky v praxi běžně vystavené, a tím

nukleační aktivitu PLA, a to ani v případě činidla LAK-301, vyvinutého jako nukleační činidlo pro PLA. Jak ale ukázala měření z neizotermické krystalizace, LAK-301 působí jako nukleační činidlo PLA při pomalých rychlostech chlazení (prokázána byla rychlost 1,5 °C/min a nižší). Vybraná činidla však ovlivnila jak kinetiku, tak proces uspořádávání řetězců PLA během studené krystalizace při ohřevu po uvolnění jejich pohybu a tím nadmolekulární strukturu PLA.

**Tabulka 6:** Teplota skelného přechodu, teplota studené krystalizace a teplota tání vyhodnocená z prvního ohřevu lisovaných vzorků a jejich krystalický podíl ( $X_{c1}$ );  $X_{cc1}$  představuje nárůst krystalického podílu během studené krystalizace

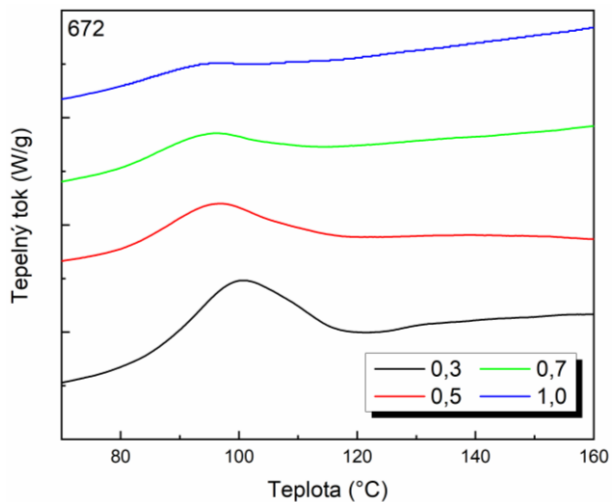
Vzorek	$T_{g1}$ (°C)	$T_{cc1}$ (°C)	$T_{m11}$ (°C)	$T_{m12}$ (°C)	$X_{c1}$ (%)	$X_{cc1}$ (%)
672	62,3 ± 0,2	114,7 ± 0,6	149,2 ± 0,3	–	1,70 ± 0,24	26,06 ± 0,32
674	62,6 ± 0,4	111,4 ± 0,3	148,9 ± 0,7	–	1,77 ± 0,29	25,73 ± 0,49
676	62,3 ± 0,6	116,0 ± 0,5	149,6 ± 0,4	–	1,78 ± 0,17	26,20 ± 0,59
678	62,4 ± 0,3	120,6 ± 0,5	150,7 ± 0,6	–	1,93 ± 0,11	27,24 ± 0,90
680	62,7 ± 0,2	112,3 ± 0,3	147,2 ± 0,4	153,7 ± 0,3	2,10 ± 0,17	30,27 ± 0,47
682	62,3 ± 0,8	115,4 ± 0,8	149,4 ± 1,2	–	1,99 ± 0,06	28,45 ± 0,46
684	62,0 ± 0,2	124,7 ± 0,6	151,0 ± 0,6	–	2,05 ± 0,05	22,10 ± 1,44
686	62,4 ± 0,1	117,7 ± 0,3	150,3 ± 0,5	–	1,83 ± 0,78	27,55 ± 0,81



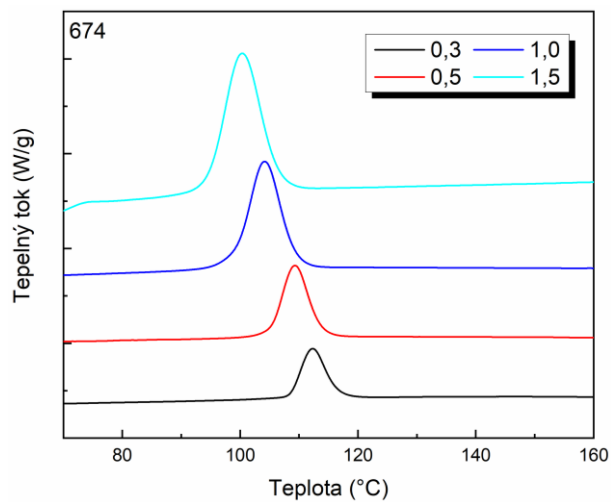
**Obr. 25:** DSC křivky prvního ohřevu PLA (672) a PLA obohacená 1 % vybraných činidel

### 5.3.2 Nukleační aktivita použitých činidel vyhodnocená z neizotermické krystalizace

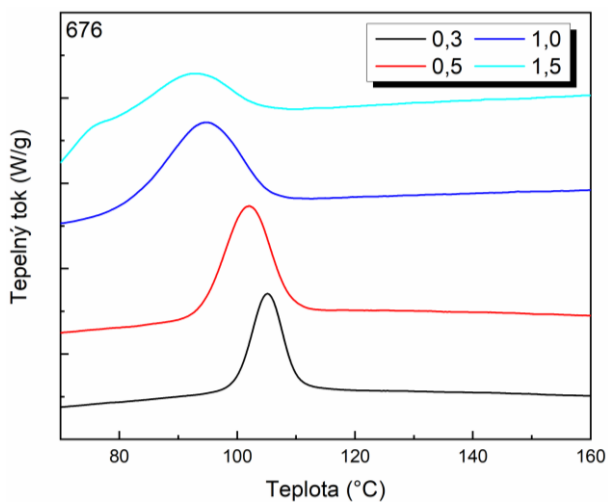
Studium neizotermické krystalizace PLA ukázalo, že PLA z taveniny krystalizuje při velmi pomalých rychlostech ohřevu. První detekovatelný záznam krystalizace byl na použitém typu kalorimetru prokázán až u rychlosti 1 °C/min a relativně intenzivní pík krystalizace byl zaznamenaný pro rychlost 0,3 °C/min (obr. 26). Stejně křivky jsou pro vzorky obohacené o vybraná činidla o obsahu 1 % prezentované na obr. 27–33 (exotermické děje jsou vyobrazeny směrem nahoru). Teploty krystalizace, vyhodnocené z maxim krystalizačních píků, jsou uvedené v tabulce 7. Z ní je zřejmé, že  $T_c$  klesala se zvyšující se rychlostí chlazení. Pro vzorky, které krystalizovaly při zvolených pomalých rychlostech snadno (674, 678 a 686) rostla s  $v_c$  také plocha krystalizačního píku; u ostatních vzorků byl trend spíše opačný (676) nebo zcela opačný (672, 680, 682 a 684). Je tedy zřejmé, že mastek (674), organická sůl se stearátem zinečnatým (678) a činidlo LAK–301 (686) budou dobrá nukleační činidla, zatímco benzoát sodný a kovová sůl se jeví jako špatná nukleační činidla. U posledních dvou činidel navíc došlo ke krystalizaci ve více krocích, jak o tom svědčí mělké výše teplotní píky nebo ramena hlavních krystalizačních píků, čímž je vyhodnocení nukleační aktivity dle základní teorie uvedené v kapitole 4.3.4 ztíženo, jak bylo také prokázáno.



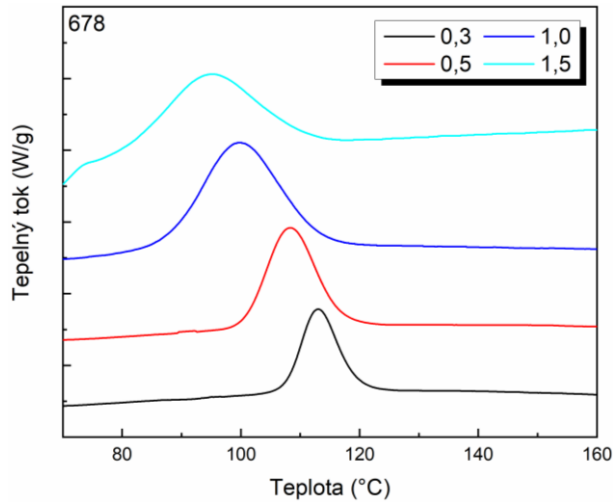
**Obr. 26:** DSC křivky prvního chlazení PLA (672) rychlostí 0,3; 0,5; 0,7 a 1,0 °C/min



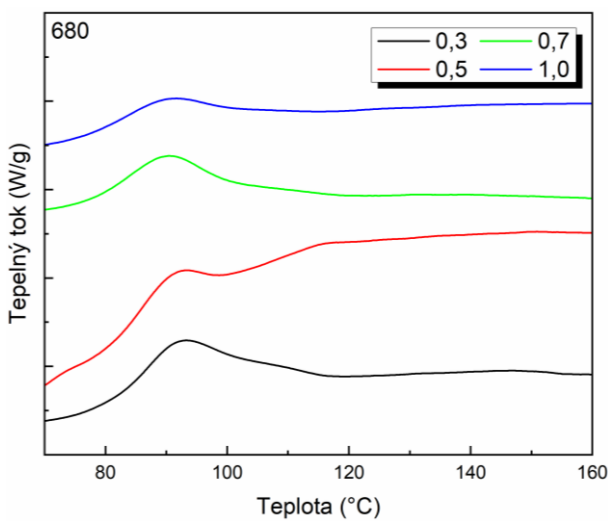
**Obr. 27:** DSC křivky prvního chlazení vz. 674 rychlostí 0,3; 0,5; 1,0 a 1,5 °C/min



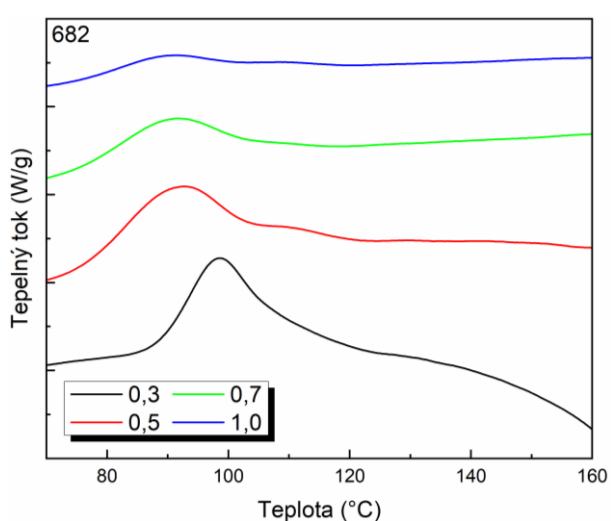
**Obr. 28:** DSC křivky prvního chlazení vz. 676 rychlostí 0,3; 0,5; 1,0 a 1,5 °C/min



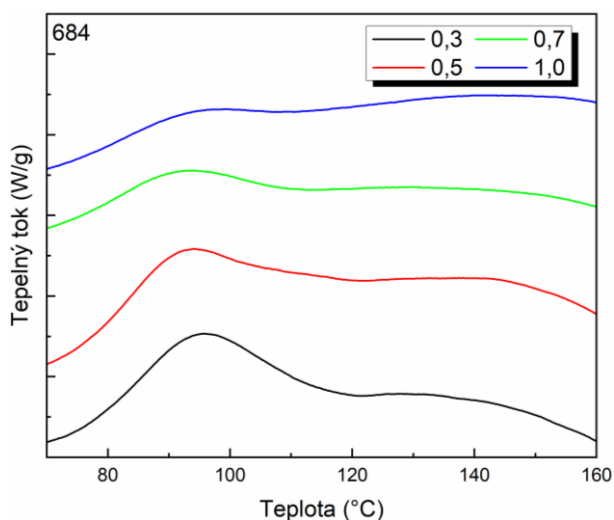
**Obr. 29:** DSC křivky prvního chlazení vz. 678 rychlostí 0,3; 0,5; 1,0 a 1,5 °C/min



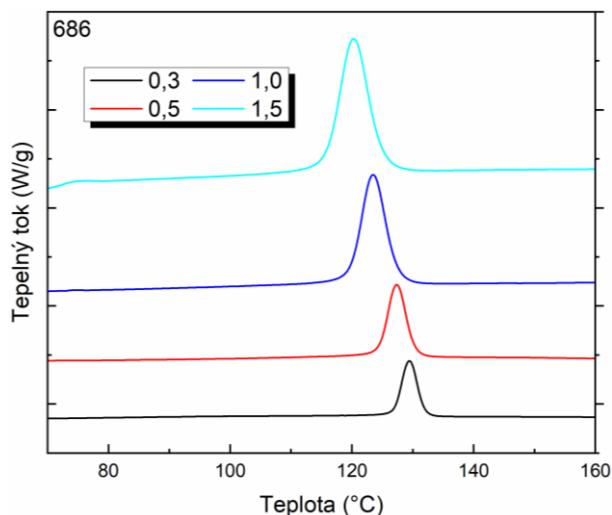
**Obr. 30:** DSC křivky prvního chlazení vz. 680 rychlostí 0,3; 0,5; 0,7 a 1,0 °C/min



**Obr. 31:** DSC křivky prvního chlazení vz. 682 rychlostí 0,3; 0,5; 0,7 a 1,0 °C/min



**Obr. 32:** DSC křivky prvního chlazení vz. 684 rychlostí 0,3; 0,5; 0,7 a 1,0 °C/min



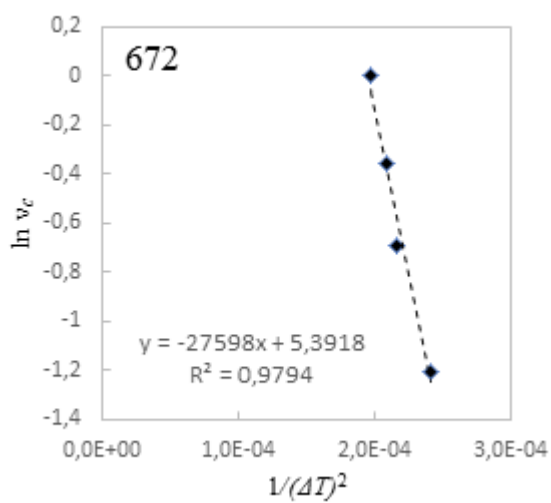
**Obr. 33:** DSC křivky prvního chlazení vz. 686 rychlostí 0,3; 0,5; 1,0 a 1,5 °C/min

Závislost  $\ln v_c$  na  $1/(\Delta T)^2$  pro PLA (672) je spolu s lineární regresí zobrazená na obr. 34, pro PLA obohaceného činidly na obr. 35–41; číselné hodnoty pro sestavení uvedených závislostí jsou spolu s hodnotou směrnice a parametrem  $\varphi$  uvedené v tabulce 7. Výsledky ukázaly, že všechny závislosti lze proložit a vyhodnotit lineární regresí až na vz. 680 a 684, odklon od linearity však vykázal také vz. 682. Podíl směrnice aditivované PLA a čisté PLA u vz. 680 přesáhl hodnotu 1 a u vz. 684 byl záporný. U vz. 684 se lze domnívat, že mechanismu krystalizace byl při rychlosti chlazení 1,0 °C odlišný od mechanismu při nižších rychlostech, protože bod ze závislosti na obr. 40 je značně odlehlý. Ovšem ani po jeho vymazání, i když byla získána lineární závislost s osmnáctinásobně větším koeficientem spolehlivosti ( $R^2$ ), nebyla teorie použitelná, protože hodnota  $\varphi$  byla vyšší jak 1. Změna kinetiky krystalizace pravděpodobně také nastala u vz. 680 a to při nejnižší  $v_c$  a u vz. 682 u nejvyšší  $v_c$ . Toto lze v základním náhledu vysvětlit vícekrokovou krystalizací. Tyto výsledky tak potvrzují vizuální vyhodnocení neizotermických krystalizačních křivek se závěrem, že zde není možné použít pro vyhodnocení nukleační aktivity činidel teorii dle Dobreva a Gutzow.

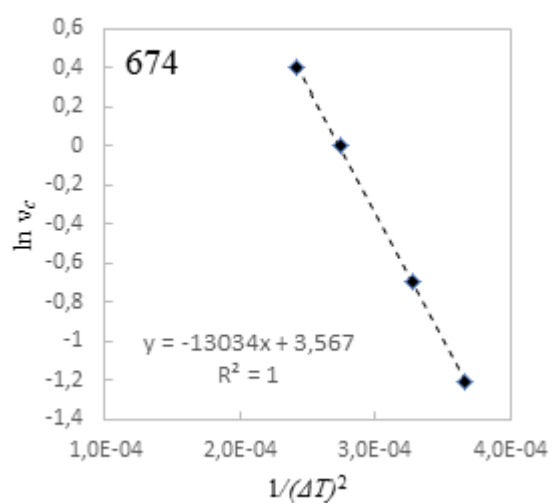
U vzorků, u kterých bylo možné teorii Dobreva a Gutzow použít, je na základě parametru  $\varphi$  zřejmé, že výbornou a z vybraných činidel nejlepší nukleační aktivitu vykázalo pro daný rozsah  $v_c$  činidlo LAK–301 (vz. 686) s  $\varphi = 0,2$ . Nukleační aktivita pak klesla v tomto pořadí: LAK–301 (vz. 686) > organická sůl se stearátem zinečnatým (vz. 678) > mastek (vz. 674) > organická sůl s modifikovaným amorfním  $\text{SiO}_2$  (vz. 676) > fosfátová sůl (vz. 682).

**Tabulka 7:** Rychlost krystalizace a její logaritmus, teplota krystalizace, převrácená hodnota druhé mocniny podchlazení a směrnice závislosti  $\ln v_c$  na  $1/(\Delta T)^2$ ,  $B$  pro PLA (672) a  $B^*$  pro PLA s čínidly (z rovnic 6–8)

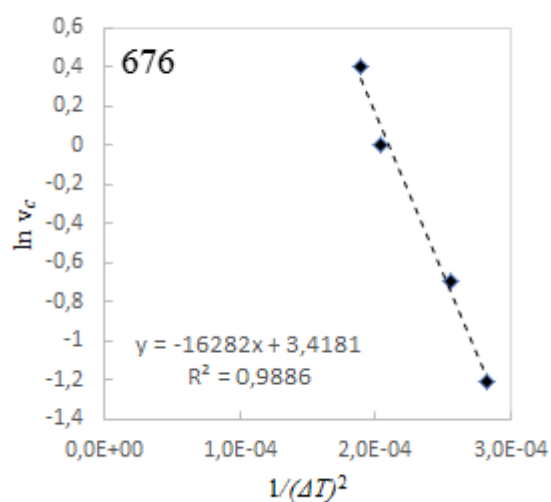
Vzorek	$v_c$ (°C/min)	$T_c$ (°C)	$\ln v_c$	$1/(\Delta T)^2$	$B^*$	$\phi$
672	0,3	100,1	-1,204 0	$24,07 \cdot 10^{-5}$	-27 598	
	0,5	96,7	-0,693 2	$21,67 \cdot 10^{-5}$		
	0,7	95,3	-0,356 7	$20,83 \cdot 10^{-5}$		
	1,0	93,4	0	$19,74 \cdot 10^{-5}$		
674	0,3	112,3	-1,203 9	$36,59 \cdot 10^{-5}$	-13 034	0,47
	0,5	109,3	-0,693 1	$32,70 \cdot 10^{-5}$		
	1,0	104,2	0	$27,39 \cdot 10^{-5}$		
	1,5	100,4	0,405 4	$24,32 \cdot 10^{-5}$		
676	0,3	105,1	-1,204 0	$28,28 \cdot 10^{-5}$	-16 282	0,59
	0,5	102,0	-0,693 1	$25,54 \cdot 10^{-5}$		
	1,0	94,6	0	$20,38 \cdot 10^{-5}$		
	1,5	91,9	0,405 5	$18,94 \cdot 10^{-5}$		
678	0,3	113,0	-1,204 0	$37,56 \cdot 10^{-5}$	-9 316	0,34
	0,5	108,3	-0,693 1	$31,59 \cdot 10^{-5}$		
	1,0	99,8	0	$23,84 \cdot 10^{-5}$		
	1,5	94,8	0,405 5	$20,54 \cdot 10^{-5}$		
680	0,3	93,0	-1,204 0	$19,50 \cdot 10^{-5}$	-75 143	2,72
	0,5	92,2	-0,693 1	$19,06 \cdot 10^{-5}$		
	0,7	90,4	-0,356 7	$18,17 \cdot 10^{-5}$		
	1,0	90,7	0	$18,33 \cdot 10^{-5}$		
682	0,3	98,8	-1,204 0	$23,11 \cdot 10^{-5}$	-20 664	0,75
	0,5	92,6	-0,693 2	$19,28 \cdot 10^{-5}$		
	0,7	91,2	-0,356 7	$18,54 \cdot 10^{-5}$		
	1,0	90,0	0	$17,95 \cdot 10^{-5}$		
684	0,3	95,7	-1,204 0	$21,05 \cdot 10^{-5}$	9 305	-0,34
	0,5	94,0	-0,693 2	$20,08 \cdot 10^{-5}$		
	0,7	92,6	-0,356 7	$19,30 \cdot 10^{-5}$		
	1,0	97,6	0	$22,30 \cdot 10^{-5}$		
686	0,3	129,5	-1,204 0	$80,94 \cdot 10^{-5}$	-5 365	0,19
	0,5	127,4	-0,693 1	$72,19 \cdot 10^{-5}$		
	1,0	123,5	0	$59,20 \cdot 10^{-5}$		
	1,5	120,3	0,405 5	$50,96 \cdot 10^{-5}$		



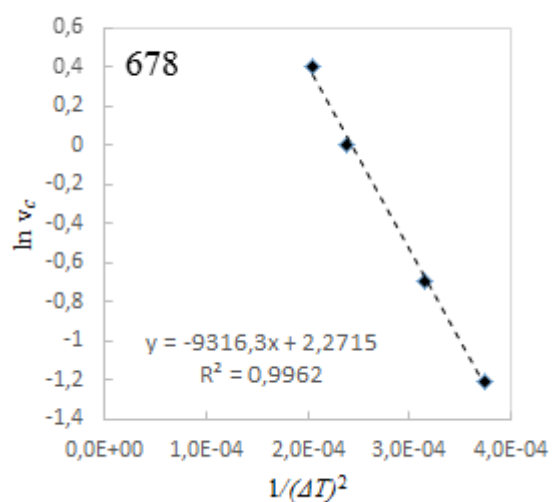
**Obr. 34:** Závislost  $\ln v_c$  na  $1/(\Delta T)^2$  pro PLA (672)



**Obr. 35:** Závislost  $\ln v_c$  na  $1/(\Delta T)^2$  pro vz. 674

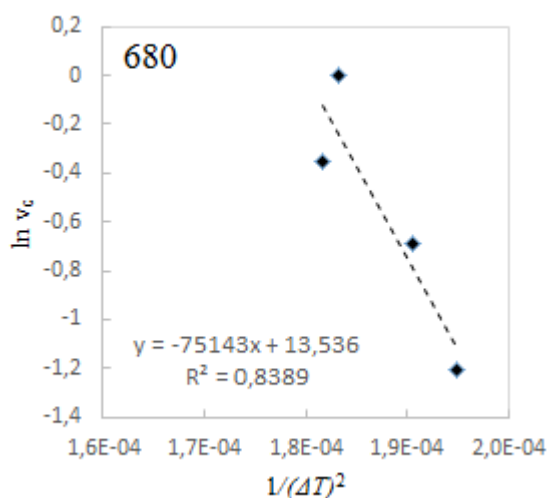


**Obr. 36:** Závislost  $\ln v_c$  na  $1/(\Delta T)^2$  pro vz. 676

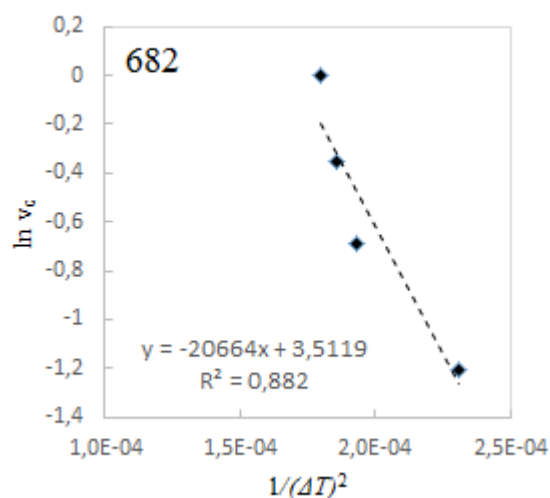


**Obr. 37:** Závislost  $\ln v_c$  na  $1/(\Delta T)^2$  pro vz. 678

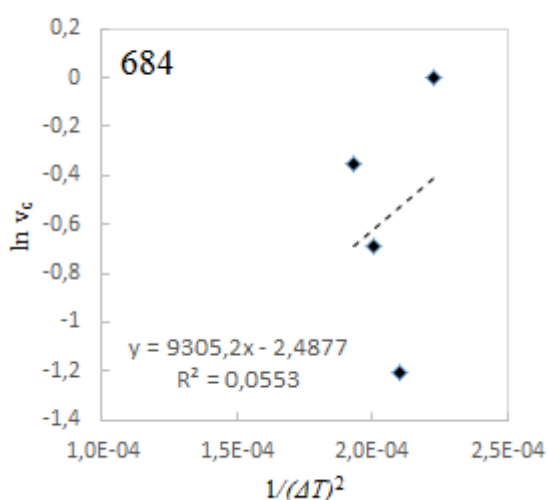




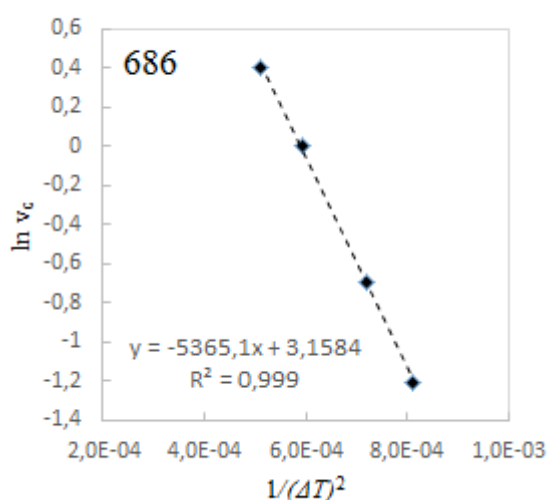
**Obr. 38:** Závislost  $\ln v_c$  na  $1/(\Delta T)^2$  pro vz. 680



**Obr. 39:** Závislost  $\ln v_c$  na  $1/(\Delta T)^2$  pro vz. 682



**Obr. 40:** Závislost  $\ln v_c$  na  $1/(\Delta T)^2$  pro vz. 684



**Obr. 41:** Závislost  $\ln v_c$  na  $1/(\Delta T)^2$  pro vz. 686

### 5.3.3 Morfologie PLA vzniklá po neizotermické krystalizaci

Ohřev vzorků po izotermické krystalizaci ukázal, jak se změnila vnitřní struktura studovaných vzorků po izotermické krystalizaci. Křivky tohoto ohřevu jsou prezentované na obr. 42 pro PLA a na obr. 43–49 pro PLA obohacenou o vybraná činidla. Vzhledem k tomu, že u všech vzorků došlo během chlazení ke krystalizaci, musel klesnout podíl amorfni fáze, o čemž svědčí značně nižší intenzita skelného přechodu ve srovnání se vzorky původními. Pokles této intenzity však závisí na míře vzniklého krystalického podílu, který rostl s klesající  $v_c$  u všech vzorků (tabulka 8). Čím vyšší byl  $X_c$ , tím nižší byl pik studené krystalizace při ohřevu a pokud se tento neobjevil, svědčí to o tom, že se při chlazení uspořádaly všechny krystalizace schopné řetězce. Tak tomu bylo pro všechny  $v_c$  u vzorků 674 a 686 (mastek a LAK–301), u všech vzorků chlazených rychlostí  $0,3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  včetně PLA a u jiných dle  $v_c$ . Čistá PLA však nevykrystalizovala do plné míry ani při rychlosti  $0,3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , protože  $X_c$  dosáhlo hodnoty

33 % na rozdíl od vz. 686, který byl krystalický ze 41 %. Stejně hodnoty při stejné  $v_c$  dosáhl také vzorek s organickou solí a stearátem zinečnatým (678).

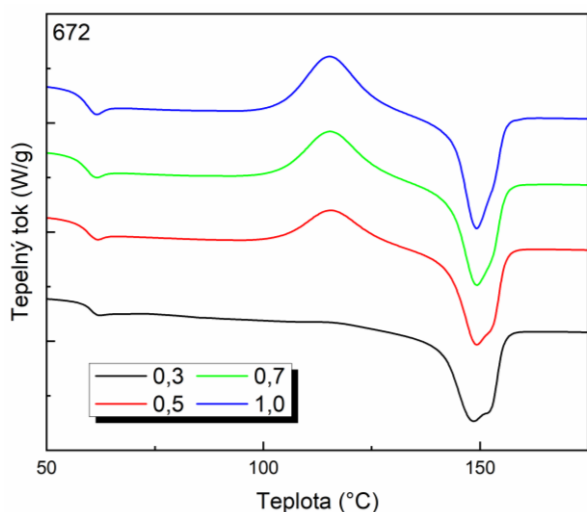
Na prezentovaných DSC křivkách je také krásně viditelná změna nadmolekulární struktury reprezentovaná jak  $T_{cc}$ , tak  $T_m$ , tak počtem a poměrem píků tání. Např., u vz. 686 probíhala krystalizace při teplotě  $\geq 120$  °C, a protože došlo k plné krystalizaci, detekován byl pouze pík tání fáze  $\alpha$ . U vz. 680 lze zase předpokládat, že krystalický podíl, který vznikl během studené krystalizace u vzorků chlazených rychlostí  $\leq 0,5$  °C/min byl v morfologii  $\alpha$ , což se také projevilo menší mírou tání fáze  $\alpha'$ .

Teplota skelného přechodu klesla na 54 až 60 °C, přičemž nejnižší hodnoty vykázaly vzorky s kovovou solí a benzoátem sodným (684 a 680). Ty tedy působily jako plastifikátory.

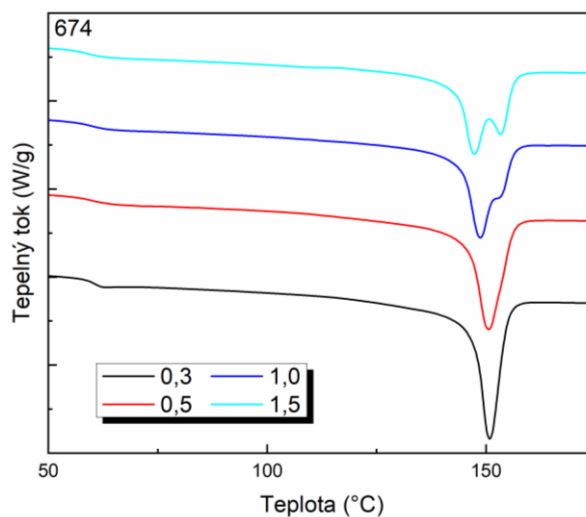
Z prezentovaných výsledků je zřejmé, jak velký vliv má na nadmolekulární strukturu PLA rychlost chlazení.

**Tabulka 8:** Teplota skelného přechodu, teplota studené krystalizace a teplota tání vyhodnocená z druhého ohřevu lisovaných vzorků a jejich krystalický podíl ( $X_{c2}$ );  $X_{cc2}$  představuje nárůst krystalického podílu během studené krystalizace

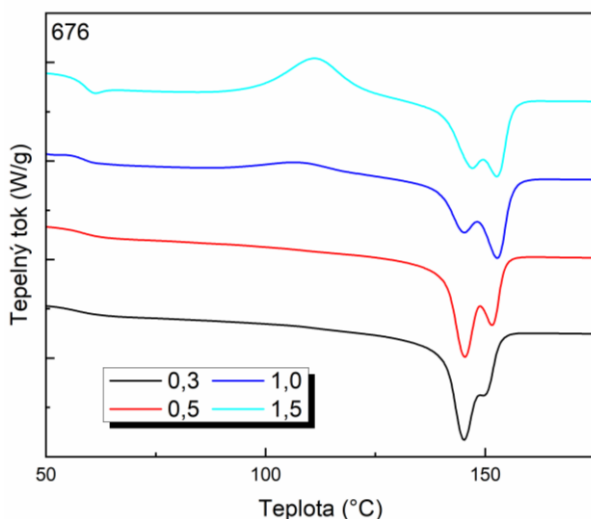
Vzorek	$v_c$ (°C/min)	$T_{g2}$ (°C)	$T_{cc2}$ (°C)	$T_{m21}$ (°C)	$T_{m22}$ (°C)	$X_c$ (%)	$X_{cc}$ (%)
672	0,3	60,39	–	148,51	–	33,32	0,00
	0,5	59,72	115,69	149,17	–	15,09	13,65
	0,7	59,54	115,38	149,24	–	7,06	20,70
	1,0	59,61	115,37	149,29	–	2,97	24,74
674	0,3	60,81	–	150,78	–	38,73	0,00
	0,5	59,65	–	150,67	–	36,77	0,00
	1,0	60,08	–	148,73	–	31,68	0,00
	1,5	59,13	–	147,36	153,37	32,22	0,00
676	0,3	57,01	–	140,38	–	35,89	0,00
	0,5	58,40	–	145,32	151,50	35,02	0,00
	1,0	58,82	107,55	152,79	152,79	26,88	4,08
	1,5	59,11	111,29	152,71	152,71	11,19	18,87
678	0,3	59,43	–	151,35	–	41,26	0,00
	0,5	58,41	–	149,24	153,90	38,78	0,00
	1,0	58,00	–	147,06	154,56	34,53	0,00
	1,5	57,30	110,08	146,72	154,37	23,10	11,10
680	0,3	55,82	–	–	147,33	35,26	0,00
	0,5	55,96	116,43	–	149,44	21,75	7,48
	0,7	56,44	117,25	–	150,21	13,21	16,85
	1,0	57,03	119,84	–	151,29	6,75	21,68
682	0,3	59,33	–	146,90	153,29	35,88	0,00
	0,5	58,58	102,78	145,81	153,11	30,13	3,78
	0,7	58,95	107,22	147,00	153,48	14,04	18,04
	1,0	59,37	108,60	147,57	153,77	6,06	24,33
684	0,3	52,61	111,08	–	144,78	25,61	0,54
	0,5	54,28	119,14	–	147,26	14,87	8,76
	0,7	54,30	121,79	–	147,61	6,03	13,72
	1,0	54,74	123,22	146,66	148,97	3,65	14,79
686	0,3	58,46	–	155,59	–	41,17	0,00
	0,5	58,99	–	155,05	–	37,91	0,00
	1,0	59,02	–	153,74	–	38,94	0,00
	1,5	58,36	–	152,32	–	37,18	0,00



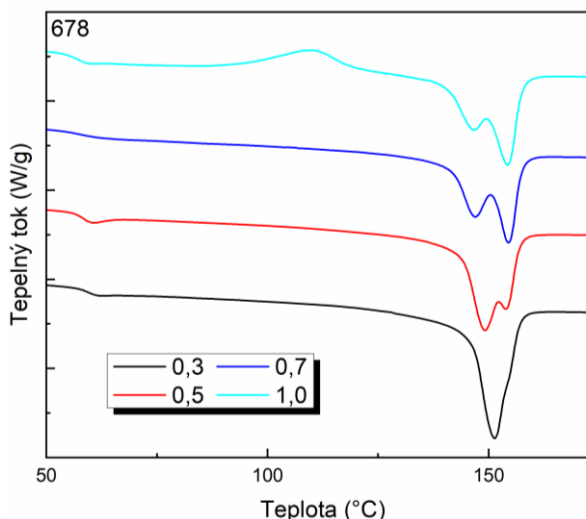
**Obr. 42:** DSC křivky ohřevu PLA (672) po izotermické krystalizaci rychlostí 0,3; 0,5; 0,7 a 1,0 °C/min



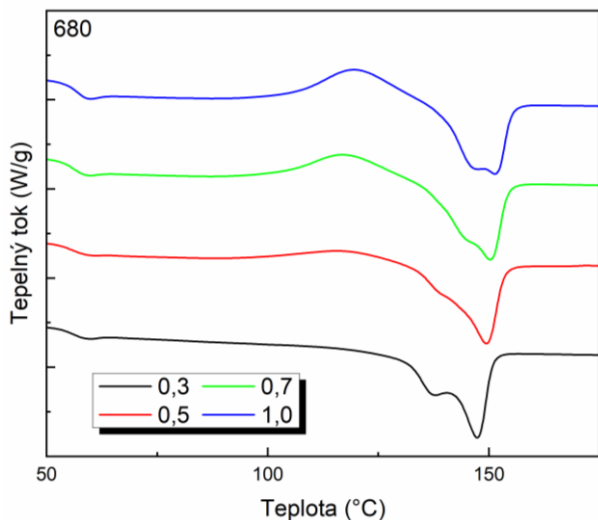
**Obr. 43:** DSC křivky ohřevu vz. 674 po izotermické krystalizaci rychlostí 0,3; 0,5; 1,0 a 1,5 °C/min



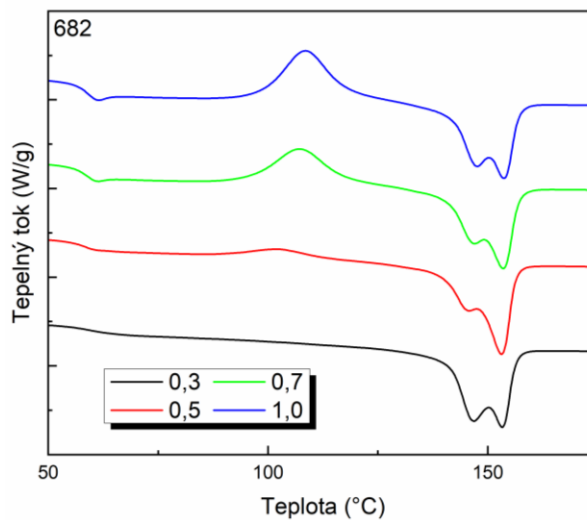
**Obr. 44:** DSC křivky ohřevu vz. 676 po izotermické krystalizaci rychlostí 0,3; 0,5; 1,0 a 1,5 °C/min



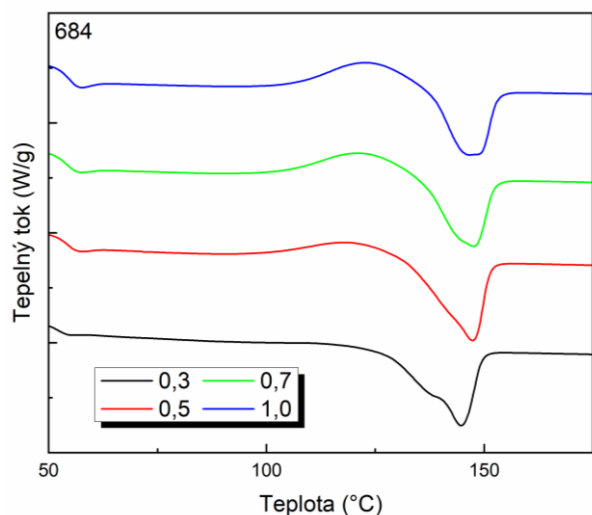
**Obr. 45:** DSC křivky ohřevu vz. 678 po izotermické krystalizaci rychlostí 0,3; 0,5; 0,7 a 1,0 °C/min



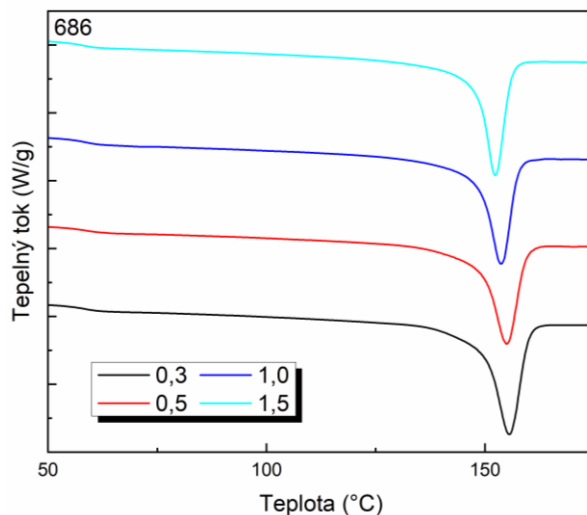
**Obr. 46:** DSC křivky ohřevu vz. 680 po izotermické krystalizaci rychlostí 0,3; 0,5; 0,7 a 1,0 °C/min



**Obr. 47:** DSC křivky ohřevu vz. 682 po izotermické krystalizaci rychlostí 0,3; 0,5; 0,7 a 1,0 °C/min



**Obr. 48:** DSC křivky ohřevu vz. 684 po izotermické krystalizaci rychlostí 0,3; 0,5; 0,7 a 1,0 °C/min



**Obr. 49:** DSC křivky ohřevu vz. 686 po izotermické krystalizaci rychlostí 0,3; 0,5; 1,0 a 1,5 °C/min

## 6 ZÁVĚR

Komerční granulát PLA (Ingeo 3052D) byl obohacený o sedm typů vybraných činidel v práškovém stavu v množství 0,5 a 1,0 %, z nich byly vylisovány tenké desky o tloušťce kolem 0,8 mm a stanoven vliv činidel na krystalizační schopnost PLA při různých rychlostech chlazení (0,3; 0,5; 0,7; 1,0 a 1,5 °C). Vybraná činidla byla tato: mastek, benzoát sodný, směsi organických solí s amorfním SiO<sub>2</sub> a stearátem zinečnatým, kovová sůl, fosfátová sůl, a draselná sůl 5-dimethylsulfoisofthalátu, která byla vyvinutá jako nukleační činidlo pro PLA (LAK-301). Stanoven byl také vliv na objemový index toku taveniny (MVR) a mechanické vlastnosti v tahu.

Všechna činidla přidaná k PLA zvýšila její MVR kromě mastku; ten neměl na tok taveniny vliv. Největší navýšení a to 9krát a 24krát bylo dosaženo přidávkem 0,5 a 1,0 % kovové soli. Vyšší hodnoty MVR bylo v rámci jednoho vzorku dosaženo u vyššího obsahu činidla.

Vybraná činidla nezpůsobila zásadní změnu v tahových mechanických vlastnostech. Vzhledem k tomu, že tažnost na mezi kluzu a při přetržení nepřesáhla 8 a 19 %, lze všechny připravené vzorky považovat za spíše křehké; nejkřehčí byl pak materiál s přidávkem činidla LAK-301. Nedošlo ani k výraznému navýšení tuhosti – modul pružnosti se pro všechny vzorky pohyboval kolem 1,2 GPa a žádné z činidel nezpůsobilo snížení tuhosti. Pevnost PLA byla o 12 % zvýšená přidávkem 1 % mastku a o 9 % přidávkem organické soli s amorfním SiO<sub>2</sub> v obou objemových množstvích a přidávkem 0,5 % fosfátové soli. Nejnížší pevnost vykázaly vzorky s přidávkem LAK 301 a kovové soli. Vzhledem k rozptylu dat lze říci, že pouze přidavek 1 % mastku a 0,5 % fosfátové soli zvýšil pevnost PLA při přetržení. Nejvyšší tažnosti při přetržení bylo dosaženo přidávkem organické soli s amorfním SiO<sub>2</sub> v obou objemových množstvích.

Všechny vzorky připravené lisováním, tedy PLA a PLA s přidávkem činidel v množství 1 %, lze považovat za amorfní (krystalický podíl nebyl vyšší jak 2 %). S tím také koresponduje stejná teplota skelného přechodu (62–63 °C). Tento výsledek svědčí o tom, přidavek vybraných aditiv nepodpořil krystalizační proces během rychlého chlazení, kterému jsou plastové výrobky v praxi běžně vystavené, a tím nukleační aktivitu PLA, a to ani v případě činidla LAK-301, vyvinutého jako nukleační činidlo pro PLA. Jak ale ukázala měření z neizotermické krystalizace, LAK-301 působí jako nukleační činidlo PLA při pomalých rychlostech chlazení (prokázána byla rychlost 1,5 °C/min a nižší). Vybraná činidla však ovlivnila jak kinetiku, tak proces uspořádávání řetězců PLA během studené krystalizace při ohřevu. Rychlost studené krystalizace zpomalila kovová sůl a organická sůl se stearátem zinečnatým a urychlil ji mastek a benzoát sodný. Krystalizace probíhající při teplotách  $\geq 120$  °C usnadnila vznik  $\alpha$  fáze, což se projevilo posunem teploty tání k vyšším hodnotám a pouze jedním píkem tání.

Studium neizotermické krystalizace ukázalo, že PLA z taveniny krystalizuje při velmi pomalých rychlostech ohřevu (1 °C/min a nižší). Teplota krystalizace klesala se zvyšující se rychlostí chlazení a u vzorků, které krystalizovaly při zvolených rychlostech snadno (přidavek mastku, organické soli se stearátem zinečnatým a LAK-301) rostla s rychlostí chlazení ( $v_c$ ) také plocha krystalizačního píku; u ostatních vzorků byl trend spíše opačný (organická sůl s SiO<sub>2</sub>) nebo zcela opačný. U vzorků s benzoátem sodným a s kovovou solí došlo při chlazení ke krystalizaci ve více krocích, takže nebylo možné k vyhodnocení nukleační aktivity použít metodu dle Dobrevy a Gutzow. Výbornou a z vybraných činidel nejlepší nukleační aktivitu vykázalo pro daný rozsah  $v_c$  činidlo LAK-301 s parametrem aktivity 0,2 (čím blíže nule, tím

lepší nukleační aktivita). Nukleační aktivita pak vzorků pak klesla v tomto pořadí činidel: LAK-301, organická sůl se stearátem zinečnatým, mastek, organická sůl modifikovaná amorfním  $\text{SiO}_2$  a fosfátová sůl.

Neizotermická krystalizace vedla ke značné změně morfologie. Teplota skelného přechodu ( $T_g$ ) klesla na 54–60 °C a klesl podíl amorfní fáze. Nejnižší hodnoty  $T_g$  vykazaly vzorky s kovovou solí a benzoátem sodným, které působily jako plastifikátory. Krystalický ve všech vzorcích rostl s klesající  $v_c$  a čím byl, tím nižší byl pík studené krystalizace při ohřevu. Jeho nepřítomnost pak svědčila o tom, že se při chlazení uspořádaly všechny krystalizace schopné řetězce. Tak tomu bylo u všech vzorků s přídavkem mastku a LAK-301, u všech vzorků chlazených rychlostí 0,3 °C/min včetně PLA a u jiných vzorků dle  $v_c$ . Čistá PLA však nevykrystalizovala do plné míry ani při rychlosti 0,3 °C/min, protože krystalický podíl dosáhl hodnoty 33 % na rozdíl od vzorku s LAK-301, který byl krystalický ze 41 %. Stejně hodnoty při stejné  $v_c$  dosáhl také vzorek s organickou solí a stearátem zinečnatým, což jsou činidla s nejlepší nukleační aktivitou.

Z prezentovaných výsledků je zřejmé, jak velký vliv má na nadmolekulární strukturu PLA nejen přídavek činidel s potenciální nukleační aktivitou, ale také rychlost chlazení. Struktura vzniklá neizotermickou krystalizací připravených vzorků je velmi zajímavá a výsledky získaných měření by bylo dobré rozšířit o detailnější studium vzniklé nadmolekulární struktury pomocí např. rentgenové difrakce a mikroskopických metod. Velmi cenné by také bylo vyhodnotit kinetiku neizotermické krystalizace a alespoň částečně rozklíčovat mechanismus či kinetiku vícekrokové krystalizace u vzorků s činidly benzoátem sodným a s kovovou solí.

## 7 SEZNAM ZKRATEK

PLA	Kyselina polymléčná neboli polylaktid
LA	Kyselina mléčná
PLLA	Poly-L-laktid
PDLA	Poly-D-laktid
DP	Přímá polykondenzace
ROP	Polymerizace za otevření kruhu
$\Delta H$	Změna entalpie
$\Delta H_m^0$	Rovnovážná entalpie tání
$c_p$	Měrná tepelná kapacita za konstantního tlaku
$X_c$	Krystalický podíl
$v_c$	Rychlost chlazení
$\varphi$	Nukleační aktivita
$\omega$	Hmotnostní frakce
$T_m^0$	Rovnovážná teplota tání
$T_m$	Teplota tání
$T_g$	Teplota skelného přechodu
$T_c$	Teplota krystalizace
$T_{cc}$	Teplota studené krystalizace
DSC	Diferenční skenovací (kompenzační) kalorimetrie
MVR	Objemový index toku taveniny



## 8 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] ASHTER, Syed Ali. *Introduction to Bioplastics Engineering* [online]. Elsevier, 2016 [cit. 2020-07-25]. ISBN 978-0-323-39407-9. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpIBE00013/introduction-bioplastics/introduction-bioplastics>
- [2] SUBRAMANIAN, Muralisrinivasan Natamai. *Polymer Blends and Composites - Chemistry and Technology* [online]. Hoboken (New Jersey): John Wiley, 2018 [cit. 2020-07-25]. ISBN 978-1-5231-1466-5. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpPBCCT001/polymer-blends-composites/polymer-blends-composites>
- [3] GATCHER, R. a H. MULLER. *Plastics Additives Handbook*. Third edition. Munich: Hanser Verlag, 1990. ISBN 3446-15680-1.
- [4] PRITCHARD, Geoffrey. *Plastics additives : an A-Z reference*. Netherlands: Springer Netherlands, 1998. ISBN 978-0-412-72720-7.
- [5] JASSO-GASTINEL, Carlos F. a José M. KENNY. *Modification of Polymer Properties* [online]. Elsevier, 2016 [cit. 2020-07-25]. ISBN 978-0-323-44398-2. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpMPP00031/modification-polymer/modification-polymer>
- [6] WYPYCH, George. *Handbook of Nucleating Agents* [online]. Scarborough (Canada): ChemTec Publishing, 2016 [cit. 2020-07-25]. ISBN 978-1-5231-0186-3. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpHNA00003/handbook-nucleating-agents/handbook-nucleating-agents>
- [7] EHRENSTEIN, G.W., RIEDEL, G., a TRAWIEL, P.,. *Thermal analysis of plastics : theory and practice*. 1. Munchen: Hanser Gardner Publications, 2004. ISBN 1-56990-362
- [8] ČSN EN 13432. *Obaly - Požadavky na obaly využitelné ke kompostování a biodegradaci*. Česka Republika: Český normalizační institut, 2001.
- [9] STEINBUCHER, A. Biodegradability of polymers: Regulations and methods for testing. *Biopolymers—General Aspects and Special Applications* [online]. Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2005, **10**(19), 999-1002 [cit. 2020-07-26]. DOI: 10.1002/3527600035.bpola012. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/3527600035.bpola012>
- [10] MADHAVAN NAMPOOTHIRI, K., Nimisha Rajendran NAIR a Rojan Pappy JOHN. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresource Technology* [online]. 2010, **101**(22), 8493-8501 [cit. 2020-07-26]. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.05.092. ISSN 09608524. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852410009508>.
- [11] RASAL, Rahul M., Amol V. JANORKAR a Douglas E. HIRT. Poly(lactic acid) modifications. *Progress in Polymer Science* [online]. 2010, **35**(3), 338-356 [cit. 2020-07-26]. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2009.12.003. ISSN 00796700. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670009001154>
- [12] SIN, Lee Tin a Bee Soo TUEEN. *Polylactic Acid - A Practical Guide for the Processing, Manufacturing, and Applications of PLA* [online]. 2nd edition. Elsevier, 2019 [cit. 2020-07-26]. ISBN 978-0-1281-4473-2. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpPAAPGPMU/polylactic-acid-practical/polylactic-acid-practical>

- [13] OHARA, H., M. ITO a S. SAWA. *Process for producing lactide and process for producing polylactic acid from fermented lactic acid employed as starting material*. U.S.A. U.S. Patent 6 569 989 B2. Uděleno 2003.
- [14] VINK, Erwin T.H., Karl R. RÁBAGO, David A. GLASSNER a Patrick R. GRUBER. Applications of life cycle assessment to NatureWorks™ polylactide (PLA) production. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2003, **80**(3), 403-419 [cit. 2020-07-26]. DOI: 10.1016/S0141-3910(02)00372-5. ISSN 01413910. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391002003725>
- [15] LIM, L.-T., R. AURAS a M. RUBINO. Processing technologies for poly(lactic acid). *Progress in Polymer Science* [online]. 2008, **33**(8), 820-852 [cit. 2020-07-26]. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2008.05.004. ISSN 00796700. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670008000373>
- [16] YAM, Kit L. *Wiley Encyclopedia of Packaging Technology* [online]. 3rd edition. Hoboken, New Jersey: John Wiley, 2017 [cit. 2020-07-26]. ISBN 978-1-62198-216-6. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpWEPTTE002/wiley-encyclopedia-packaging/wiley-encyclopedia-packaging>
- [17] SIN, Lee Tin, A.R. RAHMAT a W.A. RAHMAN. *Polylactic Acid - PLA Biopolymer Technology and Applications* [online]. Elsevier, 2012 [cit. 2020-07-27]. ISBN 978-1-4377-4460-6. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpPAPLABT1/polylactic-acid-pla-biopolymer/polylactic-acid-pla-biopolymer>
- [18] SUBRAMANIAN, Muralisrinivasan Natamai. *Plastics Waste Management - Processing and Disposal* [online]. 2nd edition. Hoboken, New Jersey: John Wiley, 2019 [cit. 2020-07-27]. ISBN 978-1-5231-2840-2. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpPWPMPDE01/plastics-waste-management/plastics-waste-management>
- [19] CANEVAROLO, Jr. a V. SEBASTIÃO. *Polymer Science - A Textbook for Engineers and Technologists* [online]. München: Hanser Publishers, 2020 [cit. 2020-07-27]. ISBN 978-1-5231-2724-5. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpPSATET03/polymer-science-textbook/polymer-science-textbook>
- [20] SHRIVASTAVA, Anshuman. *Introduction to Plastics Engineering* [online]. Elsevier, 2018 [cit. 2020-07-27]. ISBN 978-0-3233-9619-6. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpIPE00023/introduction-plastics/introduction-plastics>
- [21] WAGNER, Matthias. *Thermal Analysis in Practice - Fundamental Aspects*. [online]. Hanser Publishers, 2018 [cit. 2020-07-28]. ISBN 978-1-5231-2022-2. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpTAPFA001/thermal-analysis-in-practice/thermal-analysis-in-practice>
- [22] EHRENSTEIN, Gottfried W. Riedel a Gabriela Trawiel PIA. *Thermal Analysis of Plastics - Theory and Practice* [online]. Hanser Publishers, 2004 [cit. 2020-07-27]. ISBN 978-1-62870-193-7. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpTAPTP003/thermal-analysis-plastics/thermal-analysis-plastics>
- [23] GAISFORD, Simon Kett a Vicky Haines PETER. *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2nd Edition. Royal Society of Chemistry, 2016 [cit. 2020-07-28]. ISBN 978-1-5231-1946-2. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpPTACE001/principles-thermal-analysis/principles-thermal-analysis>

- [24] VYAZOVKIN, Sergey, Nobuyoshi KOGA a Christoph SCHICK. *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry - Recent Advances, Techniques and Applications, Volume 6* [online]. 2nd Edition). Elsevier, 2019 [cit. 2020-07-28]. ISBN 978-0-4446-4063-5. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpHTACRA01/handbook-thermal-analysis/handbook-thermal-analysis>
- [25] JOUR, Xanthos, M., B. C. BALTZIS a P. P. HSU. Effects of carbonate salts on crystallization kinetics and properties of recycled poly(ethylene terephthalate). *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 1997, 1997, **64**(7), 1423 [cit. 2020-07-28]. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4628(19970516)64:7<1423::AID-APP22>3.0.CO;2-W. ISSN 1435. Dostupné z: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19970516\)64:7<1423::AID-APP22>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19970516)64:7<1423::AID-APP22>3.0.CO;2-W)
- [26] WYPYCH, Anna a George WYPYCH. Databook of Nucleating Agents [online]. Scarborough (Canada): ChemTec Publishing, 2016 [cit. 2020-07-26]. ISBN 978-1-5231-0185-6. Dostupné z: <https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpDNA00001/viewerType:toc/?filter=undefineds>
- [27] JIA, Shikui, Demei YU, Yan ZHU, Zhong WANG, Ligui CHEN a Lei FU. Morphology, Crystallization and Thermal Behaviors of PLA-Based Composites: Wonderful Effects of Hybrid GO/PEG via Dynamic Impregnating. *Polymers* [online]. 2017, **9**(12) [cit. 2020-07-30]. DOI: 10.3390/polym9100528. ISSN 2073-4360. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/2073-4360/9/10/528>
- [28] PAPAGEORGIOU, George Z., Dimitris S. ACHILIAS, Dimitris N. BIKIARIS a George P. KARAYANNIDIS. Crystallization kinetics and nucleation activity of filler in polypropylene/surface-treated SiO<sub>2</sub> nanocomposites. *Thermochimica Acta* [online]. 2005, **427**(1-2), 117-128 [cit. 2020-07-30]. DOI: 10.1016/j.tca.2004.09.001. ISSN 00406031. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040603104004186>
- [29] REFAA, Z., M. BOUTAOUS, F. ROUSSET, R. FULCHIRON, M. ZINET, S. XIN a P. BOURGIN. *Crystallization kinetics of poly-(lactic acid) with and without talc: Optical microscopy and calorimetric analysis* [online]. 2014, 342-346 [cit. 2020-07-30]. DOI: 10.1063/1.4873796. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.4873796>