

Směsi PLA/PBT jejich vlastnosti a degradační chování

Bc. Lenka Fejková

Diplomová práce
2021



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

Akademický rok: 2020/2021

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE (projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: Bc. Lenka Fejková
Osobní číslo: T19484
Studijní program: N0722A130001 Inženýrství polymerů
Studijní obor: Inženýrství polymerů
Forma studia: Prezenční
Téma práce: Směsi PLA/PBT jejich vlastnosti a degradační chování

Zásady pro vypracování

PLA je jeden z nejvíce perspektivních biodegradovatelných materiálů pro průmyslové aplikace. V současnosti je využíván hlavně v biomedicině a obalovém průmyslu, jeho dalšímu aplikačnímu rozšíření brání jeho poměrně vysoká křehkost. Naproti tomu polybutylentereftalát (PBT) patří mezi významné inženýrské termoplasty, které poskytují výborné zpracovatelské, mechanické vlastnosti. Cílem DP je vypracovat literární rešerši na dané téma a zhodnotit vliv PBT na vlastnosti připravených směsí s PLA. Pozornost bude také věnována vlivu složení dané směsi na degradační chování připravených materiálů.

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

Seznam doporučené literatury:

1. Lambert M. Surhone, Miriam T. Timpledon, Susan F. Marseken. Polybutylene Terephthalate, Betascript Publishing, 2010, ISBN-6130362447, 9786130362447.
2. Krzysztof Pieliuchowski and James Njuguna. Thermal Degradation of Polymeric Materials, Rapra Technology Limited, Shawbury, UK, 2005, ISBN: 1-85957-498-X.
3. Lee Tin Sin, Bee Soo Tureen . Polylactic Acid: A Practical Guide for the Processing, Manufacturing, and Applications of PLA, 2nd Edition, William Andrew, 2019, p. 422, Hardcover ISBN: 9780128144725
4. Irska, I.; Paszkiewicz, S.; Goracy, K.; Linares, A.; Ezquerro, T. A.; Jedrzejewski, R.; Roslaniec, Z.; Piesowicz, E. Poly(butylene terephthalate)/polylactic acid based copolyesters and blends: miscibility-structure-property relationship. Express Polymer Letters 2020, 14(1), 26-47, DOI: 10.3144/expresspolymlett.2020.4

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

Datum zadání diplomové práce: **1. února 2021**

Termín odevzdání diplomové práce: **14. května 2021**

L.S.

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

Ing. Jana Navrátilová, Ph.D.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 1. dubna 2021

PROHLÁŠENÍ AUTORA DIPLOMOVÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

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

Prohlašuji,

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

Ve Zlíně dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....
podpis studenta

ABSTRAKT

Kyselina polyléčná (PLA) je jeden z nejvíce perspektivních biodegradovatelných materiálů pro průmyslové aplikace. V současnosti je využíván hlavně v biomedicíně a obalovém průmyslu, jeho dalšímu aplikačnímu rozšíření brání jeho poměrně vysoká křehkost. Naproti tomu polybutylentereftalát (PBT) patří mezi významné inženýrské termoplasty, které poskytují výborné zpracovatelské a mechanické vlastnosti. Cílem DP je vypracovat literární rešerši na dané téma a zhodnotit vliv PBT na vlastnosti připravených směsí s PLA. Pozornost bude také věnována vlivu složení dané směsi na degradační chování připravených materiálů.

Klíčová slova: kyselina polyléčná, PLA, polybutylentereftalát, PBT, vlastnosti, degradace

ABSTRACT

Polylactic acid (PLA) is one of the most promising biodegradable materials for industrial applications. It is currently used mainly in biomedicine and the packaging industry. However, its further application expansion is hindered by its relatively high fragility. In contrast, polybutylene terephthalate (PBT) is one of the major engineering thermoplastics that provide excellent processing and mechanical properties. The aim of the thesis is to develop a literature search on the topic and evaluate the effect of PBT on the properties of prepared mixtures with PLA. Attention will also be paid to the influence of the composition of the mixture on the degradation behaviour of the prepared materials.

Keywords: polylactic acid, PLA, polybutylene terephthalate, PBT, properties, degradation

Zde bych ráda poděkovala vedoucí mé diplomové práce paní doc. Ing. Aleně Kalendové Ph.D. za její trpělivost a cenné rady při zpracování této diplomové práce. Dále bych chtěla vyjádřit velkou vděčnost mé rodině a přátelům za podporu během mého studia.

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

OBSAH

ÚVOD	9
I TEORETICKÁ ČÁST	10
1 POLYBUTYLENTEREFTALÁT (PBT)	11
1.1 VÝROBA PBT	11
1.1.1 Kyselina tereftalová (TPA)	12
1.1.2 Dimethylester kyseliny tereftalové (DMT)	12
1.1.3 Butan-1,4-diol (BDO)	13
1.2 VLASTNOSTI PBT	13
1.3 VYUŽITÍ PBT	14
2 KYSELINA POLYMLÉČNÁ (PLA)	15
2.2 VÝROBA	16
2.3 VLASTNOSTI.....	17
2.4 VYUŽITÍ	18
3 DEGRADACE	19
3.1 TEPelná DEGRADACE	19
3.2 MECHANOCHEMICKÁ DEGRADACE	20
3.3 KATALYTICKÁ DEGRADACE	20
3.4 FOTOOXIDAČNÍ DEGRADACE	21
3.5 OZONEM INDUKOVANÁ DEGRADACE	21
3.6 BIODEGRADACE	22
3.6.1 Solubilizace	22
3.6.2 Hydrolýza	22
3.6.3 Enzymem katalyzovaná hydrolýza	23
3.6.4 Mikrobiální degradace	23
4 SMĚSI S POLYBUTYLENTEREFTALÁTEM (PBT)	24
5 SMĚSI S KYSELINOU POLYMLÉČNOU (PLA)	28
II PRAKTICKÁ ČÁST	32
6 MATERIÁL	33
7 METODY	34
7.1 VÝROBA VZORKŮ	34
7.1.1 Příprava směsí	34
7.1.2 Lisování	34
7.2 TESTOVACÍ METODY	35
7.2.1 Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC).....	35
7.2.2 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)	35
7.2.3 Dynamická mechanická analýza (DMA)	36

7.2.4	Tvrđost	36
7.2.5	Termogravimetrická analýza (TGA).....	36
7.2.6	Kontaktní úhel smáčení.....	37
7.2.7	Kolorimetrie	37
8	VÝSLEDKY A ZHODNOCENÍ	38
8.1	VÝROBA VZORKŮ	38
8.2	TESTOVACÍ METODY	41
8.2.1	Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC).....	41
8.2.2	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)	59
8.2.3	Dynamická mechanická analýza (DMA)	67
8.2.4	Tvrđost	80
8.2.5	Termogravimetrická analýza (TGA).....	81
8.2.6	Kontaktní úhel smáčení.....	89
8.2.7	Kolorimetrie	92
	ZÁVĚR	93
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	96
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	100
	SEZNAM OBRÁZKŮ	102
	SEZNAM TABULEK.....	105

ÚVOD

Studium polymerních materiálů začalo poměrně nedávno, a to na začátku 20. století. Od té doby lidstvo ušlo velký kus cesty za poznáním těchto látek, ať už přírodního charakteru nebo výrobou syntetických látek. Avšak podobně jako většina věcí vyrobených lidskou rukou, má i syntéza nových polymerních materiálů své meze.

V dnešní době je aktuální trend v kombinování polymerních materiálů oproti výrobě nových polymerů. Různé kombinace i zcela odlišných materiálů mohou rozšířit aplikační oblast polymerních produktů s ideálními vlastnostmi pro dané využití.

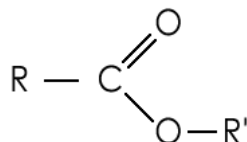
Aktuálním tématem je také ochrana životního prostředí, proto se věda o polymerech obrací k polymerním materiálům, které příliš nezatěžují ekosystémy naší planety. Řešením tohoto tématu jsou biodegradabilní materiály, ovšem jejich velkou nevýhodou jsou nedostatečné mechanické vlastnosti pro náročnější inženýrské aplikace. Důležitou otázkou tedy zůstává, je možné vytvořit směs inženýrského a biodegradabilního plastu, aniž by se negativně ovlivnily mechanické vlastnosti polymeru určeného na náročné aplikace? A jak to ovlivní jejich degradační chování?

V rámci studie byly vybrány dva materiály se zcela odlišnými vlastnostmi, a to kyselina polymléčná (PLA), biodegradabilní a relativně křehký materiál, společně s polybutylentereftalátem (PBT), materiálem s velkou odolností proti degradaci a vynikajícími technologickými vlastnostmi. Dokáží tyto dva zcela rozdílné materiály poskytnout výhodné vlastnosti, a to z pohledu zachování si mechanických vlastností a tepelné stability? Odpověď na tuto otázku by měla předložená diplomová práce.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYBUTYLENTEREFTALÁT (PBT)

Polyestery jsou tvořeny kondenzační reakcí dikyseliny (obsahuje aromatickou část) a dialkoholu za vzniku polyesteru s vedlejším nízkomolekulárním produktem. Výroba jednotlivých polyesterů může být odlišná, ale v konečném výsledku vznikne velmi podobná polymerní struktura obsahující esterovou vazbu (Obr. 1). Nejvýznamnějšími polyestery jsou polykarbonát (PC), polyethyltereftalát (PET) a polybutyltereftalát (PBT). [1]

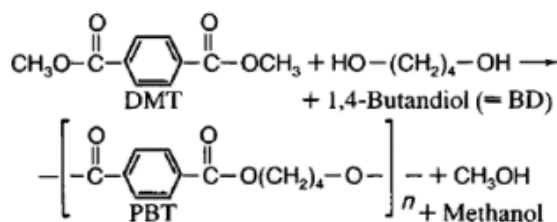


Obr. 1 - Esterová vazba charakteristická pro polyesterové polymery [2]

1.1 Výroba PBT

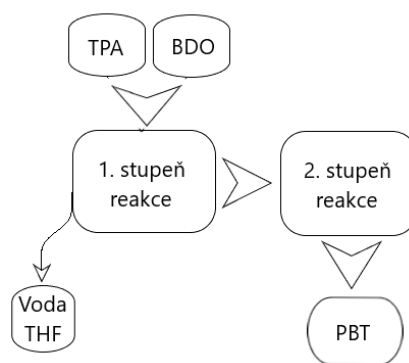
Polybutyltereftalát se vyrábí dvěma způsoby. Jedním způsobem je reakce dimethyltereftalátu s butan-1,4-diolem a druhým způsobem je reakce kyseliny tereftalové a butan-1,4-diolu. V obou případech dochází při reakci k tvorbě vedlejšího produktu tetrahydrofuranu (THF). [3]

Při syntéze dimethylesteru kyseliny tereftalové (DMT) a butan-1,4-diolu (BDO) (Obr. 2) vzniká jako vedlejší produkt THF v prvním polymeračním stupni procesu, což je způsobeno vznikem hydroxylové skupiny u meziproduktů. Dalším vedlejším produktem u prvního stupně syntézy je nezreagovaný butandiol a ve druhém stupni vzniká ještě jako vedlejší produkt methanol částečně ve směsi s THF. [4]



Obr. 2 – Výroba PBT syntézou DMT a BDO [4]

Syntéza kyseliny tereftalové (TPA) a butan-1,4-diolu (BDO) (Obr. 3) je levnější než předchozí proces, ale během této syntézy vzniká až o 100 % více vedlejšího nežádoucího produktu tetrahydrofuranu. Vznik tak vysokého množství THF je podpořen tím, že přeměna butan-1,4-diolu na THF je umocněna v přítomnosti Brønstedovy kyseliny, kterou je i kyselina tereftalová. [4]

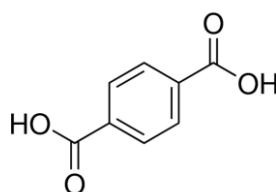


Obr. 3 - Výroba PBT syntézou TPA a BDO [4]

Právě kvůli vysokému množství vedlejšího produktu tetrahydrofuranu vznikajícího při zahřívání kyseliny tereftalové s butan-1,4-diolem, bývá stále více využívána spíše metoda výroby reakce butan-1,4-diolu s dimethylesterem kyseliny tereftalové. [5]

1.1.1 Kyselina tereftalová (TPA)

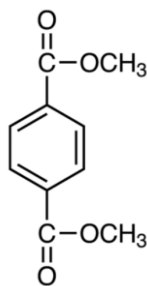
Komerčně se vyrábí oxidací roztoku p-xylynu v kyselině ethanové za přítomnosti kyslíku s katalyzátory obsahující kobalt či mangan. Produktem je ovšem kyselina tereftalová, která je silně znečištěna kyselinou p-toluovou a 4-karboxybenzaldehydem, což jí znemožňuje využití pro výrobu polyesterů. Je proto nutné ještě kyselinu tereftalovou rozpustit v přehřáté vodě za zvýšeného tlaku v přítomnosti ušlechtilého kovu (katalyzátor), čímž následně po ochlazení vykrytalizuje vyčištěná kyselina tereftalová (Obr. 4) vhodná pro výrobu polymerů. [3]



Obr. 4 – Vzorec kyseliny tereftalové [6]

1.1.2 Dimethylester kyseliny tereftalové (DMT)

Dimethyltereftalát se vyrábí esterifikací kyseliny tereftalové s methanolem za zvýšeného tlaku při teplotě nad 200 °C. Lze jej následně získat destilací ve vakuu a následnou rekrystalizací. DMT (Obr. 5) se u polyesterů používá pouze při výrobě polybutyltereftalátu. [3]



Obr. 5 – Vzorec dimethylesteru kyseliny tereftalové [7]

1.1.3 Butan-1,4-diol (BDO)

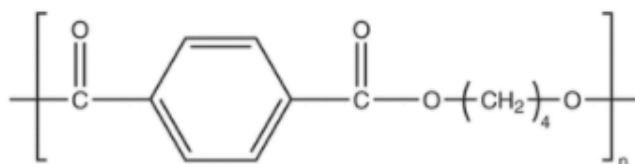
Nejčastěji je syntetizován pomocí reakce ethynu s methanolem. [3]

Jedná se o bezbarvou, s vodou mísitelnou viskózní kapalinu s vysokou teplotou varu okolo 230 °C. Butan-1,4-diol (Obr. 6) se využívá převážně k výrobě jiných organických chemikálií, zejména oxolanu, který je známý pod názvem tetrahydrofuran (THF). [8]



Obr. 6 – Vzorec butan-1,4-diolu [9]

1.2 Vlastnosti PBT



Obr. 7 – Vzorec PBT [10]

Polybutylenetereftalát (Obr. 7) je semikrystalický materiál [10], který se vyznačuje skvělou rozměrovou stabilitou a mechanickými vlastnostmi. Teplota skelného přechodu nastává okolo 43 °C, teplota tání 225 °C. [11]

Obecně je odolný vůči olejům, tukům, palivům, alkoholům a slabým kyselinám a louhům. Naopak odolnost vůči silným kyselinám i zásadám nebo benzenu je velmi slabá. [11]

Hustota polybutylenetereftalátu závisí na krystalické fázi. Amorfni polymer má hustotu přibližně 1,26 g.cm⁻³, zatímco materiál obsahující větší množství krystalické fáze má hustotu okolo hodnoty 1,33 g.cm⁻³. [5]

Velkou výhodou pro jeho využití v oblasti technologií je jeho rozměrová stabilita při 130 – 180 °C. Je odolný vůči UV záření a během životnosti finálního výrobku již nedochází k absorpci vlhkosti, která by mohla znehodnotit produkt. [11]

PBT bývá často porovnáván s velmi podobným polyesterem, kterým je PET. Při porovnání mechanických vlastností má PBT tuhost a pevnost nižší než PET, ale houževnatost při nižších teplotách je naopak lepší u materiálu PBT. Propustnost pro CO₂ je výrazně vyšší u PBT, dále chemická odolnost, odolnost vůči povětrnostním vlivům a rychlost hoření jsou vlastnosti srovnatelné pro oba materiály. [10]

V určitých aplikacích může být nahrazován také některými typy polyamidu (PA), které mají obdobnou absorpci vlhkosti a prostorovou stabilitu. Dále jej lze nahradit polyoxymethylenem (POM), který má obdobné teplotní vlastnosti a v neposlední řadě lze využít polykarbonát (PC), který má podobnou chemickou odolnost a tepelnou odolnost. [11]

1.3 Využití PBT

Polybutylentereftalát má širokou škálu využití. Lze jej využít v třecích či válečkových ložiskách. Dále má velkou oblast využití v domácích spotřebičích, kdy najdeme díly z PBT materiálu například v kávovarech, toustovačích, fénech či vysavačích. [10]

Dále se využívá v oblasti textilií, různých pásků a filmů či v automobilovém průmyslu. Kvůli jeho skvělým elektroizolačním vlastnostem se využívá v elektrických izolátorech a dalších elektrických komponentech, kam se mohou zařadit kabelové pláště a části počítačových klávesnic. [12]

2 KYSELINA POLYMLÉČNÁ (PLA)

Kyselina polymléčná patří mezi biodegradovatelné polymery, což jsou materiály, ve kterých dochází k degradaci působením různých mikroorganismů, kam patří bakterie nebo řasy. Produkty tohoto typu degradace jsou CO₂ či methan, dále voda a zbytková masa. [13]

Kyselina polymléčná se řadí mezi polyestery, které se dělí na:

- Alifatické polyestery
- Aromatické polyestery

Pro stručný přehled skupin polyesterů je uvedena následující tabulka (Tab. 1). Velkou skupinou alifatických polyesterů jsou polyhydroxyalkanoáty (PHA), které jsou přírodního původu. Dalším významným alifatickým polyesterem je kyselina polyglykolová (PGA), která se vyrábí synteticky. Dalšími synteticky vyráběnými alifatickými polyestery je kyselina polymléčná (PLA), polybutylen sukcinát (PBS) a polykaprolakton (PCL). Jako zástupce aromatických polyesterů je v tabulce uveden synteticky vyráběný polybutylentereftalát (PBT). [13]

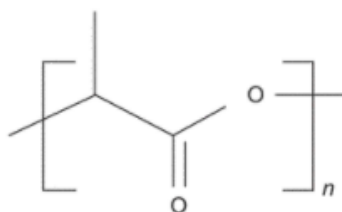
Tab. 1 - Přehled polyesterů [13]

Skupina		Typ	Výroba
Polyestery	alifatické	PHA	přírodní
		PGA	synteticky
		PLA	synteticky
		PBS	synteticky
		PCL	synteticky
	aromatické	PBT	synteticky

2.1 Obecné informace

Kyselina polymléčná (Obr. 8) je biodegradabilní alifatický polyester, který se získává z obnovitelných zdrojů. Ve Spojených státech a Kanadě je nejčastěji získáván v podobě

kukuřičného škrobu, v Asii se získává např. z kořenů tapioky, ale nejvíce je tato látka získávána z cukrové třtiny [14]



Obr. 8 – Obecný vzorec kyseliny polylactidové [14]

2.2 Výroba

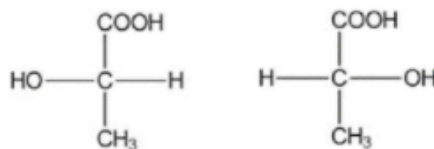
Kyselina polylactidová lze tedy vyrobit z obnovitelných zdrojů, nejčastěji se využívá kukuřice, škrob a cukrová třtina. [15]

Výrobní proces zahrnuje několik metod:

- Přímá kondenzační polymerace
- Azeotropická dehydratační kondenzace
- Polymerace prostřednictvím laktidu [15]

V současnosti jsou nejvíce používané metody přímé kondenzační reakce a výroba z laktidu [15], tedy diesteru kyseliny mléčné, který se získá z přírodního zdroje fermentací nebo jako ropný produkt. [13]

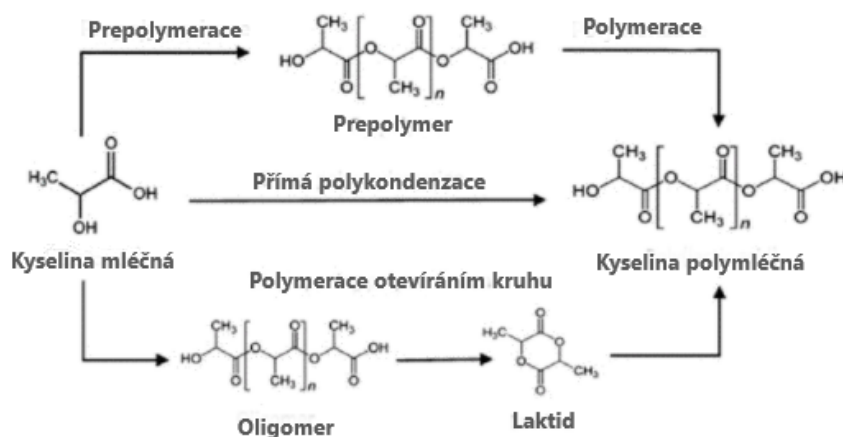
Kyselina polylactidová má dvě aktivní konfigurace, stereoizomery D a L (Obr. 9), které se syntetizují bakteriální fermentací sacharidy (např. D-glukóza). Dvě asymetrická centra chirální kyseliny mléčné umožňují produkci různých PLA se širokou škálou vlastností, lze ji tedy modifikovat a syntetizovat dle požadavků. [16]



Obr. 9 – Konfigurace L a D kyseliny mléčné [16]

Výroba z přírodního zdroje (např. kukuřice) začíná extrahováním škrobu z kukuřice, následně se provede kyselá hydrolyza pro vznik cukerného roztoku, který se fermentuje bakteriemi. Vyrobená kyselina mléčná se oddělí a čistí. [16]

Po fermentaci následuje získání PLA z kyseliny mléčné. Přímý způsob výroby je polymerační kondenzace, kdy se vysokomolekulární PLA získává z přeměny kyseliny mléčné v reakci s organickým rozpouštědlem spolu s azeotropickým odstraněním vody destilací. Nepřímým způsobem je kontinuální proces produkce PLA z laktidu metodou otevírání kruhu (Obr. 10), přičemž je tato metoda průmyslově výhodnější oproti přímému způsobu. [16]



Obr. 10 – Výroba PLA [16]

2.3 Vlastnosti

PLA je semikrystalická tuhá látka s teplotou skelného přechodu (T_g) cca 45 °C a teplotou tání (T_m) cca 140 °C [13]

Kyselina polymléčná se dělí na dva základní izomery (L a D-kyselina polymléčná). Obecné vlastnosti PLA závisí na izomerech, které materiál obsahuje, dále závisí na dalších směsných složkách, molekulové hmotnosti a krystalinitě. [17]

Kyselina polymléčná je v současnosti intenzivně studována. Rozsah vlastností závisí na poměru použitých izomerů a proměnné molekulové hmotnosti, což by prakticky umožňovalo vyrobit výrobek přesně pro danou aplikaci. Dalšími výhodnými vlastnostmi je dobrá barvitelnost, vysoký modul pružnosti či certifikovaná kompostovatelnost, navíc je netoxická. [17]

Naopak mezi nevýhody patří vysoká propustnost pro kyslík a oxid uhličitý, nízká tepelná odolnost, vysoká křehkost bez přísad, vyžaduje dobré předsušení před zpracováním a certifikovaná kompostovatelnost je možná pouze za definovaných podmínek, tudíž nelze kompostovat v domácích podmínkách. [17]

Porovnání obecných vlastností biodegradabilního polyesteru PLA s polyesterem PET je naznačeno v Tab. 2. [18] Z pohledu mechanických vlastností literatura udává, že poskytuje lepší mechanické parametry než polystyren (PS). [15]

Tab. 2 - Porovnání obecných vlastností PLA a PET [18]

Parametry	PLA	PET	Poznámka
Hustota [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1,24	1,35	Velmi podobné hodnoty
Propustnost CO_2 [$\text{cm}^3/\text{m}^2 \times 24\text{h} \times \text{atm}$]	200	14	PET ~ 14 x lepší
Maximální natažení [%]	11	16	PET lze dále natahovat
Požadavky na sušení [$\text{h}/^\circ\text{C}$]	4/80	4/160	Sušení PLA je levnější

2.4 Využití

PLA nachází uplatnění zejména v biomedicínských aplikacích (kontrolované uvolňování léčiv, chirurgické a ortopedické pomůcky), výroba textilních vláken či potravinových obalů. [13]

Kyselina polymléčná se také často využívá na výrobu kompostovatelných produktů, kam patří šálky, lahvičky, přístroje, slánky, tašky, apod. V posledních letech je kyselina polymléčná často využívána jako obal na potraviny s krátkou trvanlivostí, kam patří převážně ovoce a zelenina. Dále lze využít také na potahování papíru, vláken či filmů. [15]

3 DEGRADACE

Degradace je definována jako změna struktury polymerního materiálu v důsledku zkrácení jeho řetězce, tj. distribuce makromolekul na fragmenty s nižší molekulovou hmotností. Může mít chemickou, fyzikální či biologickou povahu. Změny ve struktuře jsou obvykle nevratné v důsledku chemických reakcí, kam patří zesíťování, tepelná oxidace, rozbití řetězce či celková destrukce. Mezi další procesy patří depolymerace, adsorpce, absorpce, desorpce nebo transformace skupiny atomů. [19]

Během degradace dochází ke štěpení kovalentní vazby v hlavním řetězci, což vede ke ztrátám na chemických či fyzikálních vlastnostech. Mezi nejdůležitější patří změna molekulové hmotnosti a chemické struktury polymeru, zhoršení mechanických vlastností, zžehnutí či změna barvy materiálu. [19]

V závislosti na iniciátor, tedy spouštěč degradační reakce, se mohou degradační procesy rozdělit:

- Tepelná degradace
- Mechanochemická degradace
- Katalytická degradace
- Fotooxidační degradace
- Ozonem indukovaná degradace
- Biodegradace [20]

3.1 Tepelná degradace

Za běžných podmínek probíhá tzv. termooxidační reakce, kdy se jedná o současné působení tepla (tepelná degradace) a kyslíku (oxidační reakce). K tepelné degradaci polymerů dochází náhodnou a řetězovou degradací iniciovanou zvýšenou teplotou. Řetězová degradace (neboli depolymerační reakce) nemusí být v případě tepelné degradace zahájena na konci řetězce, ale místo toho napadá slabá místa ve struktuře daného řetězce polymeru. Těmito slabými místy mohou být nenasycené, tedy dvojné či trojné vazby. Termooxidační degradace polyesterů způsobuje vznik celé řady produktů, např. formaldehyd, CO₂ či H₂O. [20]

Existuje několik typů tepelné degradace. Prvním typem je náhodné narušení hlavního řetězce polymeru, což zahrnuje štěpení vazeb a následné snížení molekulové hmotnosti. Dále může docházet ke štěpení vazeb v postranním řetězci či na konci řetězce, což má za následek

uvolnění těkavých produktů. Dalšími dvěma typy tepelné degradace je sítování či úplná degradace materiálu. Tepelná degradace pak nastává v celém objemu materiálu. [19]

K náhodné degradaci může docházet v libovolném bodě podél řetězce, přičemž polymerní řetězec nemusí nutně nést aktivní místo. Např. u polyesterů dochází vlivem vlhkosti k hydrolytické degradaci, která při současném působení tepla má za následek také štěpení řetězce. [20]

3.2 Mechanochemická degradace

Mechanochemie je vědní obor zabývající se fyzikálně-chemickými a chemickými transformacemi, které jsou indukovány mechanickou silou. Působení mechanické síly může narušovat krystalovou strukturu materiálů nebo být hnací silou pro přenos hmoty potřebné pro chemickou reakci. [21]

V mechanochemické degradaci je tedy polymer vystaven mechanickému namáhání vysokorychlostním mícháním, drcením či mletím, ale i vytlačováním za přítomnosti kyslíku. Dochází ke vzniku vysokých silných smykových sil, které rozbíjejí molekulu polymeru a snižují jeho molekulovou hmotnost. [20]

Při působení nadměrného stresu, tedy mechanického namáhání, dochází k rozpadu molekulárního řetězce na pár volných radikálů, které se mohou účastnit následných reakcí. Za přítomnosti kyslíku vedou prvotní reakce k tvorbě peroxy radikálů. V pozitivním ohledu je mechanická degradace za běžných podmínek používána při mastikaci přírodního kaučuku, čímž dochází k účelnému snížení molekulové hmotnosti pro lepší zpracovatelnost materiálu. [20]

3.3 Katalytická degradace

Zájem o katalytickou reakci se vyskytl zejména v oblasti polyolefinů (PP, PE, atd.), které tvoří podstatnou část průmyslového i domácího odpadu. Polyolefiny se tepelně nebo katalyticky rozkládají na plyny a oleje, přičemž přidavkem katalyzátoru se zlepšuje kvalita produktů získaných z pyrolýzy polymerního odpadu a snižuje se teplota rozkladu. Např. pro katalytickou degradaci PP se používá katalyzátor Fe/aktivní uhlí. V iniciačním kroku katalytické degradace dochází k náhodnému štěpení vazby C-C hlavního řetězce vlivem tepla a dochází ke vzniku uhlovodíkových radikálů, které se dále rozkládají za vzniku nižších uhlovodíků, kam se řadí i propylen. [20]

3.4 Fotooxidační degradace

Fotooxidační degradace je rozklad materiálu působením světla (fotodegradace) a kyslíku, jelikož probíhá většinou za běžných podmínek okolí. Jedná se o jeden z primárních zdrojů negativního působení na polymerní substráty, jelikož většina syntetických polymerů je náchylná k degradaci iniciované UV zářením a viditelným světlem. UV záření má dostatečnou energii pro rozštěpení C-C vazby, přičemž nejškodlivější vlnová délka UV záření závisí na přítomných vazbách v polymerním řetězci. Např. pro polyethylen (PE) je nejrizikovější vlnová délka 300 nm a pro polypropylen (PP) 370 nm. [20]

UV záření kvůli svým vysokoenergetickým fotonům významně ovlivňuje chemické a fyzikální vlastnosti materiálu. Způsobuje fotoluminiscenci či fotochemické reakce, kam patří oxidace, redukce, rozklad a polymerace. Na rozdíl od tepelné degradace, která nastává v celém objemu, fotodegradace působí převážně na povrchu polymerního substrátu. [19]

Mechanismus fotooxidační reakce je určen cizími skupinami či nečistotami v polymeru, které snadno excitují do vyšších stavů. Dochází pak ke tvorbě radikálů, které navážou kyslík a vznikají peroxidové radikály. Následuje vznik hydroperoxidových radikálů, které absorbují UV světlo a slabé vazby O-O se rozpadnou. Některé syntetické polymery, např. aromatické polyestery mají vlastní absorpci UV světla, což způsobuje excitaci, následnou tvorbu radikálů, navázání kyslíku a štěpení řetězců. [20]

3.5 Ozonem indukovaná degradace

Přítomnost ozonu ve vzduchu, i ve velmi malých koncentracích, výrazně urychluje stárnutí polymerních materiálů. Tento proces je v nasycených polymerech doprovázen intenzivním vytvářením sloučenin obsahujících kyslík, změnou molekulové hmotnosti a zhoršením mechanických a elektrických vlastností vzorku. Vystavení polymerů ozonu vede k tvorbě různých karbonylových produktů na bázi alifatických esterů či ketonů. Tyto reakce ozonu s polymery probíhají na hlavním řetězci obsahujícím C=C vazby či aromatické kruhy. [20]

Degradace iniciovaná ozonem obvykle probíhá ve třech krocích. Prvním krokem je cykloadice ozonu na dvojnou vazbu např. olefinu za vzniku nestabilního „primárního ozonidu“ s dvěma slabými O-O vazbami. Druhým krokem je ozonolýza, kdy dochází k rozpadu ozonidu na karbonylové sloučeniny a karbonyloxid. Třetí krok je závislý na převrácení karbonyl oxidu a následném napadení vedlejšího uhlíku. [20]

3.6 Biodegradace

Biodegradace či biologická degradace je založena na chemicko-biologických procesech vyvolaných zpracováním polymeru enzymy či mikroorganismy, kam se řadí bakterie a houby, které napadají povrch materiálu. Tento proces vede ke snížení molekulové hmotnosti v důsledku zkrácení řetězců. Biodegradace způsobuje změny v mechanických, chemických i fyzikálních vlastnostech. Biodegradační procesy se dělí na aerobní a anaerobní. Aerobní proces probíhá za přítomnosti kyslíku a hlavními produkty rozkladu jsou CO_2 , H_2O a biomasa. Anaerobní proces probíhá bez kyslíku a místo CO_2 je produkován methan. [19]

K biodegradaci dochází čtyřmi různými mechanismy:

- Solubilizace
- Hydrolýza
- Enzymem katalyzovaná degradace
- Mikrobiální degradace [20]

3.6.1 Solubilizace

Hydratace polymeru závisí na jeho hydrofilnosti. Hydratací dochází k narušení sekundární a terciární struktury stabilizované van der Waalovými silami a vodíkovými vazbami. Během tohoto procesu se polymerní řetězce mohou stát rozpustnými či může dojít k odštěpení části hlavního řetězce chemickou či enzymem katalytickou hydrolýzou, což následně vede ke ztrátě pevnosti polymeru. [20]

3.6.2 Hydrolýza

Hydrolýza se projevuje jako štěpení vazeb ve funkčních skupinách po reakci s vodou. K této reakci dochází hlavně u polymerů absorbujících hodně vlhkosti a obsahují v řetězci skupiny citlivé na vodu. Hydrolýza semikrystalických polymerů, kam patří polyestery či polyamidy, probíhá obvykle ve dvou fázích. Nejprve dochází k degradaci difúzí vody do amorfni části s následnou hydrolýzou. Druhá fáze nastává, když vlhkost proniká do krystalické fáze a začíná degradovat. [22]

Odolnost polymeru závisí na jeho polaritě či hydrofobicitě. V důsledku toho je PBT stabilnější než PET, v případě alifatických polymerů se stabilita zvyšuje s délkou alifatické části řetězce. [22]

3.6.3 Enzymem katalyzovaná hydrolýza

Enzymy fungují jako katalyzátory specifických reakcí nebo řady běžných reakcí, např. oxidace, redukce, hydrolýza či esterifikace. Studiemi bylo zjištěno, že nejstabilnější proti enzymem katalyzované hydrolýze jsou hydrofobní polymery bez hydrolyzovatelných vazeb, kam se řadí PE, PP, PMMA či PS. [20]

3.6.4 Mikrobiální degradace

Mikrobiální degradace je výsledkem působení přirozeně se vyskytujících organismů, kam patří bakterie, houby či řasy. Výroba biologicky rozložitelných plastů je ekologická a užitečná při nakládání se skládkami odpadu, proto si získala celosvětovou pozornost. Příprava biologicky odbouratelného plastu zahrnuje např. přidání speciálních přísad do nerozložitelného polyolefinu, čímž se stává hydrofilní a náchylný k mikrobiální degradaci [20]

4 SMĚSI S POLYBUTYLENTEREFTALÁTEM (PBT)

V této a následující kapitole jsou uvedeny příklady článků, v nichž jsou hlavním tématem směsi s PBT či PLA. Studie se zabývají různými kombinacemi směsí, nejčastěji uvedené jsou směsi polyester-polyester.

Směsi s PBT obecně vykazují lepší zpracovatelnost. Například PBT ve směsi s polykarbonátem (PC) je tvrdší a stále častěji se využívá pro velké vnější díly v automobilovém průmyslu. Směs PBT s PET-GF50 je extrémně tuhá a odolná vůči UV záření. Využívá se pro ramena stěračů automobilových čelních skel. Výrobek ze směsi PBT a ASA-(GF) (akrylonitril-styren-akrylát) vykazuje menší smrštění při vyšší rychlosti toku taveniny a lepší kvalitu povrchu. [10]

Tlak na využití termoplastů v náročných konstrukčních aplikacích v automobilovém průmyslu začal na konci 70. let minulého století se zaměřením na nárazníky, pro které je nejdůležitější vlastností odolnost proti nárazu. Materiál PC (polykarbonát) splňoval požadovanou odolnost proti nárazu, tuhost či rozměrovou stabilitu, ale postrádal chemickou odolnost potřebnou pro dané využití. Naopak semikrystalické termoplasty, kam patří PBT či PET, měly požadovanou chemickou odolnost a mechanické vlastnosti, ale nedostačující rázové vlastnosti a rozměrovou stabilitu. [23]

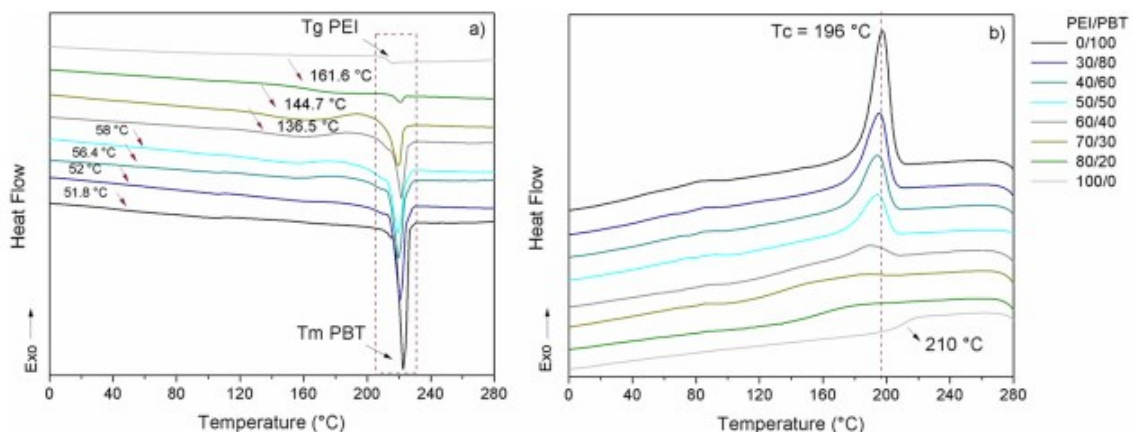
Následně došlo tedy k vývoji směsí PC/PBT, které synergicky kombinovaly odolnost proti nárazu a rozměrovou stabilitu polykarbonátu s chemickou odolností a nižší viskozitou taveniny polybutylentereftalátu. Pro zajištění odpovídající odolnosti proti nárazu při normální teplotě bylo přistoupeno k pryžové směsi přibližně 42,5 hmot. % PC a PBT s přídavkem cca 15 hmot. % modifikátoru rázové houževnatosti. [23]

Na trhu jsou k dispozici kromě směsí PC/PBT také směsi PC/PET. Zatímco směsi PC/PBT vykazují lepší rázovou houževnatost, chemickou odolnost a lepší tokové vlastnosti, směsi PC/PET lepší rozměrovou stabilitu a tepelný výkon. Směsi PC/PBT se využívají tedy v oblasti automobilových nárazníků, kapoty zahradních traktorů či kryty ručních nástrojů. PC/PET směsi pro konektory elektrického vedení. [23]

M. Vásquez-Rendón a M. L. Álvarez-Láinez se zabývali mícháním polyether imidu (PEI) s polybutylentereftalátem (PBT), přičemž se jedná o kombinaci vysoce výkonných materiálů s dobrou zpracovatelností. PEI je amorfni polymer s vysokou teplotou skelného přechodu (cca 216 °C) a výjimečnými mechanickými vlastnostmi a tepelnou stabilitou, zatímco PBT je semikrystalický polymer s teplotou skelného přechodu jen okolo 50 °C, ale s vynikající

chemickou odolností a mechanickou pevností. Právě na charakteristické teploty se zaměřila tato studie, která tyto jevy studovala metodou DSC. [24]

Směsi bohaté na PBT (více jak 50 hmot. %) ukazují posun T_g na cca 58 °C. V případě směsí bohatých na PEI (více jak 50 hmot. % PEI) nebyl tepelný přechod v této oblasti zaznamenán. Objevil se však přechod nad teplotou 130 °C, což naznačuje, že T_g PBT se posune k vyšším teplotám jako známka částečné mísitelnosti mezi oběma fázemi. Exotermický signál pozorovaný v oblasti T_m PBT ve směsích nad 40 hmot. % PEI odpovídá T_{cc} PBT (teplotní koeficient kapacity je charakteristický pro polymery, které prošly kalením během chlazení a objevuje se mezi T_g a T_m). Když se kalená amorfní struktura stane dostatečně pohyblivá, dojde pak během zahřívání ke krystalizaci, což vede k exotermní reakci. T_{cc} již není pozorovatelný ve směsi nad 80 hmot. % PEI, což je známkou silnější molekulární interakce, a tedy vyšší mísitelnosti (Obr. 11 a)). Na Obr. 11 b) je patrné, že vrchol krystalizační křivky T_c PBT klesá se zvyšující se koncentrací PEI, což je dáno segregací PEI do amorfní domény PBT fáze, která obohacuje celkovou amorfní doménu směsi. [24]



Obr. 11 – Charakteristické teploty směsi PEI/PBT na křivce DSC [24]

Kulshreshtha a kol. se zabývali studií směsi PBT s epoxidovou pryskyřicí. Polybutylentereftalát má vysokou komerční hodnotu díky své chemické odolnosti, vysoké teplotě tání a dobré tvarové stabilitě. Přesto je nutné další zlepšování jeho zpracovatelnosti, aby se dosáhlo adaptability na specifické požadavky, což lze vylepšit použitím rozpouštědel. Proto byl PBT zpracován společně s použitím epoxidové pryskyřice jako reaktivního rozpouštědla za vzniku homogenního roztoku. Při následné polymeraci ve formě dochází ke zvyšování molekulové hmotnosti, čímž dojde k fázové separaci, takže rozpuštěný polymer se stává kontinuální maticí a reaktivní rozpouštědlo se stane dispergovanou fází v termoplastické matici. Hlavní výhodou této metody je snížení viskozity a teploty zpracování. [25]

E. M. S. Sanchez se zabývala studií směsi PC a PBT z hlediska degradace a recyklace. PBT/PC je univerzální směs termoplastických slitin polykarbonátu a polybutylentereftalátu s dobrou chemickou odolností, velkou odolností proti nárazu i při nízkých teplotách, tepelnou odolností a vynikajícími tokovými vlastnostmi. Výsledkem tepelného stárnutí je fázová separace následovaná sekundární krystalizací. Transesterifikační reakce (reakce v přítomnosti dvou polyesterů) nejsou významné během stárnutí při 300 °C, ale dochází ke snižování molekulové hmotnosti. Aby bylo možno zjistit recyklační potenciál této směsi, bylo v rámci studie provedeno přirozené i zrychlené stárnutí pro odhad životnosti polymerních materiálů. [26]

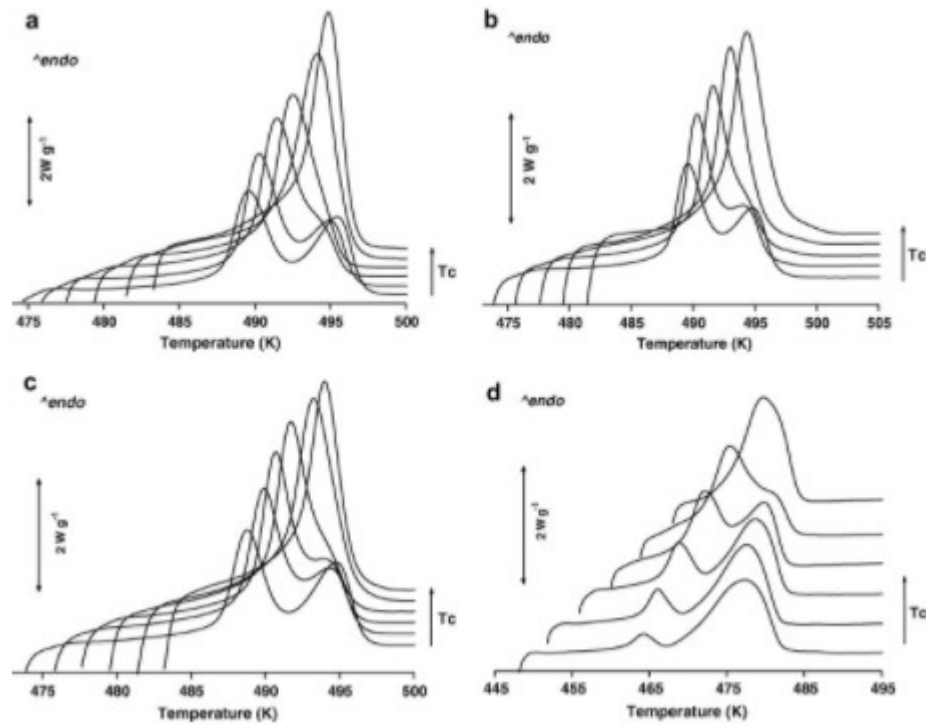
Při studii byly pozorovány mechanické vlastnosti směsi PC/PBT, přičemž nejcitlivější chování na stárnutí se projevilo u prodloužení při přetržení. Tato vlastnost s prodloužením doby stárnutí poklesla, kdy po 240 dnech materiál ztratil asi 94 % této vlastnosti. To ukazuje, že produkty degradace na povrchu negativně ovlivňují mechanické vlastnosti. Při následném opětovném zpracování (regranulaci) se vytvoří nová povrchová vrstva a mechanické vlastnosti se opět zvýší. [26]

Righetti a kol. se zabývali studiem směsi polyester-polyester. Polyesterové páry mohou při vysokých teplotách v pevném stavu a v tavenině procházet chemickými reakcemi, např. alkoholýzou či přímou výměnou esterů, což může ovlivnit mísitelnost složek a v určitých případech i vyvolat dramatické zhoršení vlastností výsledného materiálu. Byly tedy zkoumány binární směsi PBT s poly (ϵ -kaprolaktonem) (PCL) získané bez výskytu chemických reakcí mezi funkčními skupinami složek. Mísitelnost mezi PBT a PCL závisí na molekulové hmotnosti PCL. Pokud bylo použito PCL s vysokou molekulovou hmotností, docházelo z tvorbě dvou amorfních fází, zatímco u směsi s PCL s nízkou molekulovou hmotností byla mísitelnost připisována příznivým interakcím mezi –OH koncovými skupinami PCL a esterovými skupinami PBT. [27]

V rámci studie bylo zjištěno, že směs v poměru 80/20 (PBT/PCL) obsahující PCL s molekulární hmotností 1250 je mísitelná v tavenině, zatímco molekulová hmotnost PCL nad 10 000 způsobuje vznik dvou konjugovaných amorfních fází, kdy je poly (ϵ -kaprolakton) ve formě kapek rozptýlen ve fázi s PBT. [27]

V rámci metody DSC bylo studováno chování směsi při chlazení a krystalizaci čistého PBT a směsi PBT s různými molekulovými hmotnostmi PCL při různých teplotách. Výsledné křivky ukázaly, že chování čistého PBT (Obr. 12 (a)), směsi PBT/PCL50 000 (Obr. 12 (b)), PBT/PCL10 000 (Obr. 12 (c)) jsou při různých teplotách obdobné. Jiné chování vykazovaly

křivky PBT/PCL1250 (Obr. 12 (d)), což způsobuje neúplná krystalizace PBT v důsledku lokálních změn ve složení směsi při růstu krystalů způsobených segregací, tedy oddělením oligomerních molekul PCL. [27]



Obr. 12 – DSC křivky pro čisté PBT a směsi PBT:PCL při izotermické krystalizaci [27]

5 SMĚSI S KYSELINOU POLYMLÉČNOU (PLA)

Směsi PLA se využívají kvůli dobré mísitelnosti PLA s jinými polyestery. Typicky se většina směsí využívá pro fóliové materiály, ve kterých je obsah PLA o něco nižší než obsah druhého polyesteru. Pro zpracování filmu jsou obzvláště vhodné směsi PLA a některé další druhy polyesteru či škrobu. [17]

Mechanické vlastnosti směsí PLA se obvykle pohybují mezi použitými složkami, tedy čistým PLA a použitým kopolyesterem. U nevyztužených směsí PLA je však tepelná odolnost směsi dána tepelnou odolností samotné kyseliny polymléčné. [17]

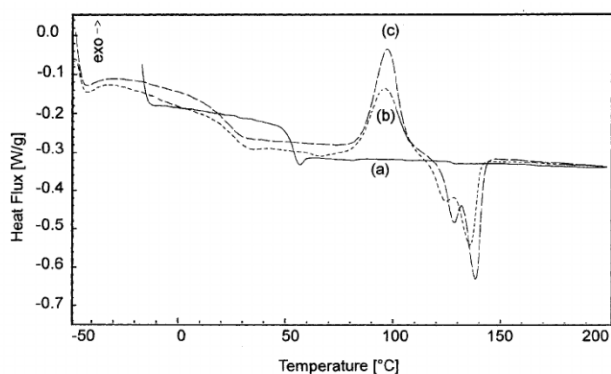
Patrício a Bártolo se zabývali tepelnou stabilitou směsí polykaprolaktonu (PCL) a kyseliny polymléčné (PLA) a to v poměrech PCL/PLA (70/30 hmot. % a 50/50 hmot. %). Tyto směsi byly následně podrobeny testům, aby se zjistila jejich mísitelnost a tepelná stabilita, což je důležité v tkáňovém inženýrství. Směsi PCL/PLA vykazují skvělou rázovou houževnatost, což je vhodné pro tvorbu dočasných implantátů, ale většina mechanických vlastností je špatná kvůli makrofázové separaci dvou nemísitelných složek. [28]

Tepelné vlastnosti byly stanoveny pomocí tepelného analyzátoru STA, v němž lze zjistit teplotu tání, teplotu skelného přechodu či teplotu degradace. Výsledky této metody ukázaly, že teplota degradace směsí se pohybuje mezi 300 až 400 °C, tím pádem je výroba scaffoldů ve tkáňovém inženýrství při 180 °C zcela bezpečná. Ukázalo se, že kvůli nemísitelnosti se teplota degradace projevuje dvěma maximy, přičemž PCL degradovalo při 380 °C, PLA už při 320 °C. Při testech modulu pružnosti bylo také zjištěno, že zvýšení procentuálního množství PLA neovlivňuje výsledný modul pružnosti směsi. [28]

V dřívějších studiích, kam patří i práce Jacobsena a Fritze, byly prováděny experimenty v rámci zlevnění kyseliny polymléčné, a to plněním nativním škrobem bez negativního ovlivnění mechanických vlastností. Jelikož je PLA křehký a rozptýlené částice škrobu by křehkost navýšily, bylo potřeba zavedení nízkomolekulárního polyethylenglykolu (PEG), což zapříčinilo vyšší krystalizaci a snížení teploty skelného přechodu. Až následně takto upravené PLA bylo možno plnit nativním škrobem. [29]

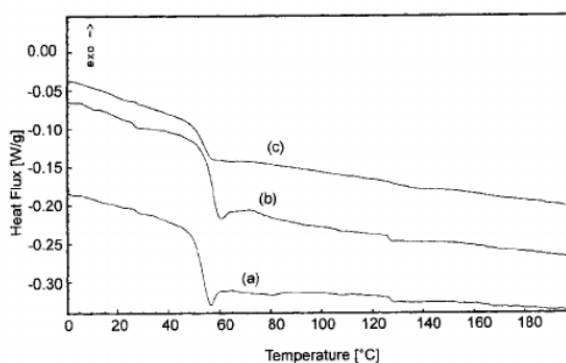
Metodou diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) se zjišťoval vliv PEG na teplotu skelného přechodu. U čistého PLA (Obr. 13 (a)) se pohybovala teplota kolem 54 °C, s přidávkem 20 hmot. % PEG (Obr. 13 (b)) klesla teplota na 26 °C a objevil se výrazný krystalizační vrchol. Při použití PEG s vyšší molekulovou hmotností (Obr. 13 (c)) je chování

podobné jako u PEG s nižší molekulovou hmotností, teplota skelného přechodu není výrazněji ovlivněna, jen je křivka krystalizace vyšší. [29]



Obr. 13 – Křivky z DSC pro čisté PLA (a), pro PLA plněné 20 hmot. % PEG (b), pro PLA/PEG (vysoká molekulová hmotnost) (c) [29]

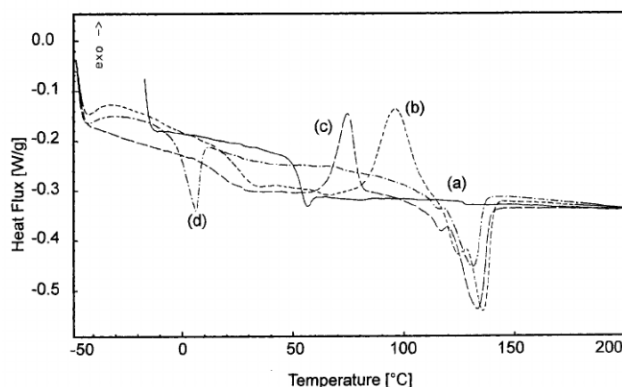
Následně bylo nutné provést měření DSC také pro směsi plněné nativním škrobem. Na Obr. 14 (a) je znázorněna křivka opět pro čisté PLA, směs obsahující 80 hmot. % PLA a 20 hmot. % nativního škrobu je viditelná Obr. 14 (b) a směs 50 hmot. % PLA a 50 hmot. % škrobu je znázorněna Obr. 14 (c). K výraznému ovlivnění teploty skelného přechodu nedošlo. [29]



Obr. 14 – Křivky DSC pro čisté PLA (a), PLA (80 %) a škrob (20 %) (b), PLA (50 %) a škrob (50 %) (c) [29]

V neposlední řadě bylo nutné provést zkoušku DSC pro směs PLA, PEG a nativního škrobu. Křivka na Obr. 15 (a) opět poukazuje na srovnávací čisté PLA s teplotou skelného přechodu okolo 54 °C. Dále je na Obr. 15 (b) uvedena křivka směsi složené z 80 hmot. % PLA a 20 hmot. % PEG, která ukazuje zlepšení krystalizace a posun teploty skelného přechodu do nižší oblasti. Další křivkou (Obr. 15 (c)) je směs složená z 60 hmot. % PLA, 20 hmot. % PEG a 20 % nativního škrobu, která ukazuje další pokles teploty skelného přechodu a další zvýšení krystalizace. Stejná situace nastává i v posledním případě (Obr. 15 (d)), kde je vyobrazena křivka směsi složené ze 40 hmot. % PLA, 20 hmot. % PEG a 40 hmot. %

nativního škrobu. Teplota skelného přechodu u této křivky je v hodnotách pod 0 °C. Při 8 °C se i projevuje teplota tání PEG s nízkou molekulovou hmotností. [29]



Obr. 15 – DSC vyhodnocené křivky pro čisté PLA (a), směs PLA (80 %) a PEG (20 %) (b), směs PLA (60 %), PEG (20 %), škrob (20 %) (c), směs PLA (40 %), PEG (20 %), škrob (20 %) (d) [29]

Nofar a kol. se zabývali studii různých směsí kyseliny polymléčné, zpracováním, vlastnostmi a možnými aplikacemi. Ve většině případů se jejich studie zabývala binárními směsmi s biologickými i syntetickými materiály, ale také s elastomery. [30]

V případě binárních směsí s biologickými materiály se v rámci studie vyrobily směsi PLA se škrobem, ligninem či PHB (polyhydroxybutyrát), dále směsi PLA s PCL, PBAT či EVOH. [30]

Vývoj PLA/škrob směsi je významný především pro potravinářský a biomedicínský průmysl. Ukázalo se, že přírodní škrob ve směsi zvyšuje rychlost krystalizace a snižuje teplotu tání PLA. Směs PLA s TPS (tzv. želatinový škrob) ukázala, že tato kombinace materiálů má lepší houževnatost a prodloužení při přetržení oproti PLA s přírodním škrobem. Přidavek ligninu k PLA významně zvyšuje tepelnou stabilitu PLA, ale potlačuje krystalizaci a dochází k celkovému poklesu mechanických vlastností. Směsi PLA/PHB byly posuzovány zejména z hlediska mísitelnosti, což je ovlivněno molekulovou hmotností použitých materiálů. Bylo také zjištěno, že krystalizace PLA se zvýšila v přítomnosti PHB a došlo ke zlepšení biologické rozložitelnosti se zvyšujícím se obsahem PHB. [30]

Směs PLA s PCL je zaměřena na medicínské aplikace a je výhodná zejména z hlediska pomalé rychlosti degradace PCL oproti PLA a poměrem těchto dvou složek lze také řídit životnost konkrétního produktu. Obsah PCL také zvyšuje rychlost krystalizace a krystalinitu PLA. Směsi PLA s PBAT (polybutylenadipát-ko-tereftalát) byly vyrobeny pro snížení křehkosti PLA a jeho nízké houževnatosti, ale došlo i ke snížení pevnost či zvýšení rychlosti

krystalizace. Materiál EVOH (ethylvinylalkohol) má dobré bariérové vlastnosti a používá se jako obalový materiál. Jeho přítomnost ve směsi s PLA tedy zvyšuje bariérové vlastnosti PLA proti vodní páře a kyslíku. [30]

Mezi další materiály, které se vyrábí ve směsi s PLA, jsou syntetické polymery, kam patří polyolefiny, polyestery či polyamidy. Směsi PLA s PE jsou nemísitelné a mají velmi špatné mechanické vlastnosti, proto je důležité při jejich výrobě použít kompatibilizátory pro snížení mezifázového napětí. Ukázalo se, že přítomnost PE domén zvyšuje rychlost krystalizace a stupeň krystalinity PLA. U směsi PLA s PBT bylo zjištěno, že jsou nemísitelné, ale mají vysokou kompatibilitu kvůli interakcím mezi jejich funkčními skupinami, což má za následek dobrou disperzi a adhezi fází. Bylo zkoumáno krystalizační chování směsi za přítomnosti prodlužovače řetězce parafenylen diisokyanátu (PPDI) a výsledkem je, že PBT urychlilo krystalizaci PLA, ale PLA mělo opačný účinek na PBT. Směsi PLA a PA byly míchány za účelem zlepšení pevnosti v tahu, rázu a prodloužení při přetržení s ohledem k čistému PLA. [30]

Další skupinou binárních směsí je PLA s elastomerem. Míchání kyseliny polymléčné se provádělo za přítomnosti přírodního kaučuku (NR), styren-butadien-styren kaučuku (SBS) či termoplastického polyurethanu (TPU). Studie směsí PLA s přírodním kaučukem ukázaly, že se zvyšujícím se obsahem NR narostla rázová pevnost a prodloužení při přetržení. Dále bylo studováno začlenění SBS kopolymeru a epoxidovaného SBS (ESBS) jako směšovací složky s materiálem PLA. Ukázalo se, že v případě PLA/SBS dochází ke zvýšení mechanických vlastností obdobně jako u NR, avšak začlenění ESBS rázovou pevnost a prodloužení při přetržení ještě výrazně navyšuje. V případě směsi PLA s TPU se zjistilo, že jsou částečně mísitelné, tahová a rázová houževnatost se výrazně navýšila s rostoucím obsahem TPU, ale naopak dochází s rostoucím obsahem TPU ke snížení pevnosti v tahu. [30]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

6 MATERIÁL

Pro tuto diplomovou práci byl využit materiál kyselina polymléčná a polybutylentereftalát. Materiál PLA byl dodán společností NatureWorks s označením PLA Polymer 4042D. PBT materiál byl dodán od společnosti DSM s označením ARNITE T08-200.

V průběhu této práce bylo vytvořeno celkem 21 vzorků. Pro kontrolní měření byly zhotoveny vzorky čistých materiálů PLA i PBT, následně 5 směsí těchto materiálů v různém hmotnostním poměru. Jelikož je částečnou náplní práce sledovat i degradační chování směsí, byly vzorky zhotoveny při různých časech lisování. Pro přehled je uvedena následující tabulka (Tab. 3)

Tab. 3 - Vzorky

Vzorek	PLA	PBT	Doba lisování [min]
1	100	0	2
			15
			30
2	90	10	2
			15
			30
3	70	30	2
			15
			30
4	50	50	2
			15
			30
5	30	70	2
			15
			30
6	10	90	2
			15
			30
7	0	100	2
			15
			30

7 METODY

Samotná výroba vzorků se skládala ze dvou hlavních kroků. Prvním krokem bylo samotné míchání směsí v zařízení Brabender Plasti-Corder, druhým krokem pak lisování. Následně se vzorky podrobily testování.

7.1 Výroba vzorků

7.1.1 Příprava směsí

Hnětiče typu Brabender se využívají v laboratorním měřítku pro simulace různých procesů (míchání, hnětení, mastikace, atd.), které jsou důležité v oblasti výroby a zpracování polymerů. [31] Skládá se ze tří částí s třemi tepelnými zónami [32] a protiběžnými lopatkami, které zajišťují vynikající míchání polymerů a dalších přísad. [31]

Při přípravě vzorků k této diplomové práci byl využit Brabender s protiběžnými lopatkami ve spojení se stanicí Plasti-Corder. Dávkování materiálu probíhalo 4 – 5 minut při otáčkách 20 ot/min, samotné míchání v uzavřeném stroji probíhalo 5 minut při 50 ot/min. Teplota při dávkování i míchání byla ve všech třech topných zónách nastavena na 240 °C.

7.1.2 Lisování

Lisování je metoda mechanického zpracování různých produktů působením tlaku a teploty. [33]

V rámci diplomové práce byly využity dva typy lisů. Pro samotnou výrobu destiček byl použit horký ruční lis a pro dolisování studený hydraulický lis. Lisování vzorků probíhalo při teplotě 240 °C, přičemž tato teplota byla zvolena v závislosti na teplotě tání PBT, která se pohybuje kolem 223 °C. Velikost formy pro lisování byla 125×125×1 mm, jako separační materiál byl použit pečící papír, který je odolný až do 250 °C.

Před lisováním byly vzorky, které se připravily na hnětiči Brabender, sušeny ve vakuové sušárně značky Vacucell při teplotě 45 °C po dobu 2 hodin.

Tab. 4 – Podmínky pro lisování

	Čas jednotlivých úseků [min]
Přehřev	5
Lisování	2, 15, 30
Chlazení	10

7.2 Testovací metody

Vyrobené vzorky byly následně podrobeny několika zkouškám pro zjištění vlastností či změně charakteristických teplot s ohledem na změny hmotnostních poměrů materiálů PBT a PLA, a také s ohledem na degradační chování v rámci různých lisovacích časů.

7.2.1 Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)

Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) je metoda studující tepelné vlastnosti materiálů. Používá se zejména pro určení charakteristických teplot, kam patří teplota tání (T_m), teplota skelného přechodu (T_g) či krystalizace (T_c). Metoda spočívá v měření při konstantní rychlosti ohřevu či chlazení dvou nádob, jedna nádoba je prázdná, tzv. referenční a druhá obsahuje měřený vzorek, měří se tedy rozdíl tepelného toku do jednotlivých nádob. [34]

K měření vzorků v rámci této práce byl použit přístroj DSC 1 STAR^e Systém od výrobce Mettler Toledo. Jednotlivé vzorky o hmotnosti 5 – 6 mg byly připraveny do měřicích nádob, tzv. pánviček. Proces měření začal ustálením teploty, což znamenalo setrvání po dobu 2 minut na 25 °C. Následně se pec začala zahřívát rychlostí 10 K/min až na konečnou teplotu 260 °C, kde opět došlo k ustálení teploty po dobu 2 minut. V průběhu celého procesu docházelo také k promývání dusíkem, a to 20 ml/min. Poté byl systém ochlazen rychlostí 10 K/min na počáteční teplotu 25 °C a opět ustálen. Celý proces měření byl založen na dvou ohřevech a dvou chlazeních.

Z výsledků měření DSC byly vyhodnoceny křivky s charakteristickými teplotami – teplota skelného přechodu (T_g), teplota tání (T_m) a teplota krystalizace (T_c). Z těchto křivek pak byly získány také údaje o krystalinitě (X) daného vzorku.

7.2.2 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)

Spektrometrie je jednou z neznámějších a nejdůležitějších metod, která se zabývá měřením optických vlastností materiálů při různých vlnových délkách. Měřenými materiály mohou být pevné látky, plyny i kapaliny. Její široké využití se zakládá především na identifikaci a analýze organických i anorganických sloučenin, dokáže poskytnout informace i o struktuře molekuly. [35]

K měření vzorků této práce byla využita metoda infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR). Měření probíhalo na přístroji AVATAR 320 společnosti Nicolet, a to metodou ATR s krystalem ZnSe. Rozlišení 2 a počet skenů při měření vzorku 32.

7.2.3 Dynamická mechanická analýza (DMA)

Dynamická mechanická analýza (DMA) je metoda používaná k měření mechanických a viskoelastických vlastností materiálů, např. polymerů, keramiky či kovů. V DMA je vzorek vystaven opakovanému namáhání v některém z několika různých deformačních režimů (ohyb, napětí, smyk a komprese). [36]

Získaná data lze vyhodnotit do několika grafů. Jedním z nich je reálná složka dynamického modulu, což značí míru tuhosti. Představuje tedy ideálně elastický odpor materiálu proti pružnému dynamickému napětí za daných frekvenčních a teplotních podmínek. Dalším důležitým parametrem je ztrátový úhel $\tan \delta$, který vyjadřuje vnitřní tření segmentů makromolekul. [37]

K měření vzorků této práce byl použit přístroj DMA 1 STAR[®] Systém od výrobce Mettler Toledo. Vzorky o velikosti 35×5×1 mm byly nařezány na strunové řezačce. Měření probíhalo od 25 °C do 130 °C, frekvence 1 Hz, síla 1 N a rychlostí ohřevu 2 K/min.

7.2.4 Tvrdost

Jednou ze dvou nejčastěji používaných metod pro měření tvrdosti polymerů je metoda dle Shore. Principem metody je vtlačení zkušebního tělíska s přesně definovanou geometrií do měřeného vzorku. Pro měření tvrdosti dle Shore je více metod a záleží, jaký materiál je podroben měření tvrdosti. [38]

V rámci této práce byl použit digitální přístroj od značky Bareiss, který snímal tvrdost vzorku po 15 vteřinách. Měření bylo provedeno metodou Shore D, která je určena pro tvrdou gumu a plasty, vnikací tělísko 35° kužel, zkušební zatížení 44,45 N.

7.2.5 Termogravimetrická analýza (TGA)

Termogravimetrická analýza (TGA) se využívá ke stanovení chemických i fyzikálních vlastností materiálu v závislosti na teplotě v přesně regulované atmosféře či dusíku. TGA měří hmotnost vzorku během zahřívání či ochlazování v atmosféře či dusíku s předem stanovenými vlastnostmi. Hlavním úkolem je charakterizace materiálu ohledně jeho složení. [39]

U této diplomové práce byl použit přístroj STA 449 F1 Jupiter od společnosti NETZCH. Měření bylo prováděno od 25 °C do 550 °C s rychlostí ohřevu 10 K/min v dusíkové atmosféře.

7.2.6 Kontaktní úhel smáčení

Měření kontaktního úhlu je metoda pro charakterizaci povrchu pevného materiálu. Smáčivost je tedy vlastnost kapaliny přilnout k povrchu měřených látek. Je charakterizována kontaktním úhlem, který svírá tečna k povrchu kapaliny v místě dotyku s povrchem tuhého substrátu. [40]

V rámci této diplomové práce byl použit přístroj tenziometr s kamerou Advex PhotoCat a software See Systém 6. Zařízení umožňuje měření tří kapalin – voda, ethylenglykol a diiodomethan. Jednotlivé měřící kapaliny byly nanášeny mikropipetou o objemu 10 μ l na povrch substrátu.

7.2.7 Kolorimetrie

Index žlutosti (YI) je číslo vypočítané ze spektrofotometrických údajů popisující změnu barvy testovaného vzorku z čiré či bílé na žlutou. Tato metoda se nejčastěji využívá k vyhodnocení barevných změn materiálu způsobených degradací či u simulací stárnutí. [41]

Měření kolorimetrie v této práci bylo provedeno na přístroji UltraScan PRO (USP1554), program RSIN – Reflectance Specular Included, oblast zobrazení 0,780 in, UV filtr umístěn v nominální pozici. Srovnání vzorků se provádělo ku bílému standardu, který je součástí výbavy u přístroje.

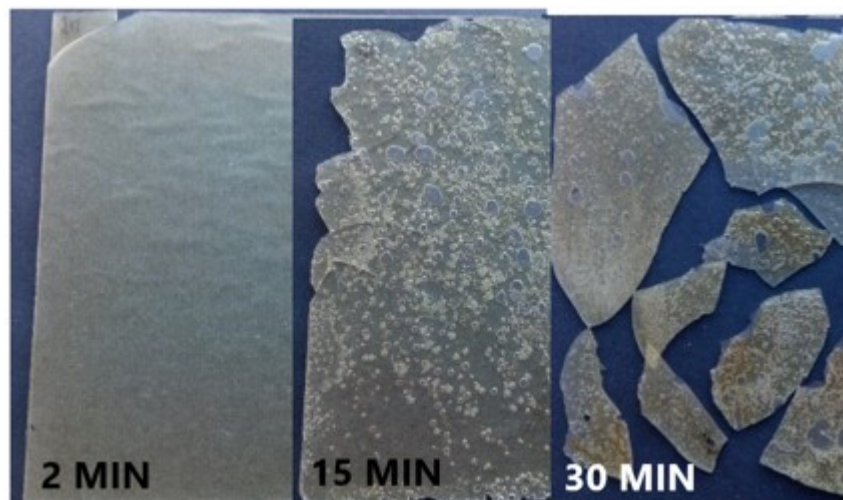
8 VÝSLEDKY A ZHODNOCENÍ

V této kapitole jsou zahrnuty veškeré výsledky a zhodnocení měření v rámci studie směsí kyseliny polymléčné a polybutylentereftalátu, jejich vlastností a degradačního chování.

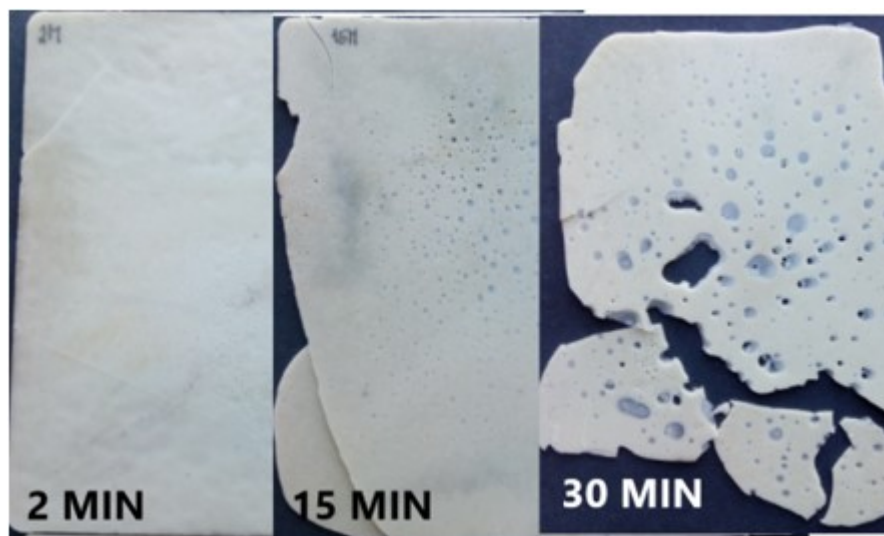
8.1 Výroba vzorků

8.1.1 Lisování

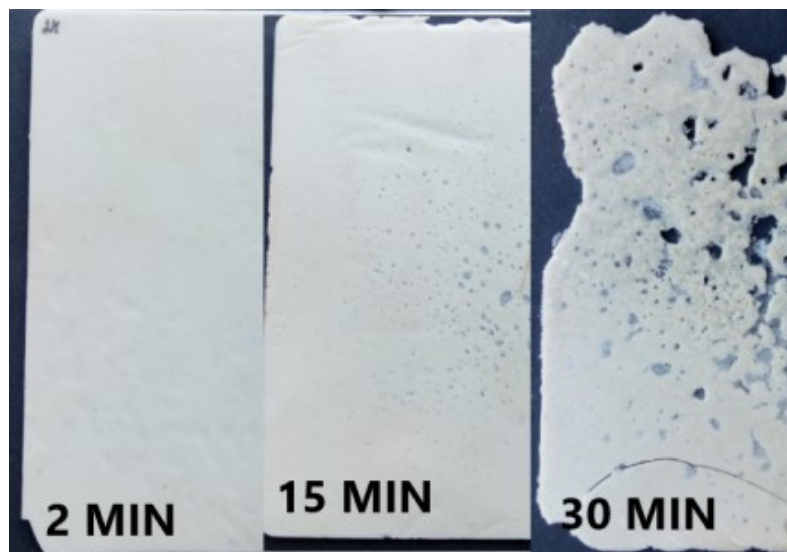
V rámci lisování bylo vyrobeno celkem 21 vzorků. První hodnocení vzorků proběhlo vizuálně, a to s ohledem na poměr materiálu PLA/PBT a na dobu strávenou v lisu. Přehled vzorků na Obr. 16 – 22.



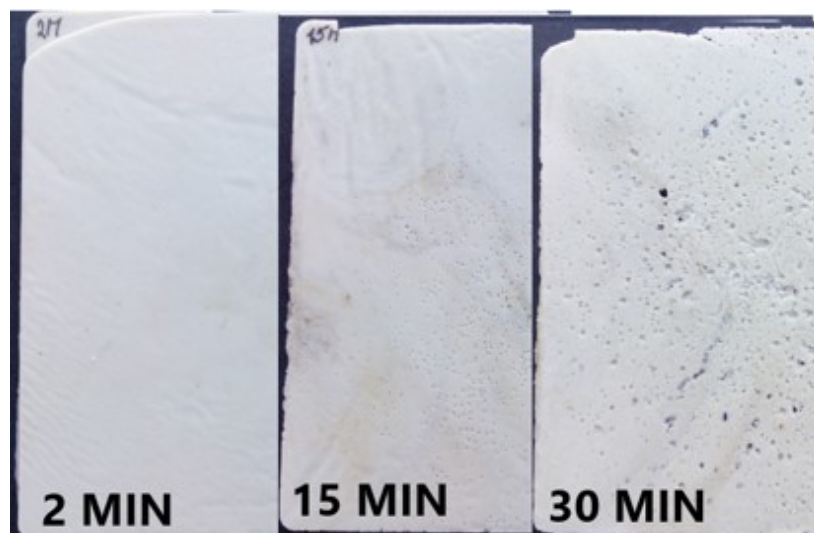
Obr. 16 – Vzorky PLA lisované po dobu 2, 15 a 30 minut



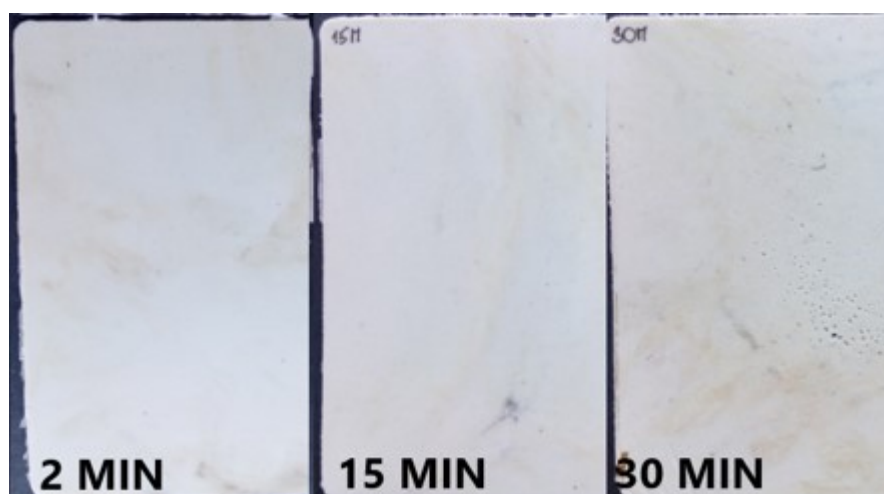
Obr. 17 – Vzorky směsi PLA a PBT s poměrem 90/10 lisované po dobu 2, 15 a 30 minut



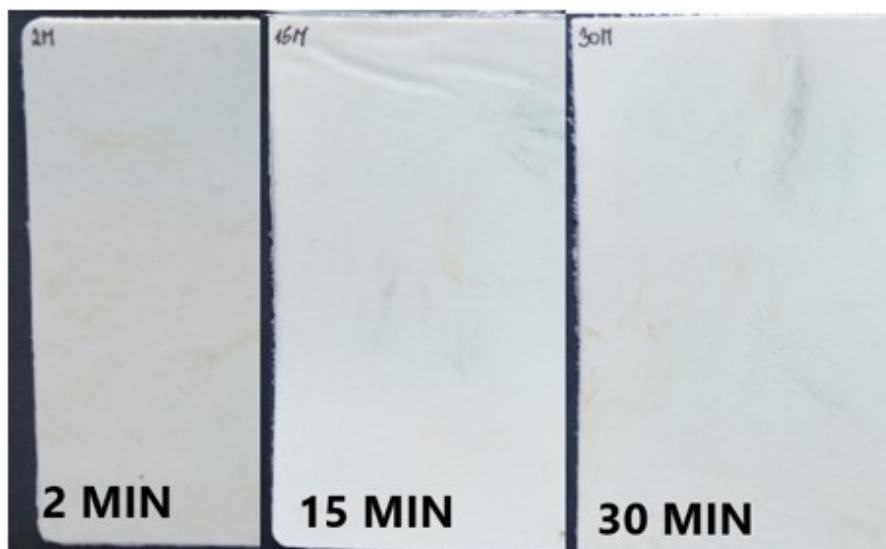
Obr. 18 – Vzorok směsi PLA a PBT s poměrem 70/30 lisované po dobu 2, 15 a 30 minut



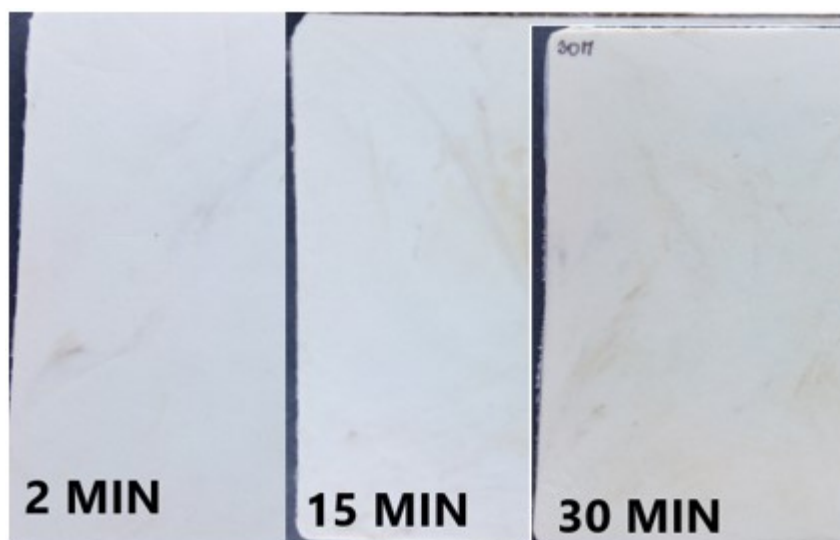
Obr. 19 – Vzorok směsi PLA a PBT s poměrem 50/50 lisované po dobu 2, 15 a 30 minut



Obr. 20 – Vzorok směsi PLA a PBT s poměrem 30/70 lisované po dobu 2, 15 a 30 minut



Obr. 21 – Vzorčky směsi PLA a PBT s poměrem 10/90 lisované po dobu 2, 15 a 30 minut



Obr. 22 – Vzorčky PBT lisované po dobu 2, 15 a 30 minut

Pokud se podíváme na vizuální podobu jednotlivých vzorků, je bílá barva granulí PBT velmi dominantní, proto je patrné jen slabé hnědé zbarvení vzorků s přebytkem granulí kyseliny polymléčné (Obr. 17 a 18). Směsi s přebytkem PLA vykazovaly také vyšší křehkost při vyjímání z formy, což se projevilo značným popraskáním.

Při pohledu z degračního hlediska je zde značný vliv doby strávené v lisu viditelný zejména u směsi s přebytkem PLA. Ačkoliv byly vzorky sušeny, jsou oba materiály, tedy PLA i PBT, náchylné na vzdušnou vlhkost. Ale jak je patrné ze snímků, s přebytkem polybutylentereftalátu se procento děr způsobených degradací značně snižuje. (Obr. 20 a 21).

8.2 Testovací metody

8.2.1 Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)

V rámci této podkapitoly jsou vyhodnocena data pro první cyklus chlazení a druhý cyklus ohřevu. V následujících tabulkách jsou uvedeny charakteristické teploty s krystalinitou pro čisté materiály PBT a PLA i jednotlivé směsi.

Tab. 5 – DSC (2. ohřev) pro složku PBT – teplota tání a krystalinita

Poměr složek (PLA/PBT)	Doba lisování [min]	Ohřev		
		T_{mPBT} [°C]		Krystalinita X_{mPBT} [%]
100/0	2	-	-	-
	15	-	-	-
	30	-	-	-
90/10	2	214,42	222,37	3,12
	15	214,12	222,41	2,76
	30	213,94	222,57	3,1
70/30	2	214,38	222,61	9,92
	15	213,89	222,76	9,58
	30	213,3	222,19	7,27
50/50	2	214,74	222,95	14,65
	15	214,59	222,96	14,57
	30	214,21	222,9	15,03
30/70	2	214,18	222,99	20,9
	15	215,33	223,19	20,61
	30	215,74	223,46	23,69
10/90	2	215,67	223,22	28,08
	15	214,73	223,22	26,98
	30	214,64	223,25	28,22
0/100	2	215,97	223,5	29,96
	15	215,69	223,55	31,38
	30	215,7	223,69	34,28

U T_{mPBT} nebyla zaznamenána výrazná odchylka v hodnotách (Tab. 5). U krystalinity PBT lze vypočítat pokles tohoto parametru s rostoucím množstvím PLA ve směsi. U většiny vzorků byl pozorován mírný nárůst v časovém horizontu 2 – 30 minut. Pouze u vzorku PLA/PBT 70/30 došlo k poklesu přibližně o 2 %.

Tab. 6 – DSC (2. ohřev) pro složku PLA – teplota skelného přechodu, teplota tání a krystalinita

Poměr složek (PLA/PBT)	Doba lisování [min]	Ohřev					
		T_{gPLA} [°C]	T_{ccPLA} [°C]	Krystalinita X_{ccPLA} [%]	T_{mPLA} [°C]		Krystalinita X_{mPLA} [%]
100/0	2	56,98	125,65	9,31	148,02		12,64
	15	55,84	127,81	14,38	147,01	152,33	10,49
	30	54,72	120,91	13,39	144,03	150,08	22,86
90/10	2	57,86	123,67	10,43	147,36		13,56
	15	55,93	115,56	11,30	143,87	150,57	20,37
	30	54,91	110,77	25,27	141,39	149,08	23,84
70/30	2	57,92	125,32	4,14	148,38		8,68
	15	56,60	119,53	13,54	145,82	151,71	21,25
	30	54,16	114,59	19,65	141,03	148,22	25,58
50/50	2	57,82	-	-	148,62		4,09
	15	56,99	-	-	148,61		7,04
	30	53,40	114,53	6,19	140,40	147,40	10,73
30/70	2	57,4	112,03	3,89	145,90	151,40	8,36
	15	57,28	108,69	6,44	144,57	151,22	9,13
	30	57,1	103,08	6,01	142,52	150,51	8,76
10/90	2	46,80	-	-	142,96	149,94	2,00
	15	48,24	-	-	143,32	150,63	2,99
	30	50,14	-	-	143,27	150,59	2,46
0/100	2	-	-	-	-	-	-
	15	-	-	-	-	-	-
	30	-	-	-	-	-	-

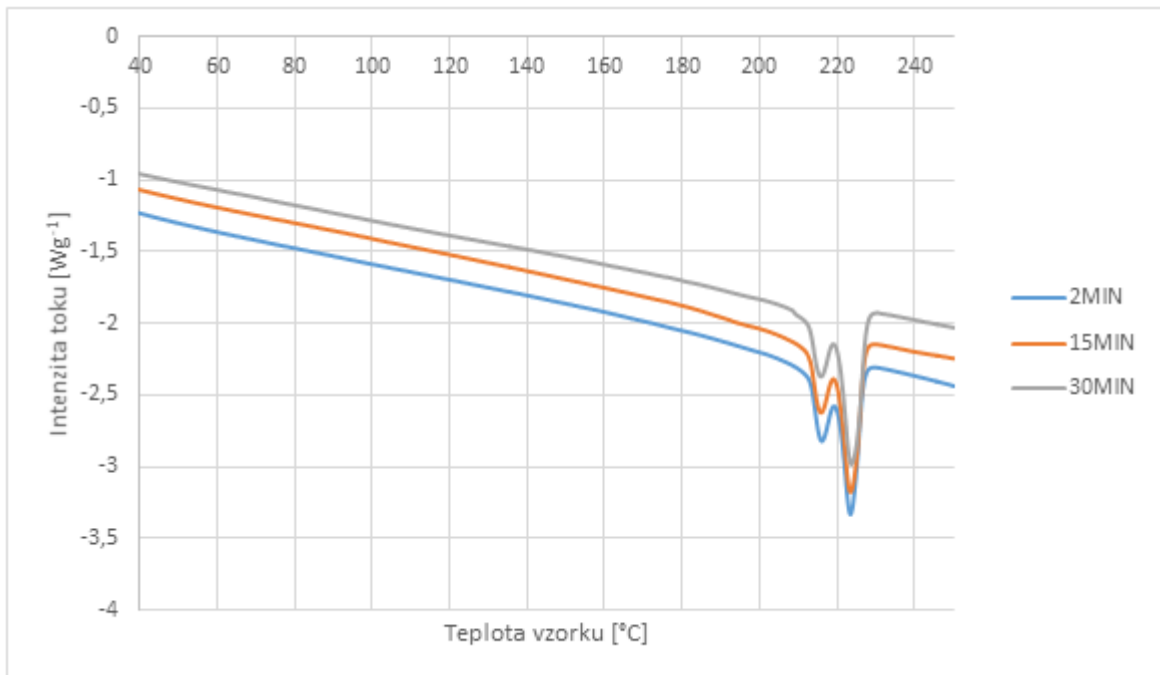
V Tab. 6 jsou hodnoty pro materiál PLA. T_{gPLA} s časem klesá u většiny vzorků. Opačný trend byl zaznamenán u směsi PLA/PBT 10/90. Kromě charakteristické teploty tání T_{mPLA} lze na DSC křivce pozorovat teplotu studené krystalizace PLA, která je uvedena v tabulce jako T_{ccPLA} . S rostoucím podílem PBT ve směsi dochází k poklesu T_{ccPLA} i její krystalinity PLA. S rostoucím podílem PBT u většiny vzorků dochází také k poklesu T_{mPLA} . Krystalinita je u většiny případů nejvyšší u vzorků lisovaných 30 minut. U takto dlouho lisovaného vzorku může vlivem delšího času lisování dojít k vytvoření krystalické struktury, tudíž vyššího krystalického podílu, což má za následek nejvyšší hodnoty krystalinity.

Tab. 7 – DSC (1. chlazení) pro složky PLA i PBT

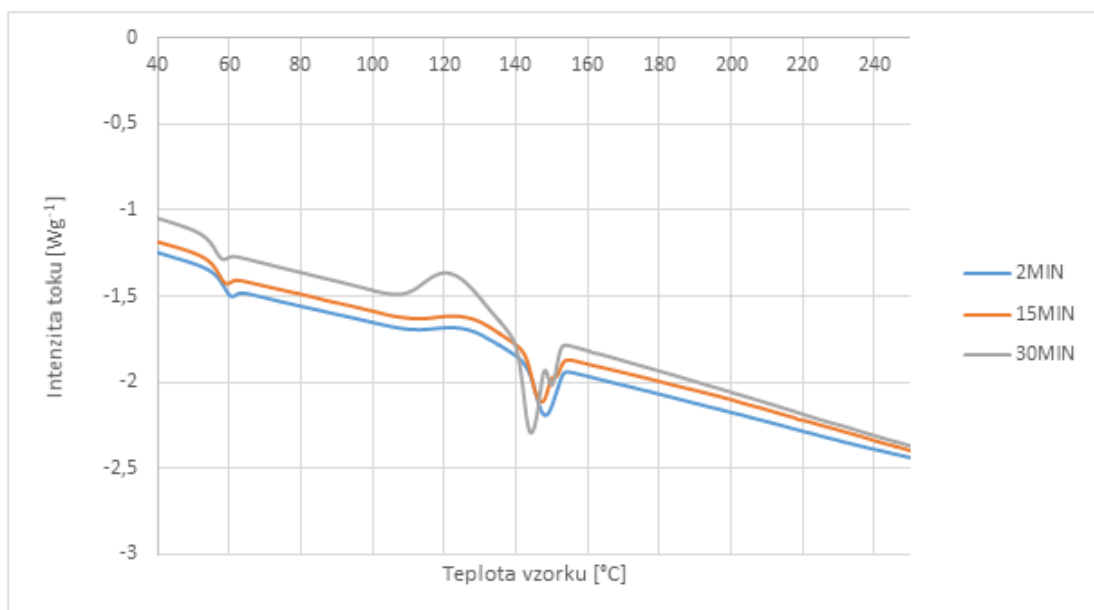
Poměr složek (PLA/PBT)	Doba lisování [min]	Chlazení				
		T _g PLA [°C]	T _c PLA [°C]	Krystalinita X _c PLA [%]	T _c PBT [°C]	Krystalinita X _c PBT [%]
100/0	2	55,44	-	-	-	-
	15	53,58	-	-	-	-
	30	52,98	-	-	-	-
90/10	2	56,40	112,26	1,42	195,14	1,53
	15	54,53	112,06	1,05	195,43	2,08
	30	53,58	112,62	1,87	194,15	1,65
70/30	2	55,42	113,25	1,40	194,74	10,62
	15	55,81	113,23	1,84	193,38	10,84
	30	53,49	112,87	1,52	193,97	7,77
50/50	2	51,83	-	-	194,1	19,02
	15	54,31	-	-	193,93	18,87
	30	51,82	-	-	194,46	18,32
30/70	2	55,61	-	-	192,23	25,59
	15	56,00	-	-	194,67	27,25
	30	53,71	-	-	195,74	26,97
10/90	2	-	-	-	194,42	35,36
	15	-	-	-	193,04	33,2
	30	-	-	-	193,47	34,6
0/100	2	-	-	-	195,49	39,42
	15	-	-	-	194,92	38,85
	30	-	-	-	194,96	40,71

V Tab. 7 jsou uvedena data vyhodnocená z křivek chlazení. Teplota skelného přechodu T_gPLA se příliš nemění v závislosti na složení směsi či době lisování. U vzorků směsí PLA/PBT 90/10 a 70/30 se objevuje malé maximum T_cPLA v oblasti okolo 112 °C s relativně nízkou hodnotou krystalinity. V případě PBT je hodnota teploty krystalizace T_cPBT je u jednotlivých směsí podobná a nemění se příliš ani v závislosti na době lisování. Krystalinita roste s rostoucím podílem PBT ve směsi.

Na následujících stranách jsou vyhodnocena data z DSC v podobě grafů.

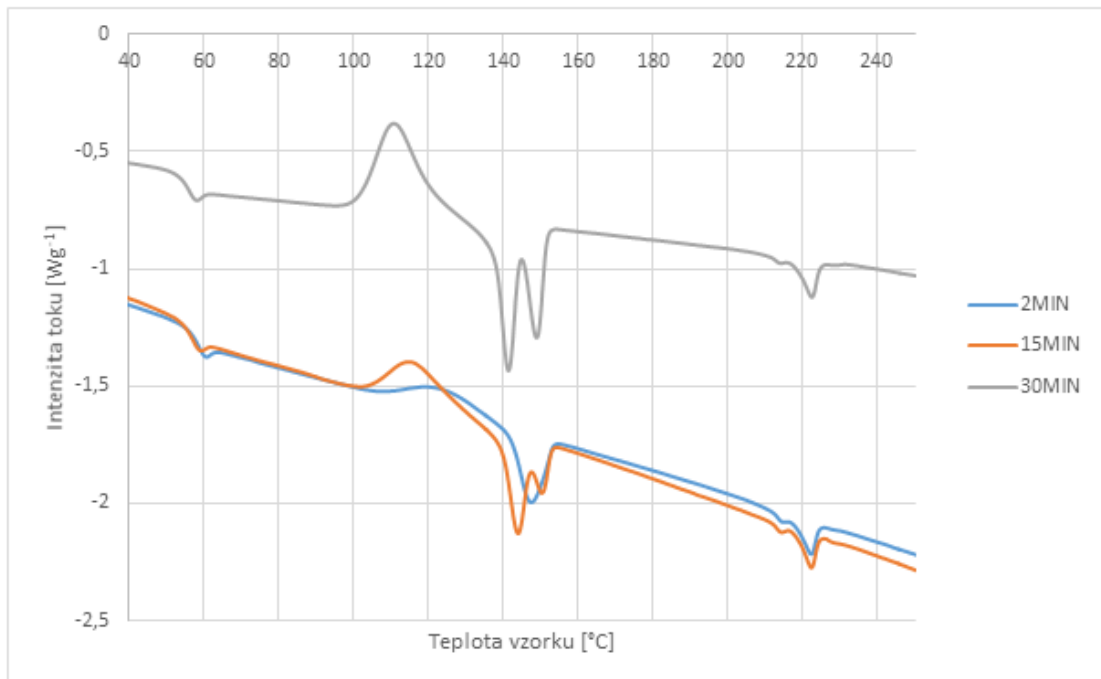


Obr. 23 – DSC (2. ohřev) pro materiál PBT

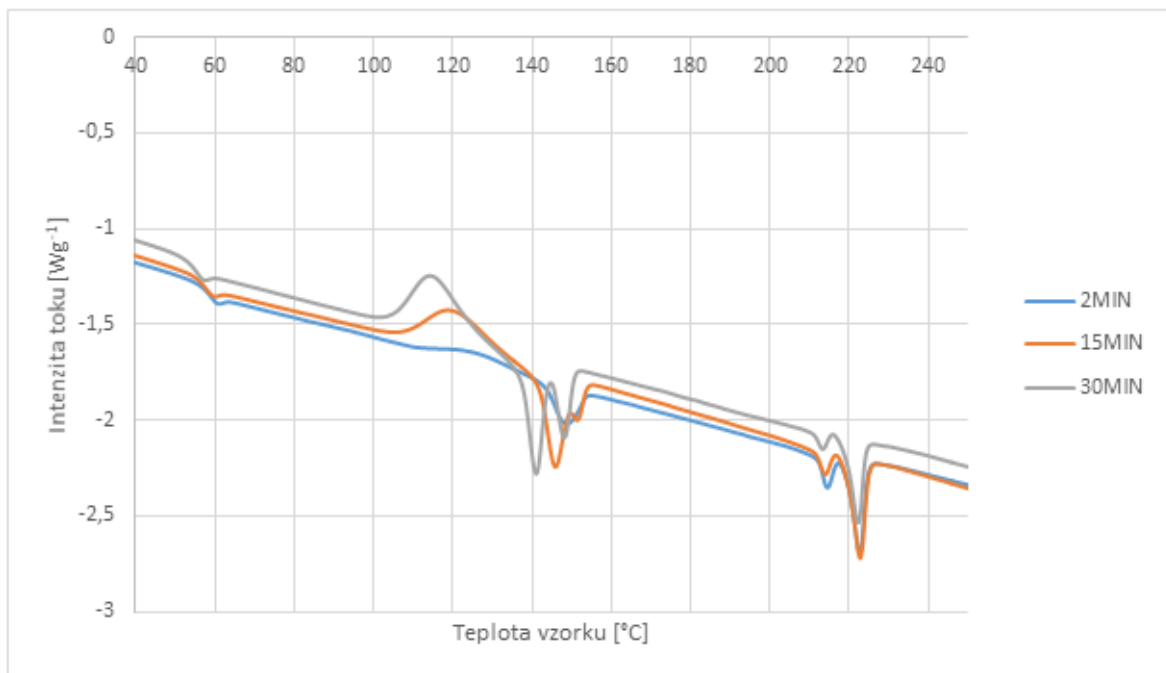


Obr. 24 – DSC (2. ohřev) pro materiál PLA

Na Obr. 23 a Obr. 24 je porovnání křivek čistých materiálů. Křivky PBT si jsou podobné nehledě na dobu strávenou v lisu. U PLA je však patrná změna ve tvaru křivek. U vzorků, které byly lisovány 2 a 15 minut se objevují jevy spojené se studenou krystalizací méně výrazně než u vzorku lisovaného 30 minut. Je také zřetelný posun maxima souvisejícího s táním PLA k nižším teplotám. U vzorku lisovaného 30 minut se objevují dvě maxima v oblasti T_{mPLA} .



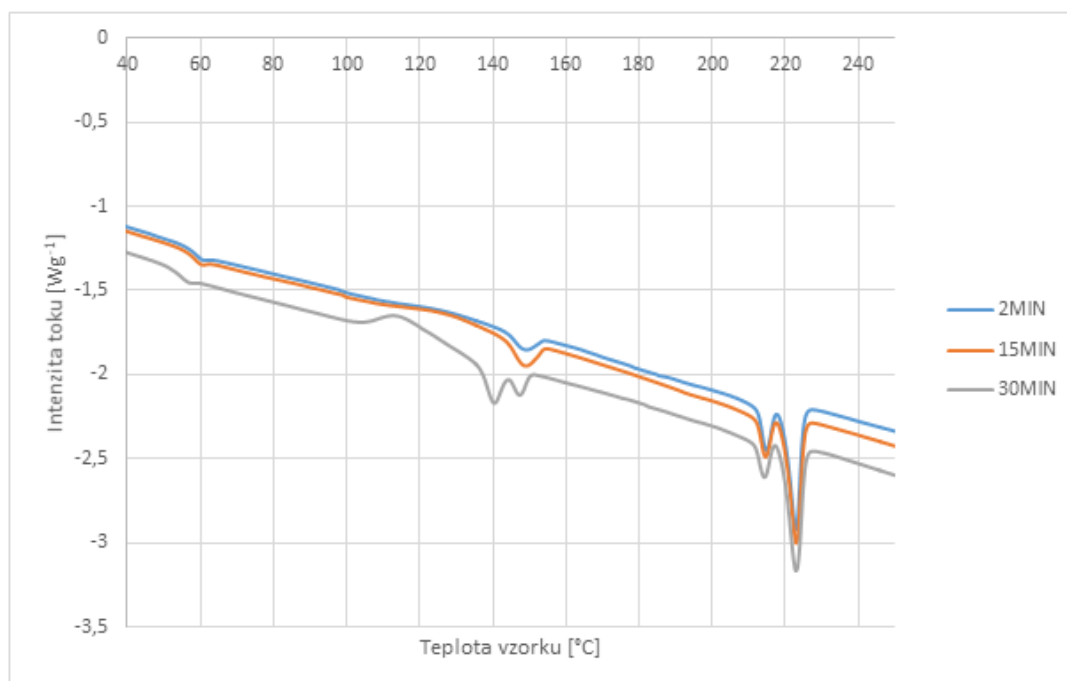
Obr. 25 – DSC (2. ohřev) pro směs PLA/PBT 90/10



Obr. 26 – DSC (2. ohřev) pro směs PLA/PBT 70/30

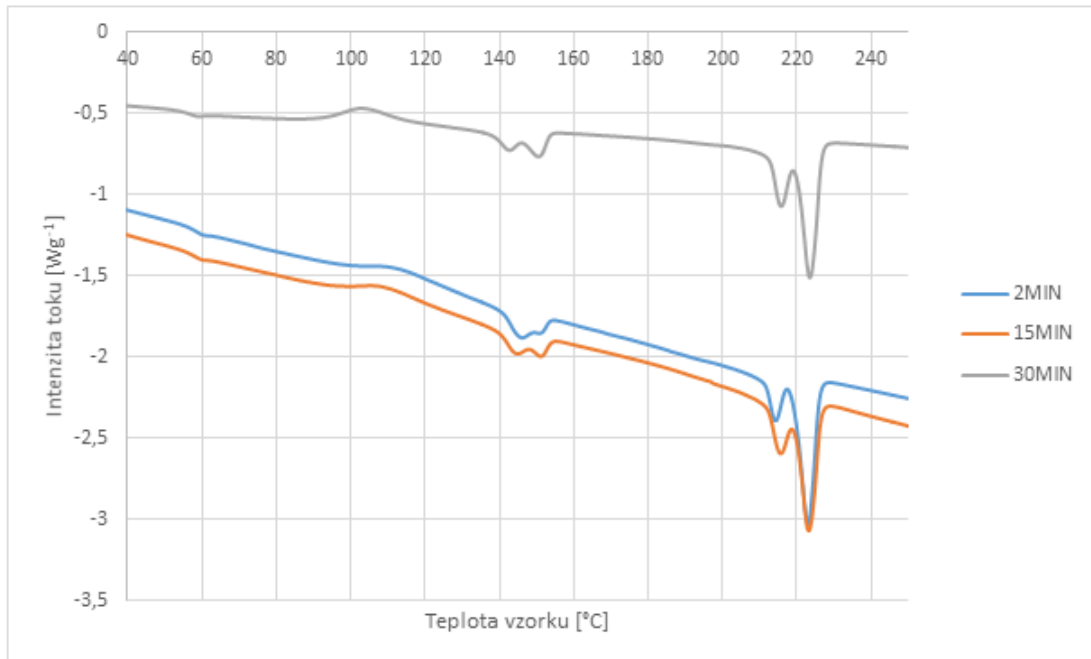
Na Obr. 25 a 26 je porovnání směsí s přebytkem PLA. Na Obr. 25 je vyhodnocení křivek směsi PLA/PBT v poměru 90/10. V grafu se objevuje také teplota skelného přechodu (50 - 60 °C), kdy pro 30 min. vzorek je její hodnota mírně posunuta k nižším teplotám. Dále lze vidět, že intenzita studené krystalizace PLA s časem lisování roste. U vzorku 30 minut je studená krystalizace PLA nejvýraznější. Dále je pozorovatelný posun maxima odpovídající

tomuto tepelnému jevu k nižším hodnotám s rostoucí dobou lisování. I v tomto případě se u vzorků lisovaných 15 a 30 minut objevují dvě maxima v oblasti T_{mPLA} . Poslední jev na křivce souvisí s teplotou tání PBT (cca 225 °C), která setrvává na přibližně stejné pozici pro všechny časy lisování. Na Obr. 26 je vyhodnocení křivek směsi PLA/PBT v poměru 70/30. Studená krystalizace opět vykazuje posun k nižším teplotám a s časem roste podíl krystalické fáze. DSC křivky vykazují dvě maxima v oblasti T_{mPLA} již od času lisování 15 minut. Pozice T_{mPBT} se prakticky nemění.

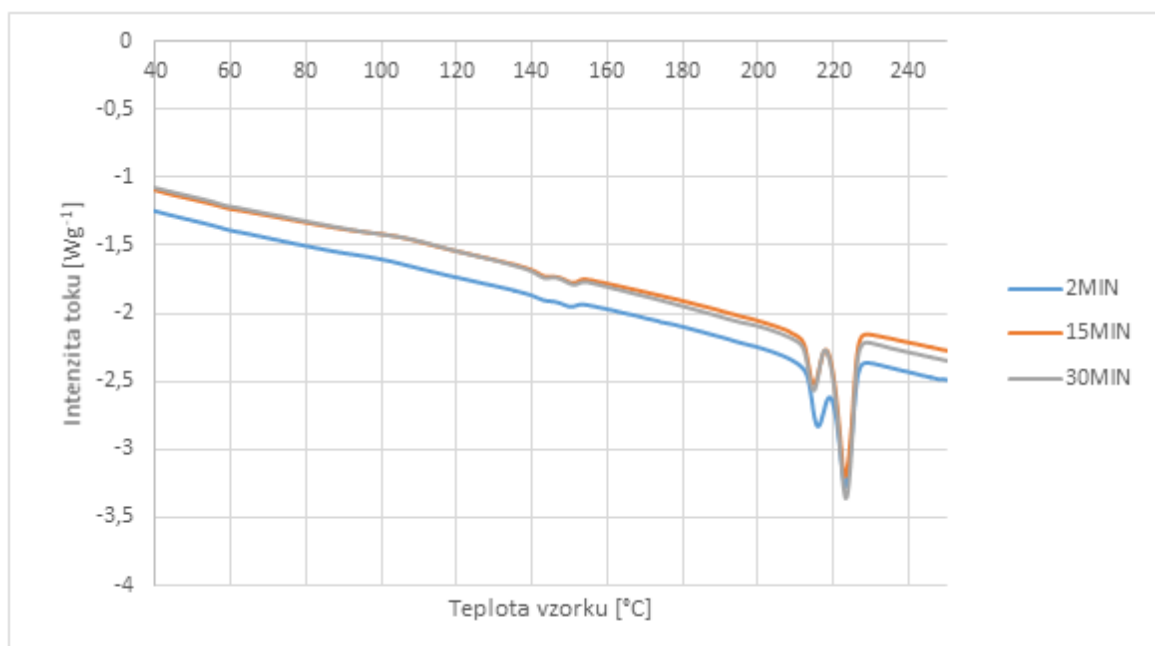


Obr. 27 – DSC (2. ohřev) pro směs PLA/PBT 50/50

Na Obr. 27 je vyhodnocení křivek pro směs PLA/PBT v hmot. poměru 50/50. Mezi vzorky lisovanými 2 a 15 minut není příliš odlišností, křivky ukazují teplotu skelného přechodu, tání PLA i PBT. Avšak u vzorku lisovaného 30 minut opět dochází u PLA k posunu maxima studené krystalizace k nižším teplotám a současně je dosaženo vyššího stupně krystalinity. U 30 minut lisovaného vzorku se opět objevují dvě maxima související s teplotou tání PLA.



Obr. 28 – DSC (2. ohřev) pro směs PLA/PBT 30/70

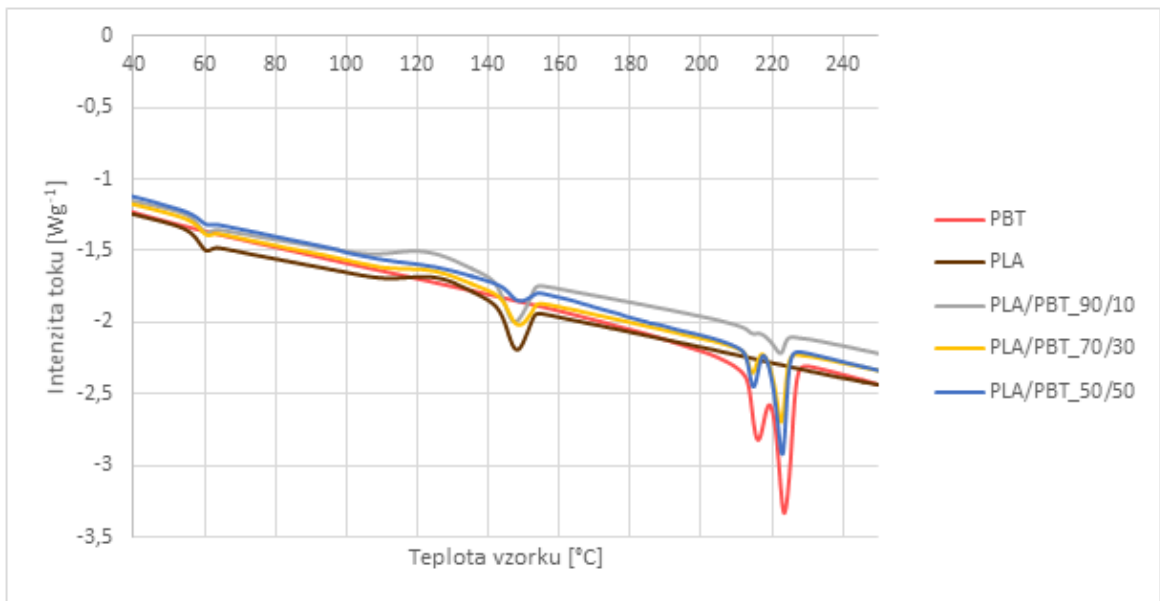


Obr. 29 – DSC (2. ohřev) pro směs PLA/PBT 10/90

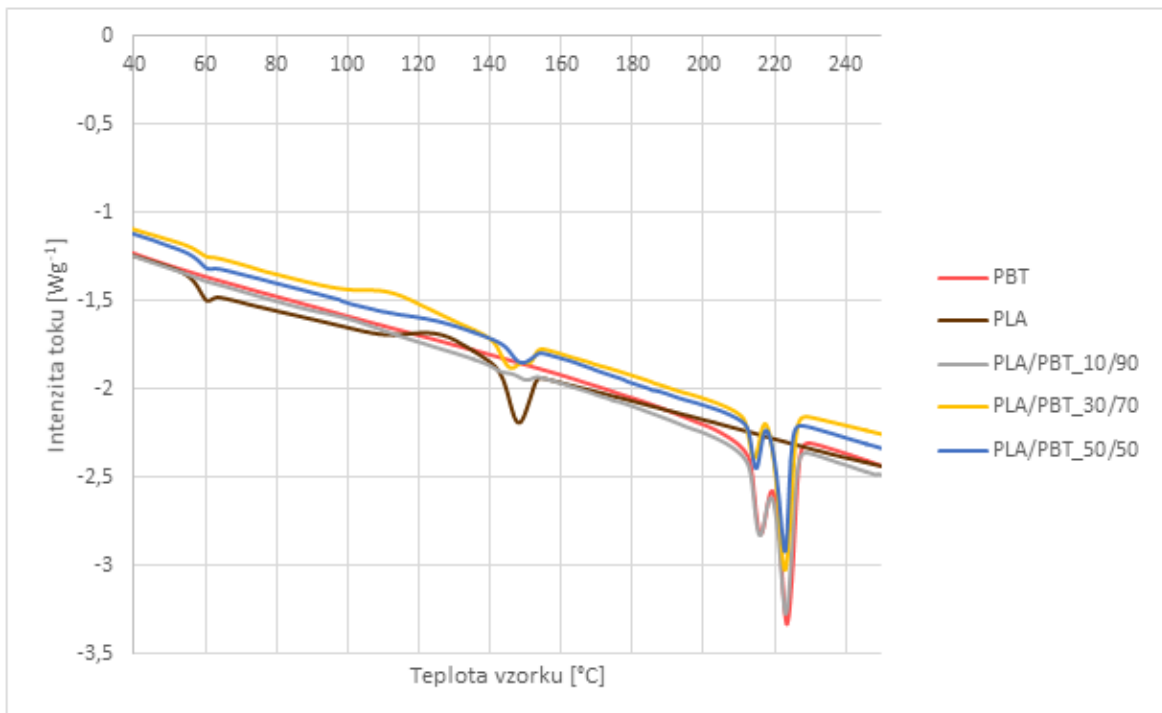
Na Obr. 28 a 29 je porovnání křivek směsí s přebytkem PBT. Pro směs PLA/PBT v poměru 30/70 byla zaznamenána méně výrazná teplota skelného přechodu. Vzorky lisované 2 a 15 minut vykazují nižší míru krystalického podílu plynoucí ze studené krystalizace PLA ve srovnání se vzorkem lisovaným 30 minut. U všech křivek jsou pozorovatelná dvě maxima v oblasti tání PLA. Hodnoty související s PBT se téměř nemění. U vzorku PLA/PBT

s poměrem 10/90 je teplota skelného přechodu méně výrazná než u směsi s přebytkem PLA, hodnoty teplot tání se výrazně nemění u PLA ani u PBT.

Pro další srovnání porovnávají následující grafy jednotlivé směsi s ohledem na dobu strávenou v lisu. Jelikož by byly grafy se sedmi křivkami nepřehledné, jsou ke každé době lisování vztaženy dva grafy a vzorky jsou rozděleny do podskupin dle přebytku PLA či PBT.



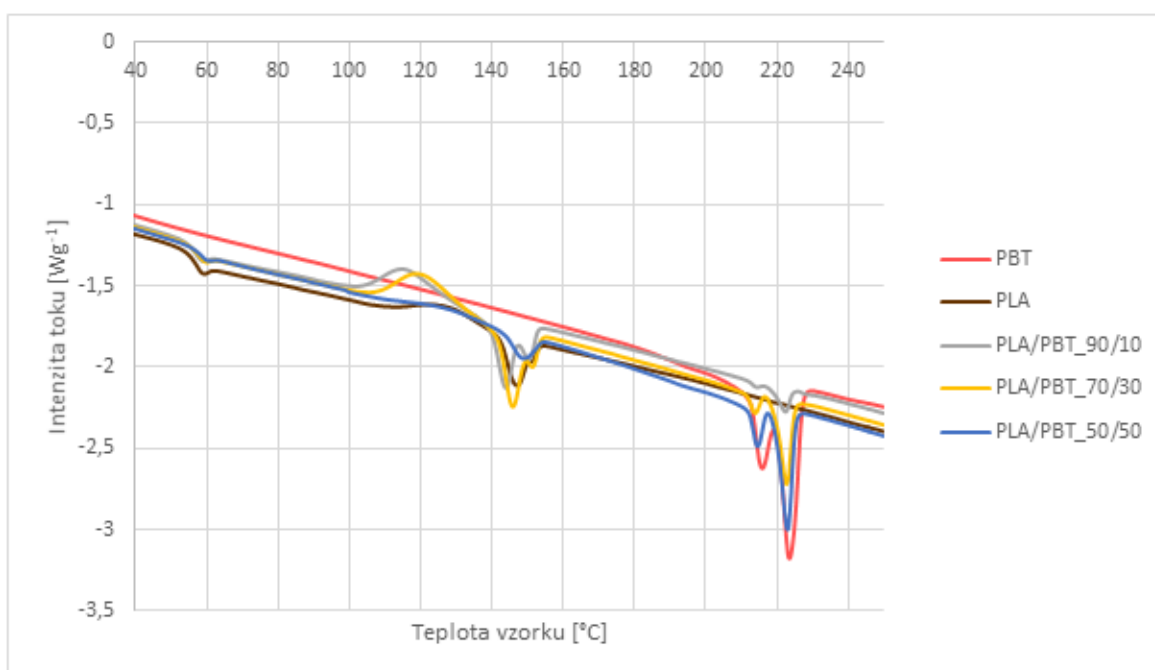
Obr. 30 – DSC (2. ohřev) pro vzorky lisované 2 minuty PLA/PBT – přebytek PLA ve směsi



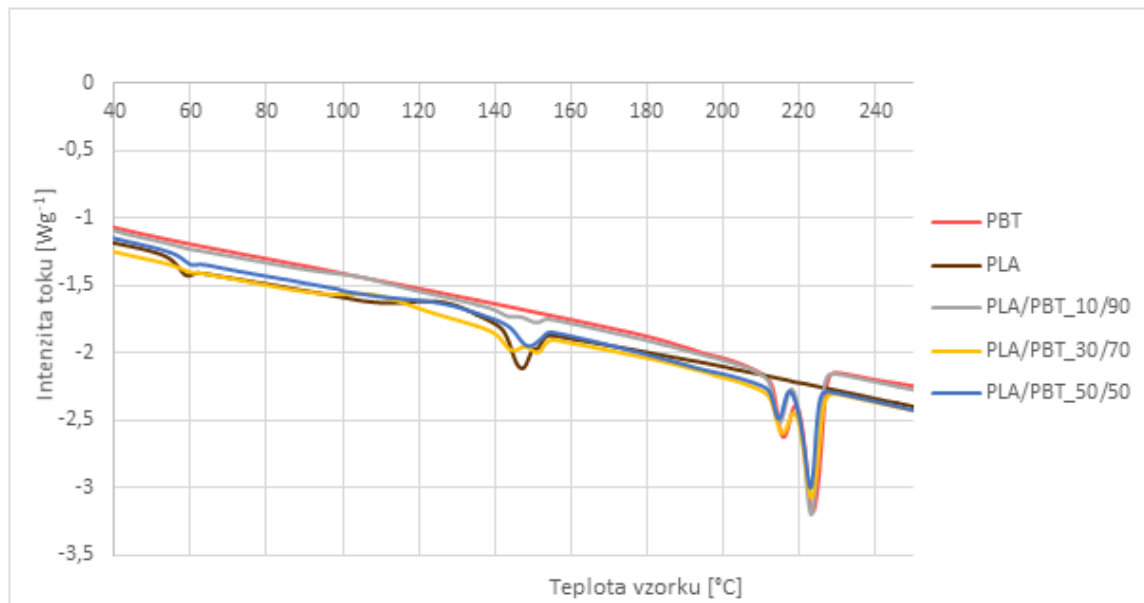
Obr. 31 – DSC (2. ohřev) pro vzorky lisované 2 minuty PLA/PBT – přebytek PBT ve směsi

Na Obr. 30 a 31 jsou vyhodnocené křivky pro vzorky směsí lisovaných 2 minuty. Na Obr. 30 jsou vyhodnoceny křivky čistých materiálů a směsí s hmotnostním přebytkem PLA. Bližší komentář je uveden u již výše zmíněných grafů. Obecně lze shrnout, že s rostoucím množstvím PBT ve směsi klesá intenzita studené krystalizace PLA, což souvisí s úbytkem PLA ve směsi. Pro složku PBT se mění pouze intenzita maxim tání, pozice T_{mPBT} zůstává zachována.

Na Obr. 31 jsou vyhodnocené křivky čistých materiálů a směsí s hmotnostním přebytkem PBT. Posun pozice související se studenou krystalizací PLA vůči čistému PLA byl zaznamenán u směsi PLA/PBT 30/70. Dále se u některých směsí objevují dvě maxima v oblasti T_{mPLA} . Teplota tání PBT a průběh křivky se téměř nemění, jen intenzita maxim.

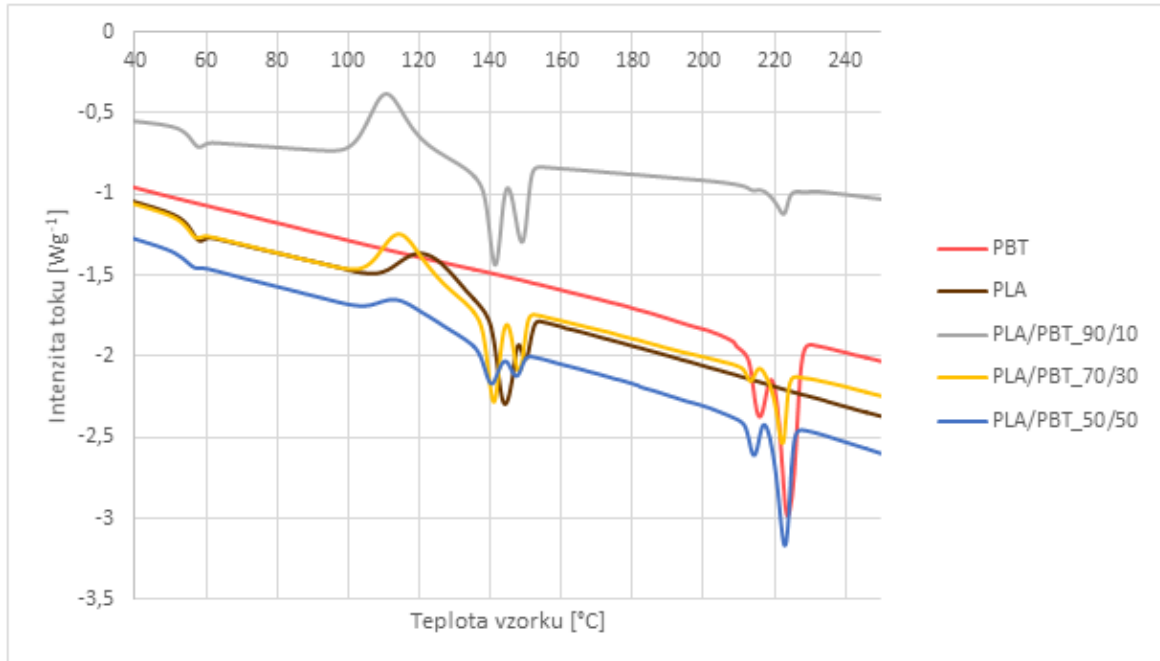


Obr. 32 – DSC (2. ohřev) pro vzorky lisované 15 minut PLA/PBT – přebytek PLA ve směsi

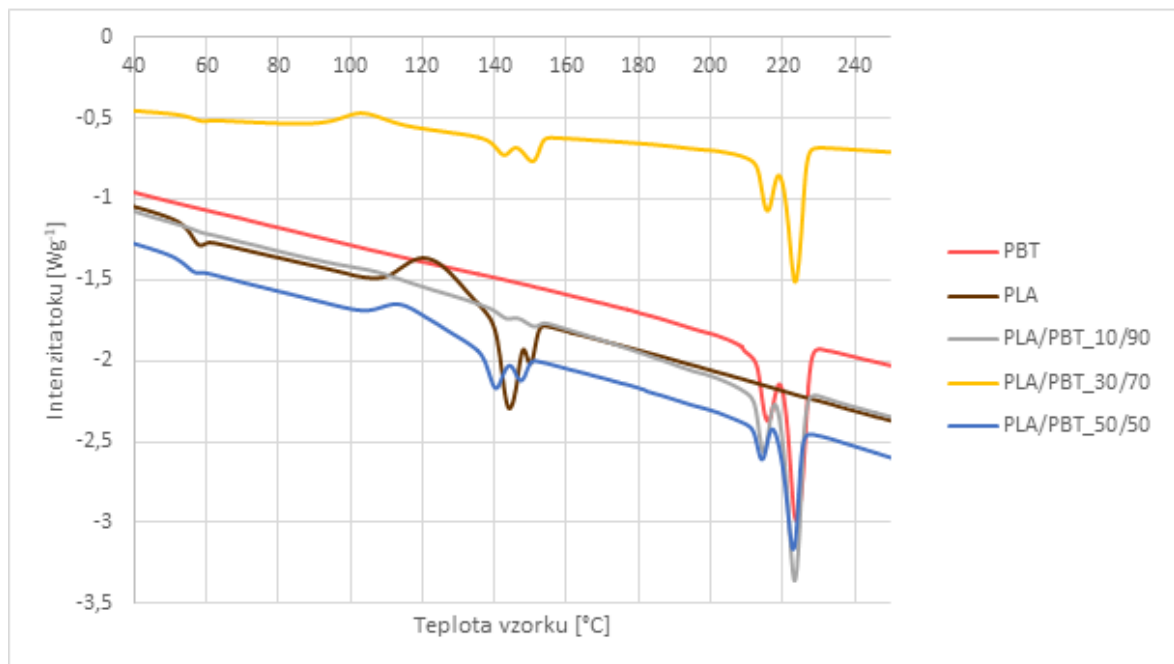


Obr. 33 – DSC (2. ohřev) pro vzorky lisované 15 minut PLA/PBT – přebytek PBT ve směsi
Na Obr. 32 a 33 jsou vyhodnocené křivky pro vzorky směsí lisovaných 15 minut. Na Obr. 32 jsou vyhodnoceny křivky čistých materiálů a směsí s hmotnostním přebytkem PLA. Obr. 32 oproti Obr. 30 zachycuje posun $T_{cc\text{PLA}}$ u směsí PLA/PBT 70/30 a 90/10 k nižším hodnotám. U těchto dvou směsí se také objevily dvě maxima v oblasti tání PLA. Křivka PLA/PBT 50/50 vykazuje chování podobné čistému PLA. V oblasti tání PBT nedošlo k výrazným posunům.

Na Obr. 33 jsou křivky čistých materiálů a směsí s hmotnostním přebytkem PBT. Na tomto grafu oproti Obr. 31 došlo opět ke změně v oblasti PLA, která se projevuje zejména počtem maxim tání PLA. Dvě maxima v oblasti tání PLA se objevily nejen u směsí PLA/PBT 10/90, ale i 30/70. V oblasti tání PBT dochází ke změně jen v intenzitě maxim.



Obr. 34 – DSC (2. ohřev) pro vzorky lisované 30 minut PLA/PBT – přebytek PLA ve směsi

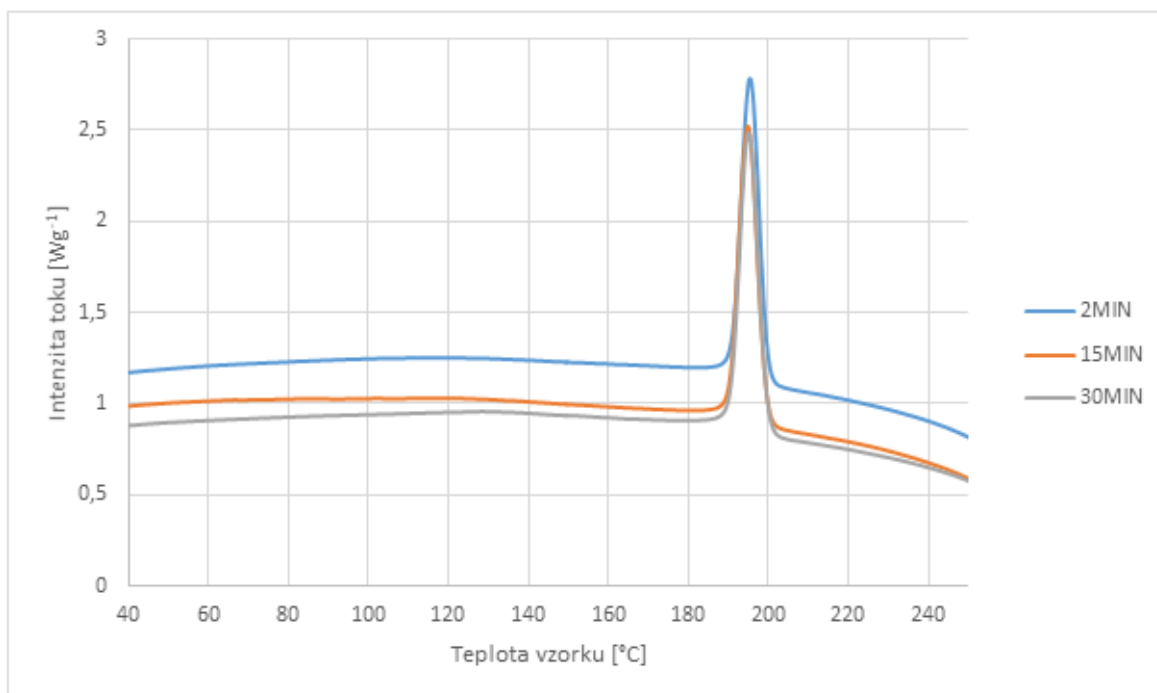


Obr. 35 – DSC (2. ohřev) pro vzorky lisované 30 minut PLA/PBT – přebytek PBT ve směsi

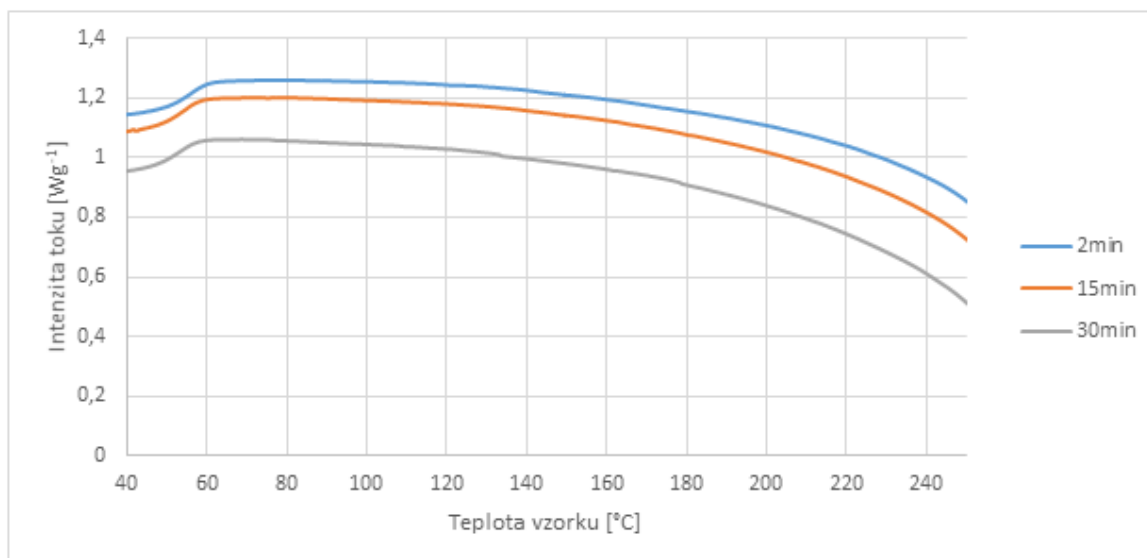
Na Obr. 34 a 35 jsou vyhodnocené křivky pro vzorky směsí lisovaných 30 minut. Na Obr. 34 jsou vyhodnoceny křivky čistých materiálů a směsí s hmotnostním přebytkem PLA. V oblasti tání PLA se objevují ve všech směsích dvě maxima v oblasti tání PLA. Tyto maxima jsou navíc posunuta k nižším hodnotám oproti čistému PLA. V případě teploty tání PBT je lehce viditelný posun směsi pro směs PLA/PBT 70/30. Na Obr. 35 směsi s přebytkem

PBT v této oblasti nevykazují změny. V oblasti teploty tání T_{mPLA} pak lze sledovat, podobně jako u směsí s přebytkem PLA, posun k nižším teplotám. Z pohledu studené krystalizace byla největší změna zaznamenána u vzorku PLA/PBT 30/70.

Na následujících grafech jsou porovnány křivky DSC z prvního chlazení, tedy krystalizace. Způsob rozdělení je stejný jako v případě výše uvedených DSC grafů druhého ohřevu.



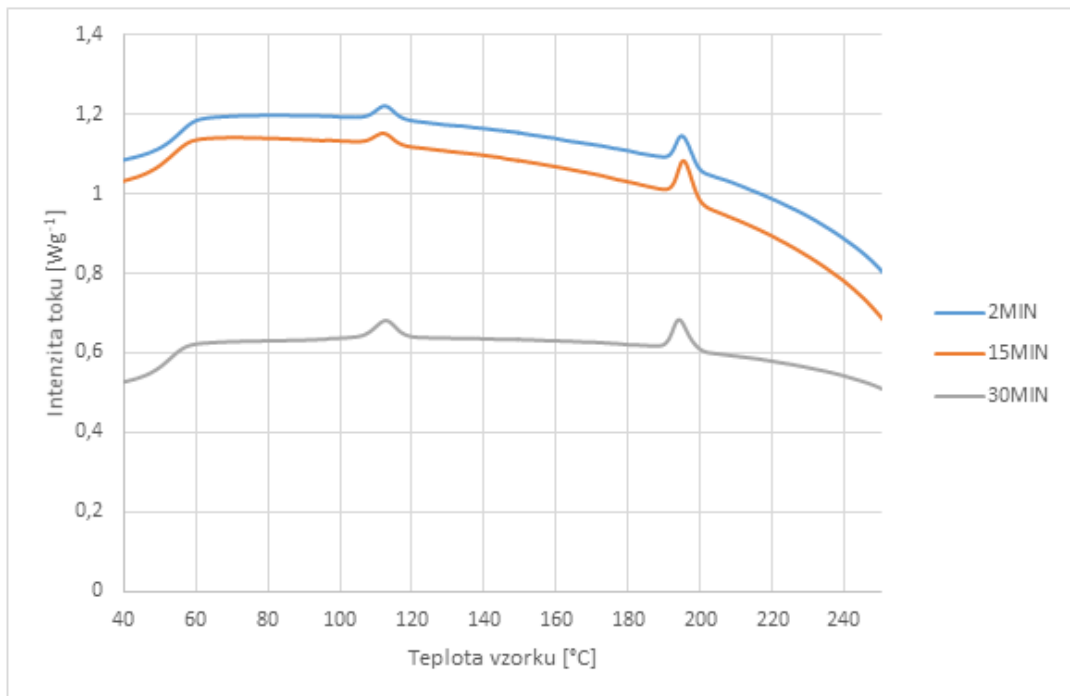
Obr. 36 – DSC (1. chlazení) pro materiál PBT



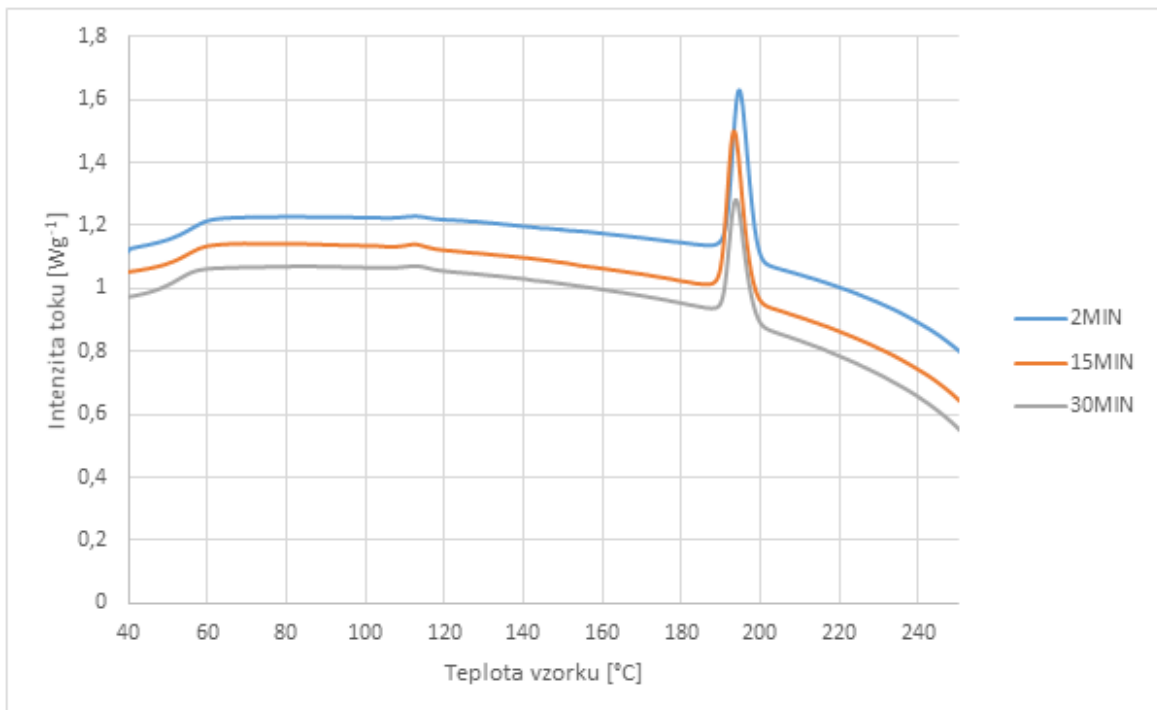
Obr. 37 – DSC (1. chlazení) pro materiál PLA

Na Obr. 36 a 37 jsou porovnány křivky krystalizace čistých materiálů. Rozdíl je mezi nimi výrazný, zatímco čisté PBT krystalizuje velmi výrazně, na křivkách materiálu PLA není

vidět žádné maximum odpovídající krystalizaci. V grafu je viditelná pouze teplota skelného přechodu T_{gPLA} . S ohledem na dobu lisování se tvary křivek nemění.



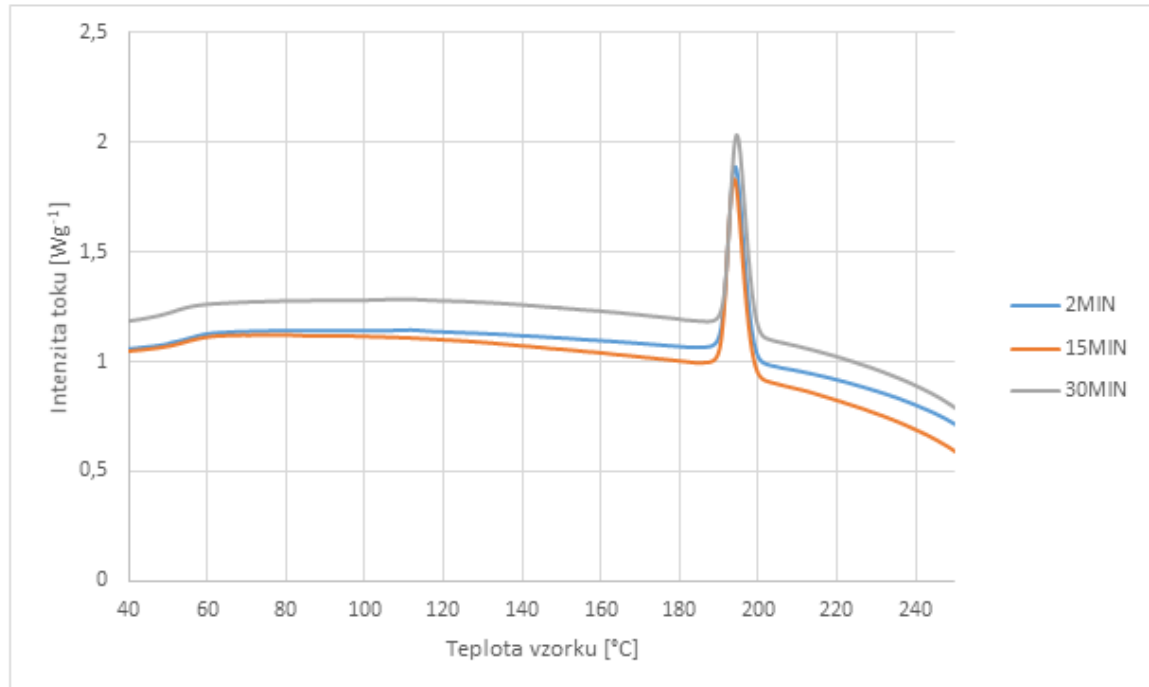
Obr. 38 – DSC (1. chlazení) pro směs PLA/PBT 90/10



Obr. 39 – DSC (1. chlazení) pro směs PLA/PBT 70/30

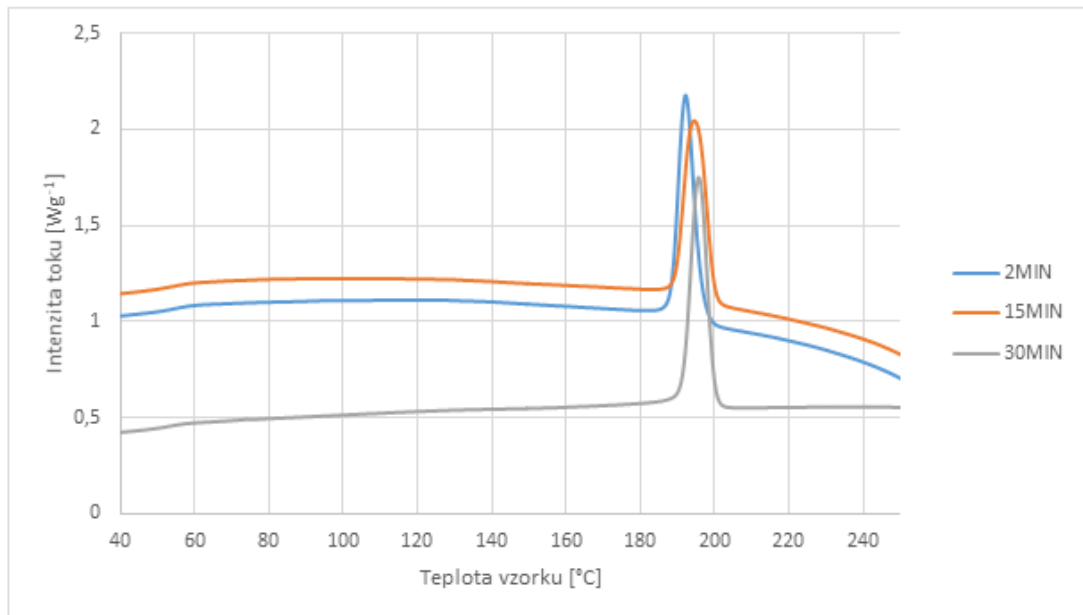
Na Obr. 38 a 39 jsou porovnány směsi PLA/PBT s hmotnostním přebytkem PLA. Na první pohled je zajímavé, že čisté PLA nekrystalizuje, ve směsi PLA/PBT 90/10 se objevuje

krystalizační maximum nejen v oblasti pro PBT (cca 195 °C), ale i v nižší oblasti (cca 115 °C). Malý náznak krystalizace se v této oblasti objevuje i u směsi PLA/PBT 70/30. S ohledem na dobu lisování se tvary křivek nemění.

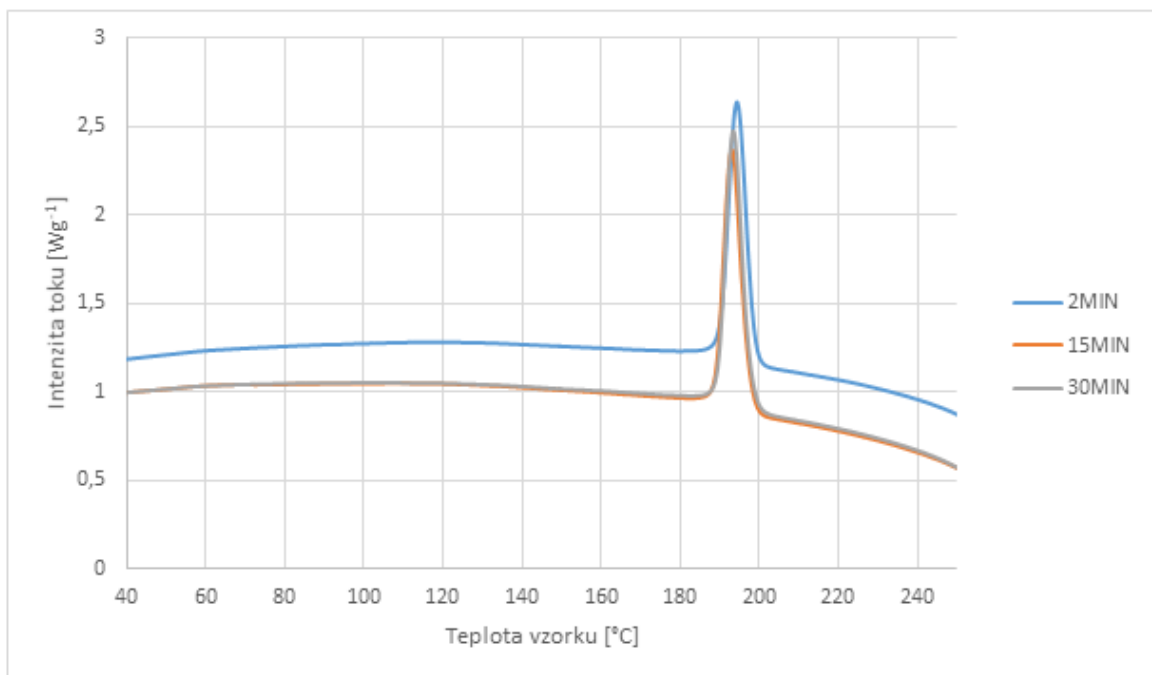


Obr. 40 – DSC (1. chlazení) pro směs PLA/PBT 50/50

Na Obr. 40 je znázornění křivek směsi PLA/PBT 50/50. Zde se objevuje již jen maximum odpovídající krystalizaci PBT v oblasti okolo 195 °C a T_{gPLA} . Doba lisování nemá na tvar křivky vliv.



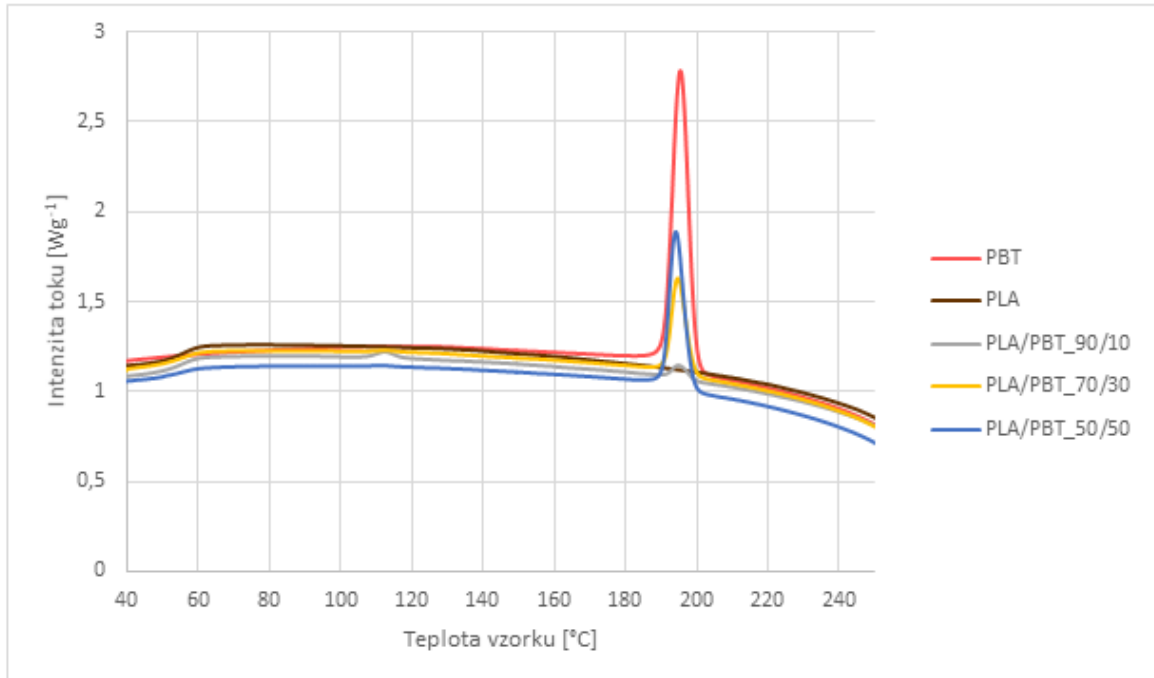
Obr. 41 – DSC (1. chlazení) pro směs PLA/PBT 30/70



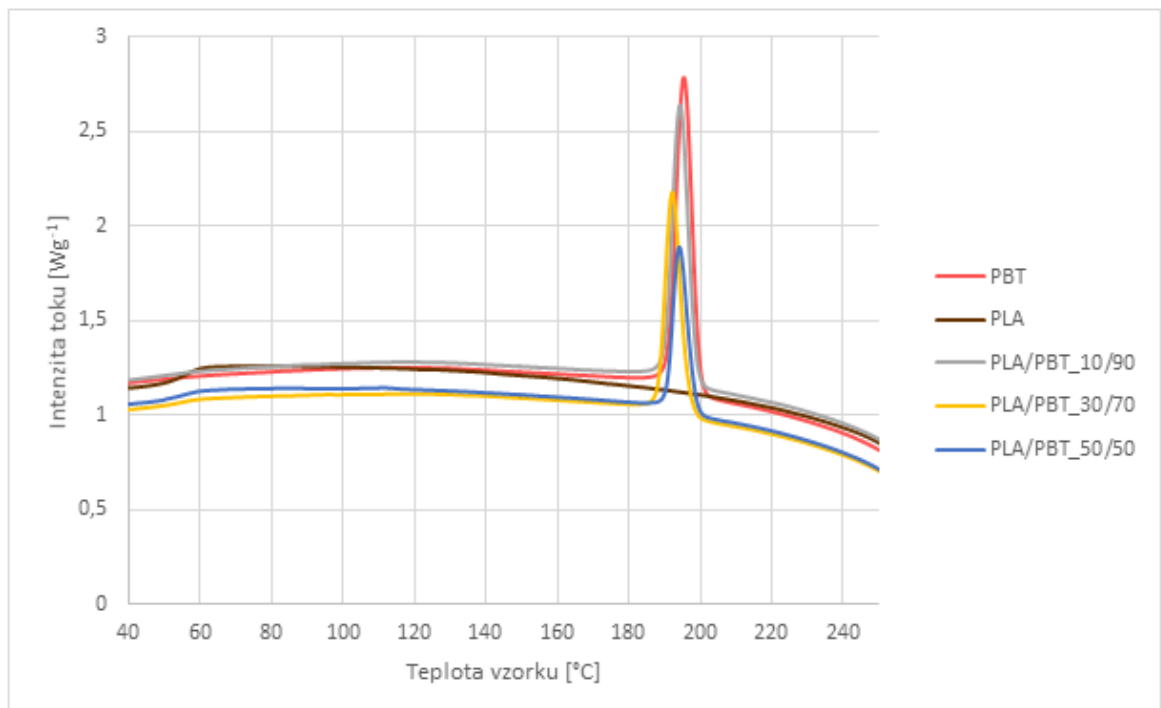
Obr. 42 – DSC (1. chlazení) pro směs PLA/PBT 10/90

Na Obr. 41 a 42 jsou vyhodnocené křivky pro materiály PLA/PBT 30/70 a 10/90, tedy s hmotnostním přebytkem PBT. U první zmíněné směsi lze pozorovat posun maxima T_{cPBT} , kdy pro vzorky lisované 15 a 30 minut dochází ke krystalizaci dříve, tj. za vyšších teplot. U druhé směsi je posun tohoto maxima minimální.

Na následujících snímcích (Obr. 43 - 48) jsou uvedeny grafy krystalizačních křivek při daném lisovacím čase. Jako v předchozím případě u 2. ohřevu jsou křivky rozděleny podle přebytku PLA či PBT.



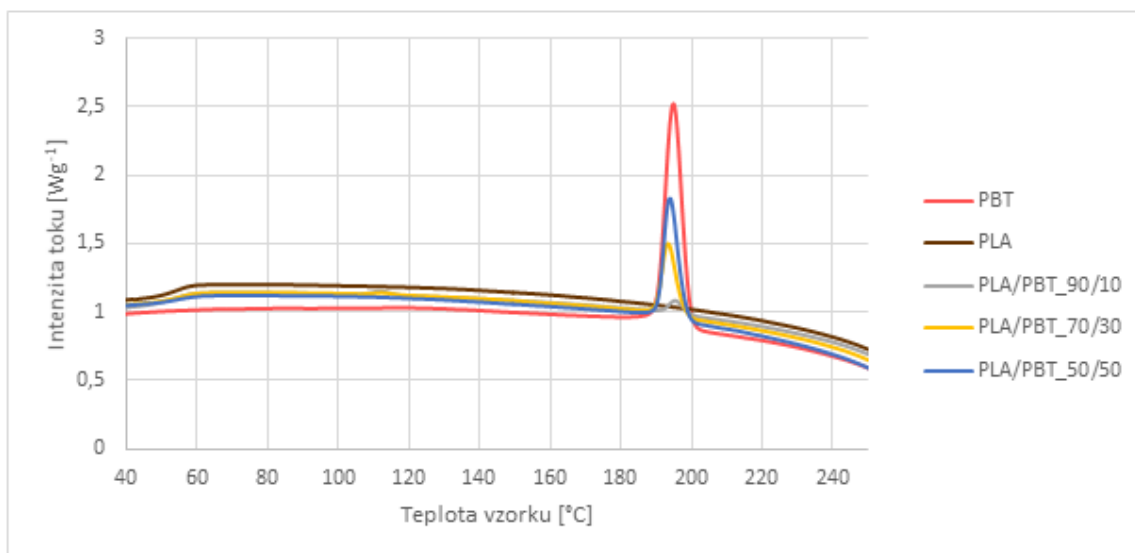
Obr. 43 – DSC (1. chlazení) pro vzorky lisované 2 minuty PLA/PBT – přebytek PLA ve směsi



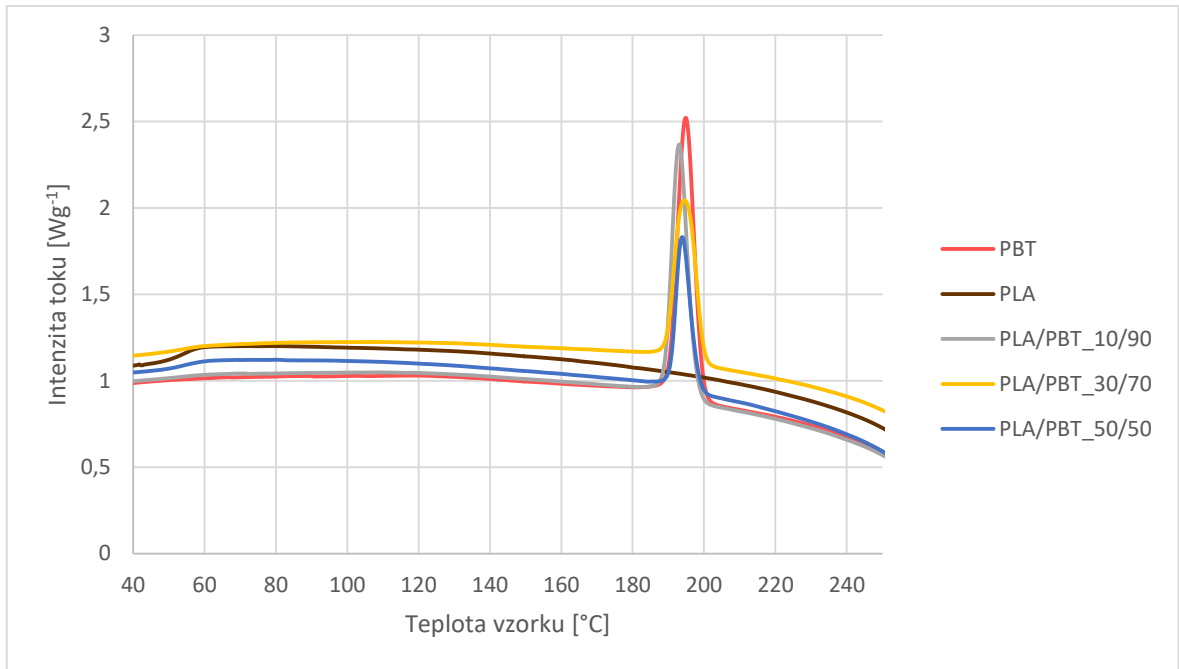
Obr. 44 – DSC (1. chlazení) pro vzorky lisované 2 minuty PLA/PBT – přebytek PBT ve směsi

Na Obr. 43 a 44 jsou vyhodnoceny křivky prvního chlazení pro vzorky lisované 2 minuty. Na Obr. 43 jsou křivky čistých materiálů a směsí s vyšším hmotnostním podílem PLA. Křivky směsí PLA/PBT 90/10 a 70/30 vykazují krystalizační oblasti dvě. První oblast se nachází okolo 115 °C a patrně souvisí s PLA. Druhá oblast je okolo 195 °C a souvisí s PBT. Maximum okolo 115 °C se objevuje pouze v případě těchto dvou směsí. Intenzita T_{cPBT} se mění s ohledem na množství PBT ve směsi.

Na Obr. 44 jsou znázorněny křivky čistých materiálů a směsí s vyšším hmotnostním podílem PBT. Na těchto křivkách se objevuje pouze krystalizační maximum PBT v oblasti okolo 195 °C a jeho intenzita se mění v závislosti na množství PBT v jednotlivých směsích. Poloha maxima je velmi nepatrně posunuta k nižší teplotě oproti čistému PBT.

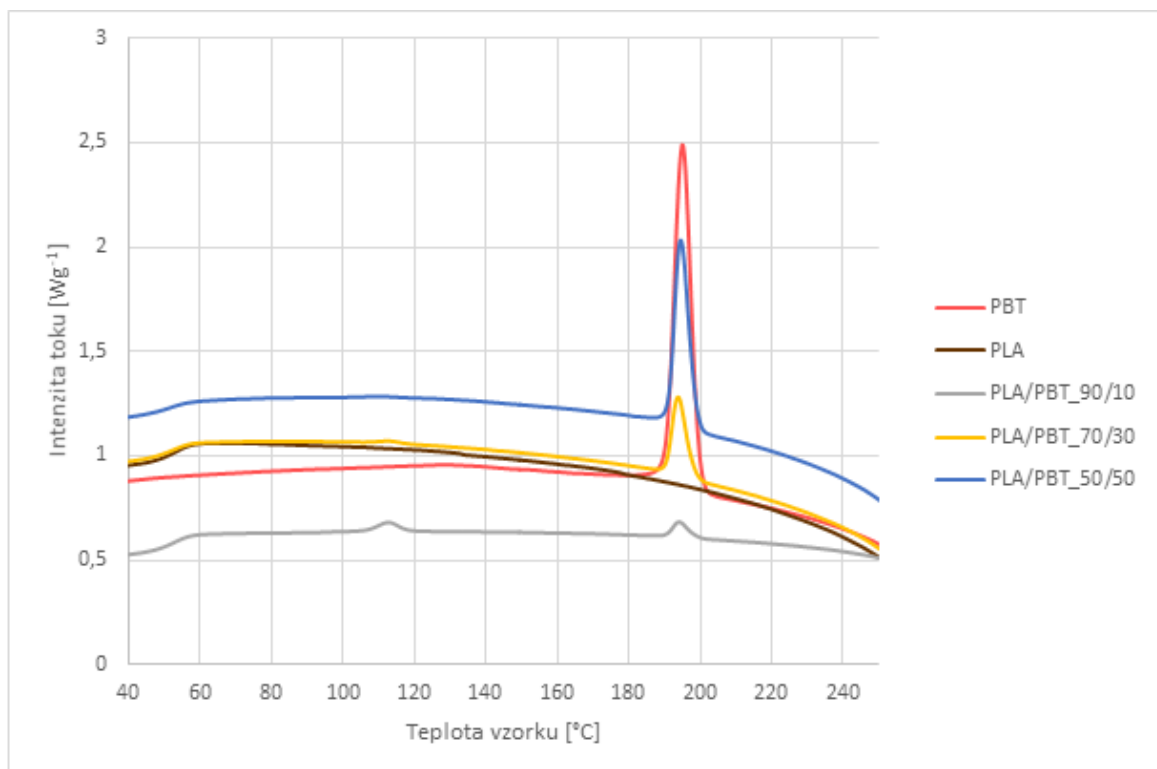


Obr. 45 – DSC (1. chlazení) pro vzorky lisované 15 minut PLA/PBT – přebytek PLA ve směsi

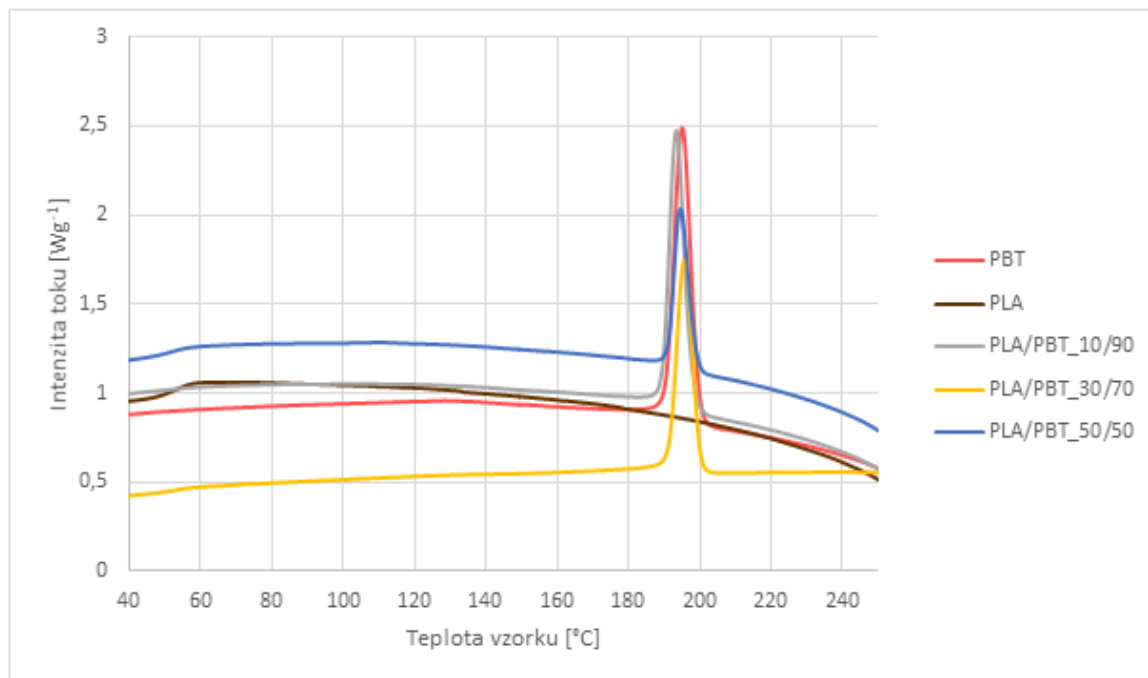


Obr. 46 – DSC (1. chlazení) pro vzorky lisované 15 minut PLA/PBT – přebytek PBT ve směsi

Podobný průběh jako na Obr. 43 a 44 je i u DSC křivek (1. chlazení) vzorků lisovaných 15 minut, které jsou znázorněny na Obr. 45 a 46. Dvě maxima související s krystalizací (cca 115 °C a 195 °C) byla zachycena opět u směsi PLA/PBT 90/10 a 70/30 (Obr. 45).



Obr. 47 – DSC (1. chlazení) pro vzorky lisované 30 minut PLA/PBT – přebytek PLA ve směsi

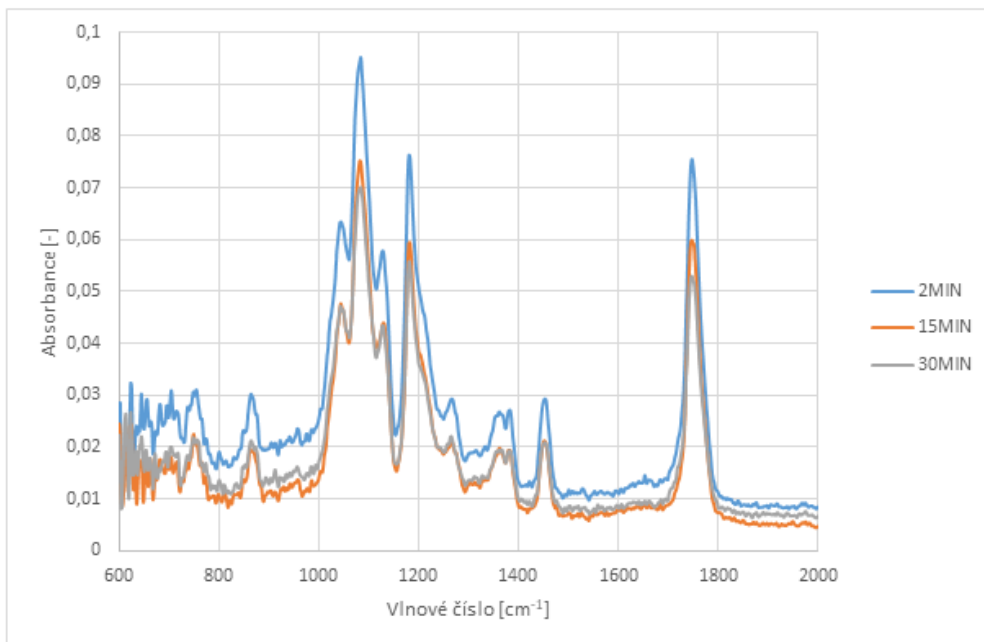


Obr. 48 – DSC (1. chlazení) pro vzorky lisované 30 minut PLA/PBT – přebytek PBT ve směsi

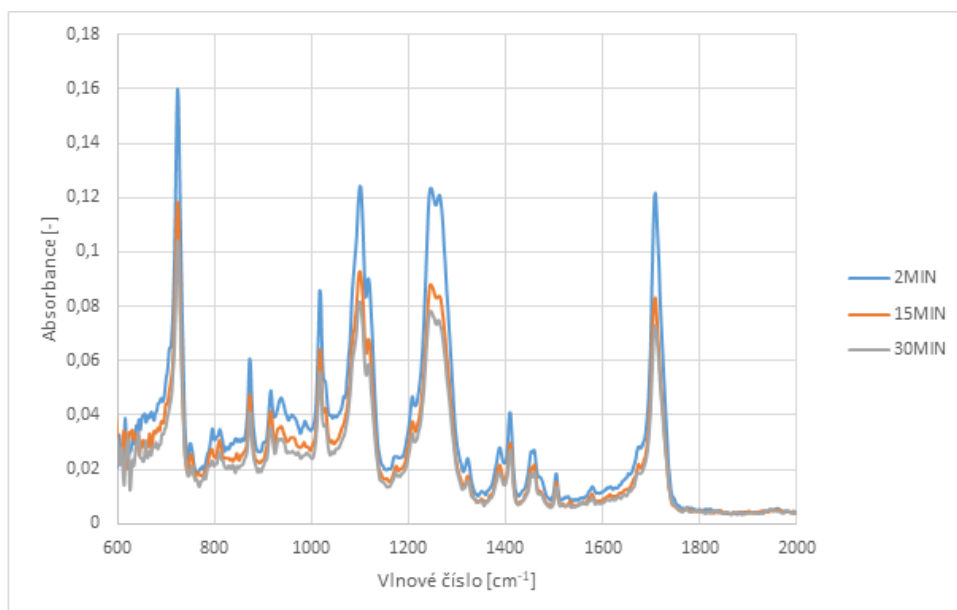
Na Obr. 47 a 48 jsou DSC křivky (1. chlazení) vzorků lisovaných 30 minut. Názna dvou maxim souvisejících s krystalizací je jako u předešlých grafů zachycen u směsi PLA/PBT 90/10 a 70/30, u ostatních materiálů je pak viditelné pouze T_{cPBT} okolo 195 °C. Toto maximum je nepatrně posunuto k nižším hodnotám u materiálu PLA/PBT 10/90. Intenzita maxima se mění v závislosti na množství PBT ve směsi.

8.2.2 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)

I když jsou oba materiály PLA a PBT polyestery, jsou ne zcela mísitelné [30] a vykazují jiná FTIR spektra. Na následujících grafech jsou použita stejná schémata dělení jako u DSC. Nejprve jednotlivé směsi v závislosti na rozdílných časech lisování, následně s ohledem na složení směsi na daném tepelném namáhání.



Obr. 49 – FTIR spektrum čistého PLA

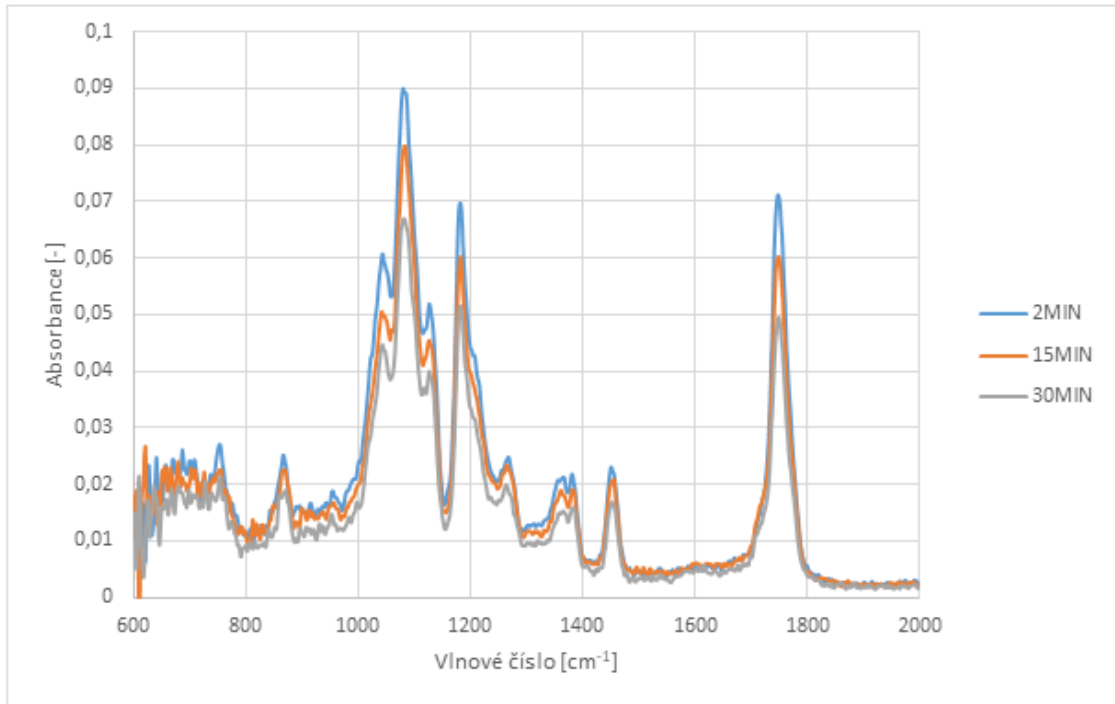


Obr. 50 – FTIR spektrum čistého PBT

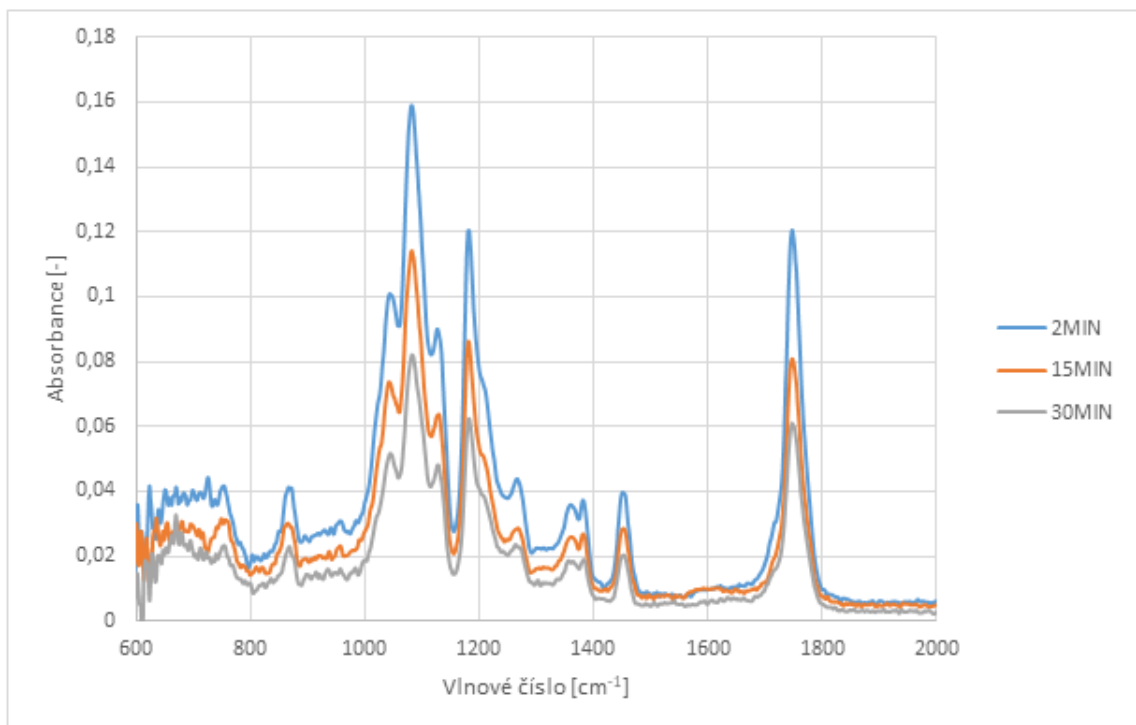
Na Obr. 49 a 50 jsou spektra čistých materiálů PLA a PBT. I když se jedná v obou případech o polyester, PLA je alifatický a PBT aromatický polymer, tudíž je jejich struktura odlišná.

Charakteristických skupin, které ve spektrech lze vidět, je několik. V obou případech lze ve spektrech pozorovat maxima v rozsahu 1750-1735 cm^{-1} , což ukazuje na přítomnost esterové vazby C=O. Další výrazná skupina je v oblasti 1375-1450 cm^{-1} , která odpovídá vazbě C-H. Tato oblast je ztelnější a širší u materiálu PLA. V oblasti 1310-1250 cm^{-1} je výrazný pás zejména u materiálu PBT, který poukazuje na aromatický polyester. V oblasti 1163-1210

cm^{-1} je oblast významná opět pro oba materiály, jelikož se jedná o maximum související s vazbou C-O, která se vyskytuje v polyesterech. Poslední důležitou oblastí ve spektru je oblast okolo hodnoty 724 cm^{-1} , která se vyskytuje pouze u PBT, jelikož značí přítomnost benzenových jader ve struktuře, tyto PLA ve své struktuře neobsahuje. [42].

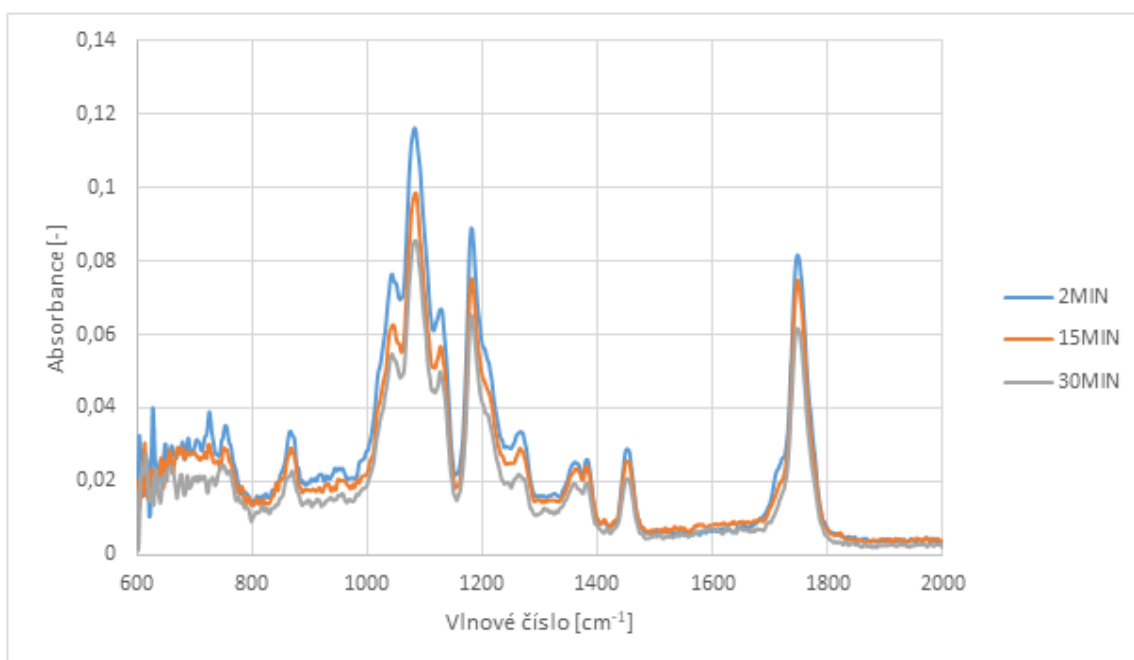


Obr. 51 – FTIR spektrum pro směs PLA/PBT 90/10



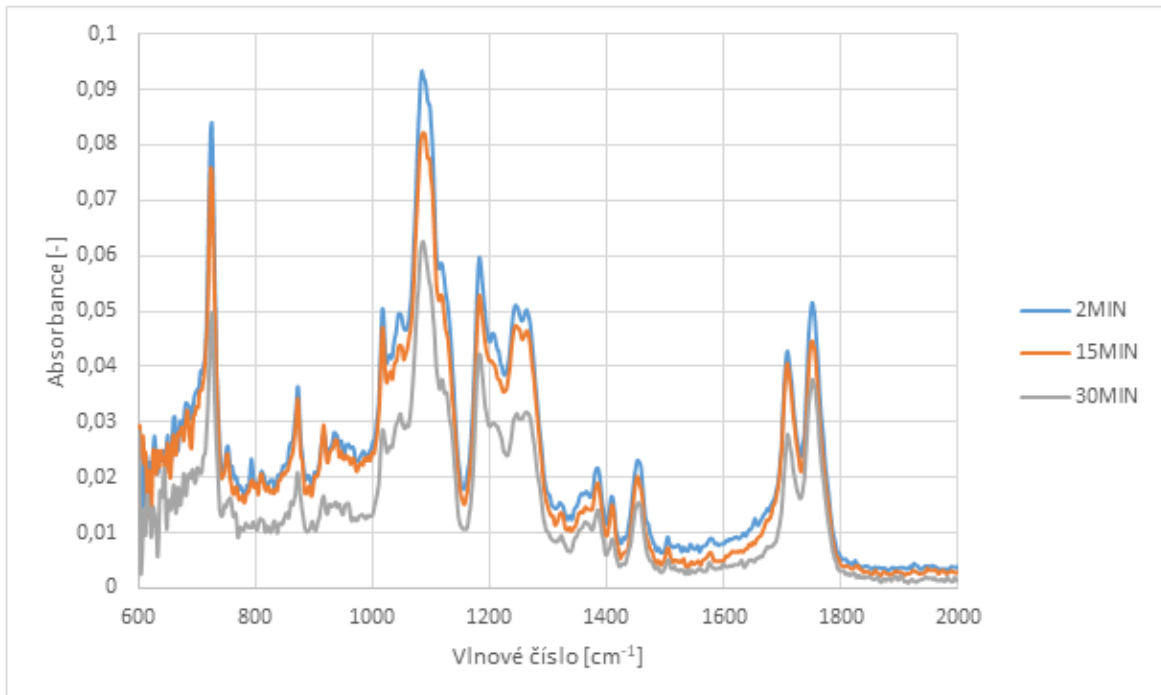
Obr. 52 – FTIR spektrum pro směs PLA/PBT 70/30

Na Obr. 51 a 52 jsou znázorněné křivky směsí PLA/PBT 90/10 a 70/30. Na obou je patrné, že s rostoucím časem lisování klesá absorbance, ale tvar křivek není časem ovlivněn. Při vzájemném porovnání směsí není viditelný výrazný rozdíl. Nepatrná odchylka byla zaznamenána u vibrace 724 cm^{-1} , kdy s rostoucím časem tepelného namáhání toto maximum mizí.

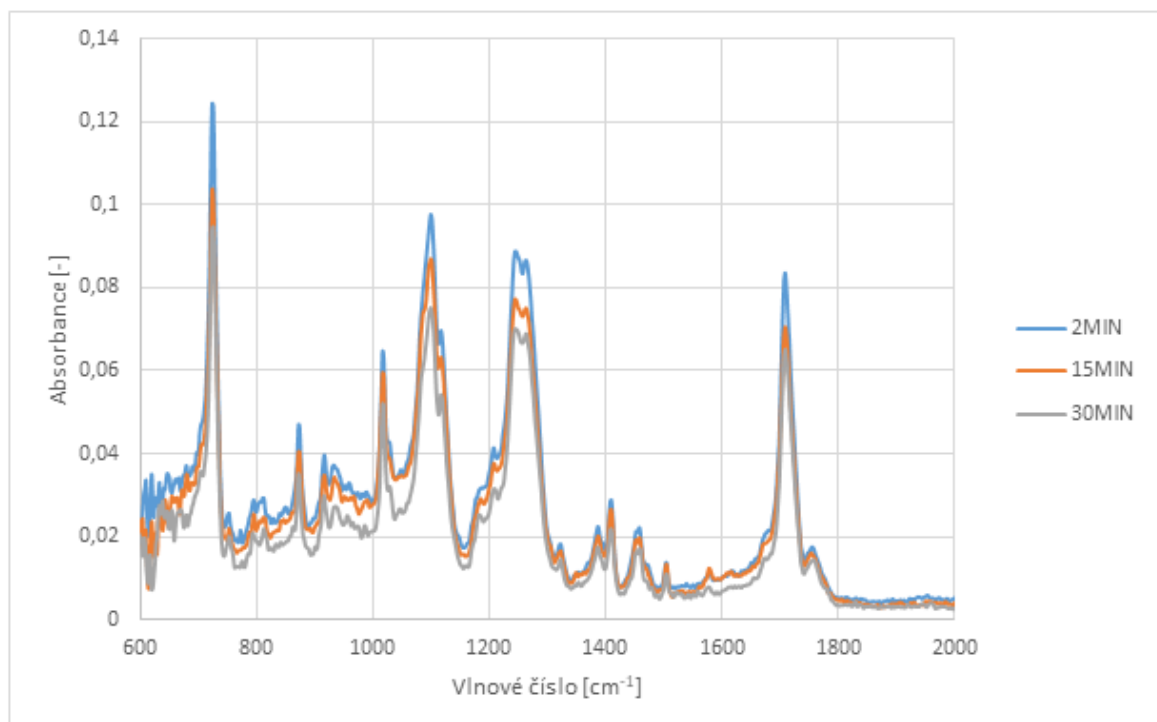


Obr. 53 – FTIR spektrum pro směs PLA/PBT 50/50

Na Obr. 53 jsou vyhodnocená data směsí PLA/PBT 50/50. Zde je stejný trend s ohledem na čas lisování jako u předchozích grafů. Také zde je viditelná změna vibrace 724 cm^{-1} se stejným trendem jako u Obr. 52, tj. s rostoucím časem tepelného namáhání tato vibrace slábne.



Obr. 54 – FTIR spektrum pro směs PLA/PBT 30/70

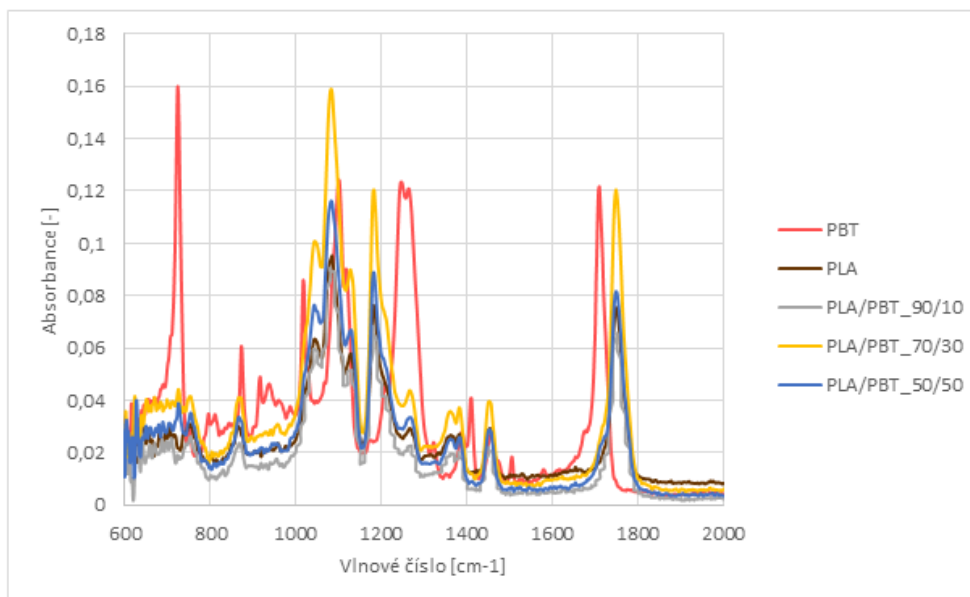


Obr. 55 – FTIR spektrum pro směs PLA/PBT 10/90

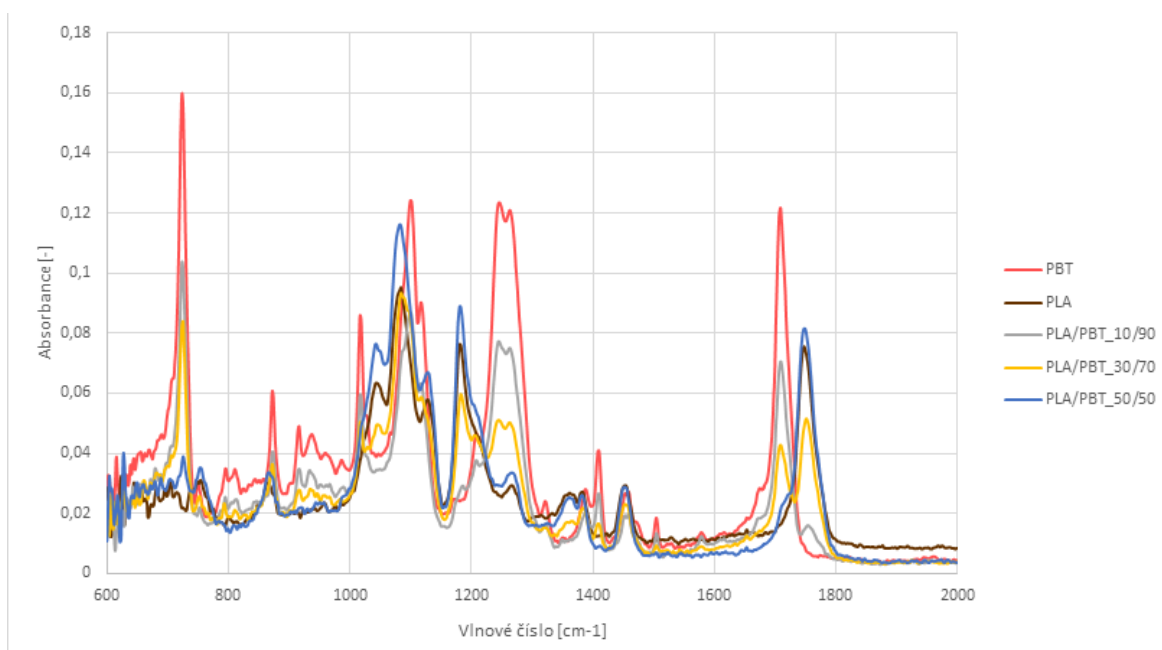
Na Obr. 54 a 55 jsou křivky směsí s vyšším hmotnostním podílem PBT. Oproti předchozím vzorkům je již zřetelné maximum v oblasti ukazující na výskyt benzenových jader (okolo 724 cm^{-1}). Zvláště u směsi PLA/PBT 30/70 lze pozorovat výrazný pokles maxim spojených s aromatickými strukturami (724 a $1250\text{-}1310 \text{ cm}^{-1}$). Další viditelná změna spektra je

v oblasti C=O vazby $1750-1735\text{ cm}^{-1}$ (Obr. 54). Toto nebylo pozorováno u žádné jiné testované směsi. Směs PLA/PBT 10/90 má již velmi podobné spektrum jako čisté PBT. Trend s ohledem na čas lisování je obdobný jako u předchozích směsí.

Na následujících snímcích Obr. 56 – 61 jsou uvedena FTIR spektra porovnána s ohledem na časy tepelného namáhání. Pro lepší přehlednost byly jednotlivé časy opět rozděleny do dvou grafů jako v případě DSC křivek.

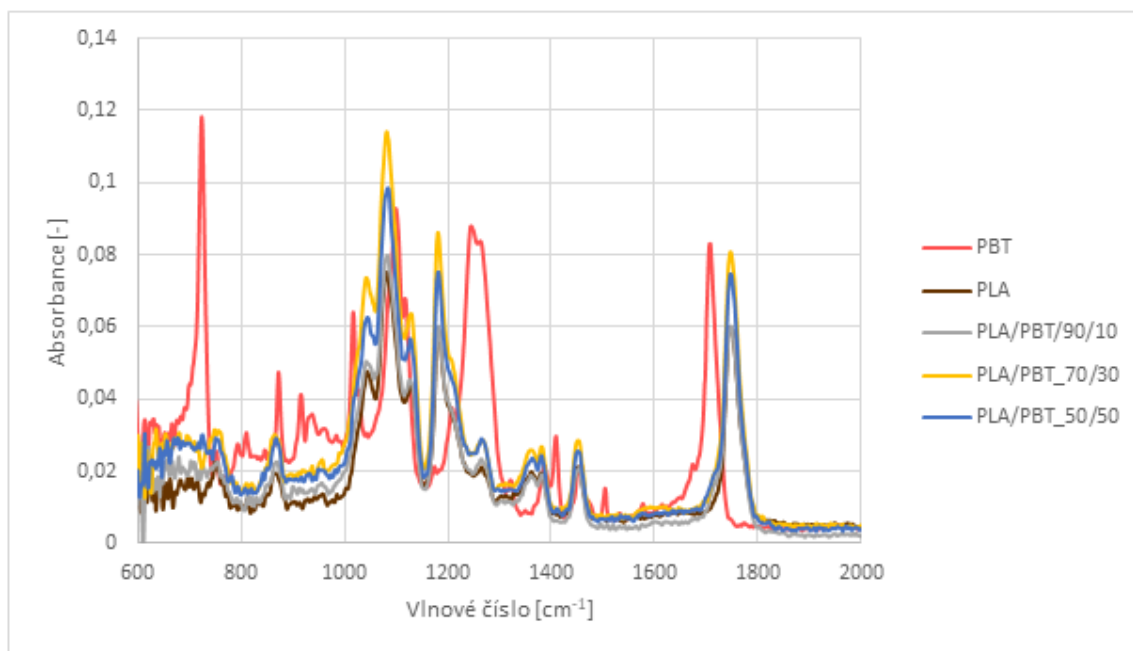


Obr. 56 – FTIR spektrum pro vzorky lisované 2 minuty PLA/PBT – přebytek PLA ve směsi

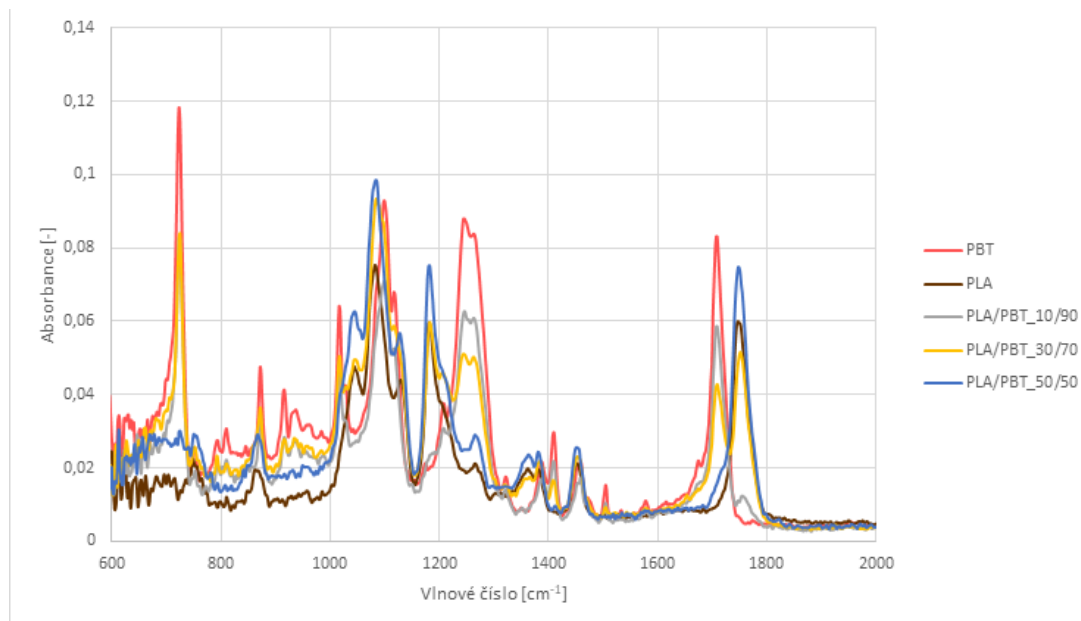


Obr. 57 – FTIR spektrum pro vzorky lisované 2 minuty PLA/PBT – přebytek PBT ve směsi

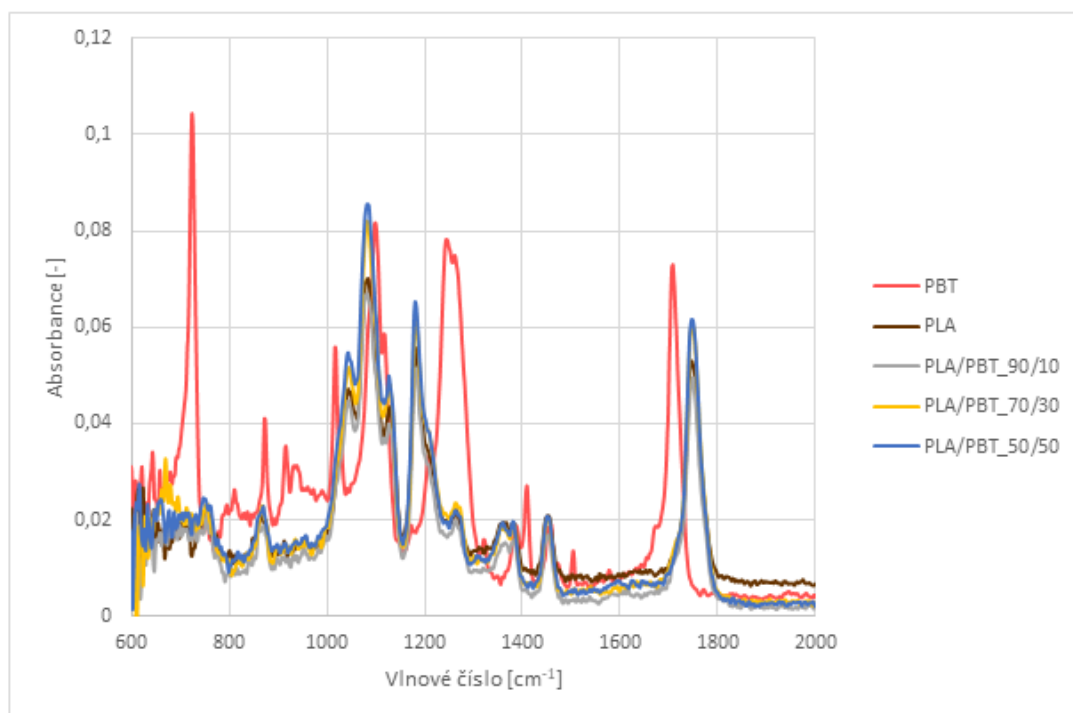
Na snímcích Obr. 56 a 57 jsou získaná spektra pro vzorky lisované 2 minuty. Na Obr. 56 v oblasti $1750\text{--}1735\text{ cm}^{-1}$ (esterové vazby $\text{C}=\text{O}$) lze zaznamenat, že ve směsích s přebytkem PLA lze pozorovat pouze maximum esterové vazby připadající právě tomuto polymeru. Celkově se spektra těchto směsí svým charakterem podobají spektru PLA, přestože zastoupení PBT, zejména v poslední směsi z této série (50/50), už je výrazné natolik, aby byly ve spektru pozorovatelné vibrace náležející PBT. V této směsi (50/50) však lze rozpoznat pouze poměrně slabé maximum 724 cm^{-1} související s aromatickým kruhem PBT. Teprve od složení směsi PLA/PBT 30/70 a 10/90 se naměřená spektra podobají čistému PBT. (Obr. 57). Zajímavé je pak spektrum PLA/PBT 30/70, kde lze pozorovat maxima esterové vazby náležející oběma polymerům. Tento trend je patrný i pro ostatní vibrace tohoto spektra, kde lze sledovat maxima odpovídající PLA i PBT, kdy PLA má pás blíže 1750 cm^{-1} , PBT blíže ke spodní hranici intervalu 1735 cm^{-1} . Lze také sledovat růst maxima benzenových jader s narůstajícím podílem PBT ve směsi.



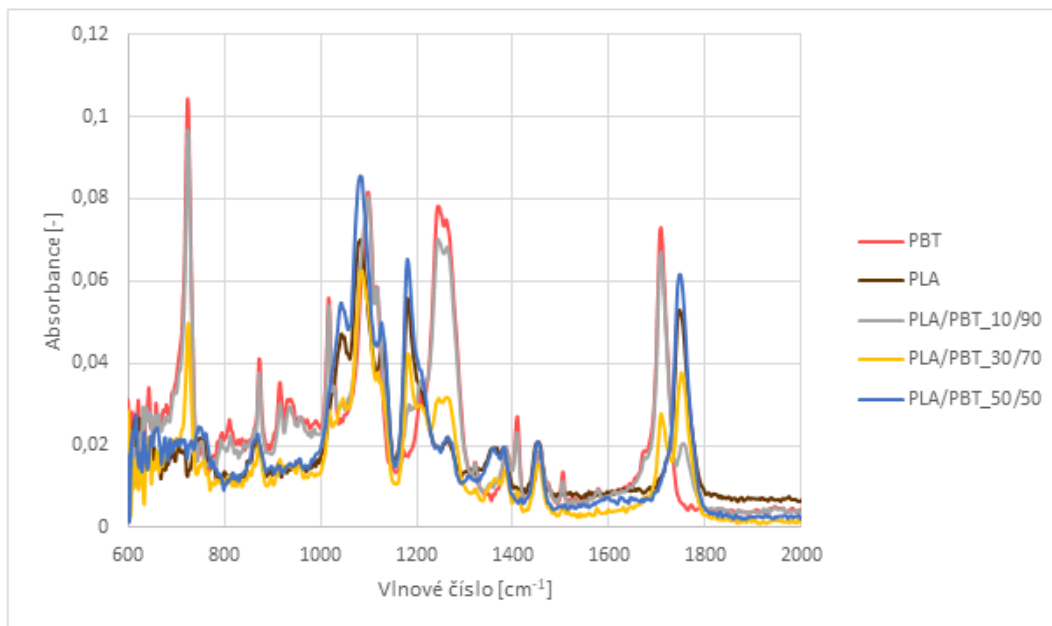
Obr. 58 – FTIR spektrum pro vzorky lisované 15 minut PLA/PBT – přbytek PLA ve směsi



Obr. 59 – FTIR spektrum pro vzorky lisované 15 minut PLA/PBT – přebytek PBT ve směsi
Na Obr. 58 a 59 jsou FTIR spektra vyhodnocená pro vzorky lisované 15 minut. Průběh jednotlivých křivek s ohledem na složení směsi se neliší od grafů znázorněných na Obr. 56 a 57. Opět dochází k výrazným změnám až s nadbytkem PBT ve směsi, kdy se začne více projevat aromatická struktura přítomná v PBT. I zde se vymyká vzorek PLA/PBT 30/70, kde lze pozorovat maxima odpovídající oběma polymerům stejně jako na Obr. 57.



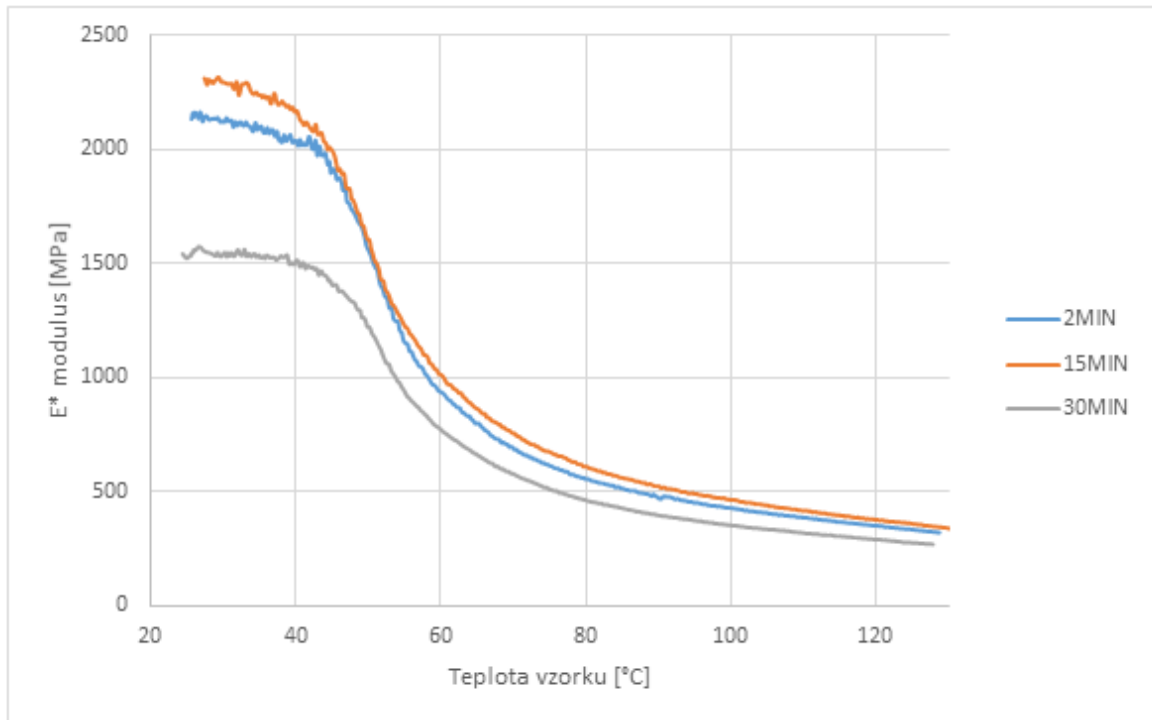
Obr. 60 – FTIR spektrum pro vzorky lisované 30 minut PLA/PBT – přebytek PLA ve směsi



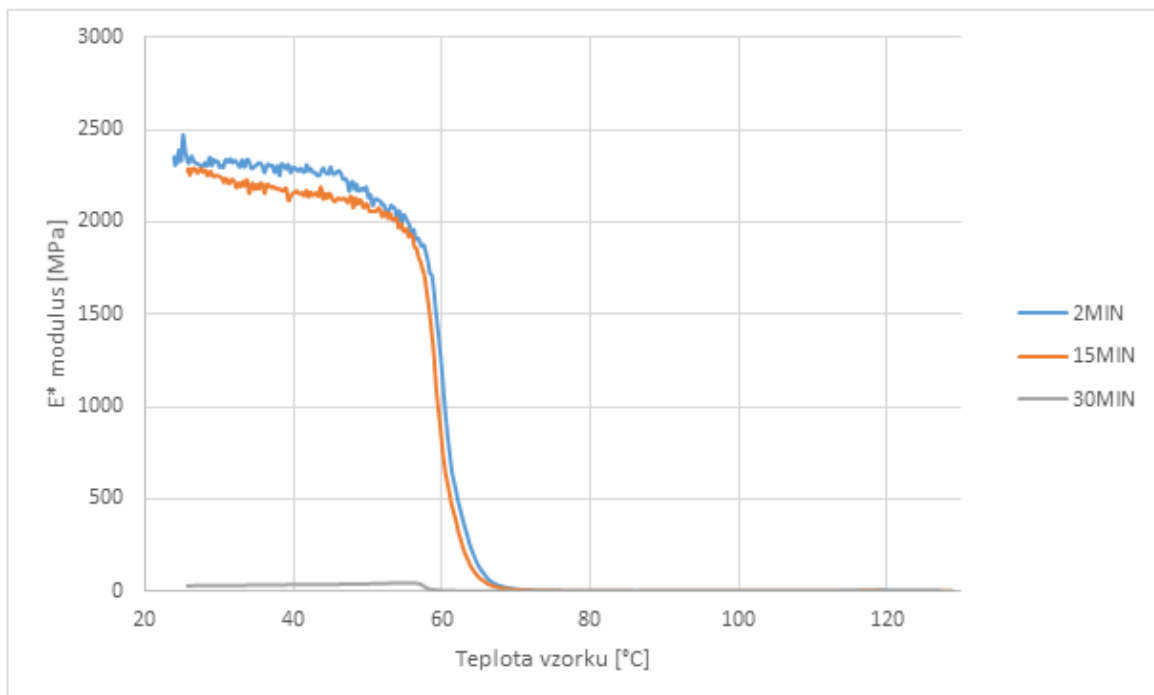
Obr. 61 – FTIR spektrum pro vzorky lisované 30 minut PLA/PBT – přebytek PBT ve směsi
Na Obr. 60 a 61 jsou vyhodnocená FTIR spektra pro vzorky lisované 30 minut. Průběh křivek je shodný jako v předchozích případech.

8.2.3 Dynamická mechanická analýza (DMA)

Další důležitou vlastnost představuje mechanické chování materiálů. V této diplomové práci byla využita pro sledování těchto vlastností metoda DMA. Vzorky byly namáhány v tahu. Vyhodnocená data jsou uvedena v následujícím textu a jsou rozdělena na grafy ukazující komplexní modul E^* , tedy míru tuhosti materiálu (Obr. 62 – 71) a vnitřní tření segmentů v materiálu je pak označeno v grafech pomocí ztrátového úhlu $\tan \delta$ (Obr. 72 – 81).



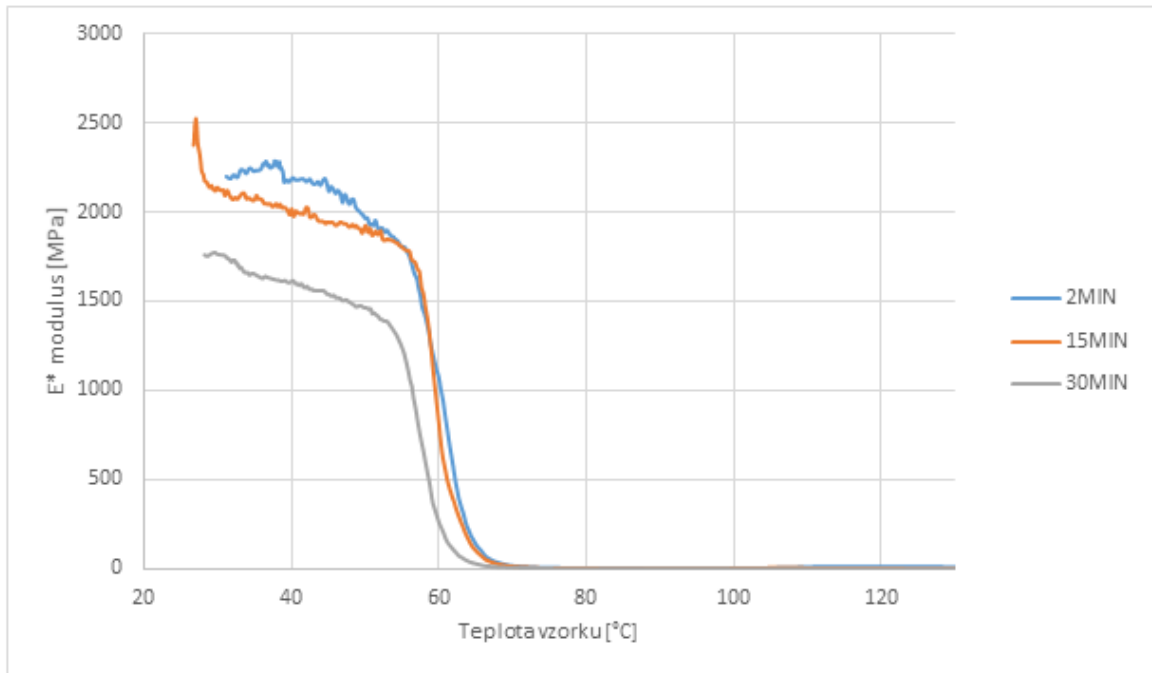
Obr. 62 – DMA E* modul pro materiál PBT



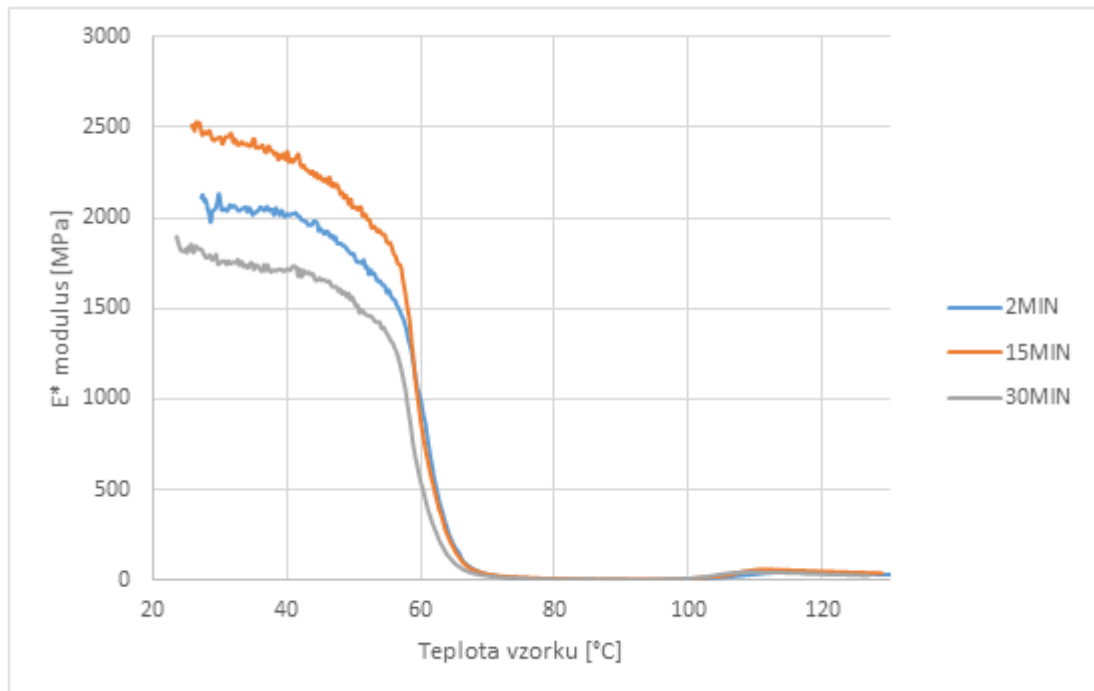
Obr. 63 – DMA E* modul pro materiál PLA

Na Obr. 62 a 63 jsou k porovnání křivky čistých materiálů PBT a PLA. Jak je patrné již při zběžném pohledu, průběh křivek je odlišný. Zatímco PBT má s rostoucí teplotou komplexní modul mírně klesající, materiál PLA má až do hodnoty okolo teploty T_g téměř konstantní

tuhost, která okolo 60 °C prudce klesne. U materiálu PLA pak došlo k razantní změně u 30 minut lisovaného vzorku, jehož hodnoty výrazně poklesly vlivem vysoké křehkosti.



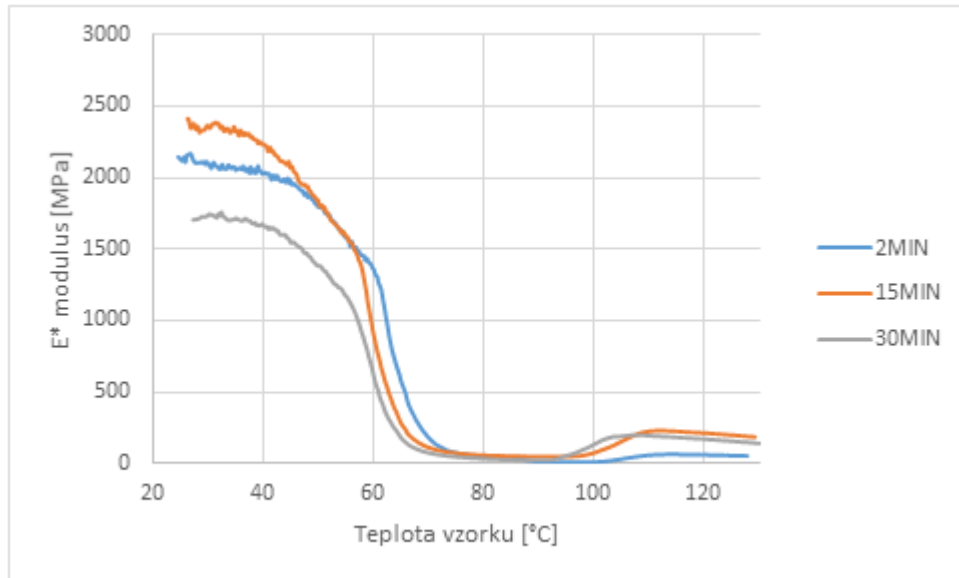
Obr. 64 – DMA E* modul pro směs PLA/PBT 90/10



Obr. 65 – DMA E* modul pro směs PLA/PBT 70/30

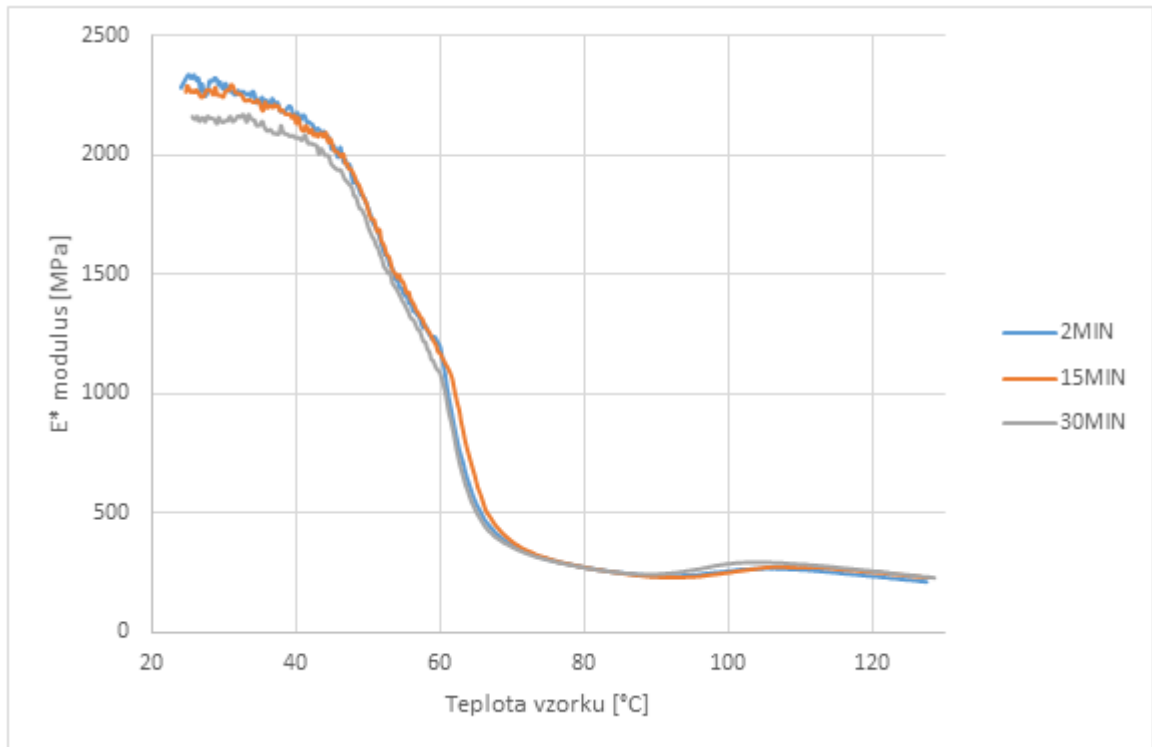
Z grafů na Obr. 64 a 65 je zřejmé, že směs PLA/PBT 90/10 se charakterem podobá čistému PLA, ale vzorek si i po 30 minutovém tepelném namáhání zachovává při pokojové teplotě mechanické vlastnosti. Současně je pozorovatelný pokles hodnot komplexního modulu E*

u materiálů s rostoucí délkou tepelného vlivu. Stejně jako u čistého PLA lze pozorovat okolo 60 °C prudkou změnu vlastností těchto materiálů. V případě směsi o složení PLA/PBT 70/30 je mírný pokles tuhosti pozorován od nižších teplot a přibližně při 60 °C dochází opět k prudkému poklesu komplexního modulu E^* .

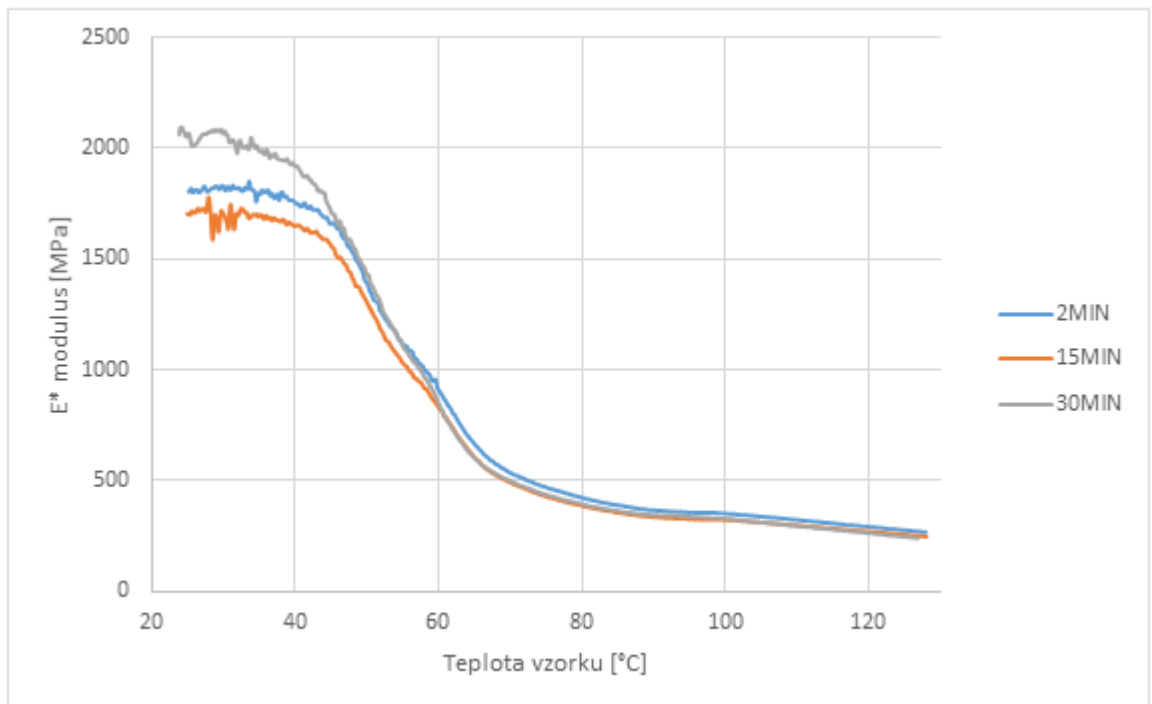


Obr. 66 – E modul tuhosti pro směs PLA/PBT 50/50

Na Obr. 66 jsou prezentována získaná data pro směs PLA/PBT 50/50. I zde lze vidět, že pokles E^* začíná při nižších teplotách oproti čistému PLA a při cca 60 °C opět dochází ke skokové změně sledovaného parametru. Dále lze pozorovat mírný nárůst E^* přibližně od 95 °C. Tento jev nebyl pozorován u čistých materiálů PLA a PBT a projevuje se výrazněji u vzorků s delším časem lisování.



Obr. 67 – DMA E* modul pro směsi PLA/PBT 30/70

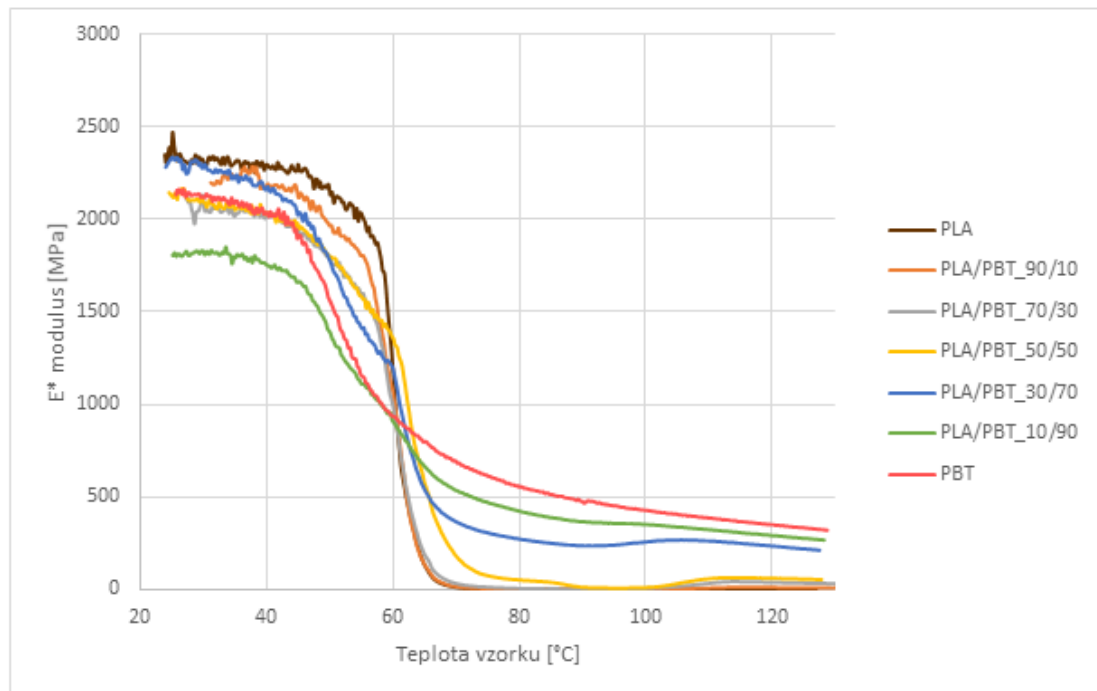


Obr. 68 – DMA E* modul pro směs PLA/PBT 10/90

Směsi s přebytkem PBT vykazují menší rozdíly v mechanických vlastnostech v souvislosti s časem tepelného namáhání vzorku v lisu. Materiál PLA/PBT 10/90 se svým chováním podobá čistému PBT (Obr. 68). Oba materiály vykazují pomalejší pokles sledovaného

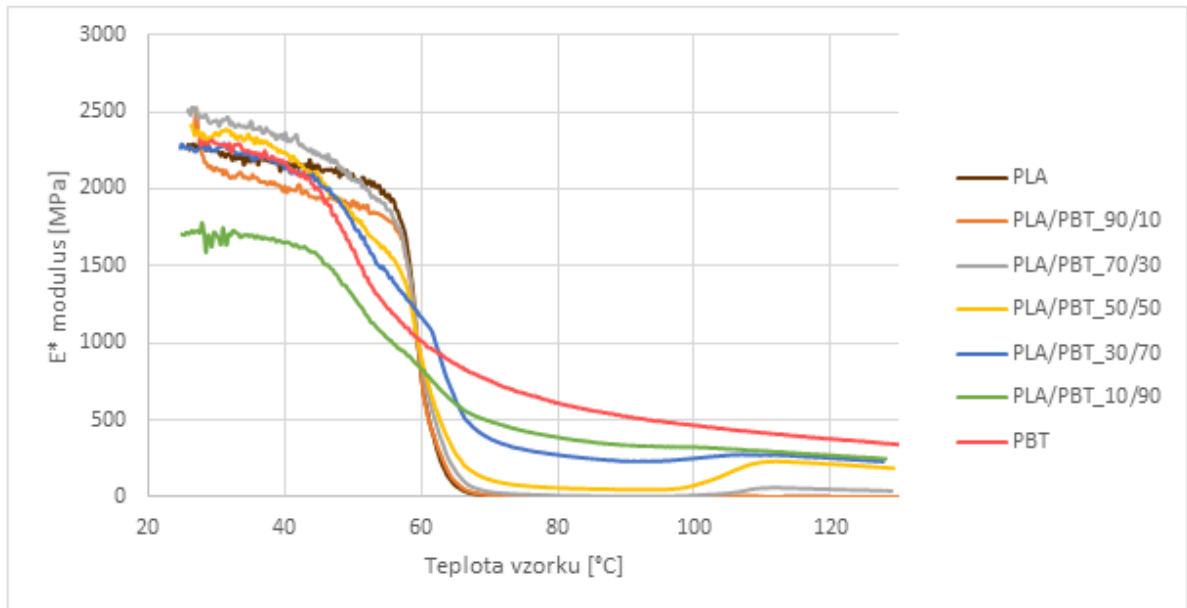
komplexního modulu E^* . Dále lze pozorovat mírný nárůst E^* přibližně od 95 °C, který je výraznější pro směs PLA/PBT 30/70 (Obr. 67).

Na následujících třech grafech (Obr. 69 – 71) jsou dále porovnány křivky jednotlivých směsí v závislosti na době strávené v lisu.



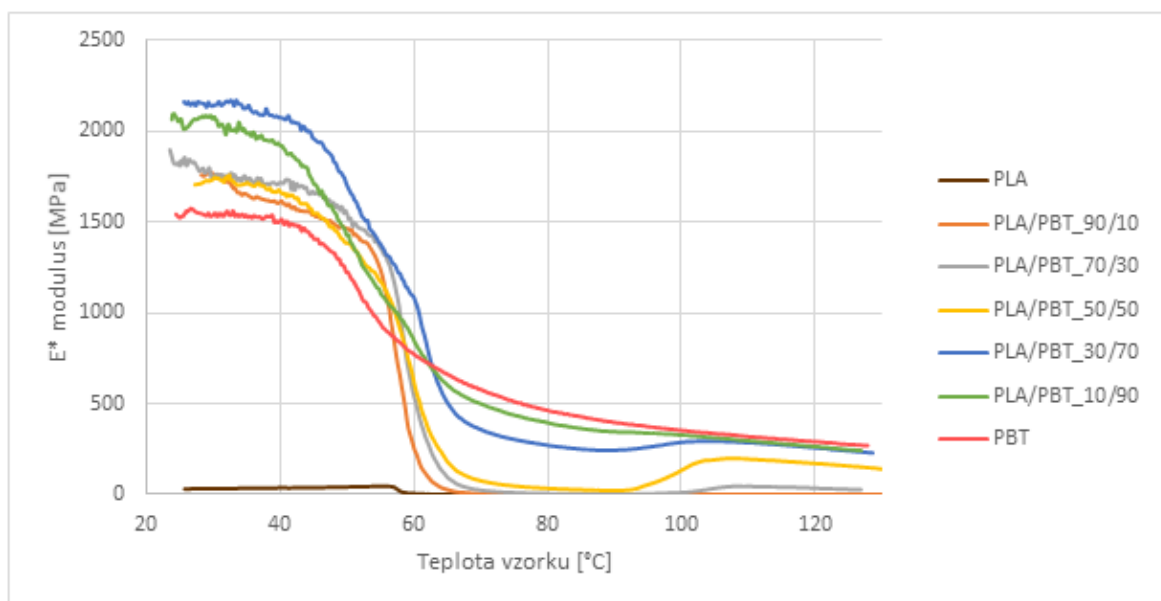
Obr. 69 – DMA E^* modul pro vzorky lisované 2 minuty

Na Obr. 69 je patrné, že čisté PLA dosahuje vyšších hodnot E^* než PBT. Pokles E^* je prudký při dosažení 60 °C a při vyšších teplotách jsou hodnoty tohoto parametru velmi malé. Oproti tomu PBT vykazuje pozvolný pokles E^* a při teplotách nad 60 °C lze pozorovat hodnoty okolo 800 – 500 MPa. U směsi PLA/PBT 30/70 lze pozorovat určitý „schodek či ramínko“ v oblasti poklesu E^* , kde část křivky pravděpodobně kopíruje chování PBT a druhá část pak PLA. Nad 60 °C pak tato směs vykazuje hodnoty E^* cca 400 MPa.



Obr. 70 – DMA E^* modul pro vzorky lisované 15 minut

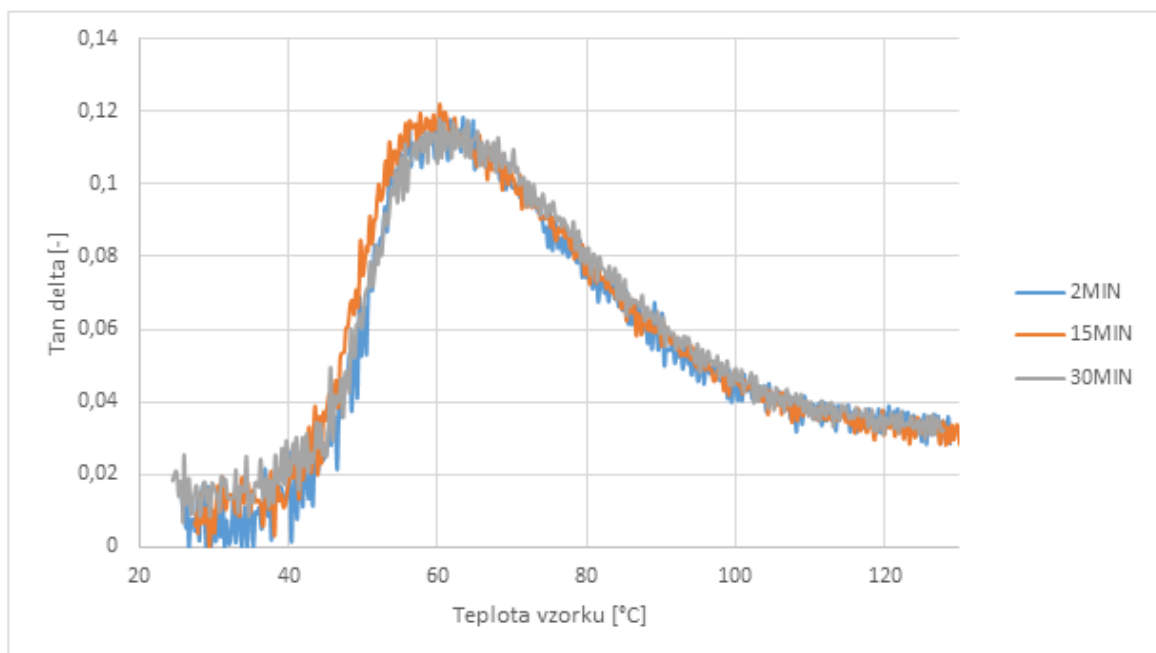
DMA křivky vzorků po 15 minutách tepelného namáhání zachycuje Obr. 70. Je zřejmé, že počáteční hodnota E^* pro PLA i PBT je v tomto případě podobná, přičemž PLA si udrželo hodnotu přibližně stejnou jako u 2 min. vzorku. U PBT došlo k mírnému nárůstu E^* oproti vzorku lisovanému 2 minuty. Ostatní trendy jsou obdobné s Obr. 69. Pro čisté PBT lze nad 60 °C pozorovat hodnoty E^* okolo 1000 – 800 MPa, což je nárůst oproti 2 min. vzorku o více než 20 %. U směsi PLA/PBT 30/70 lze pozorovat opět „schodek, ramínko“ v oblasti poklesu E^* , jeho pozice je oproti 2 min. vzorku mírně posunuta k vyšší teplotě. Nad 60 °C pak tato směs vykazuje obdobné hodnoty jako v grafu se vzorky lisovanými 2 minuty.



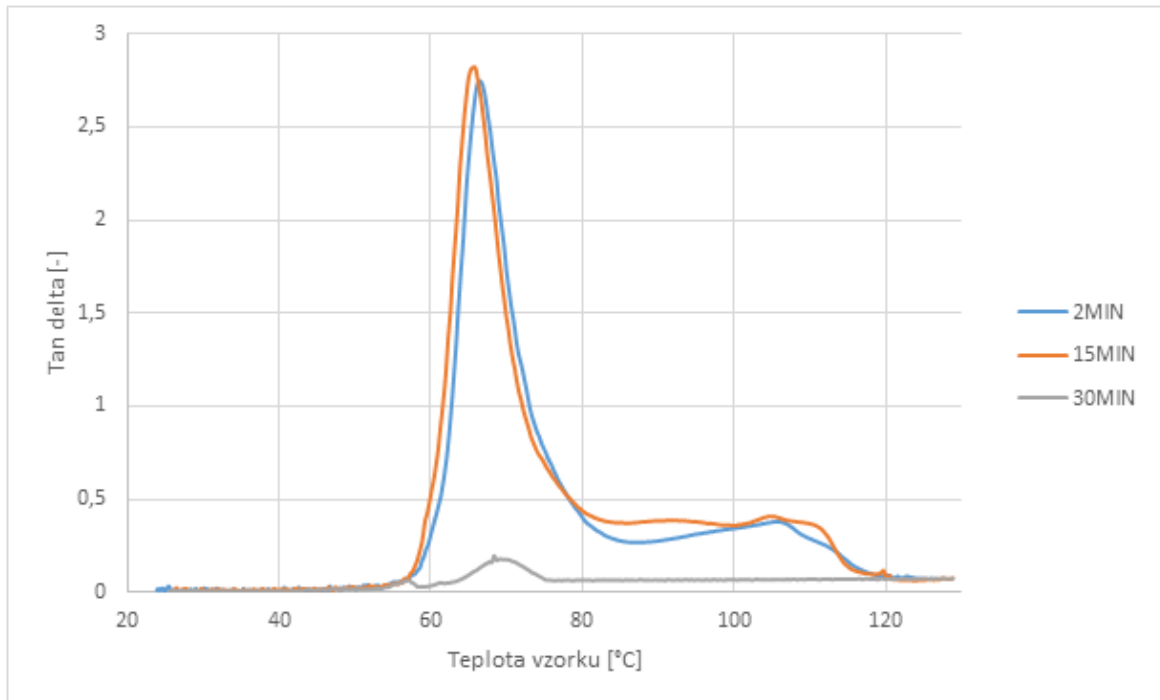
Obr. 71 – DMA E^* modul pro vzorky lisované 30 minut

Obr. 71 sleduje změny mechanických vlastností vzorků po 30 minutách tepelného namáhání. Čistě PLA ztrácí po 30 minutách své mechanické vlastnosti v celém rozsahu teplot. Ostatní vzorky s přebytkem PLA vykazují počáteční hodnoty E^* nižší než směsi s přebytkem PBT. U čistého PBT při teplotách nad 60 °C lze pozorovat hodnoty E^* okolo 750-500 MPa (pokles o více než 5 %). Nejvyšší hodnoty E^* vykazují při pokojové teplotě směsi PLA/PBT 30/70 a 10/90, při teplotě nad 60 °C je to pak čisté PBT, PLA/PBT 10/90 a 30/70.

Dále byl vyhodnocen ztrátový úhel $\tan \delta$. Nejprve v závislosti na složení, následně na době lisování.

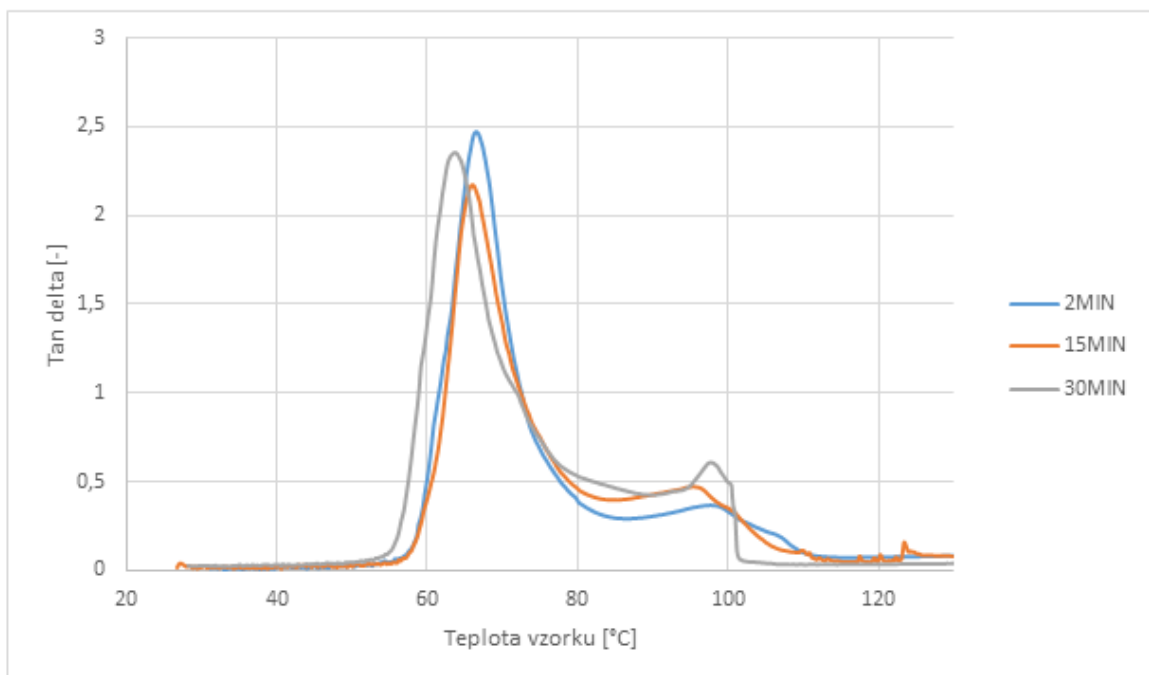


Obr. 72 – DMA ztrátového úhlu $\tan \delta$ pro materiál PBT

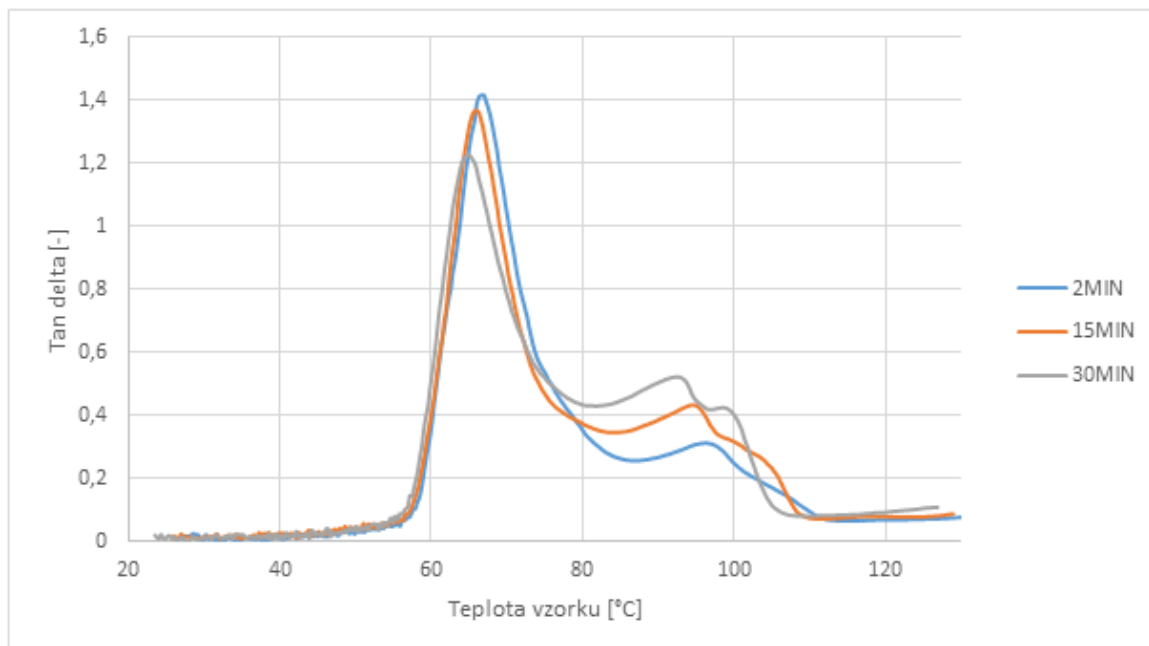


Obr. 73 – DMA ztrátového úhlu $\tan \delta$ pro materiál PLA

Na Obr. 72 a 73 lze vidět záznam ztrátového úhlu $\tan \delta$ pro čisté materiály PLA a PBT. U PBT lze pozorovat maximum okolo 60 °C, které odpovídá T_g polymeru. U PLA lze vidět 2 maxima související jednak s T_g , tak i se studenou krystalizací okolo 100 °C. Jak již bylo zmíněno, u vzorku PLA 30 min. došlo k výrazným ztrátám mechanických vlastností.

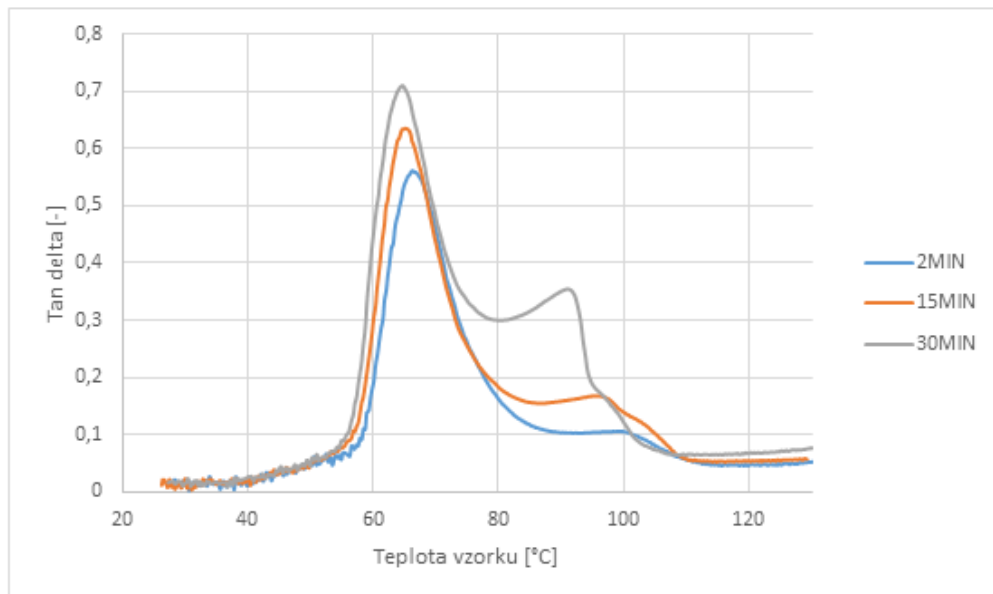


Obr. 74 – DMA ztrátového úhlu $\tan \delta$ pro směs PLA/PBT 90/10



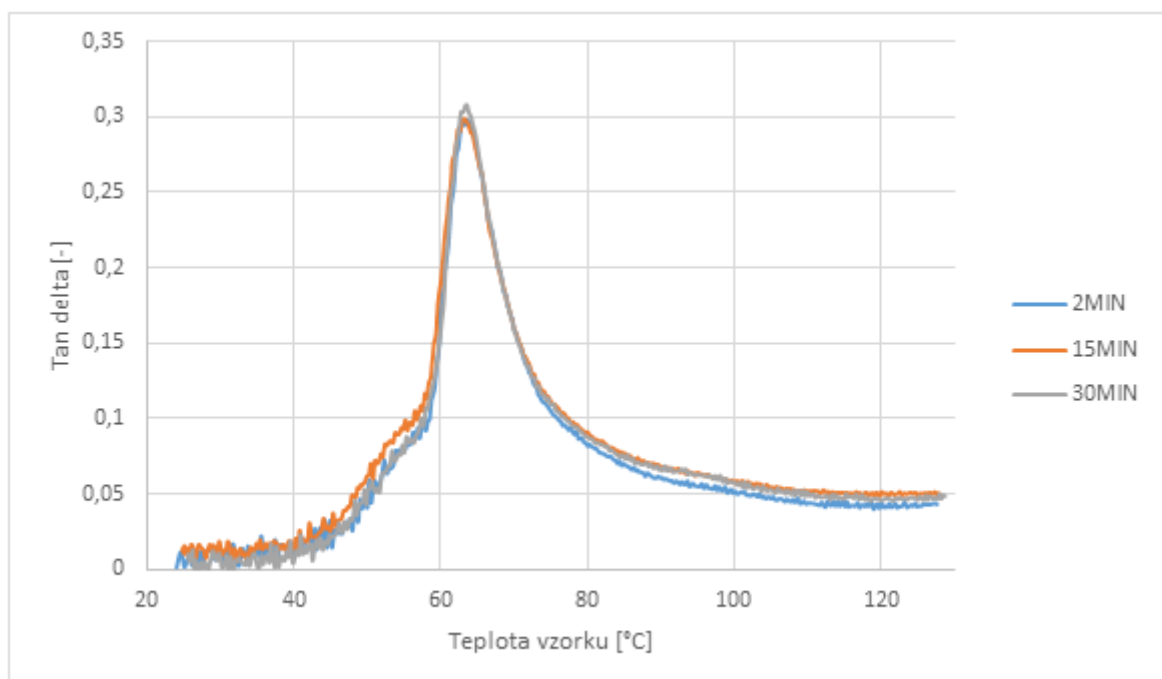
Obr. 75 – DMA ztrátového úhlu $\tan \delta$ pro směs PLA/PBT 70/30

Na Obr. 74 a 75 jsou grafy popisující chování směsi s přebytkem PLA/PBT 90/10 a 70/30. U směsi s nadbytkem PLA lze pozorovat mírný posun $T_{g\text{PLA}}$ k nižším hodnotám s rostoucím časem tepelného namáhání. Záznamy naznačují, že k dalším změnám ve struktuře materiálu dochází okolo teploty 100 °C, což by mohlo souviset se studenou krystalizací PLA. Opět s prodlužující délkou tepelného zatížení vzorku se toto maximum posunuje k nižším teplotám. U směsi PLA/PBT 30/70 lze dokonce v záznamu vidět u 15 a 30 min. vzorku tři maxima, která naznačují změny v chování materiálu pravděpodobně spojené se strukturální změnou.

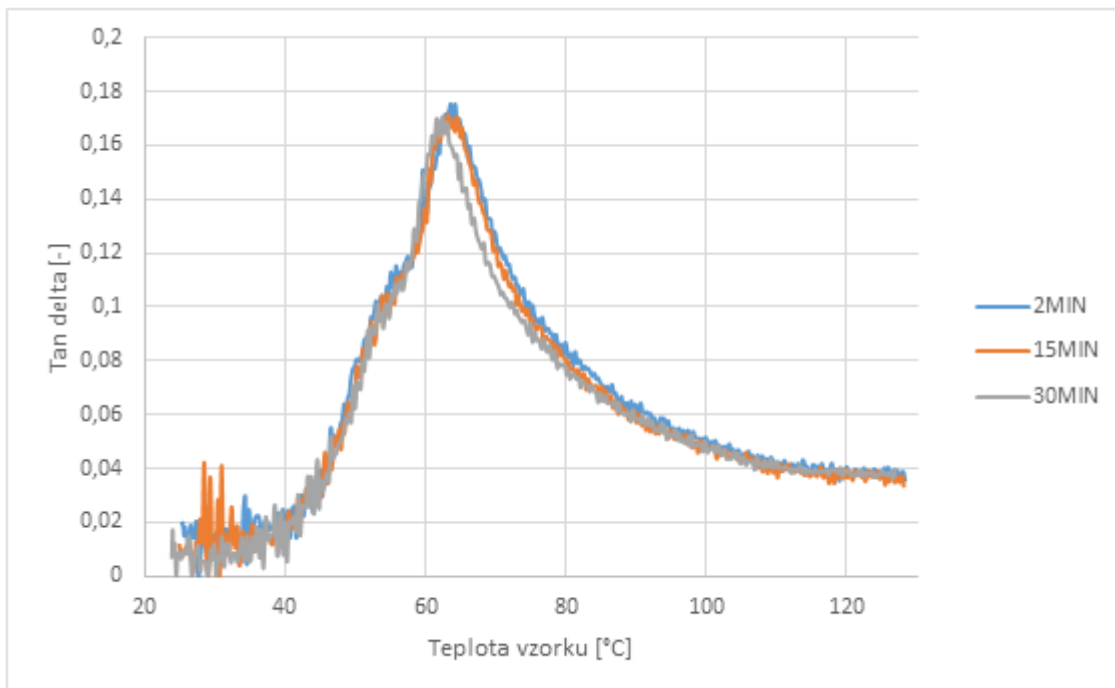


Obr. 76 – DMA ztrátového úhlu $\tan \delta$ pro směs PLA/PBT 50/50

Obr. 76 zachycuje chování směsi s poměrem složek 50/50. I zde lze vidět jemný posun T_g k nižším teplotám. U vzorku 15 a 30 min. pak lze pozorovat na DMA křivce kromě druhého maxima také náznak třetího.



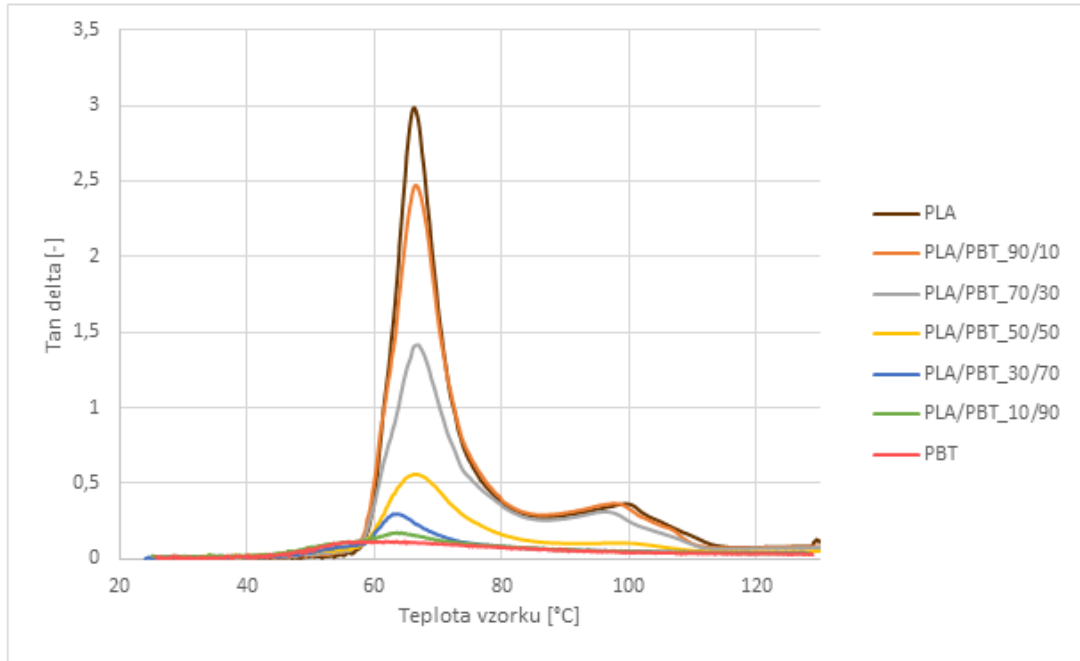
Obr. 77 – DMA ztrátového úhlu $\tan \delta$ pro směs PLA/PBT 30/70



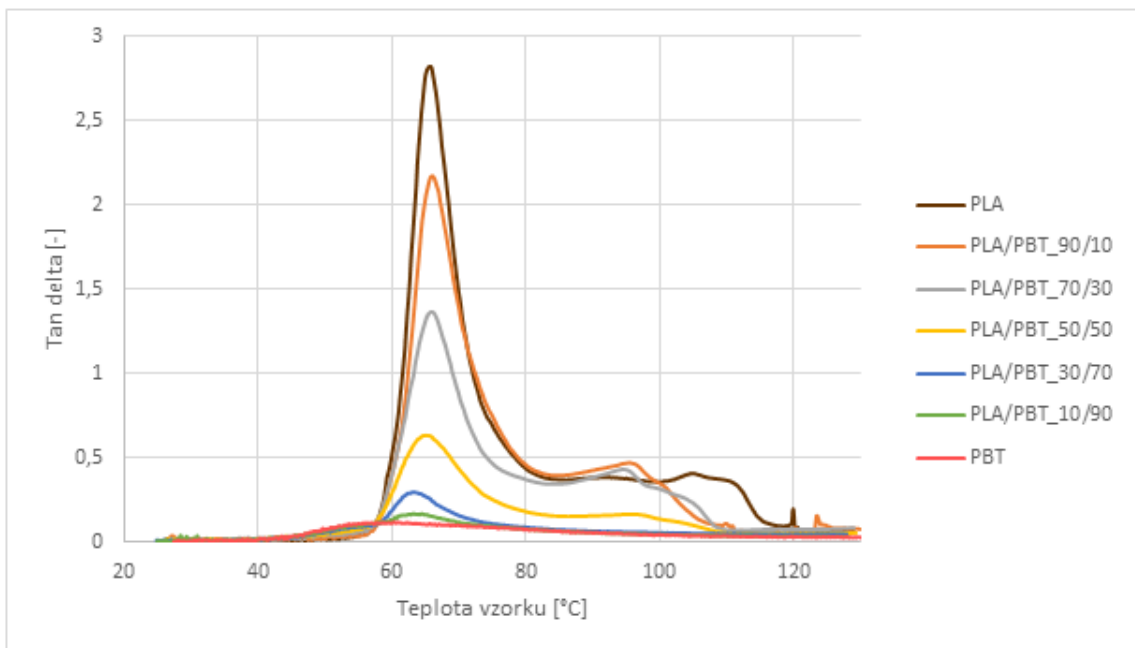
Obr. 78 – DMA ztrátového úhlu $\tan \delta$ pro směs PLA/PBT 10/90

Na Obr. 77 a 78 jsou vyhodnocená data směsí s přebytkem PBT. Zde je pozice T_g téměř neměnná a nelze pozorovat žádná další maxima na křivce ztrátového úhlu. Na obou záznamech lze pozorovat „ramínko“ pod 60 °C, což souvisí s T_{gPBT} a ostré maximum odpovídá T_{gPLA} .

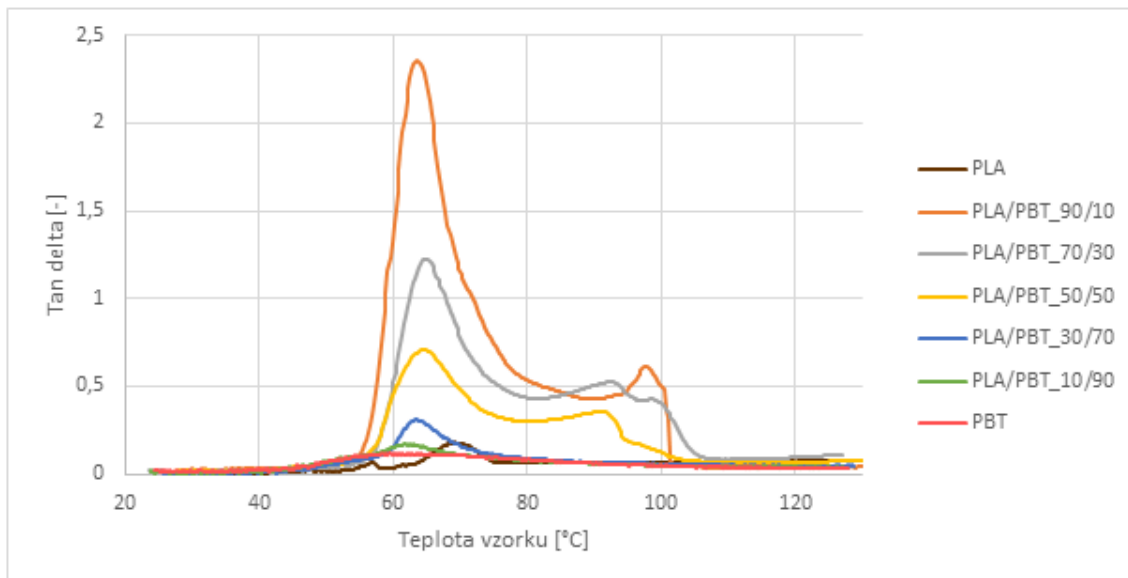
Na následujících grafech (Obr. 79 – 81) jsou zachycena data směsí v závislosti na době strávené v lisu. Ze záznamů vyplývá, že intenzita sledovaného maxima klesá s rostoucím množstvím PBT ve směsi u všech testovaných vzorků. Dále lze pozorovat posun hlavního maxima k nižším teplotám od poměru složek PLA/PBT 50/50.



Obr. 79 – DMA ztrátového úhlu $tg \delta$ pro vzorky lisované 2 minuty



Obr. 80 – DMA ztrátového úhlu $tg \delta$ pro vzorky lisované 15 minut



Obr. 81 – DMA ztrátového úhlu $\tan \delta$ pro vzorky lisované 30 minut

8.2.4 Tvrdost

Další metodou použitou v této práci bylo měření tvrdosti, které se vztahuje k mechanickým vlastnostem. Výsledky jsou shrnuty v Tab. 8.

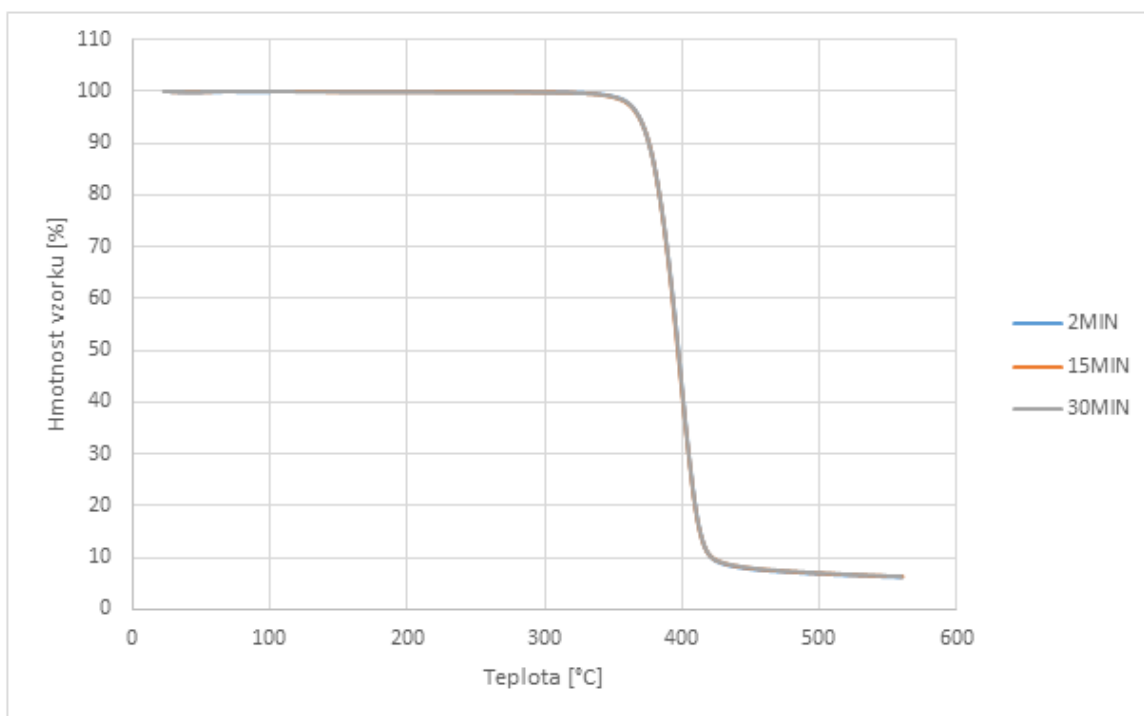
Tab. 8 – Hodnoty měření tvrdosti

Poměr složek (PLA/PBT)	Doba lisování [min]	Tvrdost [shore D]
100/0	2	84,32
	15	78,98
	30	-
90/10	2	84,36
	15	80,46
	30	61,24
70/30	2	85,13
	15	83,62
	30	72,78
50/50	2	84,18
	15	83,92
	30	82,40
30/70	2	81,86
	15	82,98
	30	79,22
10/90	2	82,53
	15	81,20
	30	80,03
0/100	2	80,02
	15	81,00
	30	79,20

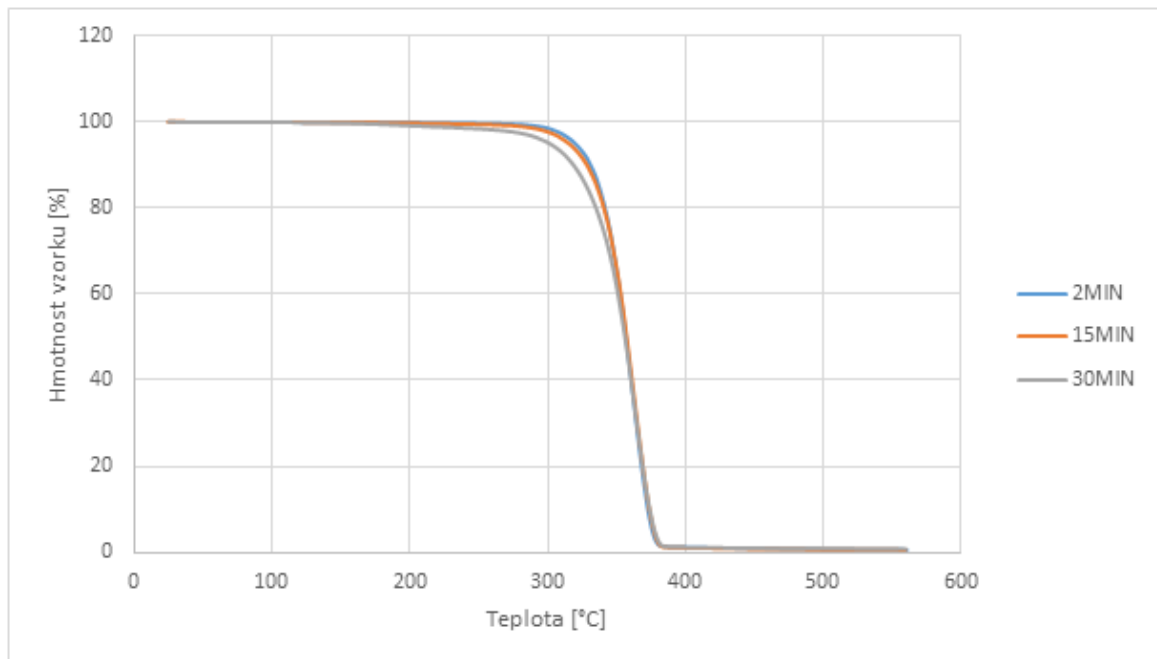
V rámci měření se zjišťovala tvrdost vzorků v závislosti na poměru materiálů ve směsích a době tepelného namáhání vzorků. Vzorek čistého PLA s dobou lisování 30 minut nebyl změřen z důvodu vysoké křehkosti. S rostoucím množstvím PBT ve směsi se snižuje rozdíl v hodnotách tvrdosti pro různě tepelně namáhané vzorky. Vyšší rozdíly v hodnotách tvrdosti vykazují vzorky s přebytkem PLA. Největší změny v rámci různých časů lisování byly zaznamenány u čistého PLA, nejnižší pak pro čisté PBT.

8.2.5 Termogravimetrická analýza (TGA)

Metoda TGA slouží k posouzení tepelné stability materiálů. V rámci této metody se zjišťoval hmotnostní úbytek a změna teplot degradace v závislosti na změnu složení směsi a době lisování.

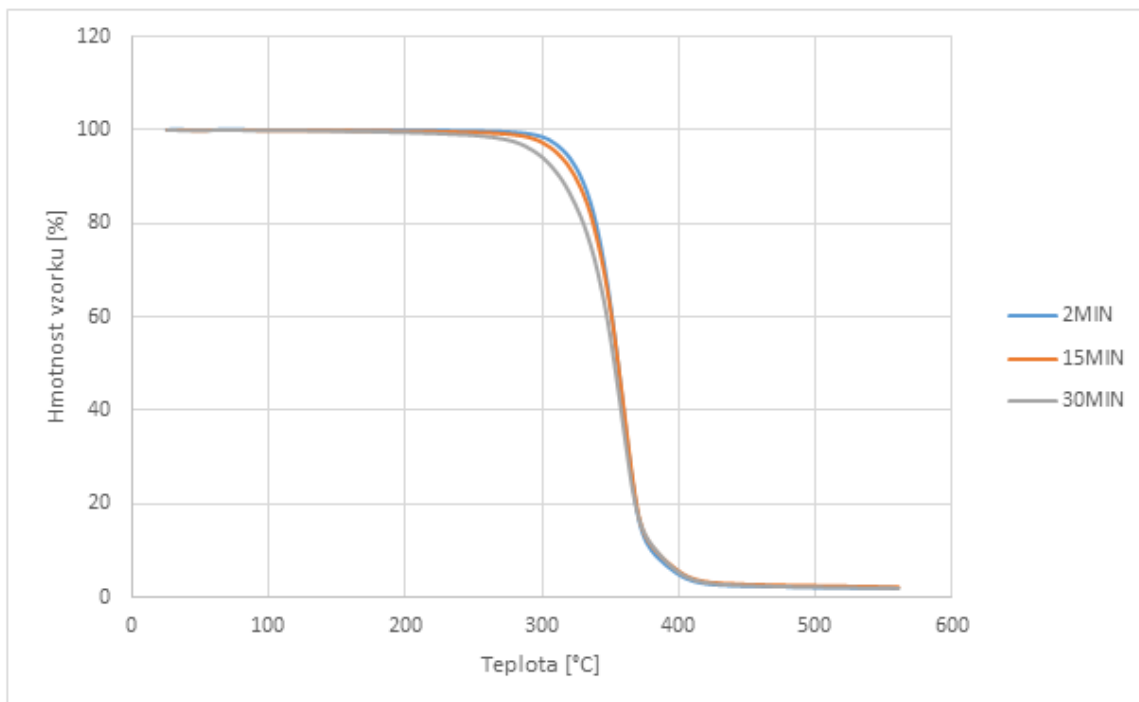


Obr. 82 – TGA pro materiál PBT

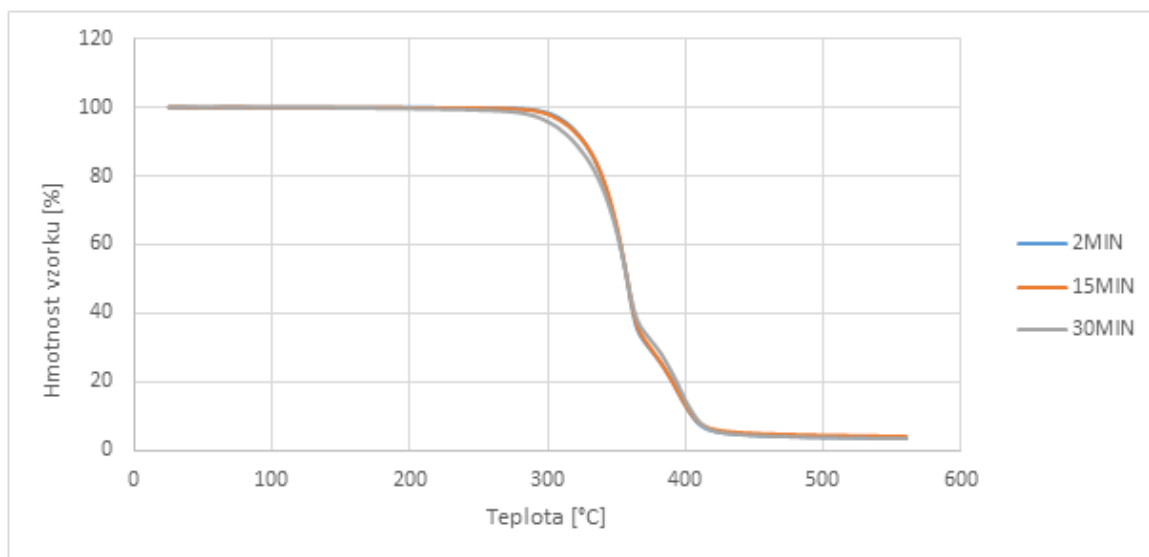


Obr. 83 – TGA pro materiál PLA

Na Obr. 82 a 83 jsou zobrazené TGA křivky pro čisté materiály PBT a PLA. Na grafu PBT je zdnalivě jedna křivka, znamená to, že hodnoty se při jednotlivých časech téměř shodují. Na grafu PLA jsou již rozlišitelné všechny tři křivky jednotlivých časů lisování, přičemž je patrné, že s rostoucím časem lisování dochází k dřívějšímu nástupu tepelné degradace a úbytku hmotnosti.

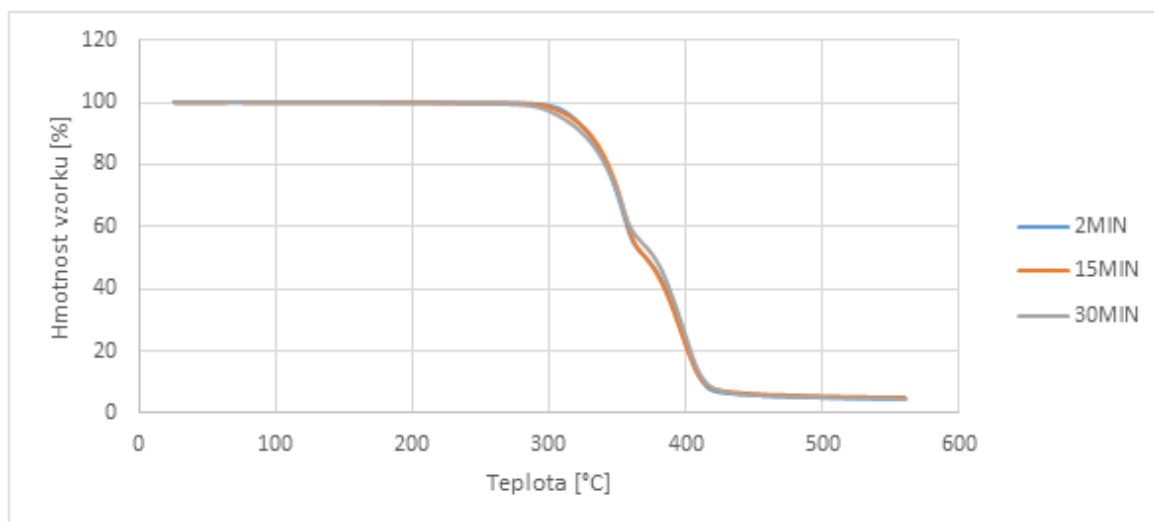


Obr. 84 – TGA pro směs PLA/PBT 90/10



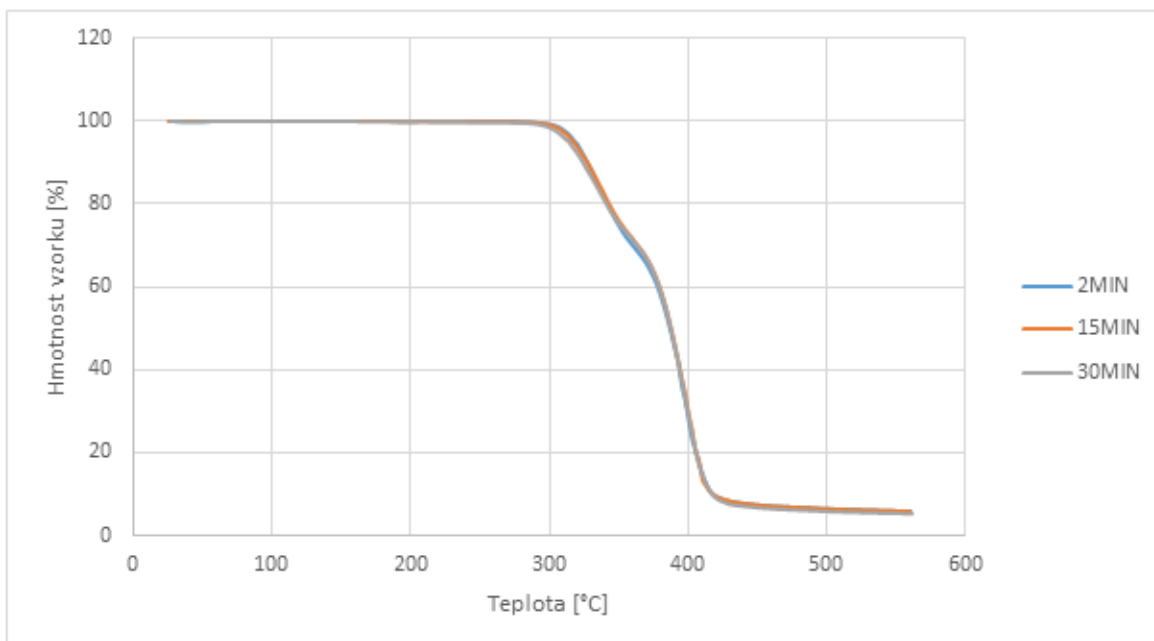
Obr. 85 – TGA pro směs PLA/PBT 70/30

Na Obr. 84 a 85 jsou zobrazené dva grafy směsí PLA/PBT. Na Obr. 84 jsou křivky směsi PLA/PBT 90/10, které nám ukazují trend podobný čistému PLA, tj. s rostoucím časem klesá počáteční teplota degradace, výrazná je u vzorku lisovaného 30 minut (šedá křivka). Stejný jev lze pozorovat u druhého grafu zobrazujícího vzorky směsi PLA/PBT 70/30. TGA křivka PLA/PBT 70/30 vykazuje opět ramínko, které souvisí s degradací složky PBT.

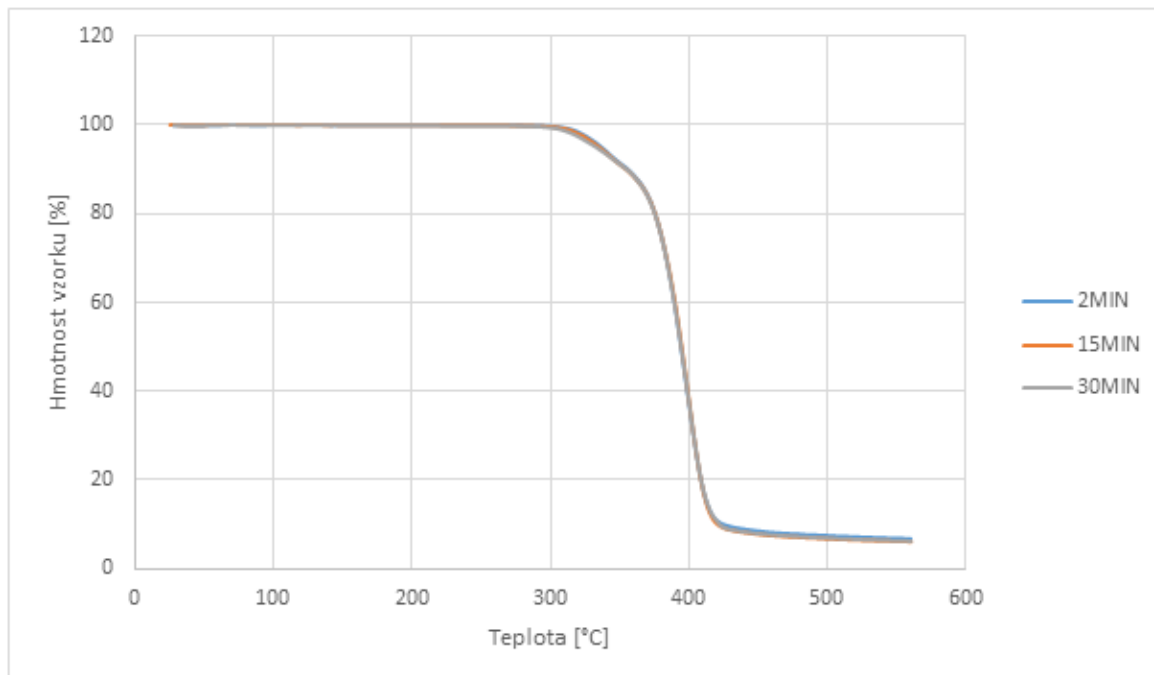


Obr. 86 – TGA pro směs PLA/PBT 50/50

Směs PLA/PBT 50/50 vykazuje menší rozdíly v TGA křivkách oproti předchozím zmíněným materiálům (Obr. 86).



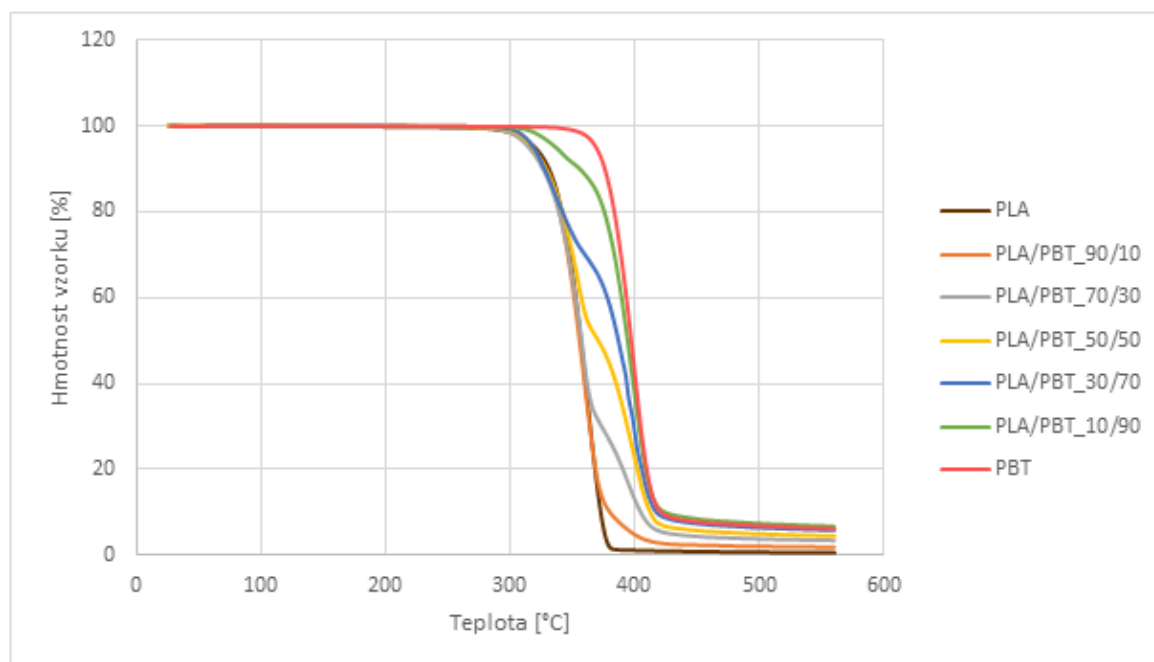
Obr. 87 – TGA pro směs PLA/PBT 30/70



Obr. 88 – TGA pro směs PLA/PBT 10/90

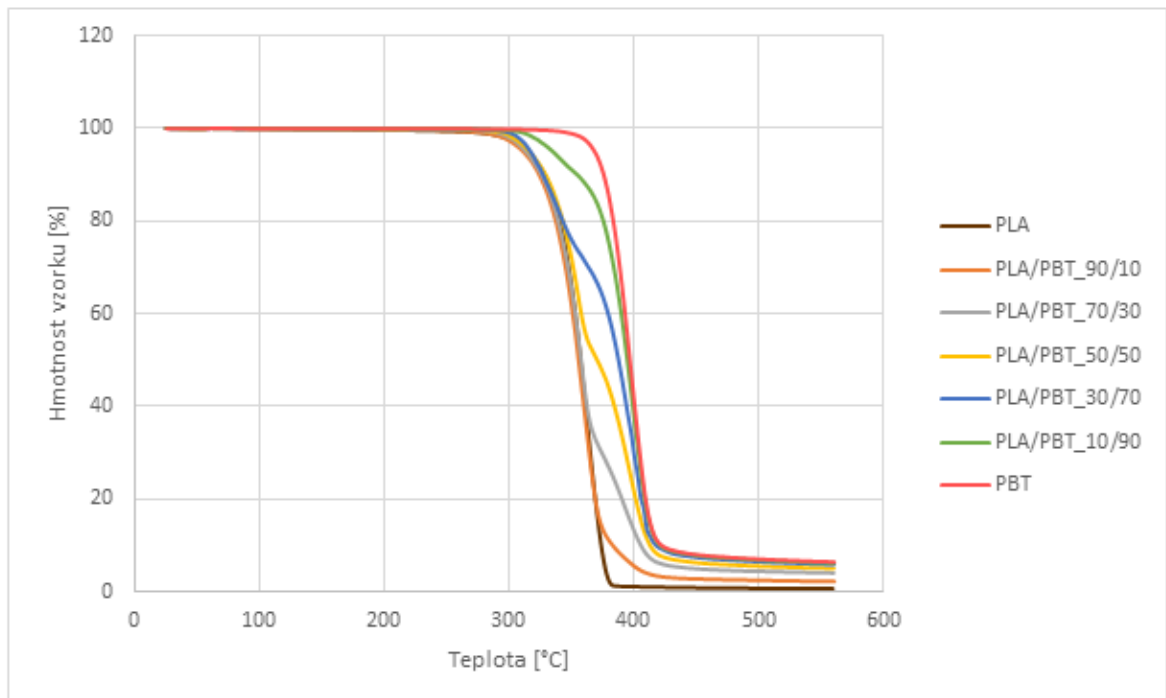
Na Obr. 87 a 88 jsou směsi s přebytkem PBT. Zde se již projevuje vyšší stabilita PBT. Křivky jsou u směsí s přebytkem PBT téměř totožné a čas tepelného namáhání vzorků se u těchto směsí příliš neprojevil.

Na následujících grafech (Obr. 89 – 91) jsou znázorněny křivky při daných časech tepelného namáhání vzorků při lisování v závislosti na složení směsi.



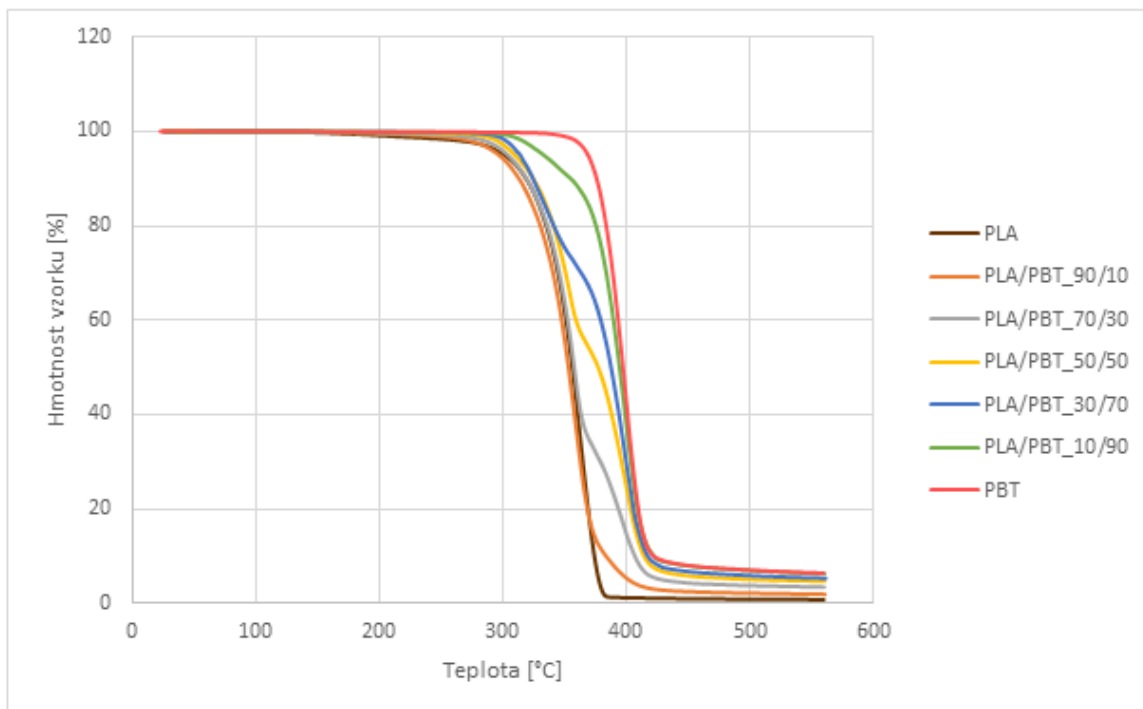
Obr. 89 – TGA pro vzorky lisované 2 minuty

Na Obr. 89 jsou vyhodnocená data pro vzorky lisované 2 minuty. Křivky vykazují výrazný trend související se složením směsi. Samotný materiál PLA začíná degradovat při teplotách okolo 285 °C. Ve směsích s materiálem PBT pak lze pozorovat jevy související jak s degradací PLA, tak PBT. Samotné PBT vykazuje začátek degradace okolo 340 °C. S rostoucím obsahem PBT ve směsi roste konečná hmotnost popela, což naznačuje, že v rámci degradace PBT vzniká méně těkavých produktů.



Obr. 90 – TGA pro vzorky lisované 15 minut

Na Obr. 90 lze sledovat stejný trend jako v případě křivek na Obr. 89. Degradace materiálů začíná oproti 2 min. vzorkům při nižší teplotě (okolo 280 °C).



Obr. 91 – TGA pro vzorky lisované 30 minut

Na Obr. 91 jsou zobrazená data získaná pro vzorky lisované 30 minut. Oproti vzorkům, které se lisovaly 15 minut, lze první známky degradace u PLA pozorovat už cca od 255 °C, zatímco PBT zůstává stabilní a vykazuje přibližně stejný počátek degradace jak pro vzorek lisovaný 2 minuty, 15 minut, tak i 30 minut. Směsi s převahou PLA začínají degradovat při nižší teplotě než směsi s převahou PBT.

V následující tabulce (Tab. 9) jsou uvedena TGA data z vyhodnocených měření.

Tab. 9 – TGA data

Poměr složek PLA/PBT	Doba lisování [min]	PLA			PBT			$m_{\text{popel}} [\%]$
		$T_{\text{PLAonset}} [^{\circ}\text{C}]$	$T_{\text{PLAmax}} [^{\circ}\text{C}]$	$\Delta m_{\text{PLA}} [\%]$	$T_{\text{PBTONset}} [^{\circ}\text{C}]$	$T_{\text{PBTmax}} [^{\circ}\text{C}]$	$\Delta m_{\text{PBT}} [\%]$	
100/0	2	286	363	99,28	-	-	-	0,72
	15	277	364	99,30	-	-	-	0,70
	30	257	364	99,13	-	-	-	0,87
90/10	2	283	360	91,67	385	400	6,23	2,10
	15	283	361	90,86	386	400	6,71	2,43
	30	266	358	89,93	383	400	7,93	2,14
70/30	2	285	358	72,27	378	395	23,91	3,83
	15	285	358	73,32	380	395	22,30	4,39
	30	272	358	69,38	378	398	26,86	3,76
50/50	2	278	353	51,16	373	398	43,83	5,01
	15	278	355	51,24	373	398	43,29	5,47
	30	275	353	48,60	373	400	46,34	5,06
30/70	2	282	335	32,21	365	400	61,35	6,45
	15	280	337	29,66	363	400	63,89	6,45
	30	279	334	30,23	364	399	63,93	5,84
10/90	2	300	333	9,73	355	398	82,80	7,47
	15	300	335	10,17	355	400	83,03	6,80
	30	298	335	10,10	355	400	82,96	6,94
0/100	2	-	-	-	343	400	93,09	6,91
	15	-	-	-	343	398	93,00	7,00
	30	-	-	-	343	399	92,97	7,03

V Tab. 9 jsou uvedena TGA data zjištěná z měření v závislosti na poměru složek ve směsích a době tepelného namáhání vzorku. Jak je patrné již z grafů, dochází ke změnám degradačního chování v závislosti na poměru složek. U parametru T_{PLAmax} dochází k poklesu teplot s přírůstkem PBT. Dále lze z tabulky vyčíst, že s rostoucím zastoupením PBT roste množství popela, které zůstalo po tepelné degradaci. Teplota T_{PBTmax} je ve všech směsích stabilní, a to okolo 400 °C. Závislost změny teplot ohledem na dobu lisování vzorků byla zaznamenána u čistého PLA a směsí PLA/PBT – 90/10, 70/30. Závěrem lze shrnout, že směsi obsahující přebytek PLA jsou na tepelnou degradaci citlivější než směsi s přebytkem PBT.

8.2.6 Kontaktní úhel smáčení

Úhel smáčení patří mezi významné parametry související se změnou povrchového napětí materiálů. V rámci této metody se zjišťoval kontaktní úhel smáčení tří zvolených kapalin s ohledem na změnu poměru PLA a PBT. Výsledky jsou uvedeny v následujících tabulkách (Tab. 10 – 12).

Tab. 10 – Kontaktní úhel smáčení pro vodu

Poměr složek (PLA/PBT)	Doba lisování [min]	Kont. úhel - voda [°]
100/0	2	67,58
	15	68,55
	30	65,29
90/10	2	68,68
	15	65,54
	30	66,18
70/30	2	67,45
	15	67,17
	30	58,38
50/50	2	67,24
	15	63,16
	30	59,31
30/70	2	66,96
	15	67,54
	30	63,17
10/90	2	71,52
	15	66,89
	30	71,63
0/100	2	70,03
	15	80,82
	30	66,89

V Tab. 10 jsou uvedeny hodnoty kontaktního úhlu s vodou. Jak je patrné, tak hodnoty úhlu smáčení rostou, a to i o více jak 10° ve směsích s přebytkem PBT. Tyto hodnoty pak ukazují, že materiál PLA má vyšší smáčivost vodou než PBT. Většina testovaných materiálů vykazuje podobné hodnoty po dobu lisování 2 a 15 minut. U vzorků lisovaných 30 minut se ve většině případů objevuje pokles sledovaného parametru. Změna je většinou do 10 %. Tento jev může souviset se změnou drsnosti povrchu. Pouze vzorek čistého PBT vykazuje po 15 minutách lisování vyšší hodnotu úhlu smáčení oproti vzorku lisovaného 2 minuty. Tento vzorek zároveň vykazuje jednu z nejvyšších změn o cca 14 % oproti 2 min. vzorku.

Tab. 11 – Kontaktní úhel smáčení pro ethylenglykol

Poměr složek (PLA/PBT)	Doba lisování [min]	Kont. úhel - ethylenglykol [°]
100/0	2	41,57
	15	48,45
	30	44,69
90/10	2	41,53
	15	41,89
	30	45,60
70/30	2	40,02
	15	41,62
	30	40,49
50/50	2	47,26
	15	35,78
	30	44,77
30/70	2	49,52
	15	40,88
	30	38,89
10/90	2	53,63
	15	45,48
	30	48,00
0/100	2	48,22
	15	52,69
	30	43,37

V Tab. 11 jsou uvedeny hodnoty kontaktního úhlu pro ethylenglykol. U PLA směsí s vysokým přebytkem PLA lze sledovat nárůst sledovaného parametru u 30 min. vzorků. Od zastoupení složek 50/50 lze pozorovat u 2 min. vzorku nárůst úhlu smáčení oproti čistému PLA (cca 14 %). U směsí s přebytkem PBT pak je patrný pokles naměřených hodnot s dobou lisování. U čistého PBT se projevil opět nárůst u 15 min. vzorků (cca 8 % hodnoty 2 min. vzorku PBT). Největší změny byly zachyceny u vzorku PLA/PBT 50/50 a 30/70.

Tab. 12 – Kontaktní úhel pro dijodomethan

Poměr složek (PLA/PBT)	Doba lisování [min]	Kont. úhel - dijodomethan [°]
100/0	2	37,53
	15	37,90
	30	33,91
90/10	2	38,19
	15	38,01
	30	40,63
70/30	2	36,61
	15	38,31
	30	39,60
50/50	2	39,71
	15	40,78
	30	46,20
30/70	2	28,84
	15	34,68
	30	35,64
10/90	2	32,08
	15	34,95
	30	38,87
0/100	2	22,07
	15	29,65
	30	29,68

V poslední Tab. 12 týkající se smáčivosti povrchů jsou hodnoty kontaktního úhlu smáčení pro dijodomethan. U vzorků s přebytkem PLA byly hodnoty sledovaného parametru pro vzorky lisované 2 a 15 min. podobné. U 30 min. vzorku čistého PLA byl registrován pokles, ale vzorky směsí s přebytkem PLA mají hodnoty mírně vyšší. Výraznější změny se ukázaly u PLA/PBT 50/50 a 30/70, kde s rostoucí dobou lisování roste také hodnota kontaktního úhlu. Což znamená, že materiál je danou kapalinou s rostoucím tepelným namáháním hůře smáčen. Rozsah změny mezi vzorky lisovanými 2 a 30 min. byl u těchto směsí okolo 20 %. Dále od vzorku PLA/PBT 30/70 (přebytek PBT) lze sledovat pokles hodnoty úhlu smáčení u 2 min. vzorků vůči čistému PLA (změna okolo 20 %). Nejnižší hodnoty kontaktního úhlu pak vykazuje čisté PBT, což značí, že vyšší smáčivost dijodomethanem vykazuje PBT.

Při porovnání kontaktního úhlu smáčení bylo zjištěno, že materiál PLA vykazuje vyšší smáčivost vodou, materiál PBT naopak dijodomethan (největší změny). Směsi s vyšším podílem PLA jsou také více smáčivé ethylenglykolem oproti vzorkům s přebytkem PBT.

8.2.7 Kolorimetrie

Ke sledování barevné změny materiálů po tepelném namáhání byla zvolena metoda kolorimetrická. Poslední metodou použitou v této diplomové práci na testování vzorků je tedy kolorimetrie, přesněji určení indexu žlutosti (YI). Hodnoty z měření jsou uvedeny v Tab. 13.

Tab. 13 – Hodnoty měření kolorimetrie

Poměr složek (PLA/PBT)	Doba lisování [min]	YI E313
100/0	2	38,45
	15	40,62
	30	43,28
90/10	2	33,58
	15	35,75
	30	36,95
70/30	2	31,86
	15	32,44
	30	35,39
50/50	2	18,74
	15	25,73
	30	29,22
30/70	2	17,12
	15	18,65
	30	21,18
10/90	2	16,98
	15	19,50
	30	21,52
0/100	2	12,08
	15	19,70
	30	22,73

U vzorků s větším hmotnostním poměrem materiálu PLA dochází k rapidnímu navýšení indexu žlutosti (Tab. 13). Index žlutosti byl také ovlivněn dobou tepelného namáhání vzorků. Z výsledků plyne, že delší doba lisování způsobila degradaci a následnou změnu barvy testovaného materiálu. S rostoucí dobou lisování vzorku tedy rostla i hodnota indexu žlutosti. Je tedy zřejmé, že směsi obsahující přebytek PBT mají tedy vyšší barevnou stálost oproti směsím s přebytkem PLA.

ZÁVĚR

Ačkoliv je v dnešní době velké množství typů polymerních materiálů, věda se stále snaží o vznik nových, které jsou vyrobené zejména kombinacemi již známých materiálů pro dosažení ideálních vlastností na dané aplikace.

V rámci této diplomové práce byla studována směs dvou polyesterů, jejichž vlastnosti jsou odlišné. Jednou ze složek směsi byl PBT (polybutylentereftalát), což je termoplast, který má vynikající inženýrské vlastnosti, ať už z hlediska mechanických či tepelných vlastností. Druhou složkou směsi byl materiál PLA (kyselina polymléčná), který je znám svou křehkostí a biodegradabilitou.

V této práci se studovaly mechanické, tepelné, ale i degradační vlastnosti, přičemž bylo připraveno celkem pět různých směsí v různých hmotnostních podílech jednotlivých složek, a následně byly porovnávány jejich vlastnosti s čistými materiály.

Již první změny s ohledem na složení směsi se projevily u lisování. Materiál s přebytkem PLA se jevil křehký a snadněji degradoval, jelikož teplota lisování byla zvolena kvůli dalším testovaným směsím obsahujícím PBT poměrně vysoko (240 °C). S přibývajícím PBT se vzorky stávaly pevnějšími i při dlouhém lisovacím čase.

V rámci DSC se zjišťovala změna chování PLA/PBT směsí pomocí charakteristických teplot. Za přídavku PBT docházelo k posunům T_{ccPLA} k nižším hodnotám a s časem rostoucího tepelného namáhání rostl ve vzorku podíl krystalické fáze. Při časech 15 a 30 minut se objevila u většiny vzorků dvě maxima odpovídající T_{mPLA} (např. PLA/PBT 90/10 a 70/30). Charakteristické teplota u materiálu PBT se měnily jen z hlediska intenzity jednotlivých maxim, což souviselo se změnou koncentrace PBT ve směsi.

U metody FTIR se zjišťovaly změny v chemické struktuře jednotlivých vzorků. S ohledem na složení jednotlivých směsí se charakter spekter měnil. U vzorků s přebytkem PLA je absence maxim spojených s aromatickou strukturou PBT, která se začíná velmi lehce projevovat až u PLA/PBT 50/50. U vzorků s přebytkem PBT (tj. PLA/PBT 30/70 a 10/90) jsou tyto pásy dobře znatelné. U zmíněných vzorků se s prodlužujícím časem lisování intenzita maxima odpovídající aromatické struktuře snižovala.

V rámci metody DMA se měřil komplexní modul E^* a ztrátový úhel $\tan \delta$. Výrazná změna s ohledem na dobu lisování se projevila u materiálu PLA, kdy vzorek, který byl lisován 30 minut, byl tak křehký, že se jeho hodnoty blížily nule. S ohledem na složení směsí se měnil

průběh DMA křivky. Materiál PBT a směsi s jeho přebytkem vykazovaly pokles E^* v daleko širším teplotním intervalu. Při vyšších teplotách tyto materiály vykazovaly lepší hodnoty E^* než PLA a směsi s jeho přebytkem. Materiál PLA a směsi s jeho přebytkem vykazují skokové změny E^* okolo 50 – 60 °C. U ztrátového úhlu $\tan \delta$ je patrný trend, kdy s úbytkem PLA klesá ztrátový úhel k nižším hodnotám. Záznamy DMA dále naznačují, že k dalším změnám ve struktuře materiálu dochází okolo teploty 100 °C, což by mohlo souviset se studenou krystalizací PLA.

Metoda zaměřující se na tvrdost materiálů nám dokázala, že s rostoucím podílem PBT ve směsi se snižuje rozdíl v hodnotách tvrdosti pro různě tepelně namáhané vzorky. Od složení PLA/PBT 50/50 vykazují směsi velmi malou změnu mezi 2 a 30 min. vzorky. U ostatních vzorků lze pozorovat pokles hodnot tvrdosti Shore D s rostoucí dobou tepelného namáhání. Největší pokles byl zachycen u vzorku PLA a PLA/PBT 90/10.

TGA analýza ukázala výrazné změny související se složením jednotlivých vzorků. S rostoucím obsahem PBT ve směsi dochází ke snižování T_{PLAmax} , zatímco T_{PBTmax} je téměř neměnné. Výrazná změna je také v hmotnosti popela na konci měření, kdy s rostoucím hmotnostním podílem PBT ve směsi došlo k nárůstu hmotnosti popela. U metody TGA z pohledu T_{max} nedochází k výrazným změnám s ohledem na dobu lisování. U vzorků s přebytkem PLA pak docházelo k posunu T_{onset} k nižším teplotám s rostoucím časem tepelného namáhání.

Další metoda se věnovala změnám povrchového napětí u čistých materiálů i připravených směsí. Jak již bylo uvedeno, s rostoucím podílem PBT ve směsi narůstala velikost kontaktního úhlu vody se substrátem. Naopak u diiodomethanu docházelo k nárůstu kontaktního úhlu kapaliny se substrátem u vzorků s vyšším přídatkem materiálu PLA. Z těchto výsledků plyne, že materiál PLA vykazuje vyšší smáčivost vodou, materiál PLA pak diiodomethanem (největší změny). Směsi s vyšším podílem PLA jsou také více smáčivé ethylenglykolem oproti vzorkům s přebytkem PBT. Z pohledu tepelného namáhání byly největší změny zaznamenány u PLA/PBT 50/50 a 30/70, kde s rostoucí dobou lisování rostla také hodnota kontaktního úhlu. Což znamená, že materiál je danou kapalinou s rostoucím tepelným namáháním hůře smáčen. Rozsah změny mezi vzorky lisovanými 2 a 30 min. byl u těchto směsí okolo 20 %. V případě vody většina testovaných materiálů vykazuje podobné hodnoty pro dobu lisování 2 a 15 minut. U vzorků lisovaných 30 minut se ve většině případů objevuje zmenšení kontaktního úhlu pro vodu. Změna je většinou do 10 %.

Posledním sledovaným parametrem v této diplomové práci byl index žlutosti. Jeho hodnoty byly změřeny s ohledem na složení a dobu lisování testovaných směsí. Z výsledků plyne, že delší doba lisování způsobila degradaci a následnou změnu barvy testovaného materiálu. S rostoucí dobou lisování vzorku tedy rostla i hodnota indexu žlutosti. Je tedy zřejmé, že směsi obsahující přebytek PBT mají vyšší barevnou stálost oproti směsím s přebytkem PLA.

S určitostí nelze říci, které složení směsi je nejvhodnější. Významným parametrem by byla daná aplikace a dle toho namíchat vhodný hmotnostní poměr. Z výsledků plyne, že abychom změnil výrazněji mechanické vlastnosti, museli bychom použít směsi s přebytkem PBT. Naopak s vyšším podílem ve směsi by mohla být zachována určitá míra biodegradovatelnosti směsi.

Předložená diplomová práce by tak mohla být podnětem k hlubšímu studiu směsí těchto dvou polyesterů, jakožto nového materiálu s ideálními vlastnostmi pro vhodně zvolenou aplikaci.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

[1] MCKEEN L.W. *THE EFFECT OF TEMPERATURE AND OTHER FACTORS ON PLASTICS AND ELASTOMERS* [online]. 3. vydání Oxford, 2014. ISBN 978-0-323-31016-1.

Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00CYGJM4/effect-temperature-other/front-matter>

[2] Ester. Z: *Academic Kids* [online]. Spojené státy americké, 2005. [cit. 2021-04-16]

Dostupné z: <https://academickids.com/encyclopedia/index.php/Ester>

[3] MATHER R.R. a WARDMAN R.H. *The Chemistry of Textile Fibres* [online]. 2. vydání. Velká Británie: British Library, 2015. ISBN 978-1-78262-023-5.

Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00UMFB15/chemistry-textile-fibres/front-matter>

[4] FEJKOVÁ L. *Degradace polybutylentereftalátu (PBT)*. Zlín, 2019. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí práce Ing. Alena Kalendová Ph.D.

[5] EICHHORN S. J., HEARLE J.W.S, JAFFE M. a KIKUTANI T., ed. *Handbook of textile fibre structure: Volume 1: Fundamentals and manufactured polymer fibres* [online]. Velká Británie: Woodhead Publishing Limite, 2009. ISBN 978-1-84569-650-4.

Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt009386PM/handbook-textile-fibre/front-matter>

[6] Terephthalic acid. In: *Sigma-Aldrich* [online]. Německo. [cit. 2021-04-16]

Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/terephthalicacid1661310021011?lang=en&ion=CZ>

[7] Dimethyl Terephthalate. In: *TCI - Tokyo Chemical Industry* [online]. Japonsko. [cit. 2021-04-16]

Dostupné z: <https://www.tcichemicals.com/OP/en/p/T0015>

[8] 1,4-Butanediol. In: *PubChem* [online]. Spojené státy americké. [cit. 2021-04-16]

Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1%2C4-butanediol>

[9] 1,4-butanediol. In: *ChemSynthesis* [online].

Dostupné z: <https://www.chemsynthesis.com/base/chemical-structure-17683.html>

[10] BAUR, E., OSSWALD T.A. a RUDOLPH N. *Plastics handbook: the resource for plastics engineers* [online]. 5. vydání. Munich: Hanser, 2019. ISBN 978-1-56990-560-9.

Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt011QMEA1/plastics-handbook-resource/polybutylene-terephthalate>

[11] LERMA VALERO J. R. *Plastics Injection Molding* [online]. Munich: Hanser, 2020. ISBN 978-1-56990-690-3.

Dostupné také z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt0124C8J5/plastics-injection-molding/front-matter>

[12] KESHAVARZIAN A., HAGHIGHI M. N. AFSHAR TAROMI F. a ABEDINI H. Phosphorus-based flame retardant poly (butylene terephthalate): Synthesis, flame retardancy and thermal behavior. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2020, **180**. ISSN 01413910.

Dostupné z: doi:10.1016/j.polymdegradstab.2020.109310

[13] KROISOVÁ, D. *Biodegradovatelné polymery - úvod do problematiky*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2009. ISBN 978-80-7372-468-9.

[14] SABU T., PREETHA B. a SREEKALA M. S. *Fundamental Biomaterials: Polymers* [online]. Velká Británie: Woodhead Publishing, 2018. ISBN 978-0-08-102195-8.

Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt011PK3C1/fundamental-biomaterials/front-matter>

[15] BARROS-VELÁZQUEZ J., ed. *Antimicrobial Food Packaging* [online]. Velká Británie: Elsevier, 2016. ISBN 978-0-12-800723-5.

Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt010WNGZ5/antimicrobial-food-packaging/front-matter>

[16] AL-SALEM S.M., ed. *PLASTICS TO ENERGY: Fuel, Chemicals, and Sustainability Implications* [online]. Velká Británie: Elsevier, 2019. ISBN 978-0-12-813140-4.

Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt011KTNH1/plastics-energy-fuel/front-matter>

[17] ENDRES H.-J. a SIEBERT-RATHS A. *Engineering Biopolymers: Markets, Manufacturing, Properties and Applications* [online]. Munich: Hanser, 2011. ISBN 978-3-446-42403-6.

Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00924L11/engineering-biopolymers/front-matter>

[18] BRANDAU O. *Stretch Blow Molding* [online]. 3. vydání. Velká Británie: Elsevier, 2017. ISBN 978-0-323-46177-1.

Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt0112VQ64/stretch-blow-molding/front-matter>

[19] IZDEBSKA J. Aging and Degradation of Printed Materials. *Printing on Polymers* [online]. Elsevier, 2016, 2016, 353-370. ISBN 9780323374682.

Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-323-37468-2.00022-1

[20] SINGH B. a SHARMA N. Mechanistic implications of plastic degradation. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2008, **93**(3), 561-584. ISSN 01413910.

Dostupné z: doi:10.1016/j.polymdegradstab.2007.11.008

[21] NASSER A., BUCHANOVSKY N., GERSTL Z. a MINGELGRIN U. Mineral induced mechanochemical degradation: The imazaquin case. *Chemosphere* [online]. 2009, **75**(1), 20-27. ISSN 00456535.

Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2008.11.077

[22] Polymer Properties Database: HYDROLYSIS OF CONDENSATION POLYMERS. In: *CROW: POLYMER SCIENCE* [online]. 2015.

Dostupné z: <https://polymerdatabase.com/polymer%20chemistry/Hydrolysis.html>

[23] STOKES V.K. *Introduction to Plastics Engineering* [online]. Velká Británie: John Wiley, 2020. ISBN 9781119536574.

Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt012ESE63/introduction-plastics/title-page>

[24] VÁSQUEZ-RENDÓN M. a ÁLVAREZ-LÁINEZ M. L. Tailoring the mechanical, thermal, and flammability properties of high-performance PEI/PBT blends exhibiting dual-phase continuity. *Polymer* [online]. 2018, **154**, 241-252. ISSN 00323861.

Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2018.09.012

[25] KULSHRESHTHA B., GHOSH A. K. a MISRA A. Crystallization kinetics and morphological behavior of reactively processed PBT/epoxy blends. *Polymer* [online]. 2003, **44**(16), 4723-4734. ISSN 00323861.

Dostupné z: doi:10.1016/S0032-3861(03)00347-1

[26] SANCHEZ E. M. S. Ageing of PC/PBT blend: Mechanical properties and recycling possibility. *Polymer Testing* [online]. 2007, **26**(3), 378-387. ISSN 01429418.

Dostupné z: doi:10.1016/j.polymertesting.2006.12.007

[27] RIGHETTI M. C., DI LORENZO M. L., ANGIULI M., TOMBARI E. a LA PIETRA P. Poly(butylene terephthalate)/poly(ϵ -caprolactone) blends: Influence of PCL molecular mass on PBT melting and crystallization behavior. *European Polymer Journal* [online]. 2007, **43**(11), 4726-4738. ISSN 00143057.

Dostupné z: doi:10.1016/j.eurpolymj.2007.08.020

[28] PATRÍCIO T. a BÁRTOLO P. Thermal Stability of PCL/PLA Blends Produced by Physical Blending Process. *Procedia Engineering* [online]. 2013, **59**, 292-297. ISSN 18777058.

Dostupné z: doi:10.1016/j.proeng.2013.05.124

[29] JACOBSEN, S. a H.G. FRITZ. Filling of Poly(Lactic Acid) With Native Starch. *POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE* [online]. 1996, **36**(22), 6.

Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/pen.10680>

[30] NOFAR M., SACLIGIL D.J., CARREAU P., KAMAL M. R. a HEUZEY M.C.. Poly (lactic acid) blends: Processing, properties and applications. *International Journal of Biological Macromolecules* [online]. 2019, **125**, 307-360. ISSN 01418130.

Dostupné z: doi:10.1016/j.ijbiomac.2018.12.002

[31] Measuring Mixers. In: *Brabender GmbH & Co. KG* [online]. Německo. [cit. 2021-04-25]

Dostupné z: <https://www.brabender.com/en/chemical/products/measuring-mixer/>

[32] Prep-Mixer. In: *Brabender GmbH & Co. KG* [online]. Spojené státy americké. [cit. 2021-04-25]

Dostupné z: <https://www.cwbrabender.com/en/chemical/products/extrusion/mixers/prep-mixer/>

- [33] Lis, lisování. In: *Oneindustry* [online]. Česká republika. [cit. 2021-04-25]
Dostupné z: <https://www.oneindustry.one/lexikon/lis-lisovani/>
- [34] Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC). In: *VŠCHT: Fakulta chemicko-inženýrská* [online]. Česká republika [cit. 2021-04-25].
Dostupné z: <https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/cwl2js87vLAsPwUA.pdf?redirected>
- [35] INFRAČERVENÁ SPEKTROMETRIE. In: *Západočeská univerzita v Plzni: Vědecké centrum* [online]. Česká republika [cit. 2021-04-16].
Dostupné z: https://tpt.zcu.cz/files/projects/frvs-3892007/skripta_kap3_irspektrometrie.pdf
- [36] Dynamický mechanický analyzátor (DMA). In: *Mettler Toledo* [online]. Česká republika [cit. 2021-04-25].
Dostupné z: https://www.mt.com/cz/cs/home/products/Laboratory_Analytics_Browse/TA_Family_Browse/DMA.html
- [37] BABÍKOVÁ J. *Využití metod DMA pro studium polymerních materiálů*. Zlín, 2011. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí práce RNDr. Marta Sližová Csc.
- [38] Metoda dle Shore. In: *Hanyko Praha s.r.o.* [online]. Česká republika [cit. 2021-04-25].
Dostupné z: <https://www.hanyko-praha.cz/produkty/tvrdomery/co-je-tvrдост-a-jak-se-meri/shore/>
- [39] Termogravimetrická analýza (TGA). In: *Mettler Toledo* [online]. Česká republika. [cit. 2021-04-25]
Dostupné z: https://www.mt.com/cz/cs/home/library/on-demand-webinars/lab-analytical-instruments/Thermogravimetric_Analysis.html
- [40] Laboratorní úloha: Goniometrické stanovení kontaktního úhlu a povrchové energie. In: *VŠCHT: Ústav inženýrství pevných látek* [online]. Česká republika [cit. 2021-04-25].
Dostupné z: https://ipl.vscht.cz/files/uzel/0024345/Kolarova_NM.pdf?redirected
- [41] Yellowness Index (YI) ASTM E313. In: *Intertek s.r.o.* [online]. Anglie [cit. 2021-04-25].
Dostupné z: <https://www.intertek.com/polymers/testlopedia/yellowness-index-astm-e313/>
- [42] LibreTexts: Infrared Spectroscopy Absorption Table. In: *Merlot - University of California: Chemistry* [online]. Spojené státy americké, 2020. [cit. 2021-04-25]
Dostupné z: chem.libretexts.org/Ancillary_Materials/Reference/Reference_Tables/Spectroscopic_Parameters/Infrared_Spectroscopy_Absorption_Table

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PLA	Kyselina polymléčná
PBT	Polybutylentereftalát
PC	Polykarbonát
PET	Polyethylentereftalát
THF	Tetrahydrofuran
DMT	Dimethylester kyseliny tereftalové
BDO	Butan-1,4-diol
TPA	Kyselina tereftalová
POM	Polyoxymethylen
PHA	Polyhydroxyalkanoát
PGA	Kyselina polyglykolová
PBS	Polybutylen sukcinát
PCL	Polykaprolakton, Poly (ϵ -kaprolakton)
PS	Polystyren
PP	Polypropylen
PE	Polyethylen
PMMA	Polymethylmethakrylát
GF	Skleněná vlákna
ASA	Akrylonitril-styren-akrylát
PEI	Polyether imid
DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie
STA	Simultánní termický analyzátor
PEG	Polyethylenglykol
PHB	Polyhydroxybutyrát
PBAT	Polybutylenadipát-ko-tereftalát

EVOH	Ethylenvinylalkohol
TPS	Želatinový škrob
PPDI	Parafenylen diisokyanát
NR	Přírodní kaučuk
SBS	Styren-butadien-styren kaučuk
TPU	Termoplastický elastomer
ESBS	Epoxidovaný SBS
FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
ZnSe	Selenid zinečnatý
DMA	Dynamická mechanická analýza
TGA	Termogravimetrická analýza
YI	Index žlutosti
min	Minuty
ot/min	Otáčky za minutu
mm	Milimetr
°C	Stupeň Celsia
mg	Miligram
K	Stupeň Kelvin
ml/min	Mililitr za minutu
Hz	Hertz
N	Newton
μl	Mikrolitr
cm ⁻¹	Vlnočet
MPa	MegaPascal
Δm	Hmotnostní úbytek
°	Stupeň

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 - Esterová vazba charakteristická pro polyesterové polymery [2]	11
Obr. 2 – Výroba PBT syntézou DMT a BDO [4].....	11
Obr. 3 - Výroba PBT syntézou TPA a BDO [4]	12
Obr. 4 – Vzorec kyseliny tereftalové [6]	12
Obr. 5 – Vzorec dimethylesteru kyseliny tereftalové [7]	13
Obr. 6 – Vzorec butan-1,4-diolu [9].....	13
Obr. 7 – Vzorec PBT [10].....	13
Obr. 8 – Obecný vzorec kyseliny polymléčné [14]	16
Obr. 9 – Konfigurace L a D kyseliny mléčné [16]	16
Obr. 10 – Výroba PLA [16].....	17
Obr. 11 – Charakteristické teploty směsi PEI/PBT na křivce DSC [24]	25
Obr. 12 – DSC křivky pro čisté PBT a směsi PBT:PCL při izotermické krystalizaci [27].....	27
Obr. 13 – Křivky z DSC pro čisté PLA (a), pro PLA plněné 20 hmot. % PEG (b), pro PLA/PEG (vysoká molekulová hmotnost) (c) [29].....	29
Obr. 14 – Křivky DSC pro čisté PLA (a), PLA (80 %) a škrob (20 %) (b), PLA (50 %) a škrob (50 %) (c) [29].....	29
Obr. 15 – DSC vyhodnocené křivky pro čisté PLA (a), směs PLA (80 %) a PEG (20 %) (b), směs PLA (60 %), PEG (20 %), škrob (20 %) (c), směs PLA (40 %), PEG (20 %), škrob (20 %) (d) [29].....	30
Obr. 16 – Vzorky PLA lisované po dobu 2, 15 a 30 minut.....	38
Obr. 17 – Vzorky směsi PLA a PBT s poměrem 90/10 lisované po dobu 2, 15 a 30 minut	38
Obr. 18 – Vzorky směsi PLA a PBT s poměrem 70/30 lisované po dobu 2, 15 a 30 minut	39
Obr. 19 – Vzorky směsi PLA a PBT s poměrem 50/50 lisované po dobu 2, 15 a 30 minut	39
Obr. 20 – Vzorky směsi PLA a PBT s poměrem 30/70 lisované po dobu 2, 15 a 30 minut	39
Obr. 21 – Vzorky směsi PLA a PBT s poměrem 10/90 lisované po dobu 2, 15 a 30 minut	40
Obr. 22 – Vzorky PBT lisované po dobu 2, 15 a 30 minut.....	40
Obr. 23 – DSC (2. ohřev) pro materiál PBT.....	44
Obr. 24 – DSC (2. ohřev) pro materiál PLA	44
Obr. 25 – DSC (2. ohřev) pro směs PLA/PBT 90/10.....	45
Obr. 26 – DSC (2. ohřev) pro směs PLA/PBT 70/30.....	45
Obr. 27 – DSC (2. ohřev) pro směs PLA/PBT 50/50.....	46
Obr. 28 – DSC (2. ohřev) pro směs PLA/PBT 30/70.....	47
Obr. 29 – DSC (2. ohřev) pro směs PLA/PBT 10/90.....	47
Obr. 30 – DSC (2. ohřev) pro vzorky lisované 2 minuty PLA/PBT – přebytek PLA ve směsi	48
Obr. 31 – DSC (2. ohřev) pro vzorky lisované 2 minuty PLA/PBT – přebytek PBT ve směsi	48
Obr. 32 – DSC (2. ohřev) pro vzorky lisované 15 minut PLA/PBT – přebytek PLA ve směsi.....	49

Obr. 33 – DSC (2. ohřev) pro vzorky lisované 15 minut PLA/PBT – přebytek PBT ve směsi.....	50
Obr. 34 – DSC (2. ohřev) pro vzorky lisované 30 minut PLA/PBT – přebytek PLA ve směsi.....	51
Obr. 35 – DSC (2. ohřev) pro vzorky lisované 30 minut PLA/PBT – přebytek PBT ve směsi.....	51
Obr. 36 – DSC (1. chlazení) pro materiál PBT.....	52
Obr. 37 – DSC (1. chlazení) pro materiál PLA.....	52
Obr. 38 – DSC (1. chlazení) pro směs PLA/PBT 90/10.....	53
Obr. 39 – DSC (1. chlazení) pro směs PLA/PBT 70/30.....	53
Obr. 40 – DSC (1. chlazení) pro směs PLA/PBT 50/50.....	54
Obr. 41 – DSC (1. chlazení) pro směs PLA/PBT 30/70.....	55
Obr. 42 – DSC (1. chlazení) pro směs PLA/PBT 10/90.....	55
Obr. 43 – DSC (1. chlazení) pro vzorky lisované 2 minuty PLA/PBT – přebytek PLA ve směsi.....	56
Obr. 44 – DSC (1. chlazení) pro vzorky lisované 2 minuty PLA/PBT – přebytek PBT ve směsi.....	56
Obr. 45 – DSC (1. chlazení) pro vzorky lisované 15 minut PLA/PBT – přebytek PLA ve směsi.....	57
Obr. 46 – DSC (1. chlazení) pro vzorky lisované 15 minut PLA/PBT – přebytek PBT ve směsi.....	58
Obr. 47 – DSC (1. chlazení) pro vzorky lisované 30 minut PLA/PBT – přebytek PLA ve směsi.....	58
Obr. 48 – DSC (1. chlazení) pro vzorky lisované 30 minut PLA/PBT – přebytek PBT ve směsi.....	59
Obr. 49 – FTIR spektrum čistého PLA.....	60
Obr. 50 – FTIR spektrum čistého PBT.....	60
Obr. 51 – FTIR spektrum pro směs PLA/PBT 90/10.....	61
Obr. 52 – FTIR spektrum pro směs PLA/PBT 70/30.....	61
Obr. 53 – FTIR spektrum pro směs PLA/PBT 50/50.....	62
Obr. 54 – FTIR spektrum pro směs PLA/PBT 30/70.....	63
Obr. 55 – FTIR spektrum pro směs PLA/PBT 10/90.....	63
Obr. 56 – FTIR spektrum pro vzorky lisované 2 minuty PLA/PBT – přebytek PLA ve směsi.....	64
Obr. 57 – FTIR spektrum pro vzorky lisované 2 minuty PLA/PBT – přebytek PBT ve směsi.....	64
Obr. 58 – FTIR spektrum pro vzorky lisované 15 minut PLA/PBT – přebytek PLA ve směsi.....	65
Obr. 59 – FTIR spektrum pro vzorky lisované 15 minut PLA/PBT – přebytek PBT ve směsi.....	66
Obr. 60 – FTIR spektrum pro vzorky lisované 30 minut PLA/PBT – přebytek PLA ve směsi.....	66
Obr. 61 – FTIR spektrum pro vzorky lisované 30 minut PLA/PBT – přebytek PBT ve směsi.....	67
Obr. 62 – DMA E* modul pro materiál PBT.....	68
Obr. 63 – DMA E* modul pro materiál PLA.....	68
Obr. 64 – DMA E* modul pro směs PLA/PBT 90/10.....	69
Obr. 65 – DMA E* modul pro směs PLA/PBT 70/30.....	69
Obr. 66 – E modul tuhosti pro směs PLA/PBT 50/50.....	70
Obr. 67 – DMA E* modul pro směsi PLA/PBT 30/70.....	71
Obr. 68 – DMA E* modul pro směs PLA/PBT 10/90.....	71

<i>Obr. 69 – DMA E* modul pro vzorky lisované 2 minuty</i>	72
<i>Obr. 70 – DMA E* modul pro vzorky lisované 15 minut</i>	73
<i>Obr. 71 – DMA E* modul pro vzorky lisované 30 minut</i>	73
<i>Obr. 72 – DMA ztrátového úhlu tg δ pro materiál PBT</i>	74
<i>Obr. 73 – DMA ztrátového úhlu tg δ pro materiál PLA</i>	75
<i>Obr. 74 – DMA ztrátového úhlu tg δ pro směs PLA/PBT 90/10</i>	75
<i>Obr. 75 – DMA ztrátového úhlu tg δ pro směs PLA/PBT 70/30</i>	76
<i>Obr. 76 – DMA ztrátového úhlu tg δ pro směs PLA/PBT 50/50</i>	77
<i>Obr. 77 – DMA ztrátového úhlu tg δ pro směs PLA/PBT 30/70</i>	77
<i>Obr. 78 – DMA ztrátového úhlu tg δ pro směs PLA/PBT 10/90</i>	78
<i>Obr. 79 – DMA ztrátového úhlu tg δ pro vzorky lisované 2 minuty</i>	79
<i>Obr. 80 – DMA ztrátového úhlu tg δ pro vzorky lisované 15 minut</i>	79
<i>Obr. 81 – DMA ztrátového úhlu tg δ pro vzorky lisované 30 minut</i>	80
<i>Obr. 82 – TGA pro materiál PBT</i>	81
<i>Obr. 83 – TGA pro materiál PLA</i>	82
<i>Obr. 84 – TGA pro směs PLA/PBT 90/10</i>	83
<i>Obr. 85 – TGA pro směs PLA/PBT 70/30</i>	83
<i>Obr. 86 – TGA pro směs PLA/PBT 50/50</i>	84
<i>Obr. 87 – TGA pro směs PLA/PBT 30/70</i>	84
<i>Obr. 88 – TGA pro směs PLA/PBT 10/90</i>	85
<i>Obr. 89 – TGA pro vzorky lisované 2 minuty</i>	85
<i>Obr. 90 – TGA pro vzorky lisované 15 minut</i>	86
<i>Obr. 91 – TGA pro vzorky lisované 30 minut</i>	87

SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1 - Přehled polyesterů [13]</i>	15
<i>Tab. 2 - Porovnání obecných vlastností PLA a PET [18]</i>	18
<i>Tab. 3 - Vzorky</i>	33
<i>Tab. 4 – Podmínky pro lisování</i>	34
<i>Tab. 5 – DSC (2. ohřev) pro složku PBT – teplota tání a krystalinita</i>	41
<i>Tab. 6 – DSC (2. ohřev) pro složku PLA – teplota skelného přechodu, teplota tání a krystalinita</i>	42
<i>Tab. 7 – DSC (1. chlazení) pro složky PLA i PBT</i>	43
<i>Tab. 8 – Hodnoty měření tvrdosti</i>	80
<i>Tab. 9 – TGA data</i>	88
<i>Tab. 10 – Kontaktní úhel smáčení pro vodu</i>	89
<i>Tab. 11 – Kontaktní úhel smáčení pro ethylenglykol</i>	90
<i>Tab. 12 – Kontaktní úhel pro diiodomethan</i>	91
<i>Tab. 13 – Hodnoty měření kolorimetrie</i>	92

