



Bakalářská práce

Vliv procesních parametrů vstřikování na fyzikální vlastnosti bioplastu PLA

Studijní program:

B0715A270008 Strojírenství

Autor práce:

Dominik Šprysl

Vedoucí práce:

Ing. Luboš Běhálek, Ph.D.

Katedra strojírenské technologie

Konzultant práce:

Ing. Jiří Habr, Ph.D.

Katedra strojírenské technologie

Liberec 2023



Zadání bakalářské práce

Vliv procesních parametrů vstřikování na fyzikální vlastnosti bioplastu PLA

Jméno a příjmení:

Dominik Šprysl

Osobní číslo:

S20000116

Studijní program:

B0715A270008 Strojírenství

Zadávající katedra:

Katedra strojírenské technologie

Akademický rok:

2022/2023

Zásady pro vypracování:

1. Literární rešerše zaměřená na bioplasty na bázi kyseliny polymléčné (PLA) a vliv procesních parametrů vstřikování na kvalitu výstříků z termoplastů.
2. Návrh experimentální studie, výroba zkušebních těles vstřikováním.
3. Analýza fyzikálních vlastností výstříků dle mezinárodních standardů v závislosti na vybraných procesních parametrech vstřikování.
4. Diskuse dosažených výsledků a závěr.

<i>Rozsah grafických prací:</i>	obrázky, tabulky, grafy
<i>Rozsah pracovní zprávy:</i>	cca 30 stran textu
<i>Forma zpracování práce:</i>	tištěná/elektronická
<i>Jazyk práce:</i>	Čeština

Seznam odborné literatury:

- [1] ZEMAN, Lubomír. *Vstříkování plastů: teorie a praxe*. Praha: Grada Publishing, 2018. ISBN 978-80-271-0614-1.
- [2] LENFELD, Petr. *Technologie vstříkování*. Verze knihy: 18 [online]: [Code Creator], 2015. ISBN 978-80-88058-72-4.
- [3] ZEMAN, Lubomír. *Vstříkování plastů 2*. Praha: Grada Publishing, 2021. ISBN 978-80-271-1294-4.
- [4] YANG, Yi, Xi CHEN, Ningyun LU a Furong GAO. *Injection molding process control, monitoring, and optimization*. Cincinnati: Hanser Publisher, 2017. ISBN 978-1-56990-592-0.
- [5] DI LORENZO, Maria Laura a René ANDROSCH, eds. *Synthesis, structure and properties of poly(lactic acid)*. Cham: Springer, 2018. ISBN 978-3-319-64229-1.

Vedoucí práce: Ing. Luboš Běhálek, Ph.D.
Katedra strojírenské technologie

Konzultant práce: Ing. Jiří Habr, Ph.D.
Katedra strojírenské technologie

Datum zadání práce: 30. listopadu 2022

Předpokládaný termín odevzdání: 30. května 2024

L.S.

doc. Ing. Jaromír Moravec, Ph.D.
děkan

doc. Ing. Iva Nováková, Ph.D.
vedoucí katedry

Prohlášení

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně jako původní dílo s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé bakalářské práce a konzultantem.

Jsem si vědom toho, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu Technické univerzity v Liberci.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti Technickou univerzitu v Liberci; v tomto případě má Technická univerzita v Liberci právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Současně čestně prohlašuji, že text elektronické podoby práce vložený do IS/STAG se shoduje s textem tištěné podoby práce.

Beru na vědomí, že má bakalářská práce bude zveřejněna Technickou univerzitou v Liberci v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů.

Jsem si vědom následků, které podle zákona o vysokých školách mohou vyplývat z porušení tohoto prohlášení.

Vliv procesních parametrů vstřikování na fyzikální vlastnosti bioplastu PLA

Anotace

Bakalářská práce je zaměřena na studii vlivu zpětného tlaku a teploty taveniny na mechanické a strukturní vlastnosti výstřiků z kyseliny polymléčné (PLLA Luminy L130). V rámci experimentální studie jsou při procesu vstřikování použity tři různá nastavení teploty taveniny a tři různá nastavení zpětného tlaku. Kombinací těchto parametrů je zhodnoceno devět sad vzorků, které jsou následně podrobeny zkouškám mechanických a fyzikálních vlastností. Práce poukazuje na strukturní změny materiálu, ke kterým došlo tepelnou degradaci způsobenou nízkou hodnotou zpětného tlaku, jež se negativně podílí na konečných užitných vlastnostech výstřiku.

Klíčová slova

kyselina polymléčná, zpětný tlak, teplota taveniny, mechanické vlastnosti, vstřikování

Effect of injection moulding process parameters on the physical properties of PLA bioplastics

Annotation

The bachelor thesis is focused on the study of the effect of back pressure and melt temperature on the mechanical and structural properties of polylactic acid (PLLA Luminy L130) injection mouldings. Three different melt temperature settings and three different back pressure settings are used in the experimental study during the injection moulding process. By combining these parameters, nine sets of samples are produced and subsequently subjected to mechanical and physical property tests. The work highlights the structural changes in the material caused by thermal degradation due to low back pressure values, which negatively affect the final performance of the injection mouldings.

Keywords

polylactic acid, back pressure, melt temperature, mechanical properties, injection moulding

Poděkování

Rád bych touto cestou poděkoval mému vedoucímu bakalářské práce panu Ing. Luboši Běhálkovi, Ph.D. za cenné rady, trpělivost a především za čas, který mi věnoval. Dále bych rád poděkoval panu Ing. Jiřímu Habrovi, Ph. D. za pomoc a cenné rady při přípravě zkušebních těles. Mé díky také samozřejmě patří rodině a nejbližším přátelům, jejichž podpora pro mě byla opravdu velice důležitá, i když se jim tak nemuselo zdát.

Dominik Šprysl

Obsah

1	Úvod	12
2	Teoretická část.....	14
2.1	Charakteristika biopolymerů	14
2.2	Kyselina polyléčná	16
2.2.1	Výroba PLA.....	17
2.2.2	Vlastnosti PLA	18
2.2.3	Využití PLA	19
2.3	Technologie vstřikování termoplastů	21
2.3.1	Plastikační fáze	22
2.3.2	Vstřikovací fáze.....	23
2.3.3	Dotlaková fáze.....	25
2.3.4	Fáze chlazení	26
2.4	Vliv procesních parametrů na kvalitu výstříků	26
2.4.1	Teplota formy	27
2.4.2	Teplota taveniny	27
2.4.3	Zpětný tlak.....	28
2.4.4	Obvodová rychlosť šneku	29
3	Experimentální část	30
3.1	Charakteristika testovaného materiálu	31
3.2	Vstřikování zkušebních těles.....	31
3.3	Stanovení reologických vlastností taveniny	33
3.4	Stanovení ohybových vlastností.....	36
3.5	Stanovení tahových vlastností	38
3.6	Stanovení rázové houževnatosti	40
4	Vyhodnocení a diskuse výsledků	43
	Závěr	50

Použitá literatura	52
Seznam příloh.....	56

Seznam zkratek a symbolů

Označení	Význam	Jednotka
A	Počáteční průřez zkušebního tělesa	[mm ²]
A'	Průměr ploch jmenovitého průřezu válce hlavy pístu	[cm ²]
D	Průměr šneku	[mm]
E _c	Korigovaná energie potřebná pro přeražení	[J]
E _f	Modul pružnosti v ohybu	[MPa]
E _t	Modul pružnosti v tahu	[MPa]
F _m	Maximální síla	[N]
L	Rozpětí mezi podporami	[mm]
L ₀	Počáteční měřená délka zkušebního tělesa	[mm]
MFR	Hmotnostní index toku taveniny	[g/10 min]
MVR	Objemový index toku taveniny	[cm ³ /10 min]
T	Teplota válce	[°C]
T _{tav}	Teplota taveniny	[°C]
a _{cU}	Rázová houževnatost Chrapy	[kJ/m ²]
b	Šířka zkušebního tělesa	[mm]
h	Tloušťka zkušebního tělesa	[mm]
l	Stanovená vzdálenost, kterou urazí píst	[cm]
m _{nom}	Hmotnost vyvíjející jmenovité zatížení	[kg]
p _z	Zpětný tlak	[MPa]
s	Směrodatná odchylka	
t	Čas měření	[s]
x	Střední hodnota	
ΔL	Rozdíl konečné a počáteční měřené délky tělesa	[mm]
ε ₁	Poměrné prodloužení 0,05	[%]
ε ₂	Poměrné prodloužení 0,25	[%]
ε _b	Poměrné prodloužení při přetržení	[%]
ε _{f1}	Deformace ohybem 0,05	[%]
ε _{f2}	Deformace ohybem 0,25	[%]
σ ₁	Napětí v tahu naměřené při poměrném prodloužení ε ₁	[MPa]
σ ₂	Napětí v tahu naměřené při poměrném prodloužení ε ₂	[MPa]
σ _{f1}	Napětí v ohybu při deformaci ε _{f1}	[MPa]
σ _{f2}	Napětí v ohybu při deformaci ε _{f2}	[MPa]
σ _{fM}	Mez pevnosti v ohybu	[MPa]
σ _m	Mez pevnosti v tahu	[MPa]
ABS	Akrylonitrilbutadienstyren	
Bio – PA	Bio – polyamid	
Bio – PE	Bio – polyethylen	

Bio – PET	Bio – polyethylenteraftalát
Bio – PP	Bio – polypropylen
Bio – PTT	Bio – polytrimethylentereftalát
LA	Kyselina mléčná
MFI	Index toku taveniny
PA 6	Polyamid 6
PBAT	Polybutylenadipát tereftalát
PBS	Polybutylen sukcinát
PCL	Polykaprolakton
PDLA	Kyselina poly(D-mléčná)
PDLLA	Kyselina poly(D, L-mléčná)
PE-HD	Vysokohustotní polyethylen
PE-LD	Nízkohustotní polyethylen
PET	Polyethylenteraftalát
PHA	Polyhydroxyalkanoáty
PLA	Kyselina polymléčná
PLLA	Kyselina poly(L-mléčná)
PP	Polypropylen
PVC	Polyvinylchlorid
ROP	Polymerace za otevření kruhu

1 Úvod

Polymerní materiály nachází v našem okolí široké spektrum oblastí použití. Dominantní postavení zaujímají především syntetické polymery, které jsou získávány chemickou cestou z fosilních zdrojů. Snahou společnosti vedené odpovědností k environmentálnímu prostředí je nahradit tyto materiály polymery přírodního původu, tzv. biopolymery. Jak je uvedeno v literární rešerši bakalářské práce, jedním z nejvíce rozšířených a nejperspektivnějších biopolymerů současnosti je kyselina polymléčná. Jedná se o termoplastický polyester získaný z obnovitelných zdrojů, který umožňuje náhradu řady konvenčních plastů. Jedním z typických příkladů je náhrada termoplastického polyestru na bázi polyethylentereftalátu [1]. Vzhledem k nízké teplotní odolnosti a vysoké křehkosti kyseliny polymléčné je nutné tento materiál pro zvýšení jeho aplikačního potenciálu vhodně modifikovat. Na katedře strojírenské technologie Technické univerzity v Liberci probíhá dlouhodobý výzkum využití kyseliny polymléčné při přípravě kompozitních struktur s přírodním odpadním plnivem. Výhodou kyseliny polymléčné i dalších biopolymerů je jejich zpracování konvenčními metodami, které jsou používány pro běžné syntetické plasty. Stejně jako při zpracování konvenčních plastů se i při zpracování bioplastů řídí zpracovatelé podmínkami, které jsou doporučovány jejich výrobci. V případech, kdy jsou pro přípravu biokompozitů používána plniva na bázi přírodních materiálů, je velmi důležité dbát na jejich teplotní a mechanické zatížení, neboť podléhají degradaci při nižší teplotě, než samotný biopolymer [2]. Obdobně je tomu i při opětovném zpracování biopolymerů, např. v podobě technologického odpadu, který vzniká kupříkladu při zpracování technologií vstřikování. Možnosti opakované mechanické recyklace kyseliny polymléčné se ve své závěrečné práci zabýval na katedře strojírenské technologie např. Patrik Smrček [3], jehož studie poukázala na strukturní změny kyseliny polymléčné zpracovávané z granulátu, nikoliv pouze z recyklátu, kde byly tyto změny očekávatelné. Důkladným rozborem použitých technologických podmínek zpracování se domnívám, že nebyly použity takové procesní parametry, které by měly materiál teplotně nebo mechanicky zatěžovat natolik, aby docházelo při jeho prvotním zpracování k degradaci. Nicméně výsledky měření viskózních vlastností poukazují na štěpení řetězců kyseliny polymléčné již ve fázi zpracování vlastního granulátu. Také použitý zpětný tlak při plastikaci materiálu je nižší, než je jeho doporučovaná hodnota a k tepelnému poškození materiálu by mělo docházet naopak při vyšším tlaku. Jak vyplynulo z konzultací s vedoucím bakalářské práce, nižší

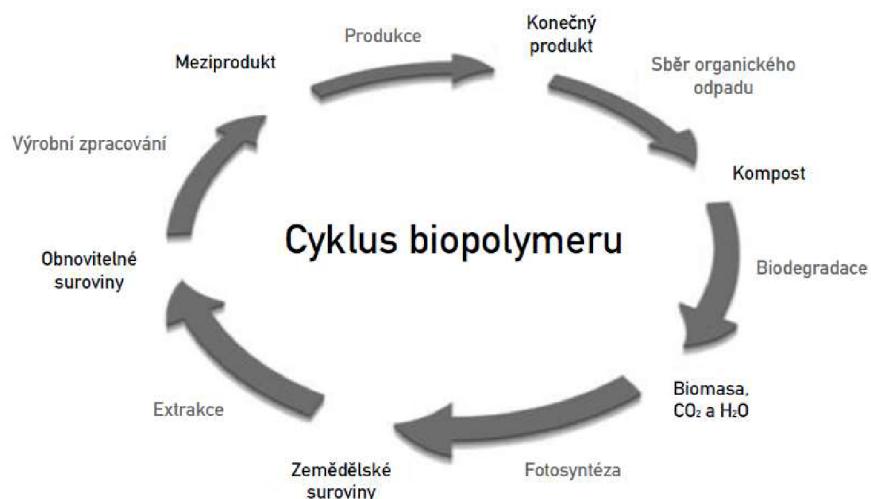
zpětný tlak je používán právě s ohledem na použití kyseliny polymléčné k přípravě biokompozitů s přírodním plnivem, kde by jeho vysoké hodnoty mohly způsobovat termický rozklad plniva.

Cílem bakalářské práce, která je prvotní studií, zabývající se hodnocením změn vybraných procesních parametrů na fyzikální vlastnosti kyseliny polymléčné, je analyzovat vliv zpětného tlaku ve fázi plastikace taveniny během procesu vstřikování. K experimentální studii bude použita shodná biopolymerní matrice kyseliny polymléčné Luminy L130, která bude zpracovávaná při podmínkách zpětného tlaku, které odpovídají doporučení výrobce a dále za podmínek, jež se nacházejí pod a nad uvedeným rozsahem. Měření bude provedeno při různých teplotách taveniny, které jsou doporučovány výrobcem. Vliv zpětného tlaku na vlastnosti výstřiku bude sledován měřením jeho tahových, ohybových a rázových vlastností. Případná změna struktury bude sledována prostřednictvím měření tokových vlastností materiálu odebraného z výstřiku.

2 Teoretická část

2.1 Charakteristika biopolymerů

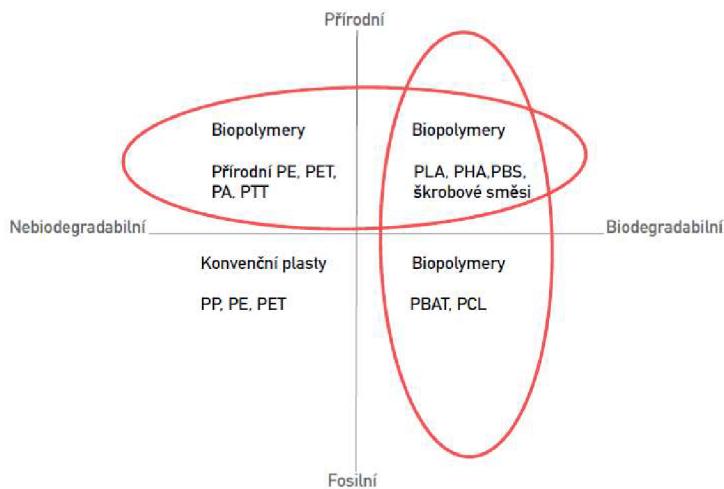
Biopolymery jsou organické materiály s vysokou molekulovou hmotností, vznikající biochemickými reakcemi živých organismů, jako jsou rostliny, zvířata a mikroorganismy. Na rozdíl od konvenčních syntetických polymerů jsou tyto materiály biologicky rozložitelné, protože jejich polymerní řetězce vždy obsahují atomy kyslíku nebo dusíku. Díky těmto prvkům se biopolymery po skončení své životnosti rozpadají na vodu, oxid uhličitý (nebo methan) a buněčnou biomasu, čímž se opět stávají součástí přírodního cyklu, viz obr. 2.1. Vzniklý oxid uhličitý může přispět pomocí fotosyntézy k tvorbě nových rostlin [4, 5].



Obr. 2.1 Cyklus biopolymeru [6]

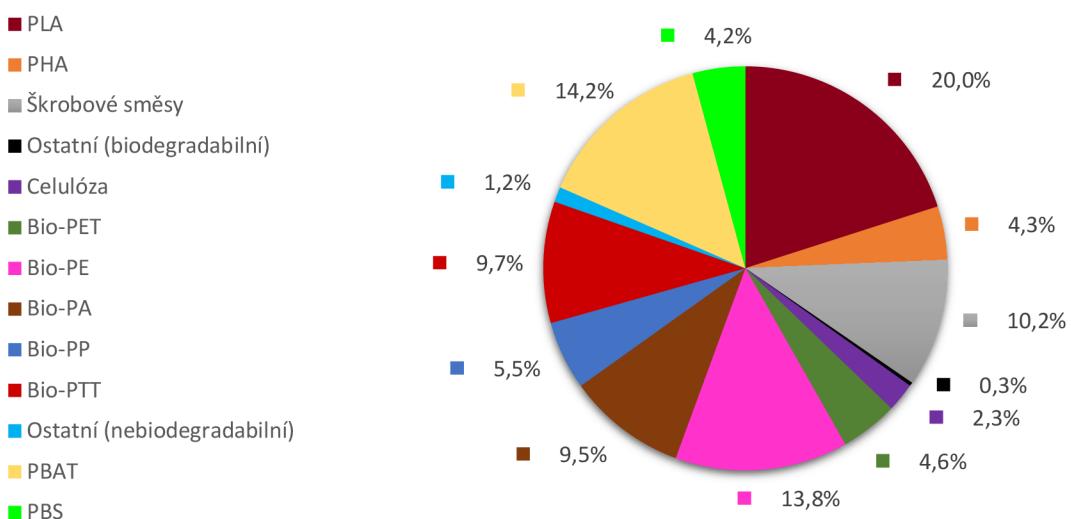
Biopolymery lze dělit do dvou skupin. První skupinou jsou biopolymery přírodního původu, jež jsou produkovaný živými organismy. Druhou skupinou jsou speciální syntetické biopolymery, které samy o sobě nejsou produktem živých organismů, ale jsou získávány chemickou syntézou z monomerů, jež mají původ v živých v přírodě se vyskytujících organismech vykazujících vlastnosti polymerních materiálů. Přírodní biopolymery se dále dělí na tři skupiny: polysacharidy, proteiny a polyestery produkované mikroorganismy. Nejrozšířenější skupinou jsou polysacharidy, tvoří přibližně 75 % veškeré organické hmoty na Zemi [4]. Příkladem materiálů z této skupiny jsou celulóza, škrob, chitin aj. Materiály ze skupiny syntetických biopolymerů jsou např. kyselina polylaktidová (polymléčná), triglyceridy a různé aminokyseliny [4, 5].

Biopolymery lze dále dělit na biodegradabilní a nebiodegradabilní. Jako biodegradabilní se označují polymery, ve kterých dochází k degradaci vlivem působení mikroorganismů, hub, řas a bakterií. Přehled rozdělení biopolymerů je uveden na obr. 2.2 [4].



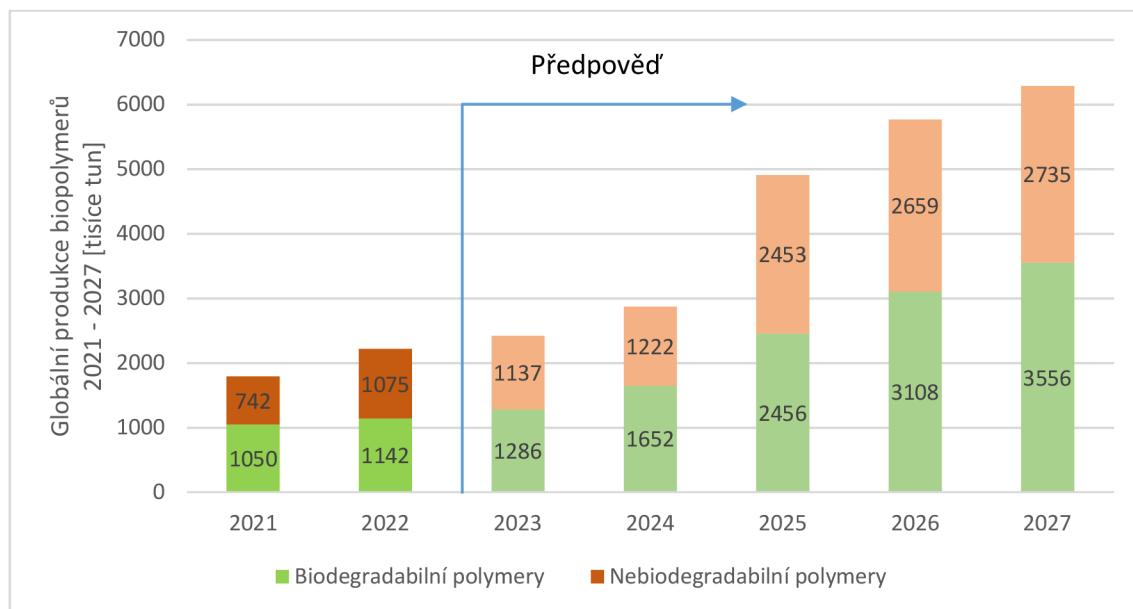
Obr. 2.2 Klasifikace biopolymerů [7]

Produkty vzniklé degradací jsou voda, oxid uhličitý, případně methan a organická biomasa, kterou lze dále zpracovávat např. v nábytkářském, obuvnickém a oděvním průmyslu. Biodegradabilní biopolymery mohou být částečným řešením aktuálních společenských požadavků kladených na environmentální udržitelnost výrobků, neboť sev přírodě rozkládají mnohem lépe a rychleji než tradiční syntetické polymery získávané z fosilních zdrojů [8, 9]. V roce 2022 bylo vyprodukované 2,17 milionu tun bioplastů [10], podíl jednotlivých biopolymerních materiálů na trhu je zobrazen na obr. 2.3.



Obr. 2.3 Přehled globální produkce biopolymerů v % z celkového množství 2,17 milionu tun [10]

Vzhledem ke stoupajícímu meziročnímu růstu spotřeby biopolymerů je do roku 2027 předpokládán téměř trojnásobný nárůst jejich celosvětové roční produkce, viz obr. 2.4 [10]. Jedním z nejvíce průmyslově využívaných biopolymerů je syntetický biopolymer PLA (kyselina polymléčná), kterému s ohledem na zaměření bakalářské práce jsou věnovány následující kapitoly.



Obr. 2.4 Předpokládaný růst celosvětové produkce biopolymerů v horizontu následujících let [11]

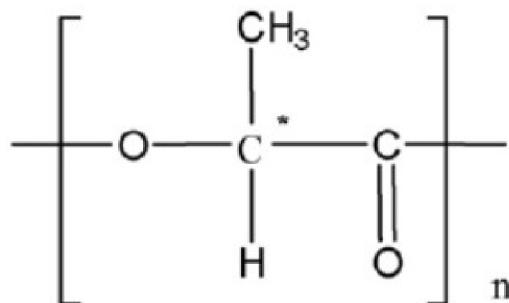
2.2 Kyselina polymléčná

Kyselina polymléčná (PLA, z anglického polylactic acid) je synteticky vyráběný lineární alifatický termoplastický polyester. Tato skupina materiálů je známá pro svou dobrou mechanickou pevnost, biokompatibilitu a biologickou odbouratelnost. Kyselina polymléčná se vyrábí z kyseliny mléčné (LA, z anglického lactic acid), která je získávána fermentací glukózy či škrobu z běžných zemědělských plodin (např. kukuřice, cukrové řepy, cukrové třtiny, pšenice aj.). Kyselinu mléčnou lze získat také z fosilních zdrojů jako jsou ropa a zemní plyn. Mezi největší přednosti kyseliny polymléčné patří, že je biologicky odbouratelná, recyklovatelná, kompostovatelná a netoxická (není karcinogenní). Také její tepelná zpracovatelnost je oproti jiným biopolymerům (např. polyhydroxyalkanoátům, polyethylenglykolům a polykaprolaktonům) výrazně lepší a na její zpracování je třeba o (25 – 55) % méně energie než na tradiční syntetické polymery [12, 13].

První zmínka o kyselině polymléčné pochází z roku 1845, kdy Théophile-Jules Peloze pomocí kondenzace kyseliny mléčné syntetizoval kyselinu polymléčnou. Další způsob výroby kyseliny polymléčné vynalezl v roce 1932 Wallace Carothers pro firmu DuPont. Tato metoda spočívala v přímé polymeraci kyseliny mléčné. Výsledným produktem byla nízkomolekulární kyselina polymléčná. I přesto, že je kyselina polymléčná na trhu již řadu let, bylo její použití omezeno převážně na lékařské účely (vzhledem k jejím biokompatibilním a netoxicickým vlastnostem). Důvodem limitovaného využití byla její vysoká cena. V posledních cca 20 letech se proces výroby tohoto biopolymeru značně optimalizoval a tím se snížila jeho cena, což rozšířilo pole působnosti tohoto materiálu v technické praxi [14, 15].

2.2.1 Výroba PLA

Nejrozšířenější komerční metodou výroby PLA (viz obr. 2.5) je polymerace kyseliny mléčné za otevření kruhu laktidů (ROP, z anglického ring-opening polymerization). Tento způsob výroby vede k vytvoření biopolymeru o vysoké molekulové hmotnosti a zároveň umožňuje přesně ovlivnit jeho stereochemické složení a tím zajistit požadované fyzikální vlastnosti výsledného materiálu.



Obr. 2.5 Strukturní vzorec PLA [16]

Prvním krokem výroby je kondenzace LA, čímž vznikne nízkomolekulární prepolymer. Následně je při sníženém tlaku a při teplotě mezi $(150$ a $220)$ °C získána směs stereoisomerů laktidu. Ve vakuu dochází k čištění těchto směsí od přebytečných monomerů. Nevýhodu je finanční náročnost metody. Dalším způsobem výroby PLA je přímá polymerace kyseliny mléčné za použití xylenového roztoku. Tímto způsobem je i bez použití činidel získán polymer s dostatečnou molekulovou hmotností [16–19]. Principy těchto chemických reakcí popisuje ve své práci např. Maharana [16].

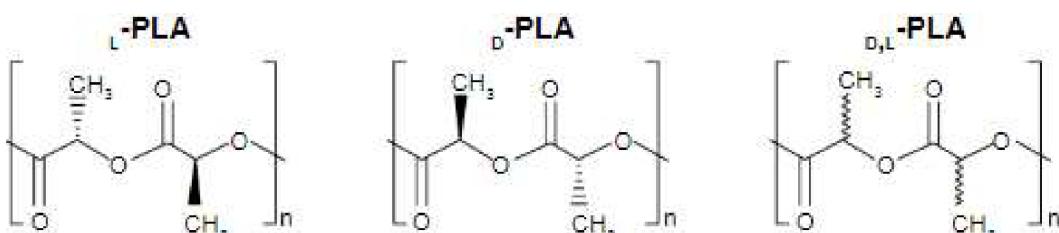
2.2.2 Vlastnosti PLA

Jelikož je biopolymer PLA vyráběn z kyseliny mléčné, tak na jeho mechanické, tepelné i biodegradabilní vlastnosti má velký vliv poměr dvou stereoizomerů, ve kterých se kyselina mléčná vyskytuje. Jedná se o izomery L-laktidu a D-laktidu, viz obr. 2.6. PLA s vysokým podílem L-laktidu vytváří semikrystalickou nadmolekulární strukturu, zatím co s podílem D-laktidu (vyšším než 15 %) vytváří strukturu amorfní [16].



Obr. 2.6 Konstituční jednotky kyseliny L mléčné (vlevo) a kyseliny D mléčné (vpravo) [20]

Mechanické vlastnosti, teplota tání a teplota skelného přechodu PLA, jsou ovlivněny poměrem obsahu zmíněných dvou stereoizomerů a stupněm krytalinity. Výslednými produkty jsou: kyselina poly(L-mléčnou) (PLLA), kyselina poly(D-mléčnou) (PDLA) a kyselina poly(D,L-mléčnou) (PDLLA), viz obr. 2.7. Vliv stereochemické čistoty na teplotu tání a teplotu skelného přechodu je zobrazen v tab. 2.1 [16, 21].



Obr. 2.7 Konstituční jednotky PLLA, PDLA a PDLLA [22]

Tab. 2.1 Přechodové teploty PLA [21]

Poměr izomerů L/D [%]	Teplota tání [°C]	Teplota skelného přechodu [°C]
100/0	178	63
95/5	164	59
90/10	150	56
85/15	140	56
80/20	125	56

Co se mechanických vlastností týče, vyznačuje se biopolymer PLA velmi dobrou pevností v tahu a vysokým modulem pružnosti, vysokou průhledností (v závislosti na stupni krystalinity) a dobrou odolností proti poškrábání. Jedná se o křehký biopolymer se špatnou tažností s poměrným prodloužením při přetržení do 10 % a teplotní odolností do cca (50 – 60) °C. Kvalita optických vlastností (průhlednost) s rostoucím stupněm krystalinity klesá. PLA s vysokým stupněm krystalinity je mléčně zakalená, ale se snižujícím se podílem krystalické fáze se její průhlednost zvyšuje. Vysokým leskem se vyznačuje čistě amorfni PLA (nebo PLA s velice nízkým podílem krystalické fáze) [17]. Pro zlepšení tažnosti a houževnatosti se PLA modifikuje organickými změkčovadly (např. na bázi acetyltributylcitrátu pro zachování schopnosti netoxické degradability) [23]. Hodnoty základních mechanických vlastností PLA jsou uvedeny v tab. 2.2.

Tab. 2.2 Mechanické vlastnosti PLA, PLLA a PDLLA [24]

	PLA	PLLA	PDLLA
Hustota [g/cm ³]	1,21 – 1,25	1,24 – 1,30	1,25 – 1,27
Pevnost v tahu [MPa]	21 – 60	15,5 – 150	27,6 – 50
Modul pružnosti v tahu [GPa]	0,35 – 0,05	2,7 – 4,14	1,0 – 3,45
Poměrné prodloužení při přetržení	2,5 – 6	3,0 – 10,0	2,0 – 10,0

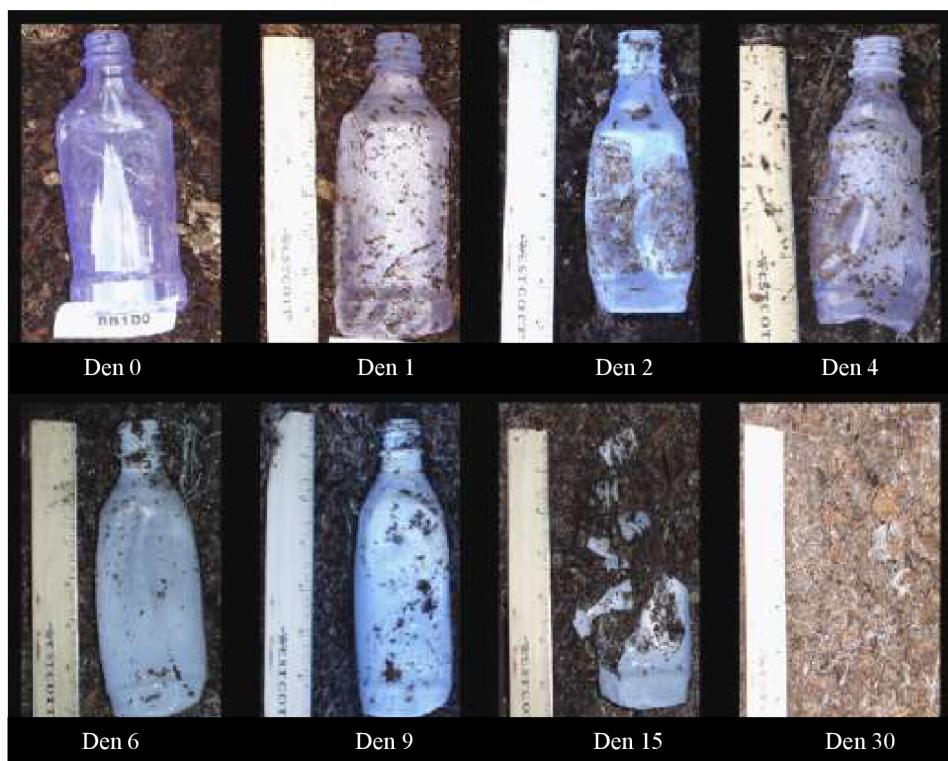
Velkou výhodou PLA je její certifikovaná kompostovatelnost a biodegradabilita. Průmyslové kompostování tohoto materiálu probíhá za přítomnosti kyslíku (aerobní degradace), při kterém vzniká oxid uhličitý. Skládkováním PLA pak probíhá anaerobní degradace a vzniká methan. Oba způsoby biodegradace jsou ovlivněny teplotou, vlhkostí, UV zářením, přítomností živin a mikroorganismů apod. a probíhají jak v půdním, tak vodním prostředí [19]. Studie z posledních let, zabývající se biodegradací PLA a směsi obsahujících PLA (směsi s většinovým podílem PLA), dokazují, že nedochází k úplné degradaci. Zároveň se objevují studie, které naznačují, že nanokompozity obsahující PLA zanechávají po svém rozpadu v kompostu mikroplasty a toxicke složky [25, 26].

2.2.3 Využití PLA

Jak již bylo uvedeno výše, kyselina polymléčná je biokompatibilní a netoxická pro lidský organismus. Díky tomu nalezla velké užití ve zdravotnictví jako nosný či spojovací materiál ve formě vláken, vrutů (šroubů), kolíků a destiček, které se po skončení své životnosti v těle rozloží (doba rozkladu je 40 týdnů až 6 let) a začlení do tělního

cyklu [27]. Tím se vyřadí nutnost dalších operací pro vynětí spojovacích prvků, čímž se šetří náklady a čas. Tyto spojovací prvky lze vybavit léčivy, které se v průběhu degradace spojovacího prvku uvolňují do organismu. Veškeré zbytkové produkty degradace (hydroxykyseliny, které jsou běžnou součástí lidského těla) se postupem času vyloučí z organismu [17, 18].

Jedno z nejširších uplatnění PLA je v obalovém průmyslu. Používá se pro nákupní tašky, kelímky, tázky, fólie, nádoby, lahve a pěny. Vlastnosti lahví a především vláken a textilních produktů vyrobených z PLA, jsou svými vlastnostmi srovnatelné s produkty vyrobenými z tradičního polymeru PET (polyethylentereftalátu). V blízké budoucnosti by PLA mohla být nástupcem PET a to především díky své biodegradabilitě a kompostovatelnosti. Příklad kompostování lahve z PLA je zobrazen na obr. 2.8 [1].



Obr. 2.8 Degradace PLA lahve v kompostovacích podmínkách v průběhu 30 dnů [28]

Další oblastí uplatnění PLA je technologie 3D tisku. PLA patří mezi nejsnadněji tisknutelné a levné materiály. Tento materiál je vhodný pro tisk výtisků s důrazem na detail. Další výhodou je, že se na rozdíl od jiných tiskových materiálů nekroutí a nevyžaduje vyhřívanou podložku pro tisk. Nevýhodami výtisků z PLA jsou špatná obrobitevnost, nízká teplotní odolnost (cca do 60 °C) a nízká odolnost vůči UV – záření.

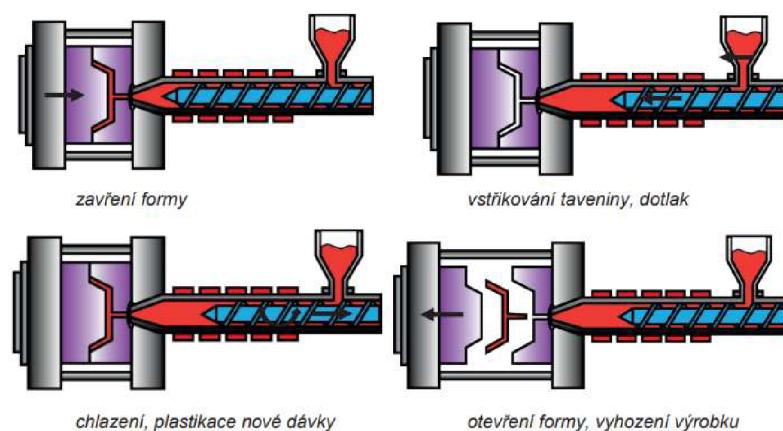
Využití technologie 3D tisku PLA v technické praxi je tím limitováno převážně na prototypy a pohledové modely [29].

Automobilový průmysl je dalším velkým spotřebitelem PLA a jejich kompozitů. Hlavním zaměřením jsou potahy a vycpávky sedadel a volantu, součásti palubních desek a jiné pevné části interiéru [30].

Co se zpracování PLA týče, lze tento biopolymer zpracovávat všemi konvenčními metodami, jako je zvlákňování, vytlačování a technologie vstřikování. Na poslední zmíněnou technologii je zaměřena tato bakalářská práce a jsou jí věnovány následující kapitoly [31].

2.3 Technologie vstřikování termoplastů

Nejčastější technologií pro zpracování termoplastů je technologie vstřikování. Touto technologií je možné zpracovávat také termoplastické elastomery, kompozity, polymerní směsi, reaktoplasty, pryže či kaučuky. Jedná se o cyklický diskontinuální tvářecí proces, při kterém je materiál, nejčastěji ve formě granulí, uložen v násypce, ze které je šnekem nebo pístem odebírána a dopravována do tavící komory. Působením teploty topných pásem tavící komory a třením způsobeným otáčením a zpětným odporem šneku dochází k roztavení granulátu a vzniku taveniny. V této formě je materiál pomocí šneku nebo pístu vstřikován do tvarové dutiny formy, kterou díky působení tlaku celou zaplní a důsledkem rozdílných teplot (taveniny a dutiny vstřikovací formy) dochází k ochlazení taveniny, čímž vzniká výsledný díl – výstřik. Nakonec dojde k vyhození (vyjmutí) výstřiku z dutiny formy a celý cyklus se opakuje, viz obr. 2.9 [32–34].



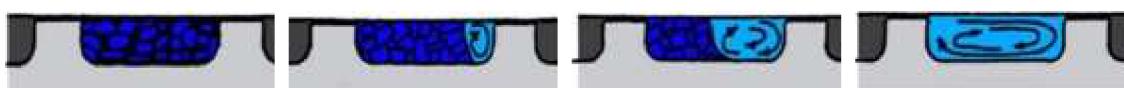
Obr. 2.9 Schéma vstřikovacího cyklu [32]

Vstříkovací cyklus je neizotermický proces, při kterém materiál prochází teplotním cyklem. Tento proces je dán přesně definovanými a na sebe navazujícími operacemi. Jako začátek cyklu (který je nutno jednoznačně definovat) se obvykle volí okamžik, ve kterém dojde k impuluši k uzavření formy. Plastikační fáze, vstříkovací fáze, dotlaková fáze a fáze ochlazovací jsou čtyři hlavní fáze vstříkovacího cyklu, jejichž průběh ovlivňuje stav a výslednou kvalitu výstříků [32–34].

Výhodou technologie vstříkování je krátký čas cyklu, reprodukovatelnost mechanických a fyzikálních vlastností zhotovených dílů, snadná automatizace procesu a schopnost vstříkovat tvarově složité díly s vysokou tvarovou i rozměrovou přesností a velmi dobrou kvalitou povrchu. Lze vstříkovat polotovary i konečné díly bez nutnosti dalších úprav. Nevýhodou jsou vysoké pořizovací ceny strojů a forem, také časová náročnost výroby forem a rozměrová neúměrnost stroje vůči výsledným dílům. Z těchto důvodů se jedná o technologii vhodnou pro hromadnou a velkosériovou výrobu [32–34].

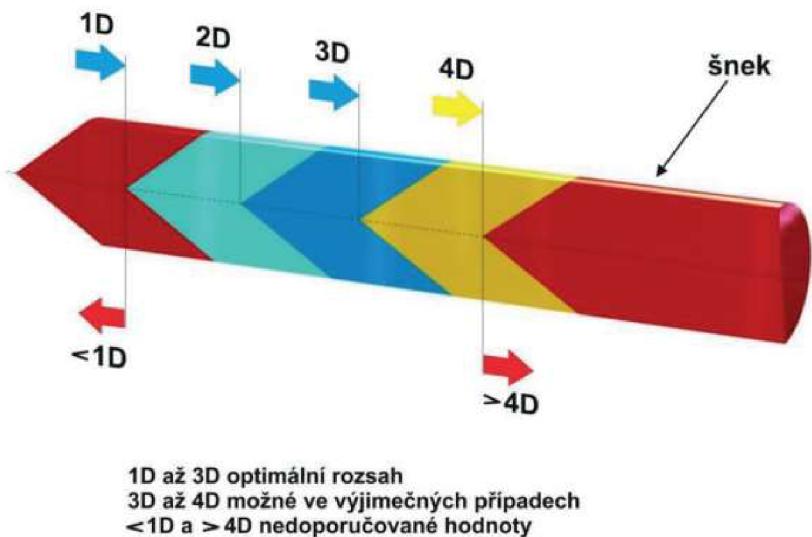
2.3.1 Plastikační fáze

Během plastikační fáze dochází k teplotní a viskózní homogenizaci taveniny materiálu a k jejímu shromažďování (dávkování) před čelem šneku. Šnek se otáčí a zároveň vykonává zpětný axiální pohyb (posouvá se vzad), při kterém překonává zpětný tlak (protitlak). K roztavení granulátu, který je šnekem odebírá z násypky, dochází působením teploty topných pásem tavící komory a třením způsobeného otáčkami šneku a zpětným odporem šneku. Šnek hněte taveninu materiálu a posouvá její určité množství (dávku) před čelo šneku, viz obr. 2.10. Nastavením teploty topných pásem tavící komory, zpětného odporu šneku a obvodové rychlosti šneku (otáček šneku) lze korigovat teplotní a viskózní homogenitu taveniny. Teplotní a viskózní homogenita materiálu má zásadní vliv na schopnost materiálu zatékat a optimálně vyplnit tvarovou dutinu formy. Příliš vysoké hodnoty teploty taveniny a zpětného tlaku mohou negativně ovlivnit molekulovou strukturu polymeru [33, 34].



Obr. 2.10 Postupné tavení granulátu [35]
zleva: granulát v dopravní zóně; začátek komprese;
zvyšující se podíl taveniny; homogenizace taveniny

Čas potřebný ke zplastikování, homogenizaci a přesunu dávky materiálu před čelo šneku se nazývá doba plastikace. Tato doba je ovlivněna velikostí zpětného tlaku a velikostí plastifikované dávky. Velikost plastifikované dávky musí být dostatečně velká, aby bylo zajištěno úplné zaplnění tvarové dutiny formy, vtokové soustavy a také musí kompenzovat změnu objemu způsobenou smrštěním výstřiku. Objem vstříkovane dívky, resp. zdvih dívkování by neměl být větší než čtyřnásobek průměru šneku (D), viz obr. 2.11 [32]. Vstříkování nižšího množství materiálu (menší dívky) způsobí, že materiál bude delší dobu ve vstříkovací jednotce, což může zapříčinit jeho tepelnou degradaci. Naopak při vstříkování vyšší dívky materiálu (než je optimální rozsah) může docházet k uzavírání vzduchu do taveniny materiálu. Doba plastikace zpravidla nemá vliv na celkový strojní čas, neboť probíhá současně s ochlazovací fází [33–35].



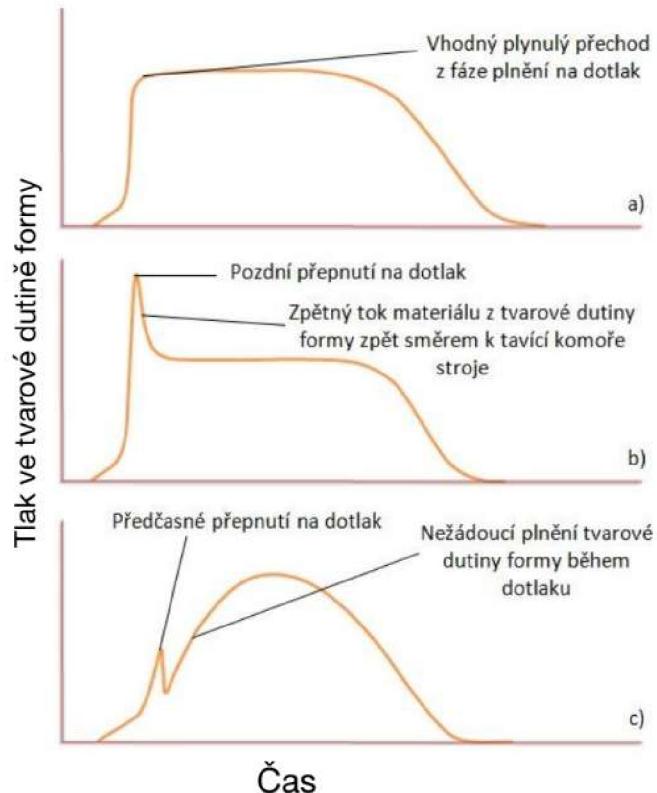
Obr. 2.11 Rozsah objemu dívky [32]

2.3.2 Vstříkovací fáze

Vstříkovací fáze začíná dopředním pohybem šneku (šnek se neotáčí a plní funkci pístu), čímž je dívka materiálu, která byla před čelem šneku připravena v plastikační fázi vstříknuta do tvarové dutiny formy. Cílem vstříkovací fáze je zajistit naplnění tvarové dutiny formy teplotně a viskózně homogenní taveninou tak, aby rychlosť plnění, resp. rychlosť čela proudu taveniny, byla v každém místě (průřezu) tokové dráhy konstantní. Rychlosť vstříkování (čas plnění dutiny formy) ovlivňuje především jakost povrchu výstříků. Optimalizací vstříkovací rychlosťi a teploty formy lze minimalizovat

smykové namáhání při toku taveniny a tím předejít povrchovým defektům jako je vrásnění, tokové čáry aj. [33, 34, 36].

Se vstříkovací rychlostí úzce souvisí vstříkovací tlak, resp. jeho přepnutí na dotlak. Vstříkovací tlak je definován jako tlak, kterým na taveninu působí čelo šneku. Jeho řízení a regulace probíhá pomocí nastavení vstříkovací rychlosti. Tento tlak postupně dosahuje své maximální hodnoty a plynule přechází na dotlakovou fázi. Plynulým přechodem ze vstříkovacího tlaku na dotlak nedojde v průběhu plnění k ovlivnění tlakové odezvy v tvarové dutině formy. V případě předčasného přepnutí na dotlak dojde k poklesu tlaku, čímž dojde ke změně rychlosti plnění (rychlosť plnění je jiná než požadovaná), resp. k plnění tvarové dutiny formy dotlakem. Tento způsob přepnutí je při zpracování materiálů, které vyžadují velmi pomalé vstříkování žádoucí, a může vést ke zlepšení kvality povrchu výstříků. Zvýšení tlaku (pozdní přepnutí na dotlak) má za následek zvýšení vnitřního napětí a anizotropie vlastností výstříku. Na obr. 2.12 jsou zobrazeny všechny tři uvedené průběhy přepnutí na dotlak [33, 35].



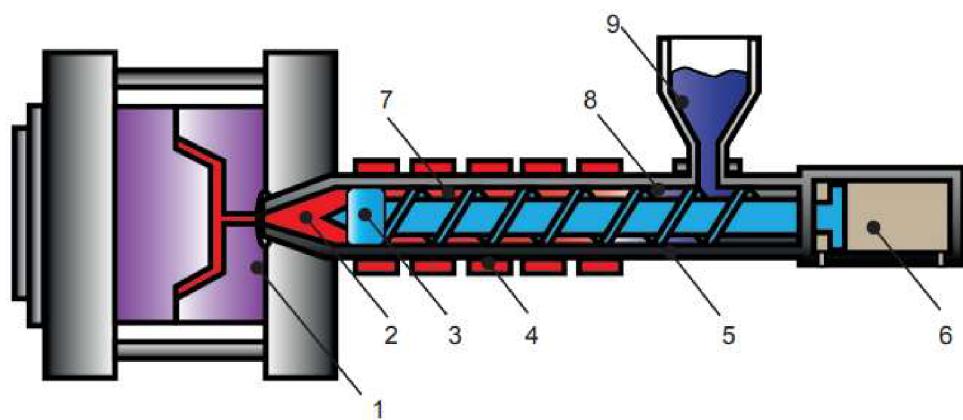
Obr. 2.12 Průběh tlaku v tvarové dutině formy v závislosti na době přepnutí vstříkovacího tlaku na dotlak [35]

a) vhodné přepnutí na dotlak, b) pozdní přepnutí na dotlak, c) předčasné přepnutí na dotlak

2.3.3 Dotlaková fáze

Cílem dotlakové fáze je dosažení požadovaných rozměrů, tvarů, hmotnosti a jakosti povrchu výstřiků. Parametry dotlakové fáze jsou: doba dotlaku, velikost dotlaku a profil dotlaku (velikost dotlaku může být s časem proměnná). Pro správnou funkci dotlakové fáze je nezbytné, aby nedocházelo k předčasnemu zatuhnutí (zamrznutí) vtokového ústí. Průřez vtokového ústí musí být dostatečně velký, aby byl zajištěn přísun dostatečného množství materiálu po celou dobu dotlakové fáze. V případě předčasného zamrznutí vtokové soustavy nedokáže dotlaková fáze plnit svůj účel. Při správném nastavení dotlakové fáze dochází ke korekci rozměrů a smrštění výstřiků, odstranění propadlin, vzduchových bublinek a trhlin a k lepšímu okopírování dezénu formy. Vysoká hodnota dotlaku má za následek přeplnění tvarové dutiny formy, což se projeví horší odformovatelností výstřiků, případně přetokem v dělící rovině formy a zvýšením vnitřního napětí. Jemnější průběh dotlakové fáze pozitivně ovlivňuje (snižuje) vnitřní napětí ve výstřiku. Oproti tomu příliš malé hodnoty dotlaku zapříčinují vznik propadlin a zvyšují míru smrštění výstřiků. Optimalizace doby dotlaku se provádí systematickým vážením výstřiků. Při konstantní hodnotě dotlaku dochází k postupnému zvyšování doby dotlaku, dokud výstřik nedosáhne požadované hmotnosti [33, 35, 36].

Pomocí materiálového polštáře, (viz obr. 2.13) lze kontrolovat působení plnící a dotlakové fáze.



Obr. 2.13 Schéma vstříkovacího procesu [32]

1 – vstříkovací forma, 2 – materiálový polštář, 3 – zpětný uzávěr, 4 – topné zóny,
5 – tlaková komora, 6 – systémový tlak, 7 – roztavený materiál, 8 – natavený materiál, 9 – granulát

Materiálový polštář je označení pro materiál, který zůstal před čelem šneku po skončení dotlakové fáze. Pokud před čelem šneku zůstává stejná hodnota materiálového polštáře

(v daných tolerančních mezích) ve všech vstříkovacích cyklech, vypovídá to o správném nastavení výrobního cyklu, neboť se do tvarové dutiny formy (a vtokového rozvodu) dostává stejné množství taveniny [30, 32, 33]

2.3.4 Fáze chlazení

Ochlazovací fáze začíná v momentě vstříknutí taveniny do tvarové dutiny formy. Tavenina se po kontaktu s tvarovou dutinou začne okamžitě ochlazovat (předávat teplo dutině formy) a tento proces pokračuje přes fázi dotlaku až do vyhození výstřiku z tvarové dutiny formy. Největší vliv na průběh ochlazovací fáze má teplota formy, doba ochlazovací fáze a největší tloušťka stěny výstřiku. Doba ochlazování musí být minimálně tak dlouhá, aby byla zaručena dostatečná tuhost výstřiku pro jeho vyhození z dutiny formy vyhazovacím systémem bez rizika poškození nebo deformace výsledného výstřiku. Během ochlazovací fáze dochází k ovlivnění nadmolekulární struktury vstříkovaného materiálu. Rychlosť chlazení má zásadní vliv na průběh relaxačních jevů, které ovlivňují stupeň orientace, rozložení vnitřního napětí ve struktuře a stupeň krystalinity, ale také kvalitu povrchu výstřiku (především povrchový lesk). Pro získání výstřiků s co možná nejlepšími vlastnostmi by měla být doba ochlazování co nejdélší, to je ovšem z ekonomického hlediska velice nevýhodné. Z ekonomického hlediska je ideální co možná nejkratší doba ochlazování. Pro optimalizaci doby ochlazování je třeba zvolit vhodný poměr kvality výstřiků a ceny cyklu [33, 34].

2.4 Vliv procesních parametrů na kvalitu výstřiků

Technologie vstříkování je velice komplexní proces, při kterém se jednotlivé technologické parametry (kterých je velké množství) navzájem ovlivňují a tím i výrazným způsobem ovlivňují vstříkovací proces. Zároveň jsou vázány na použitý materiál, stroj i vstříkovací formu a jejich správné nastavení zajišťuje opakovatelnou výrobu kvalitních dílů s požadovanými vlastnostmi. Mezi nejvýznamnější procesní parametry patří teplota formy, teplota taveniny (teplota topných pásem tavící komory), zpětný tlak, obvodová rychlosť šneku, úroveň a doba dotlaku, vstříkovací rychlosť a vstříkovací tlak. Vliv vstříkovací rychlosti a tlaku byl popsán v kapitole 2.3.2 a vliv doby a úrovně dotlaku v kapitole 2.3.3.

2.4.1 Teplota formy

Teplota formy výrazně ovlivňuje dobu cyklu, neboť má zásadní vliv na ochlazovací fázi – chladnutí výstřiku. Platí, že čím vyšší je teplota formy, tím delší je ochlazovací fáze. Forma, resp. temperační systém formy během vstřikovacího cyklu, odvádí největší podíl tepla z taveniny. Tento systém má také za úkol vytopení a udržování konstantní teploty na povrchu tvarové dutiny formy. Jako temperační médium se obvykle používá voda. Velkou roli hraje také homogenní rozložení teploty na povrchu tvarové dutiny formy. Místní teplotní rozdíly teplot mají za následek deformace a povrchové vady výstřiků. Nastavení teploty formy závisí především na vstřikovaném materiálu a její mezní hodnoty doporučuje výrobce granulátu. Obecně platí, že zvyšování teploty formy má za následek: zvýšení výrobního smrštění, snížení dodatečného smrštění, lepší jakost povrchu (lesk, matová úprava aj.) a zvýšení délky zatečení taveniny do tvarové dutiny formy. U výstřiků z amorfních materiálů dochází vlivem zvýšení teploty formy ke snížení velikosti vnitřního napětí. U výstřiků ze semikrystalických materiálů se zvyšuje poměr a rovnovážnost krystalické fáze, odolnost vůči tepelné deformaci, tuhost, tvrdost, odolnost proti otěru, rozměrová stabilita a snižuje se vnitřní napětí a orientační jevy. Nevýhodou zvyšování teploty taveniny je již zmíněné prodloužení doby cyklu a s tím spojená zvýšená ekonomická zátěž [33, 36].

2.4.2 Teplota taveniny

Nastavení teploty taveniny, resp. teploty topných pásem tavící komory, opět závisí na vstřikovaném materiálu a krajní hodnoty doporučuje výrobce granulátu, viz tab. 2.3.

Tab. 2.3 Přehled doporučených teplot taveniny a teplot vstřikovací formy pro vybrané termoplasty [32]

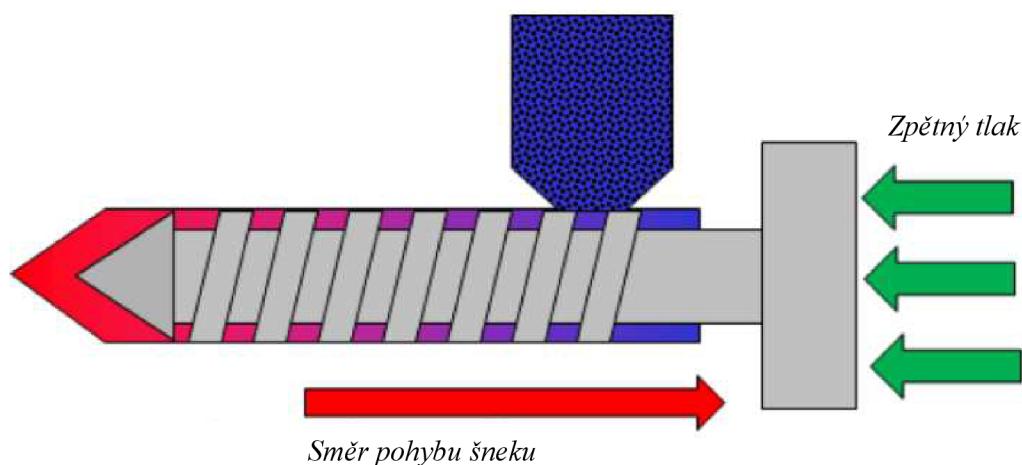
Termoplast	Teplota taveniny [°C]	Teplota formy [°C]
PE-HD	180 – 280	30 – 60
PE-LD	170 – 270	20 – 60
PP	180 – 280	20 – 90
PA 6	240 – 280	40 – 100
ABS	190 – 270	50 – 80
PVC	190 – 220	50 – 80

Nejběžnějším nastavením teploty topných pásem je klesající profil od trysky k násypce. Teplota zóny u násypky se volí nižší, aby nedocházelo k natavení materiálu v násypce. Opačný profil nastavení (teplota stoupající od trysky k násypce) se používá v případě

nutnosti rychlého ohřevu velké dávky materiálu a vyznačuje se krátkou dobou cyklu. Zvyšováním teploty taveniny dojde ke snížení její viskozity, což zlepší zatékavost, snížení orientačních jevů, zmenšení tlakových ztrát (v dutině formy), zlepšení jakosti povrchu a mechanických vlastností, snížení vlivu studených spojů a u semikrystalických materiálů ke zvýšení obsahu krystalické fáze. Přílišné zvýšení teploty taveniny (v kombinaci s delší dobou plastikace) může zapříčinit až tepelnou degradaci materiálu [36].

2.4.3 Zpětný tlak

Zpětný tlak, zpětný odpor, či protitlak je tlak, který působí na šnek během plastikační fáze, viz obr. 2.14. Tento tlak působí proti zpětnému axiálnímu pohybu šneku, zpomaluje ho a tím prodlužuje dobu cyklu. Zároveň má velký vliv na teplotu taveniny, neboť vlivem působícího protitlaku dochází k většímu tření (a smykovému namáhání) mezi taveninou a šnekem, a tím ke vzniku větší tepelné energie. Použití protitlaku má vliv na tepelnou a mechanickou homogenizaci taveniny. Výhodou použití protitlaku je lepší „promíchání“ materiálů obsahujících aditiva (plniva) a také má pozitivní vliv na smrštění výstřiků. Příliš vysoká hodnota zpětného tlaku může mít za následek tepelnou degradaci materiálu, což zásadně ovlivní jeho mechanické vlastnosti. U materiálů obsahujících plniva (zejména vláknová) může dojít k degradaci (zkrácení) plniva. Naopak příliš nízké hodnoty protitlaku mají za následek špatnou homogenitu a viskozitu taveniny, což se projeví vstrikováním neúplných výstřiků [31, 34, 35].



Obr. 2.14 Působení zpětného tlaku [37]

2.4.4 Obvodová rychlosť šneku

Obvodová rychlosť, resp. otáčky šneku mají zásadný vliv na teplotu taveniny v tavící (plastikačnej) komore. Približne (60 – 85) % tepla potrebného pre roztavenie granulátu je dodané tŕením vyvolaným zpätným odporem šneku a jeho otáčkami. Tyto dva zmínene parametre spolu úzce súvisia a majú podobný vplyv na vlastnosti výsledného výstrelu. Správne zvolené nastavenie otáčiek šneku prispievá k lepšej teplotnej a mechanickej homogenizácii taveniny. Vysoké otáčky šneku môžu mať za následek významné smykové namáhanie taveniny a potenciálne zpôsobiť tepelnú degradáciu materiálu, zkrácenie využívajúcich plnív a zvýšené opotrebenie šneku. Naopak, ak sú otáčky šneku preliš nízke, môže dojít k zhoreniu plnenej tvarovej dutiny zpôsobene nedostatočnou teplotnou homogenitou materiálu [35, 36].

3 Experimentální část

Experimentální část bakalářské práce se zabývá studií vlivu teploty taveniny a velikosti zpětného tlaku šneku při plastifikaci materiálu na fyzikální a mechanické vlastnosti výstříků z biopolymeru PLLA Luminy L130. Tento materiál je používán na katedře strojírenské technologie jako polymerní matrice při výzkumu a vývoji biokompozitů s přírodním odpadním plnivem. Doporučené hodnoty obou těchto parametrů uvádí výrobce v materiálovém listu. Doporučená hodnota zpětného tlaku je (5 - 10) MPa a nastavení teplotního profilu šneku je uvedeno v tab. 3.1 [31].

Tab. 3.1 Doporučené nastavení teplotního profilu šneku [31]

Teplotní profil [°C]				
Násypka	1. zóna	2. zóna	3. zóna	Tryska
155 – 175	180 – 220	180 – 220	180 – 220	180 – 220

Pro účely experimentální studie byly vybrány tři různé teploty taveniny (T_{tav}), resp. teplotní profily tavící komory (viz tab. 3.2) a tři hodnoty zpětného odporu na šneku (2; 7,5 a 13) MPa. Velikost zpětného odporu na šneku (p_z) 2 MPa a 13 MPa (mimo výrobcem doporučený rozsah) byla vybrána záměrně pro zhodnocení zpracovatelského okna, neboť při přípravě přírodních kompozitů s polymerní matricí PLLA Luminy L130 je na katedře strojírenské technologie používán nižší zpětný odpor na šneku, aby se zabránilo smykovému namáhání materiálových složek – plniva. Ostatní procesní parametry zůstaly konstantní a vycházely z doporučení výrobce. Kombinací těchto parametrů bylo zhotoven 9 sad vzorků. Před zpracováním byl granulát sušen po dobu 4 hodin při teplotě 100 °C ve vakuové horkovzdušné sušárně Binder VD53 (Binder, Německo) a tím byl zbaven zbytkové vlhkosti [31]. Vystříknuté vzorky byly před hodnocením mechanických vlastností kondicionovány v klimatické komoře (Teseco, Česká republika) po dobu deseti dnů při teplotě 35 °C a 60 % relativní vlhkosti.

Tab. 3.2 Nastavení teploty taveniny, resp. topných pásem (T_{tav}) pro experimentální měření

Teplotní profil [°C]					
Varianta	Násypka	1. zóna	2. zóna	3. zóna	Tryska
1	155	180	180	180	180
2	165	200	200	200	200
3	175	220	220	220	220

3.1 Charakteristika testovaného materiálu

PLLA Luminy L130 je biopolymer získávaný z obnovitelných přírodních zdrojů. Jedná se o homopolymer vhodný ke zpracování technologií vstřikování a zvlákňování, který se vyznačuje vyšší teplotní odolností a schopností krystalizace, ovlivnitelnou zpracovatelskými procesními parametry. Při vstřikování do formy o teplotách (90 – 100) °C je dosahováno nadmolekulární struktury s vysokým stupněm krystalinity, zatímco při vstřikování do formy o teplotách (20 – 30) °C vykazuje strukturu převážně amorfni. Stupeň krystalinity významně ovlivňuje vlastnosti tohoto materiálu. Přehled mechanických a fyzikálních vlastností PLLA Luminy L130 je uveden v tab. 3.3 [31].

Tab. 3.3 Typické fyzikální a mechanické vlastnosti PLLA Luminy L130 [31]

PLLA Luminy L130		
Vlastnosti	Metoda	Hodnota
Modul pružnosti v tahu	ISO 527/1A/1	3500 MPa
Pevnost v tahu	ISO 527/1A/5	50 MPa
Poměrné prodloužení při přetřzení	ISO 527/1A/5	$\leq 5\%$
Hustota	ISO 1183-1	1,24 g/cm ³
Teplota tání	ISO 11357	175 °C
Teplota skelného přechodu	ISO 11357	60 °C
Stereochemická čistota		$\geq 99\%$

3.2 Vstřikování zkušebních těles

Výsledná kvalita výstříků a jejich mechanické vlastnosti závisí na všech parametrech zastoupených ve vstřikovacím procesu. [36]. Zkušební vzorky byly zhotoveny ve formě víceúčelových zkušebních těles typu A (viz obr. 3.1) na hydraulickém vstřikovacím stroji ARBURG ALLROUNDER 320 C GOLDEN EDITION (ARBURG, Německo), viz obr. 3.2.



Obr. 3.1 Viceúčelová zkušební tělesa typu A



Obr. 3.2 Hydraulický vstřikovací stroj ARBURG ALLROUNDER 320 C GOLD EDITION [38]

Při změnách teploty taveniny (T_{tav}) a zpětného odporu na šneku (p_z) byly ostatní procesní parametry ponechány na konstantních hodnotách. Technologické parametry vstřikování jsou uvedeny v tab. 3.4 a v tab. 3.5.

Tab. 3.4 Technologické parametry vstřikování

Parametr	Hodnota	Jednotka
Teplota formy	30	°C
Doba dotlaku	40	s
Dotlak	85	MPa
Doba cyklu	60	s
Obvodová rychlosť šneku	15	m/min
Rychlosť vstřiku	25	cm ³ /s

Tab. 3.5 Proměnné technologické parametry vstřikování (T_{tav} a p_z)

Sada	Teplotní profil šneku ¹ [°C]	Zpětný tlak [MPa]	Zjednodušené označení
1	155 - 180 - 180 - 180 - 180	2	180/2
2		7,5	180/7,5
3		13	180/13
4	165 - 200 - 200 - 200 - 200	2	200/2
5		7,5	200/7,5
6		13	200/13
7	175 - 220 - 220 - 220 - 220	2	220/2
8		7,5	220/7,5
9		13	220/13

¹ Teplotní profil komory směrem od násypky ke vstřikovací trysce

3.3 Stanovení reologických vlastností taveniny

Při procesu vstřikování má teplota nastavení topných pásem a zpětný odpor na šneku velký vliv na teplotní a viskozitní homogenitu taveniny a jejich nevhodná volba může vést k degradaci materiálu, která se projevuje zkracováním a štěpením makromolekulárních řetězců. Čím kratší jsou makromolekuly, tím vyšší je tekutost taveniny. Tato změna molekulové struktury je úzce spjata se změnou mechanických vlastností výstřiků, poklesem pevnosti, tuhosti i tažnosti. Změnu molekulární struktury polymerů lze proto posuzovat, resp. hodnotit na základě výsledků měření tokových vlastností taveniny.

Základní metodou měření tokových vlastností polymerních materiálů je zkouška stanovení indexu toku taveniny (MFI – Melt Flow Index). Tato zkouška je předepsána normou ČSN EN ISO 1133-1 a je založena na vytlačování roztaveného materiálu z válce plastometru tryskou předepsané délky a průměru za dané teploty a zatížení. Index toku taveniny je buď hmotnostní (MFR – Melt Flow Rate) a má jednotky g/10 min, nebo objemový (MVR – Melt Volume Rate) v jednotkách cm³/10 min.

Výtlačný plastometr, který je měřícím zařízením při zkoušce, je složen ze svisle uloženého válce o délce (115 – 180) mm a vnitřním průměru ($9,550 \pm 0,007$) mm, který je vybaven indukční píckou, pístem pro umístění předepsaného závaží, tryskou z karbidu wolframu nebo tvrzené oceli, rotujícím nožem a sadou závaží. Tryska má délku ($8,000 \pm 0,025$) mm a vnitřní průměr ($2,095 \pm 0,005$) mm. Celková délka pístu, který zajišťuje vytlačování taveniny z válce, musí být minimálně rovna délce válce. Rozměr hlavy pístu má délku ($6,35 \pm 0,10$) mm a velikost průměru hlavy ($9,474 \pm 0,007$) mm [36, 39].

Pro účely experimentální studie byl stanoven objemový index toku taveniny (dále jen MVR) na výtlačném kapilárním plastometru Melt flow tester (CEAST, Itálie), viz obr 3.3.



Obr. 3.3 Kapilární výtlacný plastometr Melt flow tester

Před započetím vlastní série zkoušek bylo nutné zkoušený materiál ve formě víceúčelových zkušebních těles mechanicky obrobit do podoby pelet o velikosti hrany přibližně 4 mm. V tomto stavu byl materiál sušen ve vakuové sušárně Binder VD53 (Binder, Německo) po dobu min. 16 hodin při teplotě 100 °C. Po vyjmutí ze sušárny byla na halogenovém analyzátoru vlhkosti HX 204 (Mettler Toledo, Švýcarsko) při teplotě sušení 130 °C testována zbytková vlhkost, která byla nižší než 0,025 % dle doporučení výrobce [31].

Následně byla ve spodní části válce uzavřena dutina a do válce vložena tryska. Kalibraci byl nastaven počátek měření 30 mm nad vrchní hranou trysky a následně byla nastavena pracovní teplota válce (T) na hodnotu 190 °C. Během plnění dutiny válce byl materiál průběžně stlačován ruční pěchovací tyčkou, čímž byly z taveniny odstraněny vzduchové bubliny. Předehřev válce, resp. materiálu trval 5 minut. Před ukončením předehřevu se do válce vložil píst se závažím o hmotnosti 2,16 kg. Dutina byla otevřena po ukončení

předehřívací fáze a píst se závažím volně klesal působením gravitace, čímž vytlačoval skrze trysku strunu taveniny. V okamžiku, kdy se spodní hrana hlavy pístu nacházela v počáteční poloze měření, byla otočným nožem odříznuta vytlačená struna a začalo vlastní měření. Během měření se zaznamenával čas, za který píst se závažím urazil předepsanou dráhu. Měření bylo rozděleno na 10 úseků po 3 mm a měřen byl čas, za který píst se závažím tuto vzdálenost urazil. Naměřené hodnoty času byly dle rovnice (3.1) použity k výpočtu MVR [40]. Průměrné hodnoty MVR v závislosti na technologických parametrech výroby výstřiků jsou uvedeny v tab. 3.6 a dílčí hodnoty MVR v příloze 1.

$$MVR_{(T,m_{nom})} = \frac{A' \cdot 600 \cdot l}{t} \quad (3.1)$$

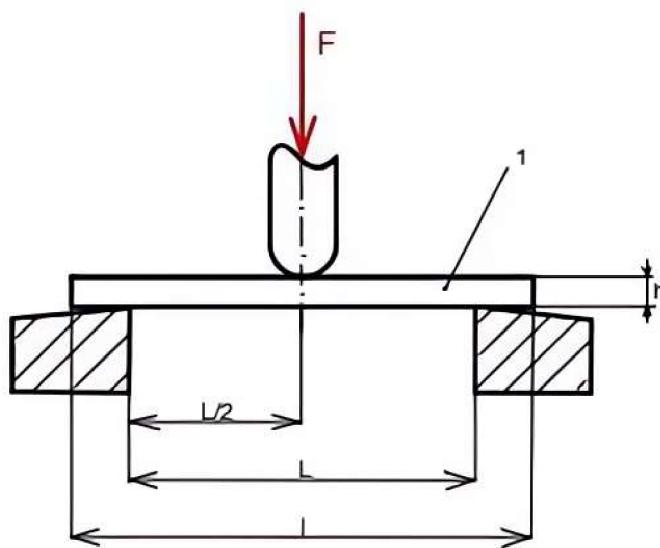
Kde značí:	MVR	objemový index toku taveniny [$\text{cm}^3/10 \text{ min}$]
	T	pracovní teplotu válce [$^\circ\text{C}$]
	m_{nom}	hmotnost vyvíjející jmenovité zatížení [kg]
	A'	průměr ploch jmenovitého průřezu válce a hlavy pístu [cm^2]
	l	stanovenou vzdálenost, kterou urazí píst [cm]
	600	faktor převodu cm^3/s na $\text{cm}^3/10 \text{ min}$ (600 sekund)
	t	čas měření [s]

Tab. 3.6 Výsledky měření MVR v závislosti na technologických parametrech vstřikování

Sada	Proměnné parametry vstřikování (zjednodušené značení T_{tav}/p_z)	MVR _(190 °C/2,16 kg) [$\text{cm}^3/10 \text{ min}$]	
		x	s
0	Granulát	8,5	0,1
1	180/2	20,3	0,4
2	180/7,5	9,7	0,1
3	180/13	10,0	2,3
4	200/2	23,9	0,1
5	200/7,5	12,1	0,1
6	200/13	12,2	0,2
7	220/2	37,6	0,8
8	220/7,5	10,4	0,2
9	220/13	10,9	1,6

3.4 Stanovení ohybových vlastností

Jednou ze zkoušek pro určení základních mechanických vlastností polymerů je statická zkouška v ohybu dle ČSN EN ISO 178. Během zkoušky bylo zkušební těleso (obdélníkového průřezu) umístěno na dvou podporách v předepsané vzdálenosti ($L = 64$ mm) a zatěžováno trnem o konstantní rychlosti ve středu vzdálenosti podpor. Zkušební těleso má předepsanou délku ($80,0 \pm 2,0$) mm, šířku ($10 \pm 0,2$) mm a tloušťku ($4,0 \pm 0,2$) mm, viz obr. 3.4. Z definice zatěžování probíhá do dosažení maximální hodnoty deformace (5 %), nebo dokud nedojde k porušení zkušebního tělesa. Měřen je průběh zatěžující síly a výsledný průhyb tělesa [39, 41].



Obr. 3.4 Schématické znázornění statické zkoušky v ohybu [41]
1 – zkušební těleso, L – rozpětí mezi podporami, l – délka zkušebního tělesa,
 h – tloušťka zkušebního tělesa, F – použitá síla

Metodou tříbodového ohybu byla stanovena mez pevnosti v ohybu (σ_{fM}) a modul pružnosti v ohybu (E_f). Mez pevnosti v ohybu značí maximální dosaženou hodnotu napětí během měření. Modul pružnosti v ohybu definuje schopnost materiálu odolávat ohybovému napětí (tuhost). Experiment byl proveden na zařízení Hounsfied H10KT (Tinius Olsen, USA), viz obr. 3.5. Rychlosť posuvu byla nastavena na 2 mm/min a velikost předpětí na 2 N [39, 41].



Obr. 3.5 Ohybové zatížení zkoušebního vzorku

Vlastní měření bylo provedeno ve standardizovaném prostředí 23/50 dle ČSN EN ISO 291. Zkušební vzorky byly mechanicky obrobeny ze střední části víceúčelových zkušebních těles. V průběhu zkoušky byla zaznamenávána grafická závislost napětí – deformace a po jejím ukončení byla odečtena hodnota meze pevnosti (σ_m) a hodnoty napětí při deformacích 0,05 % a 0,25 %. Z těchto hodnot byl dle rovnice (3.2) vypočítán modul pružnosti v ohybu (E_f) [41]. Výsledné hodnoty meze pevnosti v ohybu a modulu pružnosti v ohybu jsou uvedeny v tab. 3.7 a dílčí výsledky pro jednotlivé vzorky v příloze 2.

$$E_f = \frac{\sigma_{f2} - \sigma_{f1}}{\varepsilon_{f2} - \varepsilon_{f1}} \cdot 100 \quad (3.2)$$

- Kde značí:
- | | |
|---------------|--|
| σ_{f1} | napětí v ohybu [MPa] při deformaci $\varepsilon_{f1} = 0,05\%$ |
| σ_{f2} | napětí v ohybu [MPa] při deformaci $\varepsilon_{f2} = 0,25\%$ |
| E_f | modul pružnosti v ohybu [MPa] |

Tab. 3.7 Výsledky ohybové zkoušky v závislosti na technologických parametrech vstřikování

Sada	Proměnné parametry vstřikování (T_{tav}/p_z)	σ_m [MPa]		E_f [MPa]	
		x	s	x	s
1	180/2	107,1	1,6	3669	43
2	180/7,5	106,9	0,4	3559	63
3	180/13	106,3	1,0	3570	61
4	200/2	96,8	2,0	3605	43
5	200/7,5	106,6	0,6	3557	41
6	200/13	107,9	0,2	3550	64
7	220/2	74,9	3,8	3745	39
8	220/7,5	109,1	0,5	3532	77
9	220/13	108,0	0,8	3573	90

3.5 Stanovení tahových vlastností

Další ze zkoušek pro získání základních mechanických vlastností materiálu je statická zkouška tahem dle ČSN EN ISO 527. Během zkoušky je zkušební vzorek namáhán (protahován) ve směru své podélné osy konstantní rychlostí až do doby jeho přetržení. Při této zkoušce je zaznamenávána závislost napětí – deformace zkušebního vzorku. Pomocí průtahoměru je zaznamenáván průběh prodloužení, resp. deformace a pomocí dynamometru zatěžující síla, resp. průběh napětí působící na zkušební těleso. Při experimentálním měření byly stanoveny hodnoty meze pevnosti v tahu (σ_m), poměrného prodloužení při přetržení (ϵ_b) a modulu pružnosti v tahu (E_t). Napětí na mezi pevnosti v tahu odpovídá maximální naměřená hodnota síly (napětí), při které ještě nedochází k porušení vzorku. Poměrné prodloužení při přetržení a modul pružnosti v tahu vyjadřují tažnost a tuhost materiálu [39, 42, 43].

Měření bylo provedeno ve standardizovaném prostředí 23/50 dle ČSN EN ISO 291 na trhacím zařízení TIRAtest 2300 (Labormachine, Česká republika). Vzdálenost mezi čelistmi byla nastavena na 115 mm, počáteční délka vzorku na 50 mm a velikost předpětí na 2 N. Jako zkušební tělesa byla použita zkušební víceúčelová tělesa typu A, neboť svou geometrií odpovídají normou předepsaným tělesům typu 1A (ČSN EN ISO 527-2). Před zahájením měření byly naměřeny rozměry zkušebních těles pomocí digitálního posuvného měřítka a mikrometru. Následně byly vzorky upnuty do pneumatických čelistí trhacího zařízení (viz obr. 3.6) a zatíženy tahovou silou.



Obr. 3.6 Statická zkouška tahem
1 – zkušební vzorek, 2 – průtahoměr, 3 – pneumatické čelisti

Po dosažení nastavené hodnoty předpětí došlo k automatickému přiložení průtahoměru, díky čemuž byl během zkoušky zaznamenáván průběh závislosti napětí na deformaci zkušebních těles. Rychlosť posuvu příčníku byla nastavena na 1 mm/min, což přibližně odpovídá rychlosti deformace 1 %/min. Po dosažení hodnoty poměrného prodloužení 0,3 %, se rychlosť posuvu zvýšila na 5 mm/min. Během první části zatěžování byla určena hodnota modulu pružnosti v tahu jako sečna křivky napětí – poměrné prodloužení. Výpočet modulu pružnosti v tahu byl proveden dle rovnice (3.3). V druhé části zatěžování byly určeny hodnoty meze pevnosti v tahu a poměrného prodloužení při přetržení. Výpočet meze pevnosti v tahu a poměrného prodloužení při přetržení udávají rovnice (3.4) a rovnice (3.5). Výsledky z tahové zkoušky jsou uvedeny v tab. 3.8 a dílčí výsledky pro jednotlivé vzorky v příloze 3 [42].

$$E_t = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \cdot 100 \quad (3.3)$$

- Kde značí: σ_1 napětí v tahu [MPa] při poměrném prodloužení $\varepsilon_1 = 0,05 \%$
 σ_2 napětí v tahu [MPa] při poměrném prodloužení $\varepsilon_2 = 0,25 \%$
 E_t modul pružnosti v tahu [MPa]

$$\sigma_m = \frac{F_m}{A} \quad (3.4)$$

Kde značí:
 σ_m mez pevnosti v tahu [MPa]
 F_m maximální sílu [N]
 A počáteční průřez zkoušeného tělesa [mm^2]

$$\varepsilon_b = \frac{\Delta L}{L_0} \cdot 100 \quad (3.5)$$

Kde značí:
 ε_b poměrné prodloužení při přetržení [%]
 ΔL rozdíl konečné a počáteční měřené délky tělesa [mm]
 L_0 počáteční měřenou délku zkoušeného tělesa [mm]

Tab. 3.8 Výsledky tahové zkoušky v závislosti na technologických parametrech vstřikování

Sada	Proměnné parametry vstřikování (T_{tav}/p_z)	σ_m [MPa]		E_t [MPa]		ε_b [%]	
		x	s	x	s	x	s
1	180/2	64,9	0,5	3749	39	5,0	0,9
2	180/7,5	61,8	0,4	3595	47	6,8	1,9
3	180/13	61,6	0,6	3565	68	8,3	1,8
4	200/2	63,6	0,9	3750	27	3,5	0,6
5	200/7,5	61,9	0,5	3590	25	9,4	2,0
6	200/13	62,0	0,4	3580	52	8,3	1,2
7	220/2	62,0	1,5	3804	21	1,8	0,1
8	220/7,5	62,5	0,8	3670	42	7,1	3,0
9	220/13	62,0	0,9	3636	36	9,1	3,6

3.6 Stanovení rázové houževnatosti

Ke stanovení rázové houževnatosti byla zvolena metoda Charpy. Tato metoda je definována spotřebovanou kinetickou energií potřebnou k přeražení zkoušeného vzorku. Spotřebovaná kinetická energie je vztažena k rozměrům zkoušeného vzorku, resp. k jeho průřezu. Před měřením byly změřeny rozměry (tloušťka a šířka) zkoušeného vzorku pomocí digitálního posuvného měřidla a mikrometru. Měření bylo provedeno ve standardizovaném prostředí 23/50 dle ČSN EN ISO 291.

Během zkoušky bylo zkoušené těleso uloženo vodorovně mezi dvěma podpěrami a přeráženo rázovým kladivem. Rázu byl veden středem vzdálenosti mezi podpěrami

a v kolmém směru na zkušební těleso. Rozlišují se dva základní druhy uložení, ráz na širší stranu (flatwise) a ráz na užší stranu (edgewise). Pro houževnaté materiály se těleso opatřuje vrubem. Ráz musí být veden na opačnou stranu, než na které je umístěn vrub. Jsou rozlišovány čtyři typy přeražení tělesa: C – úplné přeražení na dvě a více částí, H – kloubové přeražení (neúplné přeražení), kdy těleso drží pohromadě pouze tenkou vrstvou/kloubem bez zbytkové tuhosti, P – částečné přeražení (se zbytkovou tuhostí) a N – nepřeraženo [39, 44].

V rámci experimentální studie byla stanovena rázová houževnatost Charpy (a_{cU}), rázem na užší stranu použitím těles bez vrubu předepsanou rázovou rychlosí 2,9 m/s ($\pm 10\%$). Měření bylo provedeno dle metody ISO 179-1/1eU na tělesech zhotovených ze střední části víceúčelových zkušebních těles typu A. Rozměry vyhotovených těles odpovídaly mezinárodnímu standardu: délka $(80,0 \pm 2,0)$ mm, šířka $(10,0 \pm 0,2)$ mm a tloušťka $(4,0 \pm 0,2)$ mm. Zkouška byla provedena na zařízení CEAST Resil 5.5 (CEAST, Itálie) s použitím rázového kladiva s nominální energií 5 J, viz obr. 3.7. Rázová houževnatost byla určena pomocí naměřené a korigované rázové energie absorbované tělesem (E_c) dle rovnice (3.6) [44]. Výsledky zkoušky jsou uvedeny v tab. 3.9 a dílčí výsledky pro jednotlivé vzorky v příloze 4.

$$a_{cU} = \frac{E_c}{h \cdot b} \cdot 10^3 \quad (3.6)$$

Kde značí:	a_{cU}	rázovou houževnatost Charpy [kJ/m^2]
	E_c	korigovanou energii spotřebovanou při přeražení tělesa [J]
	h	tloušťku zkušebního tělesa [mm]
	b	šířku zkušebního tělesa [mm]



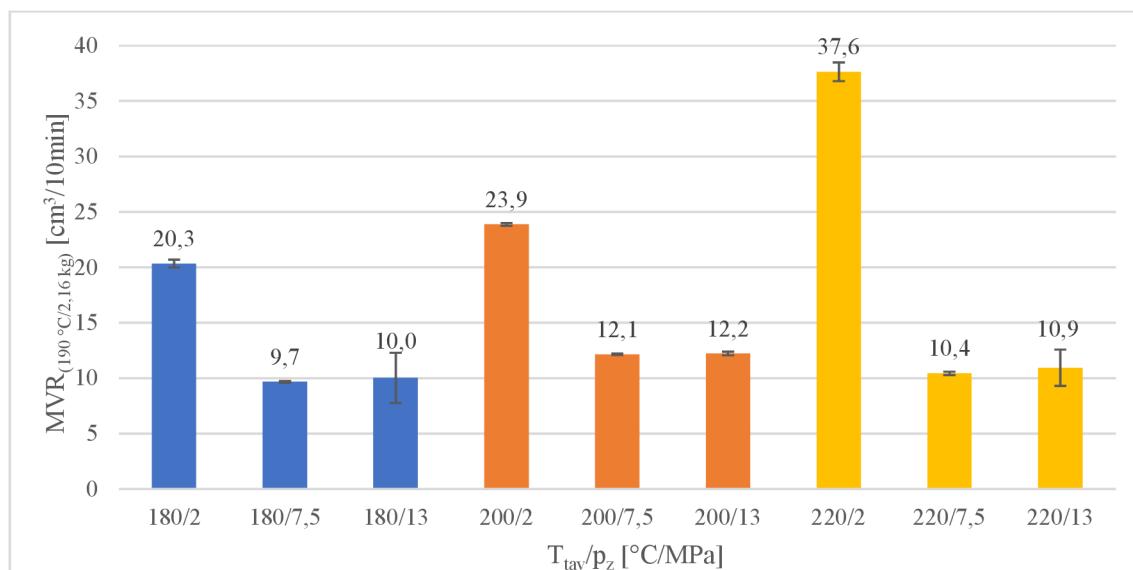
Obr. 3.7 Rázové kladivo Charpyho CEAST Resil 5.5

Tab. 3.9 Výsledky rázové houževnatosti Charpy v závislosti na technologických parametrech vstřikování

Sada	Proměnné parametry vstřikování (T_{tav}/p_z)	a_{cU} [kJ/m ²]	
		x	s
1	180/2	18,7	1,5
2	180/7,5	18,7	1,3
3	180/13	18,0	1,1
4	200/2	18,9	1,9
5	200/7,5	18,1	1,0
6	200/13	18,0	0,7
7	220/2	17,9	0,8
8	220/7,5	17,7	0,6
9	220/13	17,7	1,6

4 Vyhodnocení a diskuse výsledků

Z experimentálního měření je patrné, že teplota taveniny (T_{tav}) a zpětný odpor na šneku (p_z) mají významný vliv na strukturní a mechanické vlastnosti biopolymerních výstřiků PLLA Luminy L130. Strukturní vlastnosti, štěpení řetězců makromolekul, byly posuzovány nepřímou metodou sledováním viskózního chování taveniny po roztavení výstřiků stanovením objemového indexu toku taveniny (MVR), viz obr. 4.1.

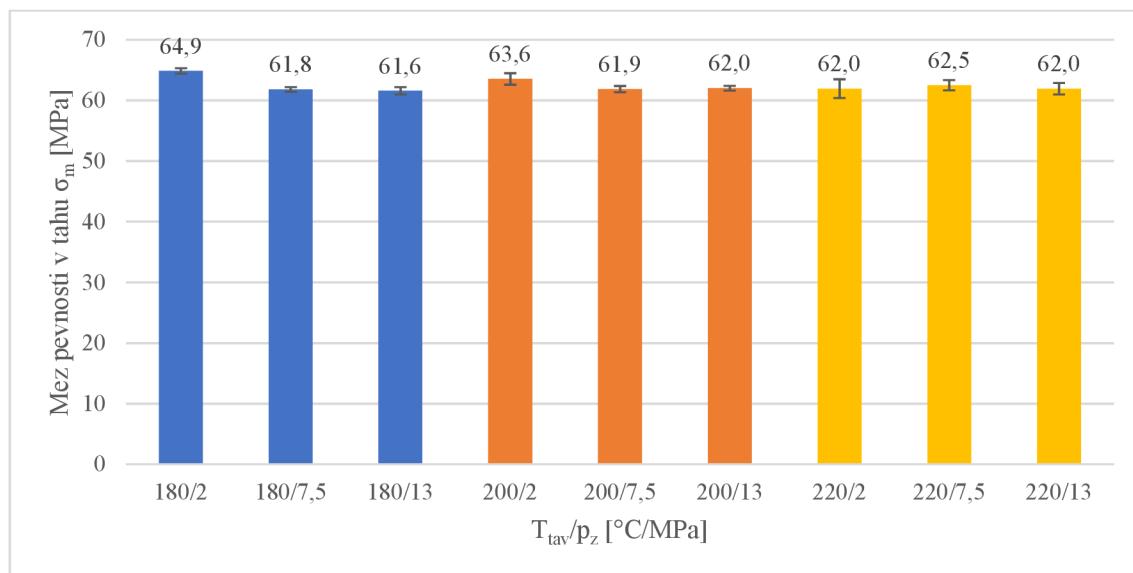


Obr. 4.1 Objemový index toku taveniny materiálu PLLA Luminy L130
v závislosti na vybraných procesních parametrech vstřikování

Za předpokladu dodržení doporučovaných hodnot teploty taveniny, resp. topných pásem tavící komory (180 – 220) °C a zpětného odporu na šneku (5 - 10) MPa (v rámci experimentálního měření byla použita střední hodnota 7,5 MPa), lze z výsledků hodnot MVR konstatovat, že změnou teploty taveniny (v daném teplotním intervalu) nedochází k degradaci materiálu, neboť objemové indexy toku taveniny dosahují obdobných hodnot v rozsahu (10 - 12) cm³/10 min. Tyto rozdíly mezi měřenými vzorky jsou z praktického hlediska statisticky nevýznamné. Obdobné tekutosti (8,5 cm³/10 min) dosahuje také samotný granulát, který byl použit při vstřikování, což podporuje tvrzení, že za doporučených podmínek teploty taveniny a zpětného odporu na šneku nedochází k degradaci biopolymeru. Snížením zpětného odporu na šneku (2 MPa) došlo při dodržení doporučovaného teplotního intervalu k výraznému nárůstu objemového indexu toku taveniny. Při teplotách 180 °C a 200 °C je tento nárůst dvojnásobný, při teplotě 220 °C je tekutost biopolymeru cca 3,6 násobně vyšší. K témtu změnám

dochází v důsledku změny molekulové struktury PLLA, pravděpodobně zkracování (štěpení) řetězců makromolekul, což se odrazí zejména v pevnostních charakteristikách materiálu, jak bude diskutováno dále. V případě, že bude při plastifikaci biopolymeru použit nižší zpětný tlak 2 MPa, bude struktura a kvalita výstřiku ovlivněna nastavením teplot tavící komory, na rozdíl od případu zpětného tlaku 7,5 MPa. Index toku taveniny MVR u výstřiků zhotovených při zpětném tlaku 2 MPa se s teplotou taveniny 180 °C, 200 °C a 220 °C postupně zvyšuje o 17 %, resp. o 85 %. V případě použití vyššího zpětného tlaku (13 MPa) než jsou doporučené jeho hodnoty, je patrné, že v důsledku zvýšení teploty taveniny nedochází ke změnám struktury výstřiků. Hodnoty MVR jsou téměř totožné s hodnotami MVR při zpětném tlaku 7,5 MPa.

Na obr. 4.2 až obr. 4.7 jsou zobrazeny výsledky mechanických vlastností výstřiků v závislosti na technologických podmínkách jejich zpracování, resp. zpětném tlaku a teplotě taveniny, které jsou odrazem molekulové struktury biopolymeru. Jedná se o pevnost v tahu a ohybu, modul pružnosti v tahu a ohybu, poměrné prodloužení při přetržení, resp. celkovou tažnost a rázovou houževnatost Charpy.

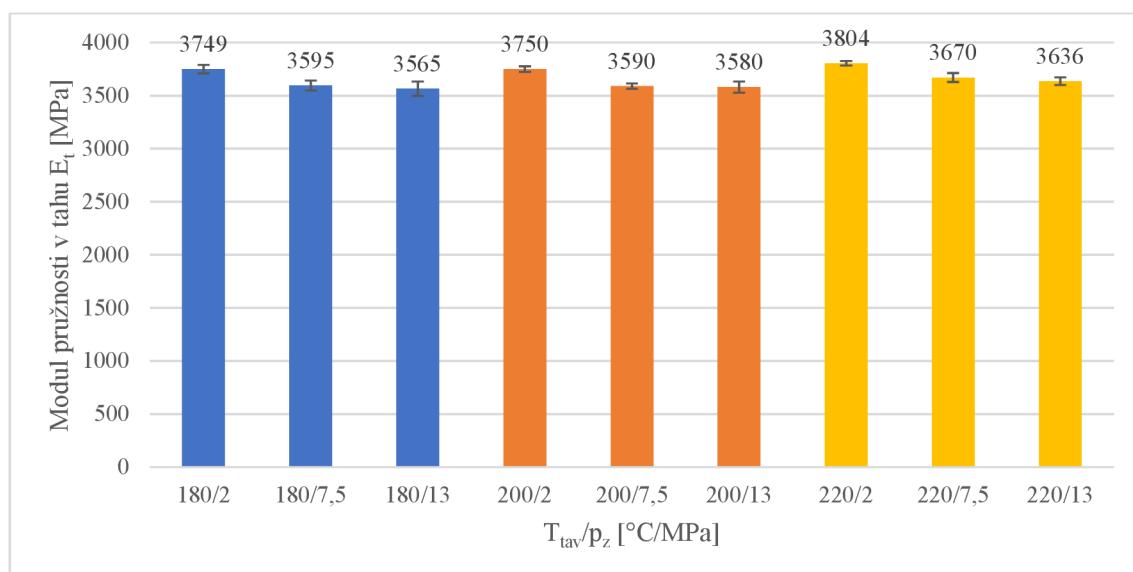


Obr. 4.2 Mez pevnosti v tahu materiálu PLLA Lumin L130
v závislosti na vybraných procesních parametrech vstřikování

Při dodržení doporučených hodnot zpětného tlaku (7,5 MPa) a teplot taveniny (180 – 220) °C, lze z obr. 4.2 vyhodnotit, že ke změně meze pevnosti v tahu (σ_m) vlivem teploty taveniny nedochází. Tato skutečnost odpovídá naměřeným hodnotám objemového indexu toku taveniny, resp. ukazuje, že v tomto rozsahu teplot nedochází

vlivem změny teploty taveniny k degradaci materiálu a výstříky si zachovávají své pevnostní charakteristiky.

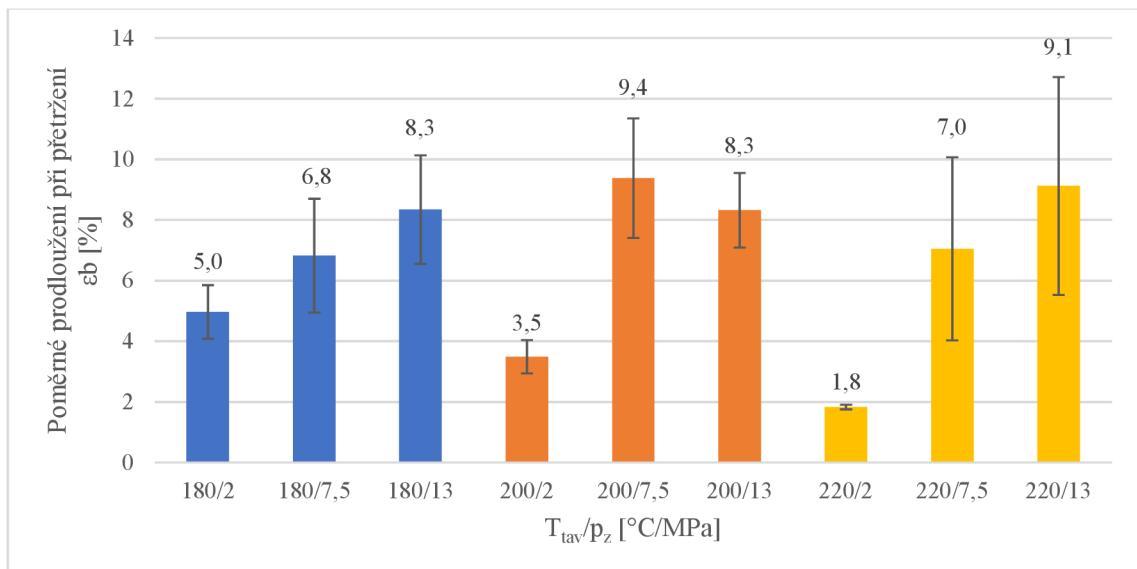
U výstříků zhotovených při nízkém zpětném odporu na šneku (2 MPa), lze pozorovat mírný nárůst meze pevnosti při teplotě taveniny 180 °C a 200 °C (cca o 5 %, resp. 3 %), což může být dáno vyšší účinností fáze dotlaku při vyšší tekutosti taveniny během vstříkování v důsledku štěpení řetězců makromolekul. S rostoucí teplotou taveniny při zpětném tlaku 2 MPa však meze pevnosti klesá (cca o 2 %, resp. 5 % při teplotě 200 °C a 220 °C), což koresponduje se zvyšující se tekutostí taveniny výstříků (hodnot MVR) při ověřování míry degradace materiálu, viz obr. 4.1. Meze pevnosti v tahu se ve sledovaném rozsahu teplot taveniny (180, 200 a 220) °C postupně snižuje o 2 %, resp. o 4,6 %. Vzhledem k rozptylu měření je tato změna (ve sledovaném rozsahu teplot) statisticky nevýznamná. Meze pevnosti v tahu výstříků zhotovených při zvýšeném zpětném odporu na šneku (13 MPa) vykazuje obdobné hodnoty jako výstříky zhotovené v doporučeném rozmezí hodnot zpětného odporu na šneku (7,5 MPa). Z výsledků lze konstatovat, že při zvýšeném zpětném tlaku ke změně meze pevnosti v tahu výstříků vlivem změny teploty taveniny nedochází. Stejný průběh lze pozorovat v případě modulu pružnosti v tahu (E_t). Grafická závislost modulu pružnosti v tahu na proměnných procesních parametrech vstříkování (zpětného odporu na šneku a teploty taveniny) je zobrazena na obr. 4.3.



Obr. 4.3 Modul pružnosti v tahu materiálu PLLA Luminy L130 v závislosti na vybraných procesních parametrech vstříkování

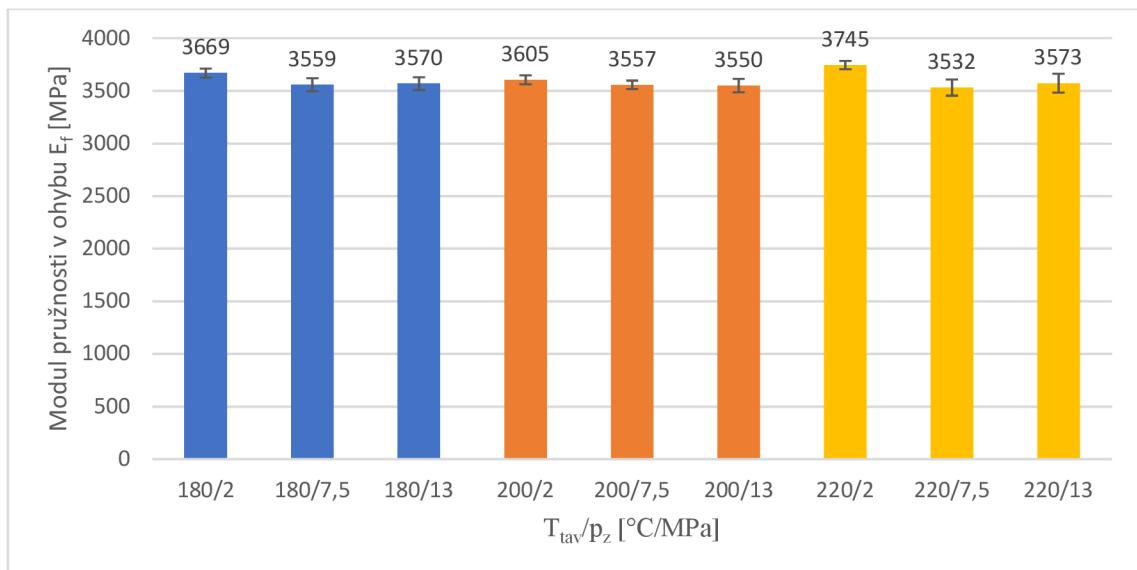
Výstříky zhotovené při nižší hodnotě zpětného odporu na šneku (2 MPa) vykazují mírné zvýšení hodnot modulu pružnosti v tahu (ve sledovaném rozmezí teplot taveniny) oproti výstříkům zhotovených při doporučené hodnotě zpětného tlaku (7,5 MPa) v důsledku vyšší účinnosti fáze dotlaku. Tyto hodnoty se s rostoucí hodnotou teploty taveniny téměř nemění. Moduly pružnosti v tahu u výstříků zhotovených při zvýšeném zpětném tlaku (13 MPa) se také nemění se zvyšujícími se hodnotami teploty taveniny a jejich hodnoty jsou téměř shodné s hodnotami modulu pružnosti v tahu výstříků zhotovených v doporučeném rozsahu zpětného tlaku (7,5 MPa).

Z obr. 4.4 je patrné, že teplota taveniny a zpětný odpor na šneku mají u výstříků z PLLA Luminy L130 vliv na jejich poměrné prodloužení při přetržení (ε_b). Vzorky vstřikované při doporučené hodnotě zpětného odporu na šneku (7,5 MPa) vykazují při teplotách topných pásem komory, resp. při teplotách taveniny 180 °C a 220 °C téměř stejné hodnoty poměrného prodloužení při přetržení. Při teplotě taveniny 200 °C dochází k nárůstu průměrné hodnoty poměrného prodloužení při přetržení o 27 %, avšak vzhledem k rozptylu měřených hodnot je tato změna irelevantní. Snížením zpětného odporu na šneku mimo doporučený rozsah (2 MPa) dochází k výraznému poklesu tažnosti. Tažnost takto zhotovených výstříků se v porovnání s výstříky zhotovenými při doporučené hodnotě zpětného tlaku (7,5 MPa) ve sledovaném rozsahu teplot (180 – 220) °C postupně snižuje cca o 27 % při teplotě taveniny 180 °C, resp. o 63 % a o 74,3 % při teplotách taveniny 200 °C a 220 °C. Zároveň při vstřikování s nízkou hodnotou zpětného odporu na šneku (2 MPa) má nastavení teploty taveniny velký vliv, neboť se tažnost materiálu postupně snižuje s rostoucí hodnotou teploty taveniny o 30 %, resp. o 64 % při teplotě taveniny 200 °C a 220 °C. Snížení tažnosti koreluje s výsledky MVR a je způsobeno degradací materiálu.



Obr. 4.4 Poměrné prodloužení při přetržení materiálu PLLA Luminy L130 v závislosti na vybraných procesních parametrech

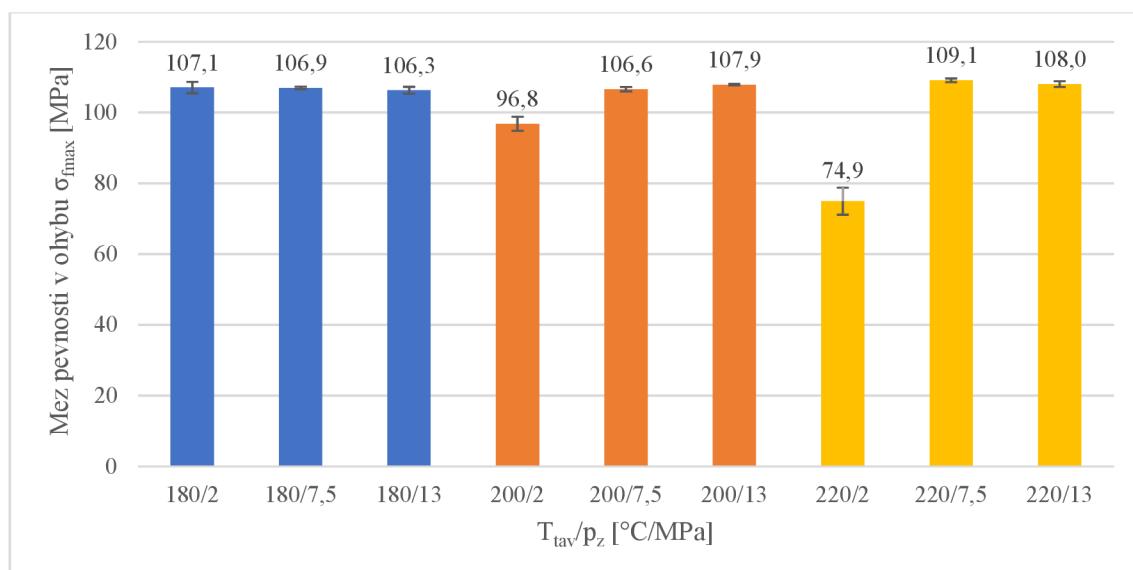
Výsledky měření modulu pružnosti v ohybu vykazují velice podobné hodnoty jako výsledky měření modulu pružnosti v tahu a jsou zobrazeny na obr. 4.5. Modul pružnosti v ohybu u vzorků vstřikovaných při doporučených hodnotách zpětného tlaku a teploty taveniny nevykazuje žádné výrazné změny vlivem nastavení teploty taveniny, jeho hodnota je konstantní (ve sledovaném rozsahu teplot). Toto tvrzení platí také pro vzorky vstřikované za zvýšeného zpětného odporu na šneku (13 MPa), kde bylo dosaženo obdobných hodnot jako u výstříků zhotovených s doporučenou hodnotou zpětného tlaku.



Obr. 4.5 Modul pružnosti v ohybu materiálu PLLA Luminy L130 v závislosti na vybraných procesních parametrech vstřikování

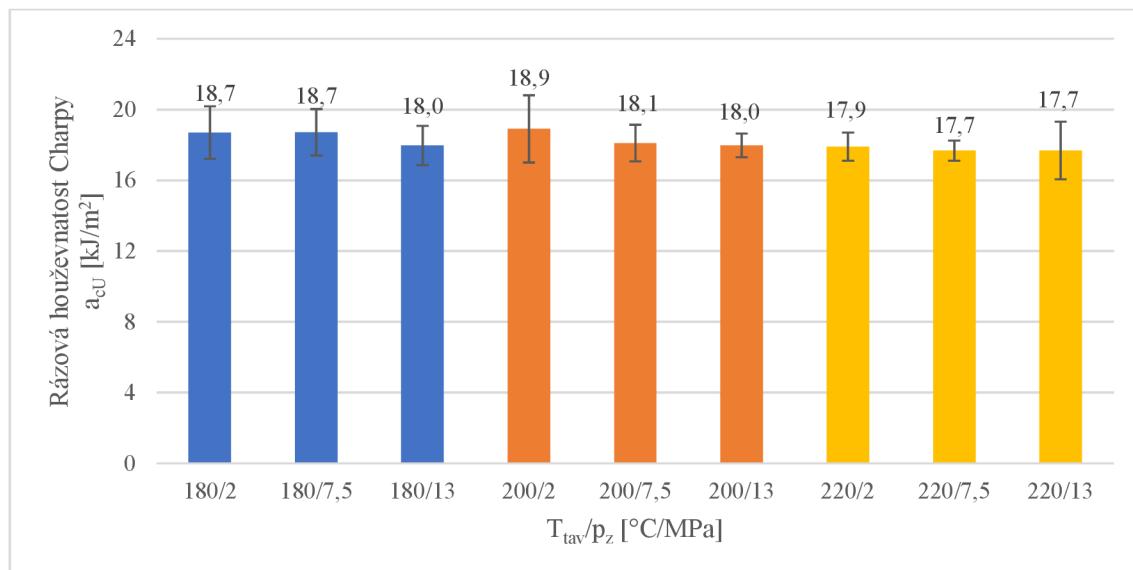
Z obr. 4.5 je patrné, že výstříky zhotovené při nižších hodnotách zpětného odporu na šneku (2 MPa) vykazují mírný nárůst modulu pružnosti v ohybu, zejména při teplotě taveniny 220 °C, důvodem je i v tomto případě větší účinnost dotlakové fáze během procesu vstřikování.

Mez pevnosti v ohybu při dodržení doporučených vstřikovacích teplot a zpětného odporu na šneku (7,5 MPa) vykazuje téměř konstantní hodnoty ve sledovaném rozsahu teplot. Mírný nárůst (přibližně o 2 MPa) v případě vzorků zhotovených při teplotě taveniny 220 °C je statisticky nevýznamný. Podobných výsledků, se stejným vzájemným vztahem, bylo dosaženo i při vstřikování s vyšším zpětným tlakem (13 MPa) než je doporučovaná hodnota. Naopak výstříky zhotovené při nižších hodnotách zpětného odporu na šneku (2 MPa) než je doporučovaná hodnota, vykazují výrazný pokles meze pevnosti v ohybu s rostoucí teplotou taveniny. Mez pevnosti v ohybu se u těchto výstříků s teplotou taveniny 180 °C, 200 °C a 220 °C postupně snižuje o 10 %, resp. o 30 %, viz obr. 4.6 a koresponduje s mírou degradace materiálu ověřené stanovením indexu toku taveniny materiálu z výstříků, viz obr. 4.1. Rozdílný charakter změn pevnosti v ohybu oproti pevnosti v tahu je dán charakterem způsobu zatěžování výstříků a rozložením napětí během jejich namáhání. Ohybová zkouška je více citlivá na změnu struktury biopolymeru v důsledku štěpení řetězců makromolekul. Tyto závěry jsou v souladu se studií Smrčka [3] zabývající se vlastnostmi výstříků z PLLA Luminy L130 v závislosti na stupni jejich mechanické recyklace.



Obr. 4.6 Mez pevnosti v ohybu materiálu PLLA Luminy L130 v závislosti na vybraných procesních parametrech vstřikování

Poslední zkouškou mechanických vlastností byla dynamická rázová zkouška metodou Charpy. Z grafické závislosti rázové houževnatosti Charpy (a_{cU}) nevyplývá, že by vlivem změn vybraných procesních parametrů vstřikování (T_{tav} a p_z) došlo ke změně rázové odolnosti výstřiků, viz obr. 4.7.



Obr. 4.7 Rázová houževnatost materiálu PLLA Luminy L130
v závislosti na vybraných procesních parametrech vstřikování

Závěr

Cílem bakalářské práce bylo pomocí experimentální studie stanovit vliv zpětného tlaku a teploty taveniny během procesu vstřikování na mechanické vlastnosti výstříků z PLLA Luminy L130. Na základě výrobcem doporučovaného rozsahu teplot taveniny (180 – 220) °C a zpětného tlaku (5 – 10) MPa byly vybrány tři hodnoty teploty taveniny (180, 200 a 220) °C a tři hodnoty zpětného tlaku (2; 7,5 a 13) MPa, přičemž velikosti protitlaku 2 MPa a 13 MPa byly vybrány záměrně mimo doporučovaný rozsah. Ostatní parametry vstřikování zůstaly konstantní pro všechny vzorky. Kombinací těchto parametrů bylo zhotoveno devět sad vzorků.

Stanovením objemového indexu toku taveniny (MVR) u vzorků vstřikovaných při doporučených hodnotách teploty taveniny a doporučeném zpětném tlaku (7,5 MPa) byly naměřeny obdobné hodnoty MVR jako vykazuje samotný granulát. Téměř stejných hodnot MVR bylo dosaženo i u vzorků vstřikovaných při doporučených teplotách taveniny a zvýšeném zpětném tlaku (13 MPa). Naopak u vzorků vstřikovaných při nízkém zpětném tlaku (2 MPa) vykazovaly výsledky MVR vyšší hodnoty tekutosti taveniny. Nárůst MVR u těchto vzorků je oproti granulátu 2,4 násobný při teplotě taveniny 180 °C, 2,8 násobný při teplotě taveniny 200 °C a 4,4 násobný při teplotě taveniny 220°C. Z výsledků měření MVR lze konstatovat, že dochází ke změnám molekulární struktury, pravděpodobně ke štěpení makromolekulárních řetězců vlivem tepelné degradace materiálu. S výsledky měření MVR korelují také výsledky naměřených mechanických vlastností výstříků.

Míra degradace materiálu se projevila především na výsledcích měření meze pevnosti v ohybu a poměrného prodloužení při přetržení. Tažnost takto zdegradovaných výstříků se v porovnání s výstříky zhotovenými při doporučených teplotách taveniny a doporučeném zpětném tlaku postupně snižuje s rostoucí hodnotou teploty taveniny. V případě výstříků zhotovených při teplotě taveniny 180 °C dochází k poklesu poměrného prodloužení při přetržení o cca 27 %, resp. o cca 63 % a o cca 74 % u výstříků zhotovených při teplotách taveniny 200 °C a 220 °C. Hodnoty meze pevnosti v ohybu se ve sledovaném rozsahu zpětných tlaků také výrazně mění s rostoucí teplotou taveniny. Velikost meze pevnosti v ohybu postupně klesá o 10 %, resp. o 30 % při teplotách taveniny 200 °C a 220 °C. Ostatní pevnostní charakteristiky výstříků nevykazují výrazné změny vlivem změny zpětného tlaku ve sledovaném rozsahu teplot.

Závěrem experimentální studie lze konstatovat, že při nedodržení výrobcem doporučených procesních parametrů dochází vlivem nízkého zpětného tlaku (nižšího než je doporučený rozsah) k teplé degradaci materiálu. Toto zjištění je proti očekávání, neboť u konvenčních syntetických polymerů dochází k tepelné degradaci vlivem vysokého zpětného tlaku. Měřením však bylo prokázáno, že vlivem vysokého zpětného odporu k teplé degradaci tohoto biopolymeru nedochází. Na základě těchto skutečností doporučují se v následné studii (např. během navazujícího magisterského studia) zaměřit na podrobnou analýzu strukturních změn biopolymeru PLLA Luminy L130, které by objasnily zvýšené tokové chování taveniny materiálu z výstřiků zhotovených při menším zpětném tlaku. Získané závěry bakalářské práce tak objasňují příčinu zvýšených hodnot MVR u granulátu a výstřiku v rámci bakalářské práce Smrčka [3], který pro jejich výrobu použil hodnotu zpětného tlaku 3 MPa (tedy nižší, než je doporučený rozsah výrobcem). Tato skutečnost měla také vliv na další fázi jeho experimentu, který spočíval v opakování mechanické recyklace kyseliny polymléčné, resp. v jejím opakování tepelně – mechanickém namáhání.

Použitá literatura

- [1] SREEKUMAR, Kalyani, B BINDHU a K VELURAJA. *Perspectives of polylactic acid from structure to applications. Polymers from Renewable Resources [online]*. 2021, 12(1–2), 60–74 [vid. 2023-05-09]. ISSN 2041-2479. Dostupné z: doi:10.1177/20412479211008773
- [2] NOVÁK, Jan. *Biopolymerní kompozitní fólie PLA s částicovým plnivem na bázi kávové sedliny [online]*. Liberec, 2021. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci, Fakulta strojní, Vedoucí práce Luboš Běhálek. Dostupné z: <https://knihovna-opac.tul.cz/records/49de36fe-9563-4c64-bc7f-f064c7a4d521>
- [3] SMRČEK, Patrik. *Vliv opakování mechanické recyklace na vlastnosti biopolymerů [online]*. Liberec, 2021. Bakalářská práce. Technická univerzita v Liberci, Fakulta strojní, Vedoucí práce Luboš Běhálek. Dostupné z: https://dspace.tul.cz/bitstream/handle/15240/161297/Smrcek_Patrik_Bakalarska_prace.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- [4] KROISOVÁ, Dora. *Biodegradovatelné polymery - úvod do problematiky*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2009. ISBN 978-80-7372-468-9.
- [5] NIAOUNAKIS, Michael. *Biopolymers: Applications and Trends*. B.m.: William Andrew, 2015. ISBN 978-0-323-35433-2.
- [6] *How Harmless Packaging Works [online]*. [vid. 2023-05-01]. Dostupné z: <https://www.harmlesspackaging.co.uk/how-harmless-works.html>
- [7] *Bioplastic materials. European Bioplastics e.V. [online]*. [vid. 2023-05-01]. Dostupné z: <https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/materials/>
- [8] *Vývoj polymerů může významným způsobem snížit znečištění moří a půdy [online]*. [vid. 2023-05-01]. Dostupné z: <https://ltai.cz/cs/temata/odpovednost/vyvoj-polymeru-muze-vyznamnym-zpusobem-snizit-znecisteni-mori-a-pudy>
- [9] *Udržitelnější produkce, používání i recyklace: BASF - SCHP ČR [online]*. [vid. 2023-05-01]. Dostupné z: <https://www.schp.cz/info/udrzitelnejsi-produkce-pouzivani-i-recyklace-bASF-prosazuje-novy-pristup-k-plastum-a-zve-ke-spolupraci>
- [10] BECKER, Nico, Lisa MUNDZECK a Andrea SIEBERT-RATHS. *Biopolymers facts and statistics 2022*. In: [online]. B.m. 6. březen 2023. Dostupné z: doi:10.13140/RG.2.2.24122.06081
- [11] *Bioplastics market data. European Bioplastics e.V. [online]*. [vid. 2023-05-01]. Dostupné z: <https://www.european-bioplastics.org/market/>
- [12] *Kyselina polyláčná. Fancyco [online]*. 2018 [vid. 2023-05-01]. Dostupné z: <http://cz.fancycoprinting.com/info/polylactic-acid-28434510.html>

- [13] RASAL, Rahul M., Amol V. JANORKAR a Douglas E. HIRT. *Poly(lactic acid) modifications*. *Progress in Polymer Science* [online]. 2010, **35**(3), 338–356 [vid. 2023-05-01]. ISSN 0079-6700. Dostupné z: doi:10.1016/j.progpolymsci.2009.12.003
- [14] AURAS, Rafael A., Loong-Tak LIM, Susan E. M. SELKE a Hideto TSUJI. *Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*. B.m.: John Wiley & Sons, 2011. ISBN 978-1-118-08813-5.
- [15] LASPRILLA, Astrid J. R., Guillermo A. R. MARTINEZ, Betânia H. LUNELLI, André L. JARDINI a Rubens Maciel FILHO. *Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices – A review*. *Biotechnology Advances* [online]. 2012, **30**(1), Systems Biology for Biomedical Innovation, 321–328 [vid. 2023-04-25]. ISSN 0734-9750. Dostupné z: doi:10.1016/j.biotechadv.2011.06.019
- [16] MAHARANA, Tungabidya, B. MOHANTY a Yuvraj NEGI. *Melt-solid polycondensation of lactic acid and its biodegradability*. *Progress in Polymer Science* [online]. 2009, **34**, 99–124. Dostupné z: doi:10.1016/j.progpolymsci.2008.10.001
- [17] RAJNOHA, Vojtěch. *Vlastnosti biokompozitu PLA s celulózovým vlákny a minerálním plnivem CaCO₃* [online]. Liberec, 2020. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci, Fakulta strojní, Vedoucí práce Luboš Běhálek. Dostupné z: https://www.vut.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=170461
- [18] *What is PLA? (Everything You Need To Know)* [online]. [vid. 2023-05-03]. Dostupné z: <https://www.twi-global.com/technical-knowledge/faqs/what-is-pla.aspx>
- [19] BITTNER, Jakub. *Abrazivní opotřebení biopolymerních kompozitů s přírodními plnivy* [online]. Liberec, 2022. Bakalářská práce. Technická univerzita v Liberci, Fakulta strojní, Vedoucí práce Luboš Běhálek. Dostupné z: <https://dspace.tul.cz/bitstream/handle/15240/166642/BPBittner.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- [20] DORDEVIĆ, Dani, Simona DORDEVIC JANCIKOVA, Monika VÍTEZOVÁ a Ivan KUSHKEVYCH. *Hydrogen sulfide toxicity in the gut environment: Meta-analysis of sulfate-reducing and lactic acid bacteria in inflammatory processes*. *Journal of Advanced Research* [online]. 2020. Dostupné z: doi:10.1016/j.jare.2020.03.003
- [21] BIGG, D. M. *Polylactide copolymers: Effect of copolymer ratio and end capping on their properties*. *Advances in Polymer Technology* [online]. 2005, **24**(2), 69–82 [vid. 2023-05-05]. ISSN 1098-2329. Dostupné z: doi:10.1002/adv.20032
- [22] SONG, Richard, Maxwell MURPHY, Chenshuang LI, Kang TING, Chia SOO a Zhong ZHENG. *Current Development of Biodegradable Polymeric Materials for Biomedical Applications*. *Drug Design, Development and Therapy* [online]. 2018, **12**, 3117–3145. Dostupné z: doi:10.2147/DDDT.S165440
- [23] DI LORENZO, Maria Laura a René ANDROSCH. *Industrial applications of poly(lactic acid)*. New York, NY: Springer Berlin Heidelberg, 2018. ISBN 978-3-319-75458-1.

- [24] TAIB, Nur-Azzah Afifah Binti, Md Rezaur RAHMAN, Durul HUDA, Kuok King KUOK, Sinin HAMDAN, Muhammad Khusairy Bin BAKRI, Muhammad Rafiq Mirza Bin JULAIHI a Afrasyab KHAN. *A review on poly lactic acid (PLA) as a biodegradable polymer*. *Polymer Bulletin [online]*. 2023, **80**(2), 1179–1213 [vid. 2023-05-04]. ISSN 1436-2449. Dostupné z: doi:10.1007/s00289-022-04160-y
- [25] SOUZA, Patrícia Moraes Sinohara, Ana Rita MORALES, Maria Aparecida MARIN-MORALES a Lucia Helena Innocentini MEI. *PLA and Montmorillonite Nanocomposites: Properties, Biodegradation and Potential Toxicity*. *Journal of Polymers and the Environment [online]*. 2013, **21**(3), 738–759 [vid. 2023-05-06]. ISSN 1572-8900. Dostupné z: doi:10.1007/s10924-013-0577-z
- [26] VAŠKEVIČ, Štěpán. *Nové bioplasty se v Česku ukázaly jako slepá cesta*. Zajímej.se [online]. 7. listopad 2019 [vid. 2023-05-19]. Dostupné z: <https://zajimej.se/nove-bioplasty-se-v-cesku-ukazaly-jako-slepa-cesta/>
- [27] DA SILVA, Dana, Maya KADURI, Maria POLEY, Omer ADIR, Nitzan KRINSKY, Janna SHAINSKÝ-ROITMAN a Avi SCHROEDER. *Biocompatibility, biodegradation and excretion of polylactic acid (PLA) in medical implants and theranostic systems*. *Chemical engineering journal (Lausanne, Switzerland : 1996) [online]*. 2018, **340**, 9–14 [vid. 2023-05-23]. ISSN 1385-8947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2018.01.010
- [28] KALE, Gaurav, Rafael AURAS, Sher SINGH a Ramani NARAYAN. *Biodegradability of polylactide bottles in real and simulated composting conditions*. *Polymer Testing [online]*. 2007, **26**, 1049–1061. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymertesting.2007.07.006
- [29] PLA | Prusa Knowledge Base [online]. [vid. 2023-05-09]. Dostupné z: https://help.prusa3d.com/article/pla_2062
- [30] EBNESAJJAD, Sina. *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics: Properties, Processing and Applications*. B.m.: William Andrew, 2012. ISBN 978-1-4557-3003-2.
- [31] Materiálový list Luminy L130 [online]. Dostupné z: <https://www.totalenergies-corbion.com/media/yvmdsjgr/pds-luminy-l130-190507.pdf>
- [32] BĚHÁLEK, Luboš, Pavel BRDLÍK, Martin BORŮVKA a Irena LENFELDOVÁ. *Úvod do technologií zpracování plastů*. 1. vydání. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2019. ISBN 978-80-7494-460-4.
- [33] ZEMAN, Lubomír. *Vstřikování plastů 2: simulace, analýzy, odstraňování vad, 3D tisk - teorie a praxe*. B.m.: Grada Publishing a.s., 2021. ISBN 978-80-271-4248-4.
- [34] LENFELD, Petr. *Technologie II. - 2. část (Zpracování plastů)*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2016. ISBN 978-80-7494-305-8.
- [35] SEIDL, Martin. *Stroje pro zpracování polymerních materiálů [online]*. 2016. ISBN 978-80-88058-71-7. Dostupné z: <https://publi.cz/books/181/Cover.html>

- [36] ZEMAN, Lubomír. *Vstřikování plastů: úvod do vstřikování termoplastů*. 1. vyd. Praha: BEN - technická literatura, 2009. ISBN 978-80-7300-250-3.
- [37] THE ROLE OF BACKPRESSURE IN INJECTION MOLDING. *Plastic Injection Molding and Mold Maker Manufacturing* [online]. [vid. 2023-05-23]. Dostupné z: <https://www.cavitymold.com/backpressure-in-injection-molding/>
- [38] ARBURG Allrounder 320C GOLDEN EDITION. *TG Engineering Plastics Limited* [online]. [vid. 2023-04-15]. Dostupné z: <https://tgplastics.com/injection-moulding/500-170-cg-perspektive-golden-edition/>
- [39] BĚHÁLEK, Luboš. *Polymery* [online]. 2016 [vid. 2023-04-12]. ISBN 978-80-88058-68-7. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/Uvod.html>
- [40] ČSN EN ISO 1133-1. *Plasty - Stanovení hmotnostního (MFR) a objemového (MVR) indexu toku taveniny termoplastů - Část 1: Standardní metoda*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2012, 28 s. Třídití znak 64 00861. Praha.
- [41] ČSN EN ISO 178. *Plasty - Stanovení ohýbových vlastností*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2011, 24 s. Třídití znak 64 607.
- [42] ČSN EN ISO 527-1. *Plasty - Stanovení tahových vlastností - Část 1: Obecné principy*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2012, 28 s. Třídití znak 64 604.
- [43] ČSN EN ISO 527-2. *Plasty - Stanovení tahových vlastností - Část 2: Zkušební podmínky pro tvářené plasty*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2012, 16 s. Třídití znak 64 604.
- [44] ČSN EN ISO 179-1. *Plasty - Stanovení rázové houževnatosti metodou Charpy - Část 1: Neinstrumentovaná rázová zkouška*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2010, 24 s. Třídití znak 64 612.

Seznam příloh

- Příloha 1** Záznam naměřených hodnot z měření objemového indexu taveniny
- Příloha 2** Záznam naměřených hodnot ze statické zkoušky ohybem
- Příloha 3** Záznam naměřených hodnot ze statické zkoušky tahem
- Příloha 4** Záznam naměřených hodnot rázové houževnatosti Charpy

Příloha 1 Záznam naměřených hodnot z měření objemového indexu toku taveniny

180/2 [°C/MPa]		180/7,5 [°C/MPa]		180/13 [°C/MPa]	
Měření	MVR [cm ³ /10 min]	Měření	MVR [cm ³ /10 min]	Měření	MVR [cm ³ /10 min]
1	20,6	1	9,7	1	13,5
2	19,7	2	9,6	2	14,5
3	20,0	3	9,5	3	10,1
4	20,0	4	9,6	4	10,1
5	20,3	5	9,6	5	10,2
6	20,5	6	9,7	6	10,2
7	20,6	7	9,7	7	10,2
8	20,3	8	9,7	8	10,2
9	20,7	9	9,7	9	10,2
10	20,6	10	9,8	10	10,2
x	20,3	x	9,7	x	10,9
s	0,3	s	0,1	s	1,6
200/2 [°C/MPa]		200/7,5 [°C/MPa]		200/13 [°C/MPa]	
Měření	MVR [cm ³ /10 min]	Měření	MVR [cm ³ /10 min]	Měření	MVR [cm ³ /10 min]
1	23,9	1	12,0	1	12,0
2	24,0	2	12,1	2	12,6
3	24,0	3	12,1	3	12,2
4	24,0	4	12,1	4	12,2
5	23,9	5	12,1	5	12,2
6	23,7	6	12,2	6	12,2
7	23,9	7	12,2	7	12,2
8	23,8	8	12,2	8	12,2
9	23,9	9	12,2	9	12,2
10	23,8	10	12,2	10	12,2
x	23,9	x	12,1	x	12,2
s	0,1	s	0,1	s	0,1
220/2 [°C/MPa]		220/7,5 [°C/MPa]		220/13 [°C/MPa]	
Měření	MVR [cm ³ /10 min]	Měření	MVR [cm ³ /10 min]	Měření	MVR [cm ³ /10 min]
1	36,8	1	10,8	1	13,5
2	36,6	2	10,3	2	14,5
3	37,0	3	10,4	3	10,1
4	37,0	4	10,3	4	10,1
5	37,5	5	10,4	5	10,2
6	38,2	6	10,4	6	10,2
7	38,5	7	10,4	7	10,2
8	37,6	8	10,4	8	10,2
9	38,8	9	10,4	9	10,2
10	38,4	10	10,3	10	10,2
x	37,6	x	10,4	x	10,9
s	0,8	s	0,1	s	1,6

Granulát	
Měření	MVR [cm ³ /10 min]
1	8,4
2	8,5
3	8,5
4	8,5
5	8,5
6	8,5
7	8,5
8	8,5
9	8,5
10	8,6
x	8,5
s	0,1

Příloha 2 Záznam naměřených hodnot ze statické zkoušky ohybem

Měření	180/2 [°C/MPa]					
	σ_{fM} MPa	E _f MPa	$\sigma_{0,05}$ MPa	$\sigma_{0,25}$ MPa	h mm	b mm
1	108,1	3715	2,84	10,27	4,17	10,11
2	106,7	3715	2,73	10,16	4,17	10,11
3	107,9	3660	2,73	10,05	4,17	10,11
4	109,9	3617	2,867	10,1	4,17	10,11
5	107,2	3632	2,73	9,994	4,17	10,11
6	105,6	3715	2,84	10,27	4,17	10,11
7	104,7	3715	2,84	10,27	4,17	10,11
8	107,2	3660	2,73	10,05	4,17	10,11
9	105,1	3660	2,84	10,16	4,17	10,11
10	108,2	3605	2,73	9,94	4,17	10,11
x	107,1	3669				
s	1,6	43				
Měření	180/7,5 [°C/MPa]					
	σ_{fM} MPa	E _f MPa	$\sigma_{0,05}$ MPa	$\sigma_{0,25}$ MPa	h mm	b mm
1	107,6	3538	2,745	9,82	4,20	10,11
2	106,7	3601	2,759	9,96	4,20	10,11
3	107,2	3601	2,759	9,96	4,20	10,11
4	106,7	3531	2,759	9,82	4,20	10,11
5	106,5	3666	2,759	10,09	4,20	10,11
6	107,3	3443	2,584	9,47	4,20	10,11
7	107,1	3555	2,691	9,8	4,20	10,11
8	106,9	3605	2,691	9,9	4,20	10,11
9	106,6	3500	2,691	9,69	4,20	10,11
10	106,8	3555	2,691	9,8	4,20	10,11
x	106,9	3559				
s	0,4	63				

180/13 [°C/MPa]						
Měření	σ_{fM}	E_f	$\sigma_{0,05}$	$\sigma_{0,25}$	h	b
	MPa	MPa	MPa	MPa	mm	mm
1	106,5	3506	2,738	9,75	4,21	10,14
2	106,7	3605	2,671	9,88	4,21	10,14
3	107,4	3605	2,671	9,88	4,21	10,14
4	105,9	3608	2,804	10,02	4,21	10,14
5	105	3506	2,738	9,75	4,21	10,14
6	104,8	3470	2,671	9,61	4,21	10,14
7	105,6	3525	2,671	9,72	4,21	10,14
8	107,1	3607	2,537	9,75	4,21	10,14
9	107,6	3633	2,564	9,83	4,21	10,14
10	106,4	3633	2,564	9,83	4,21	10,14
x	106,3	3570				
s	1,0	61				
200/2 [°C/MPa]						
Měření	σ_{fM}	E_f	$\sigma_{0,05}$	$\sigma_{0,25}$	h	b
	MPa	MPa	MPa	MPa	mm	mm
1	92,4	3552	2,757	9,86	4,23	10,12
2	97,8	3657	2,757	10,07	4,23	10,12
3	99,0	3607	2,757	9,97	4,23	10,12
4	97,6	3607	2,757	9,97	4,23	10,12
5	98,5	3607	2,757	9,97	4,23	10,12
6	96,6	3552	2,757	9,86	4,23	10,12
7	97,6	3657	2,757	10,07	4,23	10,12
8	94,6	3604	2,863	10,07	4,23	10,12
9	98,1	3657	2,757	10,07	4,23	10,12
10	96,1	3554	2,863	9,97	4,23	10,12
x	96,8	3605				
s	2,0	43				
220/7,5 [°C/MPa]						
Měření	σ_{fM}	E_f	$\sigma_{0,05}$	$\sigma_{0,25}$	h	b
	MPa	MPa	MPa	MPa	mm	mm
1	105,4	3551	2,819	9,92	4,10	10,13
2	107,0	3662	2,706	10,03	4,10	10,13
3	106,9	3552	2,706	9,81	4,10	10,13
4	106,3	3552	2,706	9,81	4,10	10,13
5	107,2	3552	2,706	9,81	4,10	10,13
6	105,8	3552	2,706	9,81	4,10	10,13
7	106,9	3552	2,706	9,81	4,10	10,13
8	107,1	3552	2,706	9,81	4,10	10,13
9	106,9	3497	2,706	9,7	4,10	10,13
10	106,4	3552	2,706	9,81	4,10	10,13
x	106,6	3557				
s	0,6	41				

200/13 [°C/MPa]						
Měření	σ_{fM}	E_f	$\sigma_{0,05}$	$\sigma_{0,25}$	h	b
	MPa	MPa	MPa	MPa	mm	mm
1	108,1	3562	2,827	9,95	4,1	10,1
2	107,9	3448	2,714	9,61	4,1	10,1
3	107,9	3448	2,714	9,61	4,1	10,1
4	107,9	3563	2,714	9,84	4,1	10,1
5	108,3	3617	2,827	10,06	4,1	10,1
6	107,5	3507	2,827	9,84	4,1	10,1
7	107,7	3618	2,714	9,95	4,1	10,1
8	107,7	3617	2,827	10,06	4,1	10,1
9	108,0	3562	2,827	9,95	4,1	10,1
10	107,8	3563	2,714	9,84	4,1	10,1
x	107,9	3550				
s	0,2	64				
220/2 [°C/MPa]						
Měření	σ_{fM}	E_f	$\sigma_{0,05}$	$\sigma_{0,25}$	h	b
	MPa	MPa	MPa	MPa	mm	mm
1	76,3	3725	2,931	10,38	4,12	10,13
2	73,5	3728	3,015	10,47	4,12	10,13
3	71,2	3725	2,931	10,38	4,12	10,13
4	77,8	3770	2,931	10,47	4,12	10,13
5	70,0	3813	3,015	10,64	4,12	10,13
6	69,5	3700	3,001	10,4	4,12	10,13
7	79,7	3685	2,931	10,3	4,12	10,13
8	79,7	3768	3,015	10,55	4,12	10,13
9	74,2	3768	3,015	10,55	4,12	10,13
10	77,2	3770	2,931	10,47	4,12	10,13
x	74,9	3745				
s	3,8	39				
220/7,5 [°C/MPa]						
Měření	σ_{fM}	E_f	$\sigma_{0,05}$	$\sigma_{0,25}$	h	b
	MPa	MPa	MPa	MPa	mm	mm
1	109,6	3552	2,717	9,82	4,13	10,1
2	108,6	3587	2,717	9,89	4,13	10,1
3	109,0	3517	2,717	9,75	4,13	10,1
4	108,8	3482	2,717	9,68	4,13	10,1
5	109,4	3517	2,717	9,75	4,13	10,1
6	108,4	3567	2,786	9,92	4,13	10,1
7	109,5	3344	2,563	9,25	4,13	10,1
8	108,3	3568	2,675	9,81	4,13	10,1
9	109,4	3623	2,675	9,92	4,13	10,1
10	109,8	3567	2,786	9,92	4,13	10,1
x	109,1	3532				
s	0,5	77				

Měření	220/13 [°C/MPa]					b mm
	σ_m MPa	E_f MPa	$\sigma_{0,05}$ MPa	$\sigma_{0,25}$ MPa	h mm	
1	108,0	3571	2,738	9,88	4,11	10,12
2	108,9	3406	2,808	9,62	4,11	10,12
3	106,6	3441	2,738	9,62	4,11	10,12
4	108,3	3686	2,738	10,11	4,11	10,12
5	108,3	3596	2,808	10	4,11	10,12
6	109,0	3596	2,808	10	4,11	10,12
7	107,6	3652	2,696	10	4,11	10,12
8	106,8	3596	2,808	10	4,11	10,12
9	108,6	3536	2,808	9,88	4,11	10,12
10	108,1	3652	2,696	10	4,11	10,12
x	108,0	3573				
s	0,8	90				

Příloha 3 Záznam naměřených hodnot ze statické zkoušky tahem

Měření	180/2 [°C/MPa]					b mm
	σ_m MPa	E_t MPa	ε_b %	h mm	b mm	
1	63,9	3812	4,3	4,17	10,11	
2	65,1	3750	6,5	4,17	10,11	
3	65,3	3725	4,8	4,17	10,11	
4	65,2	3810	4,9	4,17	10,11	
5	65,3	3712	4,4	4,17	10,11	
6	65,1	3763	5,4	4,17	10,11	
7	64,8	3703	3,3	4,17	10,11	
8	64,5	3714	5,8	4,17	10,11	
9	64,9	3770	4,9	4,17	10,11	
10	64,5	3733	5,5	4,17	10,11	
x	64,9	3749	5,0			
s	0,4	39	0,9			

Měření	180/7,5 [°C/MPa]					b mm
	σ_m MPa	E_t MPa	ε_b %	h mm	b mm	
1	62,2	3609	9,5	4,2	10,11	
2	62	3695	9,3	4,2	10,11	
3	61,7	3569	7,2	4,2	10,11	
4	61,8	3601	8,0	4,2	10,11	
5	62,3	3577	8,2	4,2	10,11	
6	62,3	3595	5,0	4,2	10,11	
7	61,5	3585	4,3	4,2	10,11	
8	61,6	3524	6,1	4,2	10,11	
9	61,5	3638	4,8	4,2	10,11	
10	61,2	3558	5,9	4,2	10,11	
x	61,8	3595	6,8			
s	0,4	47	1,9			

180/13 [°C/MPa]					
Měření	σ_m	E_t	ε_b	h	b
	MPa	MPa	%	mm	mm
1	62,3	3559	8,5	4,21	10,14
2	61,8	3559	7,8	4,21	10,14
3	61,8	3607	8,2	4,21	10,14
4	62,3	3638	7,9	4,21	10,14
5	62,1	3623	10,5	4,21	10,14
6	60,7	3453	10,8	4,21	10,14
7	60,6	3438	4,3	4,21	10,14
8	61,6	3604	9,1	4,21	10,14
9	61,2	3589	8,7	4,21	10,14
10	61,4	3582	7,8	4,21	10,14
x	61,6	3565	8,3		
s	0,6	68	1,8		
200/2 [°C/MPa]					
Měření	σ_m	E_t	ε_b	h	b
	MPa	MPa	%	mm	mm
1	65,2	3798	4,1	4,23	10,12
2	63,8	3745	3,7	4,23	10,12
3	63,1	3761	3,7	4,23	10,12
4	61,7	3780	2,3	4,23	10,12
5	63,4	3745	4,0	4,23	10,12
6	64,6	3773	3,8	4,23	10,12
7	64,0	3743	2,8	4,23	10,12
8	64,1	3745	3,3	4,23	10,12
9	62,7	3719	3,6	4,23	10,12
10	63,0	3727	3,9	4,23	10,12
x	63,6	3750	3,5		
s	1,0	27	0,6		
200/7,5 [°C/MPa]					
Měření	σ_m	E_t	ε_b	h	b
	MPa	MPa	%	mm	mm
1	61,7	3623	7,6	4,1	10,13
2	61,2	3579	10,7	4,1	10,13
3	62,1	3578	9,8	4,1	10,13
4	62,6	3619	12,2	4,1	10,13
5	62,4	3598	6,4	4,1	10,13
6	61,9	3604	9,5	4,1	10,13
7	61,9	3555	7,9	4,1	10,13
8	61,4	3576	12,5	4,1	10,13
9	62,4	3611	8,8	4,1	10,13
10	61,2	3553	8,4	4,1	10,13
x	61,9	3590	9,4		
s	0,5	25	2,0		

200/13 [°C/MPa]					
Měření	σ_m	E_t	ε_b	h	b
	MPa	MPa	%	mm	mm
1	62,5	3588	7,4	4,1	10,1
2	62,2	3651	9,8	4,1	10,1
3	62,3	3610	8,6	4,1	10,1
4	62,5	3586	8,7	4,1	10,1
5	62,3	3579	6,3	4,1	10,1
6	61,9	3598	9,7	4,1	10,1
7	61,5	3449	8,5	4,1	10,1
8	62,0	3599	9,7	4,1	10,1
9	61,6	3554	7,4	4,1	10,1
10	61,5	3590	7,2	4,1	10,1
x	62,0	3580	8,3		
s	0,4	52	1,2		
220/2 [°C/MPa]					
Měření	σ_m	E_t	ε_b	h	b
	MPa	MPa	%	mm	mm
1	63,5	3776	1,9	4,12	10,13
2	61,5	3807	1,8	4,12	10,13
3	63,8	3775	2,0	4,12	10,13
4	62,5	3847	1,8	4,12	10,13
5	59,5	3818	1,7	4,12	10,13
6	60,5	3817	1,8	4,12	10,13
7	61,8	3810	1,8	4,12	10,13
8	64,1	3793	1,9	4,12	10,13
9	60,4	3792	1,8	4,12	10,13
10	62,0	3804	1,8	4,12	10,13
x	62,0	3804	1,8		
s	1,5	21	0,1		
220/7,5 [°C/MPa]					
Měření	σ_m	E_t	ε_b	h	b
	MPa	MPa	%	mm	mm
1	63,4	3686	8,9	4,13	10,1
2	61,9	3658	3,9	4,13	10,1
3	63,3	3669	3,5	4,13	10,1
4	62,4	3678	9,2	4,13	10,1
5	62,1	3657	6,3	4,13	10,1
6	62,7	3725	5,8	4,13	10,1
7	63,2	3748	6,1	4,13	10,1
8	60,6	3630	4,1	4,13	10,1
9	62,9	3605	12,3	4,13	10,1
10	62,9	3648	10,5	4,13	10,1
x	62,5	3670	7,0		
s	0,8	42	3,0		

Měření	220/13 [°C/MPa]				
	σ_m MPa	E_t MPa	ε_b %	h mm	b mm
1	62,5	3641	9,4	4,11	10,12
2	61,9	3592	9,3	4,11	10,12
3	63,5	3680	8,2	4,11	10,12
4	62,3	3592	13,1	4,11	10,12
5	62,3	3640	4,6	4,11	10,12
6	62,5	3615	12,2	4,11	10,12
7	61,3	3710	11,3	4,11	10,12
8	62,3	3636	13,7	4,11	10,12
9	60,7	3628	3,1	4,11	10,12
10	60,3	3630	6,4	4,11	10,12
x	62,0	3636	9,1		
s	0,9	36	3,6		

Příloha 4 Záznam naměřených hodnot rázové houževnatosti Charpy

Měření	180/2 [°C/MPa]				
	a_{cU} kJ/m ²	E_c J	h mm	b mm	
1	17,9	0,755	4,17	10,11	
2	17,1	0,720	4,17	10,11	
3	21,1	0,891	4,17	10,11	
4	17,7	0,746	4,17	10,11	
5	18,8	0,792	4,17	10,11	
6	18,4	0,776	4,17	10,11	
7	20,5	0,864	4,17	10,11	
8	20,5	0,864	4,17	10,11	
9	17,6	0,744	4,17	10,11	
10	17,3	0,731	4,17	10,11	
x	18,7				
s	1,5				

Měření	180/7,5 [°C/MPa]				
	a_{cU} kJ/m ²	E_c J	h mm	b mm	
1	20,1	0,852	4,2	10,11	
2	18,5	0,785	4,2	10,11	
3	17,0	0,723	4,2	10,11	
4	19,1	0,812	4,2	10,11	
5	20,1	0,854	4,2	10,11	
6	17,4	0,738	4,2	10,11	
7	17,5	0,743	4,2	10,11	
8	20,9	0,886	4,2	10,11	
9	17,9	0,758	4,2	10,11	
10	18,7	0,796	4,2	10,11	
x	18,7				
s	1,3				

180/13 [°C/MPa]				
Měření	a _{cU}	E _c	h	b
	kJ/m ²	J	mm	mm
1	18,9	0,807	4,21	10,14
2	17,0	0,727	4,21	10,14
3	20,0	0,853	4,21	10,14
4	17,9	0,763	4,21	10,14
5	15,8	0,674	4,21	10,14
6	18,6	0,796	4,21	10,14
7	17,9	0,764	4,21	10,14
8	18,0	0,770	4,21	10,14
9	17,5	0,749	4,21	10,14
10	18,0	0,767	4,21	10,14
x	18,0			
s	1,1			
200/2 [°C/MPa]				
Měření	a _{cU}	E _c	h	b
	kJ/m ²	J	mm	mm
1	18,3	0,785	4,23	10,12
2	15,7	0,670	4,23	10,12
3	17,0	0,728	4,23	10,12
4	18,5	0,792	4,23	10,12
5	21,7	0,927	4,23	10,12
6	20,8	0,891	4,23	10,12
7	17,2	0,735	4,23	10,12
8	20,1	0,859	4,23	10,12
9	20,2	0,864	4,23	10,12
10	19,7	0,843	4,23	10,12
x	18,9			
s	1,9			
200/7,5 [°C/MPa]				
Měření	a _{cU}	E _c	h	b
	kJ/m ²	J	mm	mm
1	18,3	0,758	4,1	10,13
2	17,6	0,732	4,1	10,13
3	18,3	0,758	4,1	10,13
4	18,0	0,749	4,1	10,13
5	17,5	0,727	4,1	10,13
6	20,9	0,868	4,1	10,13
7	17,5	0,727	4,1	10,13
8	18,0	0,749	4,1	10,13
9	17,7	0,734	4,1	10,13
10	17,3	0,717	4,1	10,13
x	18,1			
s	1,0			

200/13 [°C/MPa]				
Měření	a _{cU}	E _c	h	b
	kJ/m ²	J	mm	mm
1	17,3	0,717	4,1	10,1
2	19,0	0,785	4,1	10,1
3	17,3	0,717	4,1	10,1
4	19,1	0,790	4,1	10,1
5	18,6	0,770	4,1	10,1
6	17,3	0,717	4,1	10,1
7	18,0	0,747	4,1	10,1
8	17,7	0,734	4,1	10,1
9	17,7	0,734	4,1	10,1
10	17,7	0,732	4,1	10,1
x	18,0			
s	0,7			
220/2 [°C/MPa]				
Měření	a _{cU}	E _c	h	b
	kJ/m ²	J	mm	mm
1	18,4	0,770	4,12	10,13
2	19,3	0,807	4,12	10,13
3	18,5	0,772	4,12	10,13
4	18,4	0,770	4,12	10,13
5	17,6	0,735	4,12	10,13
6	17,1	0,713	4,12	10,13
7	17,8	0,744	4,12	10,13
8	17,1	0,715	4,12	10,13
9	17,9	0,746	4,12	10,13
10	16,8	0,700	4,12	10,13
x	17,9			
s	0,8			
220/7,5 [°C/MPa]				
Měření	a _{cU}	E _c	h	b
	kJ/m ²	J	mm	mm
1	18,1	0,754	4,13	10,1
2	16,5	0,689	4,13	10,1
3	18,0	0,749	4,13	10,1
4	17,1	0,712	4,13	10,1
5	17,2	0,717	4,13	10,1
6	17,9	0,747	4,13	10,1
7	18,0	0,749	4,13	10,1
8	18,3	0,763	4,13	10,1
9	18,2	0,758	4,13	10,1
10	17,6	0,736	4,13	10,1
x	17,7			
s	0,6			

220/13 [°C/MPa]				
Měření	a _{cU}	E _c	h	b
	kJ/m ²	J	mm	mm
1	17,6	0,732	4,11	10,12
2	17,5	0,728	4,11	10,12
3	18,1	0,754	4,11	10,12
4	15,8	0,659	4,11	10,12
5	16,5	0,687	4,11	10,12
6	19,4	0,805	4,11	10,12
7	16,4	0,682	4,11	10,12
8	21,3	0,886	4,11	10,12
9	16,5	0,687	4,11	10,12
10	17,7	0,735	4,11	10,12
x	17,7			
s	1,6			