



PLASTKO[●] 2018

Sborník příspěvků z konference



18. – 19. dubna 2018

PLASTKO 2018

Sborník příspěvků z konference

18. – 19. 4. 2018, Zlín

2018

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně



EVROPSKÁ UNIE
EVROPSKÝ FOND PRO REGIONÁLNÍ ROZVOJ
INVESTICE DO VAŠÍ BUDOUCNOSTI



OP Výzkum a vývoj
pro inovace

Konference je pořádána v rámci udržitelnosti projektu
„Rozvoj CTT na UTB ve Zlíně“, reg. č. CZ.1.05/3.1.00/10.0205

EDITOŘI

Ivana Bartoníková

Eva Hnátková

Kateřina Vaculíková

Upozornění: Všechna práva vyhrazena. Rozmnožování a šíření této publikace je jakýmkoli způsobem bez výslovného písemného svolení vydavatele trestné. Příspěvky neprošly redakční ani jazykovou úpravou. Za jazykovou úpravu odpovídají autoři textů jednotlivých příspěvků.

© Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2018

ISBN 978-80-7454-727-0

VĚDECKÝ VÝBOR

Petr Sáha (UTB ve Zlíně)

David Hausner (Plastikářský klastr z.s.)

Vladimír Sedlařík (UTB ve Zlíně)

Tomáš Sedláček (UTB ve Zlíně)

Petr Slobodian (UTB ve Zlíně)

Ivo Kuřitka (UTB ve Zlíně)

Jaroslav Toufar (Plastikářský klastr z.s.)

ORGANIZAČNÍ VÝBOR

Dana Kreizlová (UTB ve Zlíně, UNI)

Eva Hnátková (UTB ve Zlíně, UNI)

Ivana Bartoníková (UTB ve Zlíně, UNI)

Jiří Jaroš (UTB ve Zlíně, CPS)

Kateřina Vaculíková (UTB ve Zlíně, UNI)

Petra Svěráková (UTB ve Zlíně, CPS)

Přemysl Strážnický (UTB ve Zlíně, UNI)

Zdeněk Hložek (UTB ve Zlíně, UNI)

Jan Görig (UTB ve Zlíně, UNI)

PREAMBULE

Konference PLASTKO je nejstarší mezinárodní konferencí pořádanou na půdě Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně. Je založena na principech spolupráce a diskuze mezi akademickou i průmyslovou praxí. Cílem konference je představit novinky a trendy plastikářského sektoru.

Hlavním tématem letošního ročníku bylo ukázat praktické výstupy spolupráce mezi vědeckou a komerční sférou v oblasti plniv a modifikátorů, bioplastů, recyklace, testovacích a výrobních zařízení.

Konference PLASTKO 2018 byla realizována v rámci udržitelnosti a naplňování cílů projektu OP VaVpl „Rozvoj CTT na UTB ve Zlíně“, reg.č. CZ.1.05/3.1.00/10.0205.

Za organizační a vědecký výbor konference Plastko 2018 jsme rádi, že tato konference se těší stálému zájmu firem i akademiků a velmi děkujeme všem návštěvníkům za účast na konferenci.

Ing. Ivana Bartoníková

ředitelka Centra transferu technologií

ve Zlíně 19. 4. 2018

OBSAH

PŘEDNÁŠKY / LECTURES

Sekce / Session: „Když méně znamená více / Functional Fillers and Additives“	5
Priama adícia povrchovo upraveného mikromletého uhličitanu vápenatého do PVC napeňovaných rúr a profilov	6
NFR zmesi pre extrúziu a vstrekovanie stavebných profilov.....	8
Nová generace minerálních masterbatchů do polyolefinových fólií.....	9
Plniva pro plasty z obnovitelných zdrojů	11
Improved stabilization concepts for special market requirements of polyolefins.....	12
Materiály pro bezpečné dopravní prostředky	13
Sekce / Session: „(BIO)plasty / Bioplastic materials“	15
Eastman TREVA™ engineering bioplastic	16
Modifikácia PLA za účelom ochrany originality vlákien a textílií	18
Antimikrobní modifikace plastů: Centrum alternativních ekologicky šetrných vysoce účinných antimikrobiálních prostředků pro průmyslové aplikace	29
Bio kopolyestry ECOZEN®	31
Sekce / Session: „Kam s nimi / Recycling“	32
Wire & Cable postconsumer waste advanced recycling	33
Odpadní břídlíci plněné systémy pro výrobu interiérových dekorací	35
Využití recyklovaného PVB z autoskel do měkčených PVC směsí	36
Think sustainable with recycled polyamides	38
Selected analytical methods for proving of recycled polymer in plastic samples.....	39
Sekce / Session: „Mašiny a mašinky / Processing and Testing“	41
Funkční a dekorační fólie pro pokročilé dekorace povrchů z plastů.....	42
Self-cleaning melt filtration systems for heterogenous plastic waste	43
Návrh vytlačovacích hlav pomocí nemodernějších nástrojů.....	45
Využití měřicích metod počítačové tomografie pro vlákny tvrzené kompozity	50
Nedestruktivní testování a přesná rozměrová kontrola plastů metrologickými tomografy Werth TomoScope®	55

POSTERY / POSTERS

Aditivum pro hygienizaci zpracovatelských procesů polymerních recyklátů.....	57
Biodegradovatelné vlákna z kyseliny polymlečnej	64
CAD/CAM software VISI pro výrobu vstřikovacích forem a střížných nástrojů.....	69
Čistící granuláty ASACLEAN pro vstřikovací stroje a extrudery	75
Dynisco – Azurr Technology	77
Charakterizace plazmového polymeru na bázi PEO	78
Komparativní studie plastifikátorů polylaktidu pro obalové aplikace	86
Modifikované biomateriály pre adhezívne aplikácie	87
Monitorování lidského dýchání pomocí flexibilního polyuretanového senzoru s integrovanou vrstvou uhlíkových nanotrubiček	93
Príprava PP vlákien s obsahom fluorescenčného pigmentu	97
Přístroje pro sluneční simulace a UV testery firmy Q-LAB Corp.	104
Reologické chovanie PLA a PP koncentrátov	114
Úvod doproblematiky anti biofoulingových úprav nanovláknitých filtračních materiálů	122
Vliv gama záření na strukturní změny semikrystalického a amorfního polylaktidu.....	124
Vplyv dispergačného činidla na vlastnosti kompozitných vlákien polypropylén/halloyzit	125
Vplyv zloženia a koncentrácie termoplastického škrobu na fyzikálne vlastnosti zmesi s polybutylén-adipát-tereftalátom	135
Antibacterial modification of polyolefin veneers.....	137
Antibacterial polyurethane / hydrophobic carbon quantum dots composites for biomedical applications	142
Antibacterial surfaces based on LDPE: preparation, multistep procedure and graft type effect	144
Antimicrobial modification of thermoplastic elastomers – Possibility of use the <i>Carum carvi</i> L. essential oil	145
Bandgap Engineering of ZnO NanoParticles for Polymer Active Layers in LEDs.....	148
Beetroot (<i>Beta vulgaris</i>) as a source of antioxidants	149
Bio-artificial polymeric system: PVA/CHI/AMP for healthcare-associated infections novel treatment	155
Fabrication of self-standing flexible LiMn ₂ O ₄ /MWCNT cathode for aqueous rechargeable batteries	163
Hot-melt adhesives based on metallocene polyolefins	165
Inkjet printability diagrams using dimension-less correlations.....	169
Methacrylate polymers with pendant carbazole groups as polymeric memristors	170

Nanostructuring of polymethyl methacrylate surface with use of highly etching plasma.....	172
Natural antioxidants for polyesters stabilisation	178
Plasma treatment of PE tubes in continuous regime using SDBD with water electrodes.....	180
Preparation and characterization of composites based on Ethylene vinyl acetate/novel aditivum.....	185
Silica-based magnetic nanocomposites for methylene blue removal from wastewater	186
Tailoring the polymeric surface by fluoroquinolones to avoid bacterial contamination	187
The effect of high temperatures on antibacterial activity and structural changes of PLA-based nisin-containing films	192
Thermoelectrical behaviour of surface-treated multiwall carbon nanotube filled ethylene-octene polymer composites	193
β -chitin incorporated and calcium carbonate mineralized polymeric hydrogel scaffolds: An interesting bioinspired biomaterials	201

Přednášky / Lectures

Sekce / Session: „Když méně znamená více / Functional Fillers and Additives“

PRIAMA ADÍCIA POVRCHOVO UPRAVENÉHO MIKROMLETÉHO UHLIČITANU VÁPENATÉHO DO PVC NAPEŇOVANÝCH RÚR A PROFILOV

Dionýz Nagy

1.PLASTCOMPANY, spol. s r.o.

Bohunická 728/24a, 619 00 Brno, Česká republika

Korešpondenčný e-mail: d.nagy@1plastcompany.cz

ABSTRAKT

Silná konkurencia vo výrobe PVC rúr a technických profilov núti výrobcov neustále hľadať spôsoby znižovania výrobných, hlavne materiálových nákladov.

Zmesi na výrobu PVC rúr a profilov sa môžu v detailoch líšiť, ale vždy obsahujú okrem samotného polyvinylchloridu stabilizátory, aditíva, prípadne farbivá a ďalšie zložky – plnidlá. Tie v prípade správnej štruktúry neovplyvňujú nijak výrazne negatívne vlastnosti výrobkov, ale vďaka svojej nízkej cene sú schopné čiastočne nahradiť drahé suroviny. Pozitívne ovplyvnenie niektorých fyzikálno-mechanických vlastností prídavkom plnidiel, napríklad kruhovej tuhosti u PVC rúr, je vyslovene žiadúce.

Inou možnosťou je pridávanie napeňovadiel, ktoré nahradia časť suroviny bublinami plynu, a tým znižujú celkovú hmotnosť výrobku.

Jedným z najbežnejších lacných plnidiel je uhličitan vápenatý najčastejšie vo forme mikromletého vápenca. Klasické spôsoby primiešavania do PVC, pri použití kombinácie horúcej a studenej miešačky, ktoré zaručujú dobrú spracovateľnosť zmesi na bežných extrúzných linkách, umožňujú pridať maximálne 20 hmotnostných dielov mikromletého vápenca na 100 dielov PVC.

Ďalšie zvýšenie podielu mikromletého vápenca je už sprevádzané nežiadúcimi efektmi, ktorými sú najmä separácia mikromletého vápenca od PVC v dôsledku rozdielnych hustôt, a tým vznik nehomogénnej zmesi, ale tiež znižovanie účinku stabilizátorov a ďalších aditív v dôsledku ich viazania na podstatne väčší povrch častíc mikromletého vápenca s rozmermi v ráde jednotiek mikrónov v porovnaní s časticami polyvinylchloridu s rozmermi až stoviek mikrónov.

Riešením je priama adícia povrchovo upraveného mikromletého vápenca, pozostávajúca z prípravy klasickej zmesi PVC s nízkym obsahom mikromletého vápenca na kombinácii

horúcej a studenej miešačky a jej následné kontinuálne premiešanie s čistým povrchovo upraveným mikromletým vápencom pred privedením do násypky extrúdera, ktorá zabezpečí vznik homogénnej zmesi bez separácie jednotlivých zložiek. Výhodou je, že mikromletý vápenec pôsobí čiastočne aj ako nukleačné činidlo pri napeňovaní, čo umožňuje dosahovať lepšiu štruktúru peny a v konečnom dôsledku aj nižšiu hustotu výrobku.

Zložitá manipulácia s povrchovo upraveným mikromletým vápencom si vyžaduje použitie špeciálnych zariadení, na ktoré je zameraná pozornosť v prezentácii. Ide predovšetkým o špeciálne násypky a dopravníky Transitube® a dávkovače GraviCon. K rovnomernému kontinuálnemu zamiešaniu do PVC je nevyhnutné použiť špeciálne dvojkomorové dynamické mixéry MixCon. Všetky zariadenia sú konštruované tak, aby umožňovali minimalizovať prašnosť pri manipulácii s povrchovo upraveným mikromletým vápencom a pri samotnej výrobe PVC rúr a profilov.

Viacročné prevádzkové výsledky potvrdzujú, že metóda priamej adície povrchovo upraveného mikromletého vápenca je pre výrobu určitých typov výrobkov, akými sú viacvrstvové napeňované kanalizačné alebo kompaktné studničné rúry a technické profily mimoriadne vhodná a efektívna, umožňuje zvýšiť obsah vápenca až do 50 dielov na 100 dielov PVC v zmesi, t.j. asi 30% vápenca vo výrobkoch pri zachovaní dobrej spracovateľnosti na extrúzných linkách a vhodnej kvality výrobkov.

NFR ZMESI PRE EXTRÚZIU A VSTREKOVANIE STAVEBNÝCH PROFILOV

Katarína Vráblová, Juraj Plachý

ENERGOCHEMICA TRADING a. s.

Pribinova 25, 811 09 Bratislava, Slovenská republika

Korešpondenčný e-mail: katarina.vrablova@energochemica.eu,
juraj.plachy@energochemica.eu

ABSTRAKT

Príspevok je venovaný vplyvom rôznych prírodných plnív na fyzikálno-mechanické vlastnosti drevoplastových kompozitov na báze polyvinylchloridu (NFR, natural fibre reinforced polymer composite).

Vlastnosti drevoplastových kompozitov sú ovplyvňované typom plniva, ktoré by malo byť vhodne zvolené podľa použitia daného materiálu, pretože ovplyvňuje predovšetkým pevnosť a pružnosť kompozitu.

Ako plnivá porovnávaných drevoplastových kompozitov boli použité ryžové šupky s topoľovou kôrou alebo s lignínom, samotná topoľová kôra a bukové piliny s topoľovou kôrou. Suché zmesi s obsahom prírodných plnív boli extrudované do testovacích profilov alebo vstrekované do dielu používaného v novom systéme zdvižno posuvných dverí HST.

Vplyv plnív v NFR kompozitoch bol posúdený testovaním pevnosti v ohybe, modulu elasticity, tepelnej stability, tokových kriviek, tvrdosti a snímok zo skenovacej elektrónovej mikroskopie SEM.

NOVÁ GENERACE MINERÁLNÍCH MASTERBATCHŮ DO POLYOLEFINOVÝCH FÓLIÍ

Eva Kolářová¹, Michal Mihalík²

¹VALPLAST CZ, spol. s r.o., Bohunická 728/24a, 619 00 Brno, Česká republika

²1.PLASTCOMPANY, spol. s r.o., Bohunická 728/24a, 619 00 Brno, Česká republika

Korespondenční e-mail: e.kolarova@valplast.cz; m.mihalik@1plastcompany.cz

ABSTRAKT

Od svého prvního použití prošly minerální masterbatche významným vývojem. V dnešní době se tyto materiály vyznačují vysokou kvalitou a používají se nejen ve funkci plniva, ale především jako funkční aditiva. Toto jsou specifika největšího světového výrobce minerálních masterbatchů, španělské firmy GCR GROUP a jejich produktové řady Granic®.

Materiály Granic® mají více než 20 různých typů, které se liší především typem použitého minerálu (CaCO₃, silika, talek), různým obsahem minerálu a polymerním nosičem. Mezi nosiči jsou prémiové materiály jako Vistamaxx™, LLDPE C8 Dowlex®, autoklávový LDPE, PP, bimodální HDPE, PS a jiné.

Hlavním specifikem je 100% povrchová úprava CaCO₃, která zabezpečuje rovnoměrnou disperzi částic CaCO₃ v tavenině, ovlivňuje zpracování (homogenitu finální směsi) a opotřebení výrobní technologie.

Největší oblast využívání minerálních masterbatchů tvoří fóliový (obalový) průmysl. Materiály Granic® jsou zde využívány hlavně jako funkční aditiva pro ovlivnění mechanicko-fyzikálních vlastností produktů. Granic® 422 (masterbatch uhličitanu vápenatého s nosičem LLDPE C8 Dowlex®) zvyšuje pevnost a odolnost proti protržení ve stretch hood aplikacích a např. v HDPE fóliích zabraňuje zipovému efektu. Další materiál na bázi extra jemné siliky (Granic® 282) při koncentraci 15 % a více zvyšuje bariérové vlastnosti fólií. V nízkém dávkování působí také jako nemigrační kluzné činidlo. Firma GCR GROUP má jako jediný výrobce minerálních masterbatchů v portfoliu materiál, který je speciálně vyvinut do extruzního nanášení. Granic® 626 je stabilní při teplotách 350°C, které jsou charakteristické pro tuto aplikaci. Přídavkem tohoto materiálu se významně zvyšuje pevnost taveniny, snižuje se tzv. „necking“ a napomáhá lepší adhezi nánosu a podkladu.

Velmi důležitým faktorem při používání minerálních masterbatchů je způsob dávkování. Minerální masterbatche se vyznačují vyšší hustotou (až dvojnásobnou) v porovnání s polyolefiny a při nesprávném způsobu dopravy a dávkování může dojít k separaci granulátu a nevhodnému procentu dávkování. S ohledem na tento faktor vždy doporučujeme použít přímé dávkování. Pro tyto účely spolupracujeme s holandskou společností MOVACOLOR, která se již přes 30 let specializuje na výrobu gravimetrických a volumetrických dávkovacích zařízení. Jedná se o jedno nebo více komponentní systémy, které jsou aplikovatelné v oblasti extruze, vyfukování, extruzního vyfukování i vstřikování. Jedná se o in-line dávkování všech typů materiálů – granulátů, prášků, recyklátů či kapalných aditiv.

Dávkování masterbatchů a aditiv pomocí gravimetrických dávkovačů MOVACOLOR umožňuje velmi přesné dávkování a to už při nízkých dávkách materiálu. Výměna masterbatche, barvy případně jiných aditiv je jednoduchá, rychlá (výměna trvá cca 1 minutu) a to bez použití jakéhokoli nářadí. Systémy MOVACOLOR jsou modulární, což zajišťuje precizní dávkování až 15 komponentů současně (prostřednictvím jednoho ovládacího panelu). Kombinace dávkovacích válců a patentované navažovací technologie poskytuje absolutní kontrolu nad dávkovacím procesem. Dávkovací systémy MOVACOLOR jsou vždy přizpůsobeny na míru každému zpracovateli a s vytypováním správného zařízení vám pomohou odborníci z 1.PLASTCOMPANY.

Naše bohaté zkušenosti se zaváděním minerálních masterbatchů nejen do fólií nám jasně ukazují, jaký vliv na zpracování a výsledné mechanické vlastnosti má povrchová úprava minerálu, zvolený typ nosiče a způsob dávkování. Jako i při výběru primárního materiálu pro nový projekt (produkt) je vždy nutné se zamyslet nad požadovanými vlastnostmi finálního produktu (např. pevnost, transparentnost a další) a nad vhodností použitého materiálu (aditiv) pro výrobní linku. Vhodnou volbou kvalitního materiálu (s povrchovou úpravou) je možné eliminovat opotřebení šneku a také významně zlepšit vlastnosti produktů. Nestačí se odvolávat pouze na cenu materiálů, je potřebné zvážit důsledky jejich dlouhodobějšího používání. S výběrem vhodného materiálu a technickou podporou pro strojně-technologické zařízení vám rádi pomohou specialisté z VALPLASTU, 1.PLASTCOMPANY a také z GCR GROUP.

PLNIVA PRO PLASTY Z OBNOVITELNÝCH ZDROJŮ

Miroslav Černáč

VELOX CMS, s.r.o., Bělohorská 39, Praha 6, 16900, Česká republika

Korespondenční e-mail: cernac@velox.com

ABSTRAKT

Modifikací polymerů pomocí plniv je cíleno jak na dosažení požadovaných materiálových charakteristik výsledného kompaundu, tak na dosažení výhodné kombinace ceny a vlastností. Vedle tradičních materiálů dochází k rozvoji použití recyklovaných surovin. Příkladem je výroba skleněných kuliček plných i dutých z recyklovaného skla. Skleněné kuličky přispívají v plastovém kompaundu k dosažení rovnoměrného smrštění výrobku, omezují kroucení výstřiků a zlepšují reologického chování taveniny (tzv. ložiskový efekt). Použití skleněných kuliček je výhodné z jejich chemické inertnosti a nenasákavosti. Kompaundy obsahující skleněné kuličky mají výbornou odolnost proti poškrábání a abrazi.

Výchozí surovinou pro výrobu uhlíkových vícevrstevných nanotrubiček (MWCNT - multiwall carbon nanotubes) je bioethanol. Uhlíkové nanotrubičky vykazují mimořádnou účinnost, takže se používají v přídávku už od 0,5%. Střední délka nanotrubičky je 1 μm při průměru trubičky 10 – 15 nm. Kompaund s nanotrubičky vykazuje kromě zlepšení mechanických vlastností i antistatické chování, při vyšším dávkování lze dosáhnout vodivosti polymeru. MWCNT nachází použití zejména u součástek s extrémním požadavkem na odolnost vůči abrazi, kombinace nízké hmotnosti dílů při vysoké pevnosti a tuhosti. Letecká doprava, speciální auta a sportovní pomůcky jsou typické dnešní aplikační oblasti. Díky materiálové struktuře poskytují MWCNT nejlepší černý pigment pro použití v plastech – přibližně 10x účinnější než saze. Dalším typem uhlíkových vláken jsou mletá a sekaná uhlíková vlákna. Průmyslově využívaná uhlíková vlákna v plastových kompaundech zlepšují mechanické vlastnosti, lze dosáhnout teplotní a elektrické vodivosti, materiály vykazují při nízké hustotě dobrou odolnost vůči abrazi. Kompaundy s uhlíkovým vláknem postupně nahrazují kovy v řadě aplikací např. v dopravě.

Novinkou je použití rostlinných extraktů jako přísady do plastů. Pro použití do běžných polymerů se osvědčil pepermintový olej – který se v nižších dávkách používá jako potravinářské aditivum např. do žvýkaček a produktů ústní hygieny. Komerčně dostupné jsou masterbatche na bázi polyolefinů a polystyrenu.

IMPROVED STABILIZATION CONCEPTS FOR SPECIAL MARKET REQUIREMENTS OF POLYOLEFINS

Marek Toufar

Pigmentum s.r.o., Pernerova 168, CZ 531 54 Pardubice, Czech Republic

Corresponding e-mail: marek.toufar@pigmentum.cz

ABSTRACT

Processing stabilization of polyolefin plastics seems to be well known story and most of the processing needs is covered by traditional additive concepts. But market is driven by many new factors, starting from recycling properties and ending by increasing demands for plastic processing speed. Suppliers of plastic additives invested big resources to the new developments looking for unique chemical structures, but within last couple of years such effort did not bring really new processing additive to the market. BASF specialists predicate their recent developments on searching synergic effects of various existing additives. Results of this research come into the market with concept of “boosters”. Such products in combination with traditional and well known additives brings much better results and open new possibilities in plastic processing. This presentation is showing few examples of this new and novel additive concept.

AKCNOWLEDGEMENT

This presentation was created by Andreas Thurmer from BASF Switzerland with support of colleagues R.E. King III from BASF Tarrytown and Murray Horton from RAC Basel.

MATERIÁLY PRO BEZPEČNÉ DOPRAVNÍ PROSTŘEDKY

Michal Sedlačík^{1*}, Miroslav Mrlík¹, Tomáš Plachý¹, Vladimír Pavlínek²

¹Centrum polymerních systémů, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, třída Tomáše Bati 5678,
760 01 Zlín, Česká republika

²5M s.r.o., Na Záhonech 1177, 686 04 Kunovice, Česká republika

* Korespondenční e-mail: msedlacik@utb.cz

ABSTRAKT

Toto téma je rozděleno do dvou částí, které odpovídají řešeným projektům Centra polymerních systémů s komerčním partnerem reprezentovaným společností 5M s.r.o. Společnost 5M s.r.o., jakožto přední český výrobce kompozitních systémů pro dopravní prostředky, si klade za cíl dodávat na trh systémy na bázi nejnovějších materiálů splňujících ty nejnáročnější předpisy.

Cílem prvního projektu byl vývoj nového typu polyurethanové (PUR) matrice pro pultruzní výrobu kompozitních profilů s vyšší UV odolností. Prezentované výsledky se budou věnovat části projektu zabývající se vlivu UV záření na skleněné výztuže používané pro kompozity užívané v dopravních prostředcích. Povrch skleněné výztuže, která obsahuje polymerní pojivo zajišťující lepší kompatibilitu výztuže s matricí, totiž také podléhá degradaci. Vliv UV záření byl zkoumán pomocí indexu žlutosti, FTIR spektroskopie a optické mikroskopie. Výsledkem je doporučení vhodnosti určitých typů polymerů jakožto pojiva u skleněných výztuží, případně jejich koncentrace, pro kompozitní profily používané pro interiéry i exteriéry u dopravních prostředků.

Ve druhé části bude představen projekt, jehož hlavním cílem bylo zlepšení odolnosti vůči hoření u PUR systémů pomocí různých retardérů hoření. Byl sledován vliv množství přídavku retardéru na zpracovatelské vlastnosti, kinetiku vytvrzování, a nakonec i na samotnou hořlavost. Materiály byly připravovány za účelem splnění limitů nově upravené normy EN45545, kdy jedním ze základních kritérií je hodnota MARHE (Maximum Average Rate of Heat Emission), která je získaná za pomoci využití kónického kalorimetru.

PODĚKOVÁNÍ

Autoři chtějí poděkovat Technologické agentuře České republiky, program Epsilon (TH01011438) a Ministerstvu průmyslu a obchodu, program OPPIK-Aplikace (CZ.01.1.02/0.0/0.0/15_019/0004549) za finanční podporu. Tato práce byla dále podpořena Ministerstvem školství a tělovýchovy České Republiky v rámci programu NPU I (projekt LO1504).

**Sekce / Session: „(BIO)plasty /
Bioplastic materials“**

EASTMAN TREVA™ ENGINEERING BIOPLASTIC

Artur Błachnio

EASTMAN Chemical B.V. Spolka z o.o., Przedstawicielstwo w Polsce, Pl. Pilsudskiego, PL
00-078 Warszawa, Poland

Corresponding e-mail: ablachnio@eastman.com

ABSTRACT

Eastman TREVA™ engineering bioplastic is a next generation cellulose-based material that offers high performance and sustainability.

Key raw material sourced from sustainably managed forests, not from food sources. Product durability allows for engineering resin performance from a bioplastic. Cellulosic plastics are high molecular weight polymers that are manufactured from cellulose.

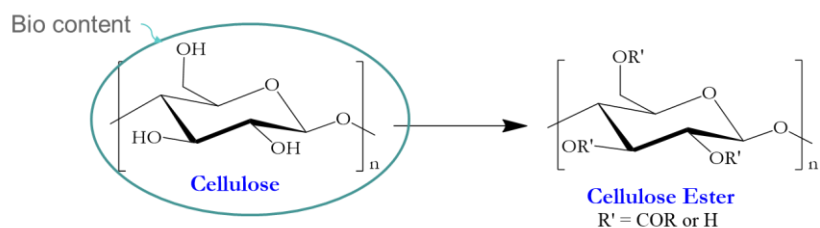


Fig. 1. Chemical structures of cellulose and cellulose ester

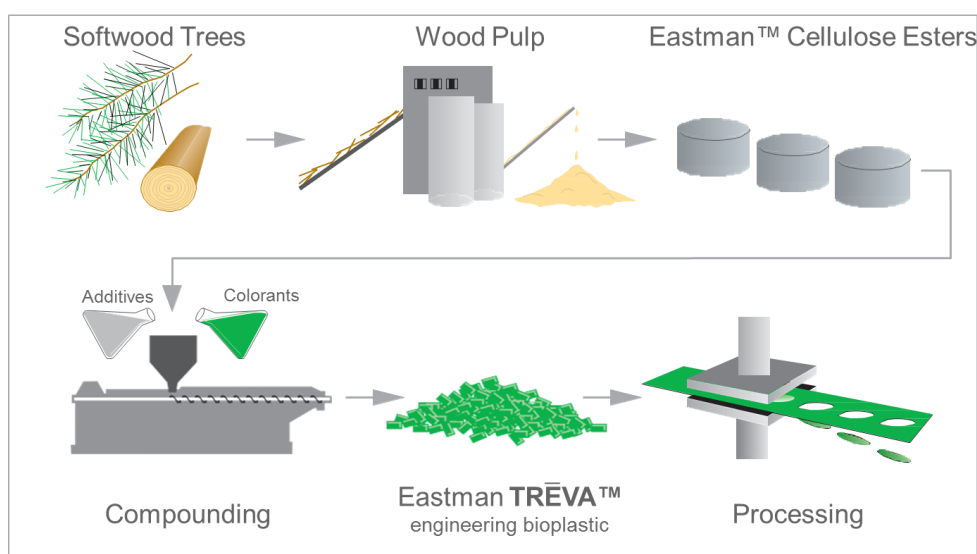


Fig. 2. Schema of the process from trees to plastics

Key properties:

- Dimensional stability vastly improved over other bioplastics
- Chemical resistance to many agents including skin oils, popular sunscreens and cleaners
- Excellent flow enabling filling of thin walls and complex parts
- Low birefringence for superior optical performance
- Excellent haptics and aesthetics traditionally associated with cellulose

Potential Applications:

- Products that touch the skin (Eyeglass frames, wearable electronics, headphones)
- Complex and intricate designs (Electronics, housings, cosmetic cases)
- Objects that you see through (Electronic display applications such as lenses and covers)
- Other demanding applications with high sustainability requirements like:
 - BPA-to-Z free, REACH and Proposition 65 compliant for safety assurance,
 - Vastly improved dimensional stability and temperature resistance versus other bioplastics including other cellulose,
 - Ease of decoration and secondary processing

MODIFIKÁCIA PLA ZA ÚČELOM OCHRANY ORIGINALITY VLÁKIEN A TEXTÍLIÍ

Zita Tomčíková^{1*}, Anna Ujhelyiová^{2*}, Peter Michlík¹, Štefan Krivoš¹ a Marcela Hricová²

¹Výskumný ústav chemických vlákien, a. s., Štúrova 2, 05921 Svit, Slovenská Republika,

²Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,
Ústav prírodných a syntetických polymérov, Radlinského 9, 81237 Bratislava, Slovenská
Republika

* Korešpondenčný e-mail: tomcikova@vuchv.sk, anna.ujhelyiova@stuba.sk

ABSTRAKT

Cieľom tejto štúdie bolo zistiť vplyv organického a anorganického fotoluminiscenčného ochranného pigmentu na prípravu, štruktúru a vlastnosti modifikovaných vlákien na báze kyseliny polymliečnej (PLA). Modifikované PLA vlákna sa pripravili diskontinuálnym technologickým postupom ktorý pozostáva zo zvlákňovania a následného dĺženia. Spolu s vplyvom typu a obsahu pigmentov sa študoval aj vplyv jednosmernej deformácie (dĺženia) na nadmolekulovú štruktúru (dvojlom, rýchlosť zvuku a kryštalický podiel), jemnosť a základné mechanické vlastnosti (Youngov modul pružnosti, pevnosť a ťažnosť vlákien pri pretrhnutí) modifikovaných PLA vlákien, ako aj ich farebný prejav pod denným svetlom D65 a pod UV lampou. Získané experimentálne výsledky nedĺžených a dĺžených modifikovaných PLA vlákien sa u oboch typov pigmentu porovnávali s nemodifikovaným PLA vláknom pripraveným za rovnakých technologických podmienok ako modifikované PLA vlákna.

ÚVOD

Rastúce obavy z vývoja nášho ekologického systému priniesli veľa výskumných aktivít v oblasti bioplastov [1-3]. Predpokladá sa, že trh s globálnymi biologicky rozložiteľnými polymérmi exponenciálne porastie na úrovni CAGR okolo 21% do roku 2021, pričom ročné tempo rastu PLA sa odhaduje na 10 až 15 % do roku 2025. Jedným z kľúčových faktorov rastu tohto trhu je nárast zvýšeného záujmu spotrebiteľov o ekológiu a dopyt po prirodzenom, udržateľnom a ekologickom produkte [4, 5]. V súčasnosti je jedným z najslubnejších plne

biologicky odbúrateľných polymérov kyselina polymliečna (PLA), ktorá sa začala používať ako ekologická alternatíva k tradičným komoditným polymérom na báze ropy [6-8].

Svetové spoločnosti vo všetkých priemyselných oblastiach sa pokúšajú účinne chrániť svoje výrobky pred falšovaním [9]. Jedným z cenovo prijateľných riešení ochrany originality výrobkov je aplikácia fotoluminiscenčných pigmentov, ktoré okrem zmeny farby vyžarujú aj svetlo [10]. Javy, ktoré zahŕňajú absorpciu energie a následné vyžarovanie svetla sú všeobecne klasifikované pod názvom luminiscencia. V závislosti od spôsobu excitácie existuje niekoľko druhov luminiscencie [10, 11]. Pre vlákna sú zaujímavé najmä fotoluminiscenčné pigmenty, ktoré existujú v organickej i anorganickej forme [12]. V súčasnosti sú k dispozícii pigmenty s fotonickým účinkom vyžarujúce svetlo v presne definovanom vzore o ktorom falšovateľia nemajú žiadne informácie. Preto použitie týchto pigmentov môže byť sofistikovaným spôsobom, ako ochrániť pôvodný výrobok.

Cieľom tejto štúdie bolo pripraviť PLA vlákna s dvoma typmi fotoluminiscenčných pigmentov (organickým a anorganickým), porovnať ich štruktúru, vlastnosti a farebný prejav pod UV lampou. Sledoval sa vplyv obsahu pigmentov a procesu jednosmernej deformácie (dlženia) na nadmolekulovú štruktúru a základné mechanické vlastnosti modifikovaných PLA vlákien. Následne sa sledoval farebný prejav fotoluminiscenčných ochranných pigmentov vo vláknach pod denným svetlom D65 a pod UV lampou. Získané výsledky oboch typov modifikovaných PLA vlákien sa porovnávali s PLA vláknom bez obsahu pigmentu pripraveným za rovnakých technologických podmienok.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Materiál

Kyselina polymliečna (PLA) od firmy NatureWorks®LLC s IT = 22,8 g/10 min (210°C/2,16 kg). Organický fotoluminiscenčný ochranný pigment (A) od firmy Radiant Color Company a anorganický fotoluminiscenčný ochranný pigment (B) od firmy Tailorlux GmbH. Vo Výskumnom ústave chemických vlákien, a.s. Svit sa pripravili koncentráty pigmentov (koncentrát PLA-A s obsahom 2 hm.% pigmentu A, s IT = 33,6 g/10 min (210°C/2,16 kg); koncentrát PLA-B s obsahom 2 hm.% pigmentu B, s IT = 30,7 g/10 min (210°C/2,16 kg) ktoré sa použili v procese prípravy vlákien.

Príprava vlákien

Modifikované PLA vlákna s obsahom organického pigmentu A - 0,01; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2 a 0,3 hm.% a s obsahom anorganického pigmentu B – 0,01; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3 a 0,5 hm.% vo vlákne sa pripravili z mechanických zmesí PLA polyméru a koncentrátu PLA-A, resp. PLA-B použitím klasického diskontinuálneho procesu zvlákňovania a dĺženia. Laboratórna linka pozostáva z extrúdera s priemerom závitovky $D = 32,0$ mm a diskontinuálneho jednostupňového dĺžiaceho procesu. Modifikované PLA vlákna sa pripravili za konštantných procesných podmienok: teplota zvlákňovania 210°C , zvlákňovacia hubica 2×25 otvorov s priemerom otvoru $0,3$ mm, odťahová rýchlosť 1500 m.min⁻¹. Následne sa vlákna vydĺžili na dĺžiaci pomer $\lambda=2,0$ pri teplote dĺženia 80°C a rýchlosti dĺženia 100 m.min⁻¹.

Metódy merania

Dvojlom – celková orientácia vlákien

Dvojlom je mierou anizotropie, resp. celkovej orientácie polymérneho systému. Vláknko ako anizotropný, polymorfny polymérny systém vykazuje rôzne optické vlastnosti podľa svojho vnútorného usporiadania. Celková orientácia segmentov makromolekulových reťazcov pripravených modifikovaných PLA vlákien sa hodnotila na polarizačnom mikroskope DNP 714BI, kde sa stanovili indexy lomu svetla v smere osi vlákna (n_{\parallel}) a v smere kolmom na os vlákna (n_{\perp}). Dvojlom vlákien (Δn) sa vypočítal z nameraných indexov lomu podľa rovnice 1:

$$\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} \quad (1)$$

Rýchlosť zvuku vo vláknach

Rýchlosť zvuku vo vláknach je daná pomerom dĺžky meraného úseku vlákna a času potrebného na prenos akustických pulzov touto dráhou (vyjadruje sa v km.s⁻¹). Je závislá od vnútorného štruktúrneho usporiadania vlákien a preto slúži ako miera anizotropie vlákien. Rýchlosť zvuku vo vláknach sa merala na prístroji PPMSR Dynamic Modulus Tester (USA).

Kryštalinita vlákien

Kryštalinita β predstavuje kryštalický podiel vo vláknach a bola hodnotená neizotermickou analýzou na zariadení Perkin Elmer DSC 4 v teplotnom intervale $60 - 200^{\circ}\text{C}$ pri rýchlosti ohrevu 10 °C min⁻¹ pod prúdom dusíka. Z termogramu tavenia počas prvého ohrevu PLA

vlákien sa stanovila entalpia tavenia (ΔH). Táto hodnota sa použila na výpočet kryštalinity β v PLA vláknach podľa rovnice 2 [13]:

$$\beta = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_m^0} \cdot 100\% \quad (2)$$

kde ΔH_m je entalpia tavenia PLA vlákien, ΔH_c je entalpia studenej kryštalizácie PLA vlákien získaná počas ohrevu a ΔH_m^0 je entalpia tavenia 100% kryštalickej PLA ($93,6 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$) [14].

Mechanické vlastnosti vlákien

Mechanické vlastnosti (pevnosť pri pretrhnutí, ťažnosť pri pretrhnutí a Youngov modul pružnosti E_Y) nemodifikovaných a modifikovaných PLA vlákien sa merali na prístroji Instron 3343 podľa normy STN EN ISO 2062:2010.

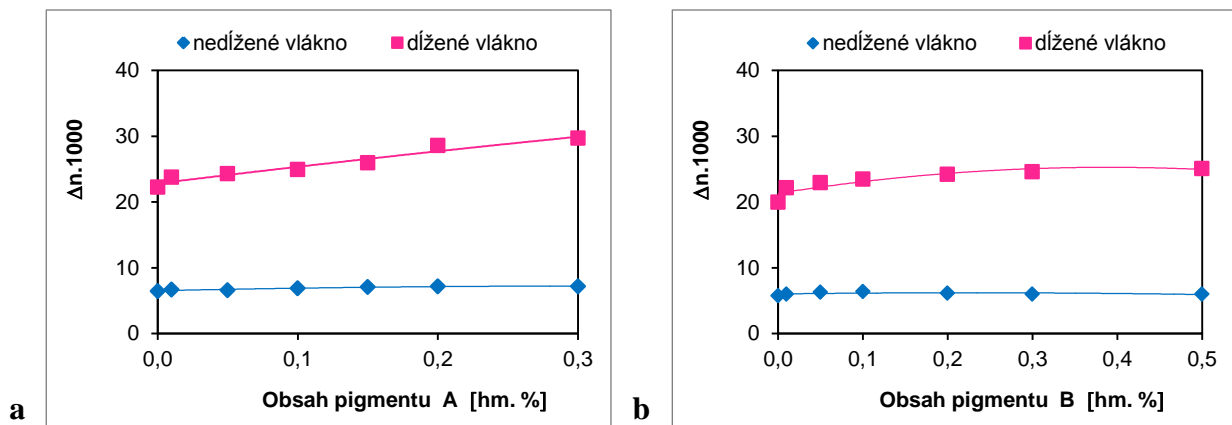
Jemnosť vlákien

Jemnosť (dĺžková hmotnosť vlákien) vyjadruje hmotnosť vlákna určitej dĺžky. Z každej vzorky vlákna sa navinula presne stanovená dĺžka. Na analytických váhach sa zistila hmotnosť vlákna každej vzorky. Prepočítaním na 10000 m sa získala dĺžková hmotnosť v decitexoch (dtex). Merania sa robili podľa normy STN EN ISO 2060:1998.

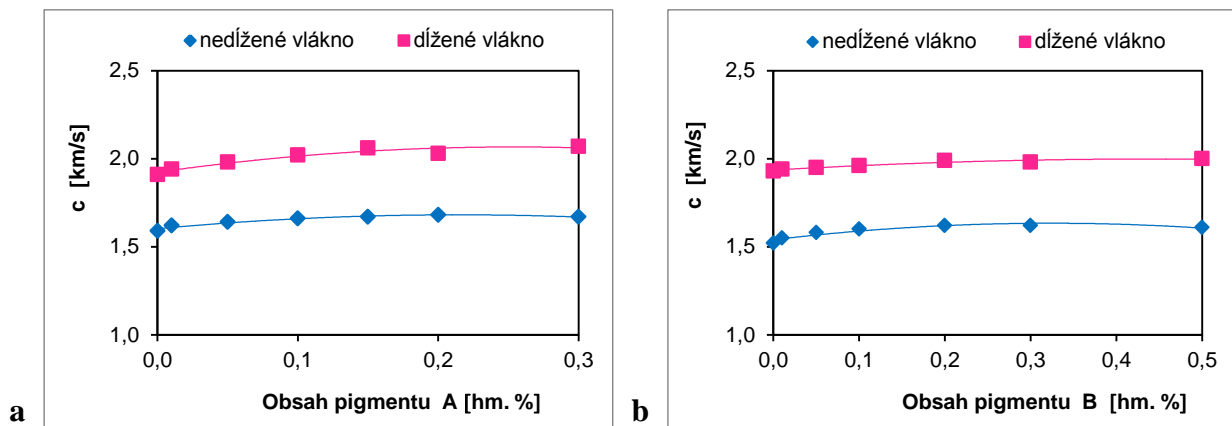
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Zo sledovania zvlákňovania a dĺženia ($\lambda = 2,0$) modifikovaných systémov PLA vyplýva, že systémy PLA/organický fotoluminiscenčný pigment A a PLA/anorganický fotoluminiscenčný pigment B sú vláknotvorné a procesne stabilné v celom hodnotenom rozsahu ich koncentrácií vo vláknach. Stabilita zvlákňovacieho a dĺžiaceho procesu je porovnateľná so zvlákňovaním a dĺžením nemodifikovaného PLA vlákna.

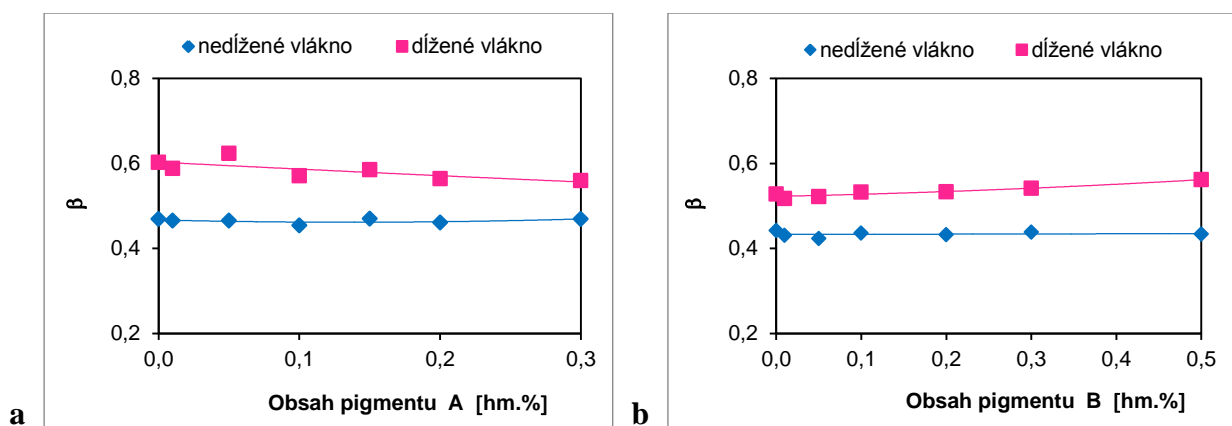
Parametre nadmolekulovej štruktúry nedĺžených a dĺžených PLA vlákien modifikovaných organickým pigmentom A a anorganickým pigmentom B sú uvedené na *Obr. 1., 2. a 3.*



Obr. 1. Závislosť dvojlomu Δn nedížených a dĺžených PLA vlákien od obsahu organického (a) a anorganického (b) fotoluminiscenčného pigmentu



Obr. 2. Závislosť rýchlosti zvuku c nedížených a dĺžených PLA vlákien od obsahu organického (a) a anorganického (b) fotoluminiscenčného pigmentu



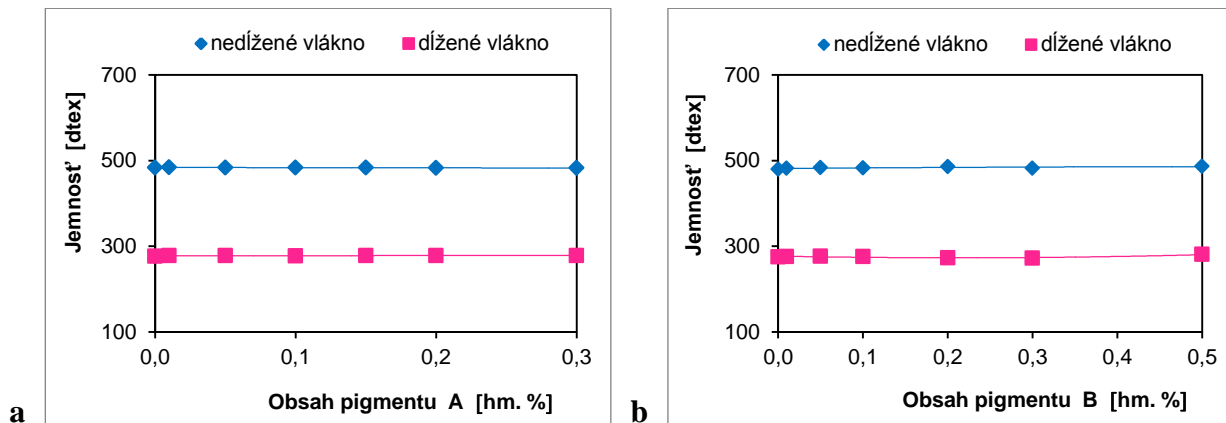
Obr. 3. Závislosť kryštalinity β nedížených a dĺžených PLA vlákien od obsahu organického (a) a anorganického (b) fotoluminiscenčného pigmentu

Z priebehu závislostí je zrejmé, že rastúci obsah fotoluminiscenčných pigmentov A a B v hmote nedĺžených modifikovaných PLA vlákien prakticky neovplyvňuje celkovú orientáciu segmentov makromolekulových reťazcov (*Obr. 1.*), orientáciu povrchových vrstiev vlákna (*Obr. 2.*) a kryštalinitu β (*Obr. 3.*) v porovnaní s nemodifikovaným PLA vláknom.

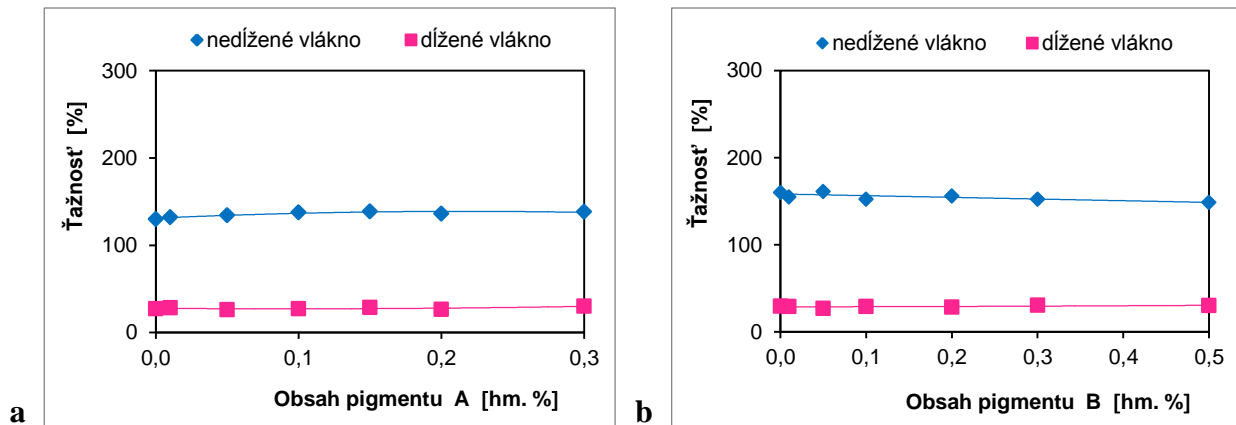
Obsah fotoluminiscenčných pigmentov A a B v hmote dĺžených modifikovaných PLA vlákien taktiež prakticky neovplyvňuje parametre ich nadmolekulevej štruktúry (*Obr. 2. a 3.*), až na celkovú orientáciu segmentov makromolekulových reťazcov u organického pigmentu A (*Obr. 1.a*), ktorá mierne rastie s rastúcim obsahom pigmentu. Môže to byť dôsledkom plastifikačného účinku organického pigmentu A pri dĺžení vlákien.

Na rozdiel od prakticky zanedbateľného vplyvu obsahu hodnotených fotoluminiscenčných pigmentov má proces jednosmernej deformácie nedĺžených vlákien významný vplyv na nárast orientácie nadmolekulevej štruktúry a kryštalinity v dĺžených PLA vláknach (*Obr. 1.-3.*).

V korelácii so stanovenými parametrami nadmolekulevej štruktúry prídavok pigmentov A a B v hodnotených koncentráciách v PLA vláknach prakticky neovplyvňuje jemnosť (*Obr. 4.*) ani základné mechanické vlastnosti modifikovaných nedĺžených a dĺžených PLA vlákien v porovnaní s nemodifikovaným PLA vláknom (*Obr. 5.-7.*).

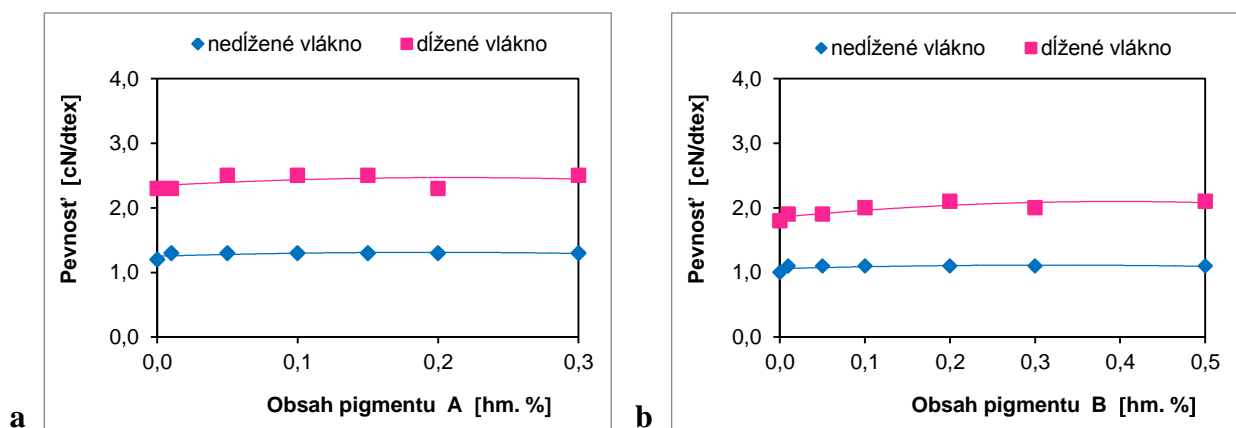


Obr. 4. Závislosť jemnosti nedĺžených a dĺžených PLA vlákien od obsahu organického (a) a anorganického (b) fotoluminiscenčného pigmentu

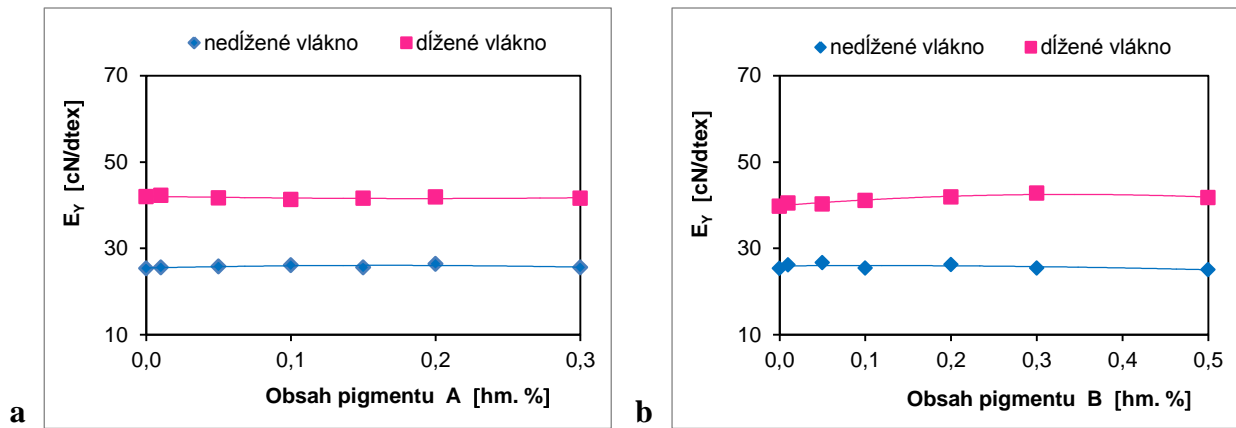


Obr. 5. Závislosť ťažnosti nedlížených a dĺžených PLA vlákien od obsahu organického (a) a anorganického (b) fotoluminiscenčného pigmentu

Na rozdiel od prakticky zanedbateľného vplyvu obsahu hodnotených fotoluminiscenčných pigmentov má proces jednosmernej deformácie nedlížených vlákien významný vplyv na zníženie jemnosti a ťažnosti (Obr. 4. a 5.) ako aj na výrazné zvýšenie pevnosti a Youngovho modulu pružnosti (Obr. 6. a 7.) dĺžených PLA vlákien. Uvedený vplyv je v dobrej korelácii s vplyvom jednosmernej deformácie na zvýšenie parametrov nadmolekulovej štruktúry dĺžených PLA vlákien (Obr. 1.-3.).



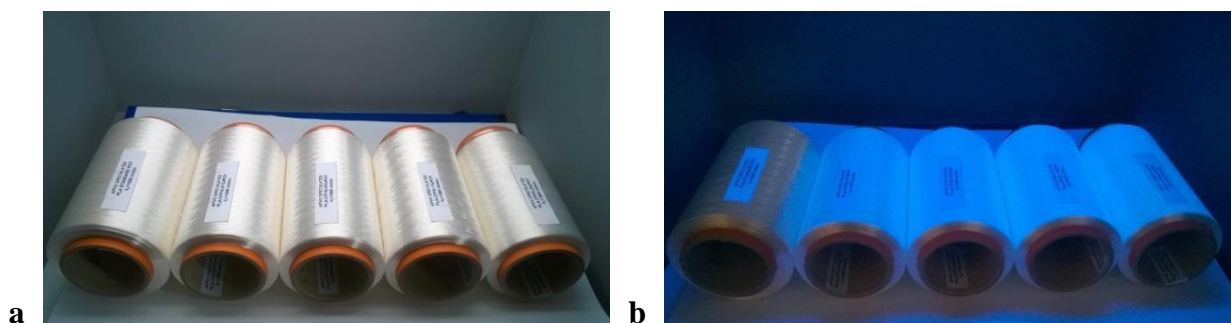
Obr. 6. Závislosť pevnosti nedlížených a dĺžených PLA vlákien od obsahu organického (a) a anorganického (b) fotoluminiscenčného pigmentu



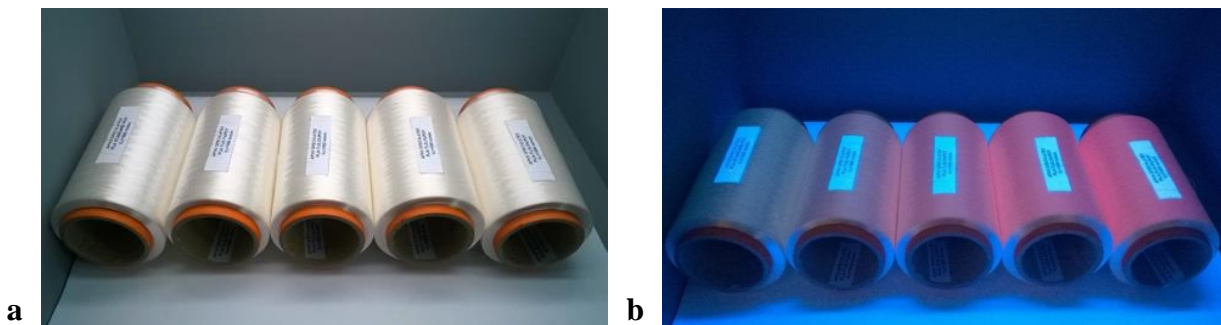
Obr. 7. Závislosť Youngovho modulu pružnosti E_Y nedížených a dížených PLA vlákien od obsahu organického (a) a anorganického (b) fotoluminiscenčného pigmentu

Stanovené variačné koeficienty štruktúrnych parametrov a mechanických vlastností nedížených a dížených modifikovaných PLA vlákien boli porovnateľné s nemodifikovaným PLA vláknom.

Posledným sledovaným parametrom bol farebný prejav fotoluminiscenčných pigmentov A a B v PLA vláknoch pod denným svetlom D65 a pod UV lampou (Obr. 8. a 9.). Z Obr. 8.a a 9.a vyplýva, že pod denným svetlom D65 sú všetky pripravené PLA vlákna (modifikované aj nemodifikované) biele. Pod UV lampou nemodifikované PLA vlákna nežiaria zatiaľ čo PLA vlákna modifikované organickým pigmentom A žiaria do modra (Obr. 8.b) a PLA vlákna modifikované anorganickým pigmentom B žiaria do červena (Obr. 9.b). Intenzita farebného prejavu modifikovaných PLA vlákien pod UV lampou rastie so zvyšujúcim sa obsahom fotoluminiscenčných pigmentov A resp. B v hmote vlákien.



Obr. 8. Vplyv obsahu 0,01; 0,05; 0,10 a 0,30 hm.% organického fotoluminiscenčného pigmentu A na farebný prejav PLA vlákien v porovnaní s nemodifikovaným PLA vláknom (prvé zľava) pod denným svetlom D65 (a) a pod UV lampou (b)



Obr. 9. Vplyv obsahu 0,10; 0,20; 0,30 a 0,50 hm.% anorganického fotoluminiscenčného pigmentu B na farebný prejav PLA vlákien v porovnaní s nemodifikovaným PLA vláknom (prvé zľava) pod denným svetlom D65 (a) a pod UV lampou (b)

ZÁVER

Zo sledovania zvlákňovania (rýchlosť odťahu vlákna $1500 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$) a dĺženia (dĺžiaci pomer $\lambda = 2,0$) pripravených modifikovaných systémov PLA organickým A a anorganickým B fotoluminiscenčným pigmentom vyplýva, že oba systémy sú vláknotvorné a procesne stabilné v celom hodnotenom rozsahu koncentrácií pigmentov vo vláknach, porovnateľné so zvlákňovaním a dĺžením nemodifikovaného PLA vlákna.

Vyhodnotili sa základné závislosti vplyvu obsahu fotoluminiscenčných pigmentov a jednosmernej deformácie (dĺženia) na nadmolekulovú štruktúru a základné mechanické vlastnosti vlákien. Súčasne sa sledoval farebný prejav organického fotoluminiscenčného pigmentu A a anorganického fotoluminiscenčného pigmentu B v modifikovaných PLA vláknach pod denným svetlom D65 a pod UV lampou.

Z hodnotenia modifikovaných PLA vlákien vyplýva, že parametre nadmolekulovej štruktúry nedĺžených aj dĺžených modifikovaných PLA vlákien sú v dobrej korelácii s ich základnými mechanickými vlastnosťami. Významné je zistenie, že organický fotoluminiscenčný pigment A ako aj anorganický fotoluminiscenčný pigment B nemajú v hodnotenom rozsahu koncentrácií významný vplyv na nadmolekulovú štruktúru a tým aj na mechanické vlastnosti PLA vlákien, zatiaľ čo proces dĺženia ich ovplyvňuje významne. Dĺžením sa dosiahlo významné zvýšenie celkovej orientácie segmentov makromolekulových reťazcov do smeru osi vlákien, zvýšenie orientácie povrchových vrstiev vlákien a tiež kryštalinity dĺžených PLA vlákien. To má za následok významné zvýšenie pevnosti a Youngovho modulu pružnosti a zároveň výrazné zníženie ťažnosti a jemnosti dĺžených vlákien v porovnaní s nedĺženými vláknami.

Sledovaním farebného prejavu organického fotoluminiscenčného ochranného pigmentu A v modifikovaných PLA vláknach sa zistilo, že intenzita žiarenia vlákien rastie so zvyšujúcim sa obsahom organického pigmentu A v hmote PLA. Už aj najnižší obsah pigmentu A 0,01 hm.% poskytuje vizuálne zreteľnú zmenu farby pod UV lampou.

Anorganický fotoluminiscenčný ochranný pigment B je pod UV svetlom vizuálne koloristicky účinný už pri obsahu 0,1 hm.% v hmote PLA a preto pigment B je tiež perspektívny pre PLA vláknité systémy. Nižšie obsahy pigmentu B (<0,1 hm%) sa môžu merať pomocou zariadení s UV detekciou, napr. ručné lasery, Lab-Spectrometer, kde optická excitácia vytvára individuálny spektrálny vzor, ktorý umožňuje ich jednoznačnú autentifikáciu. Výsledné spektrálne informácie môžu byť digitalizované a porovnávané so zaznamenanými referenčnými údajmi.

Z vyššie uvedeného vyplýva, že oba fotoluminiscenčné ochranné pigmenty (organický A aj anorganický B) môžu byť použité ako nástroj na ochranu originality vláknitých materiálov a textilných výrobkov na báze PLA bez výraznej zmeny ich štruktúrnych a mechanických vlastností.

POĎAKOVANIE

Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-14-0175.

LITERATÚRA

- [1] Dammer, L.; Carus, M.; Iffland, K.; Piotrowski, S.; Sarmiento, L.; Chinthapalli, R.; Raschka, A.; Current situation and trends of the bio-based industries in Europe with a focus on bio-based materials (Pilot Study for BBI JU), Nova-Institute, June 2017, Available from www.bio-based.eu/markets, Accessed: 2018-01-18.
- [2] Sampath, B.; New compostable particle foam, *bioplastic Magazine*, 2017, vol. 12, p. 36-37, ISSN 1862-5258.
- [3] An.: Innovative biodegradable packaging for corrosion protection, *bioplastic Magazine*, 2016, vol. 11, p. 16, ISSN 1862-5258.
- [4] Leciński, J.; Siebert-Raths, A.; Jahn, D.; Rutz J.; Global biodegradable market to show strong growth through 2021, *bioplastic Magazine*, 2017, vol. 12, p. 7, ISSN 1862-5258.
- [5] Available from: <http://www.total.com/en/media/news/press-releases/total-and-corbion-form-joint-venture-bioplastics>, Accessed: 2018-02-01.

- [6] Avérous, L.; Polylactic Acid: Chapter 21 – Synthesis, Properties and Applications, In Book: Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources, 2008, p. 433–450, ISBN: 978-0-08-045316-3.
- [7] Rondán, Ch. E.; Give waste a change, *bioplastic Magazine*, 2017, vol. 12, p. 40-41, ISSN 1862-5258.
- [8] Suanprasert, N.; PLA branches into agriculture, *bioplastic Magazine*, 2017, vol. 12, p. 24-25, ISSN 1862-5258.
- [9] Bala, R.; Eschbach, R.; Zang, Y.; Substrate Fluorescence: Bane or Boon?, In *Proch 15th IS&T/SID Color Imaging Conference*, Albuquerque, NM, Nov. 2007, p. 12-17.
- [10] Kitai, A.; Luminescent Materials and Application, John Wiley & Sons, Ltd, 2008, ISBN: 978-0-470-058 18-3, Available from: http://kirchhoff.weebly.com/uploads/1/6/3/0/1630371/x_andrera.pdf, Accessed: 2018-01-18.
- [11] Krasovitskii, B.M.; Bolotin, B.M.; Organic Luminescent Materials, Weinheim NY, VCH, 2002.
- [12] Bamfield, P.; Hutchings, M.G.; Chromic Phenomena, Technological Applications of Colour Chemistry, 2nd edn., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2010, ISSN 978-1-84755-868-8.
- [13] Drieskens, M.; Peeters, R.; Mullens, J.; Franco, D.; Lemstra, P.J.; Hristova-Bogaerds, D.G.; Structure Versus Properties Relationship of Poly(lactic acid). I. Effect of Crystallinity on Barrier Properties, *J. Polym. Sci. Part B – Polym. Phys.*, 2009, vol. 47, p. 2247-2258, ISSN 1099-0488.
- [14] Cayuela, D.; Montero, L.A.; Manich, A.M.; Variation of microstructure of textured and fixed polylactide fibres with the texturing conditions, In: *Book of Proceedings of the 5th International Textile, Clothing & Design Conference, Magic World of Textiles*, Dubrovnik, Croatia, October 3-6, 2010, p. 48-53, ISSN 1847-7275.

ANTIMIKROBNÍ MODIFIKACE PLASTŮ: CENTRUM ALTERNATIVNÍCH EKOLOGICKY ŠETRNÝCH VYSOCE ÚČINNÝCH ANTIMIKROBIÁLNÍCH PROSTŘEDKŮ PRO PRŮMYSLOVÉ APLIKACE

Martina Pummerová^{1*}, Vladimír Sedlařík¹

¹Centrum polymerních systémů, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, třída Tomáše Bati 5678,
760 01 Zlín, Česká republika

* Korespondenční e-mail: pummerova@utb.cz

ABSTRAKT

Předmětem projektu je výzkum, vývoj a návrhy komercializace inovativních antimikrobiálních systémů pro plasty, nátěrové hmoty, kosmetiku a textil. Antimikrobiální složky je možno navázat na polymerní systémy tak, aby chránily pouze povrch materiálu a neměly dopad na životní prostředí. Tímto způsobem lze dosáhnout dlouhodobé antimikrobiální ochrany ošetřených materiálů bez nežádoucích zdravotních a ekologických dopadů.

Díky spojení subjektů z různých odvětví, kterými jsou firmy a organizace Synpo a.s., Centrum organické chemie s.r.o., Biomedica, spol. s r.o., Fatra, a.s., Inotex spol. s r.o., Státní zdravotní ústav a dále Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně a Univerzita Palackého v Olomouci, je možno v rámci jednoho projektu řešit několik různých okruhů.

První částí je příprava antimikrobiálních látek na bázi fotoaktivních ftalocyaninů či stříbra, v němž je práce zaměřena na syntézu vhodných materiálů, které lze kovalentně vázat v polymerní struktuře. Typickým příkladem jsou ftalocyaninové deriváty mající schopnost změnit základní stav tripletového kyslíku do excitovaného stavu. Singletová forma kyslíku je velmi reaktivní a proto může zabránit růstu většiny mikroorganismů. Bylo zjištěno, že je tato forma kyslíku schopna zničit také některé znečišťující látky. Nanočástice stříbra jsou široce akceptovány jako jedny z nejúčinnějších anorganických antimikrobiálních činidel s unikátním aplikačním potenciálem. Největší výhodou tohoto typu kompozitního materiálu je to, že se antimikrobiální činidla vázaná z výsledných materiálů neuvolňují, a proto tento materiál nepředstavuje nebezpečí pro okolí. Na tyto studie navazuje zabudování připravených antimikrobiálních látek do polymerních struktur ve formě masterbatchů a následná charakterizace jejich chování a vlastností. Podrobná testování materiálůvých i

zpracovatelských vlastností nově vyvíjených složek jsou nedílnou součástí výzkumných aktivit, které jsou cíleny na zlepšení ekonomických a ekologických aspektů výrob.

Druhý okruh projektu zkoumá antimikrobiální povlaky či laky, které lze definovat jako vrstvu bránící mikrobiální kolonizaci substrátu. V praxi je volba vhodného typu povlaku rozhodující pro specifické aplikace, zvláště s ohledem na vztah mezi požadovanými vlastnostmi a cenou. V rámci těchto aktivit se vyvíjí antimikrobiální složky pro úpravu matric na bázi termoplastů, a to zejména PET fóliím pro balení potravin a různým typům polyolefinů.

Téměř všechny produkty, které se používají v kosmetice, mohou podlehnout mikrobiální kontaminaci. Mikroorganismy mohou poškodit relativně drahé výrobky, ale i lidské zdraví. Kmeny některých bakterií v kosmetických prostředcích mohou způsobit tvorbu různých toxinů, které představují vysoké riziko pro lidské zdraví při dlouhodobé expozici. Proto si třetí okruh klade za cíl zapracování vybraných antibakteriálních látek vyvinutých během projektu do kosmetických přípravků.

Posledním okruhem zájmu je úprava textilií. Cílem této části projektu je zavedení nově syntetizovaných antimikrobiálních funkčních systémů do funkčního zušlechťování textilií. Hlavními výhodami využití nového konceptu navázání antimikrobiálních aktivních složek na polymerní řetězec pro funkcionalizaci textilií je dlouhodobý ochranný efekt, odolnost vůči drsným klimatickým podmínkám u technických textilií a odolnost v údržbě opakovaným průmyslovým praním včetně vývoje odpovídajících procesů údržby.

Výstupy projektu jsou zaměřeny na transfer výsledků laboratorního výzkumu do provozního měřítko. Tento převod a odladění výroby je úzce spjat optimalizací technologie výroby s dlouhodobým testováním materiálových vlastností výrobků tak, aby veškerý vývoj směřoval k odladění těchto aktivit a převedení do průmyslu.

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce byla podpořena Technologickou agenturou České republiky v rámci programu Centra kompetence (projekt TE02000006).

BIO KOPOLYESTRY ECOZEN®

Petr Vaňhara

VELOX CMS s.r.o., Bělohorská 39, 169 00, Praha 6, Česká republika

Korespondenční e-mail: vanhara@velox.com

ABSTRAKT

K výrobě bioplastů se z určité části používají znovu obnovitelné suroviny. Mechanické vlastnosti těchto plastů na biologické bázi naprosto snesou srovnání s již zavedenými typy. Mezi materiály na biologické bázi se řadí mimo jiné bio kopolyestery pod označením Ecozen (bio-PETG). Ecozen je vysoce transparentní materiál obsahující bio monomer. Biosložka tvoří 5% až 30% z celkové hmoty podle daného typu Ecozenu. Bio kopolyestery Ecozen neobsahují Bisfenol-A (BPA) ani ftaláty, proto tento materiál často nahrazuje PC, například pro aplikace v potravinářské oblasti a při výrobě hraček. Splňuje nařízení (EU) 2015/174 o materiálech z plastu určených pro styk s potravinami a je možné jej použít i pro aplikace dle FDA (US Food and Drug Administration). Materiály se vyznačují vysokou mechanickou a chemickou odolností, jsou vhodné i pro potisk a etiketování. Také je lze dle požadavků probarvovat pomocí masterbatchů. Hodnota HDT (heat distortion temperature) je u nejdolnějšího typu Ecozenu 110°C, materiály lze tedy využít i pro vysokoteplotní aplikace. Bio kopolyestery Ecozen splňují klasifikaci hořlavosti V-2 dle normy UL 94 a jsou ve formě granulátu. Materiály je možné zpracovávat vstřikováním, extruzí a jsou vhodné i pro termoforming. Jak již bylo výše uvedeno bio kopolyestery Ecozen se používají zejména pro potravinářské aplikace (obaly, pitné lahve), své uplatnění však najdou i v elektronickém průmyslu, i ve výrobě kosmetických obalů, v automobilovém průmyslu a pro aplikace další. Závěrem lze konstatovat, že podstatnou předností výroby z materiálu Ecozen je možnost následné recyklace a šetrnost k životnímu prostředí.

**Sekce / Session: „Kam s nimi /
Recycling“**

WIRE & CABLE POSTCONSUMER WASTE ADVANCED RECYCLING

David Hausner

Plastics Cluster, Šedesátá 7046, 760 01 Zlín, Czech Republic

E-mail: hausner@plastr.cz

ABSTRACT

The lecture aim is to introduce the project that was involved in a development, pilot work testing and successive commercialization of a DESINTEGRATION technology production that is going to be intended for the effective processing the mixed plastic waste coming both from the municipal waste sorting plants and from the manufacturing companies.

Processing and utilization the mixed wastes coming from the old/used cables recycling – it is about the mixed rough rubbles containing the several polymer types (PP, PVC, PE, silicon, rubbers, etc.) and the other non-polymeric material (Aluminium, Copper, paper, adhesives etc.) as well. At the present these post-recycling mixtures are dumped, rarely incinerated in the best case. There are about 5000 tons of these – so far non-processed – mixtures rising only in the Czech Republic in a year.

The project of desintegration has been interested in a given issue for a long time with Tomas Bata University in Zlín and with the other researching workplaces both on the Czech Republic and in the foreign countries. Continuity to the presented project consists in a final construction solution and in the prototype equipment manufacturing for the processed materials desintegration with utilization of the following physical aspects:

- Accelerating the movement of the particles of the material to be processed at such speeds as to DESINTEGRATION (particle shrinkage) due to its own kinetic energy.
- Development and application of surfaces on working parts of technology that are under the influence of abrasive effects from accelerated material.

Desintegration technology is based on the physical processes universally known.

Heterogeneous particles (plastics, minerals, natural fibers, paper etc.) are simply accelerated to very high speed and then they are „desintegrated“(crushed down) by mean of their mutual collisions. Otherwise, the kinetic energy of particles obtained by their acceleration is used and spent for particles decomposition. It is happening without adverse effect of heat creation.

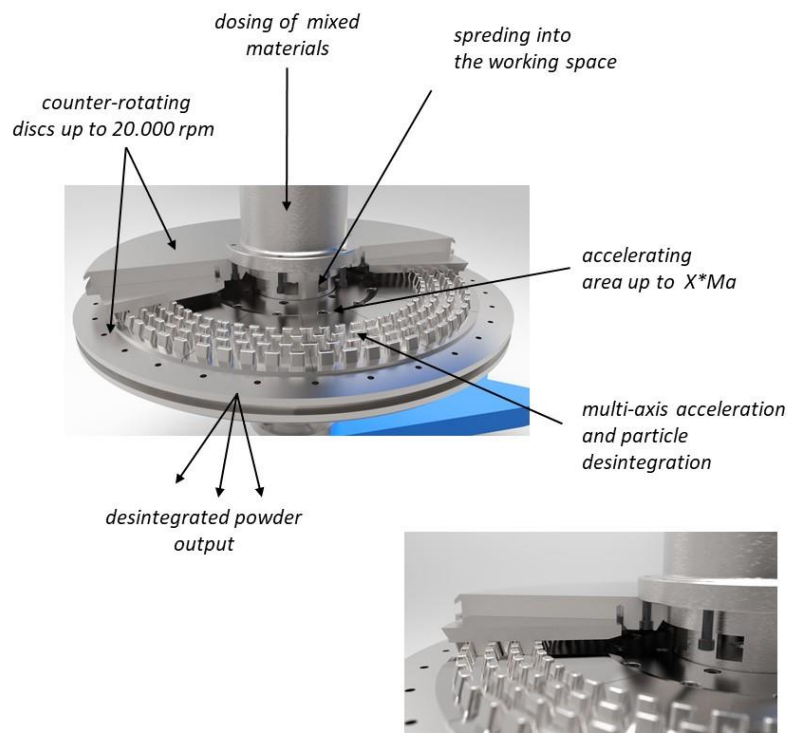


Fig. 1. Desintegration technology

ODPADNÍ BŘIDLICÍ PLNĚNÉ SYSTÉMY PRO VÝROBU INTERIÉROVÝCH DEKORACÍ

Jakub Huba

Plastikářský klastr z.s., Šedesátá 7046, 760 01 Zlín, Česká republika

E-mail: huba@plastr.cz

ABSTRACT

V současné době jsou k výrobě ekologických polymerních směsí využívány dvě základní cesty: 1) použití přírodních zdrojů k výrobě polymerní matrice,

2) využití aditiv (plniv) z přírodních zdrojů.

Jedním z takových aditiv polymerních směsí z přírodních zdrojů je i břidlice. Desky a dlaždice štípané břidlice přímo použitelné např. na obklady často představují pouze desítky procent z celkově vytěženého objemu. Zbytek je tvořen tzv. odpadní břidlicí. Odpadní břidlice je nejčastěji, jakožto přírodní produkt, v podobě odvalů vystavěna povětrnostním a geologickým vlivům na povrchu dolu, nebo zůstává uvnitř štol a tvoří tzv. základky. Jak zažitý název napovídá - jedná se o produkt, který si těžko hledá uplatnění v průmyslové nebo spotřební sféře.

Určitou možnost skýtá využití břidlicového odpadu v podobě drti jako přísady polymerních směsí. V tomto směru jsou ale doposud známy především systémy s polymerní maticí na bázi reaktoplastů, na již na toto téma byla vypracováno několik patentových přihlášek:

CZ 277647 – využití konglomerované břidličné drti v 8 mm frakci,

GB 2041959 – technologický postup výroby střešních tašek smícháním částic břidlice s termosetickou maticí s následným vytvrzením ve formě,

DE 4122441 – lisování polyesterové pryskyřice s částicemi břidlice za účelem výroby tašek pro venkovní aplikace.

Nedostatkem těchto polymerních systémů je ale procesní i časová náročnost postupů zpracování reaktoplastů a nemožnost využít progresivnější technologie zpracování termoplastů, jakou je třeba vstřikování.

VYUŽITÍ RECYKLOVANÉHO PVB Z AUTOSKEL DO MĚKČENÝCH PVC SMĚSÍ

Michael Tupý^{1*}, Jaromír Novák¹

¹Fatra, a.s., třída Tomáše Bati 1541, 763 01 Napajedla, Česká republika

* Korespondenční e-mail: michael.tupy@fatra.cz

ABSTRAKT

Za posledních desetiletí aktivního automobilového průmyslu se spolu s recyklací běžných komoditních plastů začal objevovat i jiný globální problém – jak recyklovat a zpětně využít měkčený polyvinylbutyral z čelních autoskel vozů [1]. Při současné produkci automobilů, která je přes 70 mil. kusů za rok a s ohledem na využití PVB i ve stavebnictví je jeho celosvětově odhadovaná produkce kolem 150 mil tun. [1,2]. Tento polymer nemůže být díky zbytkovému sklu z autoskel využit pro výrobu nového bezpečnostního skla a je nutno jej převážně skládkovat [3]. Protože však má polyvinylbutyral podobné fyzikální vlastnosti jako měkčené PVC, nabízí se možnost společného využití v podobě polymerního blendu [4,5]. Ve Fatra, a.s. byla provedena studie zpracovatelských i tepelných vlastností měkčeného PVC spolu s PVB recyklovaným z čelních autoskel, dodaným od firmy SKLOPAN, a.s.

Cílem práce bylo charakterizovat možnost využití recyklovaného PVB v měkčených PVC směsích. Studie zjistila, že oba polymery mají podobné vlastnosti i zpracovatelské charakteristiky, mohou být proto zpracovány společně jako polymerní směs a to za podobných podmínek zpracování – jen s nižšími zpracovatelskými teplotami a to až o 40 °C v případě vyššího podílu PVB. Byly porovnány mechanické vlastnosti každé polymerní směsi a bylo zjištěno, že se zvyšujícím podílem PVB dochází ke zvýšení pevnosti v tahu. Závislost však není lineární, chová se značně nerovnoměrně, což je dáno nemísitelností dané polymerní směsi, zvláště mezi 20-70 % PVB ve směsi. V tomto místě dochází k poklesu mechanických vlastností, což dle Gibbsova zákona vysvětluje zvýšená entropie blendu.

Dále byly srovnány termické vlastnosti obou měkčených polymerů a byla hledána tepelná stabilita jak v atmosféře dusíku i kyslíku. Studie porovnává i rozdíly mezi recyklovaným PVB a stejnou fólií z prvovýroby. Bylo zjištěno, že použití recyklované fólie z autoskel je prakticky možné. Polymerní směsi s recyklovaným PVB však vykazují mechanické vlastnosti blendu o cca 10 %, v porovnání s použitím PVB z prvovýroby. To může být dáno nižším obsahem změkčovadla v recyklátu či obsahem cizorodých částic (sklo, písek, apod.).

Dle souhrnného výsledku analýz byl pro poloprovozní zkoušku válcování ve Fatra, a.s. použit blend s obsahem 10 % PVB. Ten měl stále vlastnosti blízké měkčenému PVC a stabilita blendu nebyla výrazně ovlivněna. Při zkoušce byla vyráběna spodní fólie pro laminované podlahoviny. Tento výrobek byl zvolen záměrně, protože podlahovina má nízké nároky na své aplikační vlastnosti a není vystavena škodlivému UV záření od slunce. Právě PVB je při fotooxidaci více degradabilní [6]. Vyrobený prototyp podlahoviny s obsahem PVB nevykazoval výrazné změny fyzikálních vlastností či nestability směsí, což potvrzuje možnost využití PVB do podlahovin či jiných výrobků na bázi měkčeného PVC.

PODĚKOVÁNÍ

Výzkum byl podpořen pomocí projektu č. TH01030054, realizovaném v programu EPSILON Technologické agentury ČR.

REFERENCE

- [1] Tupy, M.; Mokrejs, P; Merinska, D.; Svoboda, P.; Zvonicek J.; Windshield recycling focused on effective separation of PVB sheet, *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, vol. 131, issue 4, art.no.39879
- [2] IOCA, The International Organization of Motor Vehicle Manufacturers, Displayed in: <http://www.oica.net/category/production-statistics/>, 2017
- [3] Dhaliwal, A.,K.; Hay, J.N.; The characterization of poly(vinyl butyral) by thermal analysis'', *Journal of Thermochemica Acta*, 2002, vol. 391, pp. 245-255
- [4] Nadia, A.M.; Magdy, W.S.; Thermal degradation behaviour of poly(vinyl chloride)-poly(vinyl butyral) blends, *European Polymer Journal*, 1999, Vol. 35, pp 1731-1737
- [5] Peng, Y; Sui, Y.; Compatibility research on PVC/PVB blended membranes, *Desalination*, 2006, Vol. 196, pp. 13–21
- [6] Tupy, M.; Merinska, D.; Tesarikova, A.; Petranek, V.; Carrot, C.; Pillon, C.; Mechanical Properties of Recycled Plasticized PVB/PVC Blends, *WASET, Engineering and Technology. International Journal of Civil, Architectural, Structural and Construction Engineering*, 2014, vol. 8, no. 9, pp. 924-932,

THINK SUSTAINABLE WITH RECYCLED POLYAMIDES

Martin Židlík

Ter Plastics sp. Z o.o. - POLYMER GROUP, Bohunická 133/50, Horní Heršpice, 619 00
Brno, Czech Republic

* Corresponding e-mail: martin.zidlik@terplastics.com

ABSTRACT

The environment is very important to us, the TER Plastics POLYMER GROUP. That is why we try to contribute to the big picture with our TEREZ ECO types.

In the early past, recycled polyamides were all about saving money. Meanwhile, a change in the minds of people and thus also in their companies was completed. Due to new state regulations, especially towards the automotive industry, the importance of recycled goods is increasing. This resulted in higher requirements for sorting and processing. Recycling goods are differentiated by improved separation into groups, leading to higher qualities and increased demand.

This gives us the opportunity to implement recycled goods specifically in our production and to offer you exactly the right product. Mechanical properties can be reproduced and are not varying too much, what in the past has made these products inferior. New additives enable better processing and thus an improvement in the properties of the polyamide compound from recycled goods. In a direct comparison, it becomes clear that many properties are similar or very close to those of non-recycled goods.

We are sure that recycled polyamides will gain more and more importance and quality. TEREZ ECO types are thus an important step for us all in a more sustainable future.

SELECTED ANALYTICAL METHODS FOR PROVING OF RECYCLED POLYMER IN PLASTIC SAMPLES

Jiri Samsonek^{1*}, Franky Puype¹, David Grebenicek¹

¹Institut pro testovani a certifikaci, a.s. trida Tomase Bati 299, 764 21, Zlin Louky, Czech
Republic

* Corresponding e-mail: testing@itczlin.cz

ABSTRACT

The presentation describes approach of laboratories of Institut pro testovani a certifikaci, a.s. to detect recycled polymers in final plastic samples. Used analytical methods are discussed - thermal desorption gas chromatography with mass spectrometry, X-RAY fluorescence spectrometry, infrared spectrometry and also methods for testing of material properties of the polymers, like melt flow index, viscosimetry etc. The presentation gives overview on basic rules for concluding if polymer sample contains recycled plastics or not.

PRESENTATION CONTENT

First part of presentation describes three categories of recycled polymers that can be found in plastic samples

Primary recyclates - Defined as same material (thermoplastic), obtained by in-house recycling, usually sprues and runners from injection mouldings and/or bad products (wrong geometry or products, selected in production for re-using for the same or similar products. Usually the primary recyclates are mixed with virgin polymer. This type of recycling is done either in-house, or by sub-delivery by another company.

Secondary recyclates - sorted type of plastic, but usually from more than one source. Typically product of specialised companies for buying, sorting and re-granulating of polymers. The reprocessing companies usually can guarantee few basic properties of each batch

Tertiary recyclates - Usually unknown source of polymers, obtained from e-waste or mix of various polymers, not very well sorted. Tertiary recyclates contains in many cases metal contaminants, having poor mechanical properties, relatively high fragility, smell and black colour (to unify colour variability of source polymers).

The second part of presentation describes ways how to detect and evaluate presence of each type of recyclates in plastic samples. Mainly thermal desorption-gas chromatography [1,2], X-ray fluorescence spectrometry [3] and infrared spectrometry [4] are described with the examples from real contracts, solved in Institut pro testovani a certifikaci, a.s. within regular contracts.

In the conclusion of the presentation summarisation of each analytical method/approach is discussed with the highlighting of advantage of combination of various analytical techniques for proving of recyclates in plastic samples. Also limitations of each approach is discussed as well as legislative aspects of certain applications, mainly presence of recycled polymers on food-contact articles.

REFERENCES

- [1] Puype, F.; Samsonek, J., Evaluation of the quantitative analysis of PBDEs in plastics by thermal desorption GC-MS for soluble plastics, *Organohalogen Compounds*, 2008, vol.70, p. 1522–1525
- [2] Samsonek, J.; Puype, F., Occurrence of brominated flame retardants in black thermo cups and selected kitchen utensils purchased on the European market. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 2013, vol. 30, p. 1976–1986
- [3] Samsonek, J. Puype, F., RoHS and Spectroscopy, *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, 3rd Edition, Elsevier 2016, Chapter: 12100
- [4] Puype, F.; Samsonek, J.; Knoop, J.; Egelkraut-Holtus, M.; Ortlieb, M., Evidence of waste electrical and electronic equipment (WEEE) relevant substances in polymeric food-contact articles sold on the European market, *Food Additives & Contaminants: Part A*, 2015, vol. 32, p. 410-426

**Sekce / Session: „Mašiny a mašinky /
Processing and Testing“**

FUNKČNÍ A DEKORAČNÍ FÓLIE PRO POKROČILÉ DEKORACE POVRCHŮ Z PLASTŮ

Martin Sedláček

KURZ Czech & Slovak s.r.o., Za Humny 749/16, 66447 Střelice u Brna, Česká republika

Korespondenční e-mail: martin.sedlacek@czkurz.com

ABSTRAKT

Firma KURZ je světový lídr zabývající se horkou ražbou a souvisejícími technologiemi. Vyvíjí a vyrábí dekorační a funkční fólie pro různé produkty, jako jsou automobilové díly, mobilní telefony, televize, pračky, nábytek, obalový materiál, knihy, textilie, etikety, platební karty a mnoho dalších. Presentace firmy KURZ Vás seznámí se základními typy fólií, jejich složením a použitím, současnými trendy a novými řešeními pro dekoraci plastů včetně ukázky reálných projektů, které dnes běží v sériové produkci. Probereme základní dekorační technologie, jako jsou horká ražba, IML (In Mold Labelling), IMD (In Mold Decoration) a Insert Molding. Ve druhé části prezentace vám představíme několik nových technologií, které jsme vyvinuli s našimi partnery pro výrobu nástrojů Hinderer & Mühlich, výrobu strojů Baier a tištěné elektroniky PolyIC. Bude se jednat např. o patentovanou technologii horké ražby tzv. 3DHS, která umožňuje dekorovat tvarově složitější povrchy, nebo o ukázkou multifunkčního dotykového displeje v rámci středové konzoly s ovládacími prvky a zakázkovou úpravou povrchu, který byl vyroben kombinací technologie IML a IMD v rámci jednoho vstřikovacího cyklu. Věříme, že Vám tyto informace pomůžou nastartovat budoucí projekty s Vašimi obchodními partnery.

SELF-CLEANING MELT FILTRATION SYSTEMS FOR HETEROGENOUS PLASTIC WASTE

Canaia Erica

FIMIC SRL, Via Ospitale 54, 35010 Carmignano Di Brenta, (PD) Italy

Corresponding e-mail: sales@fimic.it

ABSTRACT

In April, Italy-based Fimic, is going to present its latest innovations for the plastics recycling industry during the Plasko meeting in Zlin.

As a leader in the production of continuous melt filter for the recycling of post-consumer and post-industrial plastics, Fimic is a standing member of the European plastic recyclers association.

At the event, Fimic's Sales Director, Erica Canaia, will talk about one of the company's latest innovations, introduced in last 5 years: laser screens for the filtration of LDPE and HDPE contaminated material. FIMIC automatic melt filter is well known in recycling world, but up to recently, only for application with punched-type screens in which filtration is in the range of 300-2.000 microns.

Since last 5 years, by taking advantage of laser drilling technology, Fimic is now able to supply laser-drilled screens that can filter down to 100 microns/140 mesh.

Ms. Erica is going to introduce the new Era Fimic filter, to be installed for the first time in Canada, this spring. The installation will enable screening of material twice, with two different levels of filtration.

On this project, the filter's first chamber will be dedicated to a rough filtration, using cheap, punched screens, while the second chamber will use laser-drilled screens.

This method will guarantee that the most expensive screens will get material already pre-filtered so that the most aggressive contaminants have been taken out. The two filtering chambers are separated and have independent discharging valves so that recyclers can calibrate differently the discharge of each chamber through independent, temporized opening of each valve.

FIMIC will talk also about several other, specific case studies.

In particular, one in which a company incorporated a Fimic filter in their application processing post-consumer, washed LDPE, extremely contaminated with paper, PET and aluminum. With the Fimic system, their material is now filtered down to 100 microns, with pellets produced used for film blowing applications. Another case presented will be about a line processing pipe-grade HDPE, now filtered at 150 microns.

With the installations of the Fimic filter, because of the machine's larger filtering area (compared to those offered by other competitors) both of these recent customers have experienced an increase in their throughput and a huge saving in spares.

If we compare the Fimic to a sliding filter, where an operator is forced to face very frequent changing of the mesh because of contamination, this causes a high cost in screens, both for the changing of the mesh and for their disposal. It also leads to an overall reduced quality of output, because it remains subject to human error.

The presentation also addressed the overall flexibility of the Fimic filter, which can adapt to a number of materials, even when extremely contaminated, as in the case of post-consumer materials.

Fimic's filter uses a proven scraping system, well known for its simplicity and flexibility, and for its ability to deal with various types of contaminants, including sand, metal, paper, paperboard and wood.



Fig. 1. FIMIC automatic melt filter

NÁVRH VYTLAČOVACÍCH HLAV POMOCÍ NEMODERNĚJŠÍCH NÁSTROJŮ

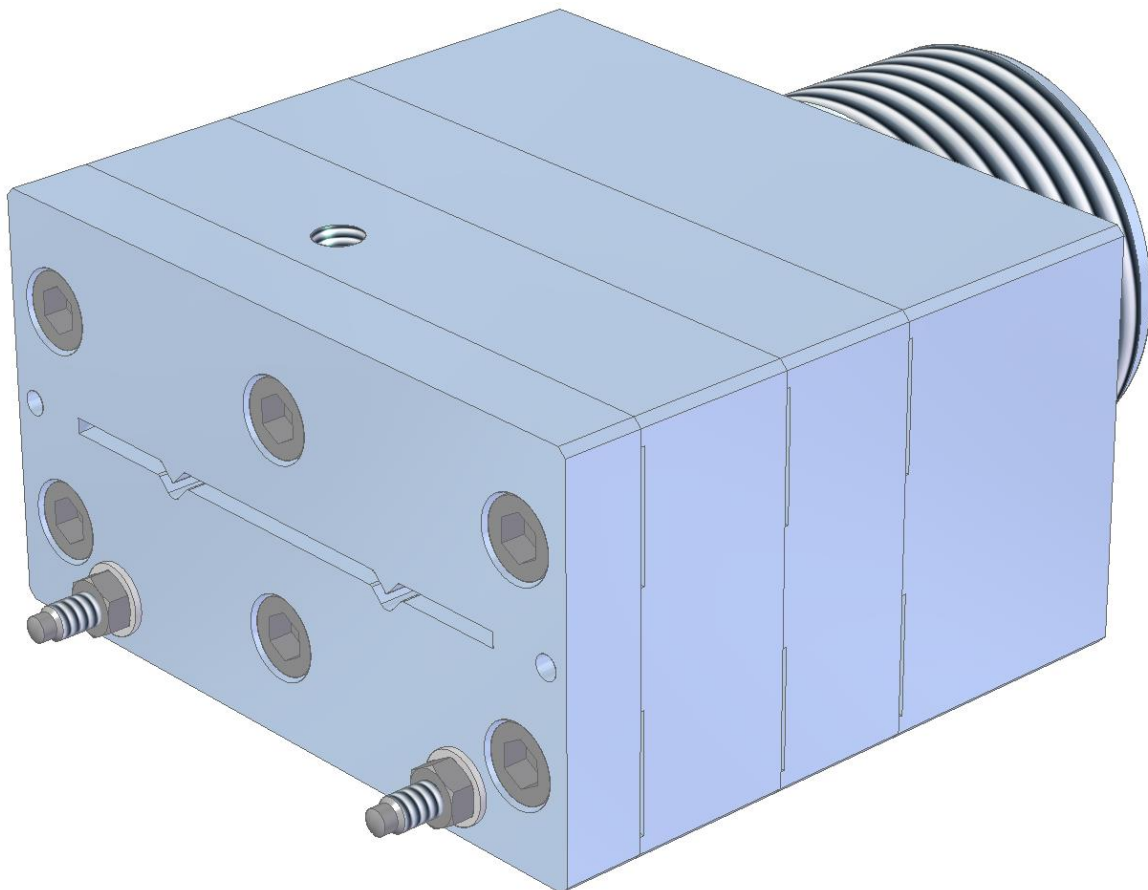
Jan Král

COMPUPLAST s.r.o., Třída Tomáše Bati 299, 76302 Zlín, Česká republika

Korespondenční e-mail: info@compuplast.cz

ABSTRAKT

Společnost **COMPUPLAST s.r.o.** byla založena roku 1991. Již od svého vzniku se zabývá návrhem a dodávkou vytlačovacích nástrojů. V průměru je ročně realizováno kolem čtyřiceti zakázek vytlačovacích hlav. V roce 2001 bylo nahrazeno 2D grafické CAD prostředí pro návrh a kreslení nástrojů 3D CAD softwarem, který je pravidelně aktualizován.

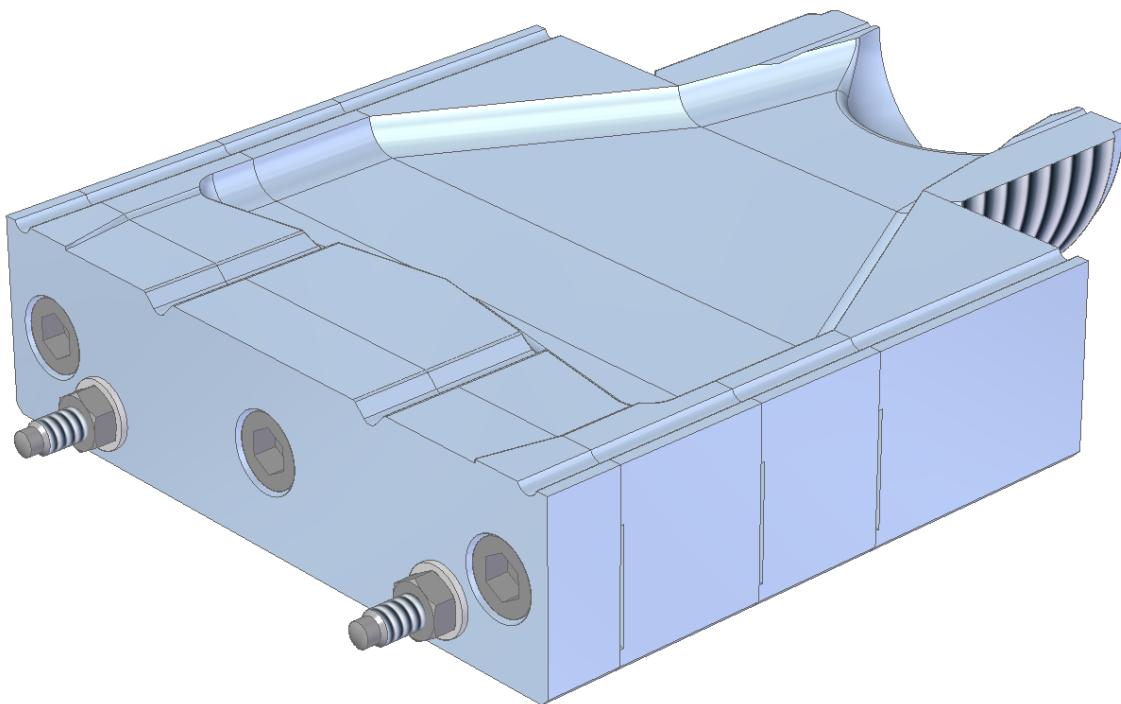


Obr. 1. 3D model vytlačovací hlavy

Koncept vytlačovací hlavy vychází zejména ze zkušeností a znalostí konstruktéra, který musí navrhnout přechod mezi kruhovým koncem vytlačovacího stroje a výstupní částí vytlačovací

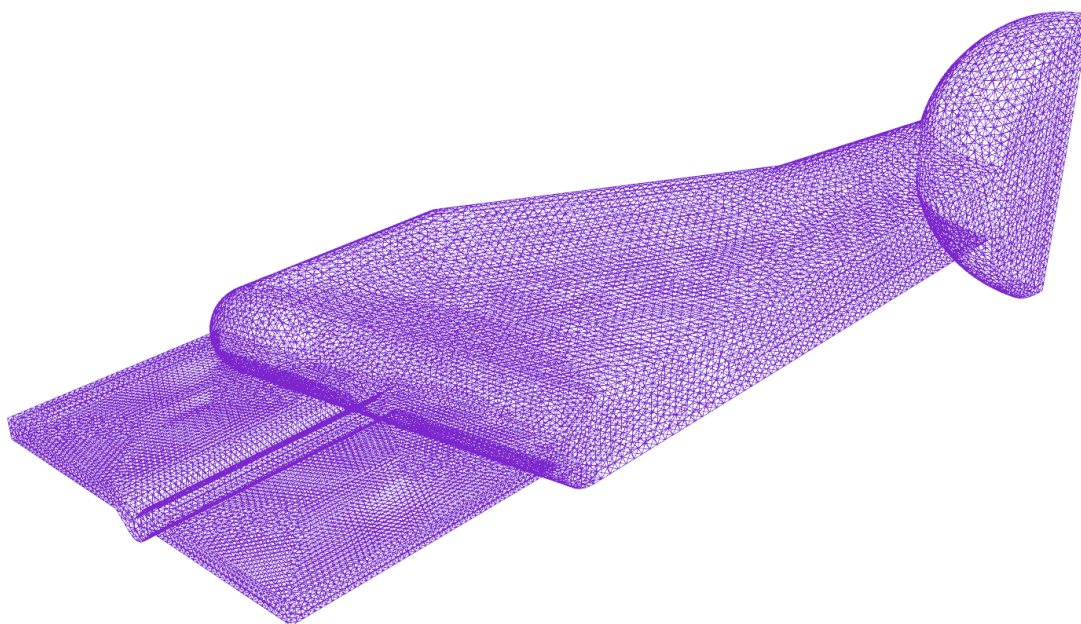
hlavy. Tvar dutiny nástroje ovlivňují materiálové vlastnosti, procesní podmínky, design tokového kanálu, podoba výsledného produktu a v neposlední řadě i vyrobiteľnosť.

V závislosti na požadovaném tvaru výrobku a materiálových charakteristikách je výstupní tvar dutiny zväčšen o predpokladané procento smršťování. Vnitřní část tokového kanálu je navrhována jako co nejvíce proudnicová, aby byly minimalizovány mrtvá místa, ve kterých by hrozilo riziko vzniku degradace vytlačovaného materiálu. Vytlačovací nástroj se skládá z několika na sebe navazujících dílů, přičemž konstruktér musí zohľadňovať jejich vyrobiteľnosť.



Obr. 2. Podélný řez modelem vytlačovací hlavy

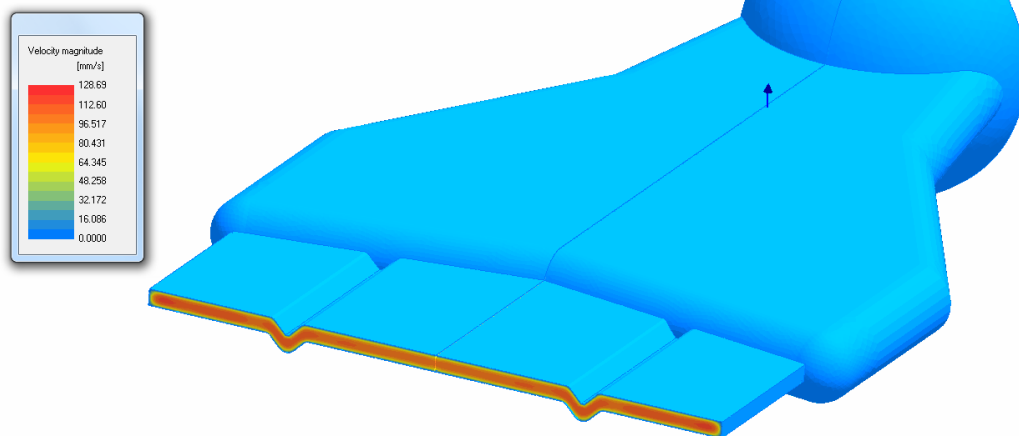
Po hrubém rozvržení tvaru vytlačovacího nástroje je dutina vymodelována v 3D CAD grafickém prostředí odkud je importována do programu Rhinoceros pro generování mřížky. Samotná mřížka je definována v jednotlivých částech modelu s ohledem na jeho tvar. Nejpřesnější výsledky je nutné znát ve výstupní části, a proto je hustota mřížky směrem k výstupu větší. Nadefinovanou mřížku je nutné zkontrolovat a upravit tak, aby byla spojena ve všech uzlových bodech a nevznikaly následné komplikace při výpočtu. Propracovanější a správně navržená mřížka zajišťuje přesnější a rychlejší výpočet.



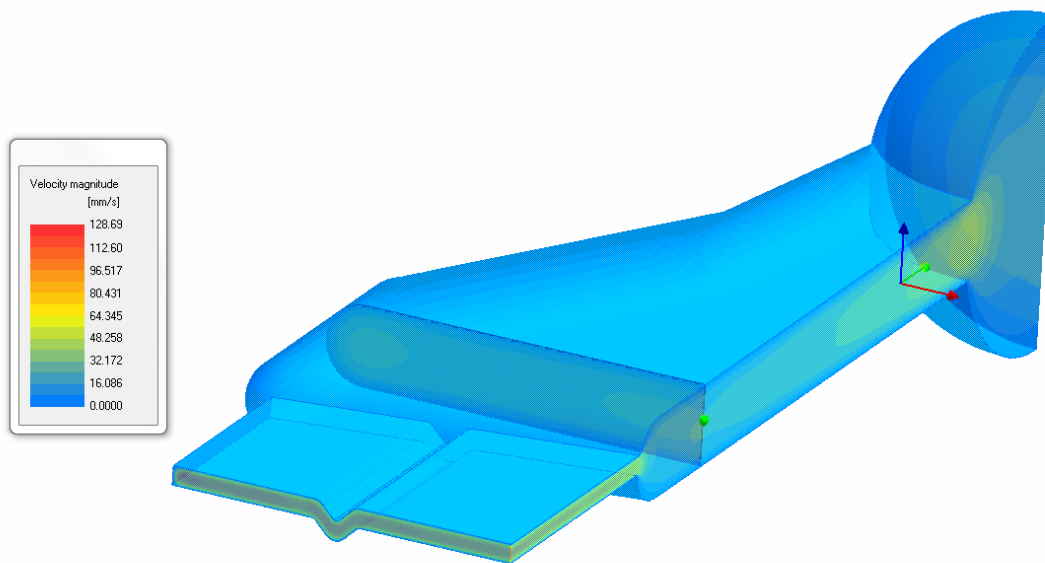
Obr. 3. 3D mřížka simulované dutiny

Teprve ve chvíli, kdy je konstruktér spokojen s nadefinovanou mřížkou je možné přistoupit k vlastní simulaci toku taveniny v dutině vytlačovací hlavy. Společnost COMPUPLAST s.r.o. používá pro výpočet toku taveniny sofistikovaný software VEL[®] od společnosti COMPUPLAST International a.s.

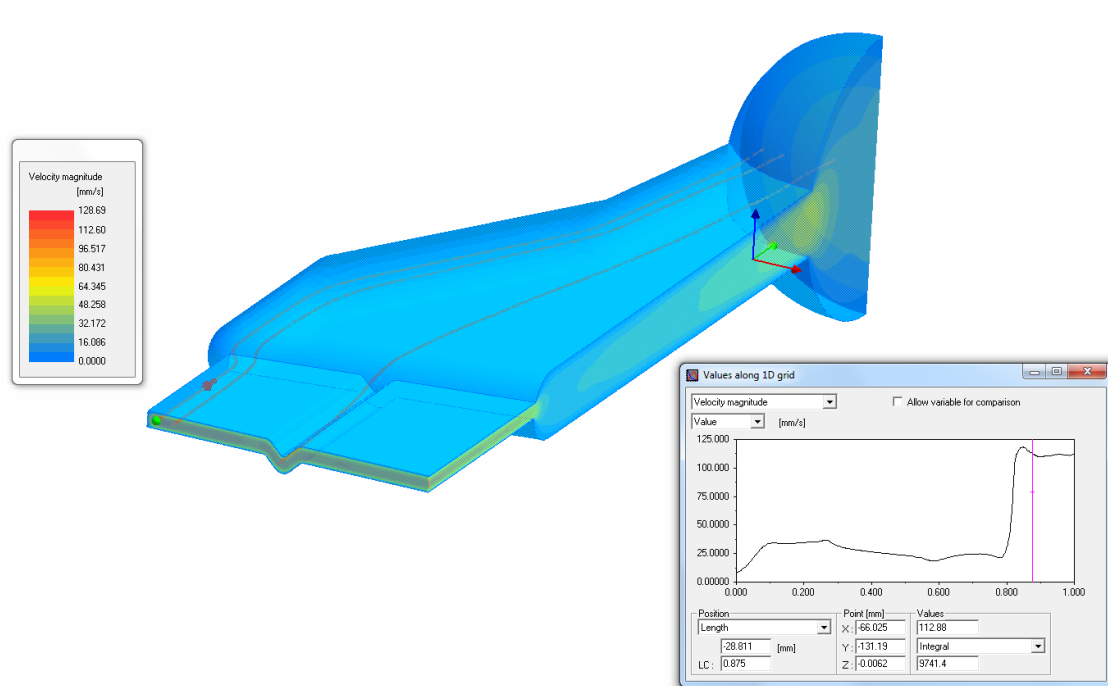
Program VEL[®] obsahuje několik modulů pro výpočet vytlačovacích hlav včetně databáze materiálů. V případě, že zadaný materiál není v databázi, je nutné provést jeho měření na kapilárním reometru a získaná data vložit do databáze. Pro importovanou mřížku je nadefinován materiál a okrajové podmínky jako vstup, výstup, množství materiálu a jiné charakteristické hodnoty. Opět platí, čím přesnější zadání, tím přesnější výsledky. Reologický výpočet probíhá v několika iteracích a jeho průběh je možné sledovat v reálném čase. Cílem výpočtu je navrhnout co možná nejrovnoměrnější rychlostní profil v celém průřezu vytlačovací hlavy. Díky simulaci toku je konstruktér schopen vidět možné problémy ještě před samotnou výrobou, což eliminuje následné úpravy při zavádění nástroje do provozu.



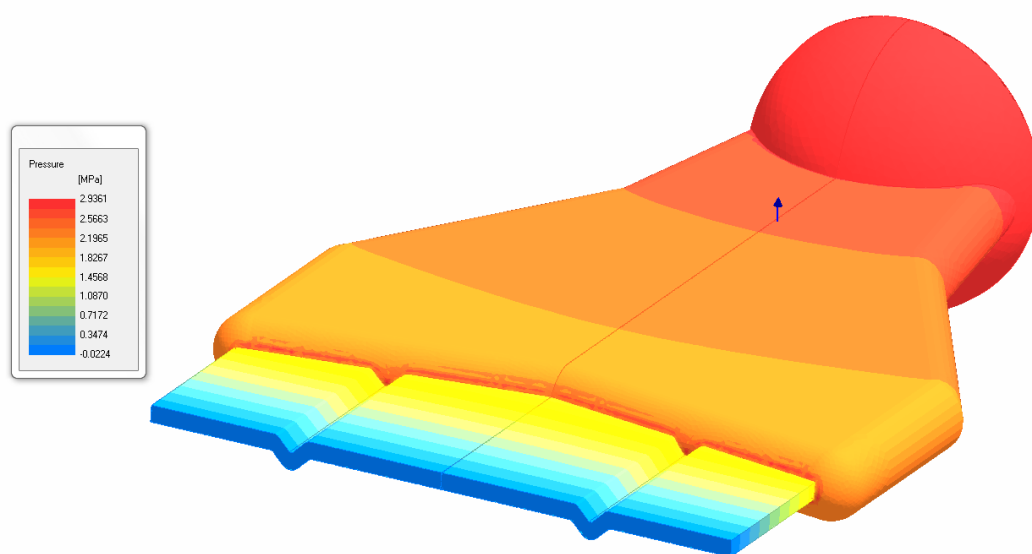
Obr. 4. Rychlostní profil výstupní geometrie



Obr. 5. Osový řez rychlostním profilem



Obr. 6. Rychlostní graf podél trajektorie vybrané částice v tavenině



Obr. 7. Rozdělení tlakového pole v celé dutině vytlačovací hlavy

ZÁVĚREM

V současnosti je pro návrh vytlačovacích hlav klíčová nejen praxe konstruktéra, ale i aplikace nejmodernějších softwarových nástrojů. Výstupní data získaná ze simulačních programů musí být vyhodnocena z hlediska reálnosti. Aplikace těchto poznatků do návrhu vytlačovací hlavy eliminuje počet nutných úprav a snižuje čas potřebný pro zavedení nástroje do výroby.

VYUŽITÍ MĚŘICÍCH METOD POČÍTAČOVÉ TOMOGRAFIE PRO VLÁKNY TVRZENÉ KOMPOZITY

Erik Figar

Vysoké učení technické v Brně, Středoevropský technologický institut, Purkyňova 123,
612 00 Brno, Česká republika

Korespondenční e-mail: erik.figar@ceitec.vutbr.cz

ÚVOD

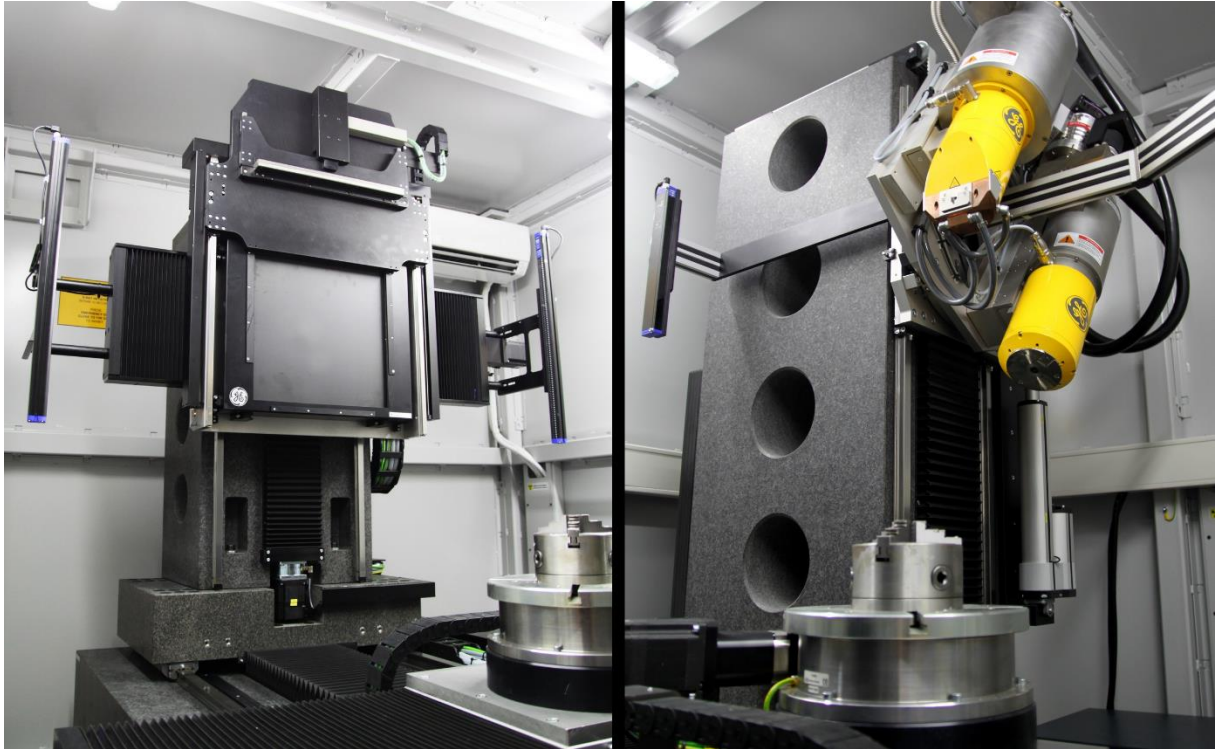
Rentgenová počítačová tomografie (CT) je dnes běžně využívanou nedestruktivní metodou pro analýzu vnitřní struktury materiálů. Informace o struktuře materiálu jsou získávány měřením intenzity rentgenového záření při průchodu materiálem. Na rozdíl od lékařských tomografií se ty industriální liší v požadavcích na výstupní data. Tato skutečnost sebou přináší mnohé požadavky na různá nastavení přístroje, konstrukční řešení a časovou náročnost.

MOŽNOSTI MĚŘENÍ

V současné době máme k dispozici 3 laboratoře v České republice a jednu laboratoř na Slovensku.

Přístroje

Měření je možné provést na celkem 3 různých typech zařízení. Odlišnost jednotlivých tomografií umožňuje měření různých vzorků, ať už se jedná o rozměry, rozlišení výstupů nebo materiál, který je potřeba prozářit. Díky různým přístrojům je proto možné zajistit ty nejvhodnější parametry tomografického měření.



Obr. 1. GE phoenix v|tome|x L240

Akreditace

Měření je možné provést na celkem 3 různých typech zařízení. Odlišnost jednotlivých tomografů umožňuje měření různých vzorků, ať už se jedná o rozměry, rozlišení výstupů nebo materiál, který je potřeba prozářit. Díky různým přístrojům je proto možné zajistit ty nejvhodnější parametry tomografického měření.

FÁZOVÝ KONTRAST

V roce 2014 bylo do naší laboratoře nainstalováno unikátní zařízení RIGAKU Nano3DX, díky kterému jsme schopni dosáhnout velikosti voxelu až 0,27 μm . Jeho geometrické uspořádání a malá velikost stopy také umožňuje měření ve fázovém kontrastu.

Fázový kontrast se využívá pro zvýšení kontrastu u materiálů s menšími rozdíly absorpčních schopností. Využit lze například u polymerů tvrzených uhlíkovými vlákny. Na rozdíl od skelných vláken, které jsou v tomografických datech obvykle dobře rozpoznatelné, jsou uhlíková vlákna absorpčně příliš podobná okolnímu materiálu a nelze je tak správně detekovat. Fázový kontrast využívá algoritmus založený na rozpoznávání jednotlivých fází záření, což umožňuje zvýšení kontrastu a rozpoznání i absorpčně podobných materiálů.

MOŽNOSTI ANALÝZY TOMOGRAFICKÝCH DAT

Tomografická data jsou analyzována pomocí softwaru VGStudio MAX. Tento software umožňuje několik možných druhů analýz.

Analýza pórů

Tato analýza automaticky detekuje a vizualizuje póry/inkluze (defekty) v materiálu součástky. Pro každý individuální detekovaný defekt je určen objem, pozice, velikost a povrch. Podle objemu jsou objekty barevně kódovány. K výstupům lze přidat statistika velikosti defektů, celkové procento porozity nebo histogram objemu defektů.

Analýza pórů/inkluzí dle průmyslových standardů P 201/VW 50097

Tento nástroj dovoluje analyzovat součástky podle standardů P201 definovaných asociací VDG (German Association of Foundry Specialists) na základě vnitřních norem Volkswagenu VW/50097. S pomocí tohoto nástroje se rentgenová tomografie stává rychlou nedestruktivní metodou nahrazující tradiční, destruktivní a časově náročné procedury analyzování pórovitosti.

Měření rozměrů a geometrických tolerancí

Modul souřadnicového měření nabízí algoritmus umožňující určit povrch objektu na základě prahovacích hodnot adaptujících se dle lokálních stupňů šedi. Je tedy schopen zabývat se spolehlivě i skeny s multi-materiálovým složením vzorku. Extrahovaný povrch lze exportovat jako množinu bodů (point cloud) nebo STL (STereoLithography) soubor, které lze následně importovat do dalších softwarů. STL formát 3D modelu je používán i 3D printery, což umožňuje vytvořit zpětně reálný objekt.

Pro měření rozměrů a geometrických tolerancí jsou k dispozici fitovací nástroje prokládající objemovými daty geometrické útvary jako například kružnice, roviny, válce, kužele a koule. Výhodou měření rozměrů na tomografických datech oproti tradičním metodám jako souřadnicový měřicí stroj (CMM), mechanické 3D skenery, nebo optické 3D skenery je možnost měřit i rozměry či tvary nepřístupných míst součástky, např. výška a průměr osazení v díře.

Tloušťka stěn

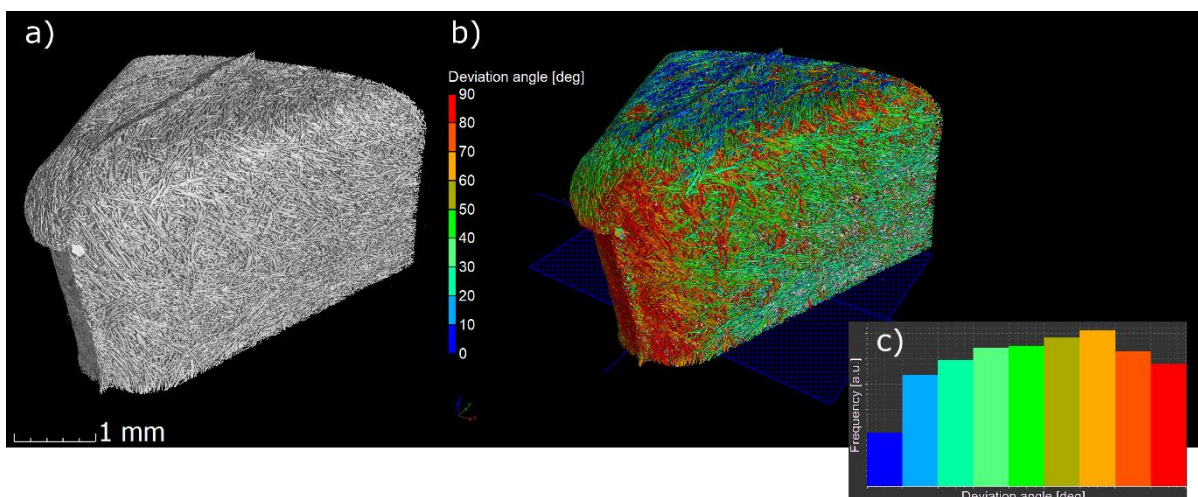
Analýza tloušťky stěny dokáže zkoumat objekty v oblastech, v nichž je tloušťka stěny v definovaném intervalu mezi minimální a maximální přípustnou tloušťkou. Výsledky analyzovaných komponent jsou barevně kódovány dle naměřených vzdáleností mezi stěnami a zobrazeny v tomografických řezech i 3D modelu. Tuto metodu lze využít i pro analýzu šířky mezer.

Srovnání s CAD modelem

Funkce srovnávání modelů poskytuje unikátní nástroj pro přímé srovnání skutečných rozměrů objektu (vygenerovaných pomocí tomografických dat) a navržených rozměrů (CAD model). Povrch objektu tomografických dat a CAD model jsou na sebe sesazeny buď pomocí referenčních ploch specifikovaných technickou dokumentací, nebo např. algoritmem best-fit. Menší nebo větší rozměry jsou určovány po celém extrahovaném povrchu. Rozdíly jsou barevně kódovány dle velikosti.

ANALÝZA VLÁKEN

Jedná se o další možnou analýzu tomografických dat. Analýza je určena pro získání informací o vláknech tvořící strukturu vzorku. Data získaná analýzou lze prezentovat v různých formách, jako je: barevně rozlišená vlákna v závislosti na jejich orientaci, koncentrace vláken, nebo grafické zobrazení tenzorů.



Obr. 2. MicroCT data polymeru se skelnými vlákny; a) 3D vizualizace; b) Orientace vláken; c) Histogram četností

Orientace vláken

Jedná se o barevné rozlišení distribuce vláken v závislosti na jejich úhlu natočení. Úhel natočení vláken může být vztažen k libovolné referenční rovině, nebo určen bez referenční roviny ve 3D prostoru dle souřadnicového systému. Dalším možným výstupem této analýzy je četnost jednotlivých orientací zaznamenaná v histogramu.

Koncentrace vláken

Koncentraci vláken je možné určit za pomoci uměle vytvořené mřížky. Tato mřížka rozdělí vzorek do jednotlivých buněk v podobě krychlí. Pro každou buňku je vypočítáno procentuální zastoupení vláken, kde jsou jednotlivé buňky zbarveny v závislosti na vypočteném procentuálním zastoupení vláken. Koncentraci vláken je možné určit pro celý vzorek nebo pouze v lokálních místech.

Tenzory

Pro jednotlivé buňky uměle vytvořené mřížky lze taktéž vypočítat jejich tenzor. Tato data je pak možné prezentovat vykreslením graficky znázorněného tenzoru. Tento tenzor je znázorněn jak barevně, tak tvarově. Dalším možným výstupem jsou číselné hodnoty jednotlivých tenzorů nebo globálního tenzoru v podobě maticového zápisu

REFERENCE

- [1] Laboratoř počítačové tomografie [online]. CEITEC VUT [cit. 2018-03-29]. Dostupné z: <http://www.ctlab.cz>
- [2] KALASOVÁ, Dominika. Využití fázového kontrastu v rentgenové počítačové tomografii [online]. Brno VUT, 2016 [cit. 2018-03-29]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=126844. Diplomová práce. VUT v Brně.
- [3] CEITEC - Výzkumné centrum [online]. [cit. 2018-03-29]. Dostupné z: <https://www.ceitec.cz>

NEDESTRUKTIVNÍ TESTOVÁNÍ A PŘESNÁ ROZMĚROVÁ KONTROLA PLASTŮ METROLOGICKÝMI TOMOGRAFY WERTH TOMOSCOPE®

Jakub Hrubý

PRIMA BILAVČÍK s.r.o., 9. května 1182, 688 01 Uherský Brod, Česká republika

E-mail: info@primab.cz

ABSTRAKT

Přednáška se zabývá aktuální otázkou přesné kvalitativní kontroly zejména plastových dílů pomocí výpočetní tomografie. Stále vyšší požadavky preciznosti výroby předurčují tuto technologii jako ideálního adepta v boji s dokonalostí tvaru definovanou nominálními 3D CAD modely. Tato technika trvale expanduje také ve svém primárním oboru tedy v oblasti nedestruktivního testování. Problematika je posouzena v několika praktických případech. Nastíněna je také vize do budoucna, aktuální pokroky technologie jak v oblasti skenování, tak v oblasti vyhodnocení. Rychlý vývoj je tlačěn zejména požadavky „metrologie 4.0 & průmysl 4.0“.



Obr. 1. CT laboratoř PRIMA Bilavčik s.r.o.

Postery / Posters

ADITIVUM PRO HYGIENIZACI ZPRACOVATELSKÝCH PROCESŮ POLYMERNÍCH RECYKLÁTŮ

Anna Hurajová*, Miroslava Dušánková, Vladimír Sedlařík

Centrum polymerních systémů, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, třída Tomáše Bati 5678,
760 01 Zlín, Česká republika

* Korespondenční e-mail: hurajova@utb.cz

ABSTRAKT

Vysoká produkce polyolefinů vede k nutnosti hledat nejvhodnější formu zpracování polymerů jako odpadu. V rámci recyklace, kdy je zpracováván např. odpad vytříděný do sběrných nádob, dochází k uvolňování nežádoucích zápachajících látek. Je vytvářeno nehygienické prostředí pro pracovníky zpracovatelské linky. Použitím sensoricky aktivních aditiv může dojít k výraznému zkvalitnění procesu recyklace plastů a následnému zvýšení uplatnitelnosti plastových recyklátů na trhu. V rámci uvedené studie byla optimalizována příprava a složení aromatického aditiva, které při dávkování během zpracovatelského procesu odpadních polymerů vykazuje pozitivní sensorické účinky a přispívá tak k hygienizaci pracovního prostředí. Aditivum bylo analyticky charakterizováno a byly stanoveny jeho významné fyzikálně-chemické vlastnosti.

ÚVOD

Syntetické polymery jsou relativně nové materiály, jejichž použití se v současné době promítá do všech oborů lidské činnosti. Od počátku 20. století dochází k explozivnímu rozvoji polymerů, z nichž největší skupinu tvoří polyolefiny. Významným zástupcem této skupiny je polyetylen (PE), jehož průmyslové využití se datuje od roku 1942 [1]. PE se dělí na dva základními typy, lineární, vysokohustotní polyetylen (HDPE) a rozvětvený, nízkohustotní polyetylen (LDPE). LDPE nachází široké využití například v potravinářském průmyslu ve formě obalového materiálu (igelitové tašky, fólie, koše atd.), HDPE je součástí potrubních systémů, plynových rozvodů apod. PE se obecně vyznačuje vysokou odolností proti dlouhodobému působení agresivních chemikálií a rozpouštědel, ale také tvarovou stálostí při vysokých i nízkých teplotách. Díky těmto vlastnostem je PE používán v širokém okruhu nejrůznějších průmyslových odvětví. Vysokou produkci PE je ovšem nutné zohlednit v rámci

odpadového hospodářství [2]. Z ekologického hlediska je nejpříjemnější formou nakládání s odpady jejich recyklace. Jednou z možností je tzv. sekundární recyklace, při které se z polymerního odpadu získává materiál či výrobek, jehož vlastnosti jsou značně odlišné od materiálu či výrobku původního [1]. V průběhu zpracování znečištěného odpadního polymerního materiálu ovšem může docházet k uvolňování senzorycky nežádoucích látek, které mají negativní vliv na pracovní prostředí obsluhy zpracovatelské linky. Řešení tohoto problému by mohla představovat odorizace prostředí použitím aromatického aditiva přidávaného do zpracovávaného materiálu za účelem potlačení nepříjemného zápachu polymerního odpadu [3].

V rámci této studie bylo optimalizováno složení aromatického aditiva, které je možné přidávat do zpracovatelského procesu recyklace odpadového PE. Aromatické aditivum bylo charakterizováno metodou pyrolýzní plynové chromatografie s hmotnostní detekcí (Py/GC/MS), kdy byl popsán vliv podmínek skladování na obsah aromatické složky, dále byl stanoven hmotnostní index toku taveniny (MFR), byla provedena diferenční skenovací kalorimetrická analýza (DSC) a testovány antibakteriální účinky aditiva.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Materiály a metody

Chemikálie. 4-allylanisol ($\geq 98\%$, Sigma-Aldrich), etylvinylacetátový kopolymer Elvax 220W (DuPont™), talek (IMI Fabi SpA).

Technologický postup. Allylanisol byl sorbován na nosič (plnivo) a následně homogenizován s etylvinylacetátovým kopolymerem (EVA). Pro granulaci materiálu při teplotě 70 °C byl použit dvoušnekový extrudér (Brabender KETSE 20/40) s granulátorem.

Metody měření. *Py/GC/MS*. Vzorčky byly analyzovány pomocí systému Multi-Shot Pyrolyzér EGA/PY-3030D, Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra za následujících podmínek. Přibližně 3 mg vzorku byly naváženy do pyrolýzního kelímku a obsah allylanisolu byl sledován při parametrech měření: teplota pyrolýzy 300 °C, 2 minuty, teplota rozhraní 300 °C, injektor – 300 °C, split 1:100, nosný plyn He s průtokem 1,01 mL/min, kolona – Ultra alloy-PY2 kapilární kolona (30 m, 250 μm , tloušťka stacionární fáze 0,5 μm), teplotní program kolony – 60 °C (3 min), 6 °C/min \rightarrow 200 °C (10 min), detektor – jednoduchý kvadrupólový hmotnostní analyzátor, teplota iontového zdroje 250 °C, elektronová ionizace 70 eV, skenované m/z 33 – 450. Obsah allylanisolu byl stanoven metodou kalibrační křivky.

MFR. Hmotnostní index toku taveniny byl stanoven pomocí vytlačovacího plastometru (Tinius Olsen MP600) dle metody A normy ISO 1133. *MFR* je veličina charakterizována jako množství taveniny (v gramech), které proteče tryskou předepsané geometrie (2,095 x 8 mm) za 10 minut a to při dané teplotě (v tomto případě 90°C) a velikosti zatížení (2,16 kg). *MFR* lze vypočítat dle vztahu (1).

$$MFR(T, m_{nom}) = \frac{t_{ref} \cdot m}{t} \quad (1)$$

T zkušební teplota taveniny (°C)

m_{nom} nominální zatížení (kg)

m průměrná hmotnost odřezků (g)

t_{ref} 600 s, faktor pro převod g/s na g/10min

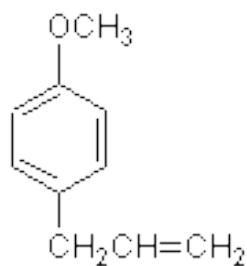
t interval odřezávání (s)

DSC analýza. DSC analýza byla provedena dle normy ČSN EN ISO 11357. Pro DSC měření (DSC1 Stare, Mettler Toledo) bylo naváženo cca 5 mg vzorku, analýza probíhala v teplotním rozsahu 0 – 220 °C při rychlosti zahřívání 10 °C/hod.

Antimikrobiální aktivita. Antimikrobiální vlastnosti aromatické směsi, granulátu a PE recyklátu se zapracovaným aditivem byly orientačně stanoveny pomocí EUCAST (verze 5.0, leden 2015) diskové difuzní metody. Byly testovány antibakteriální vlastnosti u tří typů vzorků, tj. plnivo talek obsahující allylanisol, granulát (talek, Elvax® 220W, allylanisol), recyklovaný PE obsahující 1% granulátu (talek, Elvax® 220W, allylanisol). Pro zkoušku byly připraveny vzorky následujícím způsobem: z materiálu ve formě prášku byly připraveny hromádky o přibližném Ø 8 mm, u granulovaného materiálu byly odebrány vzorky o velikosti 5x15 mm. Byla použita půda Mueller - Hinton agar, inkubace proběhla při 35 °C, 18 až 24 hodin dnem dolů, koncentrace bakteriálních suspenzí odpovídala 10⁶ - 10⁷ cfu/ml.

VÝSLEDKY A DISKUZE

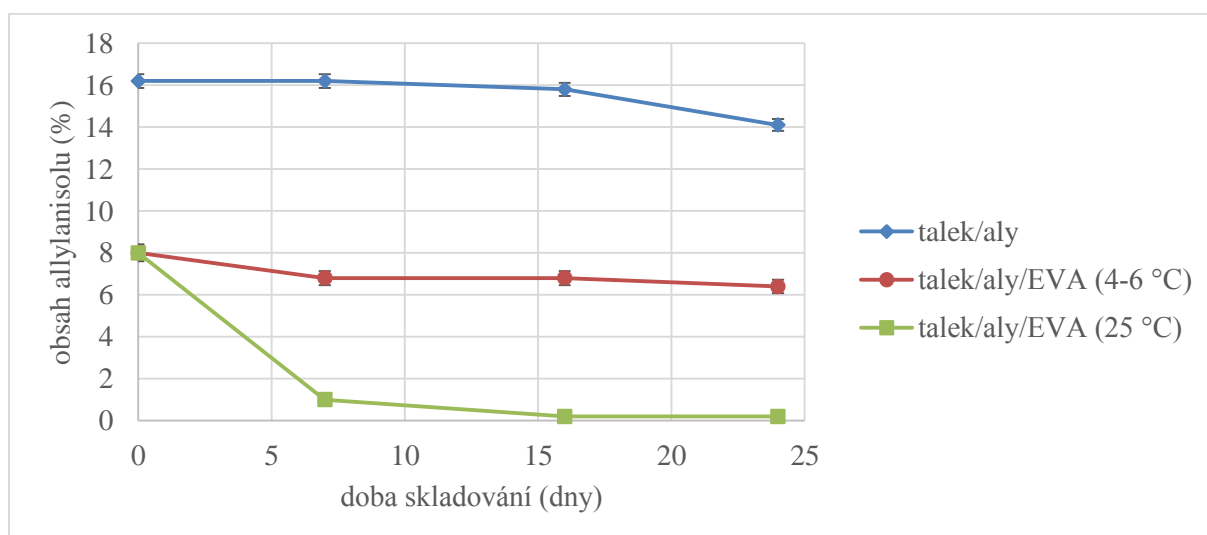
V rámci studie bylo optimalizováno složení a postup přípravy aromatického aditiva vhodného pro hygienizaci zpracovatelských procesů polymerních recyklátů. Pro aromatizaci byly testovány různé látky, z hlediska příjemnosti vůně a antibakteriálních účinků byl vybrán 4-allylanisol (*Obr. 1*) charakteristický anýzovým aroma.



Obr. 1. Chemická struktura 4-allylanisolu

Podmínky skladování granulátu

V rámci charakterizace aromatického aditiva byl sledován vliv podmínek skladování na míru vytěkání allylanisolu. Skladování probíhalo buď v nepropustných obalech (s bariérovou vrstvou) v lednici (4 - 8°C) nebo v propustných obalech při laboratorní teplotě (25 °C) po dobu 25 dnů. Během skladování byly odebrány vzorky k analýze a obsah aromatické látky byl stanoven metodou Py/GC/MS. Z výsledků vyplývá (Obr. 2), že skladováním aromatické směsi (talek/allylanisol) v obalech s bariérovou vrstvou při teplotách 4 - 6 °C dochází pouze k 6 – 13 % úbytku v obsahu allylanisolu. Při skladování granulátu (talek/allylanisol/EVA) za stejných podmínek dochází ke snížení obsahu aromatické složky o 19 – 25 %. „Volným“ skladováním masterbatchů, tj. v obalu bez bariérové vrstvy, za laboratorní teploty, dochází k velmi významnému úbytku allylanisolu. Během 10 dnů skladování se obsah aromatické látky sníží o více než 90%.



Obr. 2. Průběh uvolňování allylanisolu z aromatické směsi a z granulátů během skladování v obalu s bariérovou vrstvou v lednici (4 – 6 °C) a během „volného“ skladování granulátu při laboratorní teplotě (aly – allylanisol, EVA – Elvax 220W)

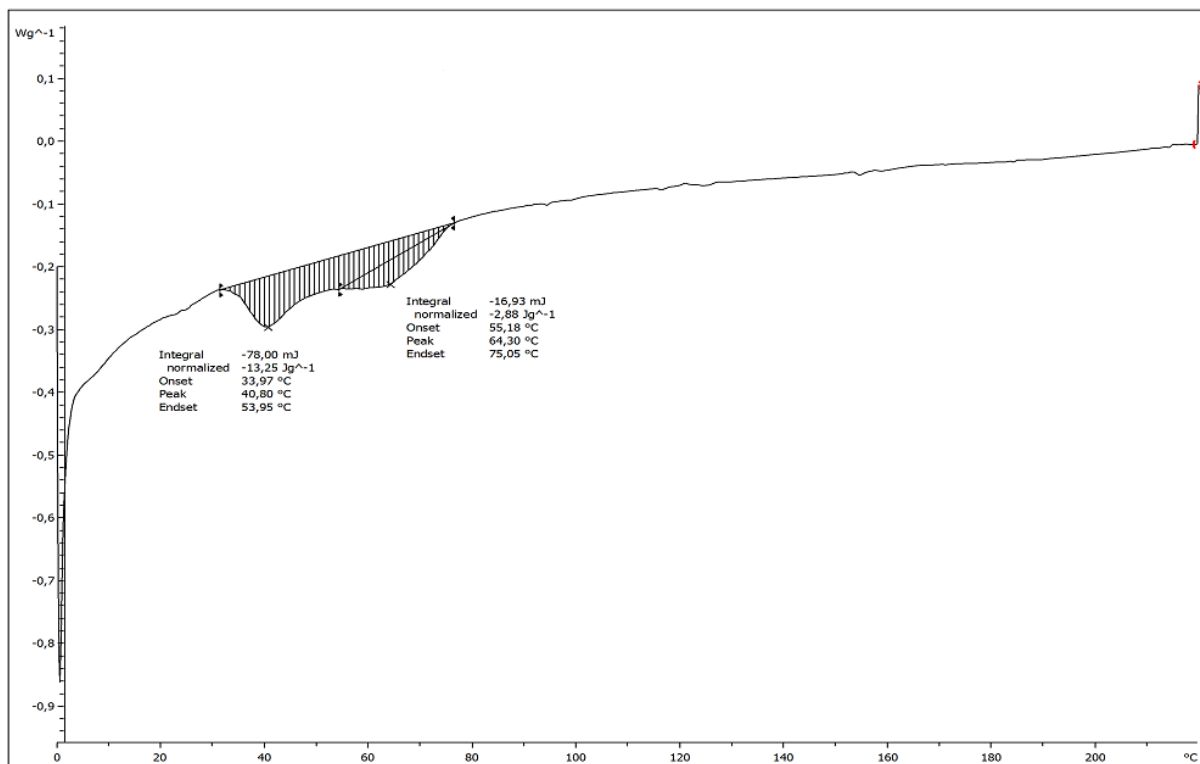
Z uvedených výsledků vyplývá, že způsob skladování, tj. teplota uchovávání a druh obalového materiálu, má velmi výrazný vliv na obsah aromatické látky v aditivu (granulátu). Aromatické aditivum je nutné uchovávat při nižší teplotě v obalech s bariérovou vrstvou.

Hmotnostní index toku taveniny

Hmotnostní index toku taveniny byl stanoven dle metody A normy ISO 1133. MFR byl změřen u granulátu (talek/allylanisol/EVA) s výslednou hodnotou MFR (90 °C, 2,16 kg) = $4,2 \pm 0,2$ (g/10min).

DSC analýza

Z výsledků DSC měření (Obr. 3) vyplývá, že bod tání granulátu je charakterizován dvěma endotermními píky tání při teplotách 45 a 70 °C, přičemž ke kompletnímu tání materiálu dochází při teplotě 75 °C. Materiál nejeví známky degradace až do teploty 220 °C, granulát se tedy homogenně zapracuje do PE recyklátu.



Obr. 3. Záznam DSC křivky analýzy granulátu (talek/allylanisol/EVA).

Antimikrobiální vlastnosti

Antimikrobiální vlastnosti vzorků z jednotlivých fází přípravy aditiva, tj. aromatické směsi, granulátu a finálně PE recyklátu se zapracovaným aditivem byly orientačně stanoveny pomocí EUCAST (verze 5.0, leden 2015) diskové difuzní metody, což je kvalitativní test, kterým se určí citlivost nebo rezistence bakterie k danému antibiotiku. Výsledky jsou shrnuty v *Tab. 1*.

Tab 1. Výsledky EUCAST diskové difuzní metody pro stanovení antibakteriálních vlastností aromatické směsi, granulátu a PE recyklátu se zapracovaným aditivem (aly – allylanisol, rec – polymerní recyklát).

Vzorek	Šířka inhibiční zóny (mm)					
	S. aureus (CCM 4516)			E. coli (CCM 4517)		
	1.	2.	Ø	1.	2.	Ø
Talek/aly	2,2	1-2,2	2	1,1	0,5-1; 0,5-1	1
Talek/aly/ EVA	0,0	0,0	0	0,0	0,0	0
1 % talek/aly/EVA, 99 % Rec	0,0	0,0	0	0,0	0,0	0

Z uvedených výsledků vyplývá, že pouze samostatná směs plniva a allylanisolu vykazuje nepatrný antibakteriální účinek proti testovaným bakteriím S. Aureus a E. Coli, dalším zpracováním této směsi dochází k eliminaci antibakteriálních vlastností, což je způsobeno také zředěním antibakteriálně účinné aromatické složky. Pro další testování antibakteriálního účinku aditiva bude zvolena metoda ISO 22196 (Měření antibakteriální aktivity na povrchu plastů - modifikovaný postup), která se jeví jako vhodnější pro testovaný materiál.

ZÁVĚR

V rámci studie byl optimalizován postup přípravy a složení aromatického aditiva, vykazující anýzové aroma, které je vhodné pro hygienizaci pracovního prostředí zpracování odpadních polymerů. Byly popsány fyzikálně-chemické vlastnosti daného materiálu a stanoveny podmínky skladování s ohledem na minimalizaci ztráty aromatické složky.

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce byla podpořena Technologickou agenturou České republiky v rámci programu Gama (TG03010052) a také Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky v rámci programu NPU I (projekt LO1504).

REFERENCE

- [1] Ducháček, V., Polymery - výroba, vlastnosti, zpracování, použití. 2. vyd., Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2006.
- [2] Filip, J., Odpadové hospodářství. 1. vyd., Brno: Mendelova zemědělská a lesnická univerzita v Brně, 2002.
- [3] Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Antimikrobiální komponenta a její užití. Vynálezci: Vladimír Sedlařík, Pavel Kucharczyk, Petr Sába, Pavel Valášek. Česká republika. Patentový spis CZ 303724 B6. 20.2.2013.

BIODEGRADOVATEĽNÉ VLÁKNA Z KYSELINY POLYMLIEČNEJ

Veronika Hrabovská*, Jozef Ryba, Anna Ujhelyiová, Marcela Hricová

Ústav prírodných a syntetických polymérov, Oddelenie plastov kaučuku a vlákien, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 81237 Bratislava, Slovenská republika

* Korespondenčný e-mail: veronika.hrabovska@stuba.sk

ÚVOD

Globálna závislosť na výrobe a aplikácií polymérov je obrovská. Ich využitie je nielen v takmer každom odvetví priemyslu, ale aj v domácnostiach a predmetoch každodennej spotreby. Veľkú časť tohto odpadu aj napriek pokrokovým technológiám zatiaľ nedokážeme recyklovať a ani ďalej užitočne spracovávať. Na rozdiel od organických materiálov a odpadu zo syntetických polymérnych materiálov, trvá veľmi dlhý čas, pokiaľ sa rozloží na netoxické zložky. Rovnako veľkým problémom sa javí aj neustále vyčerpávanie zásob ropy, ktoré sú neobnoviteľné a z ktorých sa vyrába väčšia časť dnes používaných syntetických polymérov [1, 2].

Riešením by boli nové typy polymérnych materiálov, ktorých ekologická recyklácia bude možná a tým sa zníži miera zaťaženia životného prostredia a ich výroba bude z iných zdrojov ako z ropy. Hovoríme o tzv. ekologicky biodegradovateľných materiáloch a materiáloch z obnoviteľných zdrojov. Neplatí však pravidlo, že polymérne materiály z obnoviteľných zdrojov sú v zásade biodegradovateľné [3].

Biodegradovateľné polyméry možno definovať ako polyméry, ktoré sa vplyvom pôsobenia mikroorganizmov a ich enzýmov rozkladajú na nízkomolekulové produkty. Môžu pochádzať buď z obnoviteľných zdrojov surovín (rastlinného, ale aj živočíšneho pôvodu), alebo sú vyrobené z fosílnych zdrojov surovín, bežne označované ako syntetické polyméry. Napriek tomu, že ich výroba vychádza z petrochemických syntéz, sú biologicky úplne rozložiteľné [4]. Kyselina polymliečna (PLA) je vysoko univerzálny, biologicky odbúrateľný, alifatický polyester získaný zo 100% obnoviteľných zdrojov [5, 6]

V konečnom dôsledku to môže byť polymér s najširšou škálou aplikácií, pretože je možné ho spracovávať vo väčšine polymérnych zariadení. PLA môže byť formovaná do priehľadných

fólií, vlákien, alebo vstrekaním do predliskov pre fľaše atď. PLA má tiež výborné organoleptické vlastnosti a je vynikajúca pre styk s potravinami a pre baliace aplikácie [7].

Cieľom práce bolo pripraviť biodegradovateľné vlákna z PLA s vyhovujúcimi mechanicko-fyzikálnymi vlastnosťami pri rôznych podmienkach prípravy, ktoré by mohli konkurovať vláknam vyrobeným zo syntetických polymérov.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Použité materiály

Na prípravu biodegradovateľných vlákien bol použitý polymér:

- kyselina polymliečna 6202D PLA (Ingeo™ biopolymer), granulát od výrobcu Nature Works LLC, (PLA 6202).

Príprava vlákien

Pred zvlákňovaním bola PLA vo forme granulátu sušená v laboratórnej sušiarňi po dobu 3 hodín pri teplote 80°C za občasného miešania.

Biodegradovateľné vlákna z PLA boli pripravené na pilotnom zvlákňovacom zariadení s konštantným teplotným režimom $T=190^{\circ}\text{C}$, dávkovanie 10 ot.min⁻¹, počet otvorov hubice 35, rovnako pre všetky vzorky. Odťahové rýchlosti boli 250 a 500 m.min⁻¹ a vlákna boli priamo dĺžené na maximálny dĺžiaci pomer λ_{max} pri teplotách dĺženia 60°C, 70°C a 80°C.

Metódy hodnotenia

Hodnotenie mechanicko-fyzikálnych vlastností: Na meranie bol použitý prístroj INSTRON 3343. Mechanické vlastnosti pripravených vlákien sa stanovili podľa ISO 2062:1993, a to pevnosť a ťažnosť vlákien pri pretrhnutí a Youngov modul. Meranie sa hodnotilo z 10 meraní a upínacia dĺžka vlákien bola 125 mm.

Hodnotenie orientácie vlákien: Na meranie rýchlosti šírenia zvuku vo vláknach bol použitý prístroj Dynamic Modulus Tester PPM-SR podľa normy PND 129-126-06.

Faktor priemernej orientácie nie je možné vypočítať, nakoľko rýchlosť šírenia zvuku v kompletne neorientovanom PLA vlákne zatiaľ nie je známa.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Mechanicko-fyzikálne vlastnosti PLA vlákien

Práca bola zameraná na prípravu PLA vlákien s akceptovateľnými mechanicko-fyzikálnymi vlastnosťami pri rôznych podmienkach prípravy. A to konkrétne pri rôznych rýchlostiach odťahu vlákien a následne pri rôznych teplotách dĺženia, pri ktorých sme ich dĺžili na maximálny dĺžiaci pomer λ_{\max} . Hodnotil sa vplyv rôznej odťahovej rýchlosti a teploty dĺženia. Namerané hodnoty sú v *Tab. 1* a v *Tab.2*.

Tab. 1. Mechanicko-fyzikálne vlastnosti PLA vlákien pri odťahovej rýchlosti 250 m.min⁻¹

Názov	Otáčky [m.min ⁻¹]	T _D [°C]	λ_{\max}	jemnosť [tex]	σ [cN/tex]	CV _{σ} [%]	ϵ [%]	CV _{ϵ} [%]	E [N/tex]	CV _E [%]
PLA 6202D	250	60	2.0	26.1	10.3	9.1	37.4	12.4	3.3	6.2
PLA 6202D	250	70	2.0	48.2	13.1	16.4	35.0	19.6	3.5	13.3
PLA 6202D	250	80	2.0	54.7	13.1	5.5	36.3	11.9	3.1	5.4

Vlákná pripravené pri odťahovej rýchlosti 250 m.min⁻¹ mali pri všetkých teplotách dĺženia maximálny dĺžiaci pomer rovnaký ($\lambda_{\max}=2$). Pevnosť vlákien rastie so zvyšujúcou teplotou dĺženia rovnako ako aj Youngov modul, ktorý avšak pri najvyššej teplote dĺženia vykazuje pokles a je nižší ako pri najnižšej teplote dĺženia. Ťažnosť pri pretrhnutí je najvyššia pri najnižšej teplote a najnižšiu hodnotu vykazuje pri 70°C.

Tab.2. Mechanicko-fyzikálne vlastnosti PLA vlákien pri odťahovej rýchlosti 500 m.min⁻¹

Názov	Otáčky [m.min ⁻¹]	T _D [°C]	λ_{\max}	jemnosť [tex]	σ [cN/tex]	CV _{σ} [%]	ϵ [%]	CV _{ϵ} [%]	E [N/tex]	CV _E [%]
PLA 6202D	500	60	1.5	36.9	9.8	10.8	28.7	7.6	2.8	5.6
PLA 6202D	500	70	1.5	36.5	9.9	11.7	25.6	13.2	3.1	5.4
PLA 6202D	500	80	1.5	36.1	10.6	5.9	30.0	12.4	3.1	6.1

Vlákná pripravené pri odťahovej rýchlosti 500 m.min⁻¹ mali pri všetkých teplotách dĺženia maximálny dĺžiaci pomer rovnaký ($\lambda_{\max}=1.5$). Pevnosť vlákien rastie so zvyšujúcou teplotou dĺženia rovnako ako aj Youngov modul. Ťažnosť pri pretrhnutí rastie so zvyšujúcou teplotou dĺženia avšak pri 70°C vykazuje pokles a jej hodnota je nižšia ako pri 60°C.

Zo získaných výsledkov môžeme konštatovať, že najlepšie podmienky na prípravu čistých PLA 6202 vlákien sú odťahová rýchlosť 250 m.min⁻¹ a teplota dĺženia 70°C.

Orientácia PLA vlákien

Rýchlosť šírenia zvuku v polymérnych systémoch je mierou ich anizotropie. So zvyšovaním orientácie vlákien stúpa aj rýchlosť šírenia zvuku v nich. Nadmolekulová štruktúra vlákna je určujúce pre rýchlosť šírenia zvuku resp. impulzov vo vlákne. Priemerná orientácia vlákien sa hodnotí metódou merania rýchlosti zvuku a počítaním faktora priemernej orientácie. Pre PLA vlákna nie je možné vypočítať faktor priemernej orientácie, nakoľko hodnota šírenia zvuku v kompletne neorientovanom PLA vlákne zatiaľ nie je známa. Môžeme iba navzájom porovnávať hodnoty šírenia zvuku v jednotlivých vláknach (Tab.3, Tab.4).

Tab. 3. Rýchlosť šírenia zvuku v PLA vláknach pri odťahovej rýchlosti 250 m.min⁻¹

Názov	Otáčky [m.m ⁻¹]	T _D [°C]	Rýchlosť zvuku [m.s ⁻¹]
PLA 6202D	250	60	2254.6
PLA 6202D	250	70	2313.3
PLA 6202D	250	80	2290.0

Z výsledkov v Tab.3 môžeme vidieť, že pre vlákna s odťahovou rýchlosťou 250 m.min⁻¹ so zvyšujúcou teplotou dĺženia narastá rýchlosť šírenia zvuku v týchto vláknach. Najvyššiu hodnotu vykazujú vlákna pri teplote dĺženia 70°C.

Tab. 4. Rýchlosť šírenia zvuku v PLA vláknach pri odťahovej rýchlosti 500 m.min⁻¹

Názov	Otáčky [m.m ⁻¹]	T _D [°C]	Rýchlosť zvuku [m.s ⁻¹]
PLA 6202D	500	60	2292.5
PLA 6202D	500	70	2305.0
PLA 6202D	500	80	2306.8

Z výsledkov v Tab.4 môžeme vidieť, že pre vlákna s odťahovou rýchlosťou 500 m.min⁻¹ so zvyšujúcou teplotou dĺženia narastá aj rýchlosť šírenia zvuku v týchto vláknach rovnako ako aj pre vlákna pripravené pri odťahovej rýchlosti 250 m.min⁻¹.

Najvyššiu hodnotu rýchlosti šírenia zvuku majú vlákna s odťahovou rýchlosťou 250 m.min⁻¹ pri teplote dĺženia 70°C. Tieto výsledky nám opäť potvrdzujú, že najlepšie podmienky na prípravu ďalších PLA vlákien budú: odťahová rýchlosť 250 m.min⁻¹ a teplota dĺženia 70°C.

ZÁVER

Cieľom tejto práce bolo pripraviť čisté PLA vlákna pri rôznych podmienkach prípravy a porovnať ich mechanicko-fyzikálne vlastností a rýchlosť šírenia zvuku v týchto vláknach, a tak zistiť najvhodnejšie podmienky na prípravu PLA vlákien. Z nameraných výsledkov môžeme konštatovať, že najlepšie podmienky na prípravu sú pri odťahovej rýchlosti 250 m.min⁻¹ a teplote dĺženia 70°C.

POĎAKOVANIE

Táto práca vznikla za podpory Agentúry pre podporu vedy a výskumu, v rámci projektu APVV-14-0175 a projektu APVV-14-0301.

REFERENCIE

- [1] Auras, R. et al.; Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing and Applications, Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, USA, November 2010, ISBN: 978-0-470-29366-9
- [2] Sin, T.L. et al.; Polylactic Acid; PLA Biopolymer Technology and Applications, Elsevier, Oxford, UK, 2013, ISBN: 978-1-43-77-4459-0
- [3] Masek, A.; Zaborski, M.; ENR/PCL Polymer biocomposites from renewable resources, In *C. R. Chimie* 17, 2014, s. 944-951
- [4] Averous, L.; Pollet, E.; Environmental Silicate Nano-Biocomposites, Springer-Verlag London, UK, 2012, ISBN: 978-1-4471-4101-3
- [5] Martin, A.; Avérous, L.; Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems, In *Polymer* 42, 2001, s. 6209-6219
- [6] Drumright, E.R.; Gruber, P.R.; Henton, D.E.; Polylactic acid Technology, In *Weinheim Advanced Materials*, 2000, s. 1841 – 1846
- [7] Henton, D.E.; Gruber, P.; Lunt, J.; Randall, J.; Natural Fibres, Biopolymers and Biocomposites, CRC Press Taylor & Francis Group, USA, 2005, s. 527-577, ISBN: 978-0-8493-1741-5

CAD/CAM SOFTWARE VISI PRO VÝROBU VSTŘIKOVACÍCH FOREM A STŘIŽNÝCH NÁSTROJŮ

Jan Koňářík

NEXNET, a.s., Vejvanovského 1592, 767 01 Kroměříž, Česká republika

* Korespondenční e-mail: obchod@nexnet.cz

ABSTRAKT

Úspěch a přežití na globálním trhu může záviset na jediné konkurenční výhodě nebo na vysoce kvalifikovaných znalostech a zkušenostech budovaných po dobu několika let. Vero Software přináší obojí, kombinuje specializované aplikace pro konstrukci a výrobu se zkušeným týmem vývojářů, díky kterým se Vero Software drží na první příčce mezi dodavateli CAD/CAM softwarů v počtu prodaných licencí.

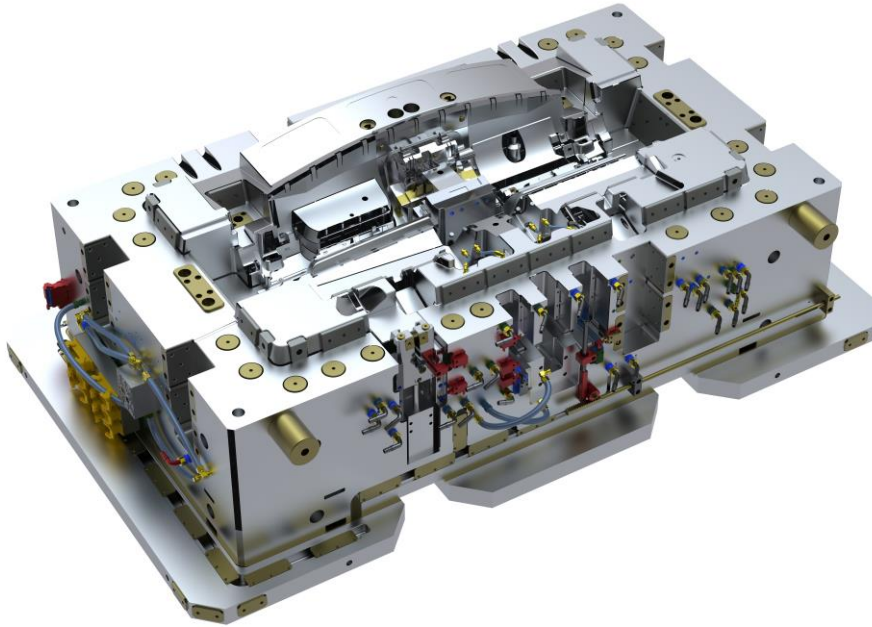
CAD/CAM systém VISI je dalším z produktů společnosti Vero Software, pro jehož prodej a technickou podporu získala společnost Nexnet, a.s. výhradní zastoupení pro Českou a Slovenskou republiku. VISI je specializovaný software pro konstrukci a výrobu vstříkovacích forem, postupových střížných nástrojů a elektrod, jehož základem je integrovaný hybridní, plošný a objemový modelář pracující na jádru Parasolid. Systém VISI je unikátní v tom, že pokrývá všechny aspekty výroby vstříkovacích forem – od tvorby modelu, modelové analýzy, přes simulaci tečení až po výrobu.

Široká nabídka možností načítání 3D modelů umožňuje načítání CAD souborů v téměř jakémkoliv formátu, jednoduše lze zpracovat také velmi objemné modely. VISI nativně načítá CAD soubory formátu Parasolid, IGES, CATIA V4 a V5, Pro-E, UGX, STEP, SolidWorks, SolidEdge, ACIS, DXF, DWG, STL a VDA. Pokud při importu takového souboru chybí část modelu, VISI disponuje nástroji pro rychlou opravu poškozených 3D modelů.

Výroba forem

Konstrukce forem je ve VISI jednodušší díky použití parametrické struktury umožňující konstruktérovi rychlou tvorbu formy. Díky využití knihovny normálií od předních dodavatelů jsou navíc opakované úkony konstruktéra značně redukovány. Princip sdílení dat, při kterém má konstruktér přístup jak ke globálním datům formy, tak individuálním parametrům jednotlivých desek umožňuje rychlou modifikaci formy. Řízení změn probíhá tak, že jakákoliv

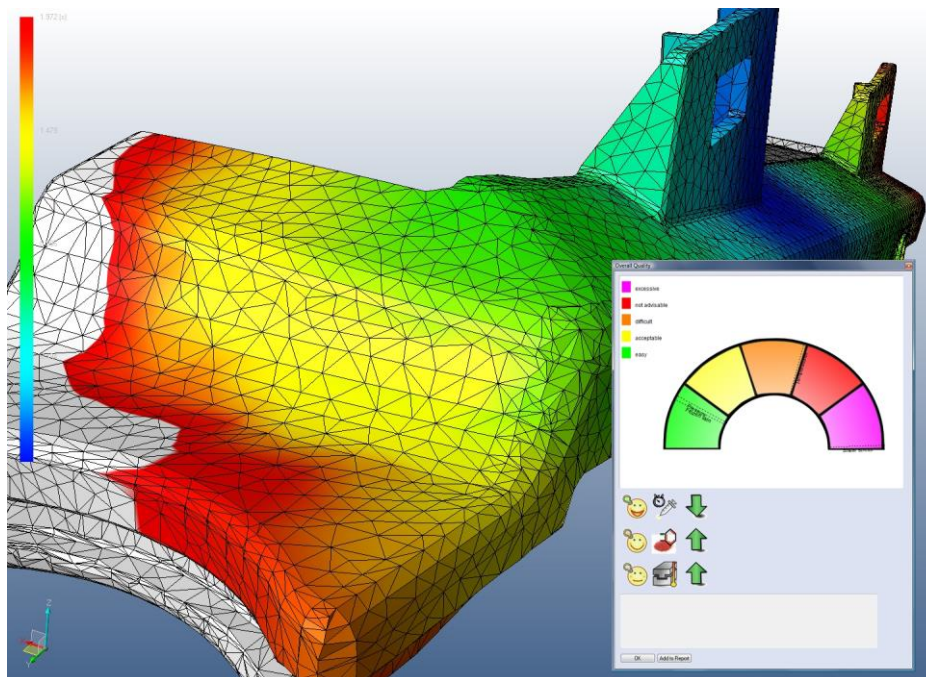
změna desek automaticky provede všechny změny návazné geometrie – normálií. Kusovník se vytváří automaticky a lze jej exportovat jako externí dokument pro další využití, jako je sestavení objednávek dílů a normálií, tak jako součást výkresové dokumentace.



Obr. 1. Návrh vstříkovací formy

Před samotným konstruováním formy lze ve VISI spustit analýzu procesu vstříkování taveniny do formy. Výsledkem této analýzy je zhodnocení plnění a chlazení formy a upozornění na případné deformace, studené spoje či vzduchové kapsy. Výstupem analýzy je lokalizace vtoků a zobrazení rozvodu taveniny ve formě, průtoku chladicí kapaliny a rozmístění chladicích kanálů. Po ukončení analýzy lze začít s konstrukcí formy.

Předvýrobní a povýrobní analýzy jsou zajisté velmi užitečné, ale nejsou-li vztaženy k celému procesu, nemohou zaručit kompletní optimalizaci dílu/výstříku/formy a jim odpovídajícímu formovacímu procesu. To lze zajistit pouze prostřednictvím integrované analýzy. Nepřerušovaná výměna dat mezi konstrukčním prostředím a prostředím analýzy umožňuje identifikovat možné kritické situace, nastavovat nejúčinnější parametry formování, optimalizovat rozmístění vstříkování a chlazení a předcházet problémům týkajících se jakékoliv části konstrukčního procesu plastového komponentu.

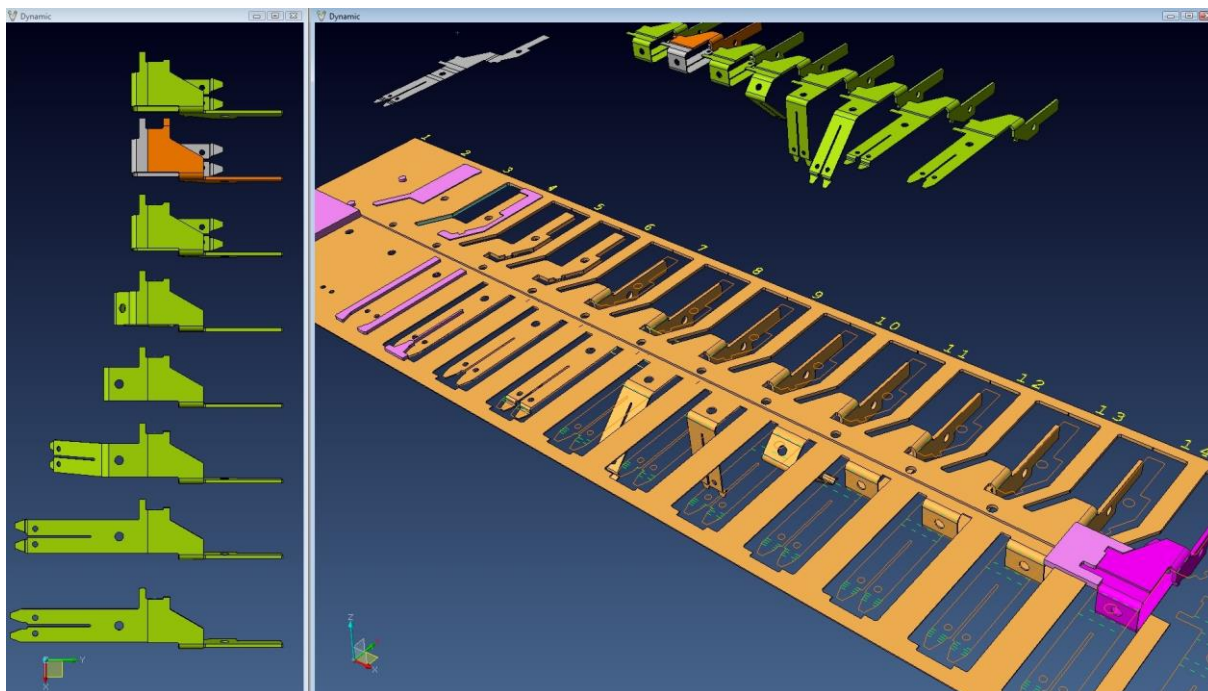


Obr. 2. Vstřikovací analýza

Tvorba elektrod může být jednou z nejsložitějších a časově nejnáročnějších činností každého výrobce forem. V rámci konstrukční části VISI naleznete modul VISI Electrode, tedy automatizovaný modul pro tvorbu a správu elektrod a jejich držáků pro razantní zrychlení práce a zvýšení produktivity návrhu a výroby elektrod. Zkušení konstruktéři vítají kombinaci automatizace konstrukce elektrod s možností ručních úprav, díky kterým mají volnou ruku při editaci návrhu elektrody.

Výroba střížných postupových nástrojů

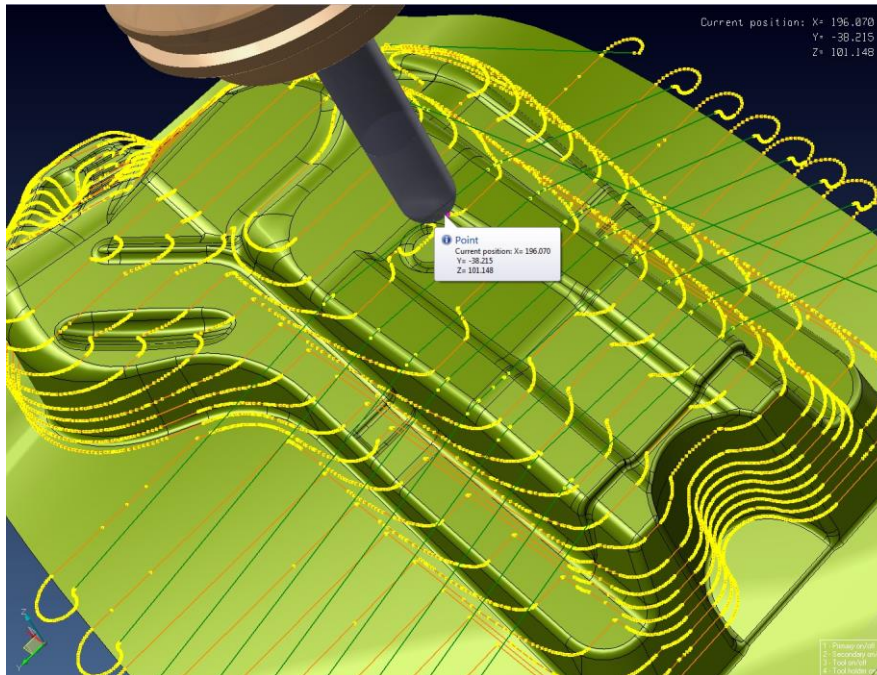
VISI dále disponuje modulem Progress určeným ke konstrukci lisovacích a postupových střížných nástrojů. Na rozdíl od standardních konstrukčních aplikací je VISI Progress účinnější a produktivnější při konstrukci těchto nástrojů, neboť již během práce eliminuje riziko vzniku konstrukčních chyb. Samozřejmostí je možnost rozvinu plošných i objemových modelů do roviny, která je díky komplexní databázi materiálů ještě přínosnější. Konstruktér je pak informován o míře ztenčení, případně trhání plechu. Z rozvinutého dílu lze jednoduše ve 3D náhledu zobrazit střížné pole, vypočítat materiálový odpad, potřebné síly ohybů, atd.



Obr. 3. Konstrukce postupových střižných nástrojů

CNC obrábění

Vedle silného CAD nástroje disponuje VISI také CAM částí pro 2D, 3D a 5osé plynulé frézování, drátové řezání a pětiosé laserové řezání. 2D a 3D dráhy mohou být tvořeny přímo z 3D modelu s automatickým rozpoznáním geometrie a technologie obrábění těchto útvarů (díry, kapsy atd.). Všechny dráhy nástroje jsou přizpůsobeny pro vysokorychlostní obrábění s konstantním zatížením nástroje, hladkými NC dráhami bez kolizí a s automatickým vygenerováním NC kódu.



Obr.4. CNC obrábění

Do prostředí VISI je integrována špičková technologie drátového řezání PEPS, která byla vyvinuta speciálně pro přesné strojírenství, výrobu forem a lisovacích, střížných a postupových nástrojů. Také u drátového řezání VISI je samozřejmostí automatické rozpoznávání útvarů. Strategie drátového řezání VISI nabízejí několik přednastavených možností pro různé způsoby obrábění, ať už se jedná o denní provoz s obsluhou, nebo noční provoz bez obsluhy.

O Nexnet, a.s.

Akciová společnost Nexnet je již několik let strategickým partnerem a distributorem softwarů od Vero Softwaru. Vero Software je společnost vyvíjející software Edgecam pro produktivní kovoobrábění, Alphacam pro obrábění dřeva, kovu a kamene, Radan pro efektivní tváření plechu, Cabinet Vision pro návrh a výrobu nábytku a již zmíněné VISI pro konstrukci a výrobu vstřikovacích forem a střížných nástrojů.

Nexnet disponuje vlastní nástrojárnou, kde jsou v konstrukci a technologii nasazeny softwary VISI a Edgecam. Spojením výhradního zastoupení a nasazení softwarů ve vlastní výrobě tak vzniká jedinečné technologické centrum, které našim zákazníkům poskytuje možnost nahlédnutí do praxe, školení přímo ve výrobě a především čerpání ze špičkových znalostí a dovedností našich specialistů získaných denní praxí.

Vedle softwarù od Vero Softwaru je Nexnet také dodavatelem intuitivního 3D CAD softwaru pro přímé modelování – SpaceClaim. SpaceClaim je revolučním nástrojem pro rychlou a přímou tvorbu a úpravu modelů, načítá všechny přední CAD formáty a jeho součástí je také speciální modul pro práci s plechy, včetně rozvinu plechových dílů.

Nexnet je autorizován nejen na prodej těchto softwarů, ale také na jejich technickou podporu, odborného školení, zakázkové tvorby postprocesorů atd.

Závěrem

Použitím komplexního řešení od Vero Softwaru minimalizujete čas návrhu forem a nástrojů, redukuje dobu konstrukce, programování i strojní časy obrábění. Když k tomu přičtete komplexní simulační a kontrolní nástroje, získáváte systém, který nejen že zjednodušuje každodenní práci, ale také snižuje riziko vzniku chyb, které výrobu výrazně prodražují a prodlužují. Tím vším získáváte značnou konkurenční výhodu.

ČISTÍCÍ GRANULÁTY ASACLEAN PRO VSTŘIKOVACÍ STROJE A EXTRUDERY

Petr Vaňhara

VELOX CMS s.r.o., Bělohorská 39, 169 00, Praha 6, Česká republika

Korespondenční e-mail: vanhara@velox.com

ABSTRAKT

V důsledku stále se zvyšujících požadavků na kvalitu plastových výlisků a vytlačovaných dílů roste uplatnění přípravků určených pro čištění vytlačovacích linek a vstřikovacích strojů. Toto čištění je nutné k odstranění degradovaných plastů, vrstev barevných pigmentů se stěn válce a šneku, horkých vtoků, popřípadě extruzních hlav a to především z ekonomických aspektů. Vhodné kvalitní čisticí materiály slouží k rychlému odstranění reziduí plastů při změně materiálu a k snadnějšímu přejezdu z barvy na barvu. Výsledkem je úspora času určeného k výrobě, snížení zmetkovitosti a úspora materiálu určeného ke zpracování. Čisticí materiály jsou jak kapalné, tak pevné a to ve formě prášku nebo granulátu. Pro jednoduchost použití a velkou podobnost se zpracovávaným plastem našly své uplatnění v praxi čisticí granuláty. Liší se kvalitou a způsobem použití. Mezi vysoce účinné čisticí materiály s dominantním postavením na trhu patří čisticí granulát ASACLEAN, vyráběný japonskou firmou ASAHI KASEI. Pomocí uvedeného čisticího granulátu lze čistit jak komoru a šnek, tak i horké vtoky vstřikovacích strojů a dále extruzní stroje včetně hlav extruzních linek. ASACLEAN je čisticí granulát, kde do vhodného plastového nosiče jsou zapracována aditiva typu tenzidů, detergentů, účinných antioxidantů a tepelných stabilizátorů. Čisticího efektu je dosaženo trojím účinkem. Z důvodů rozdílného reologického chování zpracovávaného plastu dochází k mechanickému čištění, působením chemických reaktivních látek obsažených v čisticím granulátu dochází k narušení úsad na kovových částech zařízení a díky vysoké úrovni tepelné stabilizace čisticího granulátu zabrání degradaci polymerních zbytků. ASACLEAN neobsahuje žádná abrazivní aditiva a v doporučeném teplotním intervalu (podle konkrétního typu) nezpůsobí poškození kovového povrchu, nebo ucpání horkých vtoků. ASACLEAN je jako jeden z mála čisticích granulátů vhodný pro odstávky strojů, tzv. „SEALING“, což je jedna z neúčinnějších forem čištění válce a šneku. Závěrem lze konstatovat, že ekonomický efekt aplikace čisticích granulátů ASACLEAN znamená výrazný příspěvek pro snížení nákladů na zpracování nejen u transparentních a citlivých materiálů, stejně tak v případě

častých změn barev či materiálů představuje zásadní příspěvek pro dosažení maximální kvality a produktivity zpracování plastů ve všech oblastech zpracování polymerů.

DYNISCO – AZURR TECHNOLOGY

Jan Šimurda

Azurr-Technology, s.r.o., Dolní Bečva 579, 756 55, Česká republika

* Korespondenční e-mail: azurr-tech@email.cz

ABSTRAKT

Dynisco se přes 50 let věnuje měřícím přístrojům, které otvírají „okno do procesu“ a poskytují zpracovatelům plastů skutečné informace o průběhu procesu. Díky tomu mohou zákazníci skutečně porozumět průběhu zpracování či výroby, a přizpůsobit potřebné parametry tak, aby byla zajištěna vysoká kvalita a konzistence výroby.

Typy výrobků a zařízení:

- Snímače tlaku – široká paleta snímačů do extruze i vstřikování, jejich regulace a vyhodnocení
- Laboratorní technika – analýza polymerů
- přístroj pro měření indexu toku
- Sledování teplotní stability polymerů
- Viskosity – laboratorně u celé řady polymerů jsme schopni měřit viskozitu přímo ve strojích kontinuálně, tyto veličiny jsou velice ceněny např. u Polamidů ale i jiných Materiálů, kde je důležité znát viskozitu ev. index toku
- Zařízení pro čištění kovových součástek od polymerů, jednoduchým a ekologickým způsobem
- Různá periferní zařízení jako je laboratorní miniextruder
- Mini granulátor do laboratoří
- Kapilární rheometr a další
- Filtrační zařízení
- Vypalovací pece pro čištění
- Dávkovací zubová čerpadla pro polymery i gumu

CHARAKTERIZACE PLAZMOVÉHO POLYMERU NA BÁZI PEO

Zuzana Kolářová Rašková^{1*}, Jana Sedlářiková^{1,2}, Anna Hurajová¹, Liliana Kučerová¹,
Jaroslav Kousal³, Marián Lehocký^{1,2}

¹ Centrum polymerních systémů, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, třída Tomáše Bati 5678,
760 01 Zlín, Česká republika

² Ústav technologie tuků, tenzidů a kosmetiky, Fakulta technologická, Univerzita Tomáše Bati
ve Zlíně, Vavrečkova 275, 760 01 Zlín, Česká republika

³ Katedra makromolekulární fyziky, Matematicko-fyzikální fakulta, Univerzita Karlova v
Praze, V Holešovičkách 2, 18200, Praha 8

* Korespondenční e-mail: zraskova@cps.utb.cz

ABSTRAKT

V této práci byl charakterizován připravený plazmový polymer na bázi polyetylen oxidu (PEO) a také studována jeho permeabilita pomocí difuze antimikrobního peptidu nisinu skrze vrstvu tohoto plazmového polymeru deponovaného na křemíkové wafery. Polymer byl deponován za různých podmínek, a to metodou vakuového napařování bez použití výkonu plazmatu a poté s výkonem plazmatu o velikosti 5W. Permeabilita byla sledována pomocí peptidu nisinu, po jeho uvolnění do vodného roztoku kyseliny mravenčí, stanovením jeho koncentrace metodou LC-MS. Bylo ověřeno, že podmínky plazmové polymerace výrazně ovlivňují vlastnosti a molekulovou hmotnost výsledného polymeru.

ÚVOD

Nízkoteplotní plazmová technologie představuje velmi efektivní úpravu, pomocí které jsou modifikovány povrchové vlastnosti materiálů [1, 2, 6] Klasické plazmové polymery ovšem vykazují některé nedostatky, jako je například náhodná molekulární struktura. Z toho důvodu je v posledních letech studována nová technika depozic, která byla vyvinuta za účelem vytvoření nových polymerů, jejichž strukturu je možné cíleně řídit pomocí změny podmínek plazmové polymerace [3,5,9]. Jde tedy v podstatě o mezistupeň mezi konvenčními a plazmovými polymery. Technika plazmochemické depozice z plynné fáze (plasma enhanced chemical vapour deposition, PECVD) představuje metodu, pomocí které jsou deponovány tenké vrstvy z plynného stavu na pevný povrch. Výboj je iniciován v atmosféře obsahující

elektrony o energii jednotek eV, které slouží jako iniciátory štěpení molekul na radikály. Výsledné filmy mohou sloužit jako mezifáze k funkcionalizaci substrátu nebo jako ochranná či bariérová vrstva [7, 9,10].

V současné době je zkoumána možnost biofunkcionalizace polymerů a jejich interakce s biologicky aktivními látkami [7-9]. Velmi perspektivní látky představují z biotechnologického hlediska i hlediska medicínských aplikací antimikrobiální peptidy. Jedním ze zástupců je zároveň nejdéle zkoumaný bakteriocin nisin [13].

Polyetylen oxid patří mezi biodegradabilní a biokompatibilní polymery s širokým využitím v potravinářství a medicíně. Z tohoto důvodu se jeví jako vhodný kandidát pro přípravu plazmových polymerních vrstev [3]. Na základě předchozích studií bylo navíc ověřeno, že polyethylenglykol pozitivně ovlivňuje stabilitu nisinu [13,14].

V této práci byl sledován vliv různých podmínek plazmové polymerace PECVD na fyzikální vlastnosti polymeru připraveného z prekurzoru PEO o Mw 6000 g/mol. Podmínky permeability byly testovány s využitím molekuly nisinu.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Příprava vzorků

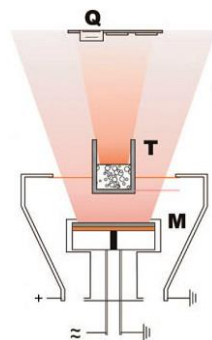
Jako substráty pro depozici PEO-like vrstev byly použity

- 1) Křemíkové desky (wafery). Na křemík o rozměrech do 1x1cm bylo nanášeno spin-coating metodou 100 μ l roztoku nisinu v roztoku 5% PVA (vzorek A) a 10% PVA (vzorek B) o pH 3,5 a koncentraci 125 μ g/ml. Tloušťka vrstev u vzorku A byla 17 nm a u vzorku B 740 nm.
- 2) Na vzorky byla nanášena vrstva PEO-like polymeru o tloušťce 125 nm, byl použit výkon plazmatu 5W.

Plazmová polymerace

Po zaschnutí roztoku byla provedena vlastní depozice překryvové PEO-like vrstvy, a to buď procesem bez přítomnosti plazmového výboje (tzn. 0 W), nebo s výkonem plazmatu 5 W. Pro depozici byl použit PEO o molekulové hmotnosti cca 6000 g/mol (Sigma –Aldrich). Depozice probíhala při tlaku 10⁻⁵ Pa (zapojení rotační a difuzní vývěvy), jako pomocný plyn byl použit argon, při tlaku 1 Pa, průtoku 5 sccm. Pro nabuzení výboje byl použit RF generátor (Dessler Caesar, 13,56 MHz) s automatickou ladící jednotkou (MFJ-962D). Rychlost depozice byla 60 Hz/min. Po provedení depozice byly vzorky ponechány 30 minut ve vakuu za účelem dokončení rekombinace přítomných radikálů a stabilizace filmu.

Následně byla provedena elipsometrická měření a to pomocí Elipsometru Woolma M-2000DI.



Obr. 1. T- zahříváná cela se zdrojovým polymerem, M – RF elektroda, Q – substráty a měření depoziční rychlosti. Adaptováno podle [3].

Charakterizace PEO-like vrstev

Pro charakterizaci polymerních vrstev byla využita metoda GPC se systémem HT-GPC220 systém (Agilent). Vzorky byly rozpuštěny v tetrahydrofuranu (2 mg/ml, Sigma Aldrich), analýzy byly provedeny při 40°C, jako mobilní fáze byl použit tetrahydrofuran, průtok činil 1 ml/min. Vzorky byly dávkovány na kolonu (1×B, 1×D, 1×E) (300×7.8 mm, Polymer Laboratories).

Strukturní změny vzorků byúy analyzovány pomocí metody ATR-FTIR (spektrometr Nicolet iS5).XPS spektra byla pořizena pomocí Phoibos 100, Specs, za účelem získání prvkového složení povrchu vrstev.

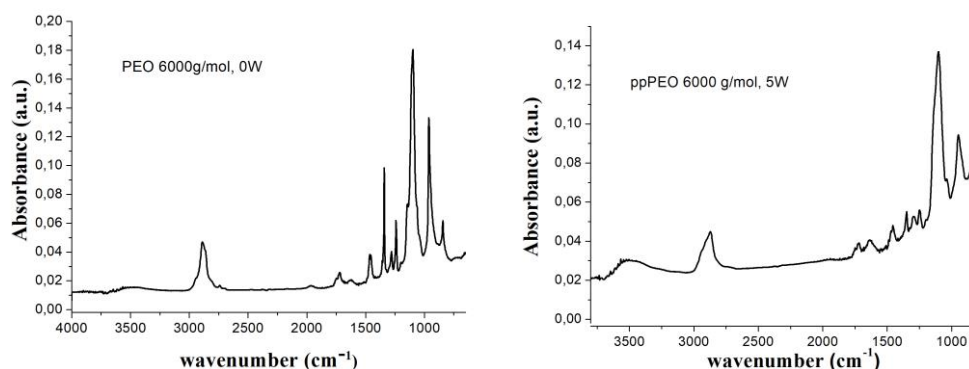
Stanovení nisinu

Vzorky byly umístěny do Petriho misek, bylo přidáno 3 ml 0,1% roztoku kyseliny mravenčí a ve stanovených intervalech byly odebírány vzorky na LC-MS analýzu.

Identifikace/kvantifikace nisinu byla provedena metodou vysokoúčinné kapalinové chromatografie s quadrupól - Time of flight hmotnostní detekcí (HPLC-QTOFMS). Analyt byl kvantifikován metodou kalibrační křivky. Byla použita kolona Aeris Widepore XB-C8(150 mm x 4,6 mm i.d., 3,6 µm), Phenomenex. Jako mobilní fáze byla použita 0,1% kyselina mravenčí a acetonitril (Sigma Aldrich). Průtok činil 1 ml/min, objem nástřiku byl 5 µl. Pro stanovení byla použita gradientová eluce. $[M+5H]^{5+}$ (671.3163), $[M+4H]^{4+}$ (838.8936)

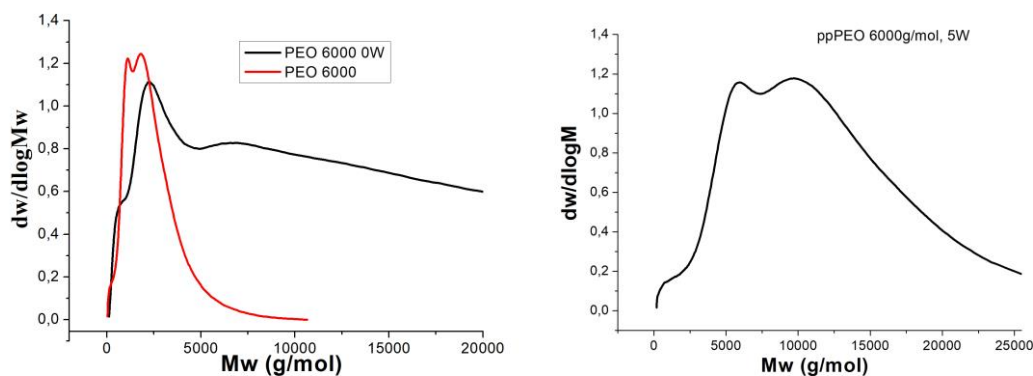
VÝSLEDKY A DISKUZE

Z ATR-FTIR spekter je zřejmé, že při použití výkonu plazmatu roste i podíl OH, C-O-C a také C=O vazeb, zatímco podíl C-H vazeb klesá. V obou případech se objevuje na 2876 cm^{-1} C-H stretching a také na 1466 a 1344 cm^{-1} vibrace CH_2 (scissoring), C-O-O stretching jsou patrné na $1104 - 1200\text{ cm}^{-1}$. Na $1730-1650\text{ cm}^{-1}$ jsou charakteristické vibrace C=O karboxylových skupin.



Obr. 2 ATR-FTIR spektra PEO-like polymerů připravených bez použití výkonu plazmatu a s plazmatem o výkonu 5W.

Výsledky GPC analýzy potvrzují rozdílnost vlastností deponovaných polymerů. Polymer připravený bez výkonu plazmatu (při 0W) vykazoval M_w 5500 – 7500 g/mol, přičemž polydisperzita byla velmi vysoká (4.89) a objevovalo se i větší množství fragmentů s nižší molekulovou hmotností. Polymer připravený při výkonu plazmatu o velikosti 5 W měl molekulovou hmotnost 11600 g/mol, přičemž polydisperzita byla 4.11, a výrazný byl i podíl frakcí o hmotnosti pod 5000 g/mol.



Obr. 3 Distribuce M_w (stanoveno metodou GPC) PEO-like vrstev připravených bez použití výkonu plazmatu a s plazmatem o výkonu 5W.

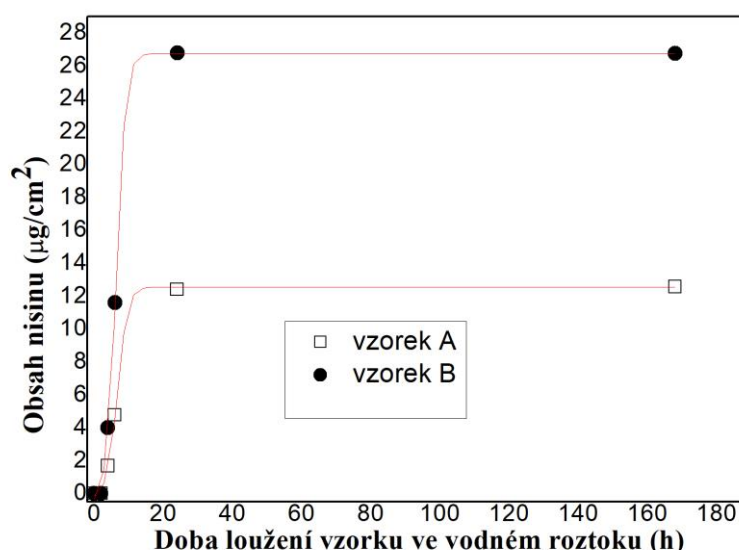
Tab. 1. Podmínky depozice PEO vrstev a jejich tloušťka

Výkon	Doba expozice	Tloušťka vrstvy
0W	2 min	25 nm
5W	6 min	125 nm

Měření tloušťky vrstvy plazmového polymeru PEO-like vrstvy byly získány výsledky uvedené v Tab. 1, přičemž bylo před depozicí změřeno, že vrstva nisinu má přibližně 17 a 750 nm. In-situ byla monitorována změna tloušťky vrstvy u vzorků loužených ve vodném roztoku, následně byly u těchto vzorků provedeny i XPS analýzy. Z měření vyplývá, že během 24 hodin dochází k výraznému nabobtnání vrstvy PEO do 24h, přičemž se uvolní nejvyšší množství nisinu do roztoku. Výsledky změřené pomocí metody LC-MS byly korelovány s XPS povrchovými analýzami (Obr. 4 a 5). Výsledky ukazují, že nisin je skrze vrstvy do roztoku uvolňován nejdříve až po 4h a to nezávisle na tloušťce této vrstvy, viz Obr. 4.

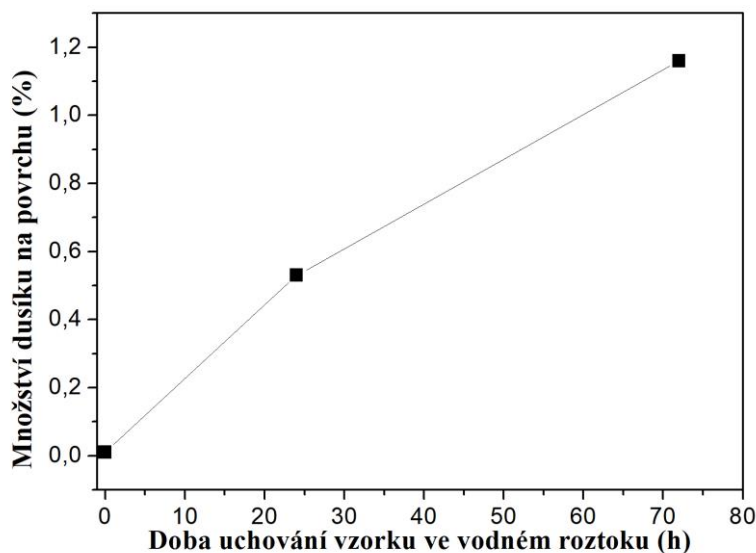
Tab. 2. Loužení PEO vrstev/vzorků a jejich tloušťka

Čas loužení vzorku v roztoku (h)	Tloušťka vrstvy PEO/PVA+nisin (nm)	Tloušťka vrstvy blanku PEO (nm)
0	125	25
24	40	30
72	30	25



Obr. 4. Množství nisinu uvolněného skrz vrstvu plazmového PEO polymeru.

Pomocí měření obsahu dusíku na povrchu vzorku bylo zjištěno, že po 72h množství přítomného dusíku ještě stále narůstá. Nisin v roztoku začíná být však po této době už nestabilní, tudíž jeho měřený obsah už nenarůstá nebo naopak klesá [14]. Množství uvolněného nisinu dobře koresponduje s výsledky boptnání vrstvy.



Obr. 5 Výsledky měření obsahu dusíku pocházejícího z nisinu na povrchu vzorků metodou XPS během loužení vzorku ve vodném roztoku. Vrstvy byly připraveny při výkonu 5 W.

ZÁVĚR

Experiment provedený za účelem sledování vlastností a prostupnosti PEO-like vrstev pomocí difúze nisinu je dílčí studií výzkumu aplikovatelnosti plazmových polymerů k přípravě biodegradabilních vrstev se strukturou, která bude laditelná pomocí změny podmínek plazmové polymerace a pomocí změny Mw použitých prekurzorů. Tyto polymery mohou být využity za účelem řízeného transportu molekul, především proteinů a peptidů nebo antibiotik. Bylo zjištěno, že plazmové polymery připravované pomocí definovaných podmínek mohou mít regulovatelnou strukturu, tudíž jejich povrchové a materiálové vlastnosti mohou ovlivňovat adhezi či interakce s antimikrobními peptidy.

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce byla podpořena projektem č. 17-10813S Grantové Agentury České Republiky.

REFERENCE

- [1] Friedrich, J. Mechanisms of Plasma Polymerization – Reviewed from a Chemical Point of View. *Plasma Processes Polym.* 2011, 8 (9), 783–802.
- [2] Yasuda, H., Plasma Polymerization. Orlando: Academic Press, 1985, 432 p.
- [3] Choukourov, A., Gordeev, I., Arzhakov, D., Artemenko, A., Kousal, J., Kylian, O., Slavinska, D., Biederman, H. Does Cross-Link Density of PEO-Like Plasma Polymers Influence their Resistance to Adsorption of Fibrinogen? *Plasma Processes and Polymers*, 2011, vol. 9, no. 1, pp. 48-58.
- [4] Choukourov, A., Gordeev, I., Ponti Chiara Uboldi, J., Melnichuk, I., Vaidulych, M., Kousal, J., Nikitin, D., Hanyková, L., Krakovský, I., Slavínska, D., Biederman, H, Microphase-Separated PE/PEO Thin Films Prepared by Plasma-Assisted Vapor Phase Deposition, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016.
- [5] Choa S.-H., Parkb, Z.-T. Kimb, J.-G, Booa, J.-H., Physical and optical properties of plasma polymerized thin films deposited by PECVD method, *Surface and Coatings Technology* 174 –175 (2003) 1111–1115.
- [6] Koster, G., Rijnders G., In Situ Characterization of Thin Film Growth, Cambridge, UK, 2011.
- [7] Siow, K., Kumar, S., Griesser, H.J., Low-pressure plasma methods for generating non-reactive hydrophilic and hydrogel-like bio-interface coatings, *Plasma Process Polym.*, 2014.
- [8] Tian, H., Tang, Z., Zhuang, X., Chen, X., Jing, X. Biodegradable synthetic polymers: Preparation, functionalization and biomedical application. *Progress in Polymer Science*, 2012, vol. 37, pp. 237-280.
- [9] Sakata, S., Inoue Y., Ishihara, K.: Quantitative evaluation of interaction force between functional groups in protein and polymer brush surfaces, *Langmuir*. 2014, 18;30(10):2745-51.
- [10] Vreuls, C., Zocchi, G., Thierry, B., Garitte, G., Griesser, S.S, Archambeau, C, deWeerd C.V, Martial J., Griesser, H.: Prevention of bacterial biofilms by covalent immobilization of peptides onto plasma polymer functionalized substrates, *J. Mater. Chem.*, 2010, 20, 8092–8098.
- [11] Bilek, M.M.M., Bax D.V., Kondyurin, A, Yin, Y., Nosworthy, N.J., Fisher, K, Waterhouse A., Weiss A.S., C.G.dosRemedios, D.R.McKenzie, Free radical functionalization of surfaces to prevent adverse responses to biomedical devices, *PNAS*, 2011, vol. 108, no. 35, p.14405–14410.

[12] Belard, L., Poncin-Epailrard, F., Dole, P., Averous, L. Plasma-polymer coatings onto different biodegradable polyesters surfaces. *European Polymer Journal*, 2013, vol. 49, no. 4, pp. 882-89.

[13] Hrabalíková, M., Holčapková, P., Šuly, P., Sedlařík, V., Immobilization of bacteriocin nisin into a poly(vinyl alcohol) polymer matrix crosslinked with nontoxic dicarboxylic acid, *Journal of Applied Polymer Science*. 2016, vol. 133, issue 28.

[14] Holčapková, P., Kolářová Rašková Z., Hrabalíková, M., Šalaková, A., Drbohlav, J., Sedlařík, V., Isolation and thermal stabilization of bacteriocin nisin derived from whey for antimicrobial modifications of polymers, *International Journal of Polymer Science*. 2017.

KOMPARATIVNÍ STUDIE PLASTIFIKÁTORŮ POLYLAKTIDU PRO OBALOVÉ APLIKACE

Petra Válková*, Petr Stloukal, Vladimír Sedlařík

Centrum polymerních systémů, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, třída Tomáše Bati 5678,
760 01 Zlín, Česká republika

* Korespondenční e-mail: pvalkova@utb.cz

ABSTRAKT

Polylaktid (PLA), biologicky rozložitelný alifatický polyester získávaný z obnovitelných zdrojů, který slouží jako jedna z ekologických alternativ pro obalové materiály. Výhodami PLA jsou v biologické kompatibilitě, ekologické šetrnosti a jeho výrobě z obnovitelných zdrojů avšak nevýhodou zůstává jeho vysoká křehkost, což omezuje výrobu flexibilních fólií pro balení potravin. Tato studie se zaměřuje na studium efektu použití plastifikátorů přírodního (kokosový olej) i syntetického původu (polyetylen glykol) na tepelné a reologické vlastnosti PLA. Tepelné vlastnosti nanokompozitů byly měřeny diferenciální skenovací kalorimetrií v rozsahu 0 – 220 °C. Reologické vlastnosti byly měřeny pomocí rotačního reometru s geometrií deska-deska při 190 °C. Obě měření byla prováděna v inertní atmosféře. Výsledky ukazují pokles teplot skelného přechodu a komplexní viskozity taveniny u obou studovaných systémů při koncentraci do 10 hm. %, což indikuje zvýšení uživatelských vlastností PLA.

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce byla spolufinancována projektem Technologické agentury ČR (projekt č. TH02020836) a Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR (projekt. č. LO1504).

MODIFIKOVANÉ BIOMATERIÁLY PRE ADHEZÍVNE APLIKÁCIE

Ján Matyašovský^{1*}, Peter Jurkovič¹, Peter Duchovič¹, Igor Novák²

¹ VIPO, a.s., Partizánske, Slovensko

² Ústav polymérov SAV, 845 41 Bratislava, Slovensko

* Korešpondenční e-mail: jmatyasovsky@vipo.sk

ABSTRAKT

Fibrilárne proteíny kože, hlavne kolagén a keratín, sú významné a perspektívne biopolyméry pre biomedicínske, farmaceutické, kozmetické a vybrané technické aplikácie, napr. lepenie. Experimenty boli zamerané na povrchové a adhézne vlastnosti EVAc fólií s kolagénom, čo predstavuje potenciálne nové možnosti aplikácie biopolyméru kolagén. Vzorky boli modifikované plazmou, pričom bol študovaný vplyv atmosférickej nízko teplotnej plazmy na zmenu ich povrchových vlastností. Porovnanie hodnôt hydrofilnosti, resp. polarity vzoriek upravených plazmou v rôznych procesných plynoch ukázalo, že najúčinnějšía úprava bola dosiahnutá s použitím CO₂ procesného plynu. Meranie adhézných vlastností fólií s kolagénom a stanovenie kvality lepenia preglejovaných dosiek lepených kolagénovou termoplastickou fóliou potvrdilo, že požiadavky normy na hodnotu šmykovej pevnosti spĺňajú vzorky – EVAc fólie s obsahom 20% a 30 % modifikovaného kolagénu.

ÚVOD

Problematika zhodnotenia druhotných surovín je riešená na rôznych pracoviskách. Kolagén sa používa napr. ako modifikátor aminoplastov za účelom prípravy ekologických adhezív určených na lepenie dreva [1]. Používa sa taktiež ako modifikátor PVA určeného pre termoplastické vyfukované fólie [2-3].

Langmaier a kol. [4-5]. neizotermickou gravimetriou študovali kinetiku kondenzácie dimetylolmočoviny s močovinou a s enzymaticky pripraveným hydrolyzátom kolagénu. Zistili, že prídavok kolagénu znižuje rýchlosť tvorby nestabilných dimetyléneterových priečných väzieb v prospech stabilnejších metylénových väzieb. Ďalšou z možností ako modifikovať vlastnosti a spracovateľnosť kolagénu je jeho plastifikácia a kompaundácia s vhodnými typmi polymérov. Technológiou vyfukovania boli z pripravených granulátov vyrobené fólie, testami boli stanovené ich parametre a optimálne koncentrácie modifikačných

látok [6]. Fólie kopolymérov EVAc a kolagénu boli podľa [7] modifikované plazmou, pričom bol študovaný výboj atmosférickej nízkoteplotnej plazmy na zmenu ich povrchových a adhézných vlastností a kvality lepenia preglejovaných dosiek.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Pre experimenty prípravy kombinovaných polymérnych kompozitov boli vyšpecifikované suroviny:

EVAc – etylén vinyl acetát, (Evatane 1080 a Evatane 24 03),

Kolagén – Vipocol hydrolyzát.

Modifikácia polyméru kolagén

Modifikátor I – na báze viacsýtnych alkoholov,

Modifikátor II – na báze viacsýtnych aminorov.

Označenie fólií No:

No. **77** – (80% EVAc kopolymér + 20% modifikovaný kolagén) – hrúbka 0,10 mm

No. **84** – (70% EVAc kopolymér + 30% modifikovaný kolagén) – hrúbka 0,13 mm

No. **98** – (50% EVAc kopolymér + 50% modifikovaný kolagén) – hrúbka 0,09 mm

Skúšobné metódy

Meranie kontaktného uhla

Prístroj: – goniometer (Advex, Czech Republic) s web kamerou a softvérom na meranie kontaktných uhlov kvapalín na tuhých i polymérnych látkach.

Pevnosť adhézných spojov v ťahu pri namáhaní v šmyku podľa STN 66 85 10.

Pevnosť adhézných spojov bola testovaná na dynamometri (Instron 4301, USA) s použitím prekrývajúcich sa hliníkových doštičiek s rozmermi prekrytia 20 x 10 mm

Modifikácia plazmou

Atmosférická Diffusive Coplanar Surface Barrier Discharge (DCSBD) plazma bola aplikovaná v laboratórnom plazmovom systéme pracujúcom pri zníženom tlaku 80 Pa. Povrch vzoriek fólie bol upravený pod atmosférou vzduchu, N₂/H₂ a CO₂ ako spracovateľské plyny.

ATR-FTIR spektroskopia

Infračervené spektrá vzoriek boli namerané na prístroji NICOLET 8700 fy Thermo Scientific (Madison, WI, USA) v strednej infračervenej oblasti (4000 cm⁻¹ – 650 cm⁻¹) v ATR režime s použitím Ge ako optického materiálu

Metodika prípravy laboratórnej preglejky:

Fagus Sylvatica L.– (*Preglejka*), hrúbka dýhy – 1.7 mm, vlhkosť – 4-6 %

Skúšobná preglejka bola pripravená lepením bukových dýh, nános lepidlovej zmesi bol 160 g.m⁻². Podmienky lisovania (laboratórny hydraulický lis FONTIJNE): lisovacia teplota 125 °, špecifický lisovací tlak 1,8 MPa, lisovací čas 5 min.



Obr. 1. Skúšobné teleso podľa STN EN 314-1

Použité normy:

1. STN EN 314-1: 2005 Preglejované dosky. Kvalita lepenia. Časť 1: Skúšobné metódy.
2. STN EN 314-2: 1998 Preglejované dosky. Kvalita lepenia. Časť 2: Požiadavky

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Povrchové a adhézne vlastnosti vzoriek s kolagénom

Experimenty boli sústredené na povrchové vlastnosti nemodifikovaných a plazmou modifikovaných fólií kolagénu, kolagénu s keratínom a vzoriek EVAc fólií s kolagénom. Statické kontaktné uhly použitím redestilovanej vody boli merané na rôznych miestach povrchu dodaných vzoriek (fólií) s kolagénom a sú uvedené v *Tab. 1*.

Tab. 1. Kontaktné uhly vody na povrchu nemodifikovaných a modifikovaných vzoriek fólií s kolagénom plazmou

Vzorka č.	Typ fólie	Nemodifikovaná	DCSBD plazma	Plazma
			N ₂ /H ₂	CO ₂
Uhol zmáčania (°)				
1	kolagénová fólia	88.2 ± 3.5	76.2 ± 2.1	58.1 ± 2.2
2	kolagénová fólia + keratín	97.4 ± 4.6	80.2 ± 2.6	64.2 ± 1.6
84	EVAc fólia + 30% kolagén	94.0 ± 2.3	64.4 ± 1.9	56.1 ± 2.0
98	EVAc fólia + 50% kolagén	87.8 ± 2.1	61.1 ± 1.7	52.2 ± 2.3

Vzorka 1 – kolagénová fólia je podľa kontaktných uhlov vody hydrofilnejšia ako vzorka 2 kolagénová fólia s keratínom. Podobný rozdiel sa ukázal u vzoriek 84 a 98, z ktorých je hydrofilnejšou vzorkou je vzorka 98 s obsahom 50% kolagénu, jej hodnota hydrofilnosti v je z hľadiska zmáčania povrchu podobná hydrofilnosti kolagénu.

Porovnaním hodnôt hydrofilnosti, resp. polarity vzoriek upravených plazmou v rôznych procesných plynoch ukázalo, že najúčinnější úprava bola dosiahnutá s použitím CO₂ procesného plynu, dosiahnuté bolo najvyššie roztekание vody na povrchu vzoriek fólií.

Riešenie bolo ďalej zamerané na možnosť aplikácií termoplastických EVAc fólií s kolagénom na zabezpečenie požadovaném kvality lepených spojov.

Pre vzorky 84 a 98 boli odskúšané adhézne spoje s hliníkom. Vzorky boli pri teplote 120°C fixované v hydraulickom lise pri tlaku 50 N/cm². Parametre adhézných vlastností spojov lepených s termoplastickými kolagénovými fóliami sú uvedené v *Tab. 2*.

Tab. 2. Výsledky šmykových pevností adhézných spojov s hliníkom.

Vzorka č.	Typ fólie	Nemodifikovaná	DCSBD plazma N ₂ /H ₂	Plazma CO ₂
		Pevnosť adhézneho spoja – N/cm ²		
84	EVAc fólia + 30% kolagén	0.8 ± 0.1	2.2 ± 0.1	3.5 ± 0.2
98	EVAc fólia + 50% kolagén	0.0	0.0	0.0

Pevnosť adhézných spojov v ťahu pri namáhaní v šmyku podľa STN 66 85 10.

Vzorka 84 – zvýšila sa pevnosť adhézneho spoja hliníka po modifikácii plazmou.

Vzorka 98 – adhézny spoj sa deštruoval a nepodarilo sa zmerať pevnosť spoja.

Parametre adhézných vlastností spojov preglejovaných dosiek lepených s termoplastickými kolagénovými fóliami sú uvedené v *Tab. 3 a 4*.

Testované fólie:

Vzorka **77** – (80% EVAc kopolymér + 20% modifikovaný kolagén) – hrúbka 0,10 mm

Vzorka **84** – (70% EVAc kopolymér + 30% modifikovaný kolagén) – hrúbka 0,13 mm

Vzorka **98** – (50% EVAc kopolymér + 50% modifikovaný kolagén) – hrúbka 0,09 mm

Tab. 3. Šmyková pevnosť preglejky za sucha

		Šmyková pevnosť a štatistické vyhodnotenie					
Vzorka č.	Fólia	priemer x (MPa)	smer odch s (MPa)	var koeficient v _k (%)	hodnota min. (MPa)	hodnota max. (MPa)	počet telies n
1	77	2,88	0,20	7,1	2,66	3,08	5
2	84	2,27	0,59	25,9	1,63	2,73	5
3	98	1,77	0,11	5,98	1,64	1,86	5

Tab. 4. Šmyková pevnosť preglejky po máčaní 24 h vo vode pri 20 °C

		Šmyková pevnosť a štatistické vyhodnotenie					
Č. vz.	Fólia	priemer x (MPa)	smer odch s (MPa)	var koeficient v _k (%)	hodnota min. (MPa)	hodnota max. (MPa)	počet telies n
1	77	1,64	0,22	13,1	1,26	1,95	15
2	84	1,47	0,13	9,1	1,19	1,68	15
3	98	0,35	0,04	10,8	0,25	0,39	15

Európska norma EN 314-2 požaduje hodnotu šmykovej pevnosti lepeného spoja 1,0 MPa. Testovaním adhézných vlastností a kvality preglejky lepenej termoplastickou fóliou s kolagénom bolo potvrdené, že sú splnené požiadavky normy pre adhezívne pevnosť spoja v šmyku u vzoriek č. 77 (film s 20% modifikovaného kolagénu) a č. 84 (film s 30% modifikovaného kolagénu). V prípade vzorky 98 (film dyhy s 50% modifikovaného kolagénu) nebola splnená požadovaná šmyková pevnosť lepeného spoja.

ZÁVER

Povrchové vlastnosti vzoriek fólií s kolagénom boli merané statickými kontaktnými uhlami. Vzorka 1 – kolagénová fólia je podľa kontaktných uhlov vody hydrofilnejšia ako vzorka 2 kolagénová fólia s keratínom. Podobný rozdiel sa ukázal u vzoriek 84 a 98, z ktorých je hydrofilnejšou vzorkou je vzorka 98 s obsahom 50% kolagénu, jej hodnota hydrofilnosti je z hľadiska zmáčania povrchu podobná hydrofilnosti kolagénu. Porovnanie hodnôt hydrofilnosti, resp. polarít vzoriek upravených plazmou v rôznych procesných plynách ukázalo, že najúčinnější úprava bola dosiahnutá s použitím CO₂ procesného plynu. Meranie adhézných vlastností spojov fólií s kolagénom a stanovenie kvality lepenia preglejovaných dosiek lepených kolagénovou termoplastickou fóliou potvrdilo, že požiadavky normy na hodnotu šmykovej pevnosti adhézných spojov spĺňajú vzorky označené ako č. 77 – fólia – 20% modifikovaný kolagén a č. 84 – fólia – 30% modifikovaný kolagén.

POĎAKOVANIE

Táto práca bola podporená Slovenskou agentúrou pre vedu a výskum na základe zmlúv č. APVV-14-0506, APVV-15-0124 a APVV-16-0177.

REFERENCE

- [1] Kolomazník K. – Shánelová K. – Dvořáčková M. Modifikované aminoplasty proteínovými hydrolyzáty pro lepení dřeva. In *Pokroky vo výrobe a použití lepidiel v drevopriemysle*. Vinné: TU Zvolen, 1999. ISBN 80-228-0790-7 s. 91.
- [2] Matej, M. *Štúdium vplyvu hydrolyzátu kolagénu na vlastnosti PVA fólií*. Diplomová práca CHTF STU. Bratislava: Katedra Plastov a kaučuku, 2000.
- [3] Alexy P. – Bakoš D. – Kolomazník K. Modified PVA with Collagen Hydrolysate specified for blow extruded films. In *Workshop on Environmentally degradable plastics*. Smolenice: STU Bratislava, 1999. s. 48.
- [4] Langmaier F., Kolomazník K., Mládek M., Šivarová J. 2005. Curing urea-formaldehyde adhesives with hydrolysates of chrome-tanned leather waste from leather production. In *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2005, 25, p. 101-108.
- [5] Langmaier F., Šivarová J., Kolomazník K., Mládek M. 2004. Curing of urea-formaldehyde adhesives with collagen type hydrolysates under acid condition. In *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2004, 76, p. 1015-1023.
- [6] Matyašovský J., Sedliačik J., Červinková D., Jurkovič P., Duchovič P. *Journal ALCA* 107 2012; (10), 323-335.
- [7] Novak I., Steviar M., Chodak I.: Surface energy and adhesive properties of polyamide 12 modified by barrier and radio-frequency discharge plasma. *Monatshefte fur Chemie-Chemical Monthly* 137, 943-952, 2006.

MONITOROVÁNÍ LIDSKÉHO DÝCHÁNÍ POMOCÍ FLEXIBILNÍHO POLYURETANOVÉHO SENZORU S INTEGROVANOU VRSTVOU UHLÍKOVÝCH NANOTRUBIČEK

Romana Daňová^{1*}, Petr Slobodian², Robert Olejník³, Jiří Matyáš⁴

¹Centrum polymerních systémů, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, třída Tomáše Bati 5678,
760 01 Zlín, Česká republika

* Korespondenční e-mail: danova@utb.cz

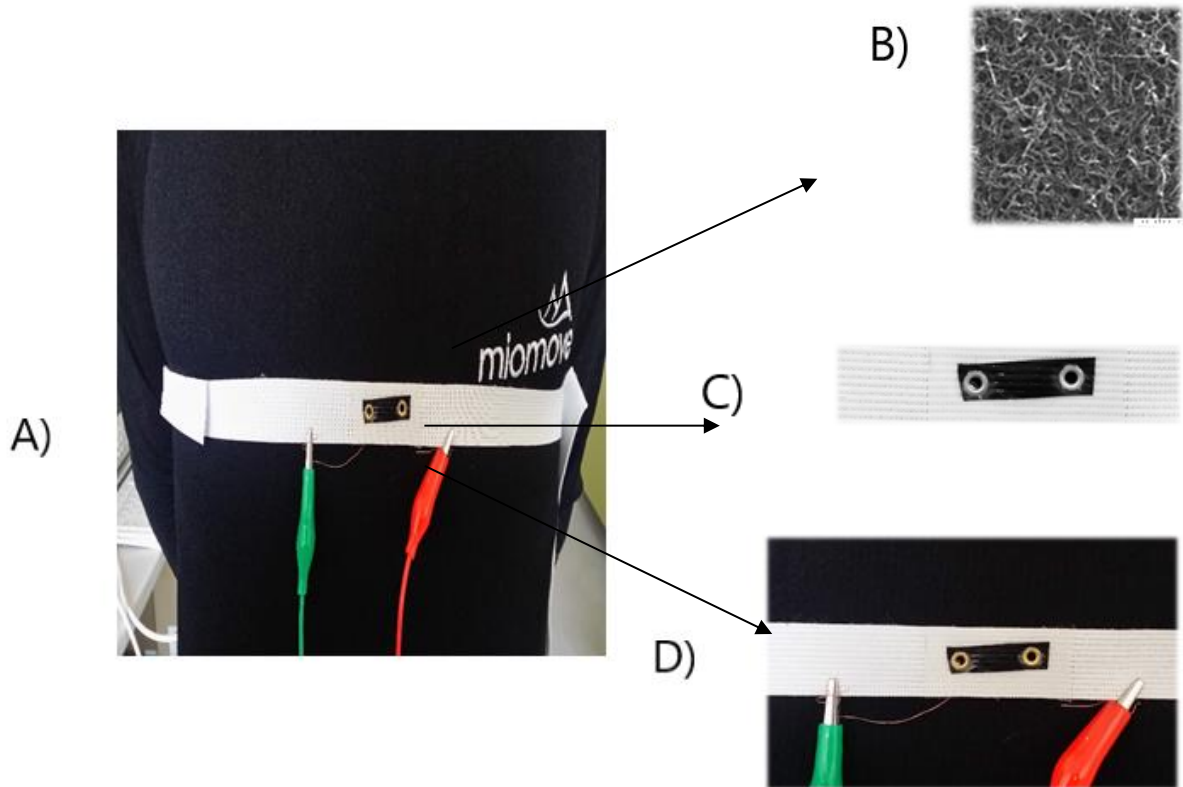
ABSTRAKT

Vize nositelných počítačových technologií předpokládá, že budoucí elektronické systémy budou nedílnou součástí našeho každodenního oblečení. Taková elektronická zařízení musí splňovat velmi specifické požadavky na zatížení, jako je pružnost a roztažitelnost, schopné měřit například napnutí v širokém rozsahu nebo by měly být odolné vůči praní. Nositelná zařízení budou charakterizována schopností automaticky rozpoznat činnost a chování uživatelů a tyto informace použít k úpravě konfigurace a funkčnosti systému. Nositelná elektronika je nepochybně fenomén dnešní doby. Je připravena na lehkých a flexibilních podkladech, má široký předpoklad a velký potenciál pro přenosná zařízení v nositelné technologii. V posledním desetiletí jsou vlastnosti a aplikace uhlíkových nanotrubic (CNT) a jejich polymerních nanokompozitů velmi aktivní oblastí tohoto druhu výzkumu [1,2].

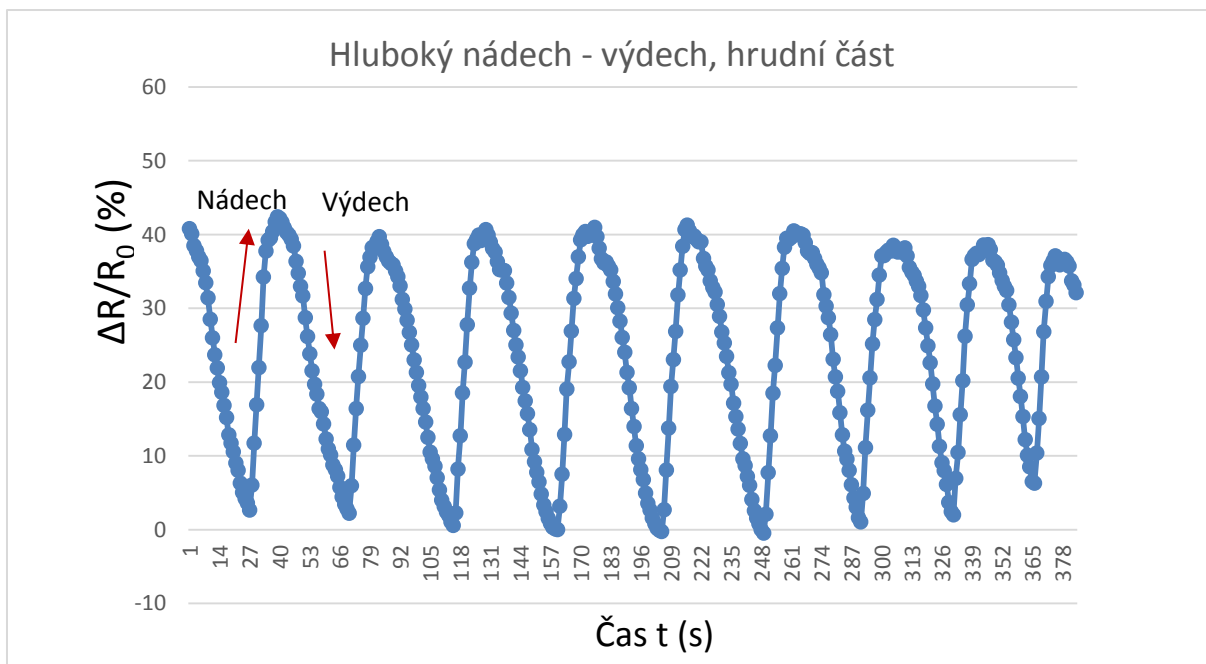
V našem příspěvku demonstrujeme aplikaci flexibilního snímače napětí z polyuretanu a uhlíkových nanotrubic. Tento kompozit byl připraven novým postupem za použití termoplastické filtrační membrány připravené elektrospínovací technologií. Vodní disperze MWCNT byla filtrována přes membránu, vysušena a poté svařena na povrchu polyuretanového proužku a zapouzdřena tenkou polyuretanovou vrstvou. Citlivost k aplikovanému dýchání byla dále zvýšena pomocí oxidovaných trubek s manganistanem draselným (KMnO₄) [3,4].

Tento postup vede ke kompozitnímu senzoru napětí, který je pružný a velmi citlivý na aplikované napětí, reverzibilní a odolný v mnoha aplikovaných cyklech. Pro vizualizaci praktické použitelnosti byl zvolen monitoring lidského dýchání. Snímač byl umístěn na zkušební tričko v části hrudníku (*Obr. 1*). Tričko bylo oblečeno na dobrovolníka a sledovalo

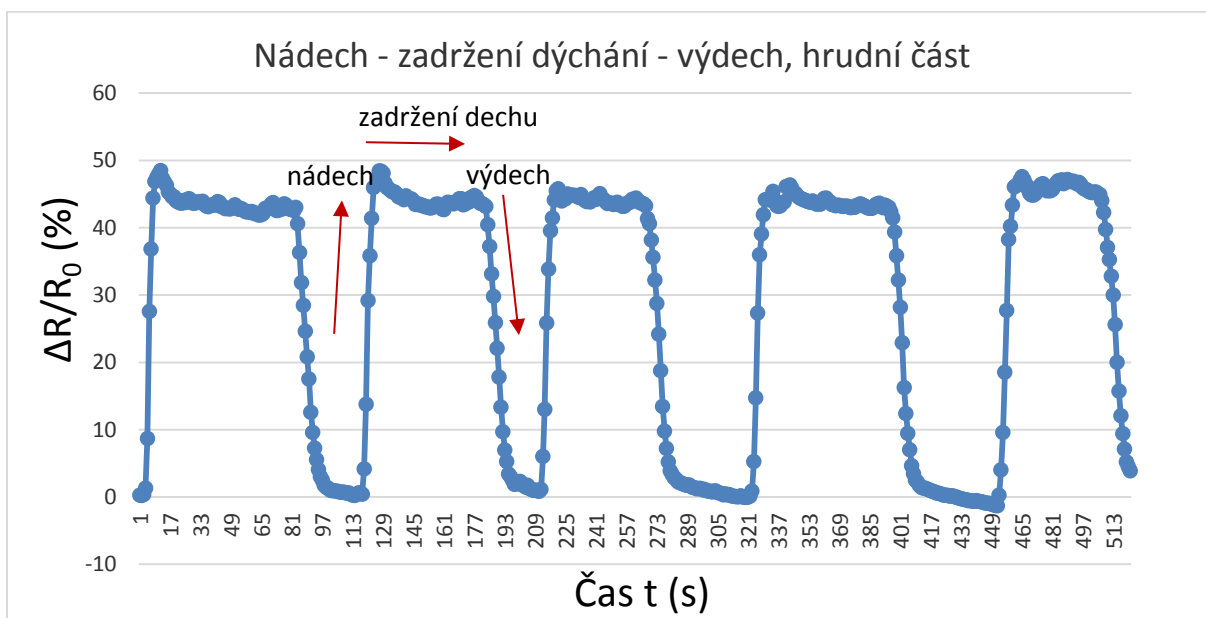
se jeho dýchání. Bylo měřeno a analyzováno několik dýchacích charakteristik (jako příklad na *Obr. 2* a *3*). Jsou představeny vlnové charakteristiky hlubokého dýchání (plné vydechování) a dýchání s trvalým dechem. Monitorování dýchání je reakcí na změnu elektrického odporu senzoru polyurethanu / CNT upevněného na tričku jeho deformací.



Obr. 1: A) Pozice senzoru na zkušební tričku v části hrudníku, B) SEM analýza vrstvy MWCNT vyrobené oxidací nanotrubic s $KMnO_4$, C) Snímač upevněný na pásu na bázi elastického kaučuku D) Podrobný pohled na snímač upevněný na tričku a systém elektrod pro dvoubodové měření jeho elektrického odporu.



Obr. 2. Experimentální údaje byly měřeny pomocí senzoru polyurethan / MWCNT na dobrovolníkovi jako hluboký nádech – výdech. Ro je počáteční elektrický odpor snímače a ΔR je změna elektrického odporu.



Obr. 3. Experimentální údaje byly měřeny pomocí senzoru polyurethan / MWCNT na dobrovolníkovi jako hluboký nádech – zadržení dechu - výdech dobrovolníka. Ro je počáteční elektrický odpor snímače a ΔR je změna elektrického odporu.

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce byla podpořena Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy ČR - Program NPU I (LO1504) a s podporou Operačního programu Výzkum a vývoj pro inovace spolufinancovaného Evropským fondem pro regionální rozvoj (ERDF) a státního rozpočtu ČR v rámci projektu Posilování výzkumné kapacity CPS (reg. číslo: CZ.1.05 / 2.1.00 / 19.0409). Spolupráce a podpora firmy HD Geo s.r.o. s týmem Miomove (Daniel Majc).

REFERENCE

- [1] Tadakaluru S., Thongsuwan W., Singjai P., Stretchable and Flexible High-Strain Sensors Made Using Carbon Nanotubes and Graphite Films on Natural Rubber. *Sensors* 14(1), 2014, 868-876.
- [2] Slobodian P., Riha P., Saha P. A highly-deformable composite composed of an entangled network of electrically-conductive carbon-nanotubes embedded in elastic polyurethane. *Carbon* 2012;50:3446-3453.
- [3] Yamada, T., Hayamizu, Y., Yamamoto, Y., Yomogida, Y., Izadi-Najafabadi, A., Futaba, D., Hata, K. A stretchable carbon nanotube strain sensor for human-motion detection. *Nat. Nanotechnol* 6, 2011296–301.
- [4] Robert Olejnik, Petr Slobodian, Pavel Riha, Petr Saha, Selectivity of Multi-wall Carbon Nanotube Network Sensoric Units to Ethanol Vapors Achieved by Carbon Nanotube Oxidation. *Journal of Materials Science Research*, 2012, doi:10.5539/jmsr.v1n1p101.

PRÍPRAVA PP VLÁKIEN S OBSAHOM FLUORESCENČNÉHO PIGMENTU

Marcela Hricová*, Anna Ujhelyiová, Veronika Hrabovská, Jozef Ryba

Oddelenie plastov, kaučuku a vlákien, Ústav prírodných a syntetických polymérov,
Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave,
Radlinského 9, 812 37 Bratislava, SK

* Korešpondenční e-mail: marcela.hricova@stuba.sk

ABSTRAKT

Špeciálne typy pigmentov (fluorescenčné, luminiscenčné, fotochrómne) sa v súčasnosti používajú hlavne pre povrchové aplikácie na textil (napr. formou potlače). Účinnosť takejto aplikácie, v závislosti od použitých textilných materiálov ako i nanášacej techniky rýchlo klesá až sa úplne stráca.

Cieľom tejto práce bolo zabudovať častice pigmentu do hmoty polymérneho materiálu buď priamo alebo cez modifikáciu halloyzitu, s nanorúrkovou štruktúrou, časticami špeciálneho pigmentu. U takto modifikovaných vlákien sa hodnotili mechanicko-fyzikálne vlastnosti, priemerná orientácia a termomechanické vlastnosti.

ÚVOD

Fluorescencia je fyzikálny jav a je to vlastne schopnosť určitých zlúčenín absorbovať náhodné elektromagnetické žiarenie, čím dokážu previesť elektróny do vyššej energetickej hladiny, čiže excitovaného stavu. Elektróny v excitovanom stave sa snažia znovu dostať do základného stavu, čím uvoľňujú nabitú energiu, ktorú nazývame tzv. stratená energia. Stratená energia sa vylučuje pomocou svetla o dlhšej vlnovej dĺžke ako svetlo, ktoré spôsobilo excitačný stav. Týmto spôsobom sa prevádza neviditeľne UV svetlo do viditeľnej oblasti o dlhšej vlnovej dĺžke [1].

Základným stavebným prvkom pre všetky fluorescenčné materiály sú fluorescenčné pigmenty. Fluorescenciu jednotlivých vzoriek môžeme sledovať pomocou fluoroforov. Fluorofor je látka, ktorá je schopná absorbovať svetlo určitej vlnovej dĺžky a následne emitovať svetlo o dlhšej vlnovej dĺžke [2].

Poznáme dva druhy fluoroforov - vonkajšie a vnútorné. Vnútorné fluorofory sa nachádzajú v prírode. Materiály, ktoré ich obsahujú, sú autofluorescenčné. Najznámejší vnútorný fluorofor je chlorofyl.

Poznáme niekoľko typov fluorescenčných pigmentov, ktoré sa od seba odlišujú predovšetkým chemickou štruktúrou. Vďaka chemickým a optickým vlastnostiam majú rozdielne aplikácie [3]:

a) Anorganické fluorescenčné materiály sú možno najmenej využívané pre priemyselné aplikácie. Tieto materiály sú veľmi stabilné, ale vzhľadom na prítomnosť ťažkých kovov v zmesiach sú mierne jedovaté. Typické aplikácie anorganických fluoroforov sú bezpečnostné dokumenty (neviditeľné označenia na známkach, bankovkách) žiarivky.

b) Optické bielidlá sú určité triedy organických zlúčenín, ktoré majú veľmi špecifické fluorescenčné vlastnosti. Používajú sa na vybielenie materiálov v textilnom, papierovom a plastovom priemysle.

c) Fluorescenty pre denné svetlo je pomerne nová, ale najviac používaná trieda z organických zlúčenín. Tieto materiály majú vyžarovanie a emisné maxima vo viditeľnej oblasti spektra.

Farbivá fluoreskujúce za denného svetla (daylight fluorescent colorants) boli prvýkrát uvedené v polovici minulého storočia pre aplikácie vyžadujúce vysokú viditeľnosť ako napr. značky na vozovke, bezpečnostné prvky na oblečení alebo výstražné zariadenia. V súčasnosti sú používané najmä pre špeciálne atramenty, zvýrazňovače, do hračiek a ako optické (svetelné) leskotvorné prísady [4]. Ďalej sa fluorescenčné farbivá používajú na autentifikáciu bezpečnostných dokumentov [5], alebo na vytvorenie obrázkov s bezpečnostnými informáciami, ktoré sú neviditeľné za denného svetla a odhalia sa iba pod UV osvetlením [6]. Bezpečnostné prvky založené na neviditeľných fluoreskujúcich farbivách sú široko používané v pasoch, bankových cenných papieroch a kreditných kartách.

Vhodnou voľbou polymérnej matrice, ktorá je dobrým rozpúšťadlom pre fluorescenčné farbivá môžu byť pomocou polymerizácie pripravené vysoko fluoreskujúce pigmentové častice. Fluoreskujúca oranžová farba môže byť až 3x jasnejšia než konvenčná oranžová farba v dennom svetle. Použitie takýchto farieb má široké uplatnenie napr. v umeleckej grafike, v textilnej potlači, v tlači, alebo vo zvýrazňovacích atramentoch.

Práca je zameraná na prípravu PP vlákien s obsahom fluorescenčného pigmentu RED v čistej forme, ako aj vo forme modifikovaného halloyzitu (s 20% obsahom pigmentu RED). U aditívovaných vlákien sa hodnotili základné mechanicko-fyzikálne vlastnosti – pevnosť, ťažnosť pri pretrhnutí a Youngov modul. Ďalej sa hodnotila priemerná orientácia a tiež rozmerová stabilita vlákien.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Použité materiály

- izotaktický polypropylén TATREN 2511 (**PP**), MFI=25 g/10 min, Slovnaft Petrochemicals s.r.o., SK
- fluorescenčný pigment EA-15 (**RED**), RADGLO[®] EA, BG,
- halloyzit (**HNT**), dĺžka častíc 1-3 μm , priemer častíc 30-70 nm, špecifický povrch 64 m^2/g , Applied Minerals, Inc. USA v zastúpení Aldrich Chemistry,
- modifikovaný halloyzit (**HNTP**) s 20% obsahom fluorescenčného pigmentu RED, A1SYNTH Ltd., SK.
- disperzant Tegopren 6875 (**TEG**), organomodifikovaný siloxán, Evonik Industries AG., GE.

Príprava vzoriek

Vzorky polyméru s aditívami boli mechanicky premiešané a pretavené spolu s čistým PP na dvojzávitkovom extrúderi (Labtech Scientific, Thajsko), s priemerom $D=16$ mm a $L/D=40$ pri $T=220^\circ\text{C}$.

Takto pripravené vzorky boli následne zvláknené na pilotnom zvlákňovacom zariadení TS 32/16 (1-vretenový extrúder) s konštantným teplotným režimom $T=220^\circ\text{C}$. Všetky vzorky vlákien boli vydĺžené na maximálny dĺžiací pomer l_{max} pri $T=120^\circ\text{C}$. Zoznam a zloženie vzoriek je uvedené v *Tab. 1*.

Tab. 1 zoznam a zloženie vzoriek PP a PP modifikovaných vlákien

č.	Vzorka	Obsah aditív
1	PP nepr.	-
2	PP pret.	-
3	PP/RED	0,5% RED+0,5% TEG
5	PP/HNT	2% HNT+0,5% TEG
4	PP/HNT/RED	0,5% RED + 2% HNT+0,5% TEG

Metódy

Mechanicko – fyzikálne vlastnosti vlákien (pevnosť, ťažnosť pri pretrhnutí a Youngov modul) boli hodnotené na prístroji Instron 3343 podľa ISO 2062:1993. Podmienky merania: upínacia dĺžka vzorky 12,5 cm, rýchlosť posuvu svoriek 200 m/min, počet meraní 10.

Termomechanické vlastnosti sa merali na prístroji TMA-50 (Shimadzu) v teplotnom rozmedzí 30-100°C, rýchlosť ohrevu 5°C/min, dĺžka vlákna 9,8 mm. Termomechanické vlastnosti – teplota deformácie a rozmerová stabilita vlákna (relatívne skrátenie resp. predĺženie) boli vyhodnotené zo závislosti teploty od deformácie programom ta60.

Na meranie priemernej orientácie vlákien metódou rýchlosti zvuku bol použitý prístroj DynamicModulusTester PPM-5 (H.M.MorganCo., INC, Cambridge, Mass., U.S.A). Pomocou nameraných hodnôt rýchlosti zvuku sa v experimentálnej časti práce hodnotil priemerný faktor orientácie vlákien podľa nasledujúceho vzťahu:

$$f_{\alpha} = 1 - \frac{C_n^2}{C^2} \quad (1)$$

kde f_{α} - priemerná orientácia vlákien, C - rýchlosť šírenia zvuku skúmaného vlákna [km.s^{-1}], C_n - rýchlosť šírenia zvuku úplne neorientovaného vlákna [km.s^{-1}]. Pre polypropylén má konštanta C_n hodnotu $1,6 \text{ km.s}^{-1}$.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Proces miešania (dispergácie) pigmentu v polyméri ovplyvňujú prítiažlivé interakcie pigmentových častíc a tvorba aglomerátov v prípade rozdielnej veľkosti a nerovnomerného rozloženia v matrici polyméru. Zložitá dispergácia pigmentu v polyméri a možnosť tvorby zhlukov (aglomerátov) pigmentu počas miešania môžu viesť k celkovej nerovnomernosti štruktúry vlákien. Takáto štruktúrna nerovnomernosť vlákien pigmentovaných v hmote môže byť indikovaná na základe mechanických vlastností (pevnosť, ťažnosť pri pretrhnutí, Youngov modul) a ich variačných koeficientov.

Keďže nevieme s istotou povedať, že častice fluorescenčného pigmentu RED sa počas zvlákňovania rozpúšťajú v hmote polyméru, je tam vysoká pravdepodobnosť tvorby zhlukov (aglomerátov) pigmentu, čo bude v konečnom dôsledku vplývať na mechanické vlastnosti a rovnomernosť takto pripravených PP vlákien pigmentovaných v hmote.

Cieľom tejto práce bolo pripraviť PP vlákna s obsahom fluorescenčného pigmentu s uspokojivými mechanicko-fyzikálnymi vlastnosťami. Hodnotil sa vplyv aplikácie pigmentu do matrice polyméru: buď v čistej forme (PP/RED), alebo zabudovaný do štruktúry modifikovaného halloyzitu (PP/HNT/RED).

Pevnosť vzoriek čistých PP vlákien sa líši v závislosti od spôsobu prípravy. Vláknko z nepretaveného PP vykazuje nižší dĺžiaci pomer a následne aj nižšiu hodnotu pevnosti ako vlákno z pretaveného polyméru (*Tab. 2*).

Najvyššia hodnota pevnosti bola zaznamenaná pri vlákne s 0,5% obsahom pigmentu RED. Môže to byť spôsobené tým, že častice pigmentu pôsobia ako nukleačné centrá, čo zvyšuje kryštalinitu vlákna a vplýva na konečné mechanicko-fyzikálne vlastnosti.

Tab. 2. Pevnosť σ , ťažnosť pri pretrhnutí ε , Youngov modul E a ich variačné koeficienty

Vzorka	λ	T [tex]	σ [cN/tex]	CV_{σ} [%]	ε [%]	CV_{ε} [%]	E [N/tex]	CV_E [%]
PP nepr.	5,6	18,63	27,64	12,7	33,7	22,3	3,01	10,9
PP pret.	5,8	18,27	30,80	9,6	40,4	28,7	3,40	6,1
PP/RED	6,0	14,90	31,87	6,2	35,8	7,9	3,82	7,4
PP/HNT	5,8	14,57	29,50	18,8	25,3	15,9	3,42	15,3
PP/HNT/RED	4,8	17,53	19,80	16,2	38,1	32,8	2,99	20,8

Zvýšený obsah aditíva (2% HNT) nemal za následok zhoršenie mechanicko-fyzikálnych vlastností takto modifikovaných vlákien v porovnaní s čistým PP vláknom. Došlo tu však k výraznejšiemu poklesu ťažnosti pri pretrhnutí oproti ostatným vláknam (*Tab. 2*).

U vlákien s obsahom pigmentu v modifikovanej forme (PP/HNT/RED) bol zaznamenaný výrazný pokles pevnosti i Youngovho modulu oproti ostatným vláknam. Môže to byť dôsledok jednak vyššieho celkového obsahu aditíva (2,5%) ako aj tým, že modifikáciou HNT pigmentom mohlo dôjsť k zmene veľkosti častíc a tým aj k ich horšej distribúcii v hmote polyméru.

Termické metódy sa využívajú pri štúdiu fyzikálnych, chemických a fyzikálno-chemických zmien polymérov a vlákien v závislosti od teploty. Pri spracovaní polymérov a príprave vlákien nastáva ich tepelné zaťaženie, čím nastávajú rôzne zmeny molekulovej a nadmolekulovej štruktúry. Takéto zmeny sa môžu dotýkať štruktúrnych modifikácií, napr. prechodu nekryštalických oblastí do kryštalických, oxidačno-deštrukčných alebo termicko-deštrukčných procesov.

Deformácia vlákien zaťažených neoscilujúcou silou v závislosti od teploty pre dĺžené PP a modifikované PP vlákna bola hodnotená metódou TMA. Výsledky sú uvedené v *Tab. 3*.

Získané závislosti boli použité na stanovenie rozmerovej stability a teploty, pri ktorej dochádza k deformácii pigmentovaných vlákien v porovnaní s čistými PP vláknami.

Rozmerová stabilita všetkých vlákien sa prejavila ich skrútením (Tab. 3). Najnižšie hodnoty deformácie a tým aj najlepšiu rozmerovú stabilitu sme zaznamenali u čistého PP nepret. vlákna a u vlákna s 2% obsahom HNT. O niečo vyššie hodnoty deformácie vykazovali vlákna s obsahom 2,5% aditíva (HNT/RED) a čisté PP pret. vlákna. Najhoršia rozmerová stabilita bola nameraná u vlákien s 0,5% obsahom pigmentu RED, ktoré bolo vydlžžené na najvyšší dĺžiaci pomer (λ). Zhoršená rozmerová stabilita u tohto vlákna môže byť dôsledkom pôsobenia vnútorných napätí vytvorených počas jednostrannej orientácie vlákien pri zvlákňovaní a dĺžení. Naopak u vlákien s nižším percentuálnym skrútením (PP/HNT a PP/HNT/RED), prítomnosť vyššej koncentrácie aditív vo vlákne môže spôsobiť zvýšenú odolnosť PP voči teplotnému namáhaniu znižovaním pohyblivosti reťazca.

Tab. 3 Teplota deformácie T , percentuálne skrútenie vlákien vplyvom teploty l a faktor priemernej orientácie $f\alpha$

vzorka	λ	l [%]	$f\alpha$
PP nepret.	5,6	-3,84	0,74
PP pret.	5,8	-4,97	0,73
PP/RED	6,0	-5,89	0,75
PP/HNT	5,8	-3,75	0,74
PP/HNT/RED	4,8	-4,21	0,74

Rýchlosť zvuku vlákien, resp. polymérnych systémov, môže byť mierou ich anizotropie a zároveň aj fyzikálnou veličinou na výpočet mechanických vlastností ako je napr. modul pružnosti. So zvyšovaním orientácie vlákien stúpa aj ich rýchlosť zvuku. Parametre nadmolekulej štruktúry vlákien podmieňujú ich mechanické vlastnosti a sú určujúce pre rýchlosť, ktorou sa šíria mechanické impulzy. Z tohto merania sa hodnotil faktor priemernej orientácie vlákien.

Z výsledkov v Tab. 3 môžeme vidieť, že prídavok pigmentu v čistej i modifikovanej forme nijako výrazne neovplyvňuje orientáciu pigmentovaných vlákien v porovnaní s čistým PP vláknom. Rozdiely v hodnotách faktora priemernej orientácie vlákien sú minimálne. Najvyššiu hodnotu priemernej orientácie vykazuje vlákno s 0,5% obsahom pigmentu RED čo

zodpovedá aj najvyššiemu dĺžiacemu pomeru λ_6 a korešponduje aj s mechanickými vlastnosťami PP vlákien.

ZÁVER

Táto práca bola zameraná na prípravu modifikovaných PP vlákien s obsahom fluorescenčného pigmentu RED. Vlákná obsahovali častice pigmentu v čistej forme alebo vo forme halloyzitu modifikovaného časticami špeciálneho pigmentu. Na základe získaných výsledkov môžeme konštatovať, že najlepšie mechanicko-fyzikálne vlastnosti i najvyššie hodnoty priemernej orientácie boli nájdené pre PP vlákna s obsahom 0,5% pigmentu RED. Zvýšený obsah aditíva tvorený prídavkom halloyzitu vedie k zhoršeniu mechanicko-fyzikálnych vlastností i priemernej orientácie vlákien. Na druhej strane mal pozitívny vplyv na rozmerovú stabilitu týchto vlákien.

POĎAKOVANIE

Táto práca vznikla za podpory Agentúry pre podporu vedy a výskumu, v rámci projektu APVV-14-0175 a projektu APVV-14-0301.

LITERATÚRA

- [1] Greaves, P. H.; Saville, B. P.; *Microscopy of Textile Fibres*, Oxford [England]: BIOS Scientific Publishers: Royal Microscopical Society, 1995
- [2] Paňková; M.; Identifikácia textilných vlákien pomocou fluorescencie, *Bakalárska práca*, TU v Liberci, Fakulta textilní, Liberec, 2009
- [3] Springsteen, A. W.; *Fluorescence & Color*, An overview of the fundamentals of measuring fluorescent color, Labsphere, Available in October 2014 from <http://www.labsphere.com>
- [4] Rossier, R.; Hersch, R. D.; Hiding patterns with daylight fluorescent inks, In *19th Color and Imaging Conference*, San Jose. California, USA, November 7-11, 2011
- [5] Van Renesse, R. L.; Printing Inks and Printing Techniques, In *Optical Document Security*, London, Artech House, 2005, p. 97-127
- [6] Bala, R.; Eschbach, R.; Zang, Y.; Substrate Fluorescence: Bane or Boon?, In *15th Color and Imaging Conference*, Albuquerque, New Mexico, USA, November 5-9, 2007

PŘÍSTROJE PRO SLUNEČNÍ SIMULACE A UV TESTERY FIRMY Q-LAB CORP.

Milan Pražák

LABIMEX CZ s.r.o., Na Zámecké 11, 140 00 Praha, Česká republika

prazak@labimex.cz

ABSTRAKT

Sluneční svit, teplo a vlhkost způsobují těžko vyčíslitelné každoroční škody na výrobcích, stavbách, nátěrových systémech a většině materiálů, které nás obklopují. Dochází ke změnám barevného odstínu, praskání, delaminaci, žloutnutí, odlupování barev, ztrátě mechanických vlastností nátěrových systémů, plastů a mnoha dalších materiálů. K poškození dochází především v exteriéru ale i v interiérových podmínkách s průnikem světla přes okna nebo za působení umělého osvětlení.

ÚVOD

Přístroje firmy Q-LAB Corporation pro sluneční simulace s celým spektrem slunečního záření nám tak ve výzkumu i běžné technické praxi pomáhají stanovit odolnost materiálů a stanovit nové receptury nátěrových systémů, plastů a dalších materiálů s vyšší odolností vůči výše zmíněným degradačním faktorům. Základním motem vývoje strojů firmy Q-LAB je jejich jednoduché užití pro obsluhu, snadné programování, cenově dostupný servis a levný provoz.

PŘEDSTAVENÍ PŘÍSTROJŮ

1. Přístroje pro komplexní sluneční simulaci řady Q-SUN

Kompletní světelné spektrum slunečního záření dopadající na zemský povrch lze nejlépe simulovat xenonovou výbojkou. Tento světelný zdroj však vyzařuje i UV záření o nižších vlnových délkách než jsou přítomny na zemském povrchu, proto se vždy světlo filtruje filtry o různých počátečních propouštěcích délkách (cut on délkách), aby bylo možno nastavit parametry světla exteriéru či interiéru budov, případně pak světelné charakteristiky požadované škálou zkušebních norem.

K dispozici jsou 3 základní modely xenonových strojů, stolní malý Q-SUN Xe-1 a vysokokapacitní i pro rozměrné 3D vzorky model Q-SUN Xe-3, oba s pevnou plochou pro umístění vzorků a dále pak přístroj s otočným držákem vzorků model Q-SUN Xe-2. Všechny

stroje jsou plnohodnotně vybaveny řízením intenzity osvětlení a možností filtrace světla na požadovaná spektra a mohou být použity pro testy fotostability, barevné stability a weathering testování. Výhodou všech strojů je chlazení vzduchem, které nevyžaduje manipulaci s chladicí vodou a stroj zjednodušuje i zlevňuje. Chlazení vzduchem taktéž odstraňuje nebezpečí kontaminace světelných filtrů úsadami z vody.

Přístroje Q-SUN Xe-1 a Xe-3 (Obr. 1) mohou být vybaveny externím chladicím zařízením pro práci s teplotlivými vzorky a mohou tak pracovat při osvětlení s nižšími teplotami.



Obr. 1: Q-SUN Xe-1 a Q-SUN Xe-3

Přístroj Q-SUN Xe-2 (Obr. 2) s otočným karuselem na vzorky je především určen pro ploché vzorky do tloušťky max. cca 3 centimetrů. K dispozici jsou i speciální držáky na vzorky s nastavitelným uchycením vzorku tak, aby i různě silné vzorky byly umístěny ve stroji vždy ve stejné vzdálenosti od světelného zdroje.

Tento model jako plnohodnotný stroj pro testování v xenonovém záření včetně regulace relativní vlhkosti vyniká malým zástavbovým prostorem, **lze stěhovat i dveřmi 70cm !!! širokými**, napájen je ze sítě 230V/1N a tudíž lze bez dalších investic provozovat v každé laboratoři.

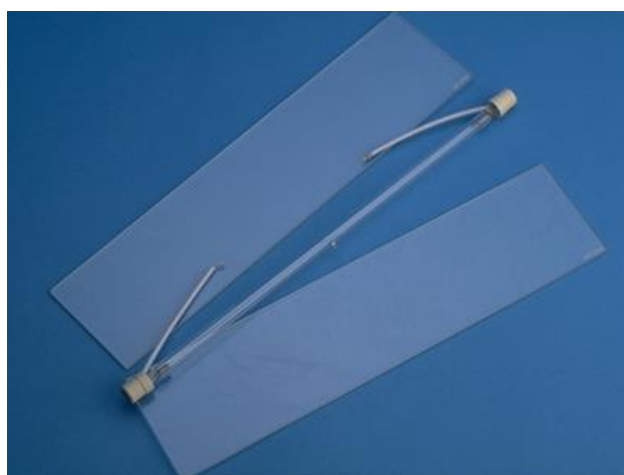
Stroj Xe-2 používá jednu vertikálně umístěnou vzduchem chlazenou lampu, kolem které se točí karusel se vzorky. Lampu od vzorků odděluje soustava filtrů, používá se vždy soustava dvou filtrů, vnitřních 14 plochých filtrů uspořádaných do dvoupatrového heptagonu a vnější cylindr oddělující prostor vzorků od prostoru lampy.



Obr. 2. Rotační Q-SUN Xe-2, detail uložení vzorků kolem lampy obklopené filtračním systémem

Model Xe-2 a Xe-3 je vybaven řízením relativní vlhkosti vzduchu ve zkušebním prostoru v rozsahu 20-95% RH. Všechny modifikace stroje (Xe-1, Xe-2, Xe-3) lze doplnit postřikovým systémem pro programovatelné sprchování vzorků demineralizovanou vodou. Sprchování - ostřík lze doplnit i ze spodní neozářované strany (na tzv. dual spray), případně lze vzorky ostříkovat pouze ze spodní strany (back spray). Ostřík lze realizovat i kyselými roztoky jako simulaci kyselého deště. Dále je možno vzorky zaplavovat vodou

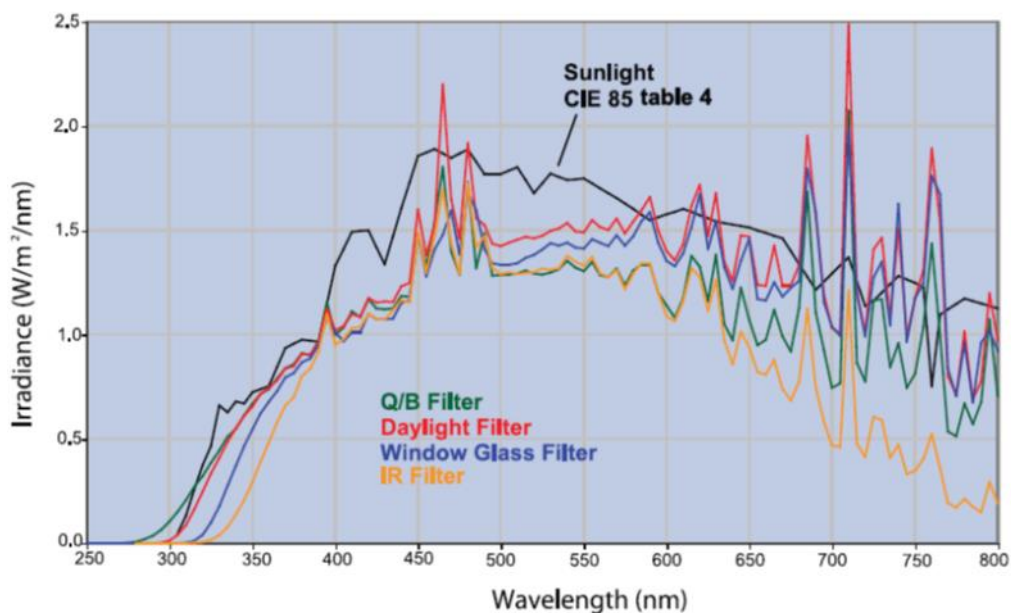
Základní výhodou strojů je jednoduše měnitelná lampa (provádí obsluha) a světelné filtry s neomezenou životností (kromě IR filtrů s omezenou životností).



Obr. 3: Světelné filtry a xenonová lampa pro Q SUN Xe-1 a Xe-3 modely

Doporučená životnost lamp je 1500 hodin. Po této době dochází u lamp k postupnému mírnému navyšování dlouhovlnného záření na úkor krátkovlnného a test se tak stává pro vzorky méně náročný v oblasti UV záření.

Filtraci světla lze provádět na již zmíněné podmínky exteriéru a interiéru v různých definicích celkem devíti systémy filtrace světla, některá spektra uvádí graf na *Obr. 4*. Filtry vyměňuje obsluha stroje bez nutnosti servisního zásahu. Kontrola světelné intenzity se provádí světelnými sensory samostatnými pro každou lampu. Sensory se používají s citlivostí na vlnové délce 340nm nebo 420nm nebo sensory snímající celou oblast UV záření, tzv. TUV sensory (300-400nm).



Obr. 4. Porovnání pravého slunečního spektra (černě) se spektry přístroje Q-SUN při použití vyznačených filtrů:

- *Daylight Filter - optimální simulace exteriérových podmínek*
- *Window Glass Filter - optimální simulace interiérových podmínek*
- *Q/B Filter - simulace s mírně zvýšeným podílem nízkovlnného UV záření*
- *IR filter - filtr snižující na počátku UV složku a především pak IR složku za účelem snížení tepelného zatížení vzorků*

Tab. 1. Základní parametry strojů Q-SUN.

Model / Parametr	Zkušební plocha v mm	Teplota izolovaného černého panelu	Teplota komory za osvětlu	Intenzita záření měřená při		
				340 nm W/m ²	420 nm W/m ²	300-400nm W/m ²
Q-SUN Xe-1	250 x 460	50 - 100°C	neměří se	0,25-0,68	0,45-1,50	20-75 (20-45 pro IR filtraci)
Q-SUN Xe-1C	250 x 460	25 - 100°C	15-50°C			
Q-SUN Xe-3	450 x 720	50 - 120°C	35-65°C (až 70°C)			
Q-SUN Xe-3C	450 x 720	36 - 120°C	25-65°C			
Q-SUN Xe-2	(31x)46x122	55 - 105°C	35-65°C			

2. UV testery - přístroje QUV pro simulaci UV složky slunečního záření

Tato druhá kategorie přístrojů pod označením QUV dala světu nejrozšířenější stroj pro weathering a testy odolnosti UV záření vůbec. Dnes se běžně říká, že "testujeme na Q-panelu" a je tím myšleno testování odolnosti UV záření.



Obr. 5. Stroj QUV/Spray tester

Stroje QUV naleznou uplatnění v mnoha odvětvích průmyslu, jejich největší rozšíření je pak v průmyslu výroby barev a plastů. Základní stroj QUV byl vyvinut ve firmě Q-Panel před 45

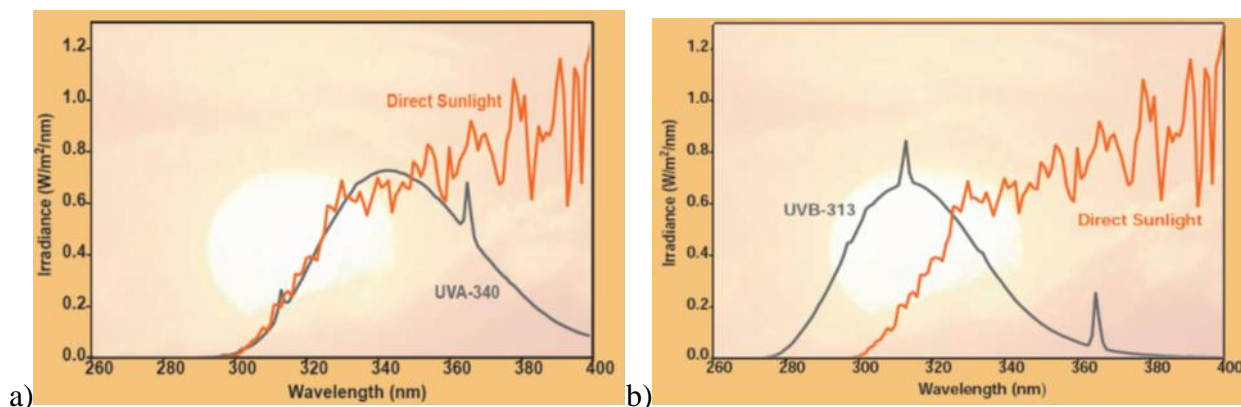
lety a po mnoha modifikacích je stále základním nástrojem pro posouzení materiálů z pohledu odolnosti vůči UV záření ve spojení s namáháním kondenzací vodou.

Výhodou je možnost používat fluorescenční trubice se speciálním luminoforem pro vytvoření záření simulujícího velmi dobře náběh intenzit skutečného slunečního záření v UV oblasti, která je pro odolnost materiálů kritická. Tento světelný zdroj vyniká extrémní stabilitou spektra, proto je možno lampy pouze výkonově regulovat a používat po dobu až 8 000 hodin svitu bez nebezpečí posunu spektra.

Za účelem optimální simulace počasí stroj kromě světla programově vytváří kondenzační prostředí jako simulaci rosy v nočních hodinách. Je známo, že doba ovlhčení povrchů bývá velmi vysoká, často významně přes 50% jednotlivých dnů a kondenzace vody má na dobu ovlhčení tedy vyšší vliv než déšť. Zvláštností strojů QUV je možnost osvětlení za současné kondenzace.

Modely QUV/Spray navíc umožňují postřik vzorků demineralizovanou vodou za účelem simulace deště. Tímto namáháním pak dochází k odplavování produktů degradace, teplotním šokům a mírnému mechanickému namáhání vzorků.

Stroje QUV používají různé druhy lamp. Jedná se o lampy UVA340 simulující nejlépe průběh UV záření slunečního záření v exteriéru, dále pak lampy UVA351 simulující průběh slunečního záření v UV oblasti filtrovaného světla přes okenní sklo - interiér.



Obr. 6. Světelné spektrum fluorescenčních lamp UVA340 (a) a UVB313 (b)

Dalším často používaným druhem lamp jsou lampy UVB313, které vykazují vysokou intenzitu osvětlení v UV oblasti nízkých vlnových délek, které se na zemském povrchu nevyskytují. Na většinu materiálů tak působí rychlejší degradaci, avšak porovnatelnost se skutečnou expozicí slunečnímu záření bývá pro některé materiály problematická.

Pro speciální použití jsou pak CW (cool white) lampy simulující osvětlení skladů, výrobních hal, supermarketů apod.

Všechny stroje QUV mají stejné rozměry a možnosti osvitu. Expoziční plocha strojů je 4x cca 300 x cca 500 mm rozdělená většinou použitím nosičů vzorků na zkušební pole 150 x 75 mm pro 48 vzorků. Je možno použít i nosiče pro vzorky rozměrů 150 x 100 mm nebo rámy pro zakrytí vždy 1/4 stroje (tedy pro vzorek cca 250 x 450 mm).

Vzorky jsou exponovány světlu ze 2/3, 1/3 zůstává kryta plechem a tedy bez osvitu. Přichycení je snadné kruhovými pružinkami. Stroj musí být vždy zcela zaplněn vzorky nebo prázdnými maskami, aby bylo možno dosahovat potřebných teplot a parametrů pro kondenzačního prostředí, protože držáky se vzorky vlastně tvoří stěny zkušební komory.

Základní technická data QUV testerů uvádí *Tab. 2*.

Tab. 2. Technická data strojů QUV

Model/Parametr	Teplota při osvitu	Teplota kondenzace	Postřik vzorků	Recirkulace a přečišťování demineralizované vody	Kontrola světelné intenzity, kalibrace ISO
QUV/Se	45-80°C	45-60°C	Ne	Ne	Ano
QUV/Spray	45-80°C	45-60°C	Ano	Ne	Ano
QUV/Spray RP	45-80°C	45-60°C	Ano	Ano	Ano
QUV/CW	35-80°C	-	Ne	Ne	Ano
QUV/basic	45-80°C	45-60°C	Ne	Ne	Ne

U všech modelů kromě modelu QUV/basic se provádí kontinuální měření a regulace intenzity osvitu pomocí 4 radiometrů zodpovědných vždy za světelný výkon 2 sousedních lamp. Lampy, u kterých nedochází k posunu spektra, tak mohou být používány tak dlouho, dokud stroj je schopen vygenerovat požadovanou světelnou intenzitu. Podle používané intenzity osvitu je životnost lamp 5000 - 8 000 hodin.

U modelu QUV/basic se lampy ve stroji postupně přemísťují a definitivně mění při nasvícení 1600 hodin.

Model QUV/spray RP je vybaven navíc nádrží na demineralizovanou vodu potřebnou pro postřik a čerpadlem s filtry pro recirkulaci této vody za účelem omezení její spotřeby.

Demineralizovaná voda je před dalším použitím kontinuálně znovu čištěna na směsném ionexu a kontrolována její vodivost. Použití modelu QUV/spray RP je tedy velice výhodné pro testy s delšími programovými kroky postřiku, kde průtok přes trysky je 7litrů/minutu.



Obr. 7. Vkládání vzorků na držácích do stroje QUV

Kalibrace světelné intenzity

Stroje Q SUN i stroje QUV mají velmi podobný systém kalibrace světelné intenzity. Tento systém umožňuje především:

- Kalibraci při běžné práci stroje, kdy stroj nadále pokračuje v testu za zadaných podmínek zkoušky a používá svá pracovní čidla k běžné regulaci.
- Stroj je ke kalibraci připraven bez jakéhokoliv změny nastavení, pouze obsluha připojí do zásuvky na řídicím čelním panelu kalibrační radiometr (viz *Obr. 8*)
- Kalibrace probíhá bez zadávání jakýchkoliv dat do přístroje a vylučuje tak lidskou chybu při manipulaci s čísly

Samotná kalibrace proběhne pomocí kalibračního radiometru (*Obr. 8*).



Obr. 8: Kalibrační radiometr UCI.

Přístroje QUV se kalibrují jedním modelem radiometru, který kalibruje jak stroje s lampami UVA 340 či 351, tak s lampami UVB313.

Přístroje Q-SUN musí být vybaveny radiometrem osazeným senzory podle druhu používaných senzorů v přístroji a odpovídající světelným filtrům a většinou i předpisům dané zkušební normy.

Správnou kalibrací strojů po 400h (QUV), resp. 500h (Q-SUN) provozu je zaručeno, že stroje namáhají světlem vzorky stále stejně a naměřených výsledků je možno kontinuálně použít k porovnání testů po mnoho let.

K přístrojům firmy Q- Lab Corporation je k dispozici záznamový software společný pro všechny modely. Připojení komor je realizováno přes síťové rozhraní na počítač uživatele.

Prezentace firmy

Firma Q-LAB Corporation se pravidelně zúčastňuje veletrhů příslušných pro jejich oblast zaměření, zásadní akcí je pak v periodě 2 roků European Coating Show konané na jaře v německém Norimberku a podzimní veletrh „K“ konaný každé 3 roky v Düsseldorfu. Je jistě potěšitelné, že v hale výrobců laboratorní techniky pro kontrolu plastů a povrchových úprav tato firma již tradičně staví stánek s největší výstavní plochou a vystavuje minimálně 5 zkušebních komor.



Obr. 9. Stánek firmy Q- LAB Corporation na Coating Show, Norimberk

ZÁVĚR

Tento příspěvek je jen stručným nahlédnutím na přístrojovou techniku firmy Q-Lab pro testy odolnosti vůči světlu a bylo v něm použito mnohých zjednodušení. Škála zkušebních možností a modifikací strojů je ve skutečnosti širší a uspokojí jistě většinu požadavků na testy v této oblasti, kdy stroje svými možnostmi nastavení, přívětivostí k obsluze, precizní funkcí a slušnou cenou jistě pomohou jak ve vývoji nových receptur, tak při kontrole kvality výroby.

Vzhledem k nízké pořizovací ceně i k nízkým provozním nákladům se tak stává xenonová simulace i UV simulace fluorescenčními lampami dostupná široké škále uživatelů.

Je optimálním strojem pro automobilový průmysl, plastikářský, textilní průmysl, výrobu nátěrových hmot a pigmentů, stavební chemii a mnohá další odvětví průmyslu.

REOLOGICKÉ CHOVANIE PLA A PP KONCENTRÁTOV

Anna Ujhelyiová^{1*}, Leona Omaníková¹, Štefan Krivoš², Zita Tomčíková²

¹Ústav prírodných a syntetických polymérov, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovensko

²Výskumný ústav chemických vlákien, a.s., Štúrova 2, 059 21 Svit, Slovensko

* Korešpondenčný e-mail: anna.ujhelyiova@stuba.sk

ABSTRAKT

Úlohou modifikácie tradičných i novopoužívaných polymérov je pripraviť materiály so zlepšenými resp. novými vlastnosťami pre potenciálne špeciálne aplikácie. K takýmto modifikáciám patrí aj modifikácia polypropylénu (PP) resp. kyseliny polymliečnej (PLA) pre prípravu vlákien s multifunkčnými vlastnosťami. Cieľom práce bolo štúdium reologického chovania sa PP resp. PLA koncentrátov aditívovaných pigmentami, halloyzitom, modifikovaným halloyzitom s rôznymi typmi i obsahom dispergátorov. Pri vyhodnotení reologického chovania sa pripravených PP i PLA koncentrátov bol použitý Ostwald de Waelov zákon i Rabinowitschova korekcia. Zároveň bola u koncentrátov hodnotená filtrovateľnosť charakterizujúca schopnosť zvlákniteľnosti pripravených PP i PLA koncentrátov. Akceptovateľné reologické chovanie sa koncentrátov závisí od typu a obsahu aditív a od typu a obsahu dispergátorov.

ÚVOD

Materiály z obnoviteľných zdrojov a navyše ešte aj biodegradovateľné sú v poslednom období veľmi atraktívne a zaujímavé vo vedeckej praxi, pretože sú environmentálne prijateľné a potenciálne znižujú riziko tvorby neodbúrateľných odpadov [1]. K týmto materiálom patria najmä kyselina polymliečna (PLA), polykaprolakton (PCL), polyhydroxybutyrát (PHB) a pod. Najzaujímavejším materiálom z nich je PLA, ktorá má excelentné mechanické vlastnosti a je ľahko tvarovateľná [2]. Má tiež potenciálne široké uplatnenie v medicínskej oblasti pre jej dobrú biokompatibilitu, v obaloch i textilných vláknach [3, 4]. Na druhej strane jej využitie komplikujú jej negatívne vlastnosti, ako napr. vysoká krehkosť, ktorá súvisí s nízkou deformáciou a ťažnosťou, slabá schopnosť kryštalizácie a nízke bariérové vlastnosti voči plynom. Modifikácia PLA inými polymérmí, plastifikátormi alebo anorganickými

nanoaditívami by mohla zlepšiť jej niektoré negatívne vlastnosti [5, 6] prípadne zabezpečiť nové, napr. koloristické, s potenciálnym využitím v ochrane výrobkov [7]. Plastifikátory sú aditíva, ktoré sa často používajú na zvýšenie pohyblivosti polymérnych reťazcov, spracovateľnosti a redukciu viskozity. Na druhej strane sú aditíva, ktoré po pridaní do PLA zlepšujú jej kryštalizačnú schopnosť s vyššou možnosťou tvorby orientovaných produktov, napr. vlákien [8] alebo zlepšujú dispergáciu častíc aditíva v hmote polyméru.

Proces prípravy PLA vlákien modifikovaných rôznymi aditívami s cieľom zlepšenia vlastností je možné rozdeliť do dvoch stupňov. Prvým je príprava koncentrátov PLA modifikovaných aditívami a následne príprava vlákien [9, 10]. Vlastnosti pripravených koncentrátov, ktoré obsahujú okrem polymérneho nosiča aj funkčné aditíva a dispergátory, ovplyvňujú následne spracovateľnosť PLA pri príprave vlákien. Plastifikátory, napr. polyetylén glykol, polypryplén glykol, glycerol, triacetín, tributylcitrát a pod., ktoré sa používajú pre zlepšenie flexibility reťazcov PLA a redukciu viskozity [6], ovplyvňujú reologické chovanie sa PLA koncentrátov.

Cieľom tejto práce je štúdium vplyvu použitých dispergátorov a funkčných aditív na zmenu reologického chovania sa PLA a PP koncentrátov. Boli stanovené závislosti šmykového napätia od šmykovej rýchlosti, z ktorých boli vyhodnotené koeficienty z Ostwald de Waelovho zákona a viskozita pri viacerých šmykových rýchlostiach s použitím Rabinowitschovej korekcie.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Materiály

V práci na prípravu koncentrátov boli použité polypropylén Tatren HT2511 (PP) od firmy Sloznaft, a.s., kyselina polymliečna PLA Ingeo 6202D (I6202D) od firmy NatureWorks LLC a PLA Luminy L105, Luminy L130 a Luminy L175 (L105, L130 a L175) od firmy Total Corbion PLA B.V. ako základné polymérne matrice pri príprave koncentrátov. Ako aditíva boli použité Halloysite nanoclay 685445 - $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (HNT) od firmy Applied Minerals Inc., ktorý bol modifikovaný 20% fluorescenčného pigmentu E (E) a 20 % repelentu D (D) vo vnútri nanorúrok v spolupráci s firmou A1SYNTH, s.r.o., luminiscenčné pigmenty B (B) a A (A) a fluorescenčný pigment C (C). Zároveň pre lepšiu dispergáciu pigmentov a modifikovaného HNT boli použité dispergátory polyamid/polyeterový blokový amid A22 (A22), silikónový olej B350 (B350), polyoxyetylén-polyoxypropylénový kopolymér G10 (G10), polypropylénový vosk E230 (E230), polyetylénový vosk D520 (D520). Koncentráty s rôznym obsahom základných polymérov, aditív a dispergátorov boli pripravené na

laboratórnym dvojzávitkovom extrúderi Werner-Pfleiderer ZDSK D=28 s priemerom závitoviek D=28 mm (Tab. 1).

Tab. 1. Charakteristika PP a PLA koncentrátov a PP a PLA polymérov

Koncentrát	Polymér, hm. %	Dispregátor 1, hm. %	Dispergátor 2, hm. %	Aditívum, hm. %
PP1	97	1 – D520	-	2 – B
PP2	88	2 – G10	-	10 - C
PP3	84	4 - A22	2 – D520	10 - E
PP4	88	2 – D520	-	10 – D
PP5	98	1 – E230	-	1 - A
PP6	100	-	-	-
PLA1	88 – I6202D	2 – A22	-	10 – C
PLA2	97,5 – I6202D	0,5 – B350	-	2 – B
PLA3	100 – L175	-	-	-
PLA4	100 – L130	-	-	-
PLA5	100 – L105	-	-	-
PLA6	100 – I6202D	-	-	-

Metódy hodnotenia

Reologické vlastnosti

Reologické vlastnosti boli merané pomocou kapilárneho viskozimetra Göttfert RG20 pri 220°C pre PP a 210°C pre PLA koncentráty. Pri meraní bola použitá kapilára s kruhovým priemerom s L/D = 30/1 v oblasti šmykových rýchlostí od 360 do 9000 s⁻¹ s predohrevom koncentrátov počas 5 min. Princíp merania spočíva v meraní prietokovej, resp. výtokovej objemovej rýchlosti a v snímaní tlakového spádu pozdĺž kapiláry definovanej dĺžky a prierezu [11]. Na základe geometrických parametrov kapiláry (priemer a dĺžka kapiláry) a snímaných veličín boli vypočítané šmykové napätia a šmykové rýchlosti a zostrojené zdanlivé tokové krivky, z ktorých boli vyhodnotené indexy K a n, ktorý charakterizuje odklon od Newtonského toku z Ostwald de Waelovho zákona:

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (1)$$

kde τ je šmykové napätie a $\dot{\gamma}$ je šmyková rýchlosť.

Všetky koncentráty sú polymérne systémy s Nenevtonským chovaním, preto pre určenie reologických parametrov bola použitá Rabinowitschova korekcia zohľadňujúca nenevtonský charakter toku pri stene kapiláry.

Filtrovateľnosť

Filtrovateľnosť taveniny (F) je vyjadrená ako pomer zmeny tlaku pred filtrom (Δp) a hmotnosti filtrátu (m) stanoveného pomocou klasického zariadenia na filtrovanie:

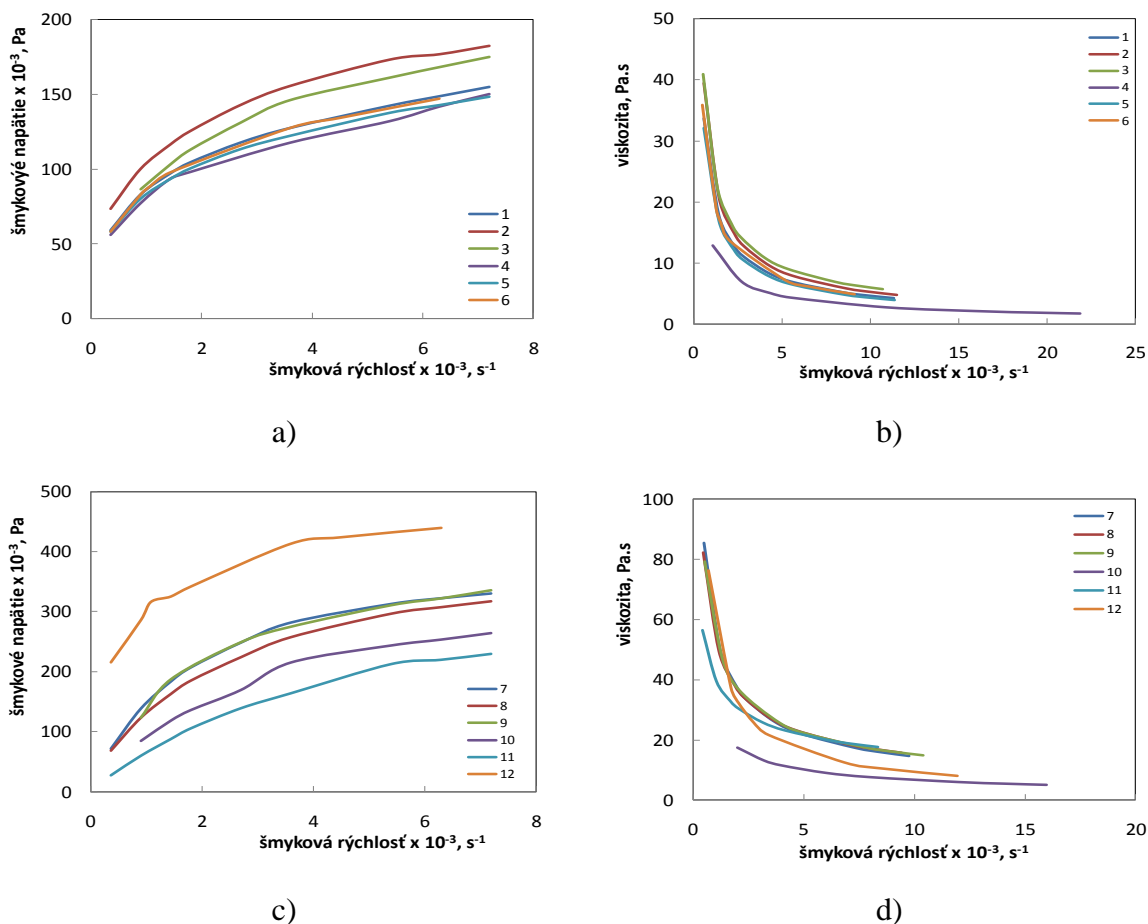
$$F = \Delta p/m \quad (2)$$

VÝSLEDKY A DISKUSIA

V práci boli študované reologické vlastnosti PP a PLA koncentrátov s rôznym obsahom a typom dispergátorov a rôznym obsahom a typom aditíva. Zloženie sledovaných koncentrátov je uvedené v *Tab. 1*. Namerané výsledky boli spracované do závislosti šmykového napätia a viskozity od šmykovej rýchlosti (*Obr. 1*) PP a PLA koncentrátov.

Závislosti šmykového napätia od šmykovej rýchlosti PP koncentráta s dispergátorom G10 (2 %) a 10% C pigmentu a koncentráta so zmesou dispergátora zloženou zo 4 % A22 a 2 % D520 a 10% E pigmentu sú v porovnaní so závislosťami ostatných PP koncentrátov posunuté k vyšším šmykovým napätiam (*Obr. 1a*). Zavedením Rabinowitschovej korekcie pri spracovaní reologického sa chovania sledovaných PP koncentrátov je možné konštatovať, že závislosti viskozity od šmykovej rýchlosti sú porovnateľné so závislosťou pre čistý PP okrem koncentráta s dispergátorom D520 (2 %) a pigmentom D (10%) (*Obr. 1b*).

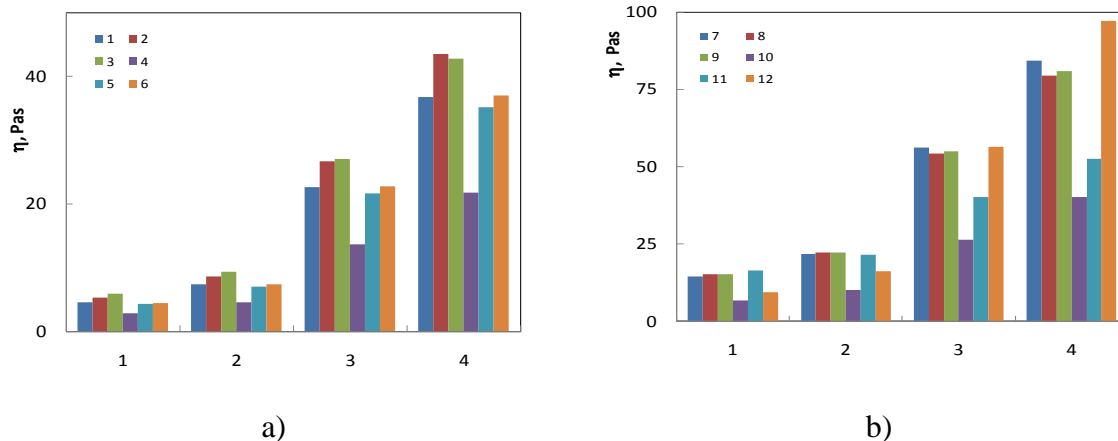
Na *Obr. 1c a 1d* sú prezentované závislosti šmykového napätia od šmykovej rýchlosti pre dva koncentráty PLA a rôzne typy PLA. Reologické chovanie sa rôznych typov PLA je rozdielne. Na tok PLA taveniny pri rovnakých šmykových rýchlostiach je potrebné rozdielne napätie pre rôzne typy PLA. Šmykové napätie pri rovnakej šmykovej rýchlosti sa zvyšuje v rade L105, L130, L175 a I6202. Závislosti šmykového napätia od šmykovej rýchlosti PLA koncentráta s dispergátorom A22 (2 %) a 10% pigmentu C a PLA koncentráta s dispergátorom B350 (0,5) a pigmentom B (2 %) sú porovnateľné so závislosťou pre PLA L175. Závislosti viskozity od šmykovej rýchlosti sú porovnateľné okrem závislosti odpovedajúcej PLA I6202 a L130 (*Obr. 1d*), pričom rozdiely sú najmä pri vyšších šmykových rýchlostiach.



Obr. 1 Závislosť šmykového napätia od šmykovej rýchlosti (a, c) a viskozity od šmykovej rýchlosti (b, d) PLA (c, d) a PP (a, b) PP a PLA koncentrátov a polymérov
 1 – 97% PP/1% D520/2%B; 2 – 88%PP/2%G10/10%C;
 3 – 84%PP/4%A22+2%D520/10%E; 4 – 88%PP/2%D520/10%D;
 5 – 98%PP/1%E230/1%A; 6 – PP;
 7 – 88%I6202D/2%A22/10%C; 8 – 97,5%I6202D/0,5%B350/2%B;
 9 – L175; 10 – L130; 11 – L105; 12 – I6202D

Stanovené viskozity pri rôznych šmykových rýchlostiach pre PP i PLA koncentráty a PP a rôzne typy PLA potvrdili predchádzajúce závery (Obr. 2).

Zo závislosti šmykového napätia od šmykovej rýchlosti boli stanovená koeficienty Ostwald de Waelovho zákona (n a K) a u všetkých koncentrátov bol hodnotený aj parameter filtrovateľnosti – F (Tab. 2). Odchýlka od Newtonskeho toku n u všetkých PP koncentrátov ako i PP je porovnateľná. Odklon od Newtonskeho toku je porovnateľný pre oba PLA koncentráty a L175 a L130. Nenevtonské chovanie je najvýraznejšie u I6202D a najmenší odklon od Newtonskeho chovania má PLA L105. Trend v nenevtonskom chovaní je zachovaný aj pre parameter K pre všetky sledované PP a PLA koncentráty a PP a PLA polyméry.



Obr. 2 Viskozita PP (a) a PLA (b) koncentrátov a PP (a) a PLA (b) polymérov pri rôznych šmykových rýchlostiach (1 – 10000 s^{-1} , 2 – 5000 s^{-1} , 3 – 1000 s^{-1} , 4 – 500 s^{-1})
 1 – 97% PP/1% D520/2%B; 2 – 88%PP/2%G10/10%C;
 3 – 84%PP/4%A22+2%D520/10%E; 4 – 88%PP/2%D520/10%D;
 5 – 98%PP/1%E230/1%A; 6 – PP;
 7 – 88%I6202D/2%A22/10%C; 8 – 97,5%I6202D/0,5%B350/2%B;
 9 – L175; 10 – L130; 11 – L105; 12 – I6202D

Parameter filtrovateľnosti hovorí o spracovateľnosti koncentrátov počas zvlákňovania. Čím je parameter filtrovateľnosti nižší, tým je lepšia spracovateľnosť koncentrátov a tým aj lepšia dispergácia častíc použitých aditív v hmote vlákna. Zo získaných výsledkov je možné konštatovať, že spracovateľnosť PP i PLA koncentrátov je na dostatočnej úrovni a mierne problémy by mohli nastať pri spracovaní PP koncentráту 3 (so zložením 84% PP, zmesou dispergátorov 4% A22 a 2 % D 520 a 10 % pigmentu E) a koncentráту s 88 % PP, 2 % dispergátora D520 a 10 % pigmentu D.

Tab. 2. Reologické parametre (n , K) a filtrovateľnosť (F) PP a PLA koncentrátov a PP a PLA

Vzorka	n	K	F , MPa/kg	Vzorka	n	K	F , MPa/kg
1	0,30	9213	217	7	0,41	7791	249
2	0,29	11901	227	8	0,45	5518	< 50
3	0,34	7580	778	9	0,44	5936	-
4	0,32	4641	1667	10	0,40	4203	-
5	0,30	9078	< 50	11	0,61	955	-
6	0,30	9831	-	12	0,22	57160	-

ZÁVER

Práca prezentuje výsledky štúdia reologického chovania sa sledovaných PP a PLA koncentrátov ako aj PP a PLA polymérov. Zo získaných výsledkov je možné konštatovať, že pripravené koncentráty sú vhodné na prípravu PP i PLA vlákien modifikovaných špeciálnymi aditívami.

POĎAKOVANIE

Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-14-0175.

REFERENCE

- [1] Yue Dinga, Y.; Lua, B.; Wanga, P.; Wanga, G.; Junhui Jia, J.; PLA-PBAT-PLA tri-block copolymers: Effective compatibilizers for promotion of the mechanical and rheological properties of PLA/PBAT blend. *Polymer Degradation and Stability*, 2018, 147, str. 41–48.
- [2] Sombatdee, S.; Amornsakchai, T.; Saikrasun, S., Effects of polylactic acid and PET minor components on phase evolution, tensile and thermal properties of polyethylene-based composite fibers. *Polym Adv Technol.*, 2018, 29, str. 1123–1137.
- [3] Bočkaj, J.; Plavec, R.; Kaliňáková, L.; Vanovčanová, Z.; Feranc, J.; Perďochová, D., Biopolymer blends with improved mechanical properties and thermal properties. In *Zborník IX. Slovensko-Česká konferencia POLYMÉRY 2016*, Stará Lesná, ÚP SAV Bratislava, 2016, str. 59-61.
- [4] Alexy, P.; Plavec, R.; Kaliňáková, L.; Vanovčanová, Z.; Feranc, J.; Bočkaj, J.; Tomanová, K.; Šariský, D., Biopolymer blends with improved mechanical and thermal properties. In *Book of Proceedings, 6th Conference of PMA and SRC 2015*, Bratislava, Slovensko, 26.-28. 5. 2015, STU v Bratislave, ÚP SAV, 2015, s. 16-21.
- [5] Eling, B.; Gogolewski, S.; Pennings, A. *J. Polymer*, 1982, 23, str. 1587.
- [6] Hasney, S. M.; Patwa, R.; Kumar, A.; Katiyar, V., Plasticizing effect of coconut oil on morphological, mechanical, thermal, rheological, barrier, and optical properties of poly(lactic acid): A promising candidate for food packaging. *J. Appl. Polym. Sci*, 2017.
- [7] Bala, R.; Eschbach, R.; Zang, Y., Substrate Fluorescence: Bane or Boon, In *Proch 15th IS&T/SID Color Imaging Conference*, Albuquerque, NM, Nov. 2007, p. 12-17.
- [8] Plavec, R.; Tomanová, K.; Kaliňáková, L.; Feranc, J.; Vanovčanová, Z.; Bočkaj, J.; Gočalová, I.; Šariský, D., Alexy P., Rheological and mechanical properties of biodegradable

polymer blends based on polylactic acid and polyhydroxybutyrate. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 2015, 65, 5, str. 29-37.

[9] Ujhelyiová, A.; Dulíková, M.; Borsig, E.; Alexy, P.; Brejka, O.; Marcinčin, A., Measurement Modification of Barrier Properties against UV Irradiation of PP Composite Fibres. *International Polymer Processing*, 2012, 27, str. 98-104.

[10] Ujhelyiová, A.; Vencelová, P.; Halenárová, Z.; Ryba, J.; Podobeková, S., Properties and Exhaustion Dyeability of Nanocomposite Polypropylene/Polyvinyl Alcohol/Nanoadditive Fibres (Svojstva I mogućnosti bojadisanja nanokompozitnih polipropilenskih/polivinil-alkohonih/nanoaktivnih vlakana). *Tekstil*, 2011, vol 60, 10, str. 512-517.

[11] Alexy, P.; *Procesy spracovania polymérov*, Bratislava, STU v Bratislave, 2011, str. 28-29.

ÚVOD DOPROBLEMATIKY ANTI BIOFOULINGOVÝCH ÚPRAV NANOVLÁKNITÝCH FILTRAČNÍCH MATERIÁLŮ

Eva Domincová Bergerová^{1*}, Dušan Kimmer^{1,2}, Miroslava Kovářová^{1,2}

¹Centrum polymerních systémů, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, třída Tomáše Bati 5678,
760 01 Zlín, Česká republika

²SPUR a.s., třída Tomáše Bati 299, Louky, 763 02 Zlín, Česká republika

* Korespondenční e-mail: domincova_bergerova@utb.cz

ABSTRAKT

Textilní materiály obsahující vrstvu polymerních nanovláken se čím dál tím více stávají žádanými materiály v různých průmyslových odvětvích spojených s katalýzou, bioinženýrstvím, elektronikou (separátory článků, elektrodové materiály) a ekologickými aplikacemi (čištění vzduchu, zpracování odpadních vod, absorpce zvuku), tedy oblastmi, kde zvýšení užitných vlastností je docíleno zvětšením aktivního povrchu materiálu. V našem příspěvku jsme se zaměřili na filtrace vzduchu a kapalin využívající textilní materiály s nanovláknitými strukturami upravenými organickými aditivami, s cílem omezit tvorbu biofilmu a tím dále zlepšit filtrační vlastnosti nanostruktur.

Pro charakterizaci vlastností filtračních materiálů byla sestavena speciální zařízení jak pro filtrace vzduchu, tak i vody. Nanovláknina byla připravována z polyurethanů a polyvinylidenfluoridu vláknotvorným procesem v elektrostatickém poli na kordových i tryskových elektrodách.

Aplikací nanovláken do filtračních materiálů pro filtrace vzduchu dochází ve srovnání s mikrovláknovými filtry ke zvýšení filtrační účinnosti při stejné tlakové ztrátě porovnávaných materiálů. Při filtrace kapalin nanostruktury zvyšují průtok filtrem, především na začátku filtračního procesu.

Retardace tvorby biofilmu byla vyhodnocována s využitím elektronové rastrovací mikroskopie, fluorescenční mikroskopie, průtokové cytometrie, také pomocí normovaných standardních postupů pro kultivace bakterií a analýzou Real-time PCR. Antibakteriální účinky byly stanovovány na gramnegativních (*Escherichia coli*) a grampozitivních (*Staphylococcus aureus*) modelových organismech.

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce byla finančně podpořena Ministerstvem školství a tělovýchovy České Republiky v rámci programu NPU I (projekt LO1504) a Technologickou agenturou České republiky v rámci programu Centra kompetence (projekt TE01020216).

VLIV GAMA ZÁŘENÍ NA STRUKTURNÍ ZMĚNY SEMIKRYSTALICKÉHO A AMORFNÍHO POLYLAKTIDU

Jaroslav Císař^{*1}, Petr Stloukal¹, Ahmed E. Swilem², Vladimír Sedlařík¹

¹Centrum polymerních systémů, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, třída Tomáše Bati 5678,
760 01 Zlín, Česká republika

²Department of Chemistry, Faculty of Science, Ain Shams University, Abbassia, Cairo 11566,
Egypt

* Korespondenční e-mail: jcisar@utb.cz

ABSTRAKT

Práce se zabývá studiem vlivu účinků gama záření na tepelné a reologické vlastnosti polylaktidů (PLA) s amorfni a semikrystalickou strukturou s inkorporovanou modelovou bioaktivní látkou s cílem modifikovat kinetiku jejího uvolňování z PLA matrice. Vzorky byly připraveny metodou roztokového odlévání s následným odpařením rozpouštědla. Termická analýza byla provedena na zařízení DSC v teplotním rozsahu od 25 °C do 180 °C v inertní atmosféře N₂ (50 ml/min). Reologická analýza byla provedena na rotačním reometru s geometrií uspořádání deska – deska při teplotě 170°C. Výsledky ukázaly významné změny sledovaných parametrů testovaných vzorků po vystavení gama záření, což významně ovlivní transportní procesy bioaktivní látky skrze PLA matrice. To je důležité z hlediska přípravy a kontroly kvality zdravotnických prostředků na bázi PLA s ohledem na jejich funkčnost a bezpečnost.

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce byla spolufinancována Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky (projekt č. LO1504) a Interní grantovou agenturou UTB ve Zlíně (projekt č. IGA/CPS/2018/003).

VPLYV DISPERGAČNÉHO ČINIDLA NA VLASTNOSTI KOMPOZITNÝCH VLÁKIEN POLYPROPYLÉN/HALLOYZIT

Jozef Ryba¹, Šimon Polák², Veronika Hrabovská², Anna Ujhelyiová², Marcela Hricová²

¹Oddelenie spracovania polymérov, Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, Fakulta Chemickej a Potravinárskej Technológie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská Republika

²Oddelenie plastov, kaučuku a vlákien, Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, Fakulta Chemickej a Potravinárskej Technológie Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská Republika

* Korešpondenčný e-mail: jozef.ryba@stuba.sk

ABSTRAKT

Polypropylén (PP) je vďaka svojim dobre vyváženým fyzikálno-mechanickým vlastnostiam, dobrej spracovateľnosti a nízkej cene, jedným z komerčne najpoužívanejších polymérov pri výrobe technických a textilných kompozitných vlákien. Aplikácie PP v rôznych priemyselných oblastiach sa odvíjajú od jeho zlepšujúcich sa vlastností práve vďaka modifikáciám. PP je preto veľmi často používanou maticou v spojení s rôznymi druhmi mikro a nanoplňiv, akými sú uhlíkové nanorúrky (CNTs), vrstevnaté silikáty (skupina hlinito-kremičitanov: montmorilonity, hallozyty atď.), silika, grafit a uhličitan vápenatý. Veľkou výzvou v prípade použitia nanoplňiv je dobrá dispergácia takýchto častíc v matici PP. Hallozytové nanorúrky (HNTs) sa stali z výskumného hľadiska veľmi zaujímavým aditívom na zlepšenie mechanických a termických vlastností polymérov. Patria do skupiny hlinito-kremičitanov (s chemickým zložením $Al_2(OH)_4Si_2O_5(2H_2O)$) s prevažne dutou tubulárnou štruktúrou. Tieto minerálne častice majú dĺžku od 300-1500nm a ich vnútorný resp. vonkajší priemer sa pohybuje v intervale od 15-100nm resp. 40-120 nm.

ÚVOD

Polymérne kompozitné materiály sú novou triedou materiálov. Sú plnené nanoplňivami a zvyčajne majú niektoré vlastnosti (napr. termické a mechanické) výrazne lepšie v porovnaní s konvenčnými kompozitnými materiálmi a to pri výrazne menšom obsahu plniva v matici [1-4]. Zvyčajne dochádza k zlepšeniu mechanických vlastností akými sú tvrdosť,

húževnatosť, rozmerová stabilita, bariérové a termické vlastnosti, či odolnosť voči horeniu [1-4]. Kľúčovými problémami pri príprave pokročilých nanokompozitov sú: stupeň dispergácie aditív v polymérnej matici a medzifázové interakcie medzi nanoplňivom a polymérnou maticou [5-8]. Polypropylén (PP) je dôležitý komerčný polymér, ktorý sa používa na výrobu produktov pre domácnosti, súčasti automobilov, elektroniku, obaly, atď. Je ľahko spracovateľný, recyklovateľný a má vyvážené fyzikálno mechanické vlastnosti a nízku obstarávaciu cenu. PP je veľmi populárnou maticou pre použitie v kombinácii s mnohými nanoaditívami, akými sú napr. uhlíkové nanorúrky (CNTs) [9], vrstevnaté silikáty (skupina hlinito-kremičitanov: montmorilonity, hallozyty atď.)[10], silika, grafit a uhličitan vápenatý[11].

Hallozytové nanorúrky (HNTs) sa stali z výskumného hľadiska veľmi zaujímavým aditívom na zlepšenie mechanických a termických vlastností polymérov [12-13]. Sú to častice hlinito-kremičitanov tubulárneho charakteru a zložením $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5(2\text{H}_2\text{O})$. Z chemického hľadiska je hallozyt podobný dobre známym a bežne používaným kaolínom vrstevnatého typu, avšak jeho vrstvy sú zrolované do tvaru rúrok[14]. Vďaka tomuto rúrkovitému tvaru a menšiemu výskytu povrchových hydroxylových skupín je hallozyt dobre dispergovateľným plnivom v polyméroch, bez potreby exfoliácie, na rozdiel od vrstevnatých ílov - kaolínu a montmorilonitu. HNTs sú oveľa lacnejšie ako iné nanoplňivá a sú biokompatibilné. [15] Tubulárny hallozyt je "zelený" materiál, ktorý nie je nebezpečný pre životné prostredie a je dostupný v tisícoch ton z prírodných ložísk [16].

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Materiály

Izotaktický Ziegler-Natta polypropylén TATREN HT 2511 (PP), Slovnaft Petrochemicals a.s. SR, MFI=25 g/10min; Hallozytové nanorúrky (HNTs) $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, veľkosť pórov 1,26-1,34 ml/g, veľkosť povrchu častíc $64\text{m}^2/\text{g}$, Applied Minerals, Inc., USA – dodané spoločnosťou Aldrich Chemistry; Tegopren 5885 (TEG) – nereaktívny neiónový hydrofóbny dispergátor na báze polyétersiloxanu, EVONIK Industries AG., SRN.

Príprava zmesi

Zmesi PP s HNTs a PP s HNTs a TEG boli pripravené na dvojzávitovkovom vytlačovacom zariadení so súhlasnou rotáciou závitoviek od firmy Labtech Scientific (Thajsko) s parametrami $L/D=40$ a $D=16\text{mm}$. Teplotný profil od násypky po hlavu extrúdera bol 190°C do 220°C a rýchlosť otáčania závitoviek bola 120 ot/min. Pre porovnanie vplyvu HNTs

a HNTs + TEG na zmenu vlastností bol čistý PP pretavený za rovnakých podmienok ako referenčná vzorka.

Príprava vlákien

Nedĺžené kompozitné vlákna boli pripravené obvyklou metódou zvlákňovania z taveniny za použitia laboratórnej zvlákňovacej linky s priemerom závitovky $\phi = 16$ mm pri teplote 240°C . Zvlákňovacia hubica mala 13 otvorov ($\phi = 0.5$ mm), dávkovanie taveniny bolo 13g/min a rýchlosť odťahu multifilamentu bola 2/5 m/s. Pripravené nedĺžené vlákna boli v ďalšom kroku dĺžené na vertikálnom dĺžiacom laboratórnom zariadení na štyri rôzne dĺžiace pomery pri teplote 120°C s cieľom sledovať zmeny mechanických vlastností počas dĺženia. Maximálny dĺžiaci bol pre každú vzorku iný.

Použité metódy

Stanovenie mechanických vlastností

Na hodnotenie mechanických vlastností bolo použité trhacie zariadenie Instron 3343. Celé meranie bolo založené na zaťažení vlákna, uchyteného medzi dvomi vertikálnymi čeľuťami s upínacou dĺžkou 125 mm, pričom rýchlosť deformácie bola 200 mm/min, až do pretrhnutia vlákna. Týmto spôsobom bola stanovená pevnosť vlákna pri pretrhnutí σ , predĺženie vlákna pri pretrhnutí a Youngov modul v súlade s normami STN EN ISO 139, STN EN ISO 2060 a STN EN ISO 2062. Každý typ vlákna bol hodnotený 10-krát, všetky veličiny boli vyhodnocované spolu s ich variačnými koeficientmi.

Stanovenie faktoru priemernej orientácie f

Faktor priemernej orientácie f vo všeobecnosti udáva mieru pravidelného usporiadania makromolekúl vo vlákne. Táto veličina bola meraná pomocou prístroja Dynamic Modulus Tester PPM – 5R, ktorý snímá rýchlosť zvuku C , šíriaceho sa v smere osi vlákna.

Každý typ vlákna bol hodnotený 10-krát a priemerná hodnota nameranej veličiny bola dosadená do vzorca na výpočet faktora priemernej orientácie f :

$$f = 1 - \frac{C_n^2}{C^2} \quad (1)$$

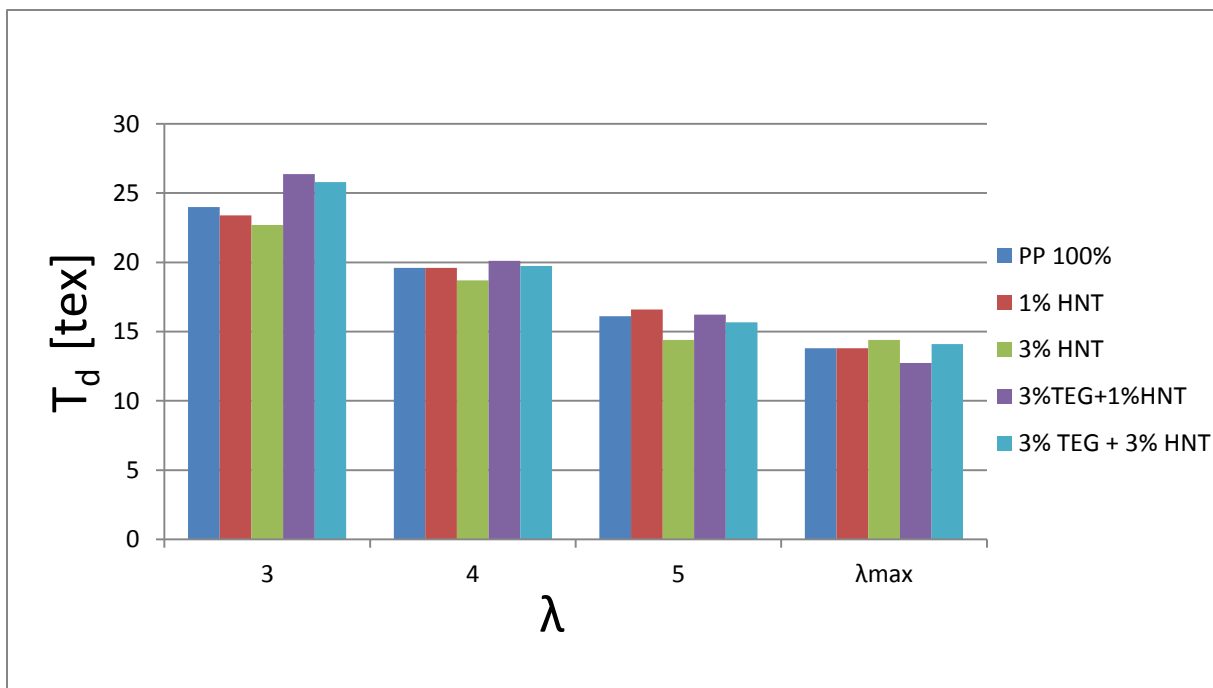
kde: C_n - rýchlosť zvuku v absolútne neorientovanom (PP) vlákne [m/s] ; ($C_{PP} = 1600$ m/s)
 C – nameraná rýchlosť šírenia zvuku vo vlákne [m/s]

VÝSLEDKY A DISKUSIA

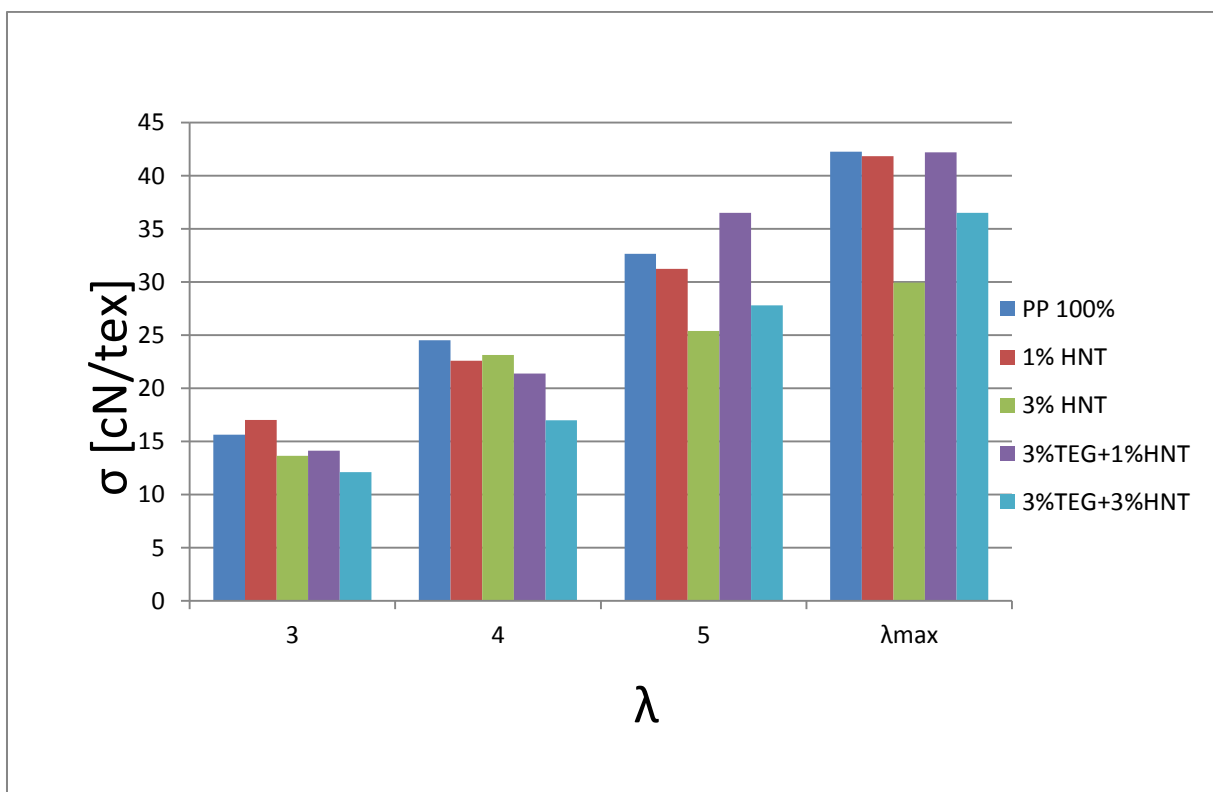
Bola vyhodnotená jemnosť, mechanické vlastnosti a faktor priemernej orientácie kompozitných vlákien PP/HNTS bez/s obsahom nereaktívneho neiónového dispergátora TEG. Pripravené vlákna boli vydĺžené na štyri dĺžiacie pomery. Jemnosť kompozitných vlákien je ovplyvnená predovšetkým rastúcim dĺžiacim pomerom. Obsah HNT a dispergačného činidla bol na nízkej úrovni a nebol pozorovaný výrazný nárast tohto parametra. Jemnosť je tiež ovplyvnená privádzaním granulátu do zvlákňovacieho extrúdera, ktorý je automaticky regulovaný snímačom tlaku v dávkovacom čerpadle a zvlákňovacej hubici. Podľa výsledkov (*Obr. 1.*) sa jemnosť kompozitných vlákien znižuje s rastúcim dĺžiacim pomerom pre všetky vzorky.

Pevnosť pri pretrhnutí kompozitných vlákien PP/HNTs je ovplyvnená najmä morfológickou štruktúrou prvkov tvorených nanoaditívami a zmenami, ku ktorým dochádza počas procesu dĺženia [17]. Obsah tuhých častíc v mikro alebo nano rozmeroch dispergovaných do polymérnej matrice vedie k znižovaniu orientácie anizotropného systému vlákien [18]. Z hľadiska pevnosti pri pretrhnutí je zrejmé, že optimálne množstvo HNTs v kompozitnom vlákne je 1 hmotn. % pri maximálnom dĺžiacom pomere, pretože pri tejto hodnote dosahuje pevnosť pri pretrhnutí maximum na úrovni nemodifikovaných PP vlákien a ďalšie prídanie nanoadditíva do orientovaného systému vlákna vedie k znižovaniu jeho pevnosti pri pretrhnutí húževnatosti (*Obr.2*). Prídanie nereaktívneho neiónového dispergačného činidla TEG spôsobuje zvýšenie pevnosti pri pretrhnutí pre vlákna s obsahom 3 hmotn. % HNTs v porovnaní s modifikovanými vláknami s rovnakým obsahom HNTs bez prídania dispergačného činidla TEG. Zjavne prítomnosť dispergačného činidla TEG vedie k lepšej dispergácii častíc HNTs v matrici PP a nižšej nepravidelnosti v morfológickej štruktúre modifikovaných vlákien PP/HNTs počas dĺžiaceho procesu.

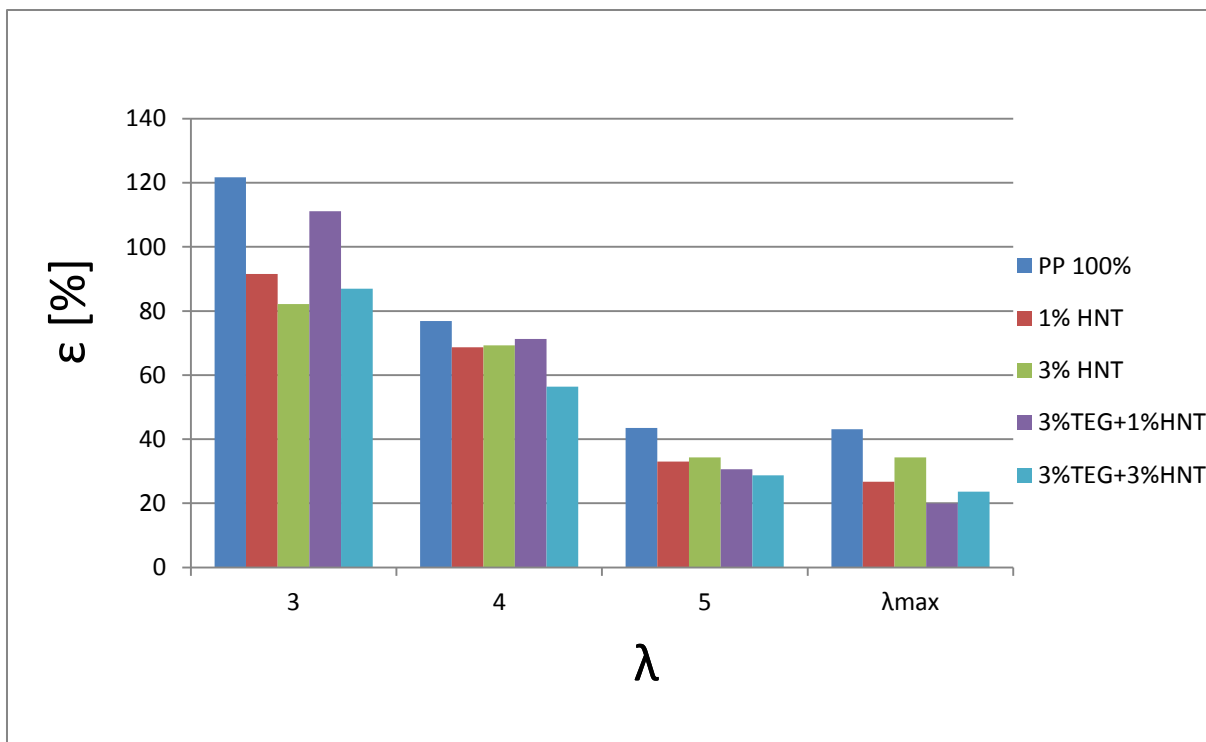
Predĺženie pri pretrhnutí nedĺžených kompozitných vlákien PP/HNTs je ovplyvnené prídanim nanoaditíva a nereaktívneho neiónového dispergačného činidla TEG do jednotlivých zmesí. S rastúcim dĺžiacim pomerom klesá predĺženie pri pretrhnutí z dôvodu rastúcej orientácie kompozitných vlákien (*Obr. 3*).



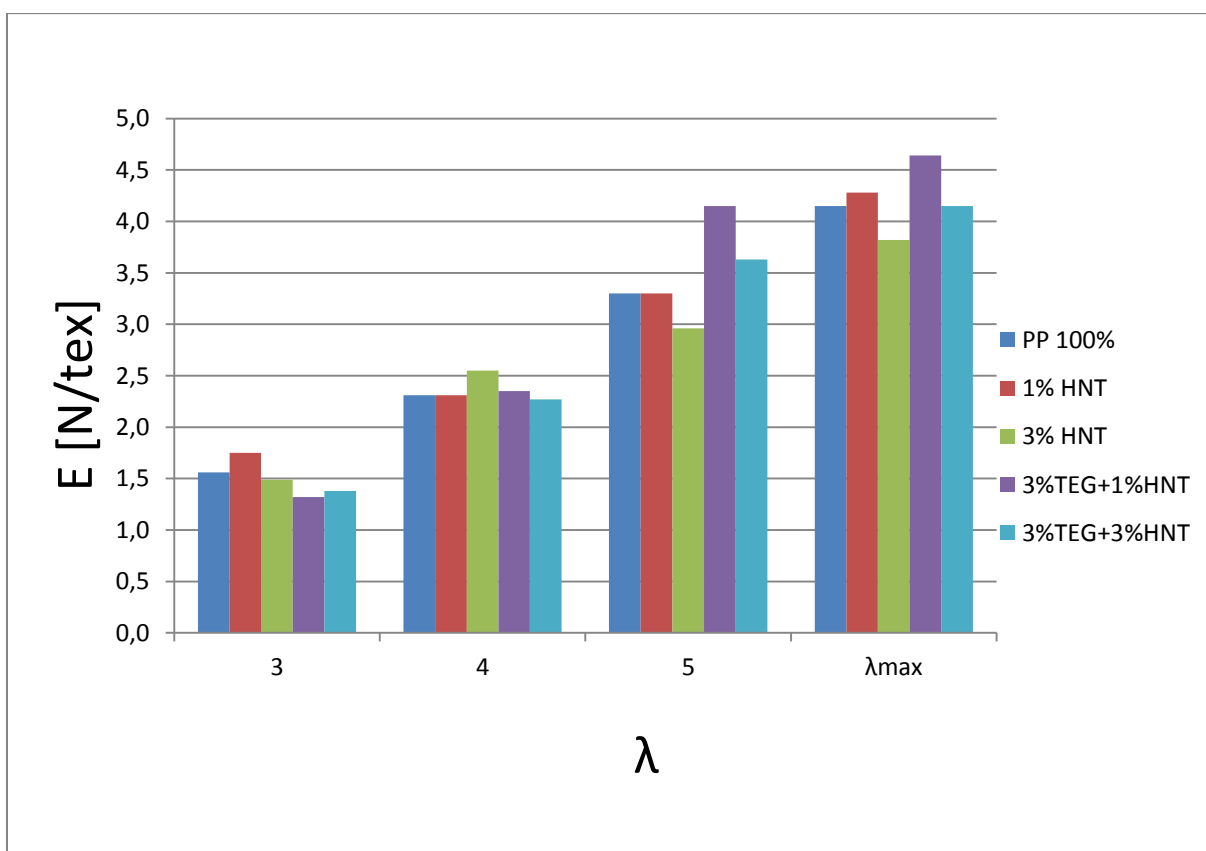
Obr. 1. Jemnosť kompozitných PP/HNTs vlákien s/bez obsahu dispergačného činidla TEG



Obr. 2. Pevnosť kompozitných PP/HNTs vlákien s/bez obsahu dispergačného činidla TEG



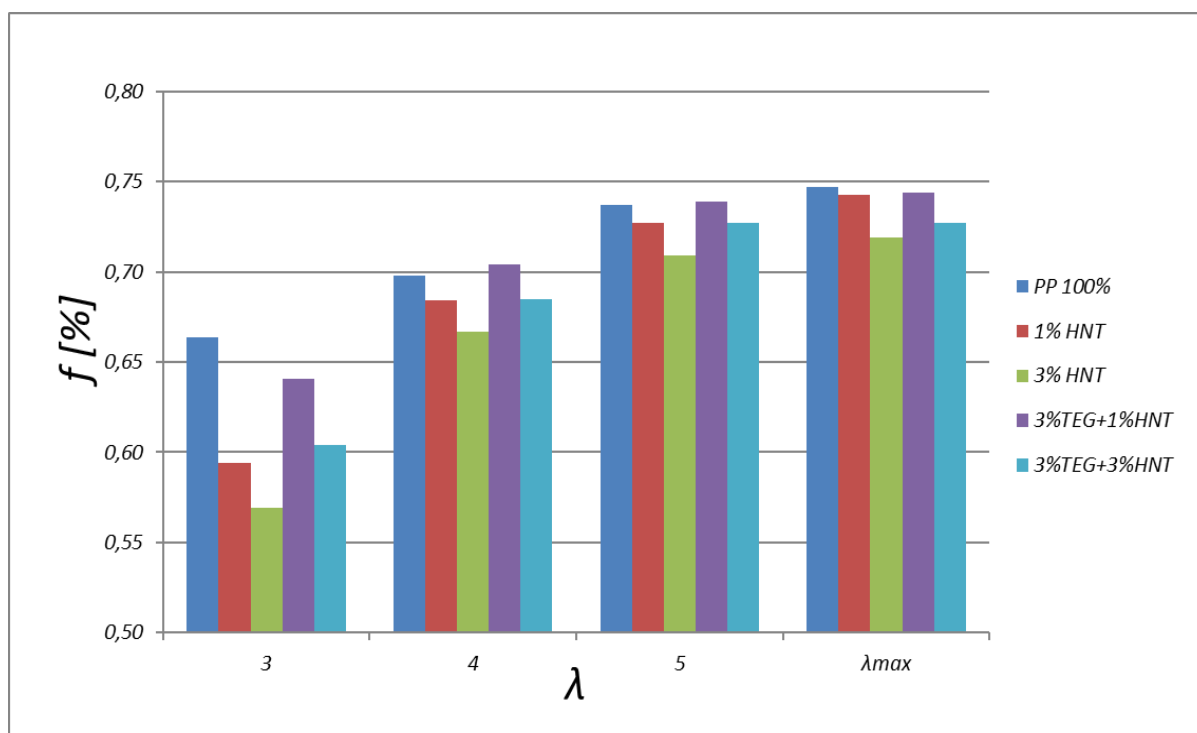
Obr. 3. Predĺženie kompozitných PP/HNTs vlákien s/bez obsahu dispergačného činidla TEG



Obr. 4. Youngov modul kompozitných PP/HNTs vlákien s/bez obsahu dispergačného činidla TEG

Vystužujúci účinok nanoaditíva na termoplastickú maticu je dobre známy z literatúry pre "nízko" orientovaný systém pripravený bežnými postupmi extrúzie, alebo vstrekovania. Vo vysoko orientovaných systémoch, akými sú vlákna, je situácia odlišná. Častice nanoaditíva počas dĺžiaceho procesu spôsobujú nepravidelnosť a nerovnomernosť nadmolekulovej štruktúry vlákna. Tento jav je možné sledovať na hodnotách pevnosti pri pretrhnutí vlákna (Obr. 2.) a Youngovho modulu (Obr. 4.). Dĺžením došlo k nárastu hodnôt Youngovho modulu pre všetky pripravené nemodifikované a modifikované vlákna PP/HNTs. Pri obsahu 1 hmotn. % HNTs s obsahom 3 hmotn. % nereaktívneho dispergačného činidla TEG v kompozitných vláknach PP/HNTs je Youngov modul najväčší pre maximálny dĺžiaci pomer. Ako bolo spomenuté pri diskusii o pevnosti pri pretrhnutí, prídanie nereaktívneho neiónového dispergačného činidla TEG do zmesí, má pozitívny vplyv na hodnoty Youngovho modulu pri maximálnom dĺžiacom pomere na modifikované vlákna PP/HNTs s vyšším obsahom nanoaditíva (3 hmotn. %) v porovnaní s modifikovanými PP/HNTs vláknami bez prídania tohto dispergačného činidla.

Faktor priemernej orientácie modifikovaných PP/HNTs vlákn bol stanovený metódou rýchlosti šírenia zvuku v anizotropnom systéme. Z výsledkov na Obr. 5. vyplýva, že orientácia pripravených vlákn rastie s dĺžiacim pomerom.



Obr. 5. Faktor priemernej orientácie kompozitných PP/HNTs vlákn s/bez obsahu dispergačného činidla TEG

Pri najnižšom spoločnom dĺžiacom pomere ($\lambda=3$) sa negatívne prejavuje prítomnosť nanoaditíva v kompozitných vláknach. Faktor priemernej orientácie (f) je dosahuje najvyššiu hodnotu pri vláknach z čistého PP. S rastúcim dĺžiacim pomerom, však klesá tento negatívny dopad prítomnosti nanoaditíva na nadmolekulovú štruktúru pripravených kompozitných vlákien. Prítomnosť dispergačného činidla TEG má najmä pri vyššom obsahu nanoaditíva pozitívny vplyv na hodnoty faktora priemernej orientácie. Toto konštatovanie koreluje aj s hodnotami pevnosti pri pretrhnutí kompozitných PP/HNTs vlákien (*Obr. 2.*)

ZÁVER

Polypropylénové kompozity a modifikované vlákna vzhľadom na ich jedinečné vlastnosti sú stále zaujímavým cieľom vedeckého výskumu. HNTs majú jedinečné vlastnosti (nulová cytotoxicita, dutá nanorúrková štruktúra atď.). Tieto vlastnosti predurčujú tomuto typu nanoaditívnych látok široké použitie (s/bez modifikácie). V tejto práci sa študoval vplyv obsahu HNTs a nereaktívneho neiónového dispergačného TEG na mechanické vlastnosti pripravených kompozitných vlákien.

1. Obsah nanoaditíva a nereaktívneho neiónového dispergačného činidla TEG nemá žiadny negatívny vplyv na zvlákňovací proces pripravených zmesí. Jemnosť pripravených dĺžených vlákien klesá s rastúcim dĺžiacim pomerom pripravených vlákien.

2. Predĺženie pri pretrhnutí sa znížilo s dĺžiacim pomerom. Hlavné rozdiely v predĺžení pri pretrhnutí nastali pri vláknach dĺžených na nízke dĺžiace pomery ($\lambda = 3$), kde môžeme pozorovať vplyv nanoadditíva na tuhosť polymérnej matrice. Zvýšenie dĺžiaceho pomeru spôsobilo, že rozdiely v predĺžení pri pretrhnutí poklesli.

3. Kompozitné vlákna PP/HNTs s obsahom 1 hmotn.% HNTs a 3 hmotn. % nereaktívneho neiónového dispergačného činidla TEG dosahujú vyššie hodnoty pevnosti pri pretrhnutí v porovnaní s nemoifikovanými PP vláknami a modifikovanými PP/HNTs vláknami bez obsahu nereaktívneho neiónového dispergačného činidla TEG pri maximálnom dĺžiacom pomere. Je zrejmé, že tento obsah HNTs je vhodný na modifikáciu tohto typu PP matrice. Vyšší obsah nanoaditíva spôsobuje nepravidelnosť a nerovnomernosť kompozitných vlákien počas dĺžiaceho procesu. To má negatívny vplyv na hodnoty pevnosti pri pretrhnutí modifikovaných PP/HNTs. Podľa očakávaní prítomnosť nereaktívneho neiónového dispergačného činidla TEG má pozitívny vplyv na dispergáciu častíc nanoaditíva v PP matrici. Tieto očakávania boli nepriamo potvrdené prostredníctvom vyšších hodnôt pevnosti pri pretrhnutí modifikovaných vlákien PP/HNTs s obsahom 3 hmotn. % nanoaditíva a dispergačného činidla TEG v porovnaní s hodnotami pevnosti pri pretrhnutí vlákien PP/HNTs

bez obsahu tohto dispergačného činidla. Podobné výsledky boli pozorované pri hodnotení Youngovho modulu.

4. Hodnoty faktora priemernej orientácie s rastúcim dĺžiacim pomerom narastajú. S narastajúcou orientáciou tohto anizotropného systému dochádza k poklesu rozdielov v orientácii medzi vláknami z čistého PP a vláknami s 1 hmot. % nanoaditíva. Pri vyššej koncentrácii nanoaditíva (3 hmot. %) sa prejavil pozitívny vplyv prítomnosti dispergačného činidla na faktor priemernej orientácie pripravených kompozitných vlákien.

POĎAKOVANIE

Táto práca vznikla za podpory Agentúry pre podporu vedy a výskumu, v rámci projektu APVV-14-0175 a projektu APVV-14-0301.

REFERENCIE

- [1] Alexandre, M., Dubois, P. (2000). Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Material Science and Engineering: Reports*, Vol.28, pp. 1–63, ISSN 0927-796X.
- [2] Prashantha, K., Soulestin, J., Lacrampe, M. F., Krawczak, P. (2009). Present status and key challenges of carbon nanotubes reinforced polyolefins: a review on nano-composites manufacturing and performance issues. *Polymers and Polymer Composites*, Vol.17, pp. 205–245, ISSN 1478-2391.
- [3] Prashantha, K., Lacrampe, M.F., Krawczak, P. (2011). Processing and characterization of halloysite nanotubes filled polypropylene nanocomposites based on a masterbatch route: effect of halloysites treatment on structural and mechanical properties, *eXPRESS Polymer Letters*, Vol.5, No.4., pp. 295–307, ISSN 1788-618X.
- [4] Shi, Z., Gao, X., Song, D., Zhou, Y., Yan, D. (2007). Preparation of poly(caprolactone) grafted titanate nanotubes. *Polymer*, Vol. 48, pp. 7516–7522, ISSN 0032-3861.
- [5] Auras, R., Harte, B., Selke, S. (2004). An overview of polylactides as packaging materials. *Macromolecular Bioscience*, Vol. 4, pp. 835–864, ISSN: 1616-5195.
- [6] Kale, G., Auras, R., Singh, S. P., Narayan, R. (2007). Biodegradability of polylactide bottles in real and simulated composting conditions. *Polymer Testing*, Vol. 26, pp.1049–1061, ISSN0142-9418.
- [7] Bao, S. P., Tjong, S. C. (2008). Mechanical behaviors of polypropylene/carbon nanotube nanocomposites: the effects of loading rate and temperature. *Material Science and Engineering: A*, Vol. 485, pp. 508–516, ISSN 0921-5093.

- [8] Hári, J., Dominkovics, Z., Fekete, E., Pukánszky, B. (2009). Kinetics of structure formation in PP/layered silicate nanocomposites. *Express Polymer Letters*, Vol.3, pp. 692–702, ISSN 1788-618X.
- [9] Papageorgiou, G. Z., Achilias, D. S., Bikiaris, D. N., Karayannidis, G. P. (2005). Crystallization kinetics and nucleation activity of filler in polypropylene/surface-treated SiO₂ nanocomposites. *Thermochimica Acta*, Vol. 427, pp.117–128, ISSN 0040-6031.
- [10] Marney, D. C. O., Russell, L. J., Wu, D. Y., Nguyen, T., Cramm, D., Rigopoulos, N., Wright, N., Greaves, M. (2008). The suitability of halloysite nanotubes as a fire retardant for nylon 6. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 93, pp. 1971–1978, ISSN 0141-3910.
- [11] Hedicke-Höchstötter, K., Lim G. T., Altstädt, V. (2009). Novel polyamide nanocomposites based on silicate nanotubes of the mineral halloysite. *Composites Science and Technology*, Vol. 69, pp. 330–334 ISSN 0266-3538.
- [12] Du, M., Guo, B., Lei Y., Jia, D. (2007). Thermal decomposition and oxidation ageing behaviour of polypropylene/halloysite nanotube nanocomposites. *Polymers and Polymer Composites*, Vol.15, pp. 321–328, ISSN 1478-2391.
- [13] Du, M., Guo, B., Jia, D. (2010). Newly emerging applications of halloysite nanotubes: A review. *Polymer International*, Vol. 59, pp. 574–582, ISSN 1097-0126.
- [14] Liu, M. X., Guo, B. C., Du, M. L, Cai, X. J., Jia, D. M. (2007). Properties of halloysite nanotube-epoxy resin hybrids and the interfacial reactions in the systems. *Nanotechnology*, Vol. 18, pp. 455703, ISSN 1361-6528.
- [15] Abdullayev, E, Price, R, Shchukin, D, Lvov, Y. (2009). Halloysite tubes as nanocontainers for anticorrosion coating with benzotriazole. *Applied Materials and Interfaces*, Vol.2, pp. 1437–42, ISSN 1944-8252.
- [16] Abdullayev, E, Lvov, Y. (2013). Halloysite clay nanotubes as a ceramic “skeleton” for functional biopolymer composites with sustained drug release. *Journal of Materials Chemistry B*, Vol.1, pp.2894–90, ISSN 2050-7518.
- [17] Kristofic, M., Vassova, I., Ujhelyiova, A., Ryba, J. (2011). Functionalisation of polypropylene. Part I. Mechanical, electric and sorptive properties of PP fibres modified with concentrates consisting of copolyamides and nanoclay. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, Vol. 19, pp. 18–22, ISSN 1230-3666.
- [18] Ujhelyiova, A., Slobodova, M., Ryba, J., Borsig E., Vencelova, P. (2012). The effect of inorganic nanoadditives on the thermal, mechanical and UV radiation barrier properties of polypropylene fibres. *Open Journal of Organic Polymer Material*, Vol. 2, pp. 29–37, ISSN 2164-5736.

VPLYV ZLOŽENIA A KONCENTRÁCIE TERMOPLASTICKÉHO ŠKROBU NA FYZIKÁLNE VLASTNOSTI ZMESÍ S POLYBUTYLÉN-ADIPÁT-TEREFTALÁTOM

František Ivanič^{1*}, Ivan Chodák¹

¹Ústav polymérov, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, 845 41 Bratislava,
Slovenská republika

* Korespondenčný e-mail: frantisek.ivanic@savba.sk

ABSTRAKT

Biodegradovateľné plasty predstavujú perspektívne materiály schopné podliehať biologickému rozkladu na oxid uhličitý, vodu a biomasu. Navyše je ich produkcia založená na obnoviteľných zdrojoch. Napriek nesporným prednostiam s ohľadom na životné prostredie veľkotonážne aplikácie sú zatiaľ len ojedinelé, a to aj v dôsledku vyššej ceny v porovnaní s plastami z fosílnych surovín. Jednou z možností dosiahnuť ekonomicky prijateľnejšie parametre je príprava zmesí s cenovo dostupnejších surovín, pričom najčastejším aditívom je termoplastický škrob.

Škrob pozostáva z lineárnych molekúl amylozy a vysokovetveného amylopektínu. Medzi týmito molekulami sa uplatňujú silné vodíkové väzby, ktoré zapríčiňujú, že hodnota teploty sklovitého prechodu je vyššia ako teplota pri ktorej dochádza k degradácii molekúl škrobu. Z toho dôvodu je nevyhnutné použiť zmäkčovadlo, ktoré počas termomechanického spracovania rozrušuje pôvodné vodíkové väzby, následkom čoho škrob prechádza do tzv. termoplastického stavu[1].

V tejto práci sme s využitím statickej mechanickej skúšky a DMTA preskúmali vplyv dvoch rôznych zmäkčovadiel na výsledné vlastnosti polymérnych zmesí s rôznym podielom PBAT/TPS.

Na prípravu termoplastického škrobu sme použili kukuričný škrob Merizet 100 (Brentag) a polybutylén adipát tereftalát – PBAT (Tianan). Ako zmäkčovadlá boli použité glycerín a močovina (CentralChem). Obsah zmäkčovadla bol 0,6 diela na 1 diel škrobu. Plastifikovaný škrob sme pripravili v štyroch po sebe nasledujúcich krokoch zo zmesi kukuričného škrobu, vody a glycerínu resp. močoviny. Jednotlivé zložky sme miešali v kadičke pri súčasnom zohrievaní kým nedošlo k želatinácii – náhlemu nárastu viskozity. Takto pripravený materiál sme vložili do sušiarne na 5 hodín pri teplote 100 °C a potom pri 60 °C do ďalšieho dňa aby

sa zabránilo absorpcii vzdušnej vlhkosti. V ďalšom kroku bola z vysušeného plastifikovaného škrobu a PBAT pripravená zmes hnetaním v plastografe Brabender 331 počas 10 minút pri 130 °C a testované vzorky následne vylisované pri rovnakej teplote 130 °C. Mechanické vlastnosti boli merané na prístroji Instron 3365 pri rýchlosti deformácie 50 mm/min a DMTA na zariadení DMA Q800 v ťahovom móde v rozsahu od -50 °C do 180 °C s rýchlosťou ohrevu 2 °C/min

Pripravené zmesi obsahovali 10%, 20%, 30%, 40% TPS. Ukázalo sa, že s narastajúcim množstvom TPS mäččeného glycerínom dochádza k poklesu medze pevnosti z hodnoty 19,1 MPa až na hodnotu 4,1 MPa, ktorá zodpovedá zmesi s maximálnou koncentráciou TPS. V prípade močoviny dosiahla medza pevnosti minimum 9,9 MPa pri 20% TPS, pričom s ďalším nárastom obsahu TPS v zmesi hodnoty medze pevnosti opäť začali narastať až na 13 MPa. Na rozdiel od predchádzajúceho prípadu, hodnoty pomerného predĺženia s narastajúcim obsahom TPS v zmesi klesali v celom rozsahu pre obidva typy zmäkčovadla z hodnoty 985% až na 55% resp. 38%. Tieto výsledky možno vysvetliť na základe DMTA meraní, ktoré preukázali možné interakcie medzi PBAT a TPS. Ukázalo sa že veľkosť interakcií medzi PBAT a TPS značne závisí od použitého zmäkčovadla. Interakcie prislúchajúce glycerínu sa na zázname DMTA prejavili pri nižšej teplote (14,7 °C) v porovnaní s močovinou (67,6 °C) z čoho možno usudzovať, že v prípade močoviny ide o výrazne silnejšie interakcie. Pôvod týchto interakcií nie je zatiaľ jasný, ale je zrejmé že spôsobujú výrazné stuhnutie materiálu. Navyše, samotný TPS zmäččený močovinou vykazuje vyššiu medzu pevnosti v porovnaní s glycerínom, ako sme zistili v predchádzajúcej štúdii [2].

Uvedené výsledky ukazujú vplyv TPS na polymérne zmesi s PBAT. Ukázalo sa, že mechanické vlastnosti sa výrazne menia v závislosti od koncentrácie TPS ako aj od typu použitého zmäkčovadla. Vplyv TPS na zmeny mechanických vlastností bol čiastočne vysvetlený výsledkami DMTA. Súbor týchto informácií môže poskytnúť užitočnú informáciu pri navrhovaní biodegradovateľných zmesí na báze termoplastického škrobu.

POĎAKOVANIE

Táto práca bola podporená projektami VEGA 2/0019/18, VEGA 1/0570/17 a APVV 15-0741.

REFERENCIE

- [1] Stepto, R.F.T.; Understanding the Processing of Thermoplastic Starch. *Macromolecular Symposia*, 2006, vol. 245-246, p. 571-577.
- [2] Ivanič, F.; Johec-Mošková, D.; Janigová, I.; Chodák, I.; Physical properties of starch plasticized by a mixture of plasticizers. *European Polymer Journal*, 2017, vol. 93, p. 843-849.

ANTIBACTERIAL MODIFICATION OF POLYOLEFIN VENEERS

Igor Novák¹, Marián Lehocký², Ivan Chodák¹, Angela Kleinová¹, Peter Jurkovič³,
Ján Matyašovský³

¹ Polymer Institute SAS, Dúbravská cesta 9, 845 41 Bratislava, Slovakia

²Centre of Polymer Systems, Tomas Bata University in Zlín, třída Tomáše Bati 5678, 760 01
Zlín, Czech Republic

³ VIPO, Gen. Svobodu 1069/4, Partizánske, Slovakia

*Corresponding e-mail: igor.novak@savba.sk

ABSTRACT

For application of plastic veneers, which are frequently used for furniture production for hospital and medical centers interiors, the anti-bacterial pre-treatment is necessary. This work has examined the impact of selected antibacterial substances immobilized on low-density polyethylene (PE) by barrier discharge plasma.

INTRODUCTION

Cold plasma can be suggested as the appropriate procedure for the hydrophilization of the surface. Due to the cold plasma treatment surface the free energy is increased as a result of introduction of polar functional groups on the treated surface, thus making the surface of PE veneers more hydrophilic [1-3]. Antibacterial surface modification has several advantages, because it does not influence the bulk properties of the polymer, antibacterial agents are not released from the polymer volume, and the technique is relative simple and effective. Antibacterial compounds are immobilized on plasma treated surface PE veneers, carboxyl groups of acrylic acid are activated and they are ready to provide the immobilization sites.

EXPERIMENTAL

Chemicals

PE veneers made from low-density PE BRALEN (Slovnaft-Mol, Slovakia), acrylic acid (AA, prop-2-enoic acid): C₃H₄O₂ (Acros Organics, Belgium), EDAC (N-(3-dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimide hydrochloride) (Fluka, USA).

Plasma treatment

The PE veneers were first cleaned with dichloromethane to remove impurities. Then the PE veneers activation was carried out under dynamic conditions at atmospheric pressure and room temperature with the DCSBD equipment developed at Comenius University, Faculty of Mathematics, Physics and Informatics in Bratislava.

Grafting by PAA

Immediately after plasma treatment the PE veneers were immersed into 10 vol. % aqueous solution of AA for 24 h at 30 °C in order to initiate of radical graft polymerization of AA onto activated surface of PE foil. This solution contained also 0.1 wt.% sodium metabisulfite as a relevant reductant to inhibit AA homopolymerization.

Antibacterial Immobilization

The PE veneer pre-prepared by such way was then immersed into solution of triclosan and chlorhexidine. The first solution was prepared as 2 w/v% solution of triclosan in absolute ethanol and the latter as 2 w/v% solution of chlorhexidine in 70 v/v% isopropanol aqueous solution for 24 h at 30 °C in an oven. The antibacterial treated sample was washed and dried for 24 h at RT to constant weight.

RESULTS AND DISCUSSION

Surface properties

The changes of contact angles of testing liquids caused by antibacterial treatment are shown in Figure 1. The water contact angle (θ_w) of untreated PE veneers (sample 1) achieves the highest values from the all samples because it is polymer with hydrophobic and chemical inert surface. θ_w significantly decreased after plasma effect of the sample 2 when different functional groups were introduced on to the surface formed from plasma species and therefore the treated surface acquired more polar or hydrophilic character. The highest decrease of the contact angle was observed in case of surface covered by polyacrylic acid (PAA, sample 3) which corresponds to its hydrophilic character. Also triclosan (sample 4) and chlorhexidine (sample 5) immobilization led to θ_w decrease. For investigation of other physicochemical parameters of the treated surface Lifshitz-Van der Waals/acid-base (LW/AB) theory was used, which allows to obtain γ^{tot} and its components such as non-polar LW (γ^{LW}) and polar AB (γ^{AB}) components. LW indicates the total dispersive Lifshitz-Van der Waals interaction and AB refers to the acid-base or electron-acceptor/electron donor interaction [1]. PE belongs to

group of low-energy polymeric materials and therefore γ^{tot} of sample 1 achieves very low values which correspond with difficulties during processing, such as dyeing, printing and bonding (low adhesion). This can be removed by plasma treatment of PE veneers, when γ^{tot} can significantly increases as in the case of sample 2. The largest increase of γ^{tot} and γ^{AB} was observed for Sample 3 due to highest polarity in comparison with other samples as a result of polar oxygen group's presence. Sample 4 and 5 showed similar increases of surface free energy values, thereby confirming the increase in wettability.

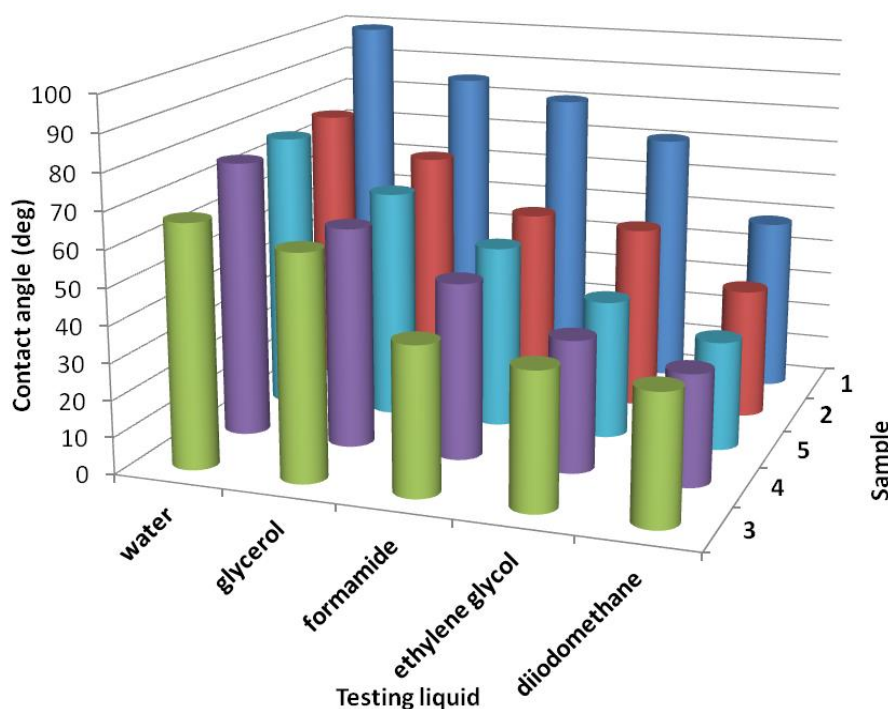


Fig. 1. Contact angle vs. surface treatment and vs. testing liquid of PE veneers: 1 – untreated, 2 - plasma-treated, 3 - AA grafted 4 – triclosan-coated; 5 – chlorhexidin- coated.

Antibacterial Activity Assessment

Table 1 shows inhibition zone area results. The inhibition zone area was calculated as the sample surface area deducted from the total area of the inhibition zone. The results show that untreated PE veneer (sample 1), plasma-treated PE veneer (sample 2) as well as acrylic-acid grafted PE veneer (sample 3) do not display any antibacterial activity against both *E. coli* and *S. aureus* strains. The PE veneer coated with triclosan (sample 4) does meet the expected antibacterial requirements. The average inhibition zone for the Gram-negative *E. coli* strain is of 178 mm² and for the Gram-positive *S. aureus* 286 mm². These values prove the

antibacterial activity of the prepared layers as well as confirm XPS measurements. Similar results were obtained for chlorhexidine coated PE veneer (sample 5). The average inhibition zone value of 86 mm² was calculated for *E. coli* and 188 mm² for *S. aureus* strain. Both antibacterial agents are more active against Gram-positive bacteria. Finally, triclosan coated PE veneer show better results among the two antibacterial substances used.

Tab. 1. Inhibition zone area for modified PE veneers.

PE veneers (sample No.)	Inhibition zone (mm ²)			Average value (mm ²)
	1	2	3	
E. coli				
1	0	0	0	0
2	0	0	0	0
3	0	0	0	0
4	180	162	192	178
5	88	84	86	86
S. aureus				
1	0	0	0	0
2	0	0	0	0
3	0	0	0	0
4	275	297	286	286
5	188	178	198	188

*sample 1: untreated PE, sample 2: plasma-treated, sample 3: AA grafted, sample 4: triclosan coated; sample 5: chlorhexidine coated.

CONCLUSION

This contribution was aimed at examining the impact of selected antibacterial agents bound to the surface of PE veneers. DCSBD plasma treatment leads to increased surface energy and surface wettability of PE veneers by introducing characteristic oxygen groups. The antibacterial effect of plasma-treated and acrylic acid grafted PE veneers was proven by *in vitro* bacterial tests against *E. coli* and *S. aureus*. Triclosan coated PE veneer show better antibacterial effect among the two antibacterial substances used.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors are grateful for financial support to the Slovak Research and Development Agency projects No. APPV-14-0566, APVV-15-0124 and APVV-16-0177.

REFERENCES

- [1] Zhang W., Luo Y., Wang H., Jiang J., Pu S., Chu P.K. Ag and Ag/N₂ plasma modification of polyethylene for the enhancement of antibacterial properties and cell growth/proliferation. *Acta Biomaterialia*, 2008, vol. 4, p. 2028–2036.
- [2] Costa F., Carvalho I.F., Montelaro R.C., Gomes P., Martins M.C. Covalent immobilization of antimicrobial peptides (AMPs) onto biomaterial surfaces. *Acta Biomaterialia*, 2011, vol. 7, p. 1431–1440.
- [3] Goddard J.M., Hotchkiss J.H. Tailored functionalization of low-density polyethylene surfaces. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, vol. 108, p. 2940–2949.

ANTIBACTERIAL POLYURETHANE / HYDROPHOBIC CARBON QUANTUM DOTS COMPOSITES FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS

Mária Kováčová^{1*}, Zoran Marković¹, Helena Švajdlenková¹, Petr Humpolíček², Marián Lehocký², Ján Vajd'ák², Zdenka Capáková², Pavel Kubát³, Zdenko Špitálsky¹

¹Polymer Institute, Slovak Academy of Sciences, Dúbravská cesta 9, 845 41 Bratislava 45,
Slovakia

²Centre of Polymer Systems, Tomas Bata University in Zlín, třída Tomáše Bati 5678, 760 01
Zlín, Czech Republic

³J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic,
Dolejškova 2155/3, 182 23 Praha 8, Czech Republic

* Corresponding e-mail: m.kovacova@savba.sk

ABSTRACT

Hydrophobic carbon quantum dots (hCQDs) and newly prepared polyurethane nanocomposites with hCQDs work on the principle of photodynamic therapy. This material is able to produce reactive oxygen species, in this case singlet oxygen, after irradiation with light of appropriate wavelength. Polymer nanocomposites were prepared by simple swell-encapsulation-shrink method from a hydrophobic carbon quantum dots solution with the size of hCQDs of approximately 5 nm. Their antibacterial effect was tested on two bacteria, namely *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*, which are widely spread, for example in hospital facilities. Cytotoxicity of prepared nanocomposites was tested on mouse embryonic fibroblast cell line and on adenocarcinomic human epithelial cell line. Electron paramagnetic resonance and near infrared fluorescence were used for determination of singlet oxygen production. The structure and other properties of the polymer composites were characterized by atomic force microscopy, transmission electron microscopy, X-photoelectron spectroscopy, photoluminescence spectroscopy, Raman spectroscopy, Fourier-transform infrared spectroscopy and others. The polyurethane / hCQDs composite is a financially and time-saving material and it has a wide range of applications. This material can be used as an antibacterial surface with high effectiveness, for example as flooring material, coatings, coated products, wall and window covering, catheters and other applications where

antibacterial effect is required, particularly in medical, biomedical applications and in many other types of industrial production.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors are grateful for the financial support of Ministry of Education of the Slovak Republic and Slovak Academy of Sciences, Grant VEGA 2/0093/16. This research was also supported by the Slovak Research and Development Agency – via bilateral project SK-SRB-2016-0038 and multilateral project DS-2016-0021. Research of Zoran Marković was supported by the SASPRO Programme project 1237/02/02-b. The research leading to these results has received funding from the People Programme (Marie Curie Actions) European Union's Seventh Framework Programme under REA grant agreement No. 609427. The research has been further co-funded by the Slovak Academy of Sciences.

ANTIBACTERIAL SURFACES BASED ON LDPE: PREPARATION, MULTISTEP PROCEDURE AND GRAFT TYPE EFFECT

Marián Lehocký, Petr Humpolíček

Centre of Polymer Systems, Tomas Bata University in Zlin, třída Tomáše Bati 5678, 760 01
Zlín, Czech Republic

* Corresponding e-mail: lehocky@post.cz

ABSTRACT

Three monomers (allylamine, N-allylmethylamine and N,N-dimethylallylamine) were used for grafting onto air plasma activated LDPE surface. Antibacterial agent triclosan was anchored on such substrates. Influence of graft type on the antibacterial properties was determined. Increase of antibacterial activity and amount of deposited antibacterial agent for N-allylmethylamine and N,N-dimethylallylamine monomers were examined. Surface characteristics were measured by means of static contact angle measurement with surface energy evaluation, ATR-FTIR spectroscopy, XPS and SEM characterization analysis. Antibacterial properties were tested *in vitro* by inhibition zone method on agar plates for *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* strains.

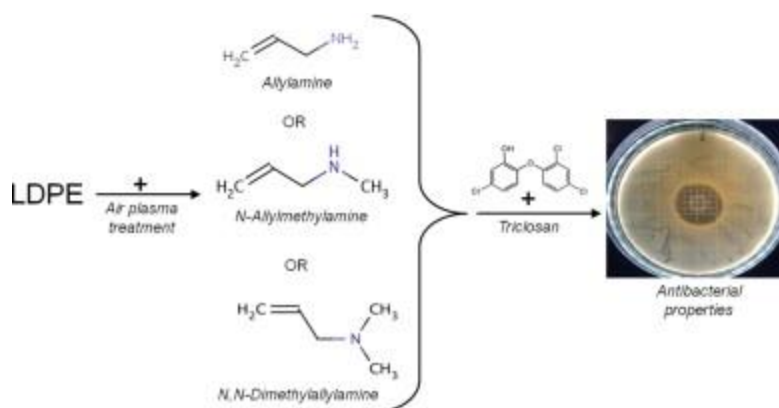


Fig. 1. Preparation of active antibacterial surfaces with different grafts.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by the Ministry of Education and Sport of the Czech Republic under the NPU I program (project LO1504).

ANTIMICROBIAL MODIFICATION OF THERMOPLASTIC ELASTOMERS – POSSIBILITY OF USE THE *CARUM CARVI* L. ESSENTIAL OIL

Martina Pummerová^{1*}, Vladimír Sedlařík¹

¹ Centre of Polymer Systems, Tomas Bata University in Zlín, třída Tomáše Bati 5678, 760 01
Zlín, Czech Republic

* Corresponding e-mail: pummerova@utb.cz

ABSTRACT

Thermoplastic elastomers are widely used synthetic plastics. Their modification with metals like silver or aluminium are well known. Caraway (*Carum carvi* L.) is aromatic plant included in the Apiaceae family and is widely used to flavour foods, added to fragrances, and for medical preparations. This work reviews the current research on properties and utilization of the thermoplastic elastomers as well as the caraway essential oils.

INTRODUCTION

Thermoplastic elastomers (TPE) are widely used to produce devices with soft touch features. Bacterial contamination in TPE surfaces represents a health problem mainly in nosocomial settings. Despite TPE's is being used in a broad range of applications, there is a lack of information about the processes involved in microbial colonization of this type of surface. In addition, the different sorts of substances used in the processing of these polymers, e.g. plasticizers, can be a carbon source, with an influence on microbial proliferation by providing nutritional sources for the microorganisms' consumption. [1]

Polyolefin elastomer is a resin with a medium melt flow rate suitable for a wide variety of applications and fabrication processes, including cast film, extrusion and injection moulding. It is an excellent resin for stretch films and soft films, and is an excellent choice for PP modification, giving consistent performance in hot and cold conditions. [2] In previous studies, the TPE was modified by silver and aluminium in different forms, respectively. [1, 3-5]

Caraway is a very popular spice and herb, which is widely applied in the food and pharmaceutical industry. Caraway (*Carum carvi* L.) fruits contain from 1 to 6% of essential oils that give caraway its characteristic aroma. [6] According to the European Pharmacopoeia,

caraway fruit is a whole, dry mericarp of *C. carvi*, with a minimum essential oil content of 30 mL/kg (~3%). Caraway oil should contain 50.0–65.0% carvone, 30.0–45.0% limonene, 0.1–1.0% β -myrcene, maximum 2.5% *trans*-dihydrocarvone and maximum 2.5% *trans*-carveol. [7] The compounds present in *C. carvi* were found to possess very good antioxidant and moderate antibacterial activities. [8] In particular, caraway essential oil is used in liqueurs, mouthwashes, toothpastes, soaps, and perfumes. In addition, it is used as antispasmodic, carminative, and appetite stimulant agents. [7, 9] The essential oil content and composition is usually determined using hydrodistillation and capillary GC techniques. [6]

According prior publications, the main components of the oils in caraway seeds are carvone and limonene. Substances such as β -myrcene, *trans*-dihydrocarvone, and *trans*-carveole, as well as α -pinene, sabinene, *n*-octanal, *trans*- β -ocimene, γ -terpinene, linalool, *cis*- and *trans*-limonene oxide, *cis*-dihydrocarvone, *cis*-carveol, perillaldehyde, *trans*-anethole, and *trans*- β -caryophyllene are present in small proportions. [6, 7, 10] Carvone can be used as sprouting inhibitor of potatoes, bacteriostatic, as well as a fungistatic agent. This component also possesses repellent and insecticidal properties. Limonene was found to possess antifungal, antibacterial, antioxidant and anticancer properties. Limonene is used as insecticide to control ectoparasites in pet animals, but it has effect on many insects. [6] The caraway essential oil was used for alteration of chitosan only in an attempt to design natural, biodegradable, bioactive packaging film. Hromiš et al. founded that caraway essential oil promotes chitosan film elasticity and antioxidant property and also reduces chitosan film strength. [11]

ACKNOWLEDGEMENT

This work was funded by the Technology Agency of the Czech Republic in the programme Zeta (Grant no. TJ01000329) and the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic within the NPU I programme (Grant no. LO1504).

REFERENCES

- [1] Tomacheski, D.; Pittol, M.; Simões, D. N.; Ribeiro, V. F.; Santana, R. M. C.; Effect of natural ageing on surface of silver loaded TPE and its influence in antimicrobial efficacy. *Applied Surface Science*, 2017, vol. 405, p. 137-145.
- [2] Resinex. *Datasheet of Versify 3401*. Online: http://www.resinex.cz/en/products/?search=&product_id_selector=&product_id%5B%5D=140&producer_id_selector=&polymer_type_id_selector=.

- [3] Gnanasundaram, S.; Ranganathan, M.; Das, B. N.; Mandal, A. B.; Surface modified and medicated polyurethane materials capable of controlling microorganisms causing foot skin infection in athletes. *Colloids and Surface B-Biointerfaces*, 2013, vol. 102, p. 139-145.
- [4] Belkhair, S.; Kinninmonth, M.; Fisher, L.; Gasharova, B. Liauw, C. M.; Verran, J.; Mihailova, B.; Tosheva, L.; Silver zeolite-loaded silicone elastomers: a multidisciplinary approach to synthesis and antimicrobial assessment. *RSC Advances*, 2015, vol. 5, 51, p. 40932-40939.
- [5] Chen, X.; He, X. Y.; Suo, X. K.; Huang, J.; Effect of surface topological structure and chemical modification of flame sprayed aluminum coatings on the colonization of *Cylindrotheca closterium* on their surfaces. *Applied Surface Science*, 2016, vol. 388, p. 385-391.
- [6] Aćimović, M. G.; Oljača, S. I.; Tešević, V. V.; Todosijević, M. M.; Djisalov, J. N.; Evaluation of caraway essential oil from different production areas of Serbia. *Horticultural Science*, 2014, vol. 41, 3, p. 122-130.
- [7] Raal, A.; Arak, E.; Orav, A.; The content and composition of the essential oil found in *Carum carvi* L. commercial fruits obtained from different countries. *Journal of Essential Oil Research*, 2012, vol. 24, p. 53-59.
- [8] Thippeswamy, N. B.; Akhilender Naidu, K.; Achur, R. N.; Antioxidant and antibacterial properties of phenolic extract from *Carum carvi* L. *Journal of Pharmacy Research*, 2013, vol. 7, 4, p. 352-357.
- [9] Iacovellis, N. S.; Cantore, P. L.; Capasso, F; Senatore, F; Antibacterial activity of *Cuminum cyminum* L. and *Carum carvi* L. essential oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, vol. 53, 1, p. 57-61.
- [10] Chemat, S.; Ait.Amar, A.; Esveld, D. C.; Microwave-assisted extraction kinetics of terpenes from caraway seeds. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2005, vol. 44, 12, p. 1320-1326.
- [11] Hromiš, N. M.; Lazić, V. L.; Markov, S. L.; Vaštag, Ž. G.; Popović, S. Z.; Šuput, D. Z.; Džinić, N. R.; Velićanski, A. S.; Popović, L. M.; Optimization of chitosan biofilm properties by addition of caraway essential oil and beeswax. *Journal of Food Engineering*, 2015, vol. 158, p. 86-93.

BANDGAP ENGINEERING OF ZnO NANOPARTICLES FOR POLYMER ACTIVE LAYERS IN LEDS

Jakub Ševčík*, David Škoda, Thaiskang Jamatia, Jan Antoš, Pavel Urbánek, Ivo Kuřitka

Centre of Polymer Systems, Tomas Bata University in Zlin, třída Tomáše Bati 5678, 760 01
Zlín, Czech Republic

* Corresponding e-mail: j4sevcik@utb.cz

ABSTRACT

A study on the influence of the electronic structure of ZnO nanoparticles incorporated in the active polymer MEH-PPV layer in polymer LEDs on their luminance performance is presented. Embedding of ZnO is an n-type semiconductor, the nanoparticles made from this material extremely increase the electroluminescence intensity of polymer LEDs due to their contribution to the charge carrier balance in the active layer. On the other hand, addition of p-doped ZnO nanoparticles has less pronounced effect on the electroluminescence, but it reduces opening bias of the diode and decreases thus the power to reach required luminance of the device.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by the Ministry of Education and Sport of the Czech Republic under the NPU I program (project LO1504).

BEETROOT (BETA VULGARIS) AS A SOURCE OF ANTIOXIDANTS

Anna Hurajová*, Vladimír Sedlařík

Centre of Polymer Systems, Tomas Bata University in Zlín, třída Tomáše Bati 5678, 760 01
Zlín, Czech Republic

* Corresponding e-mail: hurajova@utb.cz

ABSTRACT

The plants containing biologically active compounds esp. antioxidants have been used in natural medicine for ages. These compounds are also utilized in increasing amount in the food industry. The application of natural antioxidants for the protection of polymers is in the beginning but increasing trends can be found in this area of research. Beetroot (*Beta vulgaris* L.) as a commodity containing a high quantity of compounds which exhibit antioxidant effects, represents a relevant source of these compounds for purposes of polymer industry. Antioxidants in beetroot belong to the group of phenolics, betalains, carotenoids etc. Various analytical methods can be applied for the evaluation of antioxidants effects, most often spectrometric techniques are used but also electrochemical or chromatographic methods can be employed.

INTRODUCTION

Beetroot (or red beet) is a cultivated form of *Beta vulgaris* subsp. *vulgaris* (*conditiva*) and includes a number of varieties of edible root vegetable that are grown in all temperate climates [1]. Beetroot is a highly nutritious plant which has been used for its beneficial health effects for thousand years. Today it is classified as a valuable source of phytochemical compounds (*Fig. 1*) such as phenolic acids, flavonoids, carotenoids and ascorbic acid. Beetroot is also characterised by high content of highly bioactive pigments called betalains [2]. This vegetable is ordinarily used in manufacturing as a food colourant known as E162 [3]. Research of red beet has increased in recent years due to the present of above mentioned water-soluble pigments characterised by its richness of antioxidants, neurostimulators and strong antihypertensive and anti-cancer effects [4]. On the basis of described effects, beetroot can be classified as a health promoting functional food.

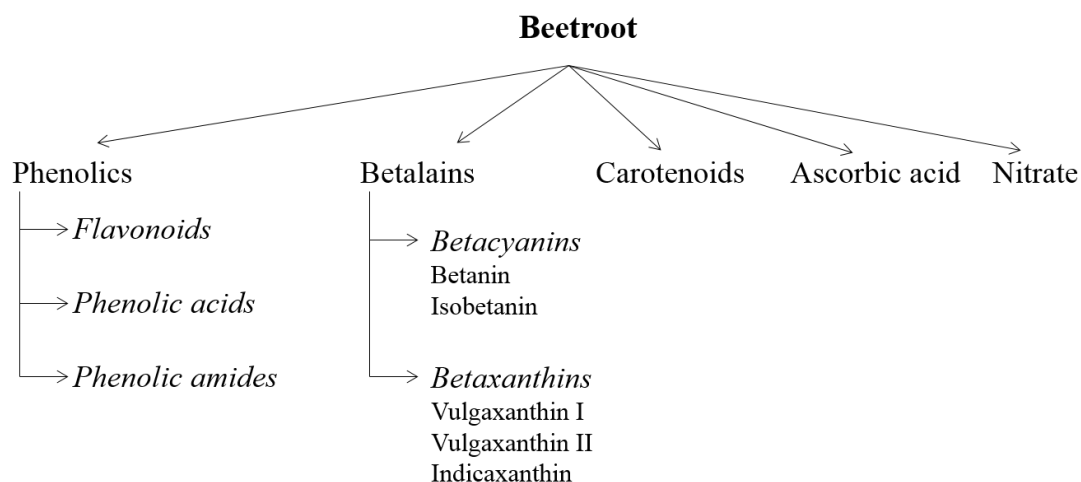


Figure 1. Summary of potentially biologically active compounds of beetroot [2].

Antioxidants of Beetroot

Antioxidant can be defined as any substance that delays, prevents or removes oxidative damage to a target molecule. Physiological role of these compounds is to prevent damage to cellular components arising as a result of chemical reactions involving free radicals [5]. The oxygen-centered free radicals, which are known as reactive oxygen species (ROS), include superoxide ($O_2^{\cdot-}$), peroxy (ROO^{\cdot}), alkoxy (RO^{\cdot}), hydroxyl (HO^{\cdot}) and nitric oxide (NO^{\cdot}) [6]. Antioxidants delay or inhibit oxidation process by scavenging free radicals, chelating prooxidative metals, quenching singlet oxygen and photosensitizers, and inactivating lipoxygenase [7]. Antioxidants are used for the stabilization of polymeric products of petrochemicals, foodstuffs, cosmetics and pharmaceuticals. Besides of synthetic antioxidants, there are numerous antioxidants in dietary plants such as carotenoids, phenolic compounds, benzoic acid derivatives, flavonoids, proanthocyanidins, stilbenes, coumarins, lignans and lignins [8]. This study will be focused on the potential of application of natural antioxidants of red beetroot for the protection of polymers.

Phenolic acids

Red beet is a source of phenolic acids, which are known as powerful antioxidants that have been reported to demonstrate also antibacterial, antiviral, anticarcinogenic, anti-inflammatory actions. Phenolic composition and antioxidant activity of red beetroot have been also studied and high positive correlations between antioxidant capacity and phenolic acids were found. The major representative of this group of compounds is 4-hydroxybenzoic acid followed by cinnamic acid, vanillic, chlorogenic, ferulic, syringic, gallic and caffeic acid [1, 9].

Flavonoids

Flavonoids are phenolic substances isolated from a wide range of plants. These secondary metabolites are best known as red, blue and purple antocyanin pigments of plant tissues [5]. Flavonoids act in plants as antimicrobials, photoreceptors, visual attractors etc., but the most interest has been devoted to their antioxidant activity [6]. Beetroot is a rich source of flavonoid glycosides derived from apigenin, namely vitexin, vitexin-2-O-rhamnoside, vitexin-2-O-xyloside or catechin, myricetin, quercetin, kaempferol, catechin-hydrate, epicatechin and rutin as well [10].

Betalains

Betalains belong to a group of phenolic secondary plant metabolites, which are synthesised from the amino acid tyrosine into two structural groups: the red-violet betacyanins and the yellow-orange betaxanthins [11]. These substances represent a class of nitrogen-containing water-soluble plant pigments, which possess high antioxidant potential *in-vitro* [1].

The main representatives of these compounds found in polar extracts of beetroot are following: betacyanins - betanin, prebetanin, isobetanin, neobetanin and three betaxanthins - vulgaxanthin I, vulgaxanthin II and indicaxanthin [12]. Both betacyanins and betaxanthins are used as natural additives for food and are powerful radical scavengers.

Methods for antioxidant activity determination

The evaluation of the total antioxidant capacity (TAC) represents an appropriate tool to determine the additive antioxidant properties of plant foods [8]. Different analytical methods for the evaluation of antioxidant capacity can be divided into several categories, basically spectrometric techniques (*Tab. 1*), electrochemical or chromatographic methods can be used.

The DPPH method

DPPH• (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) is a stable free radical, which has a strong purple color that can be measured spectrophotometrically with an absorption band with a maximum around 520 nm. In the presence of compounds that are capable of either transferring an electron or donating hydrogen, the DPPH will become discolored. Therefore, the absorbance diminution depends linearly on the antioxidant concentration. Trolox (hydrosoluble analogue of α -tocopherol) is used as standard antioxidant. The spectrophotometric method with DPPH was applied to determination of antioxidant capacity in fruit juices and fruit extracts [8].

Tab. 1. Example of selected spectrometric methods for the determination of antioxidant capacity [8].

Antioxidant capacity assay	Principle of the method	Determination of the product
DPPH	Antioxidant reaction with an organic radical	Colorimetry
ABTS	Antioxidant reaction with an organic cation radical	Colorimetry
FRAP	Antioxidant reaction with a Fe(III) complex	Colorimetry
CUPRAC	Cu(II) reduction to Cu(I) by antioxidants	Colorimetry
ORAC	Antioxidant reaction with peroxy radicals, induced by 2,2-azobis-2-aminido-propane	Loss of fluorescence of fluorescein

The ABTS method

Within the ABTS assay, also known as Trolox equivalent antioxidant capacity (TEAC) assay, the pre-formed radical monocation of 2,2'-azinobis-(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) (ABTS^{•+}) is generated by oxidation of ABTS with potassium persulfate and is reduced in the presence of hydrogen-donating antioxidants. Trolox is used as standard antioxidant [13].

The FRAP method

FRAP (ferric reducing antioxidant power) method is based on the reduction of the complex ferric ion-TPTZ (2,4,6-tri(2-pyridyl)-1,3,5-triazine). The binding of Fe²⁺ to the ligand leads to navy blue colour. The amount of reduced iron can be correlated with the amount of antioxidants, Trolox or ascorbic acid can be used as references [8].

The ORAC method

ORAC (oxygen radical absorption capacity) assay is based on the measurement of the antioxidant scavenging activity against the peroxy radical induced by APPH (2,2-azobis-(2-amidino-propane) dihydrochloride). Fluorescein is used as the fluorescent probe and the loss of fluorescence is an indicator of the extent of the decomposition (from its reaction with the peroxy radical) [8].

CONCLUSIONS

The attention to the possible health and environmental hazard represented by traditional phenolic antioxidants used as stabilizers for polymers resulted to the increasing interest of application of natural antioxidants. Plants such as beetroot may constitute a valuable source of these bioactive compounds. The evaluation of the total antioxidant capacity represents a suitable tool for determination of the additive antioxidant properties of plant foods. For this purpose, different analytical methods such as spectrometric, electrochemical or chromatographic can be employed.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by Technology Agency of the Czech Republic under the programme ZETA (project TJ01000330) and by Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic under programme NPU I (LO1504).

REFERENCES

- [1] Wruss J., Waldenberger G., Huemer S., Uygun P., Lanzerstorfer, P., Müller U., Höglinger O., Weghuber J. Compositional characteristics of commercial beetroot products and beetroot juice prepared from seven beetroot varieties grown in Upper Austria. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2015, vol. 42, p. 46 - 55.
- [2] Clifton T., Howatson G., West D. J., Stevenson E. J. The potential benefits of red beetroot supplementation in health and disease. *Nutrients*, 2015, vol. 7, p. 2801 - 2822.
- [3] Georgiev V. G., Weber J., Kneschke E. M., Denev P. N., Bley T., Pavlov A. I. Antioxidant activity and phenolic content of betalain extracts from intact plants and hairy root cultures of the red beetroot *Beta vulgaris* cv. Detroit dark red. *Plant Foods for Human Nutrition*, 2010, vol. 65, p. 105 - 111.
- [4] Bhagyalakshmi, Neelwarne, Red Beet Biotechnology: Food and Pharmaceutical Applications, New York: Springer Science & Business Media, 2012.
- [5] Procházková, D. Boušová I., Wilhelmová N. Antioxidant and prooxidant properties of flavonoids. *Fitoterapia*, 2011, vol. 82, p. 513 - 523.
- [6] Pietta P. G. Flavonoids as antioxidants. *Journal of Natural Products*, 2000, vol. 63, p. 1035 - 1042.
- [7] Choe E., Min D. B. Mechanisms of Antioxidants in the Oxidation of Foods. *Comprehensive reviews in food science and food safety*, 2009, vol. 8, p. 345 - 358.

- [8] Pisoschi A. M., Negulescu G. P. Methods for Total Antioxidant Activity Determination: A Review. *Biochemistry & Analytical Biochemistry*, 2011, vol. 1, p. 1000106 - 1000116.
- [9] Ravichandran K., Abdelrahman R. Ahmed A. R., Knorr D., Smetanska I. The effect of different processing methods on phenolic acid content and antioxidant activity of red beet. *Food Research International*, 2012, vol. 48, p. 16 - 20.
- [10] Ninfali P., Angelino D. Nutritional and functional potential of *Beta vulgaris cicla* and *rubra*. *Fitoterapia*, 2013, vol. 89, p. 188 - 199.
- [11] Azeredo H. M. C., Betalains: properties, sources, applications, and stability – a review. *International Journal of Food Science and Technology*, 2009, vol. 44, p. 2365 - 2376.
- [12] Kujala T., Lojonen J., Pihlaja K. Betalains and Phenolics in Red Beetroot (*Beta vulgaris*) Peel Extracts: extraction and characterisation. *Zeitschrift für Naturforschung*, 2001, vol. 56, p. 343 - 348.
- [13] Re R., Pellegrini N., Proteggente A., Pannala A., Yang M., Rice-Evans C. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radical Biology & Medicine*, 1999, vol. 26, p. 1231 - 1237.

BIO-ARTIFICIAL POLYMERIC SYSTEM: PVA/CHI/AMP FOR HEALTHCARE-ASSOCIATED INFECTIONS NOVEL TREATMENT

Jorge Lopez-Garcia^{1*}, Andres Bernal-Ballén², Martha Merchan-Merchan³, Marian Lehocký¹

¹Tomas Bata University in Zlin. Faculty of Technology, Vavreckova 275, 760 01, Czech Republic

²Grupo de Investigación en Ingeniería Biomédica. Vicerrectoría de Investigaciones. Universidad Manuela Beltrán. Avenida Circunvalar No. 60-00. Bogotá, Colombia.

³Universidad Sergio Arboleda, Maestría en Gestión y Evaluación Ambiental. IDEASA – Medio Ambiente y Sostenibilidad. Calle 74 No. 14-14, Bogotá, 1101, Colombia

* Corresponding e-mail: lopez@utb.cz

ABSTRACT

An interesting approach for facing healthcare-associated infections has been developed in the last decades. In this matter, a system based on poly (vinyl alcohol) (PVA), and chitosan (CHI) blended with an antibiotic (sodium ampicillin) (AMP) has been proposed as a new bio-artificial polymeric system (BAPS) with remarkable behavior due to the mechanical, physical, and biological properties. Despite of several studies of the antibacterial activity itself of the CHI, this property should be reinforced with an antibacterial substance. For this case, aqueous solutions of PVA at 1 % wt. were mixed with acid solution of CHI at 1 % wt. followed by adding AMP running from 0.3 % to 1.5 % wt. related to the total amount of the polymer. The obtained films were tested with common infectious strains associated with healthcare-associated infections; among them *Staphylococcus aureus* was included. The prepared BAPS revealed moderate antibacterial activity against the tested bacteria without adding a high antibiotic concentration. The findings of this study suggest the PVA-CHI systems under the presence of a widely used antibiotic as AMP may render effectiveness against bacterial strains and biofilm formation, being a promising view in the design of novel antimicrobial biomaterials potentially suitable for tissue engineering applications.

INTRODUCTION

Polymers have extensively been used in medical fields [1-3]. Nevertheless, natural polymers do not possess suitable mechanical properties whereas the synthetics counterparts are

insufficient in terms of biocompatibility. For facing this issue, the bio-artificial polymeric system (BAPS) has emerged as a valuable strategy, where the natural polymer imparts its biological properties, and the synthetic one provides its mechanical features. Despite of the remarkable potential that the BAPS has shown, the lack of inherent attributes such as bactericidal or bacteriostatic properties are still presented. As an approach for facing the bacteria colonization, the controlled released drug systems from polymeric matrixes is an interesting solution. One of the methods for reducing or preventing infections is the development of polymer-antibiotic system [4-5]. In this matter, the combination of CHI and PVA along with the antibiotic such as ampicillin (AMP) has potential uses as a reinforced material with antibacterial properties simultaneously with appropriate behavior as polymeric matrix. For all the reasons, the aim of the work is the preparation of a BAPS blended with AMP with potential uses in against bacteria colonization as well as reducing health-care medical costs.

EXPERIMENTAL

Materials and Methods

Poly(vinyl alcohol) (PVA, M_w 130,000 g mol⁻¹) with a 99 % hydrolysis, chitosan (low molecular weight) (CHI), and a 25 % solution of glutaraldehyde (GLU) were provided by Sigma Aldrich, Colombia. Lactic acid (LA) was purchased at Fermont (Colombia), hydrochloric acid (HA) at Scharlau (Colombia), and sodium ampicillin (AMP) was produced by Farmalógica, S.A. (Colombia) and donated to this research by *Hospital Cardiovascular del Niño de Cundinamarca* (Soacha, Colombia). All the reagents were used as they were received.

Sample preparation

An aqueous solution of PVA at 5 wt. % was prepared by dissolving the polymer in distilled water for 6 h at 80 °C under continuous magnetic stirring (ThermoScientific - SP131325Q, Colombia). CHI was dissolved in acetic acid (0.5 M) at room temperature by the slow addition of the polymer to the solvent under mild magnetic stirring and a blend of both polymers were obtained and AMP was added to the blend in ratios from 0 to 1.5 wt. %. The samples were crosslinked and plasticized using GLU and LA. All the films were obtained by casting method pouring 0.5 mL per cm² on plastic Petri dishes and allowed to dry at 37 °C for a week in a no-air circulating oven.

Microbiological tests

The antibacterial properties of the films were assessed by using the agar diffusion test. Round specimens (8 mm in diameter) were placed on the surface of an individual nutrient agar plate, where bacterial solution of chosen microorganisms had been swabbed uniformly (*Staphylococcus aureus*). After 24 h incubation at 37°C, the dimensions of the inhibitions zones were measured in four directions, and the average values were used to calculate the circle zone inhibition area.

Fourier transform infrared (FTIR)

FTIR spectroscopy analysis was carried out on NICOLET 6700 FTIR spectrometer device (Thermo scientific, United States) equipped with attenuated total reflectance (ATR) accessory utilizing the Zn–Se crystal and software package OMNIC over the range of wave lengths from 4,000 to 600 cm^{-1} at room temperature under resolution 4 cm^{-1} . Each spectrum represents 64 co-added scans referenced against an empty ATR cell spectrum.

Differential scanning calorimetry (DSC)

Calorimetric measurements were carried out in a DSC 1 calorimeter, Mettler Toledo (Greifensee, Zurich, Switzerland), under nitrogen flowing at a rate 30 mL min^{-1} . The specimens were pressed in sealed aluminum pans. In order to acquire glass transition temperature (T_g) and melting temperature (T_m), a heating cycle was performed. The samples were cooled down by nitrogen at an exponentially decreasing rate. The heating of the cycle was performed from 25 to 250 °C at a rate of 20 °C/min. The T_g was determined as the midpoint temperature by standard extrapolation of the linear part of DSC curves using Mettler-Toledo Stare software and the T_m as the maximum value of the melting peak.

RESULTS AND DISCUSION

Antibacterial activity

The method for evaluating the antibacterial activity was agar diffusion test. In this matter, fig. 1 depicted the obtained results for the studied bacteria. As can be expected, films without AMP did not present antibacterial activity for the tested microorganism. Nonetheless, the combination of the polymers as well as the ADD increase the positive charges which are responsible of bactericidal features in CHI. By comparing the presence of AMP in CHI and PVA, it is remarkable that at the same concentration of the antibiotic, the antibacterial activity

of CHI is higher than PVA which might indicate that the bactericidal or bacteriostatic properties of CHI are reinforced by the presence of AMP for *Staphylococcus aureus*.

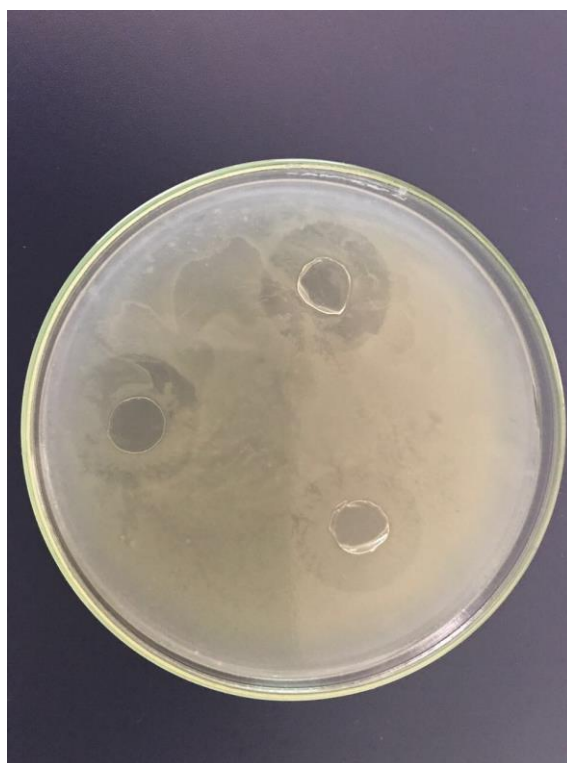


Fig. 1. Inhibition ratio for Staphylococcus aureus tested in PVA/CH/ADD/AMP 0.5%

The results suggested that cross-linking of chitosan films did not alter significantly their antibacterial capability. This may be due to the fact that the cross-linking degrees of glutaraldehyde cross-linked chitosan films was relatively low. It has been demonstrated that lower molecular weight chitosan have greater antimicrobial activity than native chitosans. Furthermore, a degree of polymerization of at least seven is required; lower molecular weight fractions have little or no activity [6]. Highly deacetylated CHI are more antimicrobial than those with a higher proportion of acetylated amino groups, due to increased solubility and higher charge density [7].

FTIR for prepared material

The FTIR for PVA has been elucidated in several studies [8-10]. The FTIR spectra for PVA/LA showed carbonyl peak at 1730 cm^{-1} . Moreover, a band in the region $3,150\text{--}3,550\text{ cm}^{-1}$ indicates the presence of a broad range of associated hydroxyl groups. The chemical reaction between PVA and LA can be expressed in rising peaks at $1,204\text{ cm}^{-1}$ and $1,712\text{ cm}^{-1}$ region.

The FTIR for CHI exhibits a band at $3,450\text{ cm}^{-1}$ which correspond to OH hydroxyl group, whereas at $3,360$ is the NH group stretching vibration. Different signals corresponding to CH_2 stretching vibration attributed to pyranose ring are located at $2,920$, $2,880$, $1,430$, $1,320$, $1,275$ and $1,245\text{ cm}^{-1}$. At $1,730\text{ cm}^{-1}$ is the carbonyl group vibration and at $1,660\text{ cm}^{-1}$ the amide group (amide I band). In the region of $1,590$ - $1,560\text{ cm}^{-1}$ there are the vibration for amino group, at $1,415$ and $1,320\text{ cm}^{-1}$ the vibrations for OH and CH in the ring whereas at 1380 cm^{-1} the CH_3 in amide group. Finally, at $1,255\text{ cm}^{-1}$ the C-O group and in the region between $1,150$ and $1,040\text{ cm}^{-1}$ the glycosidic linkage [11].

The blend PVA/CHI exhibits around $1,640$ and $1,560\text{ cm}^{-1}$ two bands which are attributed to asymmetric stretching and bending of acetamido groups, respectively. The change in the characteristic shape of the CHI spectra as well as shifting of peak to a lower frequency range due to hydrogen bonding between $-\text{OH}$ of PVA and $-\text{OH}$ or NH_2 of chitosan were observed in the blend films. It was observed that the absorption peak at about $3,441\text{ cm}^{-1}$ concerned with $-\text{OH}$ and $-\text{NH}$ stretching vibrations shifted to a lower wave number with the increase of PVA content in the blends. These results suggested the formation of hydrogen bond between CS and PVA molecule [12].

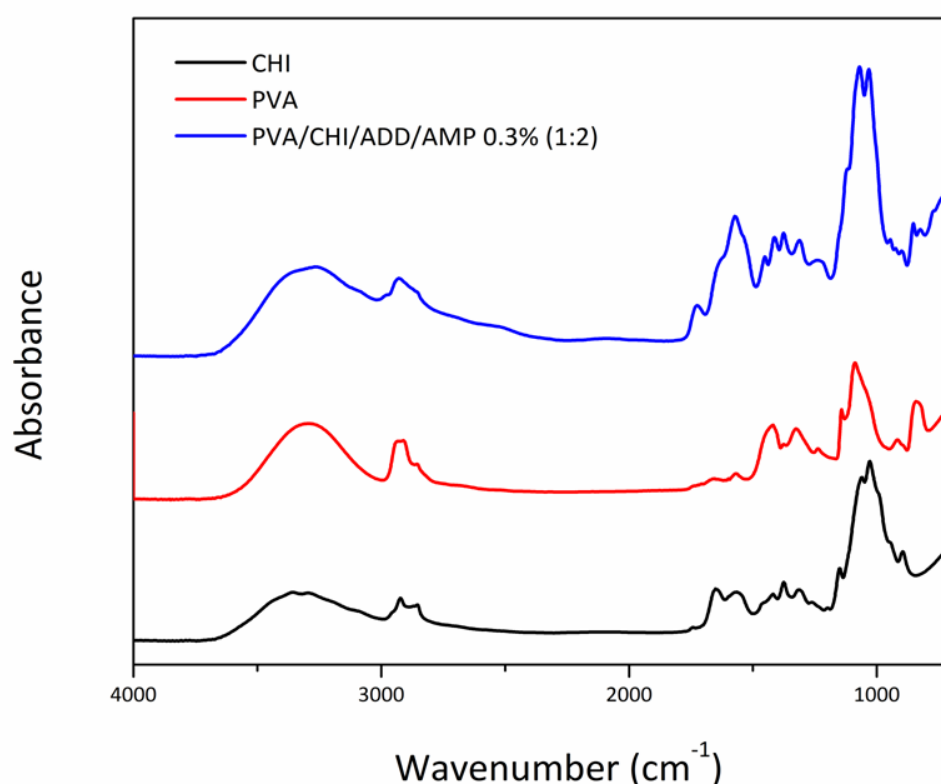


Fig. 2. ATR-FTIR spectra of: CHI (black); PVA (red) and PVA/CHI/ADD/AMP 0,3% (1:2) (blue)

DSC analysis

The thermogram for the blend is depicted in Figure 3. The characteristic melting temperature (T_m) for PVA at 211°C is shifted to lower temperature as a consequence of the plasticizing effect of the ADD as well as the influence of CHI in the sample. and the glass transition temperature (T_g) at 80°C were clearly manifested in the thermogram.

In the same manner, the number of lattices is affected, causing a decrease in the endothermic peak in comparison with pristine PVA. The features for CHI are hidden in the thermogram because the expected transitions are less relevant that the evidenced for PVA. Moreover, studies on the glass transition temperature (T_g) of CHI are difficult to pursue and several data have been reported, within a broad range of values from 140° to 200°C.

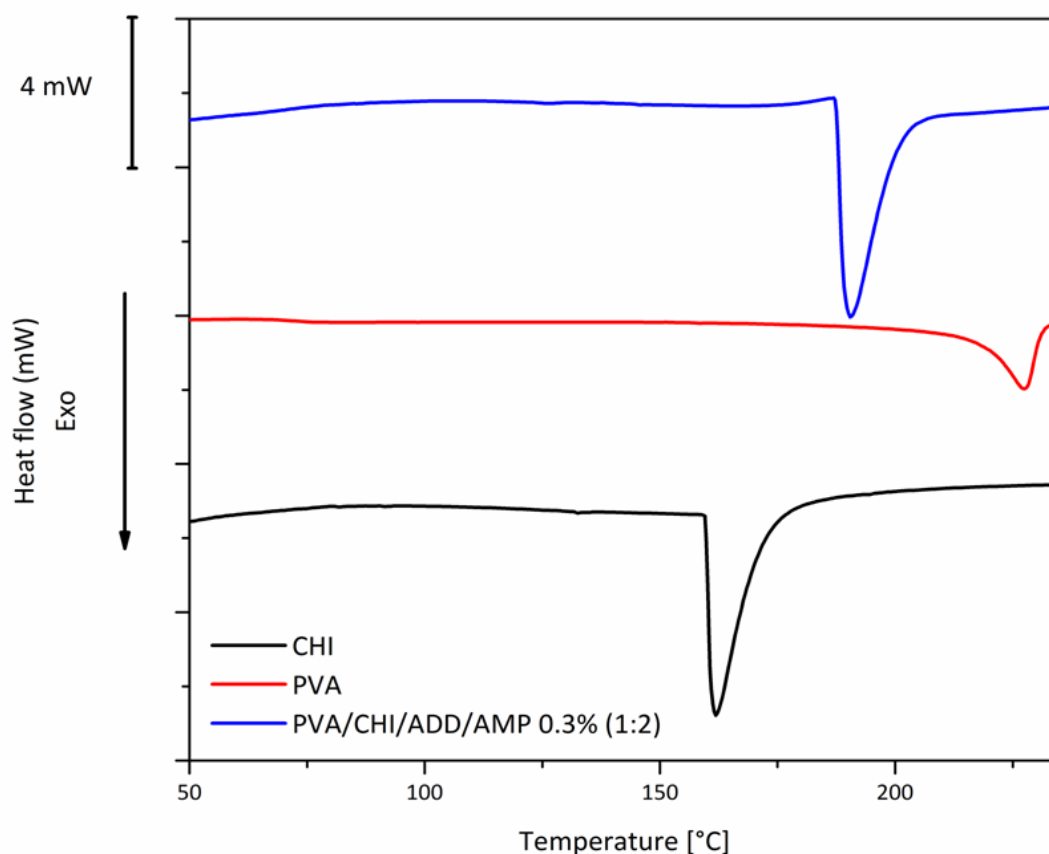


Fig. 3. Thermogram for PVA/CHI/ADD/AMP 0,3% (1:2) and pure CHI

CONCLUSION

This contribution delved into the incorporation of sodium ampicillin to PVA-CHI systems. The studied-referred to herein as BAPS sample is uniform and stable with interesting results against bacterial strains. In addition, succinct spectroscopic and thermal assessments have been made. Polymer science and material innovation is undeniably a path towards creativity with eminent progress in the last years and with great challenges to overcome and bio-artificial polymeric systems are indeed a promising approach for tissue engineering applications.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors are grateful to *Hospital Cardiovascular del Niño de Cundinamarca* (Soacha, Colombia) by providing the antibiotic for this study.

REFERENCES

- [1] Bernal, A.; Kuritka, I.; Saha, P. Preparation and Characterization of Poly(vinyl Alcohol)-Poly(vinyl Pyrrolidone) Blend: A Biomaterial with Latent Medical Applications. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *127* (5), 3560–3568 DOI: 10.1002/app.37723.
- [2] Bernal, A.; Kuritka, I.; Kasparikova, V.; Saha, P. The Effect of Microwave Irradiation on Poly(vinyl Alcohol) Dissolved in Ethylene Glycol. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *128* (1), 175–180 DOI: 10.1002/app.38133.
- [3] Bernal, A.; Balkova, R.; Kuritka, I.; Saha, P. Preparation and Characterisation of a New Double-Sided Bio-Artificial Material Prepared by Casting of Poly(vinyl Alcohol) on Collagen. *Polym. Bull.* **2013**, *70* (2), 431–453 DOI: 10.1007/s00289-012-0802-2.
- [4] Merchan, M.; Sedlarikova, J.; Friedrich, M.; Sedlarik, V.; Saha, P. Thermoplastic Modification of Medical Grade Polyvinyl Chloride with Various Antibiotics: Effect of Antibiotic Chemical Structure on Mechanical, Antibacterial Properties, and Release Activity. *Polym. Bull.* **2011**, *67* (6), 997–1016.
- [5] Merchan, M.; Sedlarikova, J.; Sedlarik, V.; Machovsky, M.; Svobodová, J.; Saha, P. Antibacterial Polyvinyl Chloride/antibiotic Films: The Effect of Solvent on Morphology, Antibacterial Activity, and Release Kinetics. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *118* (4), 2369–2378.
- [6] Shanta Pokhrel, Ralf Lach, Wolfgang Grellmann, Andre Wutzler, Werner Lebek, Reinhold Godehardt, Paras Nath Yadav, and Rameshwar Adhikari. Synthesis of Chitosan from Prawn Shells and Characterization of its Structural and Antimicrobial Properties. *Nepal Journal of Science and Technology* (2016), *17*(1): 5–9

- [7] Dutta, P. K.; Tripathi, S.; Mehrotra, G. K.; Dutta, J. Perspectives for Chitosan Based Antimicrobial Films in Food Applications. *Food Chem.* **2009**, *114* (4), 1173–1182.
- [8] Mansur, H. S.; Sadahira, C. M.; Souza, A. N.; Mansur, A. A. P. FTIR Spectroscopy Characterization of Poly (Vinyl Alcohol) Hydrogel with Different Hydrolysis Degree and Chemically Crosslinked with Glutaraldehyde. *Mater. Sci. Eng. C* **2008**, *28* (4), 539–548 DOI: 10.1016/j.msec.2007.10.088.
- [9] Yang, J. M.; Su, W. Y.; Leu, T. L.; Yang, M. C. Evaluation of chitosan/PVA Blended Hydrogel Membranes. *J. Memb. Sci.* **2004**, *236* (1–2), 39–51 DOI: 10.1016/j.memsci.2004.02.005.
- [10] Holland, B. J.; Hay, J. N. The Thermal Degradation of Poly(vinyl Alcohol). *Polymer (Guildf)*. **2001**, *42* (16), 6775–6783 DOI: 10.1016/S0032-3861(01)00166-5.
- [11] Pawlak, A.; Mucha, M. Thermogravimetric and FTIR Studies of Chitosan Blends. *Thermochim. Acta* **2003**, *396* (1), 153–166.
- [12] Kumar, H. M. P. N.; Prabhakar, M. N.; Prasad, C. V.; Rao, K. M.; Reddy, T. V. A. K.; Rao, K. C.; Subha, M. C. S. Compatibility Studies of chitosan/PVA Blend in 2% Aqueous Acetic Acid Solution at 30 C. *Carbohydr. Polym.* **2010**, *82* (2), 251–255.

FABRICATION OF SELF-STANDING FLEXIBLE LiMn_2O_4 /MWCNT CATHODE FOR AQUEOUS RECHARGEABLE BATTERIES

Constantin Bubulinca*, Natalia Kazantseva, Jarmila Vilčáková, Petr Sába

Centre of Polymer Systems, Tomas Bata University in Zlin, třída Tomáše Bati 5678, 760 01
Zlín, Czech Republic

* Corresponding e-mail: bubulinca@utb.cz

ABSTRACT

In last decades the accent on energy storage technology increase constantly due to diversification of electrical energy sources and replacing of fuel vehicles with new electrical cars. This study follow to reduce the costs, improve environmental features of rechargeable Li-ion battery and also to enhance electrochemical properties of electrode. Using a technology based on lithium manganese oxide spinel as active material, multiwall carbon nanotubes as support network and an aqueous electrolyte bring a series of advantages such as low cost, non-polluting material which exhibits good specific capacity and nonflammable battery due to aqueous electrolyte. Technology of fabrication consist in fragmentation of LiMn_2O_4 particles in order to obtain nanoparticles, their dispersion in aqueous solution, followed by a vacuum filtration method and thermal treatment to remove water.

The effect of ball milling was diminution of particle size from 60 to 15 μm Dx90 and 2 μm to 200 nm Dx10. Structural modifications and stability of the surface obtained by mechanical mixing of LiMn_2O_4 /CNT are revealed using X-ray diffraction (XRD). Distribution and size of particles, long conductive networks formed by multiwall CNT, as well dispersion of elements in materials are revealed by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) endowed with a EDX detector. Electrochemical properties of binder free cathode base on LMO/CNT have been revealed grace to a potentiostat galvanostat device (electrochemical impedance spectroscopy and cyclic voltammetry). Multiwall CNT were mechanically mixed with LiMn_2O_4 , sonicated and filtrated to form a self-supported free standing film. Likewise, cyclic voltammetry shows the presence of two oxidation/reduction peaks and Raman spectra the stability of material during grinding process. The electrode exhibit high electrical conductivity (2.5×10^3 S/m), homogenous dispersion of materials and good specific capacity (78 mAh/g).

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic – Program NPU I (LO1504), project no. LTACH17015 as well as by the Operational Program Research and Development for Innovations co-funded by the European Regional Development Fund (ERDF) and national budget of the Czech Republic, within the framework of the project CPS - strengthening research capacity (reg. number: CZ.1.05/2.1.00/19.0409).

HOT-MELT ADHESIVES BASED ON METALLOCENE POLYOLEFINS

Igor Novák^{1,*}, Juraj Pavlinec¹, Ivan Chodák¹, Jozef Preťo², Vladimír Vanko²

¹ Polymer Institute, Slovak Academy of Sciences, Dúbravská cesta 9, 845 41 Bratislava,
Slovakia

² VIPO, Gen. Svobodu 1069/4, Partizánske, Slovakia

*Corresponding e-mail: igor.novak@savba.sk

ABSTRACT

Metallocene polyolefin-based adhesives have been prepared and tested. The amount of grafted metallocene polyolefin increases with increasing of the acrylic acid concentration in the feedstock. Efficacy was relatively low and reached the value 0.25 - 0.5. FTIR measurements showed the proliferation of poly (acrylic acid) graft quantity depending on the amount of acrylic acid in the feedstock.

INTRODUCTION

Metallocene polyolefins can be used for preparation of hot-melt adhesives having excellent surface and adhesive properties [1,2]. For this aim the modification of metallocene polymers is necessary. The targeted modifications of basic components are performed aimed to enhance certain parameters of the adhesive. The metallocene polyolefin-based adhesives needed modification to increase its polarity and adhesive properties by more polar compounds grafting. Efficient way of grafting used to initiate of modification peroxides and hydroperoxides molecules accumulated on polyolefin after activation controlled by thermal oxidation [3,4]. The initiation to form peroxide and hydroperoxide the high temperature is used or oxidation initiated by peroxides as well as various types of radiation. Such approach to grafting of polymers is mainly used for surface modification of foils and fibers.

In this contribution the grafting of the polar functional groups to the selected metallocene polyolefin has been investigated.

EXPERIMENTAL

Activation of RXP by peroxy groups

An accumulation of peroxide group with $O_2 + O_3$ was performed. (RXP = metallocene ethylene-octene copolymer Resinex PE RXP 1502) powder was modified in a flow of reaction gas creating placed in an O_3 source. Activation time was 3, 2 and 1 hour. The determined concentration of peroxidic oxygen determined by iodometric method after 3 hours of modification was 0.0098, and 0.0084 mol/kg is sufficient for the initiation of acrylic acid (AA) grafting. The advantage of ozone activation is the possibility to create peroxide functional groups on the macromolecules RXP already at RT in sufficient concentrations to start the grafting by radical polymerization of vinyl monomers, e.g. AA. The oxidation with ozone accumulation of peroxide was friendlier to the degradation of macromolecules as it proceeds with sufficient speed at nearly two orders of magnitude lower as compared to the oxidation of the oxygen itself.

RESULTS AND DISCUSSION

In *Tab. 1* the conditions of RXP grafting with the determination of poly(acrylic acid) (PAA) concentration of samples 4, 5 and 6 are summarized. The amount of grafted RXP polymer and the efficacy of grafting increase with increasing of the AA concentration in the feedstock. Efficacy is relatively low and reaches the value 0.25 - 0.5.

Tab. 1. Grafting of RX, oxygen plasma, 3 hours, source power = 300 W, gas flow = 5l/min.

	Preparation in toluene (150 ml)		
	sample 4	sample 5	sample 6
Activated RXP [g]	7.5	7.5	7.5
AA [ml]	16	8	4
grafted PAA[% in sample]	33.6	15.6	8.6
Grafting Efficacy	0.49	0.32	0.25

The presence of PAA in grafted RXP-g-AA was measured by FTIR analysis. (*Fig. 1* FTIR spectra were measured on a Nicolet 8700TM. For samples 4, 5 and 6, other than a valence bands pertaining CH deformation vibration (region of $2800-3000\text{ cm}^{-1}$), typical of PE appeared bands of the C-O and COC bonds (1715 and 1170 cm^{-1}) to suggests the presence of PAA chains. Figure 2 shows the FTIR spectra of the prepared graft polymers and a variety of polyacrylic acid PAA. The values of the FTIR absorbance for acid carbonyl compounds at

about 1715 cm^{-1} and the reference band at 1464 cm^{-1} show the proliferation of PAA graft quantity depending on the amount of AA in the feedstock.

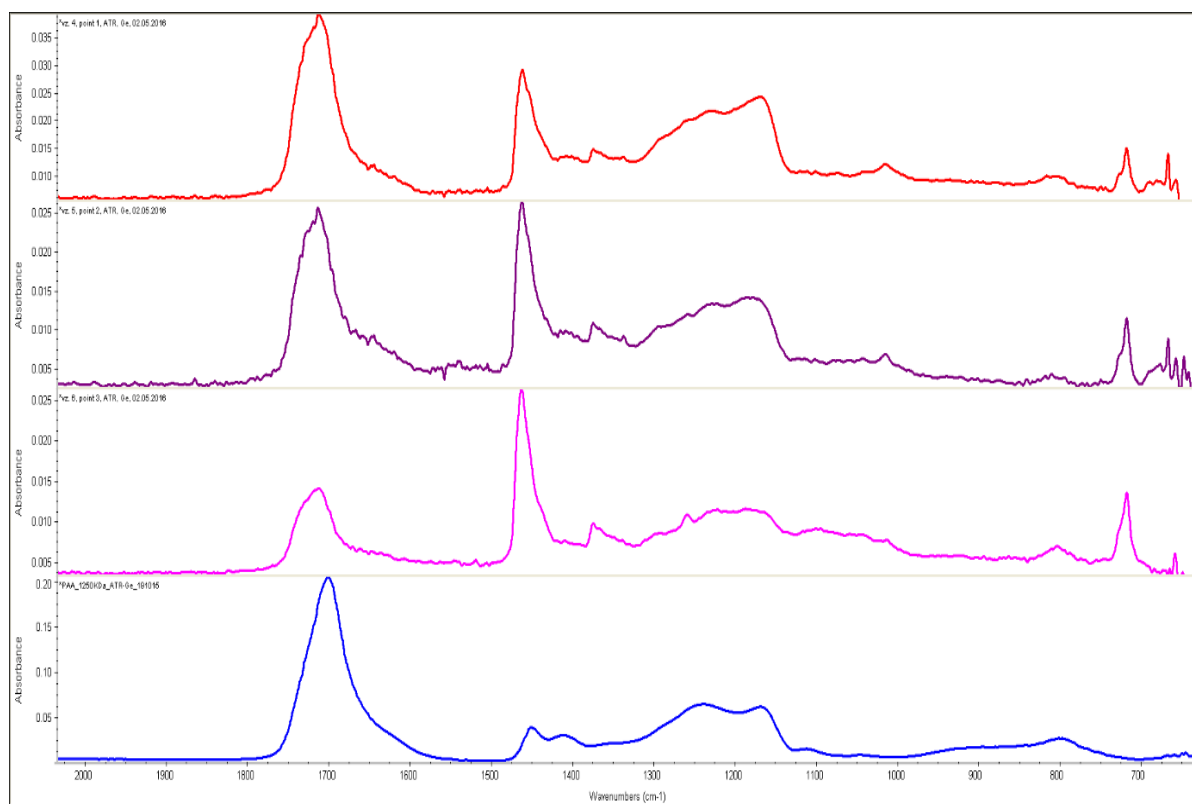


Fig. 1. FTIR spectra, samples: 4 – red, 5 - violet, 6 - cyclamin, 7 – blue.

CONCLUSION

The amount of grafted RXP polymer and the efficacy of grafting increase with increasing of the AA concentration in the feedstock. Efficacy was relatively low and reached the value 0.25 - 0.5. FTIR absorbance for acid carbonyl compounds at about 1715 cm^{-1} and the reference band at 1464 cm^{-1} show the proliferation of PAA graft quantity depending on the amount of AA in the feedstock.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors are grateful for financial support to the Slovak Research and Development Agency projects No. APPV-14-0566.

REFERENCES

- [1] Buchenska J. PP Fibres Grafted with Acrylic Acid. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 83, 2295, (2002).
- [2] Yalvac S., Karjala T., O'Bryane. *Adhesives and Sealants Industry*, 2005, vol. 12, p. 34.

[3] Patel J.B., Eodice A.K., LowY G. Low application temperature hot melt adhesive. *PCT/UAS 2010/043804* (2010).

[4] Davis K.T. Olefin-based hot melt adhesive compositions and nonwoven and packaging articles including the same. *US 20120329353* (2012).

INKJET PRINTABILITY DIAGRAMS USING DIMENSION-LESS CORRELATIONS

Pavol Šuly, Jan Mašlík, Petr Krčmář, Pavel Urbánek and Ivo Kuřitka*

Centre of Polymer Systems, Tomas Bata University in Zlin, třída Tomáše Bati 5678, 760 01
Zlín, Czech Republic

* Corresponding e-mail: kuritka@utb.cz

ABSTRACT

Ink-jet printing represents an important technology for deposition of functional materials in precise shape and resolution flat patterns. The most important step of this process is formation of a single drop. The drop formation can be characterized by dimensionless numbers. These criteria correlate physical parameters including material (viscosity, density and surface tension), process (velocity), and tool (nozzle geometry) parameters. Several approaches using plots in coordinate systems given by two dimensionless numbers have been already developed. These diagrams are most suitable for description printing inks showing Newtonian flow behaviour. In our work, we re-examined older approaches in order to analyse the mechanism governing “good printability”.

AKNOWLEDGEMENT

This work was supported by the Ministry of Education and Sport of the Czech Republic under the NPU I program (project LO1504).

METHACRYLATE POLYMERS WITH PENDANT CARBAZOLE GROUPS AS POLYMERIC MEMRISTORS

Marek Jurča^{1*}, Iurii Bandera², Tucker McFarlane², Stephen H. Foulger², Jarmila Vilčáková¹,
Natalia Kazantseva¹, Petr Sába¹

¹Centre of Polymer Systems, Tomas Bata University in Zlín, třída Tomáše Bati 5678, 760 01
Zlín, Czech Republic

²MSE, Clemson University, Clemson, SC, United States

* Corresponding e-mail: jurca@utb.cz

ABSTRACT

A new device has been recently realized, though it was postulated years ago as one of the fundamental passive circuit elements. This new device alters its conductivity based on its electronic history and is referred to as a memory resistor or “memristor”. The memristor is a passive circuit element which can be used in applications such as modelling synaptic response and new computing concepts. Traditionally, polymeric memristors such as Poly(2-(9H-carbazol-9-yl)ethyl methacrylate) (PMAK) have been dominated by bi-stable devices that only show a high conductivity 'on' state and a low conductivity 'off' state (*Fig. 1*). However, in the PMAK, the carbazole groups are constrained. Therefore, this work focuses on altering the flexibility of the carbazole groups allowing the polymer to achieve more conductivity states. This is achieved by the lengthening of the alkyl chains (n) connecting the pendant carbazole moieties with the polymer backbone, which allows control over the electrical properties of the device.

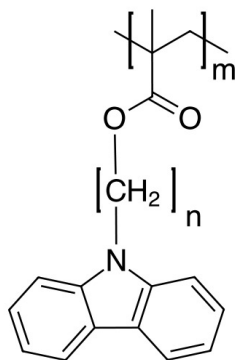


Fig. 1. Structure of polymers studied where $n = 4, 5, 6$.

Carbazole polymers were prepared by two different polymerizations - free radical and reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT), while varying the length of the side chain attaching the carbazole group. These polymers were characterized using NMR for structure, GPC for molecular weight (*Tab.1*). Dielectric spectroscopy was used for determination of relaxation processes in temperature and frequency dependence through activation energy. These polymers were thermally and optically characterized before the polymers were used in the fabrication of two-terminal devices. The voltage-current characteristics of these devices were then studied. It was shown that the optoelectrical properties are independent of polymer molecular weight and that the band-gap can be slightly modified by altering the functional side groups leading to conformation changes and thus all these polymers exhibit memristive behaviour of varying degrees.

Tab. 1. Basic characteristics of carbazole derivatized methacrylate polymers.

	type	M_w	PDI	T_g (°C)	HOMO (eV)	LUMO (eV)
n = 4	FR	106,000	5.9	91	-5.5	-1.9
n = 4	RAFT	16,000	2.1	90	-5.4	-1.9
n = 5	FR	75,000	5.1	75	-5.5	-2.0
n = 5	RAFT	13,000	1.9	70	-5.4	-1.9
n = 6	FR	21,000	2.9	66	-5.5	-2.0
n = 6	RAFT	11,000	1.7	65	-5.5	-2.0

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic – Program NPU I (LO1504), as well as by the Operational Program Research and Development for Innovations co-funded by the European Regional Development Fund (ERDF) and national budget of the Czech Republic, within the framework of the project CPS - strengthening research capacity (reg. number: CZ.1.05/2.1.00/19.0409). In addition, this work was supported by the National Science Foundation on the Grant # OIA-1632881.

NANOSTRUCTURING OF POLYMETHYL METHACRYLATE SURFACE WITH USE OF HIGHLY ETCHING PLASMA

Jakub Kelar^{*}, Zlata Tučeková, Zdeňka Doubková, Richard Krumpolec and Miroslav Zemánek

R&D Centre for Low-Cost Plasma and Nanotechnology Surface Modifications,
Masaryk University, Kotlářská 267/2, 611 37 Brno, Czech Republic

* Corresponding author e-mail: jakub.kelar@mail.muni.cz

ABSTRACT

The study presents the results of polymethyl methacrylate (PMMA) surface modification induced by highly etching atmospheric pressure plasma. For plasma modification of flexible PMMA sheets, a technology capable to meet the industrial production requirements based on diffuse coplanar surface barrier discharge (DCSBD) was used. Change of wetting phenomena of PMMA surface with plasma treatment time and gas mixtures was demonstrated. To observe the etching of the polymer surface, a scanning electron microscopy (SEM) was used. As observed, plasma etching in hydrogen gas led to the formation of nanoscale pillar-like structures on modified PMMA surface. We have achieved full range change of wetting (reference water contact angle value of 78°) from the hydrophobic surface for plasma containing pure hydrogen $\sim 120^\circ$ to hydrophilic PMMA surface for plasma treatment in nitrogen-containing plasma $\sim 10^\circ$.

INTRODUCTION

Plasma technologies are used for decades in wide range of industrial applications like cleaning, functionalization, adhesion improvement, deposition or in sputtering and etching of the surface. Plasma generated in reduction gases possess strong reductive and etching abilities for plasma surface modification of numerous materials like metals, polymers, silicon or carbon [1-3].

Dielectric barrier discharges provide solution for inline atmospheric pressure plasma modifications. In this paper, a hydrogen atmospheric pressure plasma generated by diffuse coplanar surface barrier discharge (DCSBD) with planar electrode geometry [4] was used for etching and plasma modification of thin polymethyl methacrylate (PMMA) foil [1,5,6]. We combined unique high-power density plasma (up to $\sim 100 \text{ W/cm}^3$) of DCSBD with etching

and reductive properties. Moreover, because of the possibility of concave roll-to-roll DCSBD electrode system we predict quick and accessible integration of industrial in-line reductive plasma modification in hydrogen containing atmosphere for numerous polymers or other flexible substrates.

In this work, surface plasma etching of PMMA was done in pure hydrogen and pure nitrogen, as well as in a save gas mixture of 95% nitrogen and 5% hydrogen (forming gas). The effect of all three gas mixtures was compared on the wetting properties of plasma-modified PMMA surface by standard water contact angle (WCA) measurement. The changes in surface morphology of PMMA was studied using scanning electron microscopy.

EXPERIMENTAL SETUP

This study was conducted on 50- μm thin pure PMMA foil from company DENZ BIO-Medical GmbH (Germany). DCSBD plasma source from spin-off company of Masaryk University, ROPLASS s.r.o. (Czech Republic) was used for the surface modification experiment. The plasma was in all gas mixtures ignited using the frequency of 15 kHz and input power of 400 W. The samples were treated in dynamic regime in height of 0.2 mm above the DCSBD ceramics. The schematics of DCSBD as well as a picture of plasma generated in hydrogen DCSBD can be seen in *Fig. 1*.

Pure hydrogen and nitrogen (99.998 %, Messer) were used in the experiment. The forming gas mixture concentration was 5 % hydrogen in nitrogen. The DCSBD electrode system was embedded in the reactor chamber of volume approx. 2 L. The gas flow during the plasma treatment was kept at 1 L/min for hydrogen and at 5 L/min for forming gas and nitrogen.

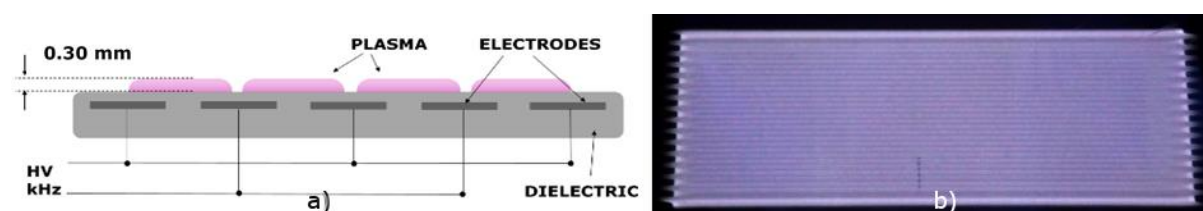


Fig. 1: a) Schematics of DCSBD plasma device and b) picture of DCSBD plasma in pure hydrogen

To measure the change of WCA we used See System (Surface energy evaluation System) apparatus from Advex Instruments (Czech Republic). Evaluation of average WCA value was done by dropping 10-15 water droplets with volume of 1 μl .

To observe the morphological changes and formation of pillar-like structures after the plasma modification process we used Scanning Electron Microscope Mira3 (Tescan, Czech Republic) with accelerating voltage of 5 kV. To prevent charging of the PMMA foil surface, the samples were coated with 10 nm of Au/Pd composite layer.

RESULTS AND DISCUSSION

The DCSBD plasma treatment of PMMA foil surface significantly changed wetting properties of the material. We observed different behavior for pure hydrogen atmosphere and for 5% hydrogen mixture with nitrogen as well as for pure nitrogen atmosphere. The contact angle values for treatment time of 5, 10 and 30 min can be seen on *Fig. 2*. Our study shows significant increase of contact angle and hydrophobic properties of the polymer surface after the plasma modification in pure hydrogen atmosphere. For treatment time of 10 minutes we saw increase in WCA from reference value $\sim 78^\circ$ to $\sim 114^\circ$. On the other hand, we observed significant decrease of contact angle after PMMA surface exposure to plasma generated in atmospheres containing nitrogen. For the same treatment time discussed above we achieved decrease of WCA from the reference value to 22° .

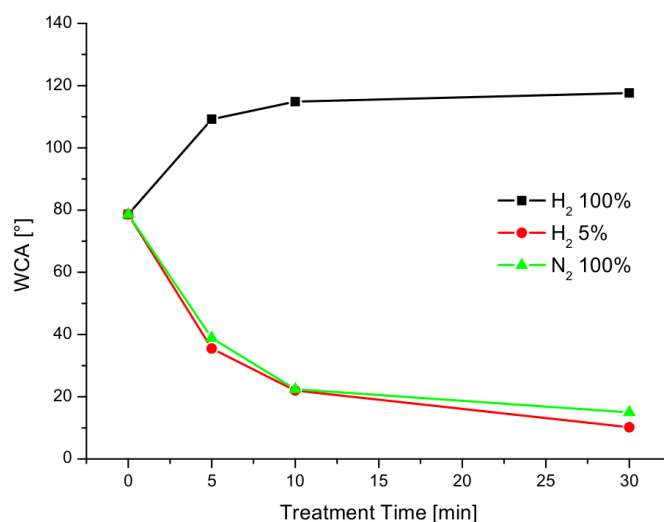


Fig. 2: Water contact angle depending on time of plasma treatment in different gas mixtures

To achieve significant topological change, we used prolonged treatment time such as 30 min. As the SEM images in *Fig. 3* taken at the $20\,000\times$ magnification demonstrate, the surface morphology was significantly changed from the reference smooth like surface (*Fig. 3a*). After

the 10 min of plasma treatment we can clearly see a formation of pillar structures on the surface of samples modified in atmospheres containing hydrogen atoms. In comparison of SEM image for pure hydrogen plasma (*Fig. 3b*) to plasma ignited in forming gas (*Fig. 3c*) we can see clear indications of etching phenomena with a difference in average size of pillar like structures. In case of forming gas plasma, we can see matrix of porous structure similar to the one formed in pure hydrogen plasma but larger in scale. In case of pure nitrogen (*Fig. 3d*), we can see traces of etching but without formation of pillar structure.

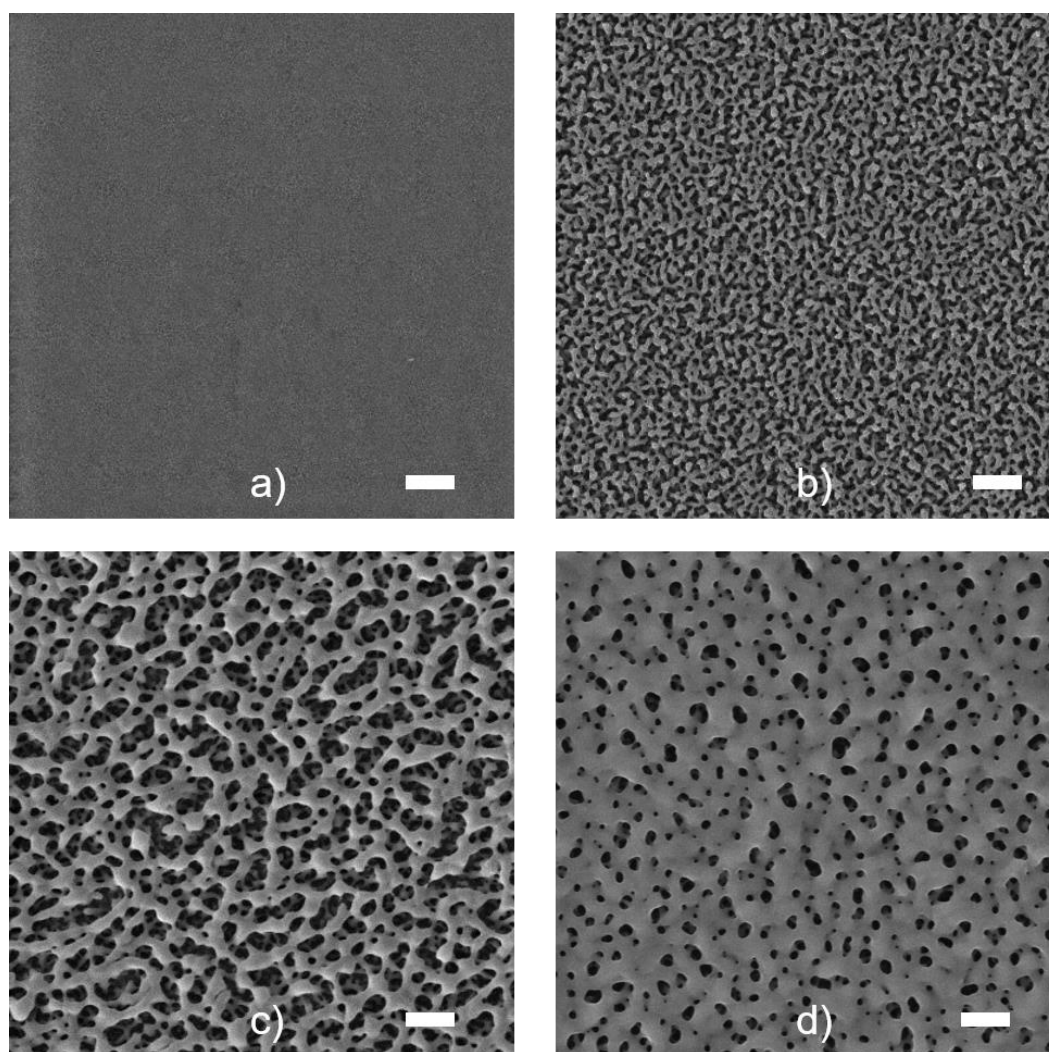


Fig.3: SEM images of PMMA surface of a) reference sample and samples plasma treated for 10 min in b) pure hydrogen, c) forming gas and d) pure nitrogen (scale bar 1 μ m).

Major results of presented study are discovery of formation of pillar like structures caused by etching in the plasma generated in hydrogen containing atmosphere and the relation of this effect to wetting phenomena. To conclude the results of this paper we will further analyze

possible explanation of difference in WCA measurement for pure hydrogen atmosphere and forming gas atmosphere in relation to formation of similar nanostructure on treated PMMA surface. Further investigation by means of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) is in order since we need better understanding of chemical bounds and active chemical agents (such as C-N and NH-C=O bond) on the surface that can promote significant WCA decrease even for pillar like structures displayed on SEM images. The methods such as Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), ellipsometry, transmissivity and reflectivity are advised too.

CONCLUSION

We studied plasma etching of PMMA surface in reducing DCSBD plasma. Atmospheric pressure plasma was generated in pure hydrogen, pure nitrogen and a mixture of 5% H₂ in a nitrogen. We observed an increase of wettability of PMMA surface after the treatment by nitrogen-containing plasma. On the other hand, using pure hydrogen plasma led to significant increase of contact angle resulting in hydrophobic PMMA surface. SEM analysis showed significant changes in surface morphology on modified PMMA samples and revealed strong plasma etching process in pure hydrogen plasma. Pillar-like structures observed on hydrogen plasma-etched PMMA are probably a reason for hydrophobic properties of plasma modified PMMA surface. The presented results show that DCSBD plasma provides a simple method for targeted modification of PMMA surface properties.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to acknowledge financial support from project LO1411 (NPU I), funded by Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic and by the project CZ.1.05/2.1.00/03.0086 funded by European Regional Development Fund.

LITERATURE

- [1] Collaud Coen, M. et al., Modification of the micro- and nanotopography of several polymers by plasma treatments. *Applied Surface Science*, 2003. Vol. 207, no. 1–4, s. 276–286.
- [2] Puliyalil, H.; Cvelbar, U., Selective Plasma Etching of Polymeric Substrates for Advanced Applications. *Nanomaterials*, 2016. Vol. 6, no. 6, s. 108.
- [3] Rezaei, F. et al., Surface modification of PET film via a large area atmospheric pressure plasma: An optical analysis of the plasma and surface characterization of the polymer film. *Surface and Coatings Technology*, 2017. Vol. 309, s. 371–381.

- [4] Stepanova, V. et al., Areal homogeneity verification of plasma generated by diffuse coplanar surface barrier discharge in ambient air at atmospheric pressure. *Contributions to Plasma Physics*, 2017. Vol. 57, no. 4, s. 182–189.
- [5] Her, E.K. et al., Superhydrophobic transparent surface of nanostructured poly(methyl methacrylate) enhanced by a hydrolysis reaction. *Plasma Processes and Polymers*, 2013. Vol. 10, no. 5, s. 481–488.
- [6] Cunge, G. et al., Dry efficient cleaning of poly-methyl-methacrylate residues from graphene with high-density H_2 and H_2-N_2 plasmas. *Journal of Applied Physics*, 2015. Vol. 118, no. 12, s. 123302.

NATURAL ANTIOXIDANTS FOR POLYESTERS STABILISATION

Anna Hurajová*, Vladimír Sedlářik

Centre of Polymer Systems, Tomas Bata University in Zlín, třída Tomáše Bati 5678, 760 01
Zlín, Czech Republic

* Corresponding e-mail: hurajova@utb.cz

ABSTRACT

Polyesters are polymers which are mostly used in laminating resins, molding compositions, films, surface coatings, rubbers, composites etc. [1]. The most well-known man-made polyester is polyethylene terephthalate (PET), which is used in the form of synthetic fibers. This polymer is generally non-biodegradable [2].

The resulting environmental impact of high global production of plastic materials has encouraged efforts from the polymer industry to develop biodegradable materials. Polylactic acid (PLA) is an aliphatic polyester derived from renewable sources, mainly starch and sugar. PLA polymers and their derivatives stand at the forefront of practical use [3]. This polymer has very low toxicity and high mechanical performance comparable to other commercial polymers such as PET and polystyrene (PS). It is highly transparent and has good barrier properties to aromas.

A continuing challenge for the polymer industry is to deliver new effects or enhanced properties from a range of materials that is often increasingly restricted [4]. A wide variety of compounds have been added to polymers to improve their stability. The main factors determining degradation during processing are elevated temperature, shear forces and the amount of oxygen present. The oxidation processes were traditionally inhibited using synthetic phenolic antioxidants but the possible health and environmental hazard represented by these compounds appeared. The attention turned towards the possible use of natural antioxidants as a potential stabilizers for polymers. The main natural antioxidants are carotenoids (contained in carrot, tomato, spinach, corn), flavonoids (found in red grapes, citruses, onion, leaves of green tea), phenolic acids (contained in various seeds), lignin and tannins (found in leaves and barks of woods). Flavonoids are the most effective processing stabilizers. Carotenoids act as antioxidants at small concentrations, but as pro-oxidants when

their amount is large. Natural antioxidants can be used in certain applications, but further research is needed to utilize their advantages in the full extent [5].

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by Technology Agency of the Czech Republic under the programme ZETA (project TJ01000330) and by Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic under programme NPU I (LO1504).

REFERENCES

- [1] Zia K. M., Noreen A., Ziber M.; Tasabum S. Recent developments and future prospects on bio-based polyesters derived from renewable resources: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, vol. 82, p. 1028 – 1040.
- [2] Zhang Ch.; *Biodegradable Polyesters: Synthesis, Properties, Applications*, Biodegradable Polyesters, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015.
- [3] Marcos B., Sárraga C., Castellari M., Kappen F., Schennink G., Arnau J.; Development of biodegradable films with antioxidant properties based on polyesters containing α -tocopherol and olive leaf extracts for food packaging applications. *Food packaging and shelf life*, 2014, vol. 1, p. 140 – 150.
- [4] James C. D., Jeynes C., Barradas N. P., Clifton L., Dalgliesh R. M., Smith R. F., Sankey S. W., Hutchings L. R., Thompson R. L.; Modifying polyester surfaces with incompatible polymer additives. *Reactive & Functional Polymers*, 2015, vol. 89, p. 40 – 48.
- [5] Kirschweng B., Tátraaljai D., Földes E., Pukánszky B. Natural antioxidants as stabilizers for polymers. *Polymer Degradation and Stability*, 2017, vol. 145, p. 25 – 40.

PLASMA TREATMENT OF PE TUBES IN CONTINUOUS REGIME USING SDBD WITH WATER ELECTRODES

Oleksandr Galmiz^{1*}, Miroslav Zemánek¹, David Pavliňák¹, Jozef Feranc², Jozef Ryba² and Mirko Černák¹

¹Department of Physical Electronics, Masaryk University, Brno, Kotlarska 2, 60137, Czech Republic

²Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology in Bratislava, Bratislava, Radlinského 9, 812 37, Slovakia

E-mail: oleksandr.galmiz@gmail.com

ABSTRACT

A new type of SDBD generating thin layers of plasma which propagate along the treated polymer surfaces was developed. This technique was aimed to achieve uniform atmospheric pressure plasma treatment of inner and/or outer surfaces of polymeric tubes and other hollow bodies. The results presented in this work show the possibility of such system to treat outer and inner surfaces of polyethylene (PE) tubes in a continuous mode.

INTRODUCTION

The surface treatment using electric plasmas is not just a green alternative to wet chemistry, but offers a large number of advantages for this kind of applications. Plasma treatment can result in a physical and/or chemical modification of the first few molecular layers of the surface. Therefore, unlike conventional wet processes, which may penetrate deeply into the treated material, plasma reacts only with the surface while maintaining the properties of the bulk.

In comparison with low-pressure plasmas industrial applications of non-thermal atmospheric pressure plasmas usually appear to be cheaper and more convenient alternative. That is why this type of plasma, nowadays, is used in variety of applications such as generation of ozone, plasma medicine, and pollution control [1]. The most significant area of such plasma applications is surface activations [2] of various materials. Surface properties as wetting, adhesion, and printability [3] may be significantly influenced by the plasma.

A new type of SDBD generating thin layers of plasma which propagate along the treated polymer surfaces [4–6] was developed. This technique was aimed to achieve uniform atmospheric pressure plasma treatment of inner and/or outer surfaces of polymeric tubes and other hollow bodies. The barrier discharge is generated from the contact line between liquid electrode, plasma working gas and dielectric material on the side where it is allowed by the mutual positions of liquid electrode levels.

The liquid-based SDBD arrangement presented in this work combines advantages of standard SDBD and discharges in liquids as well as eliminates disadvantage of standard SDBD. This method suggests the cost effective process of uniform and easy treatment with reduced or totally absent damaging of electrodes and/or dielectric body. Such configuration could be used for continual treatment of polymers without wariness about the metal contamination. It could be used, for example, in such processes as activation and coating of biomedical devices, sterilization, cleaning, surface modification, etc. [4]. Generating the plasma and executing the plasma surface treatment at atmospheric and near-atmospheric gas pressures have an additional advantage in that faster surface treatment due to higher active species densities, which can lead to higher productivity.

Though, it have been proved already that this kind of discharge could be used for treatment of different polymer materials [4,6], the challenge of continual treatment of long objects was still present. The results presented in this work will show the possibility of such system to treat outer surface of polymer materials in a continuous mode. The technical details of experimental setup would be discussed as well as results of treatment of polyethylene (PE) tubes would be shown.

EXPERIMENTAL SETUP

As the tested material, PE tubes were used. For the outer surface treatment PE tubes with outer diameter 6 mm and the 5 mm inner diameter were used. For the inner surface treatment PE tubes with outer diameter 4 mm and the 2 mm inner diameter were used. The liquid electrode was prepared as a 5%wt. of oxalic acid dihydrate solution (approx. 7.5 g of $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ per 100 mL), then diluted by deionized water to the appropriate conductivity. The choice of oxalic acid instead of some inorganic solutions was made to prevent formation of inorganic salt crystals. In all experiments the conductivity of solution was 50 mS/cm.

The power to liquid electrodes was supplied by the high voltage resonance generator Lifetech-300W coupled with function generator GW-Instek SFG-2104. The total power input was measured by power meter Orbit Merret OM 402 PWR.

This device for continual treatment of outer surfaces is unusual because of its configuration and physical principle. It consists of two chambers (0.3 L each) and each of them is connected with power supply unit with only one electrode (*Fig. 1 (a,c)*). The electrical connection between these two chambers is done by capacitive coupling. That means that electrically conductive liquid inside the dielectric tube is responsible for charge transfer and substitute the metal wires. Length of tube between chambers was 16 cm. Results of plasma treatment that are presented further in the text were obtained using 40 W of applied power and the speed of treatment 2.5 cm/s that roughly corresponds to 0.8s treatment time ($0.2\text{s} \times 4$).

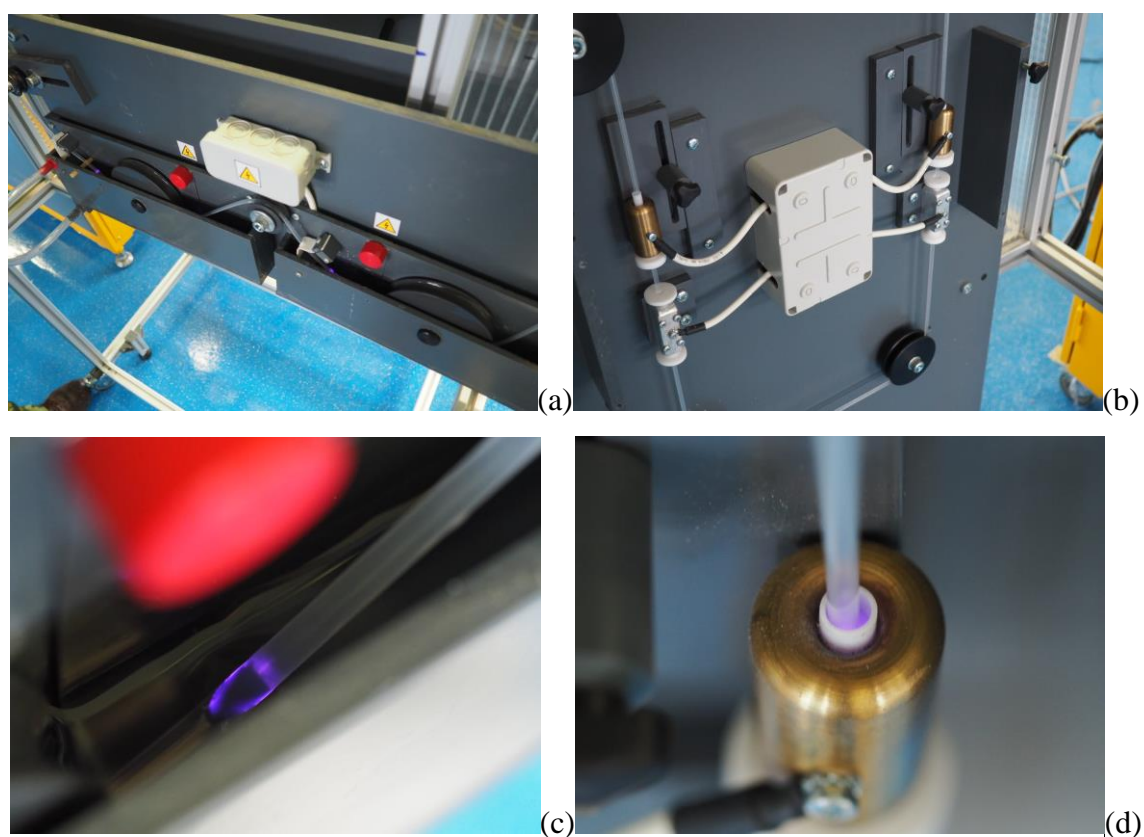


Fig. 1. General view of the discharge reactor used for outer (a) and inner (b) surface treatment and the plasma discharge itself (c,d).

Static contact angle measurements were performed on untreated and plasma-treated surfaces of the PE tubes by KRÜSS DSA30. The water contact angle was determined by sessile drop technique (1 μL volume). Deionised water was chosen as a testing liquid.

RESULTS AND DISCUSSIONS

The water contact angle (WCA) of untreated material depending from the side of the tube were 94° and 107° for outer and inner surfaces, respectively. These values are usual for such kind of material. After the plasma treatment the WCA decreased depending on the power input and the treatment speed. The standard deviation of contact angle was 5 degrees maximum. The aging effect of plasma treatment was also tested. The values of WCA increased with time, but even after 30 days the surface remains still hydrophilic.

In order to reveal the chemical changes on the surface of the treated material a XPS measurements were held. Elemental composition in atomic percentage of untreated and plasma treated samples is shown in *Tab. 1*.

Tab 1. The water contact angle and XPS atomic percentage of elements on the surface of polyethylene tube depending on the treatment conditions.

	Inner				Outer		
	Ref.	2cm/s		3cm/s	Ref.	2,5cm/s	
		40W	60W	80W	80W	40W	
WCA [°]	106,9	54,6	33,5	27,5	68	93,6	59,7
C [at. %]	94,7	88,4	80	76,1	85,6	90,5	78,5
O [at. %]	2,84	10,6	15,8	19,6	12,3	8,6	18,9

In this sense, this plasma technique not only allows obtaining PE tubes with low contact angles but also treated samples which keep their properties throughout time. These are very positive results from an industrial point of view because it allows obtaining low WCA material avoiding at the same time using vacuum and thus, expensive equipments.

CONCLUSION

The above described technique is viable and technically simple alternative to other plasma surface treatments of dielectric hollow bodies. It is flexible, employs simple high-voltage power supply operated at low frequencies, and can be easily modified for continuous and economical large-scale applications. The low energy consumption of this technique is suitable for industrial usage together with the absence of any expensive gases or electrode solutions. Particularly, the continual treatment has a big industry potential in applications

which requires high speed of surface treatment of specific bodies such as tubes with small diameter, but is not restricted to the mentioned one.

ACKNOWLEDGEMENT

This research has been supported by the project LO1411 (NPU I) funded by Ministry of Education Youth and Sports of Czech Republic, project TG02010067 funded by Technology Agency of the Czech Republic and by the project APVV-14-0301.

REFERENCES

- [1] Fridman A, Chirokov A and Gutsol A 2005 Non-thermal atmospheric pressure discharges *J. Phys. D. Appl. Phys.* **38** R1–24
- [2] Liston E M, Martinu L and Wertheimer M R 1993 Plasma surface modification of polymers for improved adhesion: a critical review *J. Adhes. Sci. Technol.* **7** 1091–127
- [3] Roth J R 2001 *Industrial Plasma Engineering: Volume 2 - Applications to Nonthermal Plasma Processing* (CRC Press)
- [4] Pavlišák D, Galmiz O, Zemánek M, Brablec A, Čech J and Černák M 2014 Permanent hydrophilization of outer and inner surfaces of polytetrafluoroethylene tubes using ambient air plasma generated by surface dielectric barrier discharges *Appl. Phys. Lett.* **105** 154102
- [5] Galmiz O, Pavlišák D, Zemanek M, Brablec A and Cernak M 2016 Study of surface dielectric barrier discharge generated using liquid electrodes in different gases *J. Phys. D. Appl. Phys.* **49** 65201
- [6] Galmiz O, Pavlišák D, Zemánek M, Brablec A, Černák M, Pavlišák D, Zemánek M, Brablec A and Cernak M 2017 Hydrophilization of outer and inner surfaces of Poly(vinyl chloride) tubes using surface dielectric barrier discharges generated in ambient air plasma *Plasma Process. Polym.* **14**

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF COMPOSITES BASED ON ETHYLENE VINYL ACETATE/NOVEL ADITIVUM

Martina Pummerová^{1*}, Daniela Veselá¹, Vladimír Sedlařík¹

¹ Centre of Polymer Systems, Tomas Bata University in Zlín, třída Tomáše Bati 5678, 760 01
Zlín, Czech Republic

* Corresponding e-mail: pummerova@utb.cz

ABSTRACT

The present study deals with the preparation and characterization of ethylene vinyl acetate materials containing fillers enriched with commercially available essential oils obtained by hydrodistillation extraction process from *Carum carvi* L. Two blends based on ethylene vinyl acetate, talc or bentonite with two type of extracts were prepared. The composition of essential oils extracted from fruits of caraway and the influence of two types of mineral fillers on the incorporation of caraway extracts was studied by gas chromatography mass spectrometry and gas chromatography mass spectrometry equipped with pyrolysis unit, respectively. The measurement of antibacterial activity of incorporated extracts after thermoplastic processing was determined by standard ISO 22196:2007 - Plastics: Measurement of antibacterial activity on plastics and other non-porous surfaces.

The materials prepared on twin-screw micro-extruder exhibit good homogeneity throughout the all sample volume and smooth surfaces. Results of essential oil compositions dissolved into acetone show that one extract contains only carvone. On the other hand, the second one includes carvone, limonene and trace amount of *beta*-myrcene. Gas chromatography spectra of pyrolysed composites confirm successful incorporation of both types of the essential oils and their stability in the mineral fillers after thermal incorporation into the polymer matrix. All types of prepared antibacterial materials exhibit a high effect on *Staphylococcus aureus* grown reduction.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was funded by the Technology Agency of the Czech Republic in the programme Zeta (Grant no. TJ01000329) and the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic within the NPU I programme (Grant no. LO1504).

SILICA-BASED MAGNETIC NANOCOMPOSITES FOR METHYLENE BLUE REMOVAL FROM WASTEWATER

Katerina Filatova^{*1}, Ayan Ray^{1,2}, Vladimír Sedlarík¹

¹Centre of Polymer Systems, Tomas Bata University in Zlín, třída Tomáše Bati 5678, 760 01
Zlín, Czech Republic

²Bennett University, Plot Nos 8-11, TechZone II, Greater Noida 201310, Uttar Pradesh, India

* Corresponding author: filatova@utb.cz

ABSTRACT

In recent years, magnetic nanocomposites have gained a considerable amount of attention for the removal of dyes from wastewater through chemical oxidation, biodegradation, membrane separation, electrochemical processes, etc. The classical adsorption method is widely used for the removal of dye. Silica-based magnetic nanocomposites have attracted much attention in the removal of dyes from aqueous solution among the extensive range of natural and synthetic adsorbents. Magnetic separation including adsorption method is a promising and cost-effective method in wastewater treatment due to its efficiency in the removal of dyes.

Magnetite-silica (Mag-Si) and Magnetite-Silica-Chitosan nanocomposites (Mag-Si-Cs) were successfully synthesized by co-precipitation synthesis and coated with TEOS to prevent particles aggregation. The Mag-Si composites were successfully impregnated with chitosan to form Mag-Si-Cs nanocomposites. Structural analysis of the nanocomposites was performed using scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). Whereas, X-ray diffraction (XRD) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) revealed magnetite phase and compositional analysis (organic-inorganic). Magnetic properties of the nanocomposites were investigated using vibrating sample magnetometer (VSM). An impact of time, pH and concentration of the dye on the removal efficiency were analysed precisely to understand the reaction mechanism. The removal efficiencies depend on the thickness of the coating. In conclusion, Mag-Si and Mag-Si-Cs adsorbents act as a potential claimant for environmental applications, i.e., water recovery from MethB, by precise pH management.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by the Ministry of Education and Sport of the Czech Republic under the NPU program (project LO1504).

TAILORING THE POLYMERIC SURFACE BY FLUOROQUINOLONES TO AVOID BACTERIAL CONTAMINATION

Kadir Ozaltin, Marian Lehocky*, Daniela Vesela, Petr Saha

Centre of Polymer Systems, Tomas Bata University in Zlin, třída Tomáše Bati 5678, 760 01
Zlín, Czech Republic

* Corresponding e-mail: lehocky@post.cz

ABSTRACT

Due to non-bioactive nature of polymeric materials, their usage in a body as a biomaterial may cause foreign body reaction and their surface is open to bio film formation, which may cause infections [1,2]. Surface modification of polymeric materials to create a bioactive surface has paramount importance to decrease the bacterial adhesion, hence avoid bacterial contamination. Such modification can be obtained by plasma modification followed by bioactive agent immobilization. In this study, surface of low density polyethylene (LDPE) was functionalized by plasma treatment using air as a carrier gas. Fluoroquinolones of Sparfloxacin (SpF), Enrofloxacin (EnF) and Lomefloxacin (LmF) were chosen to immobilize to avoid bacterial contamination.

INTRODUCTION

Bacterial contamination by endogenous and/or exogenous sources, which may cause nosocomial infections and failure of the implants, is one of the biggest drawbacks for the implanted bio- materials. Therefore, it threatens patient's comfort, prolongs hospitalization or healing time, leading to morbidity, results in reoperations to remove the implant and leads to excessive cost [3]. Bacterial adhesion is mediated by physicochemical interactions between bacterial strain and polymer surface and it depends on bacterial strain type, chemical composition of the polymer, surface chemistry, roughness, wettability, surface charge, and density. Such surfaces are open for bacterial interaction, followed by its adhesion and colonization onto the biomaterial surface and finally leads to bacterial biofilm formation [3]. After that, bacterial release occurs from the biofilm to the surrounding tissue, which may cause infections. Removing the biofilm from the surface is problematic; hence, initial bacterial adhesion onto the surface has to be inhibited in advance to avoid such medical

problems. In the polymeric biomaterials case, blending the polymer with antibacterial agents or copolymerization of antibacterial agents with monomer may bring in antibacterial properties [4]. However, large amount of antibacterial agents needs to be used and it may cause side effects when released from implant to human body [5]. Surface modification of biomaterials in order to create specific antibacterial layers to avoid bacterial adhesion is a promising method how to keep the desired bulk properties intact while the surface becomes more resistant to bacterial adhesion. In this way, the content of antibacterial agents is minimized, and due to their covalent immobilization, their release into the human body can be controlled. There are numerous antibacterial agents preventing bacterial infections. Among them, one of the most commonly used ones are fluoroquinolones (FQs), which are effective against both gram-positive and gram-negative bacteria by penetrating their cell walls to inhibit DNA gyrase with tolerable side effects [6].

Low-density polyethylene (LDPE) was selected as a polymeric substrate in this study and exposed to microwave (MW) plasma for surface treatment to functionalize the surface for further chemical interactions. Immediately after plasma treatment, N-allylme- thylamine (MAAM) vapor atmosphere was applied to the functionalized surface to amine functional group including graft polymer brush. After that, three selected FQs were immobilized onto the MAAM polymer brush in order to prepare active anti- bacterial layer with prospective utilization against nosocomial infections. Surface wettability of the samples was evaluated by water contact angle test, chemical analyses were carried out by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Surface morphology was analyzed by means of scanning electron microscope (SEM). Finally, antibacterial activity has been tested for both gram-positive and gram-negative bacterial strains of *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*, respectively. Antibacterial activity test revealed that prepared antibacterial surfaces were effective against *E. coli* but did not show the same effect against *S. aureus*. In general, surfaces prepared at pH6 were more efficient compare to pH3 counterparts.

EXPERIMENTAL

LDPE substrates were treated by 2.45 GHz MW plasma, generated by using PICO (Diener, Germany) with an input power of 20 W. Air was used as a discharge gas with 20 sccm flow rate under the chamber pressure of 50 Pa. Process time was set to 60 s to apply each side of LDPE substrate and samples, hereafter referred to as PE_Tre. After plasma treatment, samples were immediately exposed to MAAM vapor atmosphere for 20 s to graft polymer brush.

Finally, samples were placed in solution vials of FQs in pH 3 and pH 6 separately for 24 h for immobilization. The final prepared samples were labelled as SpF3, EnF3, and LmF3 for pH 3 and SpF6, EnF6, and LmF6 for pH 6. Finally, the samples were taken out of the solution vials, thoroughly washed with distilled water, and dried at laboratory conditions.

RESULTS AND DISCUSSION

Water contact angle recorded for LDPE surface is 85.3°, which is highly hydrophobic due to the typical characteristic of all polyolefins. After applied oxygen plasma treatment, hydrophilicity is significantly increased by decreasing Q_w to 55.8°. Such increase in wettability due to the incorporation of oxidative functional groups and tailoring the surface morphology by plasma particles. Therefore, LDPE surface after plasma treatment becomes more convenient for further immobilization.

XPS results relieved that carbon level is sharply decreased and oxygen level is increased after MW plasma treatment (*Tab. 1*). Fluorine is detected for each FQs immobilized samples except Sparfloxacin at pH3 due to insufficient immobilization.

As it seen from SEM results (*Fig.1*), LDPE surface (a) is displayed as relatively smooth morphology and after MW treatment, surface became rougher due to the etching by plasma particles (b). According to the insufficient immobilization, SpF3 sample (c) monitored small fraction of SpF as marked. However, for SpF6, fraction is homogenously distributed (f). EnF and LmF immobilizations were successful and homogenously distributed to the surface for samples of EnF3 (d), EnF6 (g), LmF3 (e) and LmF6 (h).

Tab. 1. XPS Results

Samples	C1s%	O1s%	N1s%	F1s%
PE	99.3	0.7	-	-
PE_Tre	77.2	18.6	4.2	-
SpF3	77.1	18.6	4.3	-
EnF3	76.5	15.2	7.4	0.9
LmF3	76.2	16.2	6.9	0.7
SpF6	74.7	15.9	8.2	1.2
EnF6	76.7	15.0	7.3	1.0
LmF6	76.6	15.5	6.8	1.1

As it listed in *Tab. 2*, non of the samples were effective against *S. aureus* but by means of *E. coli* each FQs coated samples were effective except SpF due to insufficient immobilization. Among them, EnF at pH 3 and 6 showed the best effect against *E. coli*.

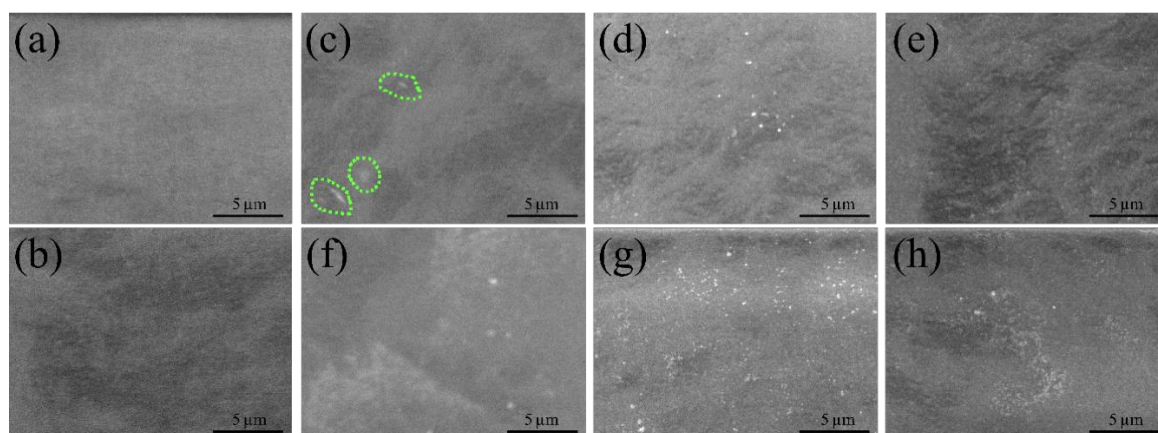


Fig. 1. SEM results

Tab. 2. Antibacterial results

Samples	<i>S. aureus</i> , N (CFU/cm ²)	<i>E. coli</i> , N (CFU/cm ²)
PE	3.0×10^5	4.3×10^6
SpF3	5.6×10^5	2.4×10^5
EnF3	3.2×10^5	< 1
LmF3	5.8×10^5	4.9×10^1
SpF6	2.0×10^5	4.4
EnF6	9.5×10^4	< 1
LmF6	3.6×10^5	2.5

CONCLUSION

Results indicate that plasma treatment originated appropriate surface properties by means of hydrophilicity and functional groups for further chemical immobilization. FQs chemicals were successfully immobilized except SpF at pH3. FQs immobilized samples were not effective against *S. aureus*, however effective against gram negative strains of *E. coli*.

ACKNOWLEDGMENT

This work was supported by the Ministry of Education and Sport of the Czech Republic under the NPU I program (project LO1504).

REFERENCES

[1] Xu L.C., Bauer J.W., Siedlicki C.A. Proteins, platelets, and blood coagulation at biomaterial interfaces. *Biointerfaces*, 2017, vol. 124, p. 49-68.

- [2] Maitz M.F. Applications of synthetic polymers in clinical medicine. *Biosurface and Biotribology*, 2015, vol. 1, p. 161-176.
- [3] Asadinezhad, A., Lehocky, M., Saha, P., Mozetic, M. Recent Progress in Surface Modification of Polyvinyl Chloride. *Materials*, 2012, vol. 5, P. 2937-2959.
- [4] Popelka, A., Novak, I., Lehocky, M., Chodak, I., Sedliacik, J., Gajtanska, M., Sedliacikova, M., Vesel, A., Junkar, I., Kleinova, A., Spirkova, M., Bilek, F. Anti- Bacterial Treatment of Polyethylene by Cold Plasma for Medical Purposes platelets, and blood coagulation at biomaterial interfaces. *Molecules*, 2012, vol. 17, P. 762-785.
- [5] Bilek, F., Sulovska, K., Lehocky, M., Saha, P., Humpolicek, P., Mozetic, M., Junkar, I. Preparation of Active Antibacterial LDPE Surface Through Multistep Physicochemical Approach II: Graft Type Effect on Antibacterial Properties. *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, 2013, Vol. 102, p. 842-848.
- [6] Karbassi E., Asadinezhad A., Lehocký M., Humpolíček P., Sáha P. Bacteriostatic activity of fluoroquinolone coatings on polyethylene films. *Polym Bull.*, 2015, vol. 72, p. 2049-2058.

THE EFFECT OF HIGH TEMPERATURES ON ANTIBACTERIAL ACTIVITY AND STRUCTURAL CHANGES OF PLA-BASED NISIN-CONTAINING FILMS

Pavλίna Holčapková^{*}, Anna Hurajová, Veronika Mikulcová, Vladimír Sedlařík

Centre of Polymer Systems, Tomas Bata University in Zlin, třída T. Bati 5678, 76001 Zlin,
Czech Republic

* Correspondence e-mail: holcapkova@utb.cz

ABSTRACT

The use of bacteriocins as natural compounds to generate active plastic materials has received considerable attention in the last decade. The most well-known bacteriocin, nisin has been used for the modification of many different polymers. However, only few studies have investigated formulating nisin-incorporated biodegradable films by means of thermoplastic processing relating to the sensitivity of nisin as a protein to high temperatures and the loss of its efficacy against pathogenic microorganisms. The presented work investigates the thermal stability of bacteriocin nisin in polylactide (PLA) and polylactide/polyethylene glycol (PLA/PEG) films at temperatures approaching the processing temperature of PLA. The samples were prepared by solvent cast technique and characterized according to their thermal, structural and antibacterial properties. Research on the thermal stability of nisin in the PLA and PLA/PEG systems was carried out by exposing the given films to high temperatures (160°C and 180°C) for a duration of up to 4 h. Assessment of the antibacterial activity of the samples was carried out by the agar diffusion method against *Micrococcus luteus*, while the structural changes in the polymer matrix were evaluated by gel permeation chromatography. The results showed that nisin retained almost 70% of its antimicrobial activity in the PLA matrix, even after treatment at 160°C for 15 min. The presence of PEG significantly increased the degradation of nisin as well as it enhanced the degradation of the PLA matrix.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was co-financed by the Ministry of Agriculture of the Czech Republic (project no. QJ1310254), and the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic (project no. LO1504). P. Holcapkova is grateful for the support lent by the Internal Grant Agency of Tomas Bata University in Zlin (project no. IGA/CPS/2018/003).

THERMOELECTRICAL BEHAVIOUR OF SURFACE-TREATED MULTIWALL CARBON NANOTUBE FILLED ETHYLENE-OCTENE POLYMER COMPOSITES

Petr Slobodian^{1*}, Nuri Karakurt¹, Robert Olejník¹, Romana Danova¹

¹Centre of Polymer Systems, Tomas Bata University in Zlín, třída Tomáše Bati 5678, 760 01
Zlín, Czech Republic

* Corresponding e-mail: slobodian@cps.ft.utb.cz

ABSTRACT

Recently, due to their extraordinary properties, multi-wall carbon nanotube (MWCNT) based stretchable and flexible polymer composite materials have been used in various applications such as energy harvesting. In this research, we report the different treated carbon nanotubes with an ethylene-octene (EOC) copolymer matrix for efficient thermoelectric power capability. Samples were examined by high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), scanning electron microscopy (SEM). CNTs showed that treatment with HNO₃ enhanced composites p-type electrical conductivity, thermoelectric power (Seebeck coefficient) increased accordingly. The results revealed a dramatic increase of the Seebeck voltage differences up to 18.19 $\mu\text{V/K}$ for the MWCNT(HNO₃)/EOC composites, while the MWCNT(pristine)/EOC composite provided only 7.06 $\mu\text{V/K}$. These p-type thermoelectric materials can provide important development in energy harvesting application with good conversion efficiency.

INTRODUCTION

A thermoelectric material possesses the ability to convert thermal energy into electrical energy through a process known as the Seebeck effect, which is based on electron transfer within different metallic semiconductors. A thermoelectric module is a device that is specifically used for the conversion of thermal energy to electrical energy. In general, thermoelectric materials combine with fillers such as polymeric substrate which is named polymer thermoelectric composites [1].

Fabrication of polymer thermoelectric composites, two classes of nanofillers are applied generally. One class of fillers are inorganic particles including Te nanorods [2,3,4], SnSe [5,6] and Bi₂Te₃ [7,8], exhibiting high Seebeck coefficient. Another mostly used class of

filling materials are carbon particles such as carbon nanotubes [9,10] and graphene [11,12], possessing high electrical conductivity. In this study, we mainly introduce the thermoelectric properties of polymer/carbon nanotube composites and compare the features of their functionalized forms.

The conversion efficiency of thermoelectric is closely related to a dimensionless figure of merit, which is defined as $ZT = S^2\sigma T/\kappa$, where S is the Seebeck coefficient, σ is the electrical conductivity, κ is the thermal conductivity and T is the absolute temperature, respectively.

A major objective with thermoelectric technology is to maximize efficiency in order to advantage of the abundance of waste heat. With this in mind, the effectiveness and performance of a thermoelectric is defined by Equation 1:

$$Z = \frac{\sigma S^2}{\kappa} \quad (1)$$

where Z is the Figure of Merit (FoM), σ is the electrical conductivity, S is the Seebeck coefficient, and κ is the thermal conductivity.

As a principle of determining the Seebeck coefficient, heat moves through a solid material by means of conduction, the transfer of heat energy by microscopic diffusion and collisions or particles or quasi-particles within a body due to a temperature gradient. The rate of heat transfer per unit area through a material is the heat flux. Heat flux is directly proportional to the temperature gradient. The rate of heat transfer per unit area through a material is the heat flux. Seebeck coefficients have units of voltage per unit temperature, usually expressed in microvolts per Kelvin, and can be calculated using Equation 2:

$$S = -\frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (2)$$

where ΔV is the voltage difference between the hot and cold sides of a thermoelectric material and ΔT is the change in temperature between the sides. Thermocouples are often used to measure the temperatures ΔT and a voltmeter can be used to measure the voltages ΔV . The ΔV can have a positive or negative value, depending on whether the mobile charges are holes or electrons, thus giving the Seebeck coefficient a positive or negative value [13].

EXPERIMENTAL

The purified multi-walled carbon nanotubes manufactured by acetylene chemical vapour deposition method were purchased from Sun Nanotech Co. Ltd., China with purity >90% and electrical resistivity $0.12 \Omega \text{ cm}$ (diameter 10-30 nm, length 1-10 μm). The ethylene-octane copolymer (EOC) with 45 wt% of octane content (ENGAGE 8842) was purchased from Dow Chemicals. The density of EOC was 0.8595 gcm^{-3} .

The nanotubes were prepared in four different forms: treated with potassium permanganate (KMnO_4), nitric acid (HNO_3) were compared with pristine.

Surface oxidation: 3 g of MWCNTs was added to 300 ml of concentrated HNO_3 and then heated at $130 \text{ }^\circ\text{C}$ for 4 h. After that, the solution was cooled and filtered by vacuum pump. The sediment washed several times by deionized water until the neutralization and dried at 60°C overnight. The oxidized nanotubes were denoted MWCNT(HNO_3).

Hummer's oxidation: 2 g pristine MWCNTs was added to 250 ml of 0.5M H_2SO_4 with a reflux condenser, then 5 g of KMnO_4 added into solution as an oxidization agent. The dispersion was sonicated at $85 \text{ }^\circ\text{C}$ for 15 h using thermostatic ultrasonic bath (Bandelin Electronic DT 103H). Then, the filtration was filtered and washed with hydrochloric acid (HCl) to remove MnO_2 and washed with water until the neutralization. These oxidized nanotubes were denoted MWCNT(KMnO_4) [14].

The structure of MWCNT/EOC composite was observed with the help of scanning electron microscope (SEM) NOVA Nano SEM 450 (FEI). In addition, Pristine MWCNTs were analysed via transmission electron microscopy (TEM) using microscope JEOL JEM 2010 with 160 kV. The sample was prepared on 300 mesh copper grid with a carbon film (SPI, USA) from MWCNT dispersion in acetone prepared by ultrasonication, which was deposited on the carbon grid and dried. On the other hand, MWCNT/EOC composites were prepared in EOC/Toluene (%5 solution of EOC in toluene) by ultrasonication. The sonication process was carried out in ultrasonic bath for 3 hr at $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Then the dispersion was poured into acetone and forms a precipitate. Then the composites have been prepared by compression molding at $90 \text{ }^\circ\text{C}$.

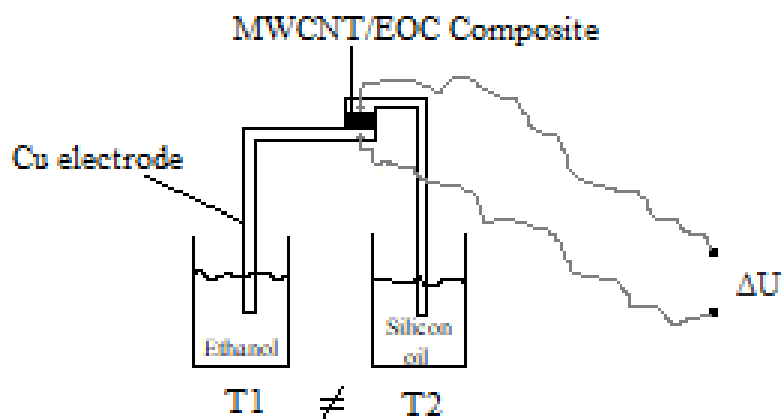


Fig. 2. Thermoelectric measurements of MWCNT/EOC composites with temperature difference.

The thermoelectric power measurement was carried out for all samples (diameter 20 mm, thickness 2 mm). Circular composites were placed between two copper electrodes. The end of one electrode immersed into ethanol bath, while other electrode immersed into silicon oil. The temperature at the copper/composite surfaces were measured by a digital thermometer. The thermoelectric current was determined with a Multiplex data logger 34980A.

RESULTS AND DISCUSSION

We have synthesized MWCNT/EOC composites by using HNO_3 , KMnO_4 treatments. We also prepared MWCNT(pristine)/EOC to contribute comparable data. *Fig. 3(a)* displays a HRTEM image of the individual MWCNT. This reveals the wall structure which is relatively well aligned with several outer walls.

Fig. 3(b) demonstrates a typical cross-section SEM image of the MWCNT(pristine)/EOC composite. The composite is dense and mainly composed of nanostructures with a diameter 30-100 nm and randomly dispersed in EOC copolymer matrix. As can also be seen in this figure, outstanding individual tubes contribute certain electrically percolating network in composite fracture. *Fig. 3(c)* displays the composite sample image.

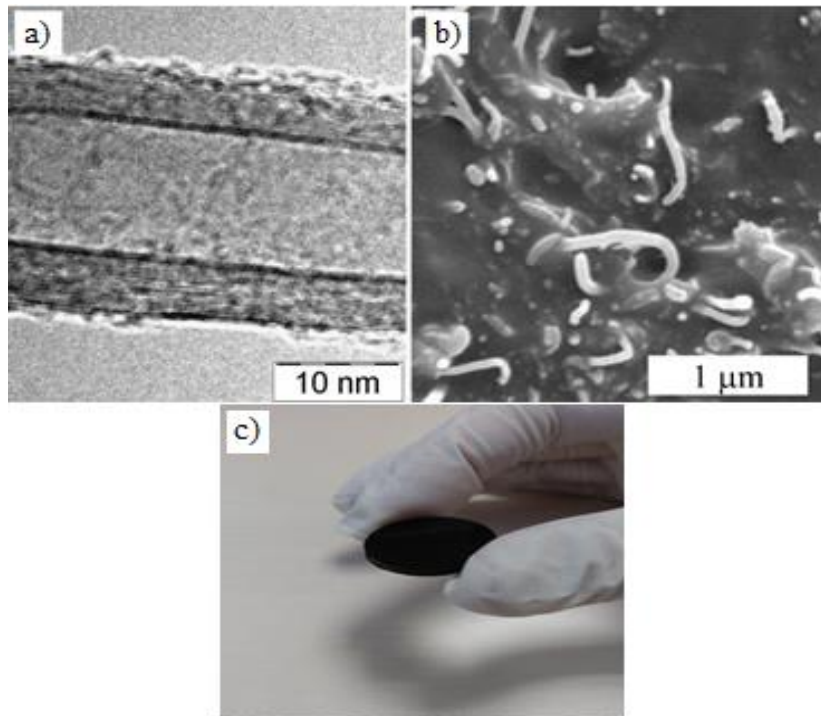


Fig. 3. a) High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) detailed view of the structure of individual MWCNT; b) Scanning electron microscope (SEM) micrographs of the surface of entangled MWCNT(Pristine)/EOC networks; c) Composite sample

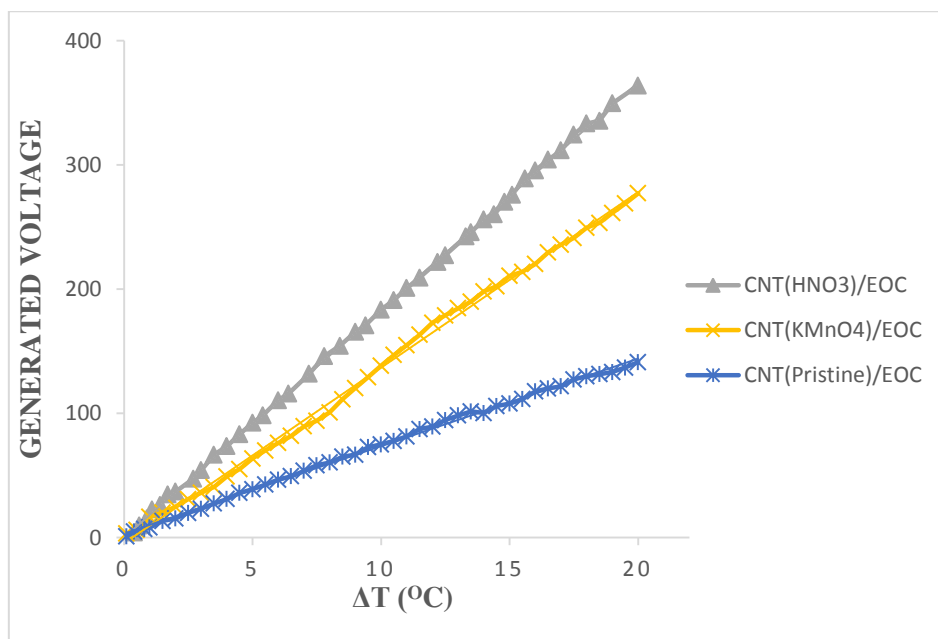


Fig. 4. Temperature difference dependence of generated electric voltage by MWCNT(HNO₃)/EOC, MWCNT(KMnO₄)/EOC, MWCNT(Pristine)/EOC

As illustrated in *Fig. 4*, as p-type treatment with HNO₃ and KMnO₄ significantly increase the thermoelectric seebeck effect. The maximum Seebeck coefficient of MWCNT(HNO₃)/EOC composite is 18.19 $\mu\text{V/K}$ when with 30% MWCNT, which 2.58 times as high as that of the pristine.

Tab. 1. Seebeck Coefficients of treated composite samples.

Ingredients	S (Seebeck Coefficient)	Units
MWCNT(HNO ₃)/EOC	+18.19	$\mu\text{V/K}$
MWCNT(KMnO ₄)/EOC	+13.86	$\mu\text{V/K}$
MWCNT(pristine)/EOC	+7.06	$\mu\text{V/K}$

As can be seen in *Tab.1*, HNO₃, KMnO₄ treatments exhibit +18.19, +13.86 $\mu\text{V/K}$ respectively, while pristine demonstrates +7.06 $\mu\text{V/K}$. The use of MWCNT(HNO₃)/EOC composite with a high power factor is the important factor for efficient performance of a thermoelectric generator. The power factor is important value since it is directly related to the usable power attainable from the thermoelectric material [13].

CONCLUSIONS

In this work, the aim was to oxidize MWCNTs due to increase the thermoelectric power of polymer composites made of EOC composites due to their p-type and n-type electrical conductivity performance. A relatively high thermoelectric power of 18.19 $\mu\text{V/K}$ was obtained in MWCNT(HNO₃)/EOC. Therefore, the specimens showed a p-type semiconductor behaviour with the CNTs and copolymer content. This result shows that p-type conductive MWCNT(HNO₃)/EOC composites can be a promising new type thermoelectric composites which demonstrate energy harvesting application.

ACKNOWLEDGEMENTS

This research was supported by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic – Program NPU I (LO1504) and with the support of Operational Program Research and Development for Innovations co-funded by the European Regional Development Fund (ERDF) and national budget of the Czech Republic, within the framework of the project CPS - strengthening research capacity (reg. number: CZ.1.05/2.1.00/19.0409).

REFERENCES

- [1] System to measure thermal conductivity and seebeck coefficient for thermoelectrics, NASA, 2012.
- [2] See K.C., Feser J.P., Chen C.E., Majumdar A., Urban J.J., Segalman R. A. Water processable polymer- nanocrystal hybrids for thermoelectrics. *Nano Lett*, 10 (2010), p. 4664-4667.
- [3] Wang Y., Zhang S.M., Deng Y. Flexible low-grade energy utilization devices based on high-performance thermoelectric polyaniline/tellurium nanorod hybrid films. *J Mater Chem., A* 4 (2016), p. 3554-3559.
- [4] Yang Y., Lin Z.H., Hou T., Zhang F., Wang Z. L. Nanowire-composite based flexible thermoelectric nanogenerators and self-powered temperature sensors. *Nano Res*, 5 (2012), p. 888-895.
- [5] Ju H., Kim J. Fabrication of conductive polymer/inorganic nanoparticles composite films: PEDOT: PSS with exfoliated tin selenide nanosheets for polymer-based thermoelectric devices, *Chem Eng J*, 297 (2016), p. 66-73.
- [6] Ju H., Kim J. Chemically exfoliated snse nanosheets and their snse/poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate) composite films for polymer based thermoelectric applications, *Acs Nano*, 10 (2016), p. 5730-5739.
- [7] Chatterjee K., Mitra M., Kargupta K., Ganguly S., Banerjee D. Synthesis, characterization and enhanced thermoelectric performance of structurally ordered cable-like novel polyaniline-bismuth telluride nanocomposite, *Nanotechnology*, 24 (2013), 215703.
- [8] Zhang B., Sun J., Katz H. E., Fang F., Opila R. L. Promising thermoelectric properties of commercial pedot: pss materials and their bi₂te₃ powder composites, *Acs. Appl. Mater Interfaces*, 2 (2010), p. 3170-3178.
- [9] Wang L. M., Yao Q., Xiao J. X., Zeng K. Y., Qu S. Y., Shi W., *et al.* Engineered molecular chain ordering in single-walled carbon nanotubes/polyaniline composite films for high-performance organic thermoelectric materials, *Chemistry-An Asian J*, 11 (2016), p. 1804-1810.
- [10] Yu C., Choi K., Yin L., Grunlan J.C. Light-Weight flexible carbon nanotube based organic composites with large thermoelectric power factors, *Acs. Nano*, 5 (2011), p. 7885-7892.
- [11] Xiong J. H., Jiang F. X., Shi H., Xu J. K., Liu C. C., Zhou W. Q., *et al.* Liquid exfoliated graphene as dopant for improving the thermoelectric power factor of conductive pedot: pss nanofilm with hydrazine treatment, *Acs. Appl. Mater Interfaces*, 7 (2015), p. 14917-14925.

- [12] Yoo D., Kim J., Kim J.H. Direct synthesis of highly conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(4-styrenesulfonate) (PEDOT: PSS)/graphene composites and their applications in energy harvesting systems, *Nano Res*, 7 (2014), p. 717-730.
- [13] Slobodian P., Riha P., Olejnik R., Benlikaya R. Analysis of sensing properties of thermoelectric vapour sensor made of carbon nanotubes/ethylene- octene copolymer composites, *Carbon* 110, 2016, p.257-266.
- [14] Kuang- Hsu W., Da- Wei W., Ian R.G. Revisiting oxygen reduction reaction on oxidized and unzipped carbon nanotubes- *Carbon* 81 (2015), p. 295-304.

β -CHITIN INCORPORATED AND CALCIUM CARBONATE MINERALIZED POLYMERIC HYDROGEL SCAFFOLDS: AN INTERESTING BIOINSPIRED BIOMATERIALS

Vida Čadež², Nabanita Saha^{1*}, Maja Dutour Sikirić² and Petr Sába¹

¹Centre of Polymer Systems, Tomas Bata University in Zlin, tř. Tomáše Bati 5678,
760 01 Zlín, Czechia

²Division of Physical Chemistry, Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54,
10000 Zagreb, Croatia

* Corresponding e-mail: nabanita@utb.cz

ABSTRACT

Polymeric hydrogel scaffolds are interesting as they are considered as potential materials for medicinal usage. “PVP-CMC based hydrogel” or hydrogel scaffolds are one of them. To enhance their bioactivity and preserve biodegradability, β -chitin was incorporated into the PVP-CMC hydrogel. β -chitin is natural polymer isolated from the cuttlebone of common cuttlefish (*Sepia officinalis*, L.). Both “PVP-CMC” and “PVP-CMC- β -chitin” hydrogels were then mineralized with calcium carbonate (CaCO_3) following biomimetic mineralization technique and termed as “PVP-CMC- CaCO_3 ” and “PVP-CMC- β -chitin- CaCO_3 ” to improve bioactivity as well as reinforcement. Rheological data show that incorporation of β -chitin (0.5%) increase the elasticity of all the PVP-CMC based hydrogel scaffolds, while resistance to compression is preserved. The swelling study, conducted in Ringer's solution at 37°C, indicated that non-mineralized (PVP-CMC and PVP-CMC- β -chitin) hydrogel scaffolds have good water absorption and retention properties in comparison with mineralized (PVP-CMC- CaCO_3 and PVP-CMC- β -chitin- CaCO_3) hydrogel scaffolds. The rheological study confirmed that β -chitin increase the elasticity of PVP-CMC hydrogel scaffold, resulting in an interesting bioinspired biomaterial that has a decent biomedical potential.

INTRODUCTION

The ideal biomaterial for biomedical applications should be biocompatible, reasonably porous, highly adjustable, biodegradable and bioactive. Example of such promising biomaterial can be polyvinylpyrrolidone – carboxymethylcellulose (PVP-CMC) hydrogel

scaffold that has a potential of use as a wound dressing material, biomaterial for cancellous bone regeneration and simultaneous drug delivery system [1,2]. These scaffolds exhibit good properties as wound dressing [1, 3] and, when mineralized have potential for use as a bone tissue regeneration material [2, 4]. Their further enhancement was provided with the integration of chitin, a natural biopolymer which increased the elasticity and provided a bioactive structure that mimics natural extracellular matrix [5]. This work will in more detail characterize the properties of PVP-CMC hydrogel scaffolds with and without 0.5% of β -chitin integrated into their matrices. These scaffolds will be compared in two forms: non-mineralized (PVP-CMC) and calcium carbonate (CaCO_3) mineralized (PVP-CMC- CaCO_3).

EXPERIMENTAL

β -chitin was isolated from the cuttlebone of the common cuttlefish (*Sepia officinalis*, L.). Hydrogels were prepared and mineralized using previously described protocol [5] especially following the biomimetic biomineralized technique and analysed by Fourier transforms infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), rheology, simple compression and swelling study.

RESULTS AND DISCUSSION

Prepared PVP-CMC- β -chitin scaffolds are translucent, can easily adhere to surfaces and be moulded into different shapes. In comparison, non-mineralized (PVP-CMC and PVP-CMC- β -chitin) hydrogel scaffolds have similar FTIR spectra, with most prominent FTIR intensities being C-O-C stretching around 1045 cm^{-1} (*Fig 1*). Since chitin is chemically similar to other polysaccharides used for hydrogel preparation, this result is expected. After mineralization, only spectra characteristic for calcium carbonate are noticeable with the most intensive peaks at 1400 and 874 cm^{-1} corresponding to the vibration of calcite.

Mineralization is most noticeable on the outer side of hydrogel scaffolds, but spherical carbonate crystals are also present in porous inner part of the scaffolds (*Fig 2*).

Rheology measurements (*Fig 3*) confirms that elasticity is superior in all samples containing chitin, including mineralized and non-mineralized samples. All are “true gels” with prominent elastic behaviour, except for the non-mineralized PVP-CMC- β -chitin scaffold, which has viscoelastic behaviour, characterized by the increase of the storage (G'') and a decrease of loss (G') modulus, proportional to angular frequency (*Fig 3*). This behaviour is not evident after the mineralization of the same scaffold.

Swelling behaviour was highly dependent on the mineralization, while the composition of scaffolds itself had a much smaller influence on the degree of swelling. After mineralization, it significantly drops, while the difference in the compositions remains in the standard deviation error (*Fig 4*).

Simple compression tests showed that moist hydrogel scaffolds have similar mechanical properties (*Tab 1*). As expected, mineralized samples had better mechanical properties than non-mineralized. A compression test has also been confirmed that the integration of β -chitin onto PVP-CMC hydrogel scaffold does not daunt its mechanical properties.

Tab 1. Comparison of mechanical properties of non-mineralized and CaCO₃ mineralized hydrogel scaffolds. (The diameter of all scaffolds was 10.4 mm)

Hydrogel scaffold	Stress @ Peak (MPa)	Force @ Peak (N)	Young's Modulus (N/mm ²)
Non-mineralized			
PVP-CMC	0.038	3.25	0.241
PVP-CMC- β -chitin	0.030	2.90	0.240
Mineralized			
PVP-CMC- CaCO ₃	0.040	3.44	0.291
PVP-CMC- β -chitin-CaCO ₃	0.035	3.00	0.271

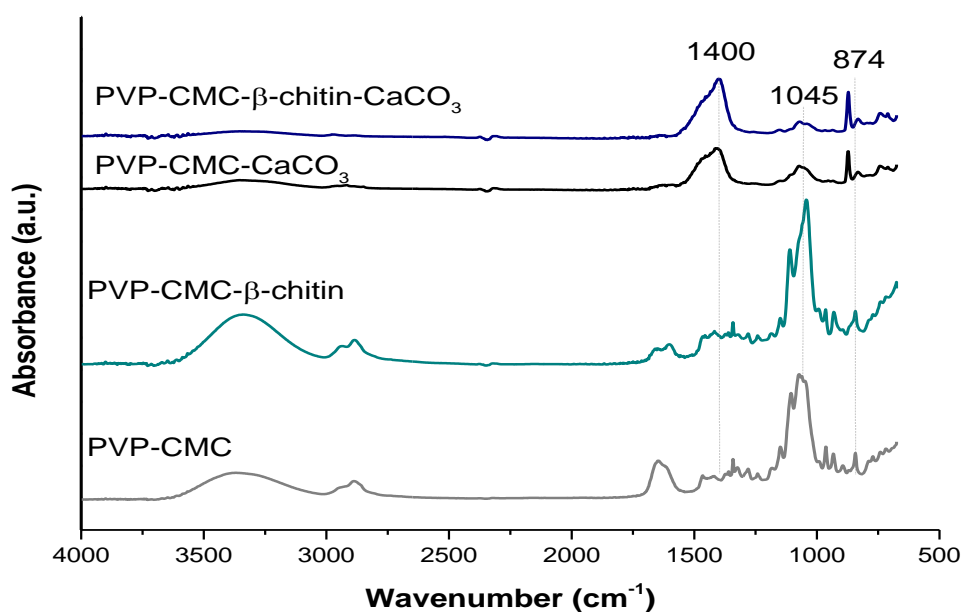


Fig 1. FTIR spectra of non-mineralized and CaCO₃ mineralized PVP-CMC & PVP-CMC- β chitin scaffolds.

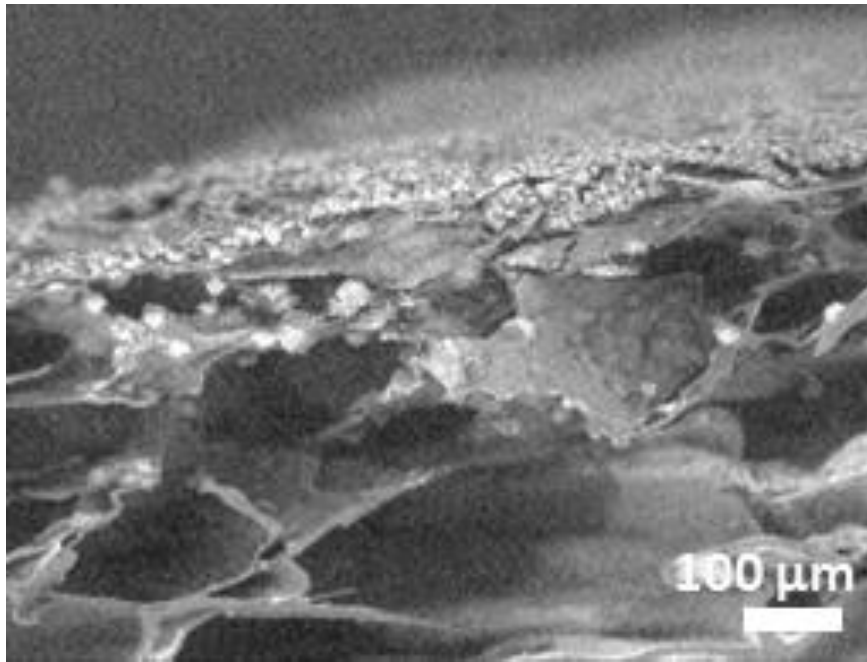


Fig 2. SEM microphotograph of a cross section mineralized hydrogel scaffold: PVP-CMC- β -chitin- CaCO_3 .

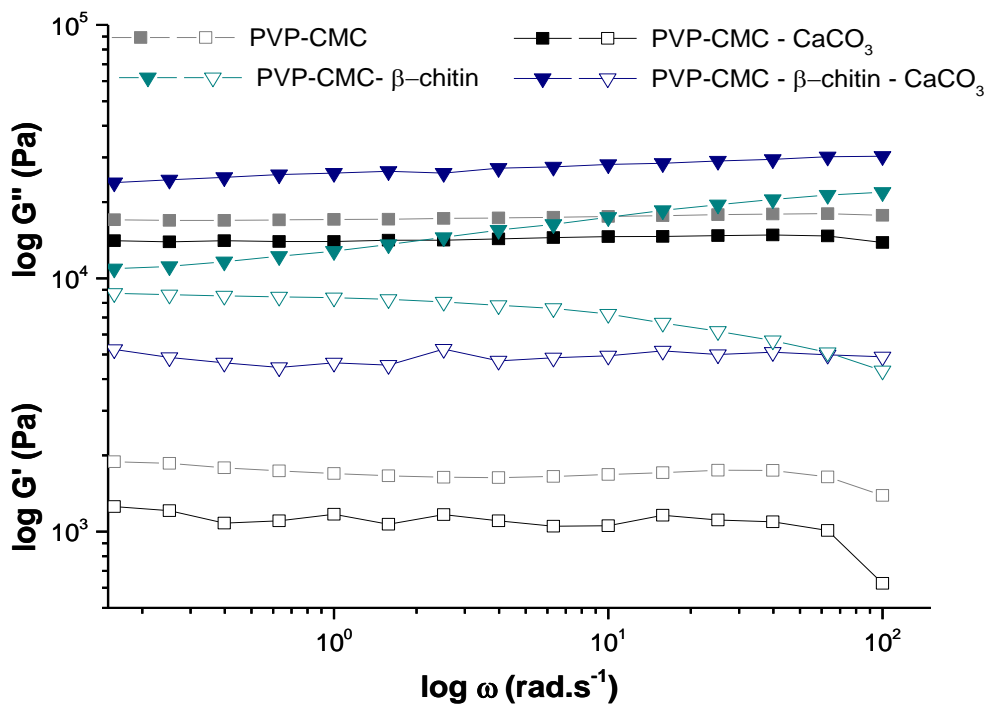


Fig 3. Effect of angular frequency (ω) at 1% strain on storage modulus (G'' , filled symbol) and loss modulus (G' , non-filled symbol) for of non-mineralized and CaCO_3 mineralized PVP-CMC and PVP-CMC β -chitin hydrogel scaffolds.

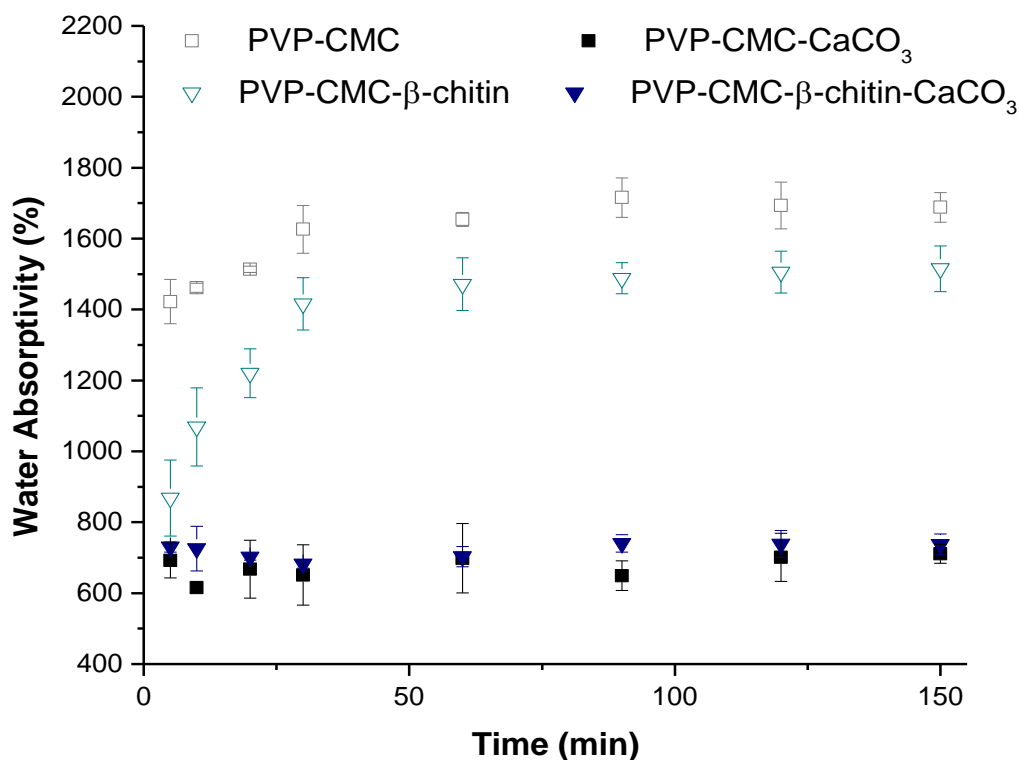


Fig 4. Effect of swelling in PVP-CMC and PVP-CMC β -chitin hydrogel scaffolds conducted in Ringer's solution at 37°C. [non-mineralized (empty symbols) and CaCO₃ mineralized (filled symbols)].

CONCLUSION

β -chitin can be successfully integrated into biocompatible and biodegradable PVP-CMC hydrogel scaffold. This reinforcement improves the elasticity of the scaffolds and results with highly mouldable biomaterials with good swelling properties and preserved tensile strength. Mineralization (CaCO₃) of such scaffolds further helps in making these as bioinspired biomaterials and more suitable for biomedical applications as diverse implant biomaterials. The biological study of these biomaterials is in progress.

ACKNOWLEDGEMENT

This work has been supported by Croatian Science Foundation under the project (IP-2013-11-5055) and Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic, Program NPU I (LO1504). The first author is thankful for COST Action_ NEWGEN_ MP1301 for providing financial support for 5th call of STSM 2016 to work at Tomas Bata University in Zlin, Czech Republic.

REFERENCES

- [1]N. Roy, N. Saha, T. Kitano, & P. Saha, *J. Appl. Polym. Sci.*, **117**, 1703–1710 (2010).
- [2]R. Shah, N. Saha, Z. Kuceková, P. Humpolicek, & P. Saha, *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.*, **65**, 619–628 (2016).
- [3]N. Roy, N. Saha, T. Kitano, & P. Saha, *Soft Materials* **8** 130–148 (2010).
- [4]R. Shah, N. Saha, T. Kitano, & P. Saha, *AIP Conference Proceedings*, **1664**, p. 070012 (2015).
- [5]V. Čadež, N. Saha, M. D. Sikirić, & P. Saha, *AIP Conference Proceedings*, **1843** p. 50009 (2017).

PLASTKO 2018

Sborník příspěvků z konference

Editoři: Ivana Bartoníková, Eva Hnátková, Kateřina Vaculíková

Vydavatel: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Rok vydání: 2018

Pořadí vydání: první

ISBN 978-80-7454-727-0

Vydáno elektronicky