



Modifikace vlastností biokompozitu kyseliny poly(L-mléčné) s kávovou sedlinou nukleačním aditivem

Diplomová práce

Studijní program:

Autor práce:

Vedoucí práce:

N0722A270001 Technologie plastů a kompozitů

Bc. Tomáš Anděl

Ing. Luboš Běhálek, Ph.D.

Katedra strojírenské technologie





Zadání diplomové práce

Modifikace vlastností biokompozitu kyseliny poly(L-mléčné) s kávovou sedlinou nukleačním aditivem

Jméno a příjmení: **Bc. Tomáš Anděl**
Osobní číslo: S20000241
Studijní program: N0722A270001 Technologie plastů a kompozitů
Zadávající katedra: Katedra strojírenské technologie
Akademický rok: **2021/2022**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracování literární rešerše na dané téma.
2. Volba nukleačního aditiva, laboratorní kompaundace polymerních struktur a kompozitů.
Vstříkovaní zkušebních vzorků.
3. Studium kinetiky krystalizace polymerních a kompozitních systémů.
4. Analýza mechanických a tepelných vlastností vstříkovaných vzorků.
5. Studium vlivu teploty formy na vlastnosti výstřiků .
6. Diskuse dosažených výsledků a závěr.

Rozsah grafických prací:
Rozsah pracovní zprávy:
Forma zpracování práce:
Jazyk práce:

obrázky, tabulky, grafy
cca 50 stran textu
tištěná/elektronická
Čeština



Seznam odborné literatury:

- [1] RASAL, Rahul M., Amol V. JANORKAR a Douglas E. HIRT. Poly(lactic acid) modifications. *Progress in Polymer Science*. 2010, 35(3), 338–356. ISSN 0079-6700.
- [2] 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.
- [3] BATTEGAZZORE, Daniele, Amir NOORI a Alberto FRACHE. Natural wastes as particle filler for poly(lactic acid)-based composites. *Journal of Composite Materials*. 2019, Vol. 53, No. 6, 783-797. ISSN 0021-9983.
- [4] THOMAS, Sabu, Neethu NINAN, Sneha MOHAN a Elizabeth FRANCIS, eds. *Natural polymers, biopolymers, biomaterials, and their composites, blends, and IPNS*. New York: Apple Academic Press, 2012. ISBN 978-1-4665-5939-4.
- [5] KRATOCHVÍL, Jaroslav a Ivan KELNAR. A simple method of evaluating non-isothermal crystallization kinetics in multicomponent polymer systems. *Polymer Testing*. 2015, 47, 79–86. ISSN 0142-9418.
- [6] SAEIDLOU, Sajjad, Michel A. HUNEAULT, Hongbo LI a Chul B. PARK. Poly(lactic acid) crystallization. *Progress in Polymer Science*. 2012, 37(12), 1657–1677. ISSN 0079-6700.
- [7] PLUTA, Mirosław., Joanna BOJDA, Tomasz MAKOWSKI, Ewa PIORKOWSKA, Marius MURARIU, Leila BONNAUD a Philippe DUBOIS. Significant modification of the surface morphology of polylactide (PLA) and PLA-halloysite nanocomposites in the presence of N, N'-ethylenebis (stearamide) upon thermal treatment. *eXPRESS Polymer Letters*. 2020, 14(12).
- [8] Mezinárodní normy ISO.

Vedoucí práce:

Ing. Luboš Běhálek, Ph.D.
Katedra strojírenské technologie

Datum zadání práce:

30. listopadu 2021

Předpokládaný termín odevzdání:

30. května 2023

prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld
děkan

L.S.

doc. Ing. Jaromír Moravec, Ph.D.
vedoucí katedry

V Liberci dne 30. listopadu 2021

Prohlášení

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

Jsem si vědom toho, že na mou diplomovou 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 diplomové práce pro vnitřní potřebu Technické univerzity v Liberci.

Užiji-li diplomovou 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 diplomová 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.

19. května 2022

Bc. Tomáš Anděl

Modifikace vlastností biokompozitu kyseliny poly(L-mléčné) s kávovou sedlinou nukleačním aditivem

Anotace

Tato diplomová práce se zabývá studiem fyzikálních, termických a mechanických vlastností biopolymerních struktur vyrobených z kyseliny poly(L-mléčné) modifikovanou částicovými plnivými na bázi N,N'-Ethylen bis(stearamid) a/nebo kávové sedliny. Vliv účinku částicových plniv je hodnocen v závislosti na jejich rozdílném procentuálním zastoupení v matici a na základě rozdílných termodynamických podmínkách chlazení (vstřikování do „studené“ a „teplé“ formy). Práce je rozdělena na dvě části, teoretickou a experimentální. Teoretická část diplomové práce se zabývá biopolymery, s podrobnějším zaměřením na kyselinu polymlečnou zahrnující její historii, vlastnosti, výrobu, biodegradaci a aplikační využití v průmyslu. Zároveň jsou zde uvedeny účinky modifikace PLA částicovými plnivými a jinými druhy biopolymerů. V experimentální části jsou charakterizovány použité materiály, plniva a výroba biopolymerních struktur, na kterou navazuje studium termických, fyzikálních a mechanických vlastností. Výsledky studie naznačují, že u materiálových struktur obsahujících obě částicová plniva (vstřikovaných do teplé formy) dochází k mezi plnivými synergickému efektu, což způsobuje zvýšení teploty tvarové stálosti, stupně krystalinity, rychlosti kinetiky krystalizace a nárůstu vnitřního tlumení. V závěrečné části práce je diskuze výsledků a hodnocení.

Klíčová slova: kyselina poly(L-mléčná), N,N'-Ethylen bis(stearamid), kávová sedlina, biopolymery

Modification of the properties of poly(L-lactic acid) biocomposite with coffee grounds by a nucleating additive

Annotation

This diploma thesis deals with the study of physical, thermal and mechanical properties of biopolymer structures made of poly(L-lactic acid) modified with particle fillers based on N,N'-Ethylene bis(stearamide) and/or coffee. The effect of particulate fillers is evaluated depending on their different percentage in the matrix and on the basis of different thermodynamic cooling conditions (injection into "cold" and "hot" mould). The work is divided into two parts, theoretical and experimental. The theoretical part of the thesis deals with biopolymers with a more detailed focus on polylactic acid including its history, properties, production, biodegradation and industrial applications. Also the effects of modification of PLA by particulate fillers and other types of biopolymers are presented. The experimental part characterizes the materials, fillers and fabrication of biopolymer structures, followed by a study of thermal, physical and mechanical properties. The results of the study suggest that for material structures containing both particulate fillers (injected into a hot mould) a synergistic effect between the fillers occurs resulting in an increase in the shape stability temperature, degree of crystallinity, rate of crystallization kinetics and an increase in internal damping. The final part of the paper is a discussion of the results and evaluation.

Keywords: poly(L-lactic acid), N,N'-Ethylene bis(stearamide), coffee grounds, biopolymers

Poděkování

Rád bych touto cestou poděkoval panu Ing. Luboši Běhálkovi, Ph.D., vedoucímu mé diplomové práce, za jeho ochotu, strávený čas, odborné vedení a za cenné rady, které mi během vypracování diplomové práce poskytnul. Dále bych chtěl poděkovat panu Ing. Janu Novákovi za jeho ochotu a pomoc při výrobě vzorků. V neposlední řadě bych chtěl poděkovat své rodině za podporu během celého studia.



Obsah

Seznam použitých zkratk a symbolů	10
1 Úvod	13
2 Teoretická část	14
2.1 Biopolymery	14
2.2 Přírodní biopolymery	15
2.2.1 Polysacharidy	16
2.2.2 Proteiny	16
2.2.3 Polyestery	16
2.3 Syntetické biopolymery	17
2.4 Kyselina polymléčná	18
2.4.1 Kyselina mléčná	18
2.4.2 Výroba kyseliny polymléčné	20
2.4.3 Vlastnosti kyseliny polymléčné	22
2.4.4 Biodegradace kyseliny polymléčné	23
2.5 Modifikace kyseliny polymléčné	25
2.5.1 Minerální plniva	26
2.5.2 Ethylenbisstearamid	28
2.5.3 Přírodní plniva	28
2.5.4 Modifikace PLA biopolymery	30
2.6 Kinetika krystalizace kyseliny polymléčné	31
2.7 Využití kyseliny polymléčné v praxi	34
3 Experimentální část	36
3.1 Charakteristika materiálů	36
3.2 Kompaundace materiálových struktur a výroba vzorků	41
3.3 Studium struktury lomových ploch	44
3.4 Stanovení termického rozkladu materiálových struktur metodou TG	47
3.5 Stanovení termických a strukturních vlastností metodou DSC	50
3.6 Stanovení teploty měknutí podle Vicata	59
3.7 Stanovení mechanických vlastností	61
3.7.1 Stanovení tahových vlastností	61
3.7.2 Stanovení ohybových vlastností	63
3.7.3 Stanovení rázových vlastností	64
3.7.4 Stanovení mechanických vlastností při cyklickém zatěžování	66



4	Vyhodnocení a diskuze výsledků	70
4.1	Hodnocení termických a strukturních vlastností	70
4.2	Hodnocení termického rozkladu materiálových struktur	75
4.3	Hodnocení vlivu částicových plniv na mechanické vlastnosti PLLA struktur	77
4.3.1	Vyhodnocení tahových vlastností materiálových struktur	78
4.3.2	Vyhodnocení ohybových vlastností materiálových struktur	80
4.3.3	Vyhodnocení rázové houževnatosti materiálových struktur a morfologie lomových ploch	82
4.3.4	Vyhodnocení mechanických vlastností při cyklickém zatěžování	84
4.4	Vyhodnocení teploty měknutí podle Vicata	85
5	Závěr	88
	Seznam použité literatury	91
	Seznam příloh	98



Seznam použitých zkratek a symbolů

CR	rychlost ochlazování	[°C/min]
E*	komplexní dynamický modul pružnosti	[MPa]
E'	reálná složka dynamického modulu pružnosti	[MPa]
E''	imaginární složka dynamického modulu v pružnosti	[MPa]
E _c	korigovaná energie spotřebovaná při přeražení tělesa	[J]
E _f	modul pružnosti v ohybu	[MPa]
E _t	modul pružnosti v tahu	[MPa]
MFR	hmotnostní index toku taveniny	[g/10 min]
T	teplota krystalizace v teplotním intervalu T _{ic} ÷ T _{fc}	[°C]
T ₁	teplota počátku tvorby krystalické fáze	[°C]
T ₂	teplota konce tvorby krystalické fáze	[°C]
T ₅	teplota počátku termického rozkladu	[°C]
T _f	teplota měknutí dle Vicata	[°C]
T _{fc}	teplota konce krystalizace	[°C]
T _g	teplota skelného přechodu	[°C]
T _{ic}	teplota počátku krystalizace	[°C]
T _{inflex}	teplota termického rozkladu při max. úbytku hmotnosti	[°C]
T _{p,c}	teplota primární krystalizace	[°C]
T _{p,cc}	teplota sekundární krystalizace	[°C]
T _{p,m}	teplota tání	[°C]
T _{p,pc}	teplota sekundární krystalizace před roztavením	[°C]
T _{αT50}	teplota při 50 % relativní krystalinity	[°C]
X _t	relativní krystalinita	[%]
a _{cU}	rázová houževnatost Charpy	[kJ/m ²]
b	šířka vzorku	[mm]
dH _c	změna entalpie krystalizace při dané teplotě	[J/g]
h	tloušťka vzorku	[mm]
k	rychlostní konstanta	[min ⁻ⁿ]
n	Avramiho exponent	[-]





s_i	směrnice v inflexním bodě	[°C ⁻¹]
t	čas	[min]
$t_{1/2}$	poločas krystalizace	[min]
$\tan\delta$	ztrátový činitel	[-]
t_c	doba krystalizace	[min]
t_i	čas krystalizace v inflexním bodě	[min]
v	rychlost chlazení	[°C/min]
w	podíl plniva ve zkušebním vzoru	[-]
x_c	stupeň krystalinity	[%]
α_{Ti}	relativní stupeň krystalinity v inflexním bodě	[%]
α_T	relativní stupeň krystalinity	[%]
$\alpha_{T_{Tp,c}}$	relativní krystalinita při teplotě primární krystalizace	[%]
$\alpha_{T_{Tp,cc}}$	relativní krystalinita při teplotě sekundární krystalizace	[%]
δ	fázový posun	[-]
ΔH_c	změna měrné entalpie primární krystalizace	[J/g]
ΔH_{cc}	změna měrné entalpie sekundární krystalizace	[J/g]
ΔH_m	změna měrné entalpie tání	[J/g]
ΔH_{m100}	změna měrné entalpie tání plně krystalického PLLA	[J/g]
ΔH_{pc}	změna měrné entalpie sekundární krystalizace před táním	[J/g]
ΔH_T	změna entalpie krystalizace v daném čase (T)	[J/g]
ϵ_0	amplituda deformace	[-]
ϵ_{f1}	deformace v ohybu 0,05 %	[%]
ϵ_{f2}	deformace ohybem 0,25 %	[%]
ϵ_{tb}	jmenovité poměrné prodloužení při přetržení	[%]
σ_0	amplituda napětí	[MPa]
σ_{f1}	napětí v ohybu při deformaci ϵ_{f1}	[MPa]
σ_{f2}	napětí v ohybu při deformaci ϵ_{f2}	[MPa]
σ_{fM}	pevnost v ohybu	[MPa]
σ_m	mez pevnosti v tahu	[MPa]
Φ	rychlost ochlazování	[°C/min]





ABS	akrylonitrilbutadienstyrenem
CaCO ₃	uhličitán vápenatý
CNC	celulózové nanokrystaly
DMA	dynamicko-mechanická analýza
DSC	diferenční snímací kalorimetrie
DTG	derivační termogravimetrie
EBS	ethylenbisstearamid
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
KS	kávová sedlina
MFC	mikrofibrilární kompozit
PBS	polybutylen sukcinát
PCL	polykaprolakton
PDLA	kyselina poly(D-mléčná)
PDLLA	kyselina poly(D,L-mléčná)
PEA	polyesteramidy
PET	polyethylentereftalát
PGA	polyglykolid
PHA	polyhydroxyalkanoáty
PHB	polyhydroxybutyrát
PHBV	poly(hydroxybutyrát ko-valerát)
PHV	polyhydroxyvalerát
PLA	kyselina polymléčná
PLLA	kyselina poly(L-mléčná)
PP	polypropylen
PS	polystyren
PVC	polyvinylchlorid
ROP	polymerace za otevření kruhu laktidu
SEM	skenovací elektronové mikroskopie
SF	studená forma
TF	teplá forma
TG	termogravimetrie



1 Úvod

Polymerní materiály jsou v současné době nedílnou součástí ekonomiky mnoha průmyslových odvětví. Největší uplatnění nachází v automobilovém, obalovém a farmaceutickém průmyslu. Použití polymerních materiálů na výrobu mnoha různých typů produktů, je především kvůli jejich nízké výrobní ceně, dobrým mechanickým vlastnostem a možnosti všestranného použití. Zvedající se světová produkce syntetických plastů, především v obalového průmyslu vede ke znečišťování životního prostředí. S cílem minimalizovat dopad polymerních materiálů na životní prostředí vyvstává snaha o opakovanou recyklaci plastů, která však není vždy ekonomicky výhodná. Z tohoto důvodu dochází k rozvoji ekologicky šetrných plastů tzv. biopolymerům. Biopolymery jsou organické látky vyráběné z obnovitelných přírodních zdrojů např. z kukuřice. Výzkum biopolymerů je veden především za účelem zlepšení jejich mechanických a fyzikálních vlastností, které lze zvýšit modifikací částicovými nebo vláknými přírodními plnivy snižující zároveň i jejich výslednou cenu. Jedním z nejpoužívanějších biopolymerních materiálů je v současné době kyselina polyléčná (PLA), vyznačující se dobrými mechanickými vlastnostmi, relativně nízkou cenou a dobrou zpracovatelností. Mezi její největší nevýhody patří především malá rázová houževnatost a nízká teplotní odolnost. Pro širší aplikaci PLA v průmyslu bývá modifikována různými plnivy zvyšující její tuhost a tvarovou stálost za zvýšených teplot.

Diplomová práce se zabývá studiem biopolymerních struktur vyrobených z kyseliny poly(L-mléčné), vycházející z předchozí studie Vašíčka [1], který prokázal vliv účinku N,N'-Ethylen bis(stearamidu) na teplotu tvarové stálosti za zvýšených teplot u PLLA struktur. Cílem práce je hodnocení účinku N,N'-Ethylen bis(stearamidu) na strukturní, fyzikální a mechanické vlastnosti materiálů vyrobených z kyseliny poly(L-mléčné) modifikované kávovou sedlinou. Ohled je brán také na termodynamické podmínky chlazení výstřiků, vstřikováním do teplé (100 °C) a studené (35 °C) formy, které ovlivňují morfologickou strukturu a výsledné užitné vlastnosti materiálů vyrobených struktur.

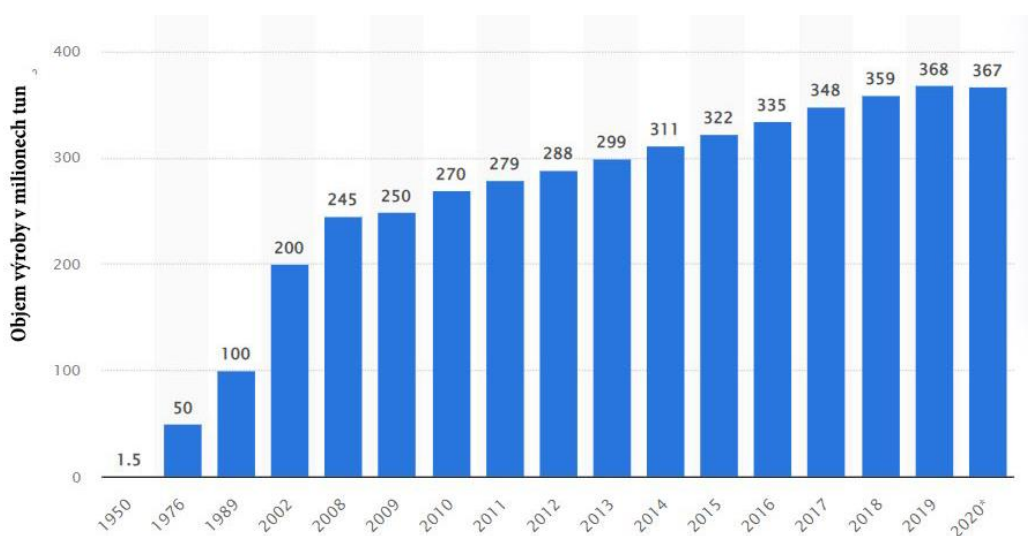


2 Teoretická část

Teoretická část diplomové práce se zabývá charakteristikou biopolymerů a jejich dělením podle vzniku: biochemickou nebo biosyntetickou cestou. Následuje rešeršní část, zaměřená na kyselinu polymléčnou (PLA) popisující její historii, výrobu, biodegradaci, vlastnosti a uplatnění v průmyslu. V souladu s řešeným tématem je pozornost věnována také možnostem modifikace PLA různými typy aditiv nebo jinými druhy biopolymerů.

2.1 Biopolymery

Polymery jsou obecně makromolekulární látky složené z opakujících se monomerních jednotek, tvořené např. kyslíkem, vodíkem, dusíkem, uhlíkem a dalšími chemickými prvky. Makromolekulární řetězce syntetických polymerů vznikají třemi různými chemickými reakcemi: polymerací, polykondenzací nebo polyadící. Syntetické polymery se z velké části vyrábí z ropy nacházející se pod zemským povrchem, některé z nich jsou špatně recyklovatelné a snaží se být nahrazovány biodegradovatelnými polymery tzv. biopolymery. [2] V roce 2020 bylo vyrobeno 367 milionů tun polymerů (viz obr. 2.1), což je v porovnání s rokem 2010 skoro o 100 mil. tun více [3], avšak biopolymery představují z celosvětové produkce plastů pouze 1 %. Do roku 2026 se předpokládá, že jejich spotřeba vzroste cca třikrát. [3]



Obr. 2.1. Vývoj celosvětové produkce syntetických plastů od roku 1950 do roku 2020 [3]



Biopolymery jsou polymerní materiály lišící se od syntetických polymerů schopností biodegradace. Jedná se o vysokomolekulární organické látky, v jejichž makromolekulární struktuře jsou vždy obsaženy molekuly kyslíku nebo dusíku umožňující jejich biodegradaci. Vznikají třemi různými způsoby (z biomasy, chemickou syntézou monomerů přírodního původu nebo jako produkt mikroorganismů) a rozděleny jsou do dvou kategorií: přírodní (škrob, celulóza, chitosan, polysacharidy) a syntetické (např. PLA, PHBV). Biopolymery jsou širokou skupinou materiálů přírodního původu, které vznikají jednak z obnovitelných zdrojů, mohou, ale nemusí být biologicky rozložitelné, nebo mohou být z fosilních zdrojů, přičemž musí být biologicky rozložitelné. [2, 5]

2.2 Přírodní biopolymery

Biopolymery na přírodní bázi jsou získávány biochemickými reakcemi z živých organismů, jako jsou rostliny, živočichové a mikroorganismy. Velká část všech přírodních biopolymerů je vyráběna z biomasy. Každý jednotlivý druh živých organismů produkuje biopolymery na jiné bázi, např. mikroorganismy produkují polyestery, rostliny polysacharidy (viz obr. 2.2) a zvířata proteiny. [2, 6]



Obr. 2.2 Pryskyřice (smola) vytékající ze stromu [7]



2.2.1 Polysacharidy

Nejběžněji se vyskytující skupinou biopolymerů jsou polysacharidy zastupující až 75 % organické hmoty na Zemi. Z polysacharidů je nejběžnější biopolymerem celulóza, která je obsažena především v buněčných stěnách rostlin. [8, 9] Celulóza je používána např. pro výrobu papíru a její roční spotřeba dosahuje množství cca 1,5 mil. tun. Stejně nebo podobné množství celulózy je zároveň ročně rozloženo v přírodních cyklech. Obsah celulózy v živých organismech se může lišit v závislosti na druhu rostliny a klimatických podmínkách, ve kterých se nachází. [2] Druhý nejčastější polysacharid je škrob obsažený v kukuřici, rýži, obilí atd. Škrob slouží jako energetická zásoba pro růst rostlinných struktur. Získává se mechanickou cestou, rozdrčením rostlin a následným vypíráním. [8, 9]

2.2.2 Proteiny

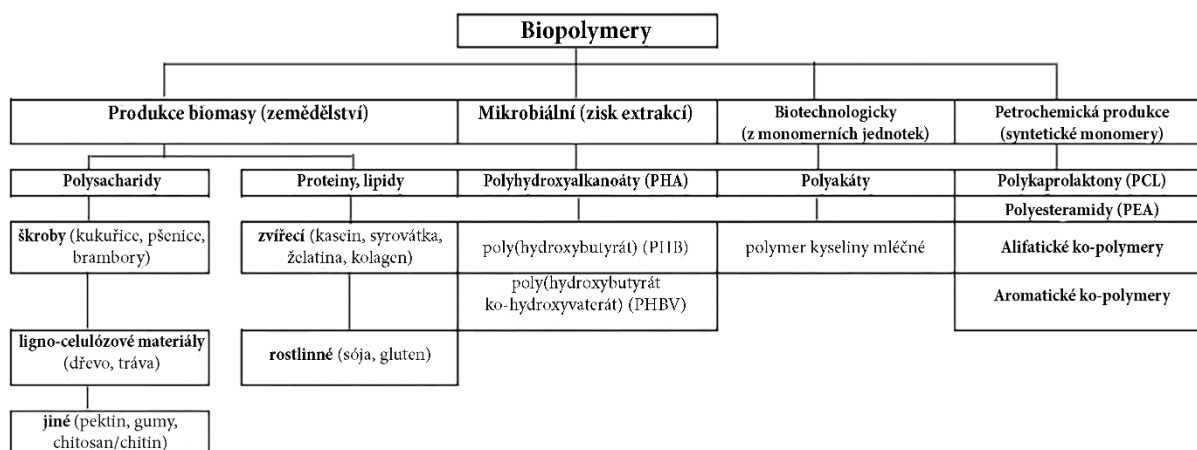
Proteiny jsou vysokomolekulární látky vznikající kombinací známých aminokyselin. Lze je rozdělit do dvou skupin na rostlinné a živočišné. Společně s nukleovými kyselinami jsou základem všech živých organismů na Zemi. Proteiny v tělech živých organismů plní mnoho funkcí, například funkci stavební, ochranou, skladovací nebo funkci zajišťující pohyb. Do skupiny proteinů s živočišným původem řadíme například keratin, kolagen a želatinu. Živočišné proteiny je možné získat z různých produktů. Nejběžnějšími produkty pro získání živočišných proteinů jsou vlna a hedvábí. Oproti tomu pro získávání rostlinných proteinů se nejvíce využívá brambor nebo sóji. [8]

2.2.3 Polyestery

Přírodní biopolymery na bázi alifatického polyesteru patří k nejvíce prozkoumané skupině přírodních polyesterů. Biopolymery na bázi polyesteru lze rozdělit do dvou skupin. Podle vazeb monomerů se rozdělují na polyhydroxyalkanoáty (PHA) vyráběné syntetickou cestou z hydroxykyselin, esterů nebo pomocí otevřeného kruhu laktidů a na polyestery vyráběné polykondenzací dikarboxylových kyselin a diolů. [10] Polyhydroxyalkanoáty vznikají za přítomnosti mikroorganismů, které dokáží přeměnit uhlík na polyester. Mikroorganismy využívají polyester jako zásobní látku (u člověka



je touto látkou tuk) pro případ nepříznivých okolních podmínek. Ve většině případů se přírodní polyestery vyrábí uměle v reaktorech krměním mikroorganismů. V reaktorech dochází k narušení buněčných stěn mikroorganismů a k následné separaci polyesteru z jejich těl. [2] Polyestery lze získat i v přírodě z vyšších rostlin, konkrétně lze najít jako strukturní materiál v kutikulách. Nejčastěji vyskytujícími se polyestery v rostlinách jsou degradovatelný suberin a kutin. [10] Nejznámějšími biopolymery, které patří do skupiny přírodních polyesterů, jsou polyhydroxybutyrát (PHB) a polyhydroxyvalerát (PHV), které spolu často tvoří kopolymer poly(hydroxybutyrát ko-valerát) (PHBV). Výhoda těchto biopolymerů je v jejich výrobě, která je šetrná k životnímu prostředí. [2] Přírodní polyestery dokáží konkurovat běžným syntetickým polymerům, jako je např. polypropylen (PP), s tou výhodou, že jsou schopné rozkladu na biomasu za pouhých 180 dní. [6] Rozdělení přírodních biopolymerů podle způsobu výroby je znázorněno na obr. 2.3.



Obr. 2.3 Rozdělení přírodních biopolymerů [10]

2.3 Syntetické biopolymery

Základní typy syntetických biopolymerů jsou biosynteticky odvozené proteiny, polysacharidy, alifatické polyestery a polyfosfoestery, které se získávají chemickou syntézou z biomolekul obsažených v přírodě. [10] Hlavní rozdíl mezi syntetickými a přírodními biopolymery je v jejich výrobě. Na rozdíl od přírodních biopolymerů jsou syntetické biopolymery vyráběny chemickou syntézou z biomolekul, které se nacházejí v přírodě. Asi nejznámější představitel syntetických biopolymerů je kyselina polymléčná (PLA), dále pak triglyceroly a různé aminokyseliny. Všechny syntetické biopolymery mají schopnost biodegradace a nabízejí nová řešení plastového odpadu



ve formě funkčních vlastností a jsou proto předmětem rozsáhlého výzkumu a vývoje. Podrobnější informace o kyselině polymléčná jsou s ohledem na řešenou problematiku diplomové práce uvedeny v samotné kapitole 2.4. Fyzikální vlastnosti syntetických biopolymerů jsou dány druhem monomeru, podmínkami při zpracování, typem přísad, plniv atd. Veškeré modifikace syntetických biopolymerů jsou prováděny za účelem zlepšení jejich výsledných vlastností. [2]

2.4 Kyselina polymléčná

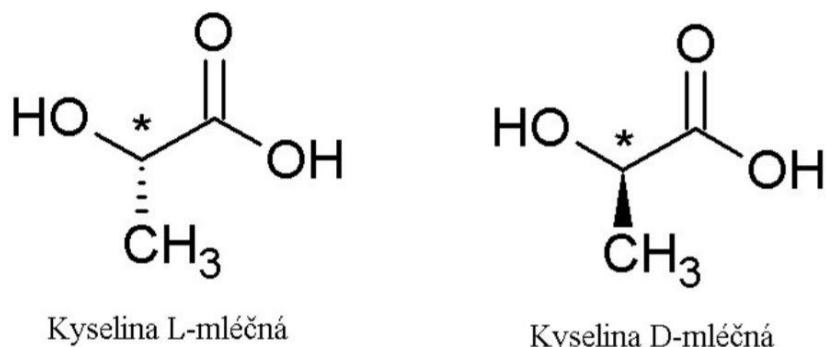
Kyselina polymléčná (PLA) je jedním z biopolymerů, který v posledním desetiletí podléhá značnému výzkumu. [11] Patří do skupiny alifatických lineárních termoplastických polyesterů, které jsou snadno biologicky odbouratelné a vyrábí se pomocí chemických reakcí z kyseliny mléčné. V závislosti na stereochemii polymerního řetězce se jedná o amorfní nebo semikrystalický biopolymer. [6]

2.4.1 Kyselina mléčná

Kyselina mléčná je organická látka vyrábějící se pomocí bakteriální fermentace nebo petrochemickou cestou. Nejpoužívanějšími surovinami pro výrobu kyseliny mléčné jsou sacharidy (cukr) nebo škrob, které jsou získávány z rostlinných zdrojů, jako jsou kukuřice, rýže nebo cukrová třtina. [11] Jedná se o dobře rozpustnou bílou krystalickou látku ze skupiny karboxylových kyselin, které se souhrnně dají označit jako skupina $-COOH$. Karboxylové kyseliny vznikají připojením hydroxylové skupiny ($-OH$) ke karbonylové skupině ($C=O$) a jsou charakterizovány podle kyselého charakteru. [12] Při výrobě kyseliny mléčné bakteriální fermentací lze získat opticky čistou kyselinu mléčnou, kterou je zároveň možné vyrábět z obnovitelných rostlinných zdrojů. Oproti tomu výroba petrochemickou cestou neumožňuje dosáhnout čisté kyseliny mléčné, ani nedovoluje výrobu z obnovitelných zdrojů. V současné době je cca 90 % kyseliny mléčné vyráběno pomocí fermentace. [13] Kyselina mléčná existuje ve dvou optických izomerních formách: kyselina L-mléčná a D-mléčná (viz obr. 2.4). Pokud je biopolymer vyroben z kyseliny L-mléčné, rovina polarizovaného světla se otáčí po směru hodinových ručiček, v případě výroby z kyseliny D-mléčné je rovina polarizovaného světla otáčena proti směru hodinových ručiček. Pokud je PLA vyrobena petrochemickou cestou obsahuje kombinaci izomerů L- a D- v poměru 50:50. Oproti



tomu při použití bakteriální fermentace lze vyrobit PLA s kombinací izomerů L- a D- v poměru 99,5:0,5 a to s nízkou energetickou náročností a z obnovitelných zdrojů. [11]



Obr. 2.4 Optické steizomery kyseliny mléčné [15]

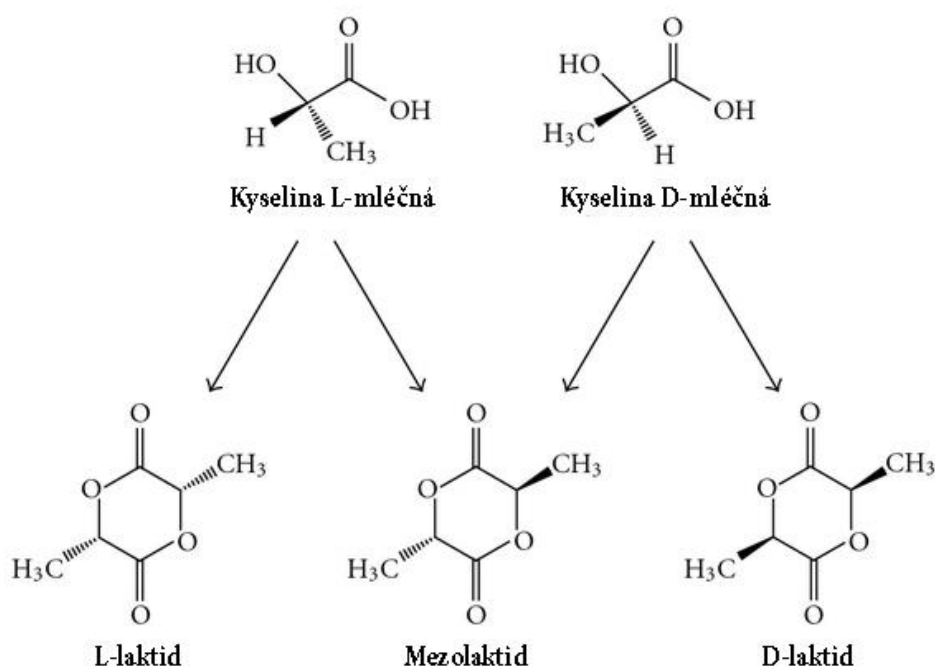
Kyselina mléčná se běžně vyskytuje v lidském i zvířecím těle. Vzniká ve svalech a v případě optimální koncentrace dodává tkáním energii. Z důvodu své netoxicity se používá v potravinářském průmyslu při balení potravin, ve farmaceutickém a kosmetickém průmyslu, při výrobě mastí, v roztocích na akné a v podobných přípravcích na kůži. Hodí se také na odstraňování vodního kamene, čehož je využíváno v čistících prostředcích. [6, 14]

Kyselina mléčná byla poprvé objevena v roce 1780 švédským chemikem Carlem Wilhelmem Scheelem, který ji získal ze syrovátky. V roce 1839 vyrobil Francouz Frémy kyselinu mléčnou fermentací sacharidů, jako je sacharóza, laktóza a škrob. [16] O pár let později (v roce 1845), jako první syntetizoval kyselinu polymléčnou francouzský chemik Theophile – Jules Pelouze za použití polykondenzační metody. [6] Upravenou syntézu využívající katalyzátoru ve formě zinku patentovali v roce 1914 Gruter a Pohl. [17] V roce 1932 pak představil americký chemik Wallace Hume Carothers novou metodu založenou na otevření kruhu laktidů. [18] Z důvodu náročné výroby, omezených aplikačních možností, a především vysoké ceny, se kyselina polymléčná začala zkoumat a uplatňovat v medicíně až v roce 1960. Díky výzkumu začíná v roce 1970 výroba kopolymerů s kyselinou glykolovou (využívanou pro výrobu chirurgických nití) pod obchodním názvem VICRYL. [16] Přelom ve výzkumu PLA nastal v roce 1995, kdy byla pomocí přímé kondenzace vyrobena vysokomolekulární kyselina polymléčná. [19] Od roku 2000 se cena PLA postupně snižuje především díky průmyslové velkoobjemové výrobě, která cenu přibližuje k ostatním běžně používaným druhům polymerů. [6]



2.4.2 Výroba kyseliny polymléčné

Výroba kyseliny polymléčné se dá uskutečnit dvěma způsoby. První způsob je přímou polykondenzací kyseliny mléčné, při němž ale vzniká vedlejší produkt v podobě vody, která způsobuje, že PLA dosahuje potřebné molekulové hmotnosti jen velmi obtížně. Malá molekulová hmotnost PLA má za následek nevyhovující mechanické vlastnosti a z toho důvodu je nutné vodu, jako vedlejší produkt, co nejvíce eliminovat. Problém nedostatečné molekulové hmotnosti PLA je možné řešit upravením podmínek výroby. K upravovaným parametrům výroby patří vyšší teplota (okolo 190 °C), nízký tlak, dlouhý reakční čas nebo použití vhodného katalyzátoru (např. xylenu a azeotropického rozpouštědla způsobující dehydratační polykondenzaci.) [18, 20]



Obr. 2.5 Typy laktidů [21]

Ve výrobě PLA se v současné době používá především metoda polymerace za otevření kruhu laktidu, tzv. ROP (Ring-Opening Polymerization). Při této metodě začne kyselina mléčná kondenzovat a utváří tzv. uzavřené kruhy laktidu. Metodou polymerace s otevřeným kruhem laktidu lze získat tři druhy laktidu: L-laktid, D-laktid nebo meso-laktid (viz obr. 2.5). [22] Nejčastěji vyráběný typ laktidu je L-laktid. Aby mohl být L-laktid vyroben, je nutné čistit kyselinu mléčnou vakuovou destilací od zbytků kyselin, oligomerů a dalších nečistot. Procesem polymerace se docílí otevření



kruhů laktidů, což způsobí řetězení jednotlivých laktidů a díky tomu vzniká vysokomolekulární PLA. [18] Výroba PLA přímou polykondenzací je oproti polymeraci s otevřeným kruhem laktidu (ROP) sice levnější, ale z důvodu dlouhé chemické reakce časově velmi náročná. Právě dlouhá doba polymerace a vysoké teploty zapříčiňují snížení optické čistoty, neboli poměru izomerů L- a D- i při použití velmi kvalitních monomerů. Problém je i odstranění rozpouštědel, které vznikají během procesu výroby. Z toho důvodu je metoda ROP v současné době primární metodou syntézy PLA. [20]

PLA se může vyskytovat v různých krystalových strukturách. Nejběžnější je α -forma, která vzniká krystalizací z taveniny za konvenčních podmínek a poprvé byla zmíněna ve studii De Santise a Kovacse. [23] Zhang a spol. odhalili mírně odlišnou nestabilní α' -formu pro PLA krystalizující pod teplotou 120 °C [24]. Řetězová konformace a krystalový systém α' -formy je podobný α -formě, ale má volnější a méně uspořádané makromolekulární řetězce. Novější studie naznačují, že α' -krystaly vznikají při teplotě 100 °C, zatímco při teplotách 100–120 °C dochází ke vzniku obou druhů krystalových struktur α' i α . V důsledku volnějšího uspořádání řetězce a neuspořádané struktury má PLA s α' -krystaly nižší modul pružnosti, horší bariérové vlastnosti a vyšší poměrné prodloužení při přetržení ve srovnání s α -krystaly. [25] Další forma krystalů je β -forma, kterou poprvé pozoroval Eling a kol. [26]. Jedná se o strukturu vznikající z α -formy za vysokých teplot a velkého poměrného prodloužení při přetržení. Teplota tání β -formy je oproti α -formě o 10 °C nižší, což znamená, že krystalická struktura β -formy je méně tepelně stabilní. PLA může být tvořena i třetí variantou krystalické struktury tzv. γ -formou vznikající epitaxní krystalizací PLA. Výsledná struktura γ -formy je tvořena dvěma antiparalerně orientovanými řetězci. Při kombinaci homopolymerů PLLA a PDLA (viz kap. 2.4.3) může vzniknout ko-krystalizací tzv. stereokomplex, který se skládá z jednoho PLLA a jednoho PDLA řetězce. Při vzniku stereokomplexu dojde k vytvoření nové PLA struktury s odlišnými vlastnostmi oproti homopolymerním strukturám. Nejzajímavějšími poznatky stereokomplexu PLA jsou nárůst teploty tání až o 50 °C, což má za následek vyšší teplotní odolnost, lepší mechanické vlastnosti a tepelná vodivost materiálu. Zlepšení vlastností přípravou stereokomplexní struktury lze dosáhnout vyššího uplatnění PLA v průmyslových aplikacích. [25]



2.4.3 Vlastnosti kyseliny polymléčné

Jak již bylo uvedeno, kyselina polymléčná je termoplastický alifatický biodegradovatelný polyester. Jedná se o bezbarvý, lesklý polymer, který je při dosažení amorfní struktury čirý. S rostoucím stupněm krystalinity PLA u dochází k mléčnému zakalení.[27] Hustota PLA se liší podle stupně krystalinity a to v rozmezí od 1,25 g/cm³ pro čistě amorfní materiál až po 1,49 g/cm³ pro materiál s maximální krystalinitou, které lze u PLA dosáhnout. [28] PLA dobře odolává rozpouštědlům na bázi ethanolu, nebo methanolu, oproti tomu je rozpustná v chloroformu, dichlormetanu, acetonu a benzenu. Vysokomolekulární PLA není rozpustná ve vodě, avšak při styku s vodou dochází k jejímu hydrolytickému rozkladu na monomery a oligomery kyseliny mléčné, které ve vodě rozpustné jsou. [29]

Vlastnosti PLA jsou dány poměrem L- a D- isomerů tvořící strukturu polymeru. V případě, že PLA obsahuje pouze L- isomery, označuje se jako poly-L-Laktid (PLLA). Při této struktuře je PLA semikrystalickým polymerem se schopností krystalizace až do 40 %. Aby byla PLA schopná dosáhnout této krystalinity, musí mít velkou optickou čistotu a použity jsou zpravidla nukleační aditiva podporující její krystalizaci. Podobné vlastnosti jako PLLA má poly-D-Laktid (PDLA), ve kterém je místo čistého L-izomeru čistý D-izomer. V praxi se častěji používá PLLA, protože kyselina poly-L-mléčná je na trhu dostupnější. [30] Třetí variantou kyseliny polymléčné je Poly-D, L-Laktid (PDLLA). Jedná se o kombinaci izomerů L- a D- v poměru 1:1. Na rozdíl od PLLA a PDLA se jedná pouze o amorfní strukturu bez možnosti krystalizace s nahodilým uspořádáním řetězců makromolekul. Rasal a spol. [11] zjistili, že teplota tání čisté kyseliny polymléčné vyrobené z L- nebo D- izomerů je 207 °C, avšak nedokonalé krystaly a nečistoty způsobují, že běžná teplota tání se pohybuje v rozmezí teplot 170 – 180 °C. Nejlepší tepelné vlastnosti vykazovala stereokomplexní struktura ze směsi PLLA a PDLA v poměru 1:1, kdy byla naměřena teplota tání až 230 °C a pevnost v tahu se zvýšila z 31 MPa na 50 MPa. Dalším zajímavým poznatkem studie bylo, že při vytvoření stereokomplexu PDLLA přednostně degradovala PLLA, oproti PDLA. [11]

Aby bylo možné dosáhnout u kyseliny polymléčné podobných tepelných a mechanických vlastností jako mají syntetické polymery, (např. PP nebo PET, pro které je vhodnou aplikační alternativou) je potřeba PLA modifikovat.[31] Jedna



z omezujících vlastností PLA pro její širší průmyslové použití je teplota tvarové stálosti. Obecně je známo, že teplota tvarové stálosti je u amorfni struktury PLA omezena teplotou skelného přechodu (cca 55 °C) a u semikrystalické struktury teplotou tání. Vašíček [1] zjistil, že přidáním 0,5 % ethylenbisstearamidu, je možné zvýšit tepelní odolnost PLA až ke 100 °C v důsledku změny její krystalizační struktury. [11] Zvýšení tvarové stálosti struktur PLA dosáhl také Yu a kol. [32], kteří do PLA matrice přidávali krátká vlákna rostliny Ramie v poměru 70:30. Teplota tvarové stálosti kompozitní struktury se zvýšila o 40 °C. [32] Vlastnosti PLA se mohou měnit i kombinací jednotlivých laktidových struktur. Například Bigg [33] pozoroval změnu poměrného prodloužení při přetržení u PLA struktur s L-laktidem a D,L-laktidem při biaxiální orientaci v poměru 80:20 (80 % L-laktidu) z 5,7 % na 18,2 % a změnu pevnosti v tahu z 52 MPa na 84 MPa. [11]

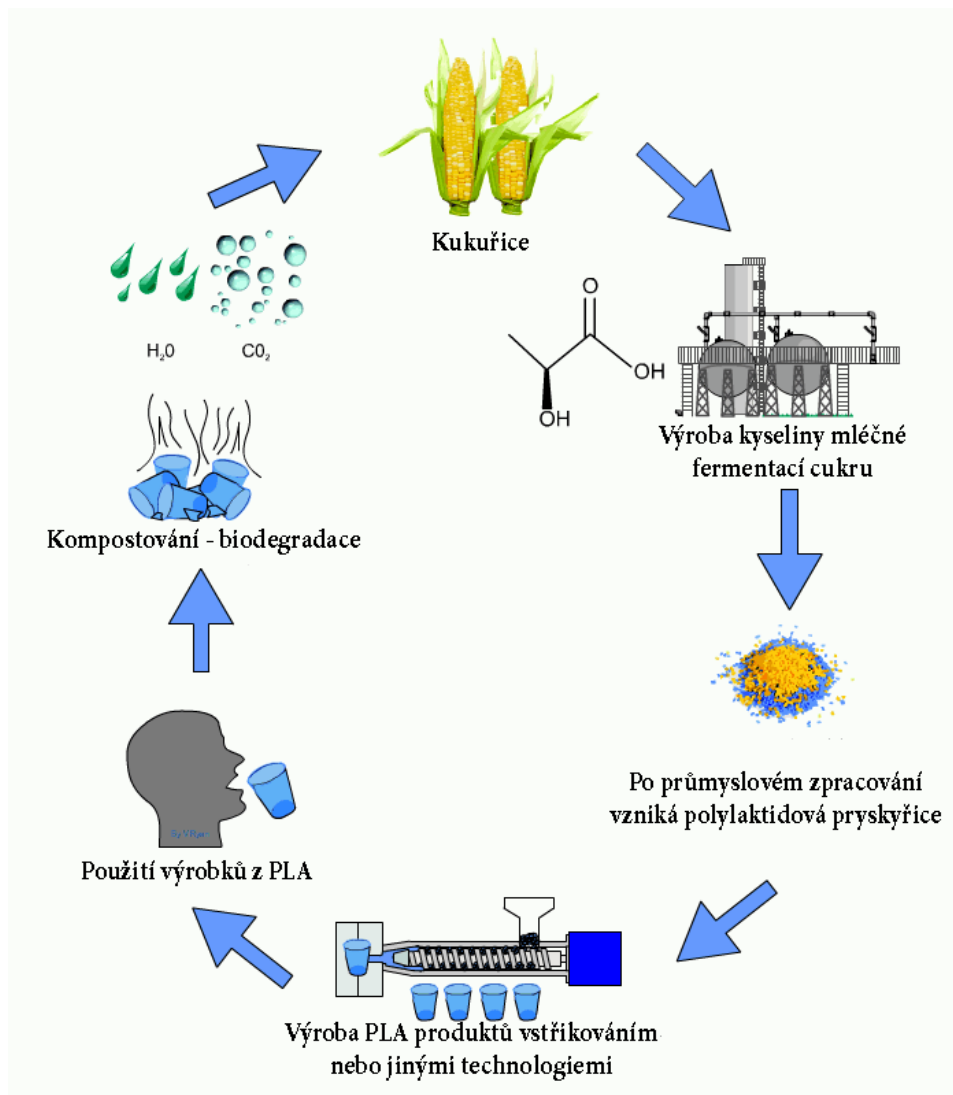
Veškeré modifikace PLA jsou prováděny za účelem zlepšení jejích vlastností a rozšíření možností aplikačního potenciálu. PLA je velmi křehký materiál s malou houževnatostí a tažností do 10 %. Právě malá houževnatost limituje PLA pro aplikaci na výrobky namáhané vyšším napětím. Ačkoli je PLA rozložitelný biopolymer, jeho biodegradace trvá dlouhou dobu a je závislá na mnoha vlastnostech při výrobě, jako je krystalinita, molekulová hmotnost, distribuční křivka makromolekul, morfologie nebo rychlost difúze vody do biopolymeru. Nízká rychlost biodegradace omezuje využití PLA v biomedicíně, navíc je PLA relativně hydrofobní materiál, který při přímém styku s živou tkání může vyvolat zánět. Obecně se dá říci, že houževnatost, teplota skelného přechodu a pomalá rychlost biodegradace jsou největšími nedostatky PLA, které však lze řešit její vhodnou modifikací (viz kap. 2.5). [11]

2.4.4 Biodegradace kyseliny polymléčné

Biodegradace je proces, při kterém dochází k rozkladu makromolekulárních řetězců s vysokou molekulovou hmotností na oligomery, to jsou látky s nízkou molekulovou hmotností. Biodegradace PLA je oproti jiným biodegradovatelným alifatickým polyesterům, jako jsou polybutylen sukcinát (PBS) a polykaprolakton (PCL), podstatně pomalejší. Pokud však dobu rozkladu PLA srovnáme s dobou rozkladu běžně používaných syntetických polymerů, jedná se o zanedbatelný čas.



Pokud je tloušťka dílu větší než 1 mm začíná degradace jako první ve středu dílu, nikoli na jeho povrchu. [34]



Obr. 2.6 Životní cyklus kyseliny polymléčné [35]

Biodegradace PLA se dá rozdělit do dvou fází. Během první fáze dochází ke štěpení vysokomolekulárních řetězců degradační reakcí (hydrolýzou) za vzniku oligomerů s nižší molekulovou hmotností. Aby se proces biodegradace zrychlil, je možné přidat kyseliny nebo zásady, které způsobí změnu v chemické struktuře PLA. V případě poklesu molekulové hmotnosti PLA pod 40 000 g/mol dochází k její účinné biodegradaci za působení mikroorganismů převodem nízkomolekulárních látek na oxid uhličitý (případně metan, pokud dochází k rozpadu bez přítomnosti kyslíku), vodu a biomasu. Cyklus výroby a recyklace PLA je znázorněn na obr. 2.6. [36]



Proces biodegradace je ovlivněn také krystalinitou PLA struktury. Uspořádané krystalické struktury PLA brání absorpci molekul vody do makromolekulárních řetězců a zpožďují tak proces biodegradace. Oproti tomu amorfní části semikrystalické struktury lépe absorbují molekuly vody a biodegradaci urychlují. Dalším faktorem ovlivňující rychlost biodegradace PLA je poměr L- a D- izomerů. Čím vyšší je obsah L- izomerů ve struktuře PLA, tím horší je schopnost biologického rozkladu kyseliny polymléčné. Pomalejší degradaci zapříčiňují L-laktidy, které tvoří částečné spirály okolo hlavních esterových řetězců a tím tvoří hydrofobní prostředí zabraňující přístupu molekul vody. Rychlost biodegradace značně ovlivňuje také teplota, která skokově zrychluje biodegradaci při překročení teploty skelného přechodu PLA. [36]

Je všeobecně známo, že nejlepší podmínky biodegradace PLA jsou během procesu kompostování, při kterém je nutné zajistit vysokou vlhkost a zvýšenou teplotu. [36] Při kompostování dosahují teploty okolního prostředí 60–70 °C a vlhkost prostředí je vyšší jak 80 %. Nad teplotou skelného přechodu PLA se biodegradace značně urychluje, jak bylo prokázáno ve studii Argawala a spol [37]. Agarwal a spol. zjistili, že při teplotě biodegradace mezi 40 a 50 °C v časovém intervalu 15 dnů nedochází u PLA k výraznému úbytku hmotnosti. V případě, že se okolní teplota je 60 °C nastane po 15 dnech úbytek hmotnosti PLA až o 35 %. Veškeré výsledky získané ze studie Argawala a spol. potvrzují významný vliv teploty na rychlost degradace PLA. [37] Rychlost degradace biopolymerů mohou ovlivňovat také organická nebo anorganická plniva přidávaná do struktury PLA, kterých existuje velká řada. Velmi často používaným plnivem PLA je škrob, jehož biodegradace je rychlejší a zvyšuje tak i celkovou rychlost rozkladu PLA. [38]

2.5 Modifikace kyseliny polymléčné

Modifikovat PLA lze mnoha způsoby ať už plnivy, změkčovadly, nukleačními činidly nebo je možné kombinovat PLA s jiným biodegradovatelným biopolymerem. U každé modifikace je hlavním cílem zlepšit užité vlastnosti PLA, např. mechanické, tepelné a fyzikální vlastnosti, rychlost biodegradace anebo zvýšit její aplikační potenciál v průmyslových aplikacích.



2.5.1 Minerální plniva

Průmyslová odvětví vznikají a zanikají na základě nových inovací, které lze v daném odvětví dosáhnout. Inovace tvaru, funkčnosti, dosažení nižší ceny jsou základními podněty pro rozvoj materiálových struktur. V plastikářském průmyslu tomu jsou všeobecně plniva polymerů zlepšující mechanické a fyzikální vlastnosti, jako jsou tuhost, pevnost, teplotní odolnost nebo třeba velikost smrštění. Minerální plniva jsou používána především z důvodu nízké ceny, zvýšení tuhosti, dobré rozměrové a tvarové stálosti za zvýšených teplot apod. Nejběžnějšími plnivými, řadící se do této kategorie, jsou talek (masek), uhličitan vápenatý, slída, wollastonit atd. [39]

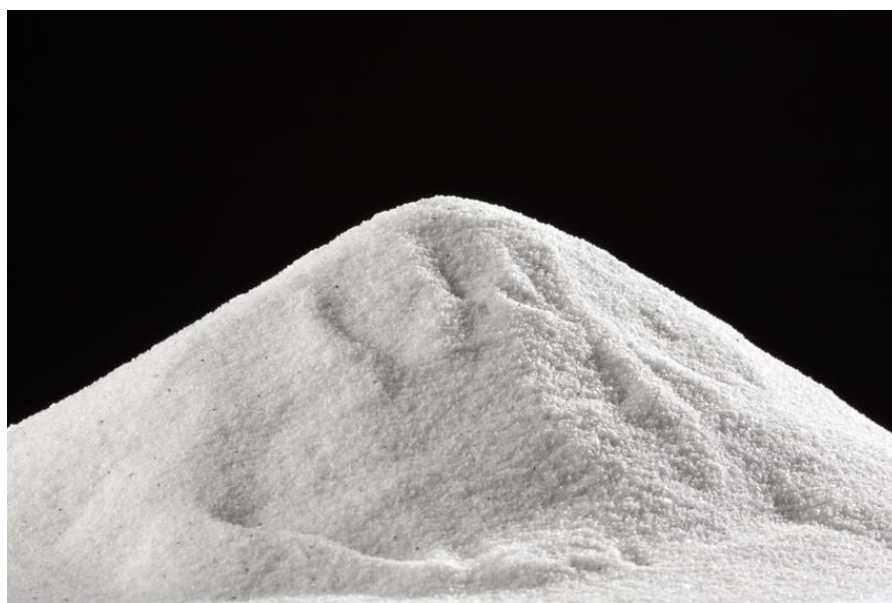
Talek je jedním z nepoužívanějších minerálních částicových plniv v (bio)polymerech. Struktura talku je na bázi křemičitanů a vzniká za přítomnosti vody chladnutím magmatu. Použití talku v biopolymerech zlepšuje jejich mechanické vlastnosti, krystalinitu, smrštění, tvarovou a rozměrovou stálost za zvýšených teplot. [40] V polymerech působí jako nukleační činidlo zvyšující krystalinitu materiálů. Velikost částic používaných v polymerech se pohybuje v rozmezí 1–20 μm v hmotnostním množství 10–40 % ve výrobě. Talek zlepšuje vlastnosti dílů a používá se např. při výrobě automobilových nárazníků, palubních desek, klimatizačních jednotek a podzemních odpadových potrubí. [41] Použití talku v PLA zkoumal Lee a kol. [42], kteří do PLA přidávali 5–40 hm. % talku. Vzniklé PLA struktury se zlepšily především Youngův modul o 10–66 % v závislosti na množství plniva a struktura by mohla být použita v obalovém průmyslu. [42] Battezzore a spol. [43] oproti tomu zkoumali vliv talku na schopnost krystalizace. Zjistili, že krystalizační chování struktur PLA/talek je ovlivněno především obsahem talku a krystalizační teplotou. Z výsledků dále vyplynulo, že s rostoucím množstvím plniva se eliminuje sekundární (dodatečná) krystalizace PLA. [43]

Mezi další zástupce minerálních plniv patří slída. Jedná se o plnivo řadící se do skupiny hlinitokřemičitanů. Strukturní složení slídy je ve formě šupin, snadno se odlupujících od sebe. Používá se z důvodu dobrých mechanických vlastností, má nejlepší štěpnost z používaných minerálů, je tvarově stálá, odolává vysokým tlakům, namáhání stříhem a není stlačitelná. V praxi se využívají její elektroizolační vlastnosti a schopnost odolávat jiskření a korónovému výboji. Známým minerálním částicovým



plnivem je také wollastonit vznikající ze znečištěného vápence. V kombinaci s polymerními materiály zvyšuje jejich mechanické vlastnosti, tvarovou a rozměrovou stálost, odolnost proti opotřebení a izolační vlastnosti. [41]

Uhličitan vápenatý (CaCO_3) je minerální krystalická látka vyskytující se v zemské kůře ve dvou podobách jako hornina (vápeneč, mramor, křída) nebo nerost. Uhličitan vápenatý je kromě plastikářského průmyslu používán v mnoha dalších průmyslových odvětvích jako je např. farmaceutický průmysl nebo stavebnictví. Roční spotřeba CaCO_3 v polymerech je 6 mil. tun. Četnost využití tohoto minerálního plniva je především kvůli jeho vysoké chemické čistotě zabraňující stárnutí, vysoké bělosti a indexu lomu. S těmito vlastnostmi dokáže nahradit drahé pigmenty na bázi kysličníku uhličitýho. Má také dobré tribologické vlastnosti, především nízkou abrazivitu. Dobře uplatňuje svoje vlastnosti při výrobě tenkostěnných dílů, kde efektivně eliminuje smršťení, především při malých velikostech částic. [41] Kumar a spol. [44] testovali rychlost degradačních procesů struktur PLA s nanočásticemi CaCO_3 termogravimetrie. Zjistili, že CaCO_3 snižuje teplotu degradace vlivem mastných kyselin, které přispívají k delaminaci esterových vazeb v materiálové struktuře PLA.[44] Vliv uhličitanu vápenatého na kinetiku krystalizace PLA zkoumal Deetuan a spol. [45], kteří podrobili strukturu PLA s 5 hm. % CaCO_3 zkoušce DSC. Z naměřených dat stanovili teplotu 100 °C, jako teplotu, při které nejrychleji dosáhne vzorek poločasu krystalizace. Na obr. 2.7 jsou vyobrazeny částice uhličitanu vápenatého. [45]



Obr.2.7 Uhličitan vápenatý [46]



2.5.2 Ethylenbisstearamid

Ethylenbisstearamid (EBS) je syntetický amidový vosk používající se v průmyslových aplikacích jako interní nebo externí mazivo, separační prostředek forem, dispergační činidlo, lubrikant pro zlepšení zpracovatelnosti nebo protiskluzový a antiblokační prostředek. V plastikářském průmyslu se používá v kombinaci s polypropylenem (PP), akrylonitrilbutadienstyrenem (ABS), polystyrenem (PS) nebo v různých druzích pryskyřic z důvodu vynikajících mazacích a odformovacích vlastností při koncentraci 0,5 – 1,5 %. Využívá se i při skladování a přepravě granulátu, kde snižuje adhezi mezi granulami a zabraňuje tak jejich možnému slepení. V polymerech funguje jako procesní látka, která zlepšuje disperzi plniv. Vlivem EBS dochází v polymeru k silné soudržnosti s plnivou nebo pigmenty, což zlepšuje disperzní a vazebné vlastnosti plniv v polymerech. Ethylenbisstearamid působí také jako nukleační činidlo. Bylo zjištěno, že v polyamidech a polyolefinech urychluje krystalizaci. [47] Při použití v pryskyřicích zjemňuje jejich strukturu, čímž zvyšuje jejich mechanické vlastnosti a průhlednost. Použití EBS je možné i při zpracování pryží, kde zlepšuje proces hnětení, vulkanizaci a jejich zpracování. Průmyslová aplikace EBS je při výrobě laků a barev, v papírenském průmyslu nebo při práškové metalurgii, kde se používá ke snížení tření mezi částicemi. [47, 48]

2.5.3 Přírodní plniva

Mezi přírodní plniva patří například rýžové slupky, konopná vlákna, kávová sedlina, kenaf, sláma, kokosové skořápky atd. Základem použití přírodních plniv je vybrat správný polymer, který se zpracovává při nízkých teplotách. Při vyšších zpracovatelských teplotách dochází u přírodních plniv k degradaci, a proto se zpracovávají pouze do určité teploty (cca 200 °C). Zároveň je důležitá adheze mezi plnivem a maticí polymeru. [49]

Kávová sedlina je přírodní plnivo používající se při výrobě biodegradovatelných plastů. Jedná se o vedlejší produkt při výrobě kávy společně s dužinou, slupkami apod. Veškeré vedlejší produkty při výrobě kávy jsou z oběhu vyřazovány, i když jsou bohaté na polysacharidy a mohou polymerům propůjčovat vlastnosti jako je nepropustnost pro plyny, zvýšenou mechanickou odolnost nebo antioxidační a mikrobiální aktivity



vhodné pro využití v potravinářském průmyslu. [50] Suanduang a spol. [51] zkoumali vliv množství použité kávové sedliny na vlastnosti biopolymeru PLA. Výzkum prokázal, že se zvyšujícím se množstvím kávové sedliny dochází ke zvýšení tekutosti a ke zlepšení poměrného prodloužení při přetržení. Zároveň však dochází ke snížení meze pevnosti v tahu a modulu pružnosti v tahu. [51] Da Silva a spol. [52] podrobily strukturu PLA s kávovou sedlinou zkouškám degradace pomocí UV záření. Z výsledků bylo stanoveno, že kávová sedlina urychluje biodegradaci procesy PLA. [52]

Vedlejší produkty kávy je možné použít v různých biologicky rozložitelných plastech. Jednou z možných kombinací je použití prášku z kávových slupek v biopolymerní matrici PCL, čímž lze snížit čas rozkladu výsledné směsi. Kávové slupky zlepšují adhezi mikroorganismů, které rozkládají vyrobený kompozit a tím urychlují biodegradaci. [50] Borghesi a spol. [53] zkoumali ve své studii vliv kávových slupek na rychlost biodegradace PCL. Po 120 dnech degradačního procesu došlo u vzorku PCL ke ztrátě 6 % hmotnosti. Zatímco u vzorku PLC s 5 hm. % kávových slupek klesla hmotnost o 15 %, z čehož vyplývá, že kávové slupky zvyšují schopnost biodegradace PCL. [53] Zajímavý kompozit vzniká také při smíchání kávové sedliny s PLA. Při této kombinaci vznikne houževnatý plast vhodný pro technologii 3D tisku kvůli dobré schopnosti disperze částic kávové sedliny v biokompozitu. [50]

Ve studii Battegazzore a spol. [49] byly zkoumány 4 druhy přírodních plniv v PLA matrici (HHC – konopné jádro, HHP – konopný prášek, GS – stonek hroznů, AA – Vojtěška). V první řadě bylo u jednotlivých přírodních plniv důležité ověřit, zda jsou teplotně stabilní do teploty 180 °C a mohou se použít v kombinaci s biopolymerem PLA. Studie prokázala, že přírodní plniva mají vliv na teplotu skelného přechodu a viskoelastické vlastnosti PLA. Při přidání 50 hm. % HHC se teplota skelného přechodu kompozitu zvýšila oproti čisté PLA matrici o 10 °C na teplotu 67 °C a zároveň byl u kompozitu schopen udržet při této teplotě reálný modul pružnosti reprezentující tuhost viskoelastického materiálu na hodnotě 2,45 GPa oproti čisté PLA, která měla modul pružnosti 0,25 GPa. Veškeré naměřené hodnoty zlepšených mechanických vlastností byly zaznamenány zejména při nízkém dynamickém. [49]



2.5.4 Modifikace PLA biopolymery

V současné době existuje mnoho druhů biopolymerů používaných na různé aplikace v průmyslu. Jednotlivé biopolymery mají rozdílné mechanické a fyzikální vlastnosti, které v kombinaci s PLA mohou vytvořit polymerní směs s vlastnostmi odpovídající oběma biopolymerům. Směs PLA s různými biopolymery vždy nezaručí zlepšení vlastností. Ve své studii se o tom přesvědčili Iannace a spol. [54], kde při kombinaci PLA a PHBV zjistili, že nedochází k výraznému nárůstu poměrného prodloužení, které je u PHBV oproti PLA za běžných podmínek větší. Vlastnosti vybraných druhů biopolymerů jsou znázorněny v tab. 2.1. [54]

Tab. 2.1 Fyzikální a mechanické vlastnosti PLA izomerů a vybraných biopolymerů [55]

Vlastnosti	PLLA	PGA	PCL	PHB
Hustota [g/cm ³]	1,24 - 1,25	1,50 - 1,71	1,11 - 1,15	1,18 - 1,26
Mez pevnosti v tahu [MPa]	15,5 - 150,0	60,0 - 99,7	20,7 - 42,0	40,0
Modul pružnosti v tahu [MPa]	2700 - 4140	6000 - 7000	210 - 440	3500 - 4000
Poměrné prodloužení při přetržení [%]	3,0 - 10,0	1,5 - 20,0	300 - 1000	5,0 - 8,0
Teplota skelného přechodu [°C]	55 - 65	35 - 45	- 60	10
Teplota tání [°C]	170 - 200	220 - 233	58 - 65	168 - 182

Jedna z možných kombinací biopolymerů je PLA/PCL. Jelikož PCL a PLA mají zcela odlišné vlastnosti, je účelem jejich kombinace odstranění křehkosti PLA a zlepšení mechanických parametrů a rozměrové stability PCL. [56] Kombinaci PLA/PLC lze dále modifikovat, což sledoval např. Kelnar a spol. [57]. Kelnar při smíchání PLA/PCL a grafitových nanodestiček docílil nárůstu tuhosti výsledné biopolymerní směsi o 40 %. [57] Aby výsledná směs dosáhla co nejlepších vlastností musí být jednotlivé složky směsi PLA/PCL spolu kompatibilní. Kompatibilita směsi se může zvýšit např. přidáním nanoplňiv nebo tvorbou mikrofibrilárních kompozitů (MFC). U komerčních směsí biopolymerů PLA/PCL běžně nemůže vzniknout MFC kvůli nepříznivým reologickým vlastnostem. Přidáním jílu lze docílit stabilizace taveniny při extruzi a umožnění vzniku mikrofibrilárního kompozitu. [56]

Mezi další často používané kombinace biopolymerních struktur patří směs PLA/PHA. V kombinaci PLA s 10-20 hm. % PHA se zvyšuje tažnost a rázová houževnatost PLA. Zjevnou nevýhodou kombinace PLA/PHA je, že biopolymery jsou



vzájemně mísitelné a při smíchání spolu tvoří hydrofobní směs, která omezuje jejich použití ve spotřebitelském a biomedicínském průmyslu. [58] Další kombinací je směs PLA/PHB. Jedná se o biopolymery s podobnou teplotou tání, umožňující vytvořit jejich směs. Nejlepší poměr pro výrobu směsi se udává 75/25 hm. % (PLA/PHB). Pro zlepšení mezifázového rozhraní směsí se často používají různé kompatibilizátory nebo částice zvyšující adhezi mezi biopolymery. Arrieta a spol. [59] ve své studii použili ke zvýšení adheze PLA/PHB celulóznové nanokrystaly (CNC), které u směsi zvyšovaly tepelnou stabilitu i jejich krystalinitu. [59] Obdobné vlastnosti jako při kombinaci PLA/PHB se zlepšily také přidáním biopolymeru PHBV, kde Li a spol. zkoumal [60] vlastnosti směsi na extrudovaných vláknech. Během studie byla zjištěna lepší tepelná odolnost a zvýšená krystalinita materiálu. [60]

2.6 Kinetika krystalizace kyseliny polymléčné

Je známo, že PLA je biopolymerní materiál, který při běžných podmínkách vstřikování obtížně krystalizuje. Z toho důvodu jsou do něj přidávány plniva a nukleační činidla, která mají zvyšovat krystalinitu, teplotní stabilitu, mechanickou odolnost a fyzikální vlastnosti PLA. Vlastnosti polymerů však nezávisí pouze na krystalinitě struktury, ale i na krystalizačním chování a kinetice růstu krystalů (viz obr. 2.9), které ovlivňují konečné vlastnosti výrobků. Existují dva způsoby, jak vyhodnocovat kinetiku krystalizace, a to pomocí izotermické kinetiky krystalizace nebo neizotermické kinetiky krystalizace. Pro jejich vyhodnocení se používá např. Avramiho přístup, který původně fungoval pouze pro izotermickou krystalizaci, ale později byl odvozen vztah i pro neizotermickou krystalizaci. Rozdíl spočívá v Avramiho parametrech, které se u neizotermické krystalizace používají jako nastavitelné parametry podle dat Avramiho rovnice exponentu. Avramiho model zahrnuje spoustu předpokladů, s kterými je nutné počítat, jako je nukleační režim, konstantní rychlost radiálního růstu krystalů, sekundární krystalizace atd. Problém nastává v určení počátku krystalizace, který bývá subjektivní. Při špatném nebo nepřesném určení počátku krystalizace se tato metoda stává nepřesná a nespolehlivá. [56] Avramiho model tvoří rovnice, která je dána relativní krystalinitou (X_T), rychlostní konstantu (k), Avramiho exponentem (n) a časem (t), viz rovnice (1). [61] Pokud je rovnice (1) transformována do podoby logaritmického tvaru (viz rovnice 2) lze vynést

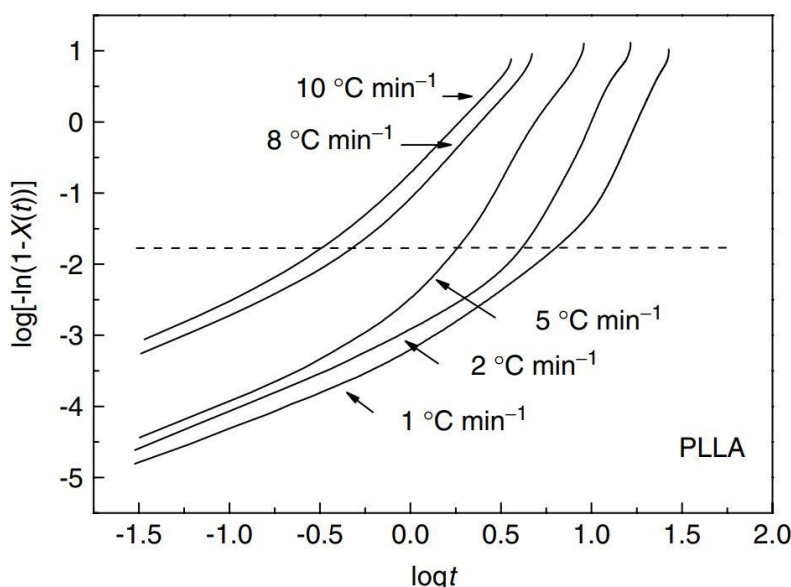


$\log\{-\ln[1 - X(t)]\}$ jako parametr $\log t$ a tím získat grafickou závislost kinetiky krystalizace na čase (viz obr. 2.8). Vzhledem na neizotermický charakter, byla rovnice poupravena (viz rovnice 3), aby bylo možné určit Avramiho rychlostní konstantu (k_c) a Avramiho exponent (n) pro jednotlivé fáze krystalizace v závislosti na rychlosti ochlazování (Φ). [62]

$$1 - X(t) = e^{-kt^n} \quad (1)$$

$$\log\{1 - \ln[1 - X(t)]\} = n \log t + \log k \quad (2)$$

$$\log k_c = \log \frac{k}{\Phi} \quad (3)$$

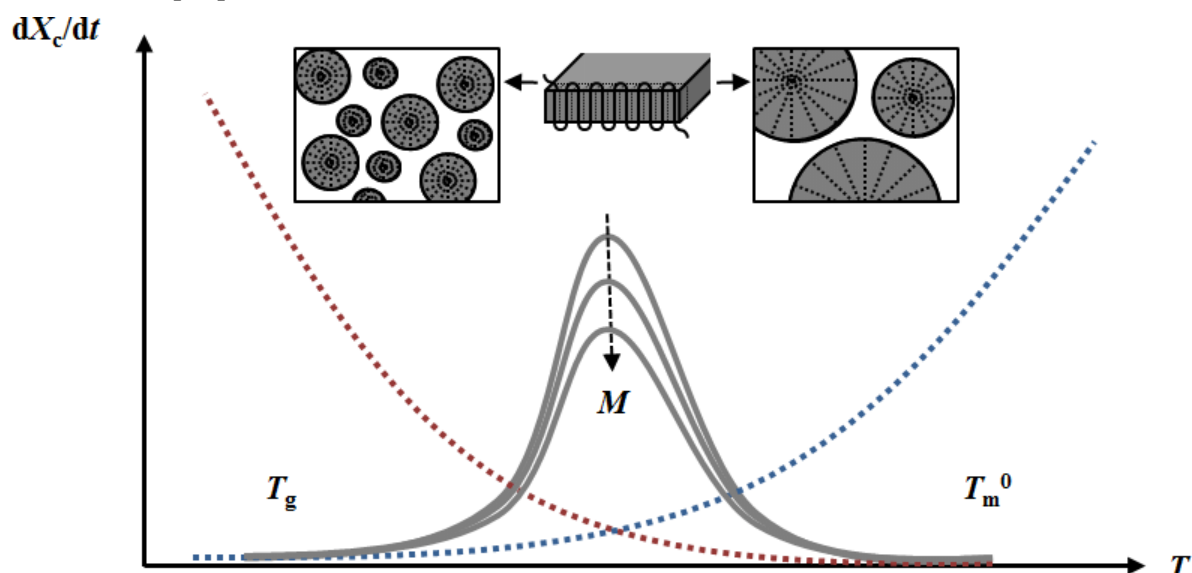


Obr. 2.8 Závislost $\log\{-\ln[1 - X(t)]\}$ na $\log t$ pro různé rychlosti chlazení pro neizotermickou krystalizaci [61]

Aby byl model přesnější, vznikaly časem jednotlivé úpravy. S první úpravou přišel Tobin [63], který zohlednil místo dotyku rostoucích krystalů a odvodil rovnici pro zkoumání neizotermické kinetiky krystalizace pro více relativních krystalinit, nicméně nedokázal odstranit odchylku určení počátku krystalizace. Ozawa oproti tomu zvolil přístup nahrazení časového faktoru dobou chlazení resp. ohřevu. [64] Vytvořený způsob porovnává hodnoty získané při dané teplotě s různou rychlostí ochlazování. Ozawiho model využil Liu a spol. v kombinaci s Avramiho modelem a vytvořili komplexnější a vyrovnaný model. V tomto případě se rychlost krystalizace vyjadřuje jako převrácená hodnota času utvoření 50 % relativní krystalinity, avšak stále zde



zůstává určení hodnoty poločasu krystalizace. [56] Liu a spol. [62] provedl porovnání jednotlivých modelů pro hodnocení kinetiky krystalizace (Avramiho, Ozawi a Liua) na materiálu PLA. Avramiho model potvrdil rozdělení procesu krystalizace do dvou fází, počátku krystalizace a trojrozměrného růstu sférolitů, což u zbylých dvou modelů nenastalo. [62]



Obr. 2.9 Schéma znázornění kinetiky krystalizace polymeru se zdůrazněním vlivu rychlosti nukleace (červená) a růstu řetězců (modrá) na výslednou krystalinitu [65]

Alternativní metoda pro určení neizotermické kinetiky krystalizace je Kratochvíl-Kelnarova metoda. [56] Při této metodě jsou minimalizovány nejistoty v měření pomocí matematického zpracování kumulativních křivek krystalizace z DSC analýzy. Kumulativní křivka krystalizace je grafická závislost relativní krystalinity na teplotě. Podstata metody spočívá v tom, že sklon tečny kumulativní křivky je přímo úměrný rychlosti krystalizace v každém bodě za odpovídající teploty. Ze získané křivky je možné určit inflexní bod odpovídající maximální rychlosti krystalizace a je dán teplotou a relativní krystalinitou. Začátek teploty krystalizace určí průsečík tečny s teplotní osou. Výsledky jsou vhodné pro série materiálových vzorků, z důvodu jednoduchosti, rychlosti a přesnosti této metody. Je zde odstraněn problém s určením počátku krystalizace a neváže se na žádný z modelů. Metoda dobře popisuje nukleační chování polymerů pro skutečné podmínky zpracování a vykresluje vliv plniv na nukleační chování polymerů. [56]

Jak již bylo zmíněno kinetiku krystalizace PLA lze ovlivnit různými způsoby, nejčastěji se tak děje za pomoci nukleačních činidel urychlující rychlost krystalizace. Jedním z mnoha biopolymerů, které lze použít pro urychlení krystalizace, je škrob,



který dokáže zkrátit poločas krystalizace až 10x. Efekt škrobu ve své studii prokázal Saeidlou a spol. [25], který zkoumal vliv různých nukleačních činidel (škrobu, ethylenbisstearamidu, kyseliny orotové a talku) na kinetiku krystalizace. Všechny zkoumaná nukleační činidla výrazně snižovala poločas krystalizace již při malém procentuálním množství cca 1 %. Škrob snížil poločas krystalizace ze 14 min na 1,8 – 3,2 min v závislosti na jeho obsahu v polymeru 1–40 %. Při stejných podmínkách, ale za použití 1 % talku, byl poločas krystalizace nižší (0,4 min) a zároveň posouval krystalizační teplotu PLA o 15 °C k vyšším teplotám. Ve srovnání s talkem byl škrob schopný posunout krystalizační teplotu pouze o 5 °C. Účinek škrobu je možné zvýšit v případě, že je použit v termoplastickém stavu, kdy se jedná o amorfní, změkčený polymer, který zmenšením disperzní fáze ovlivňuje krystalinitu PLA, jak zjistili Li a Hunelaut [65]. Zároveň však i kyselina orotová a EBS vykazovaly zkrácený poločas krystalizace a to v případě EBS na 0,6 min při obsahu 2 hm. % a u kyseliny orotové stačilo pouze 0,3 hm. % pro zkrácení času na 0,64 min. [25]

2.7 Využití kyseliny polymléčné v praxi

Jednou z největších výhod, která je především důvodem investování do výzkumu PLA, je její ekologická šetrnost k životnímu prostředí. Jak již bylo zmíněno jedná se o biopolymer, který je ekologicky rozložitelný, recyklovatelný i kompostovatelný, čímž si vysloužil pozornost ve světě. S rozložitelností souvisí také jeho biokompatibilita, která se využívá v biomedicíně. V případě vložení PLA do živé tkáně nedochází k toxickým nebo karcinogenním účinkům, protože PLA při biodegradaci uvolňuje pouze netoxické látky, které lidské tělo běžně vylučuje. [11] V současné době, díky rozpustnosti PLA v lidském těle se využívá v biomedicíně na stehy, kostní šrouby (viz obr. 2.10) nebo k dávkování léčiv. [27, 34] PLA podporuje opětovný růst kostních tkání při zlomeninách nebo štěpech. [55] Využití PLA v biomedicíně se více věnuje studie Cicconeho a spol. [66]

Největší využití PLA je dnes v obalovém průmyslu. Zdroje udávají, že se jedná okolo 70 % celkové produkce PLA. PLA se v obalovém průmyslu využívá kvůli jejím vlastnostem, jako je odolnost vůči UV záření a transparentnost. Nejvíce se používá na výrobu kelímků, misek, talířů, potravinářských fólií nebo příborů. [67] PLA nachází využití i v oděvním průmyslu při výrobě košil nebo čepic, z důvodů vysoké nasákavosti



materiálu, ale zároveň nízké zadržování vlhkosti. [68] PLA nachází uplatnění i v zemědělském průmyslu, kde se z ní vyrábí mulčovací fólie, nebo květináče, do kterých jsou přidávány hnojiva a pesticidy, které se díky biodegradaci PLA postupně uvolňují do půdy a podporují tak růst rostlin. [2] a [69]



Obr. 2.10 Ortopedické biopolymerní implantáty [69]

Oproti ostatním biopolymerům, jako jsou polyethylenglykol (PEG) nebo polyhydroxy alkanóát (PHA), je možné PLA zpracovávat různými technologickými způsoby. Mezi nejčastěji používané technologie patří vstřikování, vyfukování a tváření za tepla. Výroba PLA není energeticky náročná a ve srovnání s běžnými syntetickými polymery je spotřebováno o 25–55 % méně energie. Veškeré výhody, které PLA nabízí, jsou ale potlačovány její vysokou křehkostí a nízkou tvarovou stálostí, které omezují použití PLA v náročných aplikacích. [11] Vzhledem k propustnosti plynů a křehkosti PLA se nehodí na výrobu lahví pro sycené nápoje. Propustnost plynů PLA je až 10krát vyšší než u nejpoužívanějšího polymeru pro výrobu lahví (PET). [6] PLA se uplatňuje i v technických aplikacích například při výrobě drenážních materiálů. Drenáže z PLA disponují dobrou prodyšností, pevností v tahu a po čase se ekologicky rozloží. Recyklovatelnost PLA vybízí k jejímu použití i ve stavebním průmyslu především pro výrobu laminátových podlah, tapet nebo kobereců. Nahrazují tak podlahy z PVC vyráběné s retardéry hoření, jejichž výroba není šetrná k životnímu prostředí a PLA je dokáže v mechanických vlastnostech zastoupit. V současné době probíhá vývoj struktur pro použití PLA v elektrotechnickém průmyslu, jelikož PLA má podobné elektrické vlastnosti, jako komoditní polymery a mohla by se použít na pevná pouzdra pro zásuvky nebo potahovací čínidlo vodičů. [68]



3 Experimentální část

Experimentální část diplomové práce se zabývá studiem fyzikálních, tepelných a mechanických vlastností modifikovaných struktur vyrobených z PLLA. Jednotlivé šarže jsou modifikovány kávovou sedlinou (KS) a N,N'-Ethylen bis(stearamidem) (EBS) v různých kombinacích a procentuálním množství. Vliv účinku EBS a kávové sedliny byl hodnocen nejen na základě rozdílného procentuálního zastoupení plniva, ale i v závislosti na odlišné technologii výroby – teplotě formy (vstřikování do „teplé“ nebo „studené“ formy). V experimentální části jsou charakterizovány použité materiály, plniva, postup výroby vzorků, fyzikální, mechanické a tepelné vlastnosti popisující chování jednotlivých struktur. Vyrobené polymerní struktury byly podrobeny tahovému, ohybovému a rázovému namáhání, hodnocena byla jejich odolnost zvýšeným teplotám stanovením teploty měknutí podle Vicata a provedena byla strukturní termická analýza metodami diferenční snímací kalorimetrie (DSC), termogravimetrie (TG) a dynamicko-mechanické analýzy (DMA). Z DSC měření bylo možné stanovit nejen termické vlastnosti materiálových struktur, ale také jejich kinetiku krystalizace.

3.1 Charakteristika materiálů

K přípravě materiálových struktur byla v rámci experimentálního výzkumu použita kyselina poly(L-mléčná) obchodního označení Luminy L130 s molární hmotností 170 000 g/mol. Matrice byla zvolena na základě předchozí studie Nováka [70], z důvodu možnosti porovnání výsledků obou studií. Jedná se o homopolymer s vyšší teplotou tání (175 °C) a s rychlejším růstem krystalů, který je zapříčiněn vysokou stereochemickou čistotou (až 99 %). [71] Typické fyzikální a mechanické vlastnosti jsou uvedeny v tab. 3.1. Jejich hodnoty jsou ovlivněny nadmolekulární strukturou, respektive podmínkami chlazení PLLA během procesu vstřikování. Při vstřikování do formy o teplotě do 30 °C převládá v materiálu amorfní fáze, zatímco při vstřikování taveniny do formy o vyšší teplotě (cca 90 – 100 °C) vzniká mléčně zakalený semikrystalický materiál. Při vyšším krystalickém podílu dochází u PLLA ke zvýšení její teplotní odolnosti, což umožní její aplikaci i za vyšších teplot nad teplotou skelného



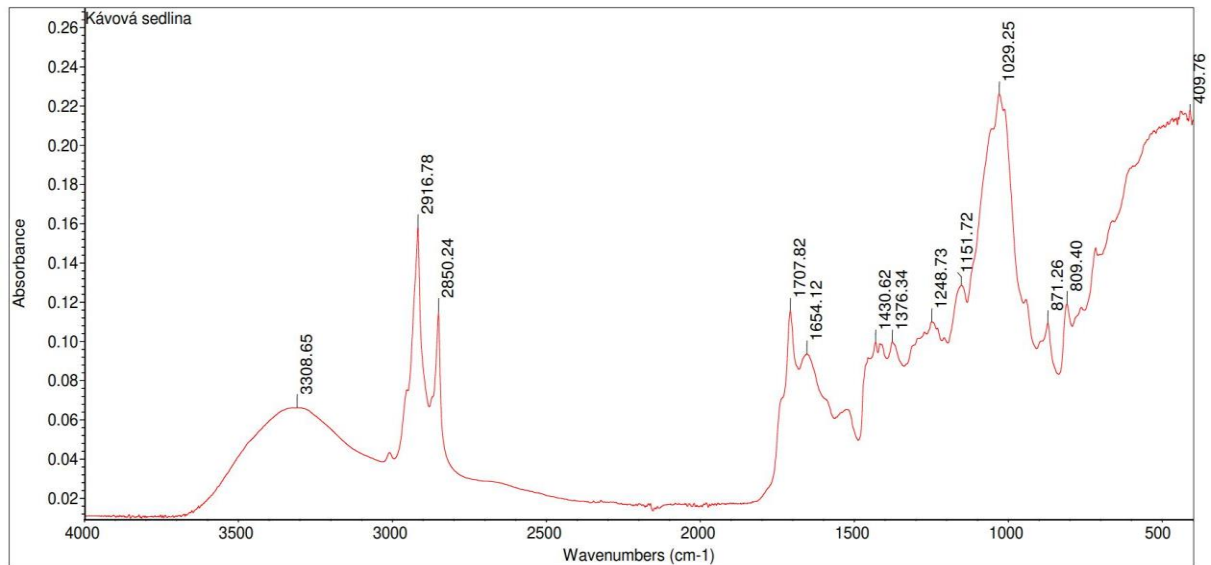
přechodu. [71] Biopolymer je vhodný především pro technologii vstřikování nebo vytlačování. Materiálový list biopolymeru PLLA je uveden v příloze 1.

Tab. 3.1. Typické vlastnosti PLLA Luminy® L130 [71]

PLLA Luminy® L130		
Vlastnosti	Typická hodnota	Metoda
Hustota [g/cm ³]	1,24	ISO 1183-1
Index toku taveniny MFR [g/10 min]	10	ISO 1133-A (190 °C/2.16 kg)
Teplota tání [°C]	175	DSC – ISO 11357
Teplota skelného přechodu [°C]	60	DSC – ISO 11357
Modul pružnosti [MPa]	3500	ISO 527/1A/1
Mez pevnosti [MPa]	50	ISO 527/1A/5
Poměrné prodloužení při přetržení [%]	≤ 5	ISO 527/1A/5
Rázová houževnatost [kJ/m ²]	≤ 5	ISO 179-1eU

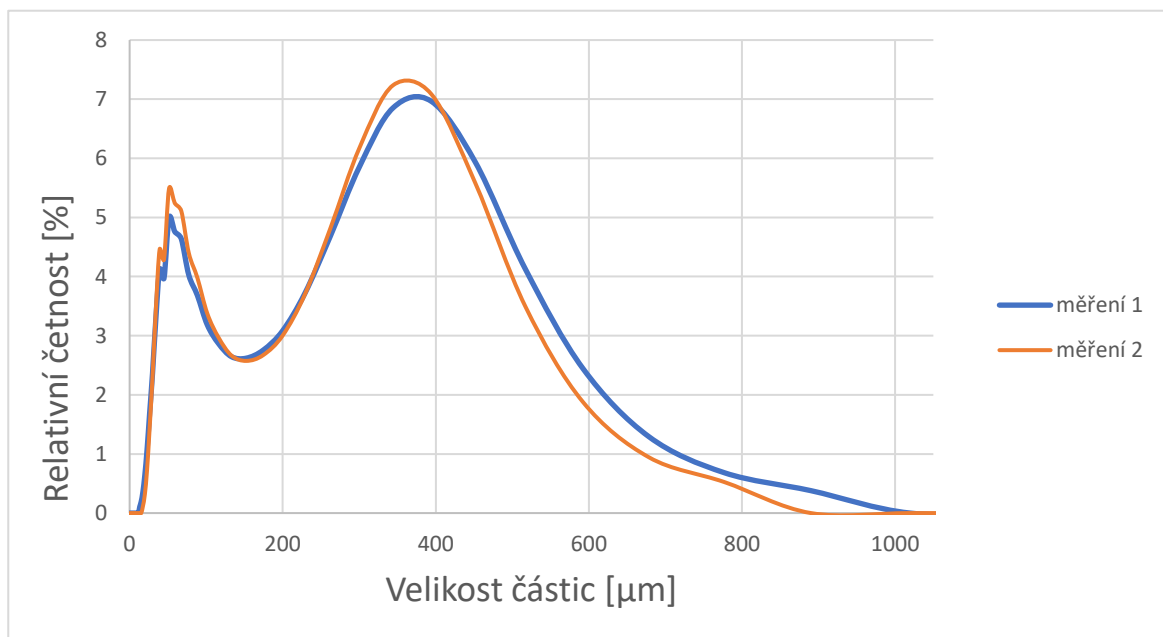
Pro vytvoření kompozitních struktur PLLA s 10 hm.% kávové sedliny (použité množství plniva navazuje na studii Nováka [70]) byly použity sušené částice (aby nedocházelo k tvorbě plísní) a N,N'-Ethylen bis(stearamid) od firmy Sigma-Aldrich spol. s.r.o v množství 0,5 ÷ 1 hm. %, které vychází ze studie Vašíčka. [1] Kávová sedlina byla získána jako odpad při přípravě kávy De Longhi Kimbo 100 % Arabica (Brazílie/Peru). Chemické složení je zřejmé ze záznamu FTIR spektrometrie na zařízení Nicolet iS10 (Thermo Scientific, USA), viz obr. 3.1. Infračervené spektrum bylo získáno metodou vícenásobné úplné reflexe záření s ATR technikou na krystalu diamantu, počtem skenů: 64 v rozsahu vlnočtů 4000 ÷ 400 cm⁻¹. Z FTIR spektrometrické analýzy lze konstatovat, že široký pás pozorovatelný při vlnočtu 3308 cm⁻¹ odpovídá valenčním vibracím O-H skupin intra- a intermolekulárních vodíkových vazeb polymerních sloučenin, jako jsou alkoholy, fenoly a karboxylové kyseliny, stejně jako v pektinu, celulóze a ligninu. Valenční vibrace O-H se vyskytují v širokém rozsahu vlnočtů, což ukazuje na přítomnost volných hydroxylových skupin a vazebných pásem O-H karboxylových skupin. Pás při vlnočtu 2916 cm⁻¹ ukazuje na symetrické nebo asymetrické C-H valenční vibrace alifatických kyselin. Píky vyjádřené na vlnové délce 2916 – 2850 cm⁻¹ jsou pravděpodobně spojeny s kofeinem. Absorpční pík při vlnočtu 1707 cm⁻¹ je přiřazen výsledné karboxylové vazbě odvozené od xantinových derivátů jako je kofein. Kofein je detekován také v rozmezí 1654 – 1600 cm⁻¹. Píky při vlnočtu 1248 – 1208 cm⁻¹ odpovídající sacharóze a pík při 1029 cm⁻¹ lze přičíst přítomnosti ligninu a celulózy v důsledku deformačních vibrací C-O vazeb. [72]



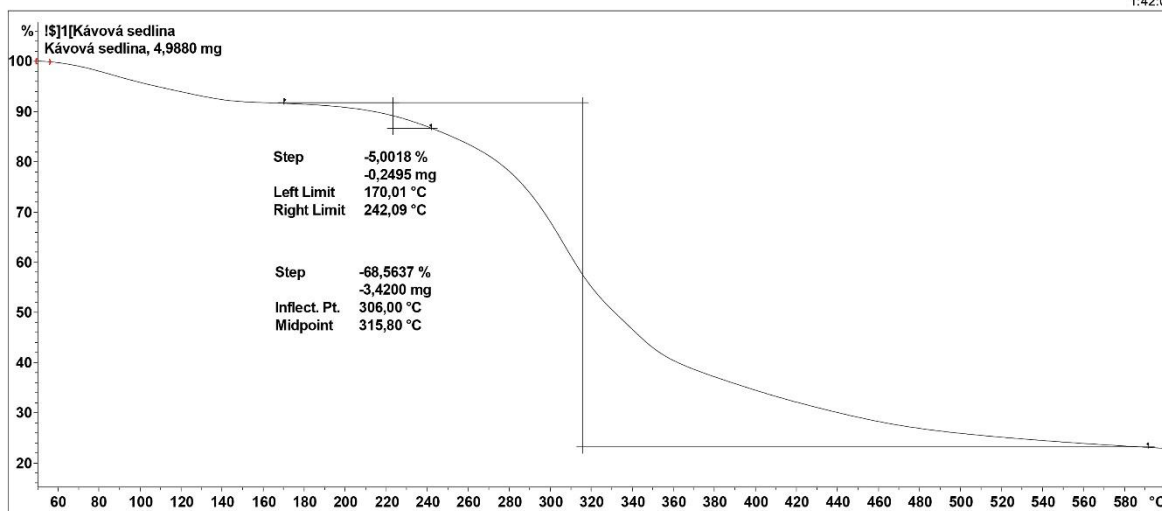


Obr. 3.1. FTIR spektrometrie kávové sedliny De Longhi Kimbo 100 % Arabica

Před přípravou kompozitních struktur byla kávová sedlina (pro zmenšení velikosti částic plniva) mleta na vysokorychlostním rotorovém mlýnu Retsch ZM 200 (Retsch, Německo) se sítím s velikostí otvorů 0,2 mm při maximálních otáčkách 18 000 min⁻¹. Průměrná velikost částic (196 μm; medián: 137 μm) byla stanovena na laserovém difrakčním analyzátoru Horiba LA-920 (Horiba, Japonsko) pomocí dynamického rozptylu světla. Záznam distribučních křivek je uveden na obr. 3.2. Pomocí termogravimetrie byla u KS stanovena počáteční teplota termického rozkladu 242 °C (odpovídající úbytku hmotnosti 5 %) a teplota termického rozkladu při maximálním úbytku hmotnosti 306 °C, viz obr. 3.3.

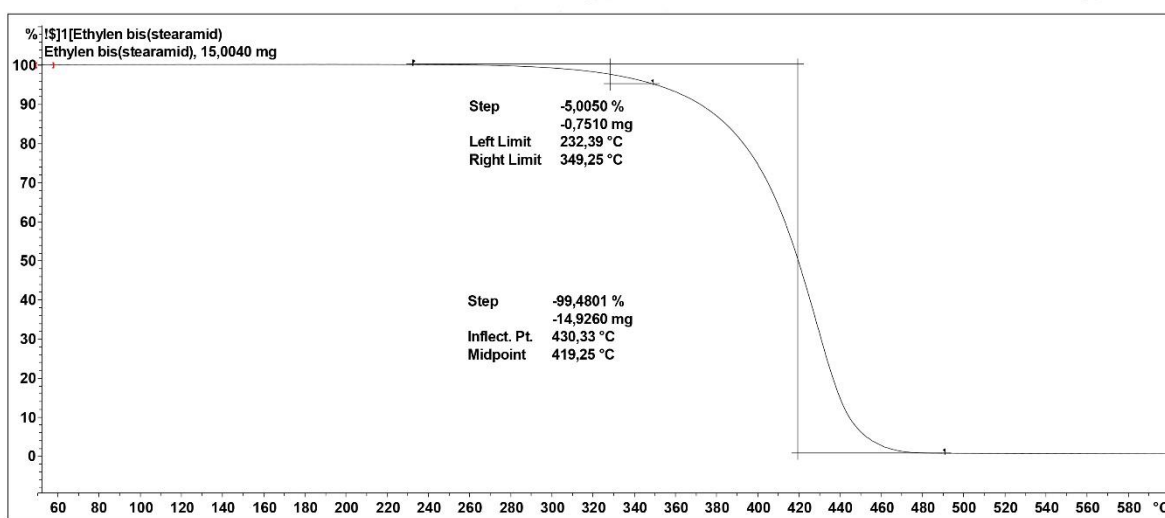


Obr. 3.2 Distribuční křivky velikosti částic namleté kávové sedliny z obou měření



Obr. 3.3 Termogravimetrická křivka kávové sedliny De Longhi Kimbo 100 % Arabica

Použitý N,N'-Ethylen bis(stearamid) dosahuje molární hmotnosti 593,02 g/mol, hustoty 0,97 g/cm³ [73], teploty tání 144,5 °C (stanoveno pomocí DSC metody dle ISO 11357), teploty počátku termického rozkladu 349 °C a teploty termického rozkladu při maximálním úbytku hmotnosti 430 °C (určeno termogravimetricky dle ISO 11358), viz obr 3.4.

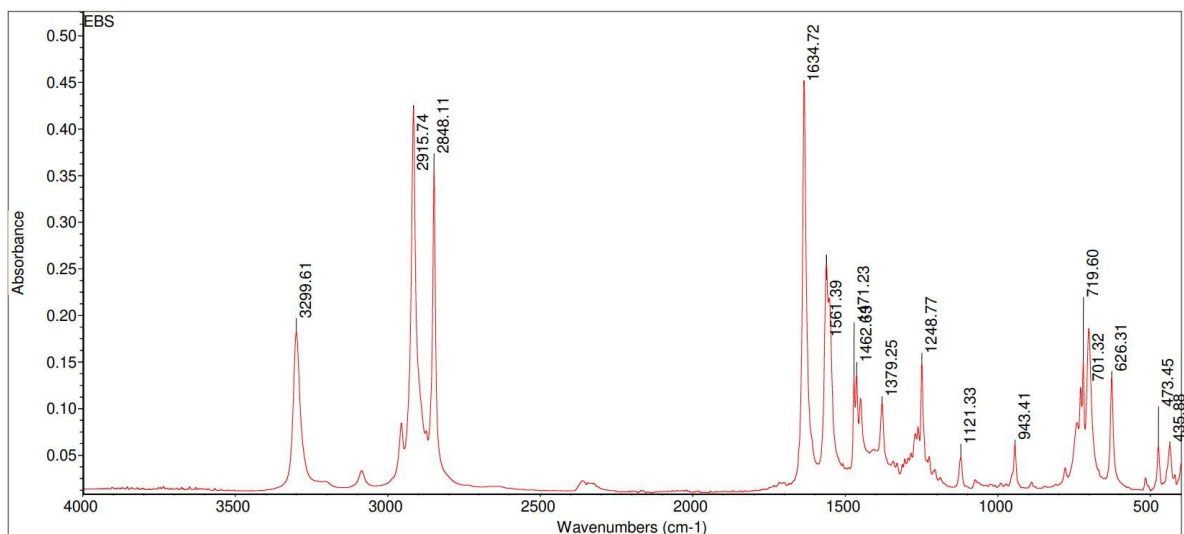


Obr. 3.4 Termogravimetrická křivka N,N'-Ethylen bis(stearamidu)

Infračervené spektrum prášku EBS je uvedeno na obr. 3.5. Absorpční pás při vlnočtu 1634 cm⁻¹ odpovídá valenční vibraci C=O vazby a 1561 cm⁻¹ valenční vazbě C-N a deformační vazbě N-H charakteristické pro amidickou sloučeninu a odpovídající amidickým pásům EBS. Pík při 3299 cm⁻¹ je způsoben valenční vibrací N-H vazby a pásy 2915 cm⁻¹ a 2848 cm⁻¹ se připisují asymetrickým a symetrickým valenčním vibracím vodíku v metylové skupině. Pásy 1462 cm⁻¹ a 1471 cm⁻¹ odpovídají

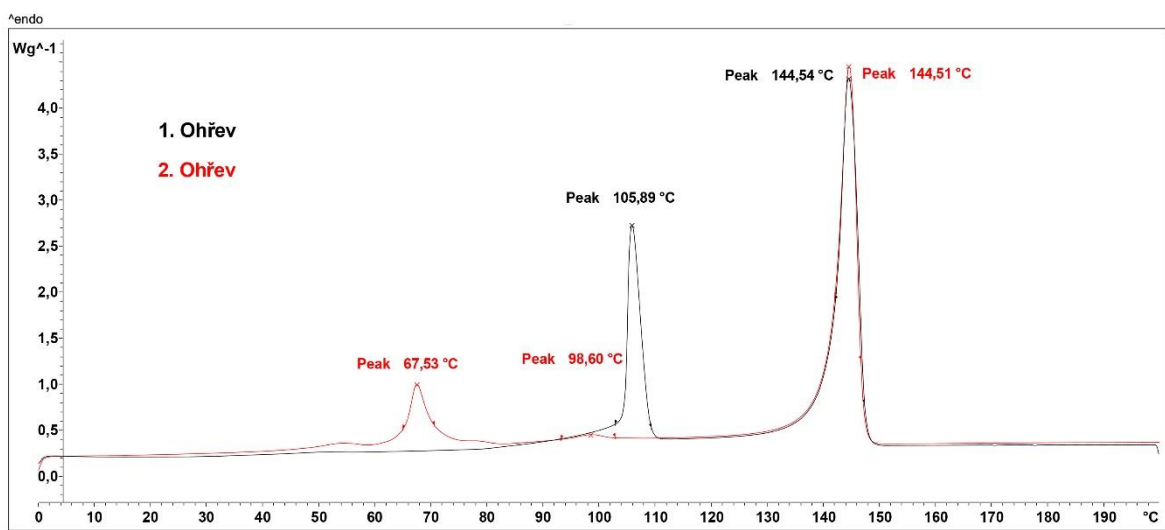


deformačním vibračním skupiny $-CH_3$ a $-CH_2$, zatímco pás 719 cm^{-1} představuje kolébové vibrace $-CH_2$. [74]



Obr. 3.5 FTIR spektrometrie *N,N'*-Ethylen bis(stearamidu)

Z DSC křivky (viz obr. 3.6), která znázorňuje záznam prvního a druhého ohřevu po odstranění tepelné historie pro *N,N'*-Ethylen bis(stearamid) je zjevné, že EBS se skládá ze směsi α - a β -krystalů. Výchozí EBS v podobě, v jaké byl přijat při pokojové teplotě (bez další teplotní úpravy), se vyznačuje dvěma endotermními píky, první odpovídá přechodu krystalů do α -formy ($T_{p,m} = 105,9\text{ °C}$), při druhém ($T_{p,m} = 144,5\text{ °C}$) dochází k úplnému tání EBS v klasické α -formě. Při opakovaném ohřevu (po odstranění tepelné historie a chlazení 10 °C/min) byl zaznamenán endotermní děj při $T_{p,m} = 67,5\text{ °C}$, který odpovídá přechodu α -krystalů na β -krystaly, které následně překrystalizovávají na α -formu při $T_{p,m} = 98,6\text{ °C}$ a tají při $T_{p,m} = 144,5\text{ °C}$. [75]



Obr. 3.6 DSC křivky *N,N'*-Ethylen bis(stearamidu) ve fázi ohřevu, rychlostí 10 °C/min



3.2 Kompaundace materiálových struktur a výroba vzorků

Výroba kompozitních struktur probíhala na mikro kompaundéru Xplore MC 15 HT (Xplore, Nizozemsko), viz obr. 3.7. Použitý kompaudér je vhodný pro malé objemy tavenin s maximální povolenou dávkou cca 12 ml materiálu. Dávkování materiálů probíhalo v přesně navážených hmotnostních poměrech matrice a plniv (viz tab. 3.2). Správnou plastikaci a distribuci částic v tavenině zajistily dva soufázové kónické šneky a šest topných míst rozmístěných ve třech zónách tavicí komory (horní, střední, dolní). Kompaundér je vybaven recirkulačním kanálem, který dopravuje taveninu do horní části šneků a zajišťuje tak její správné promíchání. Použitý biopolymer PLLA a plniva byly před začátkem výroby sušeny po dobu 10 hodin při teplotě 70 °C ve vakuové sušárně Binder VD53 (BINDER GmbH, Německo). Pro výrobu vzorků byla použita teplota taveniny 200 °C. Teplota ve všech topných zónách kompaudéru byla nastavena na konstantní hodnotě. Dávkování materiálu probíhalo tak, že nejprve byl vždy nadávkován biopolymer PLLA, ke kterému bylo následně přidáno přírodní plnivo na bázi kávové sedliny a/nebo EBS.

Tab. 3.2. Poměry složek v používaných materiálových strukturách

Materiálová struktura	PLLA (hm. %)	KS (hm. %)	EBS (hm. %)
PLLA	100	0	0
PLLA + 10 KS	90	10	0
PLLA + 0,5 EBS	99,5	0	0,5
PLLA + 1 EBS	99	0	1
PLLA + 10 KS + 0,5 EBS	89,5	10	0,5
PLLA + 10 KS + 1 EBS	89	10	1

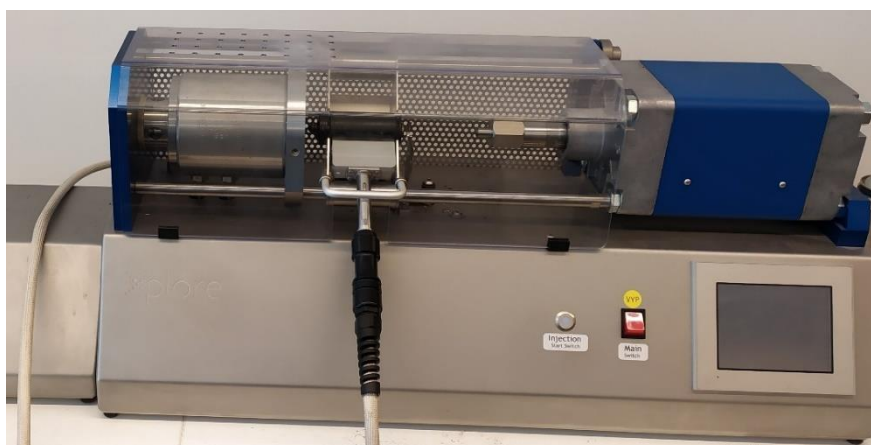
Nárypka, kterou byl materiál distribuován přímo ke šnekům kompaundéru byla chlazená vodou, aby nedocházelo k předčasnému natavení materiálu a ulpívání částic plniva v násypce. Pro správnou plastikaci materiálu byly zvoleny otáčky šneků 100 min⁻¹. Odplynění tavicí komory bylo zajištěno pomocí vertikální polohy šneků, jejichž konstrukční provedení je k tomu uzpůsobeno. Pro zajištění odpovídající dispergace částicového plniva (kávové sedliny a EBS) v PLLA byl materiál kompaundován (promícháván) v tavicí komoře po dobu 3 minut, při kterých došlo k ustálení kroutícího momentu.





Obr. 3.7 Mikro kompaundéru Xplore MC 15 HT [76]

Po dostatečné plastikaci a dispergaci plniva byl uzavřen recirkulační kanál a tavenina byla extrudována do vyhřívané komory mikro vstřikovacího stroje Xplore IM12 (Xplore, Nizozemsko), viz obr. 3.8. Komora vstřikovacího stroje byla vyhřívána na teplotu 200 °C, obdobně jako tavící komora mikro kompaundéru. Následně byla tavenina pomocí pístu vstřikována do dutiny formy, která byla temperována na teplotu 35 °C (označováno dále jako studená forma) a 100 °C (teplá forma). Procesní parametry vstřikování jsou zaznamenány v tab. 3.3.



Obr. 3.8 Vstřikovací stroj Xplore IM12

Tab. 3.3 Procesní parametry pro výrobu zkušebních těles

	Vstřikovací tlak [MPa]	Čas vstřiku [s]	Teplota taveniny [°C]	Velikost dotlaku [MPa]	Doba dotlaku [s]	Teplota formy [°C]
Studená forma	0,6	1	200	0,7	25	35
Teplá forma	0,25	1	200	0,25	90	100

Výroba zkušebních vzorků pro hodnocení strukturních a užitných vlastností materiálových struktur s/bez N,N'-Ethylen bis(stearamidu) probíhala ve dvou různých vstřikovacích formách (viz obr. 3.9). Formy byly konstruovány tak, že na jeden zdvih vstřikovacího stroje byla vyrobena dvě zkušební tělesa. Vyráběny byly dva druhy zkušebních těles, jedny ve tvaru pravoúhlého hranolu o rozměrech 80 x 10 x 4 mm pro měření rázové houževnatosti, ohybových vlastností, teploty měknutí dle Vicata a druhým typem vzorků byla normalizovaná tělesa 1BA dle normy ISO 527 pro měření tahových vlastností a po jejich úpravě také pro vlastnosti stanovené při dynamicko-mechanickém namáhání v ohybu. Zkušební tělesa byla kondicionována v klimatické komoře při teplotě 30 °C, relativní vlhkosti 62 % po dobu 240 hodin (z důvodu zajištění konstantních podmínek zkoušení).

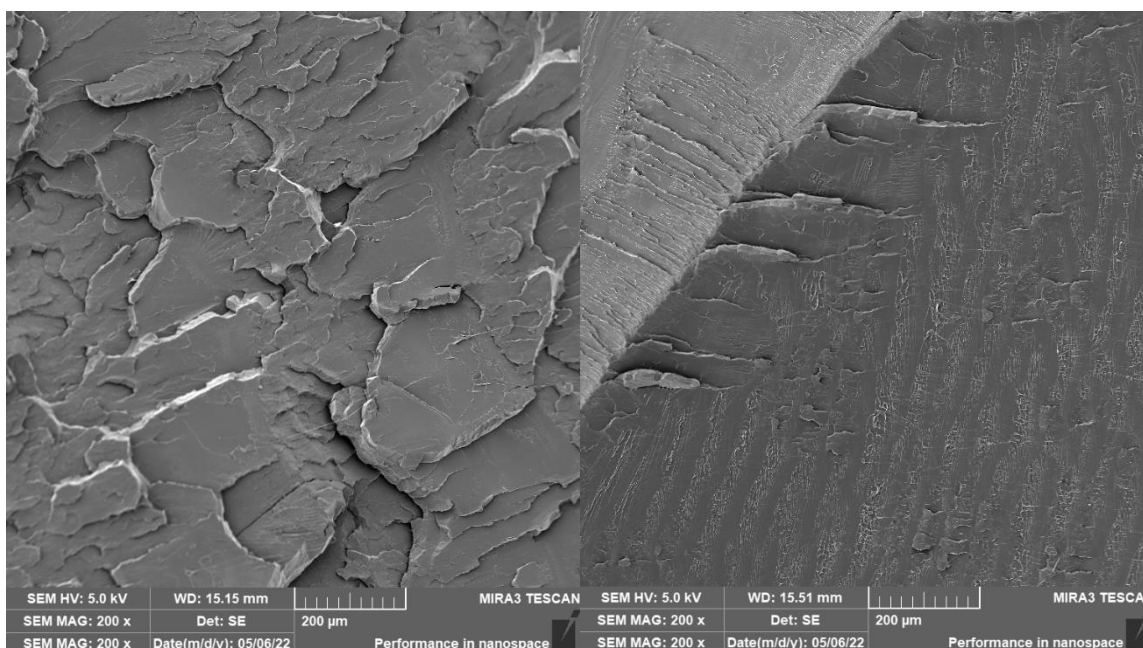


Obr. 3.9 Vstřikovací formy pro výrobu zkušebních těles ve tvaru hranolu o rozměrech 80 x 10 x 4 mm (vlevo) a typu 1BA dle normy ISO 527 (vpravo)



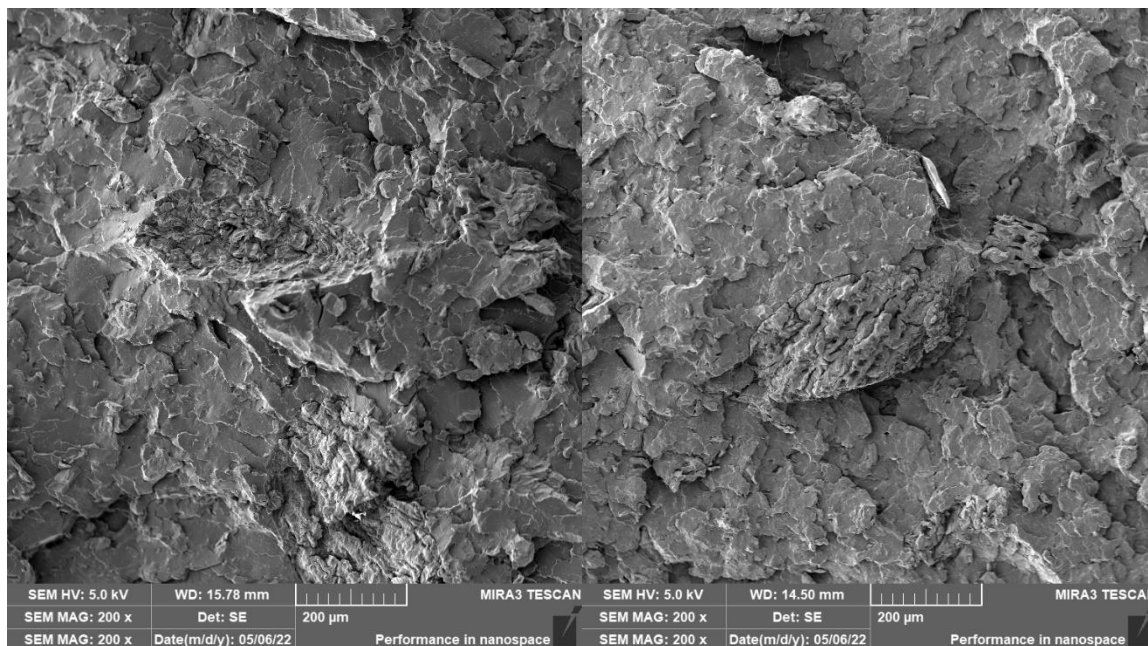
3.3 Studium struktury lomových ploch

Morfologie lomových ploch zkušebních těles u zhotovených materiálových struktur byla zkoumána za pomoci skenovací elektronové mikroskopie (SEM), a to zejména za účelem zhodnocení rovnoměrné distribuce částic v biopolymeru a kvality mezifázového rozhraní mezi částicovým plnivem (KS, EBS) a polymerní maticí. Mikroskopické snímky struktur byly pořízeny na elektronovém mikroskopu TESCAN Mira 3 (TESCAN, Česká republika). Pro přípravu lomových ploch ze zkušebních těles o rozměrech 80 x 10 x 4 mm byla tato tělesa temperována při teplotě - 50 °C po dobu 12 hodin a následně přeražena rázovým kyvadlem. Lomové plochy zkušebních těles byly připevněny na terčíky za pomoci uhlíkové (vodivé) pásky. Uhlíková páska slouží k odvodu přebytečných elektronů vznikajících při dopadu elektronového paprsku na lomové plochy, čímž zajišťuje ostřejší obraz. Před vložením vzorků do mikroskopu byly lomové plochy povlakovány vrstvou platina/paladium o tloušťce 6 nm na nízko vakuovém povlakovacím zařízení LEICA EM ACE200 (Leica Mikrosystems, Německo). Terčíky s pokovenými lomovými plochami byly následně vloženy do elektronového mikroskopu. Povrch vzorků byl vystaven působení elektronového svazku při vakuu, které zabraňuje interakci elektronů s atmosférou. Odražené elektrony od lomové plochy vytváří výsledný obraz povrchu, viz obr. 3.10 až obr. 3.15.

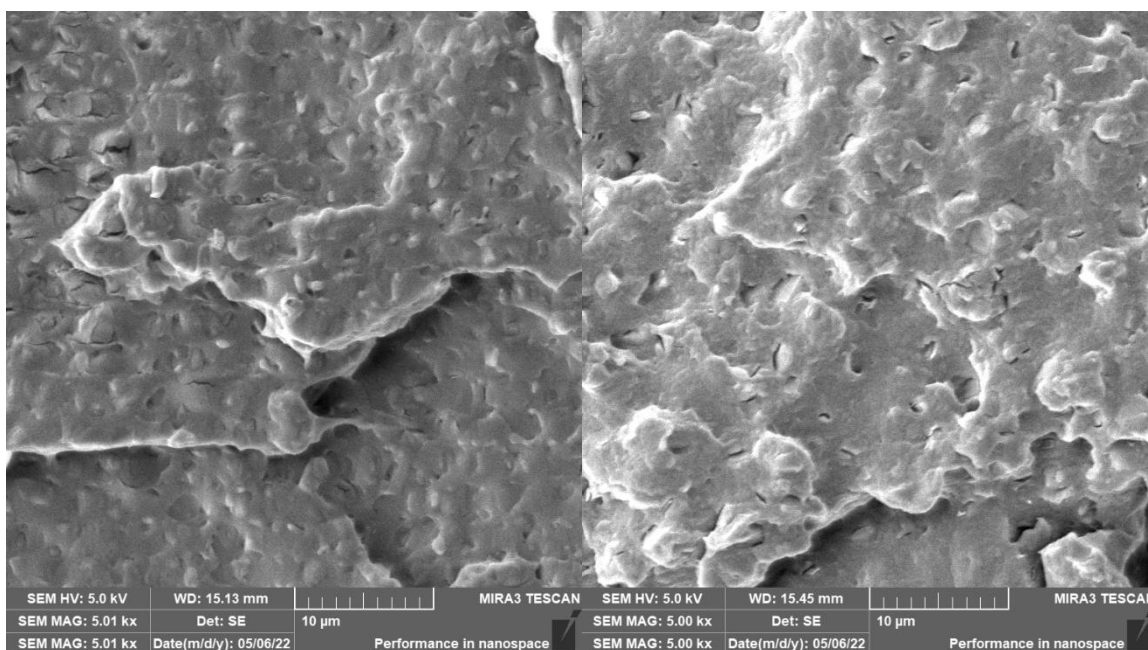


Obr. 3.10 Lomová plocha PLLA vstříkovaná do studené formy (vlevo)
a PLLA vstříkovaná do teplé formy (vpravo)



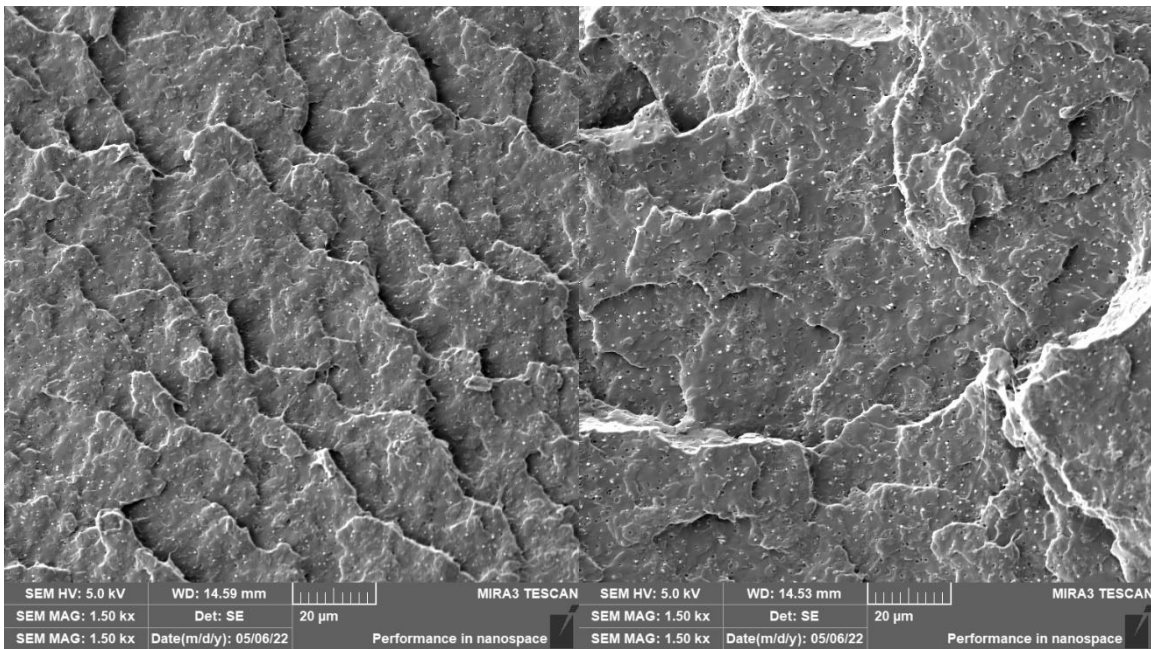


Obr. 3.11 Lomová plocha PLLA s 10 hm. % KS vstříkovaná do studené formy (vlevo)
 a PLLA s 10 hm. % KS vstříkovaná do teplé formy (vpravo)

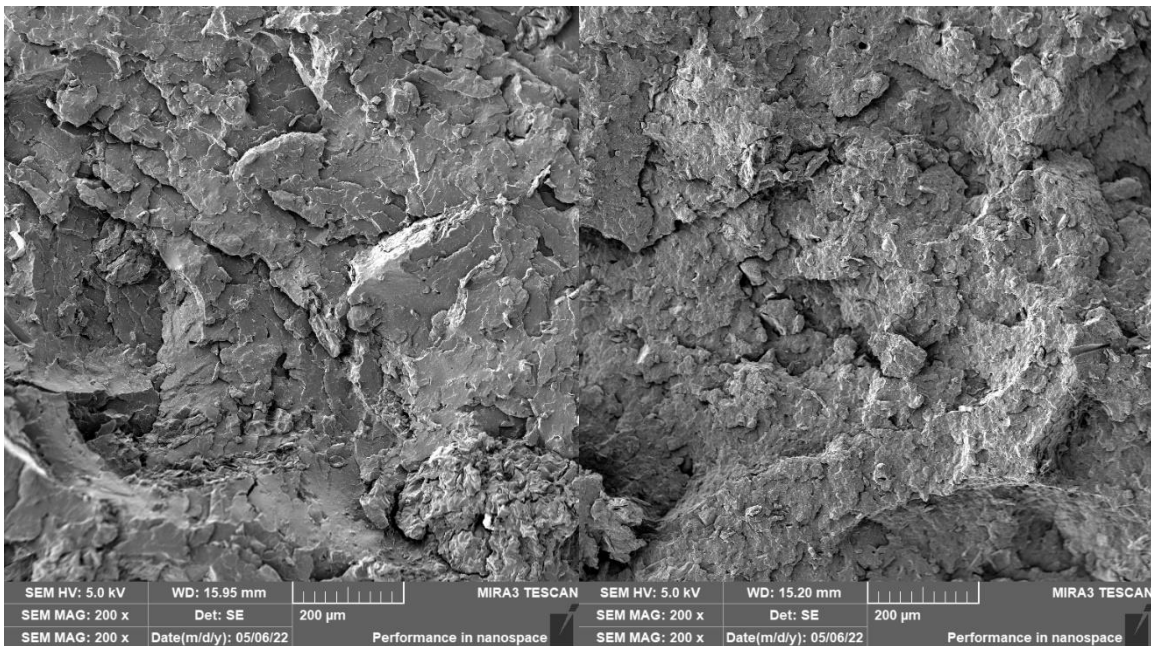


Obr. 3.12 Lomová plocha PLLA s 0,5 hm. % EBS vstříkovaná do studené formy (vlevo)
 a PLLA s 0,5 hm. % EBS vstříkovaná do teplé formy (vpravo)

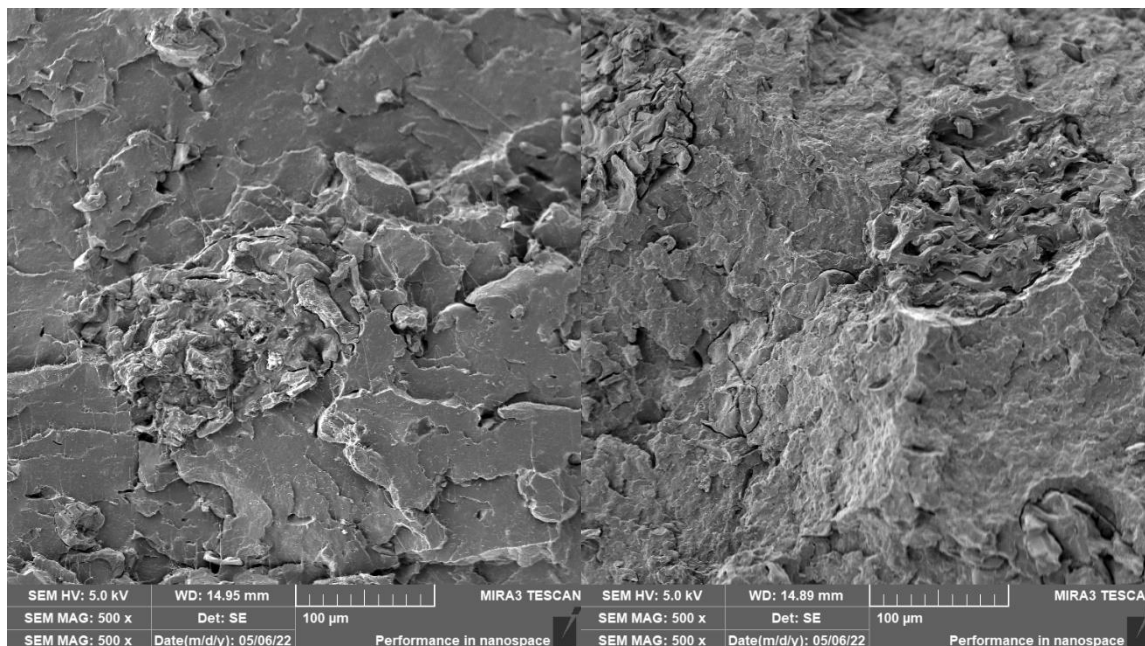




Obr. 3.13 Lomová plocha PLLA s 1 hm. % EBS vstříkovaná do studené formy (vlevo)
a PLLA s 1 hm. % EBS vstříkovaná do teplé formy (vpravo)



Obr. 3.14 Lomová plocha PLLA s 10 hm. % KS a 0,5 hm. % EBS vstříkovaná do studené formy (vlevo)
a PLLA s 10 hm. % KS a 0,5 hm. % vstříkovaná do teplé formy (vpravo)



Obr. 3.15 Lomová plocha PLLA s 10 hm. % KS a 1 hm. % EBS vstříkovaná do studené formy (vlevo)
a PLLA s 10 hm. % KS a 1 hm. % vstříkovaná do teplé formy (vpravo)

3.4 Stanovení termického rozkladu materiálových struktur metodou TG

Termogravimetrie (TG) je metoda termické analýzy, která umožňuje stanovit teplotu tepelného rozkladu, teplotu oxidace, dehydrataci atd. TG analýza byla realizována na přístroji TGA 2 (Mettler Toledo, Švýcarsko), viz obr. 3.16 a sledován byl úbytek hmotnosti polymerních vzorků při jejich ohřevu konstantní rychlostí 10 °C/min v inertní atmosféře dusíku s rychlostí průtoku plynu 50 ml/min. Cílem TG analýzy bylo zhodnotit vliv částicového plniva na tepelný rozklad PLLA. Výstupem analýzy je grafická závislost procentuálního úbytku hmotnosti vzorků na teplotě nebo čase. Analýza zobrazuje teplotu počátku degradace a teplotu maximálního úbytku hmotnosti, neboli teplotu nejvyšší rychlosti degradace materiálu. Struktury s kávovou sedlinou, jakož to přírodním plnivem, degradují při nižší teplotě, než čistá matrice PLLA, jak již bylo zjištěno v předchozí studii Terroba a spol. [77], kde pozorovali snížení počátku teploty degradace struktury s 20 hm. % kávové sedliny o 14 °C v porovnání s čistou PLA. Je to dáno nižší tepelnou stabilitou kávové sedliny, viz kap. 3.1.





Obr. 3.16 Zařízení Mettler Toledo TGA 2

Pro samotné měření TG analýzy byly pomocí rotačního mikrotomu Leica RM 2255 (Leica, Německo), viz obr. 3.17, připraveny vzorky o tloušťce 300 μm a hmotnosti $8 \div 11$ mg, které byly vloženy do předem navážených kelímků s víčky z oxidu hlinitého, které byly umístěny do píčky analyzátoru s inertní atmosférou dusíku, váhovým snímačem a termočlánkem. TG analýza s kompenzační metodou probíhala za podmínek uvedených v tab. 3.4. Měření probíhalo min. na 3 vzorcích z každé materiálové šarže (teplota formy při vstřikovávání není při TGA relevantní).



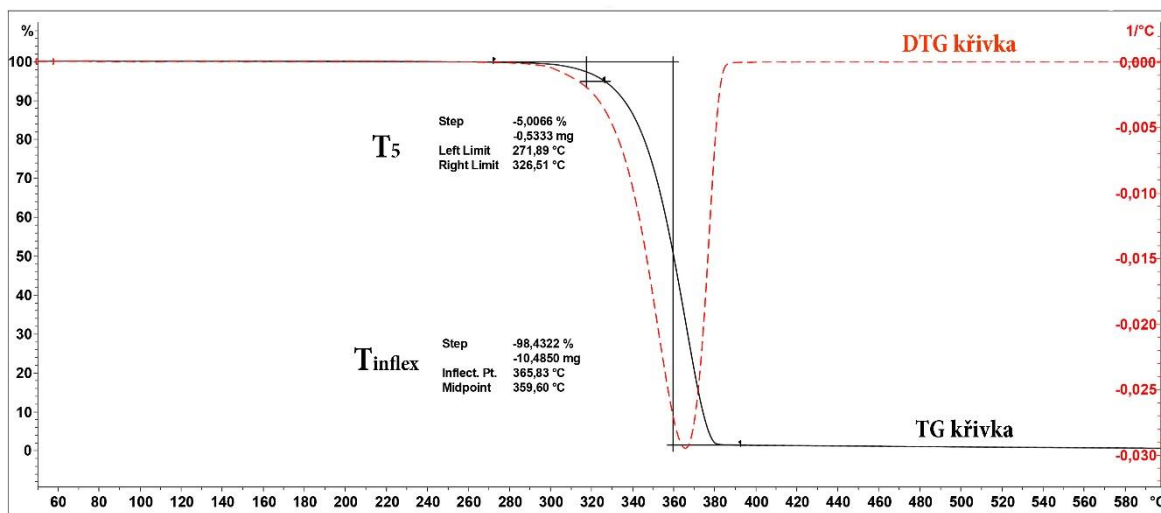
Obr.3.17 Rotační mikrotom Leica RM 2255



Tab. 3.4 Teplotní program TG analýzy

Teplota	50 - 600 °C
Rychlost ohřevu	10 °C/min
Atmosféra	dusík (N)
Rychlost proudění média	50 ml/min

Při vyhodnocení termogravimetrických křivek byla zjišťována teplota při 5 % úbytku hmotnosti (T_5), která je považována za teplotu počátku termického rozkladu a teplota maximálního úbytku hmotnosti (T_{inflex}), která odpovídá inflexnímu bodu TG křivky, jež byl stanoven pomocí derivační termogravimetrie (DTG). Příklad termogravimetrické křivky je zobrazen na obr. 3.18. Veškeré naměřené průměrné hodnoty materiálových struktur společně se směrodatnými odchylkami jsou uvedeny v tab. 3.5. Záznamy naměřených a vyhodnocených TG křivek jsou pro dané materiálové struktury uvedeny v příloze 2.



Obr. 3.18 TG křivka a DTG křivka PLLA rychlostí ohřevu 10 °C/min

Tab. 3.5 Průměrné hodnoty naměřené metodou TG

Materiál	T_5 [°C]	T_{inflex} [°C]
PLLA	323,0 ± 6,1	363,3 ± 3,8
PLLA + 10KS	295,4 ± 5,7	338,5 ± 5,6
PLLA + 0,5 EBS	289,7 ± 6,1	336,1 ± 2,1
PLLA + 1 EBS	314,3 ± 9,7	359,6 ± 2,1
PLLA + 10KS + 0,5 EBS	280,6 ± 3,1	319,9 ± 5,2
PLLA + 10KS + 1 EBS	296,2 ± 7,8	338,0 ± 8,6



3.5 Stanovení termických a strukturních vlastností metodou DSC

Diferenční snímací kalorimetrie je metoda termické analýzy umožňující hodnotit fázové přeměny polymerních struktur, která je definována mezinárodní normou ČSN EN ISO 11357. Zkouška byla provedena na kalorimetru DSC 1/700 (Mettler Toledo, Švýcarsko), viz obr. 3.19. Princip metody spočívá ve sledování rozdílu tepelného toku mezi studovaným a referenčním vzorkem, který je potřebný pro zachování nulového teplotního rozdílu mezi nimi ve fázi jejich ohřevu a chlazení. Referenční a studovaný vzorek jsou podrobena shodnému teplotnímu programu, a přitom se mění rychlost tepelného toku ve vzorku, která je úměrná okamžitému měrnému teplu.

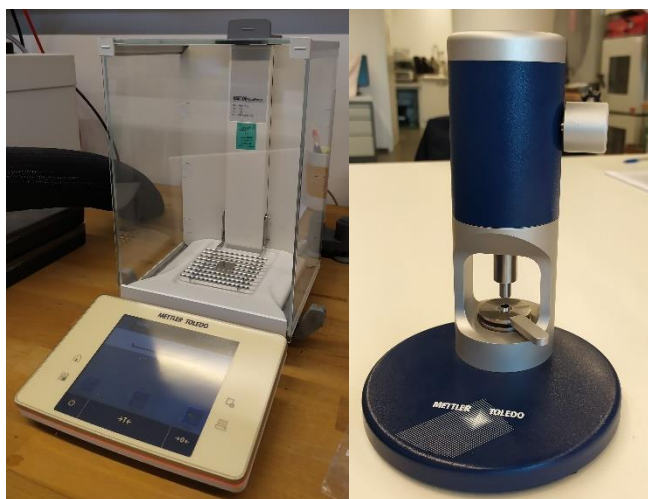


Obr. 3.19 Kalorimetr Mettler Toledo DSC 1/700

Příprava vzorků pro DSC analýzu probíhala rovněž na rotačním mikrotomu Leica jako při TG analýze. Vzorky o tloušťce 300 μm byly umístěny do předem zvážených hliníkových pánviček s víčky, která byla propíchnuta, aby plyny vznikající při tepelném namáhání biopolymerních struktur mohly volně odcházet. Po vložení vzorku do pánvičky byla takto opětovně zvážena a stanovena hmotnost studovaného materiálu, která se pohybovala v rozmezí $6,5 \pm 1$ mg. Vážení hliníkových pánviček a vzorků probíhalo na analytických vahách XSE 105 Dual Range (Mettler Toledo, Švýcarsko), viz obr. 3.20. Vzorky materiálu vložené do pánviček s víčky byly zalisovány na ručním lisu Mettler Toledo (viz obr. 3.20) a vloženy do zásobníku kalorimetru DSC 1/700 (Mettler Toledo, Švýcarsko) vybaveným automatickým podavačem. Pro měření všech



materiálových struktur byl zvolen shodný teplotní program. Studované vzorky byly nejprve podrobeny dynamickému ohřevu rychlostí 10 °C/min v teplotním rozsahu 0 – 200 °C. První ohřev vzorku odrážel termické vlastnosti a morfologii materiálu ovlivněnou technologickými podmínkami chlazení při vstřikování dílů. Pro samotnou materiálovou studii termických vlastností a kinetiku jejich krystalizace (umožňující analýzu vlivu částicového plniva na morfologii PLLA) bylo nutné odstranit tepelnou historii materiálu. Vliv částicového plniva na průběh primární a sekundární krystalizace PLLA byl sledován při různých rychlostech chlazení v rozsahu 5 ÷ 40 °C/min. Z tohoto důvodu byly vzorky po prvním ohřevu s následným izotermickým ohřevem při teplotě 200 °C po dobu 3 minut chlazeny rychlostí 5, 10, 20 a 40 °C/min a následně zahřívány rychlostí 10 °C/min. Výsledkem DSC analýzy je DSC křivka, resp. závislost difference tepelného toku na teplotě pro různé podmínky chlazení taveniny materiálu.



Obr. 3.20 Analytické váhy Mettler Toledo XSE 105 Dual Range (vlevo) a ruční lis Mettler Toledo (vpravo)

Pomocí DSC metody byla u materiálových struktur sledována teplota skelného přechodu (T_g), při níž se u polymeru zvyšuje houževnatost, ale zároveň se ztrácí jeho pevnost, tuhost a křehkost. Skelný přechod je endotermický proces nastávající u PLLA okolo 60 °C. Při skelném přechodu narůstá měrná tepelná kapacita (Δc_p), která je nepřímě úměrná stupni krystalinity materiálu. Po fázi skelného přechodu, při ohřevu materiálu, nastává sekundární (studená) krystalizace, která je dána teplotou ($T_{p,cc}$) a měrnou entalpií sekundární krystalizace (ΔH_{cc}). Sekundární krystalizace je exotermický děj, který způsobuje zvětšování krystalů a zdokonalování krystalických útvarů v důsledku předchozí omezené primární krystalizace. Velikost sekundární



krystalizace je ovlivněna především rychlostí ochlazování taveniny, kdy platí, že sekundární krystalizace bude tím větší, čím rychleji bude tavenina ochlazována. Dalším zvyšováním teploty dojde k endotermickému ději – tání materiálu při (T_m), u PLLA může předcházet tání překrystalizace, resp. sekundární krystalizace před roztavením, které odpovídá teplota ($T_{p,pc}$) a entalpie (ΔH_{pc}). Proces tání nastává okolo 170 °C a odpovídá mu entalpie tání (ΔH_m). Po fázi ohřevu nastává fáze chlazení, během níž dochází k primární krystalizaci materiálu (ΔH_c), při teplotě ($T_{p,c}$). Jedná se o exotermní reakci určující výslednou krystalinitu materiálové struktury. Je ovlivněna především termodynamickými podmínkami chlazení a plnivy (druhem a množstvím). Z naměřených entalpických přeměn je posléze vypočten stupeň krystalinity (x_c) podle rovnice (4). Pro výpočet byla použita měrná entalpie tání (ΔH_{m100}) plně krystalického PLLA 106 J/g, jak uvádí studie Sarasua a spol. [78]. Všechna naměřená data z analýzy DSC pro první ohřev jsou uvedena v tab. 3.6 a tab. 3.7. Tepelné vlastnosti materiálů pro různé rychlosti chlazení jsou uvedeny v tab. 3.8 a v tab. 3.9 (stanoveny jsou jako průměrné hodnoty měření dvou vzorků) vyhodnocené DSC křivky jsou dokladovány v příloze 3 a naměřená data v příloze 4. Schématické znázornění tepelných vlastností PLLA struktur ve fázi ohřevu a chlazení je uvedeno na obr. 3.21 a obr. 3.22.

$$x_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc} - \Delta H_{pc}}{\Delta H_{m100}(1-w)} \cdot 100 \quad (4)$$

Kde je:

x_c	[%]	stupeň krystalinity
ΔH_m	[J/g]	změna měrné entalpie tání
ΔH_{cc}	[J/g]	změna měrné entalpie sekundární krystalizace
ΔH_{pc}	[J/g]	změna měrné entalpie rekrystalizace před roztavením
ΔH_{m100}	[J/g]	změna měrné entalpie ideálně krystalického PLLA
w	[-]	podíl plniva v matrici PLLA

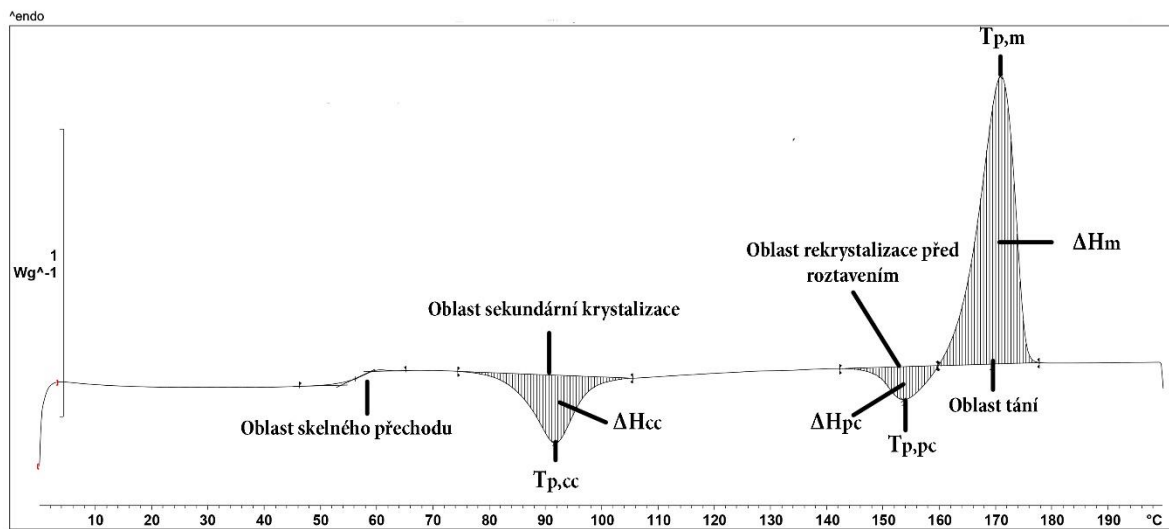
Tab. 3.6 Termické a strukturní vlastnosti PLLA výstřiků ze studené formy: entalpické přeměny, stupeň krystalinity a teploty fázových přeměn získané z prvního ohřevu (před odstíněním tepelné historie materiálu)

Materiál	ΔH_m [J/g]	ΔH_{pc} [J/g]	ΔH_{cc} [J/g]	x_c [%]	$T_{p,m}$ [°C]	$T_{p,cc}$ [°C]
PLLA_SF	41,59	1,97	34,26	5,1	174,4	108,7
PLLA + 10 KS_SF	43,18	6,03	23,57	14,2	174,2	88,4
PLLA + 0,5 EBS_SF	47,87	6,45	23,29	17,2	176,9	91,2
PLLA + 1 EBS_SF	45,32	5,29	20,94	18,2	174,8	95,2
PLLA + 10 KS + 0,5 EBS_SF	43,69	5,06	21,61	16,8	173,2	86,4
PLLA + 10 KS + 1 EBS_SF	44,17	5,02	20,77	19,5	174,5	88,0

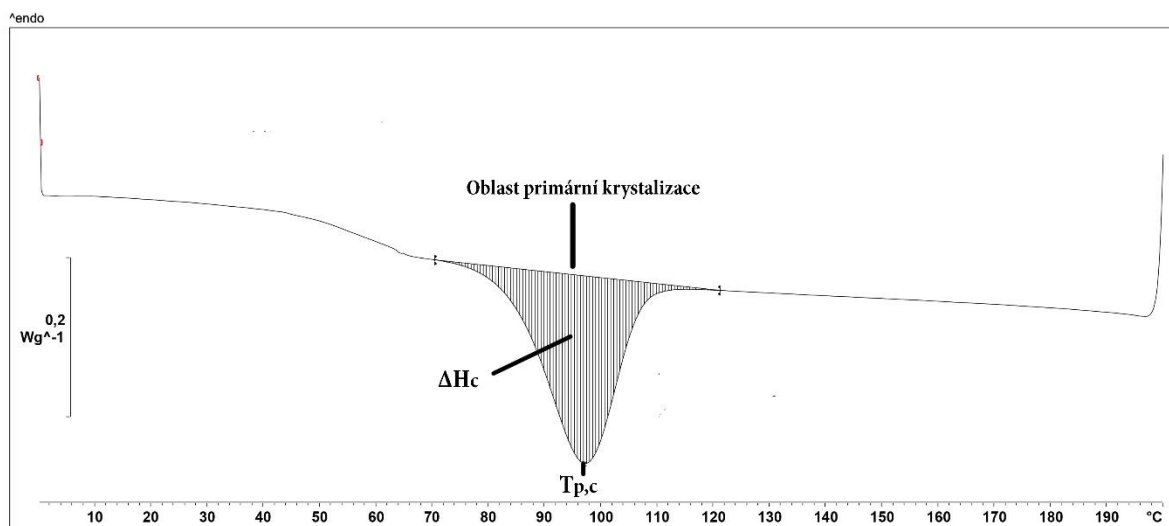


Tab. 3.7 Termické a strukturní vlastnosti PLLA výstřiků z teplé formy: entalpické přeměny, stupeň krystalinity a teploty fázových přeměn získané z prvního ohřevu (před odstíněním tepelné historie materiálu)

Materiál	ΔH_m [J/g]	ΔH_{pc} [J/g]	ΔH_{cc} [J/g]	x_c [%]	$T_{p,m}$ [°C]	$T_{p,cc}$ [°C]
PLLA_TF	42,80	2,68	32,66	7,0	174,1	106,7
PLLA + 10 KS_TF	42,16	2,97	7,05	33,7	173,2	84,8
PLLA + 0,5 EBS_TF	43,88	-	-	41,6	174,7	-
PLLA + 1 EBS_TF	46,07	5,19	16,78	23,0	173,6	95,7
PLLA + 10 KS + 0,5 EBS_TF	40,43	-	-	42,6	173,6	-
PLLA + 10 KS + 1 EBS_TF	41,79	-	-	44,3	173,4	-



Obr. 3.21 DSC křivka PLLA s 10 hm. % kávové sedliny a 0,5 hm. % EBS ve fázi ohřevu (10 °C/min) v teplé formě



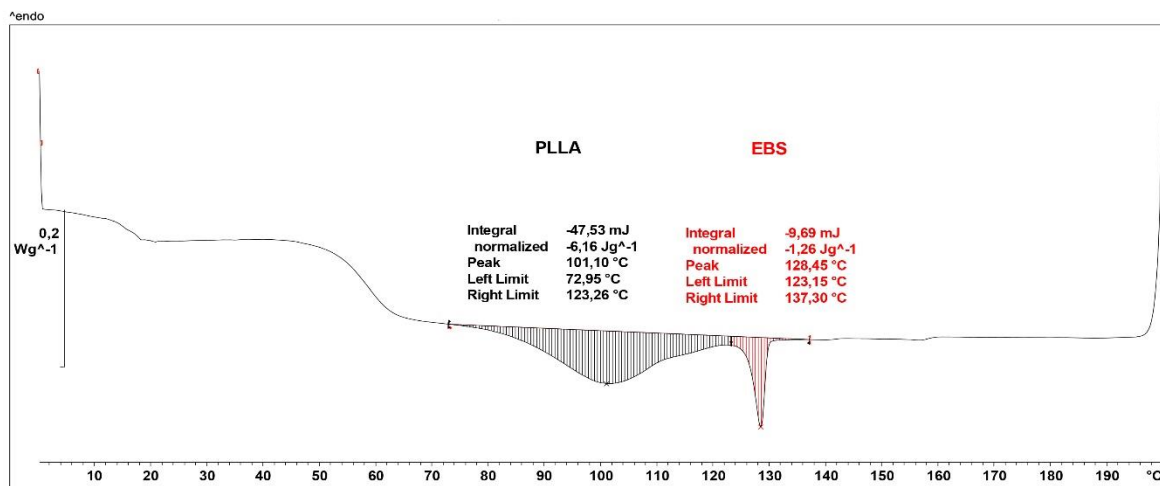
Obr. 3.22 DSC křivka PLLA s 10 hm. % kávové sedliny ve fázi chlazení (20 °C/min) v teplé formě

Tab. 3.8 Průměrné hodnoty termických vlastností PLLA struktur v závislosti na rychlosti chlazení (CR): entalpické přeměny a stupeň krystalinity

Materiál	CR [°C/min]	ΔH_m [J/g]	ΔH_{pc} [J/g]	ΔH_{cc} [J/g]	x_c [%]
PLLA	5	41,32	-	33,11	7,8
	10	40,81	-	36,20	4,3
	20	41,31	-	38,07	3,1
	40	41,10	-	38,11	2,8
PLLA + 10 KS	5	38,57	0,58	-	39,8
	10	42,93	5,01	6,43	33,0
	20	42,63	5,29	25,22	12,7
	40	41,62	4,52	28,58	8,9
PLLA + 0,5 EBS	5	43,11	-	-	40,9
	10	44,53	1,06	1,18	40,1
	20	47,08	4,06	9,68	31,6
	40	47,22	5,45	18,64	21,9
PLLA + 1 EBS	5	43,18	2,69	7,61	31,3
	10	44,37	5,17	22,91	15,5
	20	44,79	5,38	27,55	11,3
	40	44,89	5,66	27,85	10,8
PLLA + 10 KS + 0,5 EBS	5	40,84	-	-	43,0
	10	39,90	0,72	-	41,3
	20	43,68	5,01	13,27	26,8
	40	43,36	5,45	23,83	14,8
PLLA + 10 KS + 1 EBS	5	43,45	-	-	46,1
	10	41,47	-	-	44,0
	20	43,30	4,53	8,36	32,2
	40	43,73	5,50	22,34	16,8

U materiálových struktur obsahující částicové plnivo na bázi EBS (viz obr. 3.23) je ve fázi chlazení (při primární krystalizaci) pozorovatelný výrazný teplotní pík v rozsahu teplot 118 – 130 °C. Teplotní pík patří krystalizaci částicového plniva EBS, které samostatně krystalizuje při teplotě 141,3 °C, viz obr. 3.24. V případě modifikace PLLA částicovým plnivem EBS dochází ve fázi chlazení ke spojení krystalizačních oblastí a posunu krystalizačních teplot směrem k sobě. Z tohoto důvodu jsou v tab. 3.9 u primární teploty krystalizace materiálových struktur uvedeny dva teplotní píky, které patří PLLA a EBS.



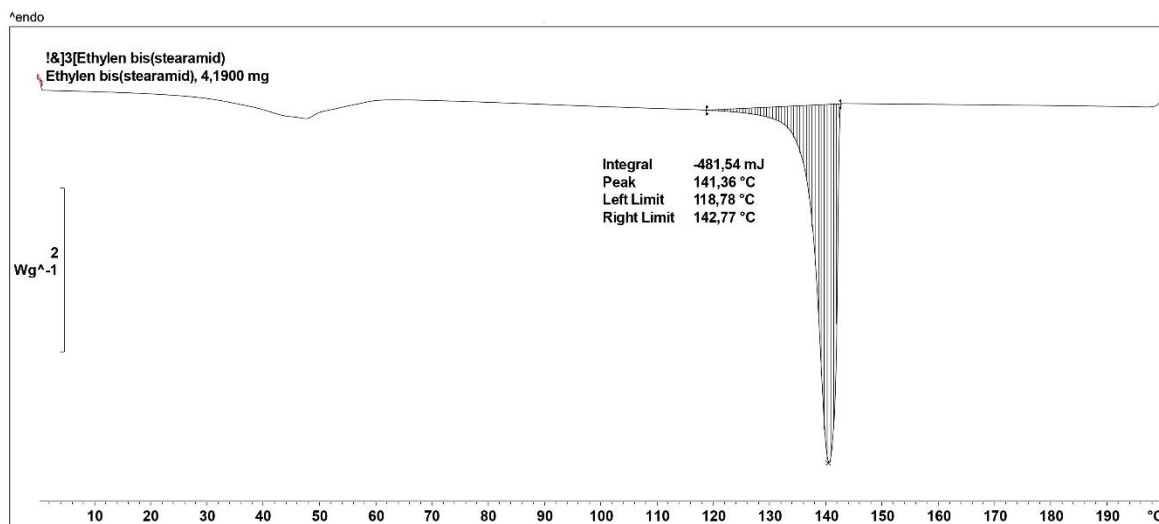


Obr. 3.23 DSC křivka PLLA s 1 hm. % EBS ve fázi chlazení rychlostí 10 °C/min

Tab. 3.9 Průměrné hodnoty termických vlastností materiálových struktur v závislosti na rychlosti chlazení (CR): teploty tání, teploty sekundární krystalizace, teploty a entalpie primární krystalizace

Materiál	CR [°C/min]	T _{p,m} [°C]	T _{p,cc} [°C]	T _{p,c} [°C]	ΔH _c [J/g]
PLLA	5	174,1	112,0	101,0	2,6
	10	174,7	112,4	99,1	0,6
	20	174,7	113,1	-	-
	40	174,7	113,2	-	-
PLLA + 10 KS	5	173,1	-	104,9	32,3
	10	172,3	94,0	97,0	20,6
	20	172,1	99,1	92,8	2,0
	40	171,9	100,4	-	-
PLLA + 0,5 EBS	5	173,4	-	107,3	33,8
	10	173,0	95,2	104,9	27,0
	20	172,4	94,6	100,6	14,3
	40	172,3	94,1	97,0	5,9
PLLA + 1 EBS	5	172,2	97,9	104,5 129,3	26,0
	10	172,3	97,3	100,7 128,4	6,1
	20	172,0	97,4	101,4 127,7	1,9
	40	172,0	96,5	- 126,0	1,2
PLLA + 10 KS + 0,5 EBS	5	173,5	-	112,2	37,4
	10	172,0	-	103,5	32,8
	20	171,3	91,1	96,9	14,1
	40	171,0	90,8	-	-
PLLA + 10 KS + 1 EBS	5	173,7	-	116,9	39,7
	10	172,8	-	106,2	35,5
	20	171,2	91,1	99,4	20,1
	40	171,0	91,6	96,3 118,3	3,2





Obr. 3.24 DSC křivka EBS ve fázi chlazení rychlostí 10 °C/min

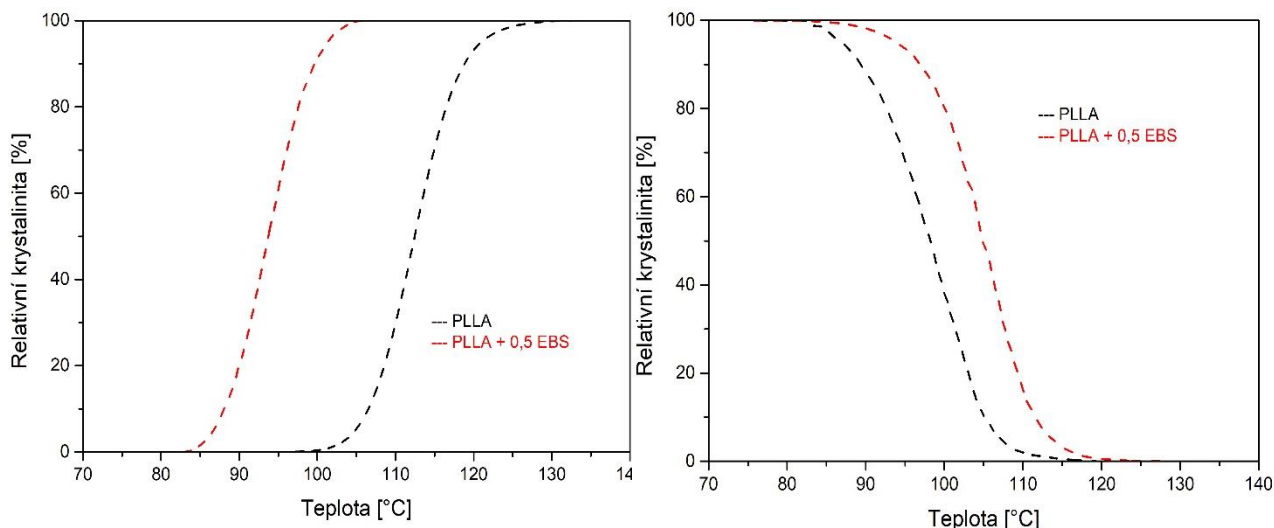
Z naměřených DSC křivek byla dále vyhodnocována kinetika primární a sekundární neizotermické krystalizace pro rychlost chlazení a ohřevu: 10 °C/min. Stěžejním parametrem pro hodnocení kinetiky krystalizace materiálových struktur je relativní krystalinita (α_T) a poločas krystalizace ($t_{1/2}$), který stanovuje čas od začátku krystalizace do doby, než struktura dosáhne 50 % relativní krystalinity. Relativní krystalinita vyjadřuje zlomek krystalizační frakce polymeru při dané teplotě krystalizace (primární nebo sekundární) a je dána rovnicí (5). Z grafické závislosti relativní krystalinity na teplotě (viz obr. 3.25) lze odečíst hodnoty relativní krystalinity ($\alpha_{T_{p,c}}$) při píku primární krystalizace ($T_{p,c}$) a teploty, kdy je dosažena relativní krystalinita 50 % ($T_{\alpha T 50}$). Získané hodnoty vybraných materiálových struktur, které vykazovaly vyšší tvarovou stálost za působení teplot, viz dále kap. 3.6, jsou uvedeny v tab. 3.10 a tab. 3.11.

$$\alpha_T = \frac{\int_{T_{ic}}^T \left(\frac{dH_c}{dT}\right) dT}{\int_{T_{ic}}^{T_{fc}} \left(\frac{dH_c}{dT}\right) dT} \cdot 100 = \frac{\Delta H_T}{\Delta H_c} \cdot 100 \quad (5)$$

Kde je:

α_T	[%]	relativní krystalinita
dH_c	[J/g]	změna entalpie krystalizace při dané teplotě
T	[°C]	teplota krystalizace v teplotním intervalu $T_{ic} \div T_{fc}$
T_{ic}	[°C]	teplota počátku krystalizace
T_{fc}	[°C]	teplota konce krystalizace
ΔH_T	[J/g]	změna entalpie krystalizace v daném čase (T)
ΔH_c	[J/g]	změna celkové entalpie primární krystalizace





Obr. 3.25 Závislost relativní krystalinity na teplotě pro vybrané materiálové struktury při primární krystalizaci (vlevo) a sekundární krystalizaci (vpravo)

Tab. 3.10 Termické vlastnosti, entalpie primární krystalizace, poločas krystalizace a relativní krystalinita vybraných PLLA struktur při primární krystalizaci

Materiál	$T_{\alpha T50}$ [°C]	$t_{1/2}$ [min]	$T_{p,c}$ [°C]	ΔH_c [J/g]	$\alpha_{T_{p,c}}$ [%]
PLLA	98,2	2,10	99,1	0,7	43,75
PLLA + 10KS	96,3	2,58	97,0	19,6	46,20
PLLA + 0,5 EBS	104,9	2,25	105,4	31,7	47,50
PLLA + 10KS + 0,5 EBS	104,1	2,36	103,8	32,6	51,49

Tab. 3.11 Termické vlastnosti, entalpie sekundární krystalizace, poločas krystalizace a relativní krystalinita vybraných PLLA struktur při sekundární krystalizaci

Materiál	$T_{\alpha T50}$ [°C]	$t_{1/2}$ [min]	$T_{p,cc}$ [°C]	ΔH_{cc} [J/g]	$\alpha_{T_{p,cc}}$ [%]
PLLA	112,5	1,86	112,1	35,8	46,71
PLLA + 10KS	92,9	1,62	94,3	5,9	60,34
PLLA + 0,5 EBS	93,7	1,11	93,9	1,2	51,88
PLLA 10 KS + 0,5 EBS	nedochází k sekundární krystalizaci				

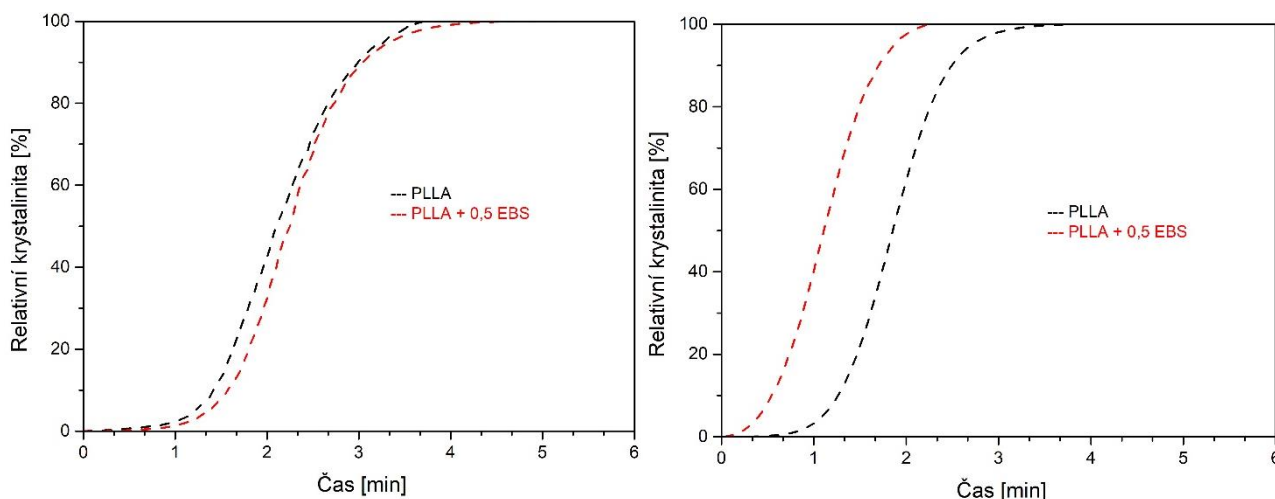
Poločas krystalizace ($t_{1/2}$) byl stanoven z grafické závislosti relativní krystalinity na čase, která byla vytvořena na základě hodnot počáteční teploty krystalizace (T_{ic}), aktuální teploty (T) a rychlosti krystalizace (v), viz rovnice (6). Spojením rovnic (5) a (6) vznikne časová závislost relativní krystalinity (viz obr. 3.26).



$$t_c = \frac{T_{ic} - T}{v} \quad (6)$$

Kde je:

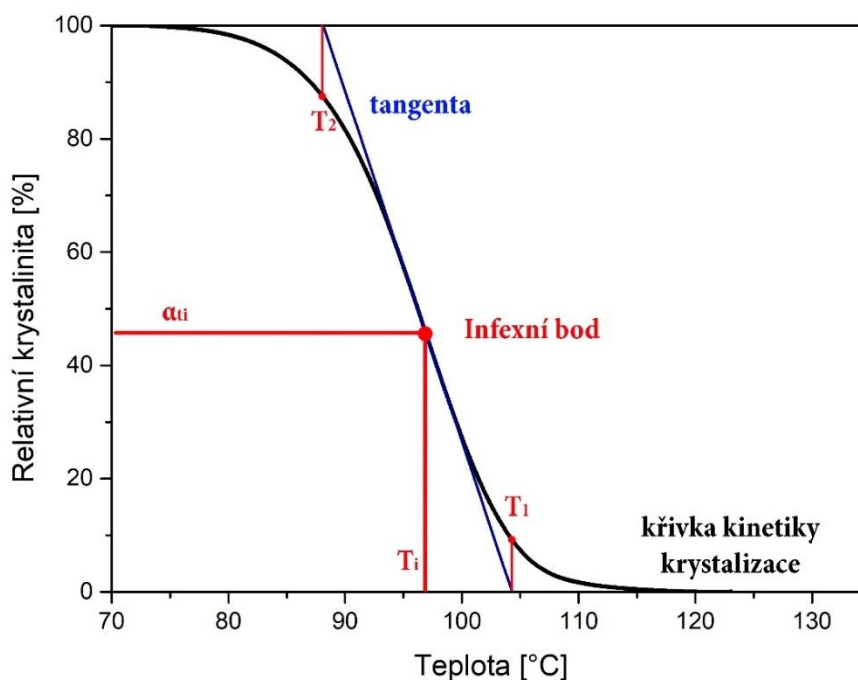
t_c	[min]	čas od začátku krystalizace
T_{ic}	[°C]	teplota počátku krystalizace materiálu
T	[°C]	aktuální teplota krystalizace
v	[°C/min]	rychlost chlazení



Obr. 3.26 Závislost relativní krystalinity na čase pro vybrané materiálové struktury při primární krystalizaci (vlevo) a sekundární krystalizaci (vpravo)

Pro hodnocení neizotermické kinetiky krystalizace materiálových struktur byla zvolena také Kratochvíl-Kelnarova metoda. [56] Jedná se alternativní metodu hodnocení kinetiky krystalizace, která není závislá na časovém průběhu krystalizace, jako je tomu u Avramiho metody, čímž jsou eliminovány subjektivní nepřesnosti při stanovení místa počátku krystalizace na DSC křivce. Data o krystalizačním chování materiálů jsou získávána z grafické závislosti relativní krystalinity na teplotě. Druhou derivací lineární části křivky je stanoven inflexní bod, kterým je vedena tangenta s odpovídající směrnici (s_i), která určuje číselnou hodnotu rychlosti kinetiky krystalizace. V inflexním bodě je odečtena hodnota relativní krystalinity (α_{ti}) a teplota (T_i). V místě protnutí tangenty s osou x je stanovena teplota počátku (T_1) a konce (T_2) krystalizace. Hodnoty získané Kratochvíl-Kelnarovou metodou jsou uvedeny v tab. 3.12 a v tab. 3.13 pro primární a sekundární krystalizaci. Ukázková křivka vyhodnocení kinetiky krystalizace podle Kratochvíl-Kelnarovi metody je na obr. 3.28.





Obr. 3.28 Vyhodnocení kinetiky krystalizace Kratochvíl-Kelnarovou metodou

Tab. 3.12 Parametry primární kinetiky krystalizace vyhodnocené Kratochvíl-Kelnarovou metodou při rychlosti chlazení 10 °C/min

Materiál	T_2 [°C]	T_1 [°C]	T_i [°C]	α_{Ti} [%]	t_i [min]	s_i [°C ⁻¹]
PLLA	89,9	106,1	99,1	43,26	2,02	6,19
PLLA + 10KS	88,5	104,2	96,8	47,30	2,53	6,36
PLLA + 0,5 EBS	97,4	112,4	105,2	48,30	2,22	6,68
PLLA + 10KS + 0,5 EBS	96,9	111,4	104,0	50,94	2,38	6,92

Tab. 3.12 Parametry sekundární kinetiky krystalizace vyhodnocené Kratochvíl-Kelnarovou metodou při rychlosti chlazení 10 °C/min

Materiál	T_1 [°C]	T_2 [°C]	T_i [°C]	α_{Ti} [%]	t_i [min]	s_i [°C ⁻¹]
PLLA	106,6	118,3	112,3	48,95	1,84	8,53
PLLA + 10KS	86,2	99,6	94,1	59,31	1,74	7,58
PLLA + 0,5 EBS	88,1	99,4	94,1	53,23	1,14	8,89
PLLA 10 KS + 0,5 EBS	nedochází k sekundární krystalizaci					

3.6 Stanovení teploty měknutí podle Vicata

Teplota měknutí dle Vicata (T_f) je zkouška pro stanovení tvarové stálosti plastů za zvýšených teplot. Během zkoušky jsou polymerní vzorky vystavovány zvyšující se teplotě při definovaném zatížení. Metoda je stanovena normou ČSN EN ISO 306 a může probíhat při různých rychlostech ohřevu a různé velikosti zatížení. Princip zkoušky



spočívá v tom, že na testovaný vzorek o velikosti 10 x 10 x 4 mm, který byl obroben z normalizovaného tělesa o rozměrech 80 x 10 x 4 mm, působí jehla s plochým hrotem kruhového průřezu o ploše 1 mm² zatížená závažím. Pro testování vzorků byla zvolena metoda B120 předepisující zatížení 50 N a rychlost ohřevu 120 °C/min. Testování probíhalo na zařízení HDT/Vicat A (Zwick/Roell, Německo), viz obr. 3.28, které umožňuje měření až 6 vzorků v jednom cyklu. Pro stanovení teploty měknutí dle Vicata byly měřeny 3 zkušební vzorky z každé materiálové šarže, které byly umístěny vodorovně pod jehly nezatížené tyče kolmo k jehle. Jakmile temperační lázeň se silikonovým olejem dosáhla teploty 25 °C, byly vzorky ponořeny do lázně na dobu 2 minut, aby došlo k ustálení teploty. Následně byla zkušební tělesa zatížena závažím tak, aby celkové zatížení zkušebního tělesa bylo 50 N. Po 5 minutách zatížení se úchylkoměry vynulovaly a teplota se zvyšovala stálou rychlostí 120 °C/h. K ukončení zkoušky došlo ve chvíli, kdy byla Vicatova jehla vtlačena do zkušebního vzorku do hloubky 1 mm. Naměřené průměrné hodnoty teploty měknutí všech materiálových struktur s vypočtenými směrodatnými odchylkami jsou zaznamenány v tab. 3.14. U materiálové struktury PLLA+10KS_TF se jednotlivé výsledky mezi zkoušenými vzorky lišily o více než 2 °C, z tohoto důvodu byla zkouška pro tento materiálový systém opakována na nových tělesech v souladu s předpisem ČSN EN ISO 306. Rovněž při opakovaných měřeních docházelo k vyššímu rozptylu hodnot, viz příloha 5.

Tab. 3.14 Průměrné hodnoty teploty měknutí podle Vicata

Materiál	T _f [°C]
PLLA_SF	62,8 ± 0,2
PLLA_TF	63,2 ± 0,3
PLLA + 10KS_SF	60,2 ± 0,2
PLLA + 10KS_TF	71,4 ± 7,0
PLLA + 0,5 EBS_SF	61,8 ± 0,2
PLLA + 0,5 EBS_TF	96,5 ± 0,2
PLLA + 1 EBS_SF	61,8 ± 0,4
PLLA + 1 EBS_TF	65,3 ± 0,3
PLLA + 10KS + 0,5 EBS_SF	60,0 ± 0,3
PLLA + 10KS + 0,5 EBS_TF	97,0 ± 0,3
PLLA + 10KS + 1 EBS_SF	59,6 ± 0,3
PLLA + 10KS + 1 EBS_TF	96,8 ± 0,7





Obr. 3.28 Zařízení HDT/Vicat A od firmy Zwick/Roell pro měření teploty měknutí dle Vicata

3.7 Stanovení mechanických vlastností

Mechanické vlastnosti PLLA struktur byly hodnoceny při jednoosém tahovém a ohybovém namáhání, při dynamickém namáhání rázem a cyklickém zatěžování v ohybu. Sledován byl vliv N,N'-Ethylen bis(stearamidu) a kávové sedliny na vlastnosti PLLA při vstřikování do studené (35 °C) a teplé formy (100 °C), která významným způsobem ovlivňuje kinetiku krystalizace biopolymeru, viz tab. 3.6 a tab. 3.7.

3.7.1 Stanovení tahových vlastností

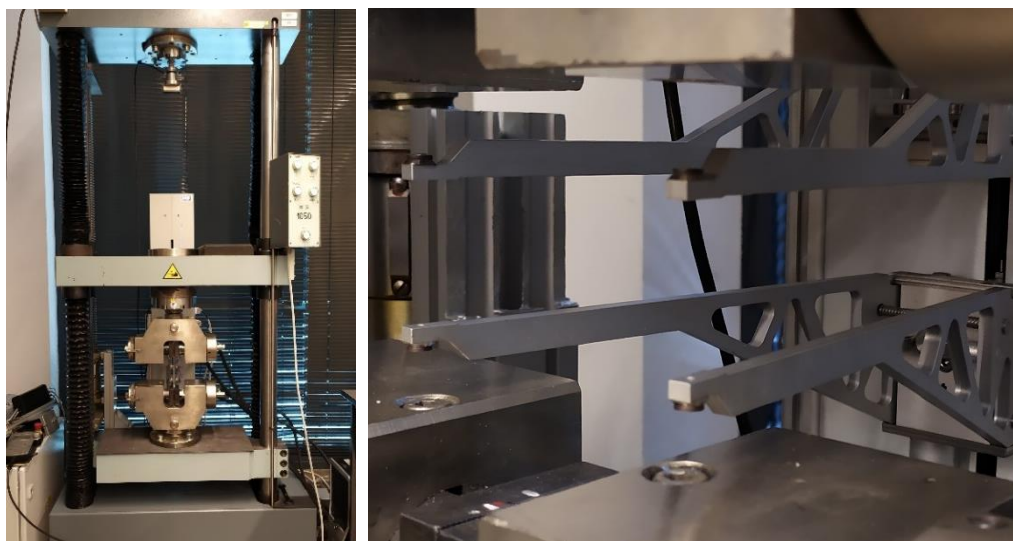
Tahové vlastnosti zkušebních vzorků byly stanoveny na trhacím stroji LabTest (LabTest, Česká republika), viz obr. 3.29, který byl opatřen průtahoměrem MFX 500-B (Mess-& Feinwerktechnik, Německo). Zkouška probíhala dle normy ISO 527-1,2 na tahových tělesech typu 1BA. Stanoven byl modul pružnosti v tahu (E_t), mez pevnosti v tahu (σ_m) a jmenovité poměrné prodloužení při přetržení (ϵ_{tb}). Měření probíhalo na 10 vzorcích z každé materiálové šarže. Vzorky byly upnuty do čelistí stroje tak, aby jejich podélná osa byla shodná s osou stroje. Na zkušební vzorek bylo vyvinuto předpětí o velikosti 2 N, které eliminovalo nepřesnosti v počáteční oblasti výstupního diagramu. Po dosažení stanoveného předpětí byla zkušební tělíska zatěžována



rychlostí 1 mm/min do poměrného prodloužení 0,3 % (pro stanovení modulu pružnosti) a dále rychlostí 5 mm/min do okamžiku jejich porušení (pro stanovení napětí a jmenovitého poměrného prodloužení při přetržení). Počáteční měřené délka byla 25 mm a upínací vzdálenosti mezi čelistmi 58 mm. Výstupem zkoušky byl grafický záznam zobrazující závislost napětí na jmenovitém poměrném prodloužení. Zkouška probíhala v uzavřené místnosti při teplotě 23 ± 2 °C a relativní vlhkosti 50 ± 10 %. Průměrné hodnoty naměřených tahových vlastností včetně směrodatných odchylek jsou uvedeny v tab. 3.15. Naměřené tahové vlastnosti materiálových struktur jsou uvedeny v příloze 6.

Tab. 3.15 Průměrné hodnoty tahových vlastností materiálových struktur z PLLA

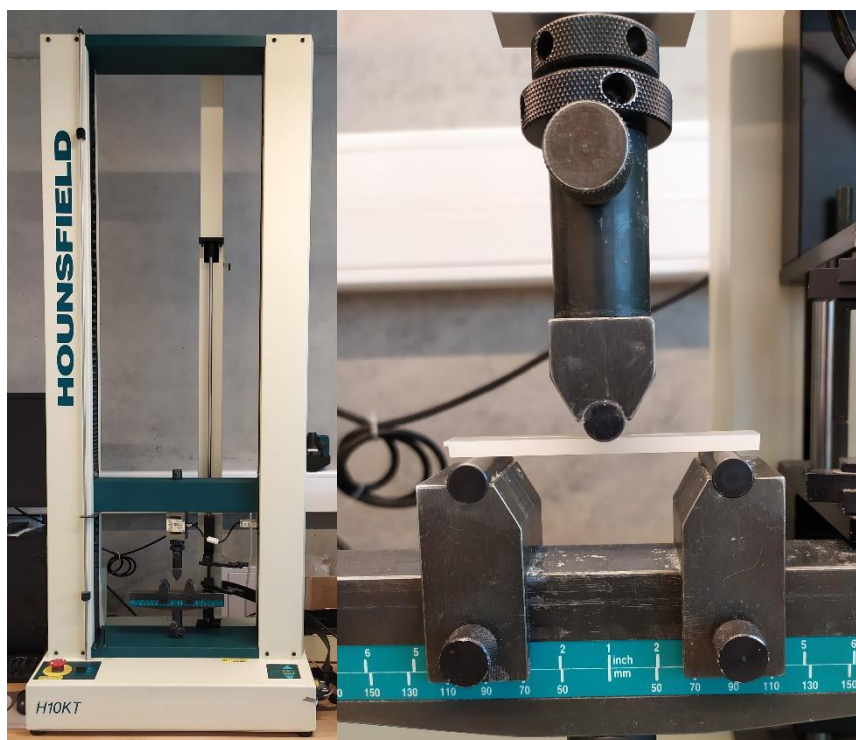
Materiál	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ϵ_{tb} [%]
PLLA_SF	3555 ± 74	$67,9 \pm 0,5$	$7,4 \pm 1,8$
PLLA_TF	3586 ± 75	$65,0 \pm 0,6$	$4,3 \pm 0,8$
PLLA + 10KS_SF	3595 ± 56	$42,8 \pm 0,5$	$2,3 \pm 0,2$
PLLA + 10KS_TF	3846 ± 126	$40,5 \pm 1,1$	$2,2 \pm 0,2$
PLLA + 0,5 EBS_SF	3686 ± 41	$66,9 \pm 0,2$	$4,4 \pm 0,2$
PLLA + 0,5 EBS_TF	4121 ± 62	$64,2 \pm 0,5$	$4,2 \pm 0,3$
PLLA + 1 EBS_SF	3631 ± 46	$66,4 \pm 0,6$	$7,6 \pm 1,8$
PLLA + 1 EBS_TF	3949 ± 55	$64,7 \pm 0,3$	$4,3 \pm 0,3$
PLLA + 10KS + 0,5 EBS_SF	3660 ± 39	$40,0 \pm 0,8$	$2,5 \pm 0,3$
PLLA + 10KS + 0,5 EBS_TF	3891 ± 122	$38,9 \pm 0,7$	$2,4 \pm 0,4$
PLLA + 10KS + 1 EBS_SF	3744 ± 42	$40,5 \pm 0,9$	$3,2 \pm 1,7$
PLLA + 10KS + 1 EBS_TF	3798 ± 101	$37,8 \pm 0,6$	$2,2 \pm 0,2$



Obr. 3.29 Trhací zařízení LabTest (vlevo) a průtahoměr MFX 500 – B (vpravo)

3.7.2 Stanovení ohybových vlastností

Pro stanovení ohybových vlastností zkušebních vzorků byla použita metoda tříbodového ohybu. Zkouška ohybem probíhala dle předpisu ČSN EN ISO 178 na zkušebním zařízení HOUNSFIELD H10KT (Instron, USA), viz obr. 3.30. Během zkoušky byly zaznamenávány hodnoty meze pevnosti v ohybu (σ_{FM}) a modulu pružnosti v ohybu (E_f). Při zkoušce byla použita zkušební tělesa o rozměrech 80 x 10 x 4 mm, která byla volně uložena na dvou válcových podporách vzdálených od sebe 64 mm a uprostřed podpor zatěžována trnem konstantní rychlostí zkoušení 2 mm/min. Zkouška byla ukončena po dosažení maximální meze pevnosti v ohybu. Ohybové vlastnosti byly měřeny na 6 vzorcích z každé materiálové šarže. Pro stanovení modulu pružnosti v ohybu bylo třeba odečíst hodnoty napětí při deformaci 0,05 % a 0,25 %, viz rovnice (7). Hodnoty byly odečítány z grafické závislosti napětí na deformaci, jež je výstupem ohybové zkoušky. Veškeré naměřené a vypočítané hodnoty společně se směrodatnými odchylkami jsou uvedeny v tab. 3.16. Naměřená data ohybových vlastností materiálových struktur jsou uvedena v příloze 7.



Obr. 3.30 Ohybové zařízení HOUNSFIELD H10KT (vlevo), záběr principu měření ohybu (vpravo)



$$E_f = \frac{\sigma_{f2} - \sigma_{f1}}{\varepsilon_{f2} - \varepsilon_{f1}} \cdot 100 \quad (7)$$

Kde je:

- σ_{f1} [MPa] - napětí v ohybu při deformaci ε_{f1}
- σ_{f2} [MPa] - napětí v ohybu při deformaci ε_{f2}
- ε_{f1} [%] - deformace v ohybu 0,05 %
- ε_{f2} [%] - deformace v ohybu 0,25 %

Tab.3.16 Průměrné hodnoty ohybových vlastností materiálových struktur z PLLA

Materiál	E_f [MPa]	σ_{fM} [MPa]
PLLA_SF	3769 ± 75	113,2 ± 1,8
PLLA_TF	3561 ± 72	109,1 ± 0,8
PLLA + 10KS_SF	3771 ± 52	80,6 ± 0,7
PLLA + 10KS_TF	3764 ± 42	74,1 ± 0,9
PLLA + 0,5 EBS_SF	3883 ± 31	105,6 ± 0,6
PLLA + 0,5 EBS_TF	3905 ± 76	88,0 ± 1,8
PLLA + 1 EBS_SF	3846 ± 48	111,4 ± 0,4
PLLA + 1 EBS_TF	3665 ± 63	89,9 ± 2,3
PLLA + 10KS + 0,5 EBS_SF	3868 ± 71	77,1 ± 0,3
PLLA + 10KS + 0,5 EBS_TF	3768 ± 93	65,1 ± 2,4
PLLA + 10KS + 1 EBS_SF	3916 ± 68	78,4 ± 1,1
PLLA + 10KS + 1 EBS_TF	3884 ± 87	61,7 ± 3,1

3.7.3 Stanovení rázových vlastností

Pro porovnání rázové odolnosti materiálových struktur byla stanovována rázová houževnatost metodou Charpy. Zkouška probíhala na přístroji Resil Ceast 5.5 (Ceast, Itálie), viz obr. 3.31, dle normy ČSN EN ISO 179-1. Zkušební tělesa měla tvar hranolu o rozměrech 80 x 10 x 4 mm. Principem metody je ráz kyvadla na střed zkušebního vzorku, který způsobí jeho přeražení. K měření bylo použito kyvadlo s nominální hodnotou energie 5 J. Před zahájením samotné zkoušky bylo nutné přístroj zkalibrovat a stanovit ztráty třením, které probíhá tak, že kyvadlo je spuštěno naprázdno, aby mohla být změřena ztrátová energie. Po zbytek měření je velikost ztrátové energie automaticky odečítána od energie, která byla zaznamenána při přeražení zkušebního tělesa. Při měření rázové houževnatosti se tělesa umístila na podpěry stroje vzdálené



od sebe 62 mm tak, aby ráz kyvadla byl veden na jejich užší stranu (metoda ISO 179-1/1eU). Rázová houževnatost Charpy (a_{CU}) byla stanovena dle rovnice (8). Od každé materiálové šarže bylo postupně podrobena zkoušce 10 vzorků. U všech měřených zkušebních těles došlo k přeražení typu „C“, což je označení pro úplné přeražení dle ČSN EN ISO 179-1. Výsledné hodnoty rázové houževnatosti Charpy jsou společně s vypočítanými směrodatnými odchylkami uvedeny pro jednotlivé materiálové struktury v tab. 3.17. Naměřená data rázové odolnosti materiálových struktur jsou uvedena v příloze 8.



Obr. 3.31 Zkušební zařízení Resil Ceast 5.5 pro stanovení rázové houževnatosti Charpy

Tab. 3.17 Stanovení rázových vlastností PLLA struktur metodou Charpy

Materiál	a_{CU} [kJ/m ²]
PLLA_SF	18,2 ± 1,2
PLLA_TF	21,6 ± 3,8
PLLA + 10KS_SF	11,5 ± 1,3
PLLA + 10KS_TF	9,8 ± 2,2
PLLA + 0,5 EBS_SF	17,3 ± 0,5
PLLA + 0,5 EBS_TF	50,8 ± 4,9
PLLA + 1 EBS_SF	18,5 ± 0,7
PLLA + 1 EBS_TF	59,3 ± 9,4
PLLA + 10KS + 0,5 EBS_SF	11,3 ± 1,4
PLLA + 10KS + 0,5 EBS_TF	9,1 ± 1,1
PLLA + 10KS + 1 EBS_SF	12,5 ± 1,2
PLLA + 10KS + 1 EBS_TF	10,4 ± 1,4



$$a_{cU} = \frac{E_c}{h \cdot b} \cdot 10^3 \quad (8)$$

Kde je:

a_{cU}	[kJ/m ²]	rázová houževnatost Charpy
E_c	[J]	korigovaná energie potřebná pro přeražení vzorku
h	[mm]	tloušťka zkušební tělesa
b	[mm]	šířka zkušební tělesa

3.7.4 Stanovení mechanických vlastností při cyklickém zatěžování

Mechanické vlastnosti polymerních struktur při cyklickém zatěžování byly stanoveny dynamicko-mechanickou analýzou (DMA) na zařízení DMA 1 (Mettler Toledo, Švýcarsko), viz obr. 3.32. Jedná se o další metodu termické analýzy, která umožňuje stanovit mechanické a viskoelastické vlastnosti materiálů. V rámci experimentálního měření byly zkušební vzorky o rozměrech 40 x 5 x 2 mm, které byly připraveny ze střední části normalizovaných zkušebních těles 1BA, zatěžovány střídavým harmonickým napětím sinusového průběhu při tříbodovém ohybu (vzdálenost podpor byla 30 mm). Zatěžování vzorků o frekvenci 1 Hz bylo realizováno ve zvoleném teplotním rozsahu od 30 °C do 130 °C rychlostí ohřevu 5 °C/min a měřena byla deformační odezva materiálů. Maximální průhyb vzorků u daného zařízení může být až 1 mm, rozsah použité síly je od 0,001 N do 10 N. Z amplitud napětí (σ_0), deformace (ϵ_0) a fázového posunu oscilujícího napětí (δ) byly stanoveny základní charakteristiky materiálů jako je komplexní dynamický modul pružnosti (E^*), který se skládá z reálné (E') a imaginární složky (E'') a ztrátový činitel vnitřního tlumení ($\tan \delta$), viz rovnice (9) až rovnice (12). Reálná složka komplexního modulu pružnosti (soufázový dynamický modul) charakterizuje pevnostní vlastnosti materiálů a je přímo úměrná energii akumulované ve vzorku během jednoho cyklu a imaginární složka - tzv. ztrátový modul, který je přímo úměrný energii přeměněné na teplo, charakterizuje jejich tlumící vlastnosti. Sledována byla také změna teploty skelného přechodu (T_g) ze ztrátového činitele vnitřního tlumení v závislosti na materiálovém složení polymerních struktur a podmínkách jejich chlazení během procesu vstřikování. Příklady DMA křivek jsou uvedeny na obr. 3.33 až obr. 3.34. Dílčí záznamy jednotlivých struktur jsou dokladovány v příloze 9. Hodnoty dynamického modulu pružnosti a ztrátového činitele



byly vyhodnoceny při teplotách 30 °C, 40 °C a 70 °C, viz tab. 3.18. Teploty skelného přechodu materiálových struktur jsou uvedeny v tab. 3.19.

$$E^* = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} = E' + iE'' \quad (9)$$

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot \cos \delta = E^* \cdot \cos \delta \quad (10)$$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot \sin \delta = E^* \cdot \sin \delta \quad (11)$$

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (12)$$

Kde je:

E^*	[MPa]	komplexní dynamický modul pružnosti
E'	[MPa]	reálná složka dynamického modulu pružnosti
E''	[MPa]	imaginární složka dynamického modulu pružnosti
σ_0	[MPa]	amplitudu napětí
ε_0	[-]	amplitudu deformace
δ	[°]	fázový posun
$\tan \delta$	[-]	ztrátový činitel



Obr. 3.32 Analyzátor DMA 1 Mettler Toledo (vlevo) a princip upnutí zkušebních těles vpravo



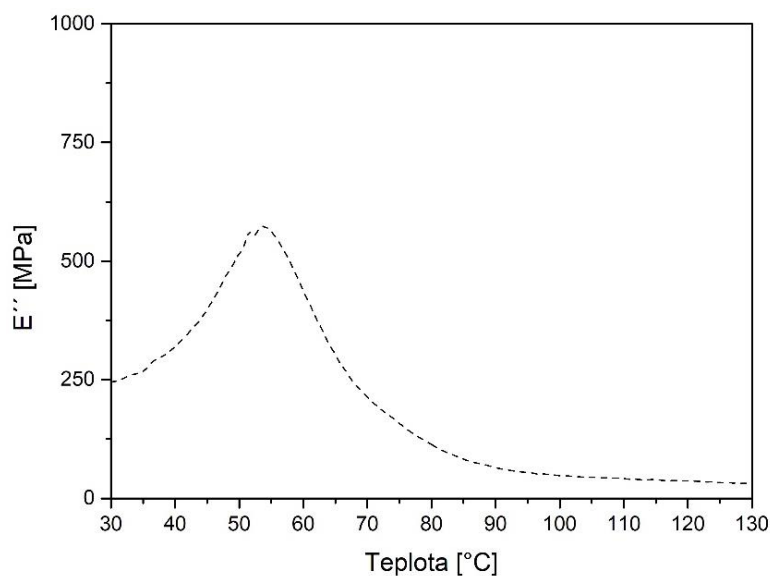
Tab. 3.18 Hodnoty dynamických modulů pružnosti (reálný, imaginární, komplexní) a ztrátového činitele materiálových struktur

Materiál	T [°C]	E' [MPa]	E'' [MPa]	tanδ [-]	E* [MPa]
PLLA_SF	30	3731	178	0,048	3735
	40	3647	187	0,051	3652
	70	-	-	-	-
PLLA_TF	30	3592	159	0,044	3596
	40	3486	170	0,049	3491
	70	-	-	-	-
PLLA+10KS_SF	30	3928	248	0,063	3936
	40	3763	276	0,073	3773
	70	-	-	-	-
PLLA+10KS_TF	30	4384	240	0,055	4391
	40	4250	252	0,059	4257
	70	613	163	0,266	634
PLLA+0,5EBS_SF	30	3421	319	0,093	3438
	40	2791	429	0,154	2824
	70	-	-	-	-
PLLA+0,5EBS_TF	30	4137	245	0,059	4144
	40	3852	321	0,083	3866
	70	654	213	0,326	688
PLLA+1EBS_SF	30	4066	233	0,057	4073
	40	3972	255	0,064	3980
	70	-	-	-	-
PLLA+1EBS_TF	30	3918	189	0,048	3922
	40	3844	204	0,053	3850
	70	370	111	0,301	387
PLLA+10KS+0,5EBS_SF	30	3912	219	0,056	3918
	40	3710	241	0,065	3718
	70	-	-	-	-
PLLA+10KS+0,5EBS_TF	30	4124	195	0,047	4129
	40	4006	205	0,051	4012
	70	532	116	0,217	545
PLLA+10KS+1EBS_SF	30	3651	183	0,050	3655
	40	3507	202	0,058	3513
	70	-	-	-	-
PLLA+10 KS+1EBS_TF	30	4566	308	0,067	4576
	40	4438	325	0,073	4452
	70	693	180	0,260	716

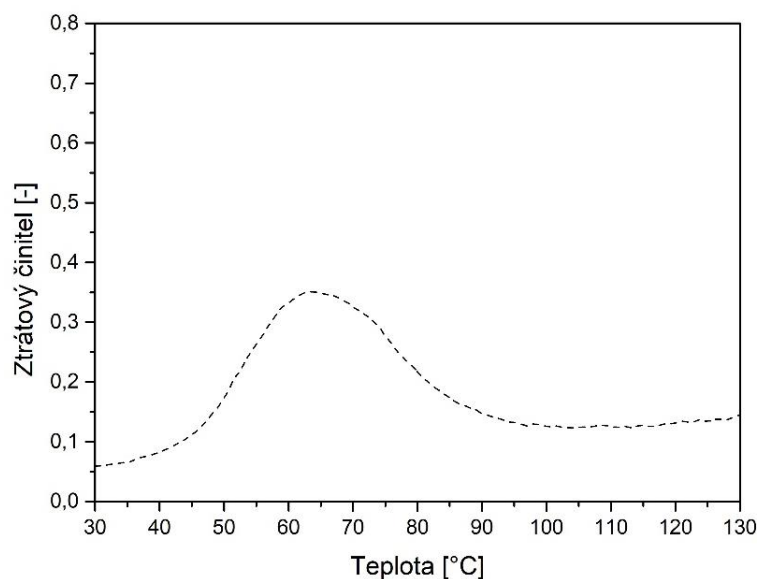


Tab. 3.19 Teploty skelného přechodu PLLA struktur vstříkovaných do studené formy (vlevo) a do teplé formy (vpravo)

Materiál	T _g [°C]	Materiál	T _g [°C]
PLLA_SF	51	PLLA_TF	54
PLLA + 10KS_SF	47	PLLA + 10KS_TF	59
PLLA + 0,5 EBS_SF	44	PLLA + 0,5 EBS_TF	63
PLLA + 1 EBS_SF	52	PLLA + 1 EBS_TF	61
PLLA + 10KS + 0,5 EBS_SF	47	PLLA + 10KS + 0,5 EBS_TF	61
PLLA + 10KS + 1 EBS_SF	48	PLLA + 10KS + 1 EBS_TF	61



Obr.3.33 Závislost imaginárního modulu pružnosti na teplotě vzorku PLLA s 0,5 hm. % EBS z teplé formy



Obr. 3.34 Závislost ztrátového čísel pružnosti na teplotě vzorku PLLA s 0,5 hm. % EBS z teplé formy



4 Vyhodnocení a diskuze výsledků

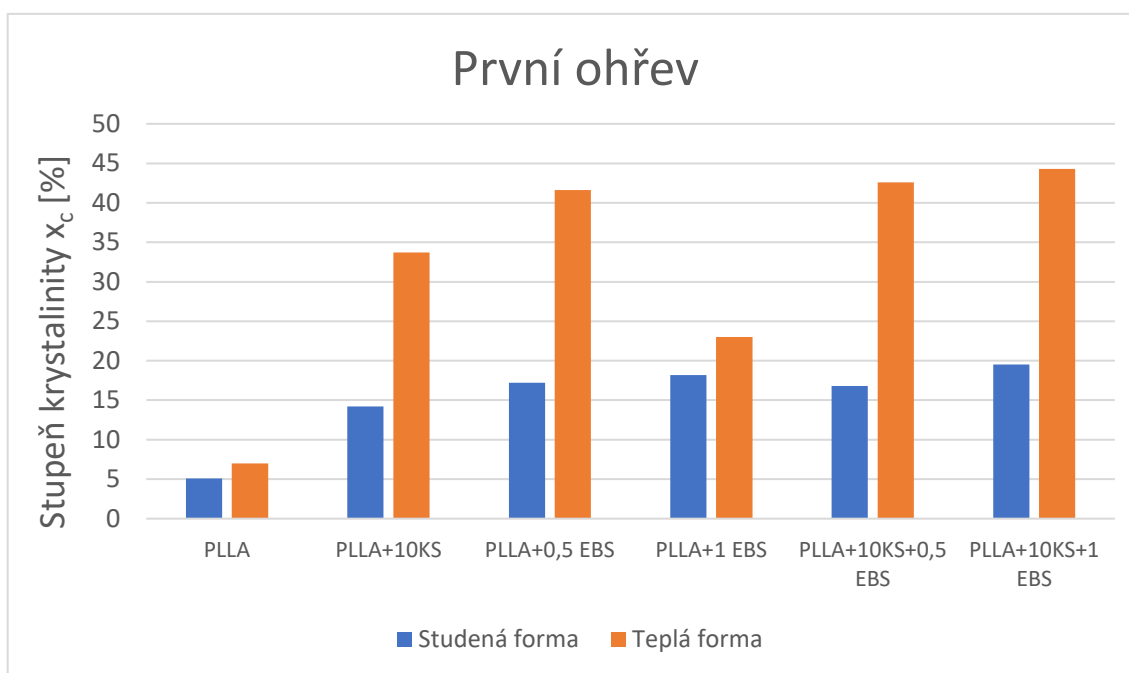
V této části diplomové práce jsou hodnoceny výsledky měření biopolymerních struktur popsaných v experimentální části. Materiálové struktury jsou hodnoceny z pohledu strukturních, fyzikálních, termických a mechanických vlastností v závislosti na typu a množství plniv na bázi mleté kávové sedliny a N,N'-Ethylen bis(stearamidu) ve struktuře PLLA. Účinek plniv je hodnocen také s ohledem na termodynamické podmínky chlazení výstřiků (vstřikování do studené a teplé formy). Pozornost je věnována nukleačnímu účinku částicových plniv, kinetice krystalizace a výslednému stupni krystalinity biopolymerních struktur, který ovlivňuje jejich výsledné užité vlastnosti.

4.1 Hodnocení termických a strukturních vlastností

Pro hodnocení morfologických vlastností materiálových struktur byly použity hodnoty získané metodou DSC z jednotlivých fází ohřevu a chlazení. Strukturní vlastnosti byly nejprve hodnoceny z prvního ohřevu odrážející reálné vlastnosti výstřiků. Z obr. 4.1 vyplývá, že u vzorků vstřikovaných do studené formy dochází vlivem částicového plniva na bázi KS a/nebo EBS ke zvýšení stupně krystalinity. U kompozitu tvořeného oběma částicovými plnivými (PLLA s 10 hm. % KS a 1 hm. % EBS) dochází k nárůstu až 3,8krát z 5,1 % (pro PLLA) na 19,5 %, který je způsoben nukleačním účinkem částicových plniv. Rozdíl ve stupni krystalinity byl pozorován i mezi vzorky vstřikovanými do teplé a studené formy. Vyšší teplota formy zapříčinila u čisté PLLA pouze mírné zvýšení stupně krystalinity (o cca 2 % na 7,0 %). Nárůst krystalinity v závislosti na teplotě formy zde není tak výrazný z důvodu omezeného krystalizačního chování PLLA. Téměř u všech zbylých materiálových struktur vstřikovaných do teplé formy dochází k více jak dvojnásobnému zvýšení stupně krystalinity. Nejvyšší nárůst stupně krystalinity (2,5krát) byl u vzorku PLLA + 10 KS + 0,5 EBS vstřikovaný do teplé formy. Teplá forma podporuje rychlost nukleace a rychlost krystalizace u polymerních struktur. Vyšší krystalizace PLLA výstřiku bylo dosaženo zejména vlivem EBS než KS, avšak v případě EBS je zřejmé, že jeho účinek závisí na přidaném množství k PLLA matici. PLLA s 0,5 hm % EBS dosahuje stupně krystalinity 42 %, zatímco PLLA s 1 hm. % EBS dosahuje pouze 23 %. Při vstřikování



do studené formy, za podmínek omezené krystalizace materiálu, jsou rozdíly ve stupni krystalinity v závislosti na množství EBS statisticky nevýznamné. Jak ukazují výsledky experimentu, EBS působí jako urychlovač krystalizace do určitého jeho množství. Tyto výsledky jsou ve shodě se studií Cai [79]. U vzorku PLLA + 0,5 EBS a materiálových struktur obsahujících obě částicová plniva (KS a EBS) vstřikovaných do teplé formy došlo k eliminaci sekundární krystalizace (viz tab. 3.7). Potlačení sekundární krystalizace u vzorku PLLA + 10 KS + 1 EBS je vlivem synergického efektu obou plniv, neboť u vzorků PLLA + 1 EBS a PLLA + 10 KS k sekundární krystalizaci dochází. Eliminace sekundární krystalizace (v důsledku změny kinetiky primární krystalizace) přispěje ke zvýšení tvarové stálosti výstřiků za zvýšených teplot. Navíc u všech těchto materiálových systémů došlo k zamezení jejich překrystalizace před roztavením, což je v důsledku stabilní struktury vytvořených PLLA systémů (viz tab. 3.7).

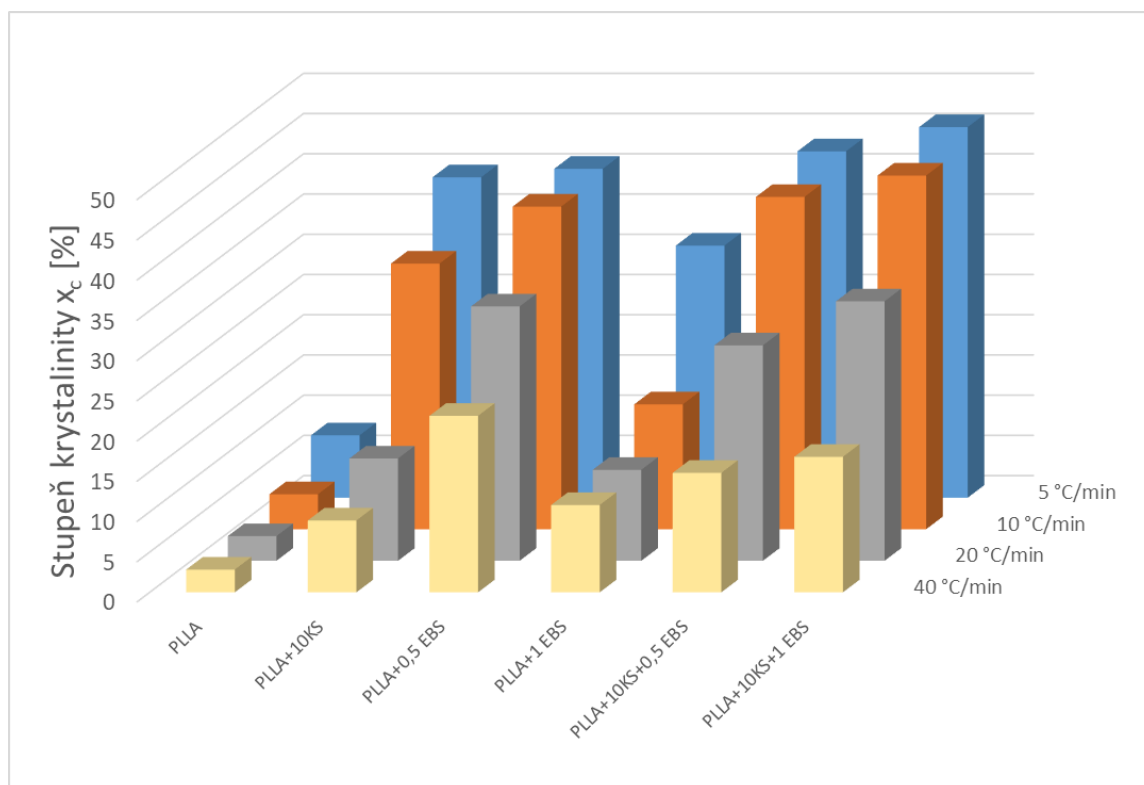


Obr. 4.1 Stupeň krystalinity materiálových struktur pro první ohřev

Pro hodnocení krystalizačních schopností materiálových struktur byly využity fáze ohřevu a chlazení (při rychlosti 5 až 40 °C/min) po odstranění tepelné historie materiálu. Po odstranění vlivu technologických podmínek výroby mají materiálové struktury z teplé a studené formy shodné krystalizační chování a není třeba se dále zabývat oběma typy. Z obr. 4.2 vyplývá, že se snižující se rychlostí chlazení roste u všech materiálových struktur (dle očekávání) stupeň krystalinity. Nejvyššího stupně krystalinity cca 46 % dosáhl vzorek PLLA + 10 KS + 1 EBS při rychlosti ochlazování



5 °C/min. V porovnání s čistou matricí PLLA se jedná o nárůst krystalinity 5,9krát. U tohoto kompozitu došlo k synergickému efektu nukleačních účinků obou použitých částicových plniv, které při oddělené aplikaci jsou schopny dosáhnout maximálního stupně krystalinity pouze cca 41 % (PLLA + 0,5 EBS a PLLA + 10 KS). Obě plniva zejména pak EBS mají výrazný nukleační účinek i při vyšších rychlostech chlazení, při kterých má PLLA jen omezenou schopnost krystalizace. Vzorek PLLA + 0,5 EBS při rychlosti chlazení 40 °C/min zvyšuje výsledný stupeň krystalinity z 2,8 % (pro PLLA) na 21,9 %, což je 7,8krát víc, naopak a vzorku PLLA + 1 EBS byl tento nárůst „pouze“ 3,9krát. Při porovnání vzorků PLLA + 10 KS + 0,5 EBS je naopak zřejmé, že lépe krystalizuje kompozit PLLA + 10 KS + 1 EBS (s vyšším množstvím EBS), je to dáno synergickým účinkem EBS s kávovou sedlinou, který byl zaznamenán u všech studovaných rychlostí chlazení taveniny. Lze konstatovat, že všechny kombinace PLLA s částicovými plnivy zlepšují výsledný stupeň krystalinity materiálových struktur.

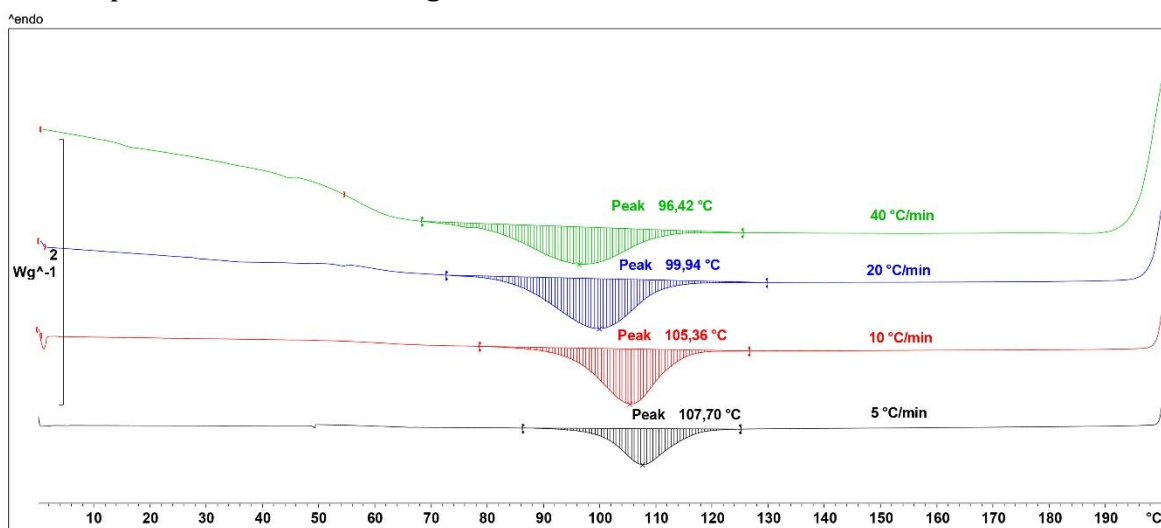


Obr. 4.2 Stupeň krystalinity materiálových struktur v závislosti na rychlosti ochlazování (CR): 5 ÷ 40 °C/min

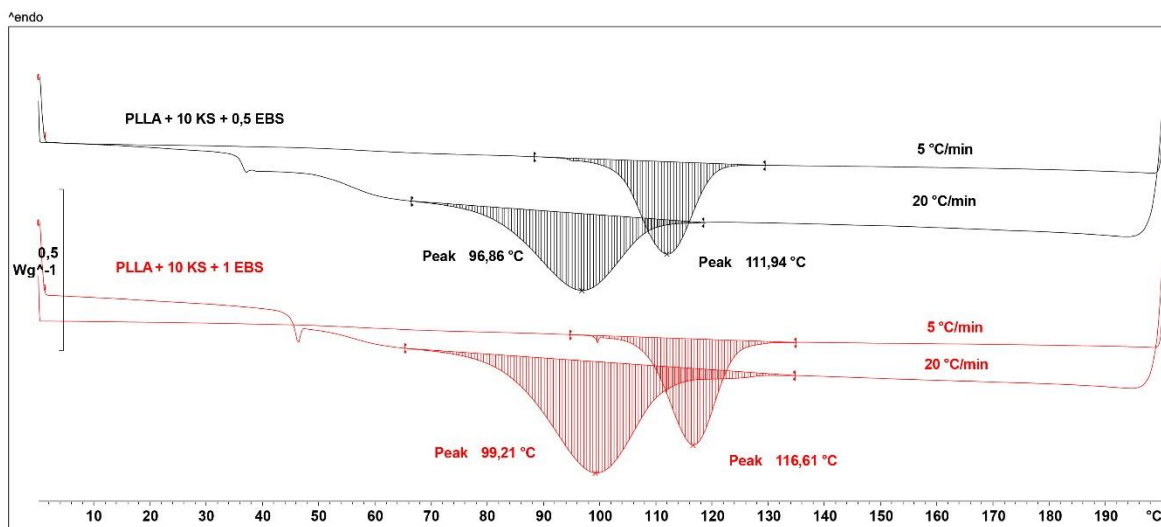
Nukleační účinek částicových plniv na bázi EBS a KS i jejich synergický efekt při vyšším obsahu EBS (1 hm. %) je patrný i při entalpických přeměnách primární krystalizace. Při malých rychlostech chlazení dokáží obě plniva (EBS a KS) snížit, nebo dokonce eliminovat průběh sekundární krystalizace materiálových systémů. Se



snížující se rychlostí chlazení materiálových struktur obsahující KS a/nebo EBS dochází k posunu teploty primární krystalizace ($T_{p,c}$) k vyšším hodnotám (viz obr. 4.3 a tab. 3.9). Vyšších hodnot teploty primární krystalizace při dané rychlosti chlazení je dosaženo u vzorků PLLA s EBS. Posun teploty je způsoben primární krystalizací EBS, která nastává již při teplotě 141,3 °C (viz obr. 3.21). Urychlení krystalizace a posunutí krystalizační teploty k vyšším hodnotám je ale nejvíce patrné u kompozitů s kávovou sedlinou a 1 hm. % EBS díky synergickému efektu obou plniv (viz obr. 4.4). Kávová sedlina společně s EBS také snižuje teplotu sekundární krystalizace ($T_{p,cc}$), např. po chlazení PLLA rychlostí 20 °C/min je teplota sekundární krystalizace 113,1 °C, zatímco u kompozitního vzorku PLLA + 10 KS + 0,5 EBS se teplota sníží až na 91,1 °C (viz obr. 4.5). Snižování teploty sekundární krystalizace zaznamenali také Yang a kol. [80], kteří do PLA přidávali nanočástice ligninu.



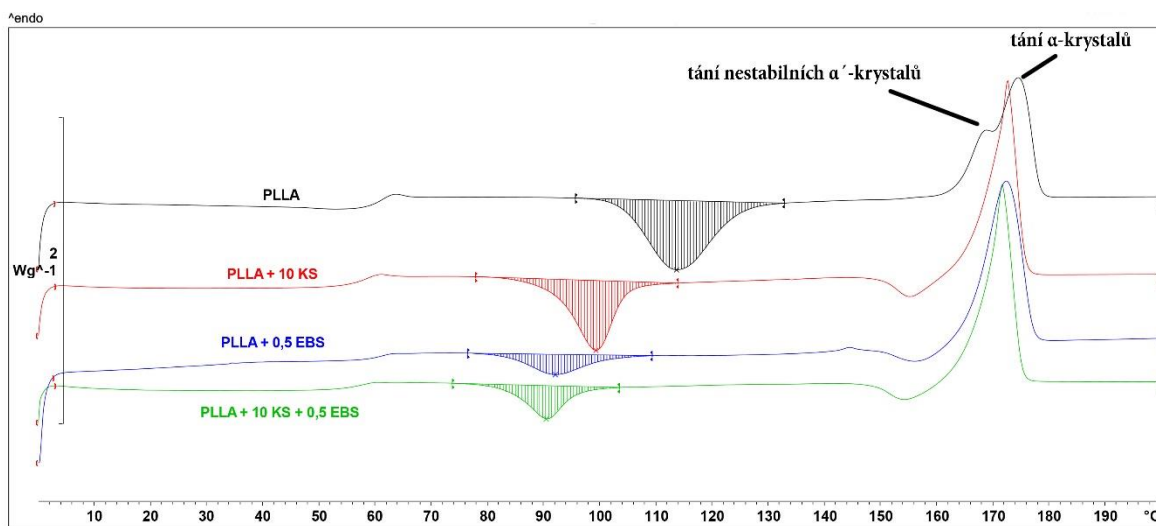
Obr. 4.3 DSC křivky ve fázi chlazení pro PLLA s 0,5 hm. % EBS v závislosti na rychlosti chlazení (CR) 5 ÷ 40 °C/min



Obr. 4.4 DSC křivky PLLA struktur ve fázi chlazení rychlostmi 5 °C/min a 20 °C/min



Grafické porovnání na obr. 4.5 znázorňuje také vliv částicového plniva na strukturu biopolymeru PLLA. Přidáním KS a EBS dochází před roztavením PLLA k překrystalizaci nestabilních α' -krystalů na stabilní α -krystaly, které následně tají. U čisté PLLA jsou při tavení naopak patrné dva píky tání, první přísluší nestabilním krystalům a druhý krystalům stabilním, což má za následek také nižší teplotní odolnost biopolymeru.



Obr. 4.5 DSC křivky vybraných materiálových struktur ve fázi ohřevu po chlazení rychlostmi 20 °C/min

Kinetika krystalizace neboli rychlost růstu sférolitických útvarů v materiálové struktuře je diskutována zejména na základě teplotního a časového průběhu relativní krystalinity materiálového systému během jeho primární (krystalizace z taveniny) a sekundární (studené) krystalizace. Sledovány byly strukturní parametry jako jsou: relativní krystalinita při primární ($\alpha_T T_{p,c}$) a sekundární krystalizaci ($\alpha_T T_{p,cc}$), poločas krystalizace ($t_{1/2}$) a pomocí Kratochvíl-Kelnarovi metody také směrnice tečny v inflexním bodě teplotní závislosti relativní krystalinity (s_i), která symbolizuje číselnou hodnotu rychlosti krystalizace a dále teplota inflexního bodu (T_i) a relativní krystalinita inflexního bodu (α_{Ti}). Primární a sekundární kinetika krystalizace byla hodnocena při chlazení a ohřevu rychlostí 10 °C/min. Ze získaných parametrů kinetiky krystalizace uvedených v tab. 3.10 až tab. 3.13 vyplývá, že rychlost kinetiky primární a sekundární krystalizace (s_i) se přidáním částicových plniv zvyšuje. Tento nárůst je ale vzhledem k molekulové struktuře biopolymeru PLLA, zejména k jeho vysoké molární hmotnosti, velmi malý. Vliv molární hmotnosti na kinetiku krystalizace PLLA ve své studii popisují Běhálek a kol. [81], kteří se zabývali opakovanou mechanickou recyklací biopolymerů, kdy vlivem štěpení řetězců makromolekul dochází k vyšší



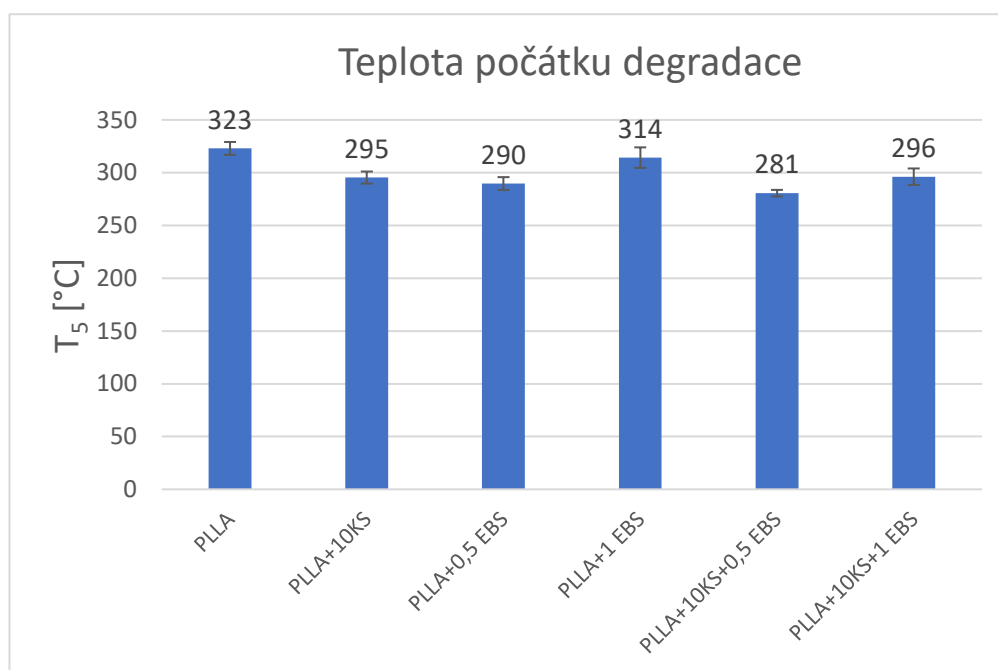
rychlosti jejich krystalizace. Se zvyšující se rychlostí kinetiky krystalizace narůstá u studovaných struktur i velikost relativní krystalinity při teplotě primární krystalizace ($\alpha_T T_{p,c}$) a při teplotě inflexního bodu (α_{Ti}). Nejvyšší rychlosti primární krystalizace a velikosti relativní krystalinity bylo zaznamenáno u PLLA kompozitu s kávovou sedlinou a N,N'-Ethylen bis(stearamidem). Přídavkem částicového plniva na bázi EBS dochází k posunu teploty primární krystalizace směrem k vyšším hodnotám. Stejný trend vykazuje i teplota inflexního bodu (T_i), která se naopak při sekundární krystalizaci (oproti primární krystalizaci PLLA) snižuje obdobně jako jeho teplota sekundární krystalizace ($T_{p,cc}$). Poločas krystalizace ($t_{1/2}$) při primární krystalizaci nevykazuje výrazných změn, na rozdíl od sekundární krystalizace, kde obdobně jako čas krystalizace v inflexním bodě (t_i) klesá s přídavkem kávové sedliny nebo EBS do PLLA. Nejnižší poločas sekundární krystalizace byl zaznamenán u materiálů s EBS, jehož množství bylo 0,5 hm. %, což odpovídá předchozím závěrům.

4.2 Hodnocení termického rozkladu materiálových struktur

Materiálové struktury byly podrobeny zkoušce termogravimetrie (TG) pro stanovení jejich termického rozkladu v závislosti na množství a typu částicových plniv (KS a/nebo EBS). Kávová sedlina urychluje termický rozklad biopolymerů pravděpodobně v důsledku obsahu mastných kyselin reagujících s esterovými vazbami PLLA, čímž dochází ke štěpení makromolekulárních řetězců a snížení teploty degradace materiálových struktur. Efekt mastných kyselin byl prokázán také ve studii Nekhamanuraka [82] a spol., kteří se zabývali termickým rozkladem PLLA obsahující nano částice $CaCO_3$. Částice byly ošetřeny mastnými kyselinami zabraňující aglomeraci (slepení) částic. Za zvýšených teplot docházelo v PLLA k chemickým reakcím s mastnými kyselinami způsobující štěpení esterových vazeb a poklesu tepelné stability biopolymeru. Naměřená termogravimetrická data (u vzorku PLLA + 10 KS) potvrzují snížení teploty počátku degradace (T_5) i teploty maximálního úbytku hmotnosti (T_{inflex}), který se snížil na 339 °C (viz obr. 4.6 a obr. 4.7). V porovnání se vzorkem čisté PLLA, která má teplotu degradace 363 °C se teplota termického rozkladu snížila o cca 25 °C. Pokles teploty degradace (T_5) byl zaznamenán i u materiálových struktur obsahující 0,5 hm. % EBS a 1 hm. % EBS. Z obr. 4.8 vyplývá, že 0,5 hm. % EBS způsobí obdobný pokles teploty termického rozkladu jako KS. Se zvyšujícím se množstvím EBS roste i teplota termického rozkladu PLLA struktur, což je v rozporu se

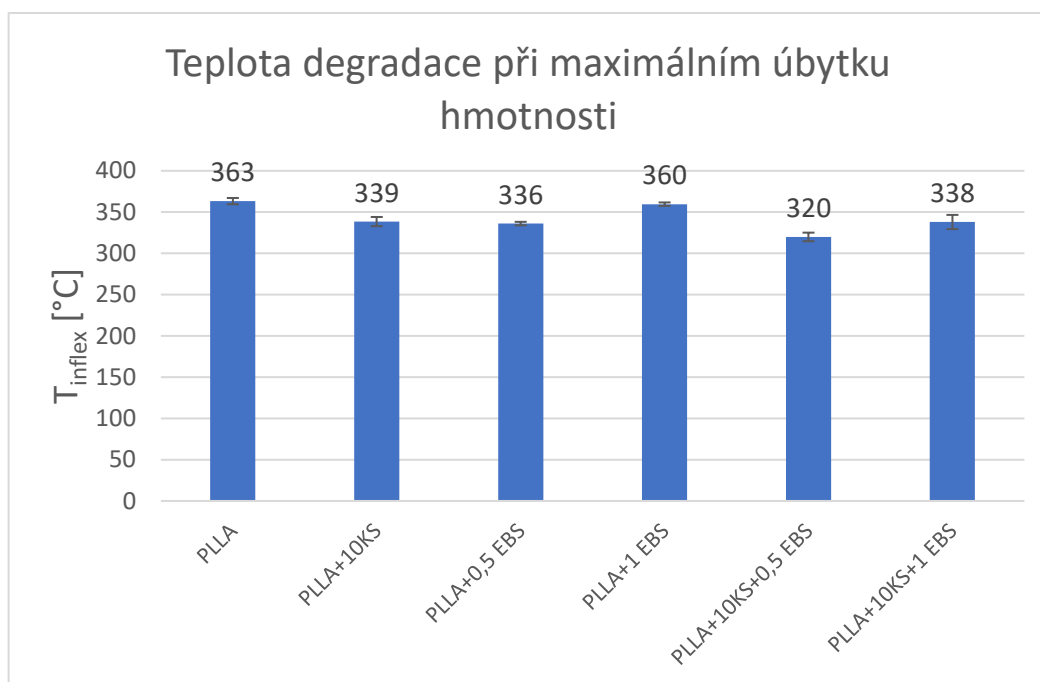


studíí Caie [79], který do PLLA přidával EBS o různém procentuálním množství (1 ÷ 10 hm. %) a zjistil, že se zvyšujícím se obsahem EBS klesá teplota termického rozkladu materiálových struktur, v důsledku nízké teploty degradace EBS. Z termogravimetrické křivky EBS (viz obr. 3.4) je patrné, že teplota počátku jeho termického rozkladu je 349 °C, což neodpovídá tvrzení Caie. V rámci experimentální studie dochází pravděpodobně k chemickým reakcím v materiálové struktuře mezi EBS a PLLA, což způsobuje pokles teploty degradace. Tuto hypotézu naznačují i změny teploty tání u materiálových struktur měřených metodou DSC (viz tab. 3.9). Nejvyšší pokles tepelné stability materiálové struktury byl zjištěn u PLLA + 10 KS + 0,5 EBS, u které došlo k poklesu teploty počátku degradace na 281 °C a poklesu teploty maximálního úbytku hmotnosti na 320 °C. Vyšší pokles tepelné stability je způsoben synergickým efektem obou částicových plniv, při jejich dané koncentraci. Termogravimetrická analýza prokázala negativní vliv EBS na tepelnou stabilitu kompozitních struktur PLLA s kávovou sedlinou, při jeho množství 0,5 hm. %.

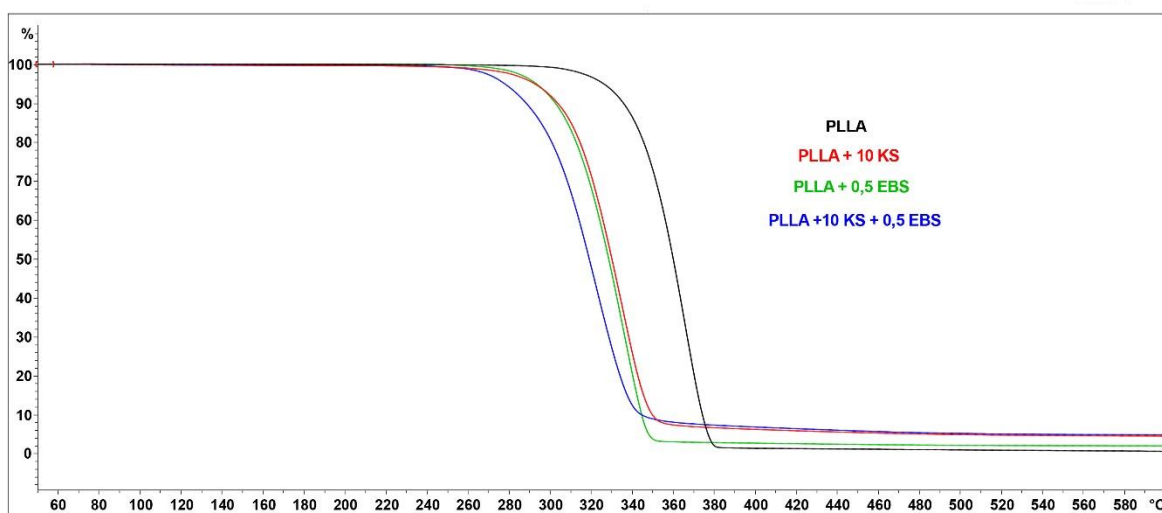


Obr. 4.6 Teplota počátku degradace pro jednotlivé materiálové struktury





Obr. 4.7 Teplota degradace při maximálním úbytku hmotnosti jednotlivých materiálových struktur



Obr. 4.8 TG křivky vybraných materiálových struktur z PLLA

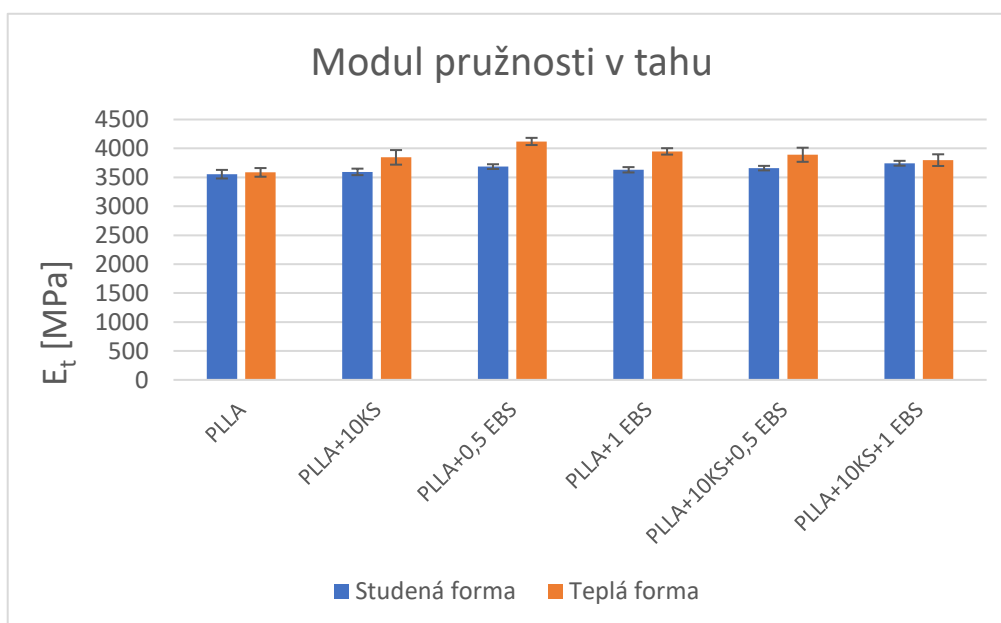
4.3 Hodnocení vlivu částicových plniv na mechanické vlastnosti PLLA struktur

Pro hodnocení mechanických vlastností materiálových struktur byly provedeny zkoušky tahem, ohybem a rázem metodou Charpy. Zároveň byla provedena dynamicko-mechanická analýza pro stanovení mechanických vlastností při cyklickém zatěžování materiálových struktur. Základem hodnocení jsou průměrné hodnoty naměřených dat se směrodatnými odchylkami uvedenými v experimentální části.



4.3.1 Vyhodnocení tahových vlastností materiálových struktur

Průměrné hodnoty tahových vlastností materiálových struktur jsou uvedeny v tab. 3.15 nebo graficky znázorněny na obr. 4.9 až obr. 4.11. Z obr. 4.9 je patrné, že modul pružnosti v tahu při vstřikování do studené formy se s rozdílným množstvím a typem plniv téměř nemění. Odchylka modulu pružnosti v tahu u jednotlivých materiálových struktur ze studené formy nepřesáhne hodnotu 5 % (v porovnání s PLLA), což je statisticky nevýznamné. Nagarajan a kol. [83] ve své studii uvedli, že s rostoucím stupněm krystalinity roste i modul pružnosti polymerních struktur. Obdobných výsledků bylo dosaženo u materiálových struktur vstřikovaných do teplé formy, u kterých se projevil nejen nukleační účinek částicových plniv (KS a EBS), ale i výhodné termodynamické podmínky růstu krystalů zvyšující celkový stupeň krystalinity. Vlivem vyššího stupně krystalinity materiálových struktur došlo k nárůstu modulu pružnosti v tahu v řádu o 6 ÷ 15 %. Největšího nárůstu modulu pružnosti v tahu dosáhl vzorek PLLA + 0,5 EBS, kde se jeho hodnota zvýšila z 3686 MPa (studená forma) na 4121 MPa (teplá forma). Jedná se o vzorek, kde byl zaznamenán také jeden z největších nárůstů stupně krystalinity výstřiků (viz tab. 3.7).

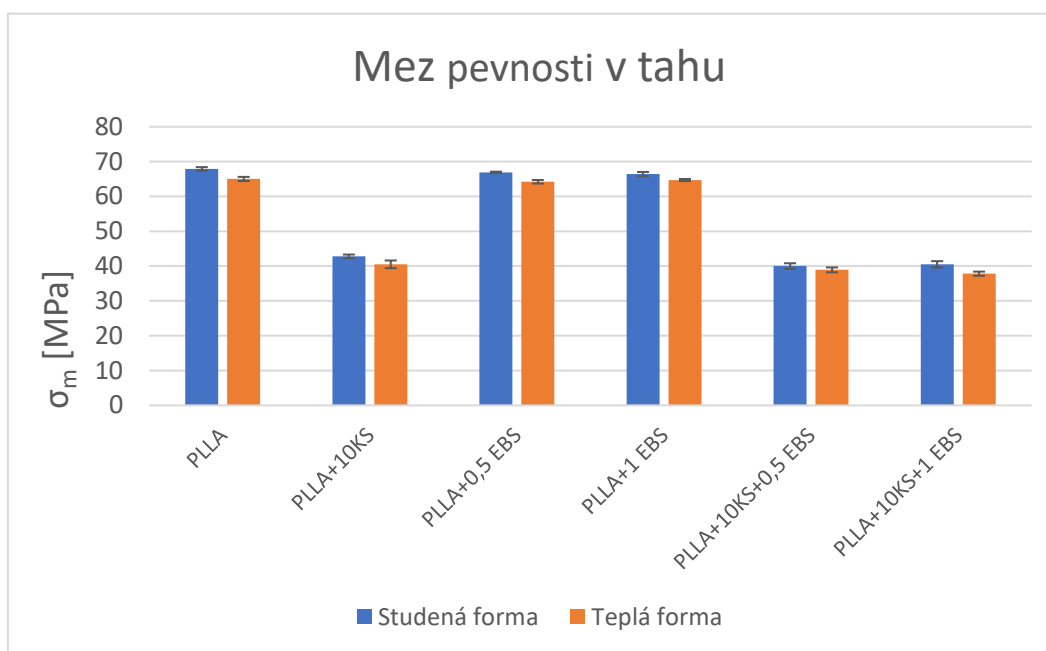


Obr. 4.9 Modul pružnosti v tahu pro jednotlivé materiálové struktury

Další měřenou vlastností byla mez pevnosti v tahu graficky znázorněná na obr. 4.10. Z naměřených dat meze pevnosti v tahu (viz tab. 3.15) vyplývá, že přidáním částicového plniva na bázi kávové sedliny dochází ke snížení meze pevnosti v tahu (až o 40 %), což je s ohledem na aspektivní poměr částic kávové sedliny očekávaný trend.



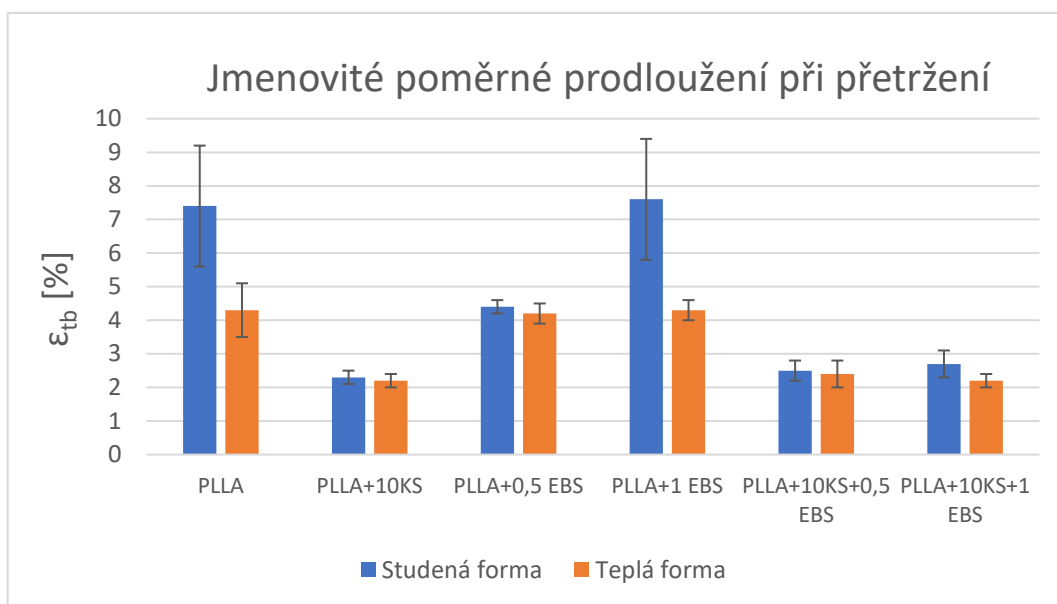
U materiálových struktur obsahující obě částicová plniva (KS a EBS) vstřikovaných do teplé formy dochází i přes jejich vysoký stupeň krystalinity zjištěný při analýze DSC (viz tab. 3.7) k poklesu meze pevnosti v tahu. Vliv KS na mez pevnosti v tahu potlačuje účinek synergického efektu EBS s KS a dochází tak k obdobnému poklesu, jako u vzorku PLLA s 10 hm. % KS (z 65 MPa na 41 MPa). Snížení meze pevnosti v tahu u materiálových struktur může být způsobeno špatnou kvalitou mezifázového rozhraní nebo sférolitickou strukturou, kterou nebylo možné v laboratorních podmínkách blíže analyzovat.



Obr. 4.10 Mez pevnosti v tahu jednotlivých materiálových struktur

Při hodnocení tažnosti biopolymerních struktur lze na základě obr. 4.11 konstatovat, že s obsahem částicového plniva na bázi kávové sedliny a EBS se materiálovým strukturám snižuje jmenovité poměrné prodloužení při přetržení. U vzorku PLLA s plnivem na bázi EBS je tažnost závislá na jeho množství. Při 1 hm. % EBS je tažnost shodná s tažností PLLA. Rozdíl ve velikosti poměrného prodloužení při přetržení je pozorovatelný i v závislosti na termodynamických podmínkách chlazení, kdy u čisté PLLA struktury vstřikované do teplé formy došlo k poklesu tažnosti oproti PLLA struktuře ze studené formy až o 72 %, což lze vysvětlit vyšším amorfním podílem v materiálové struktuře.





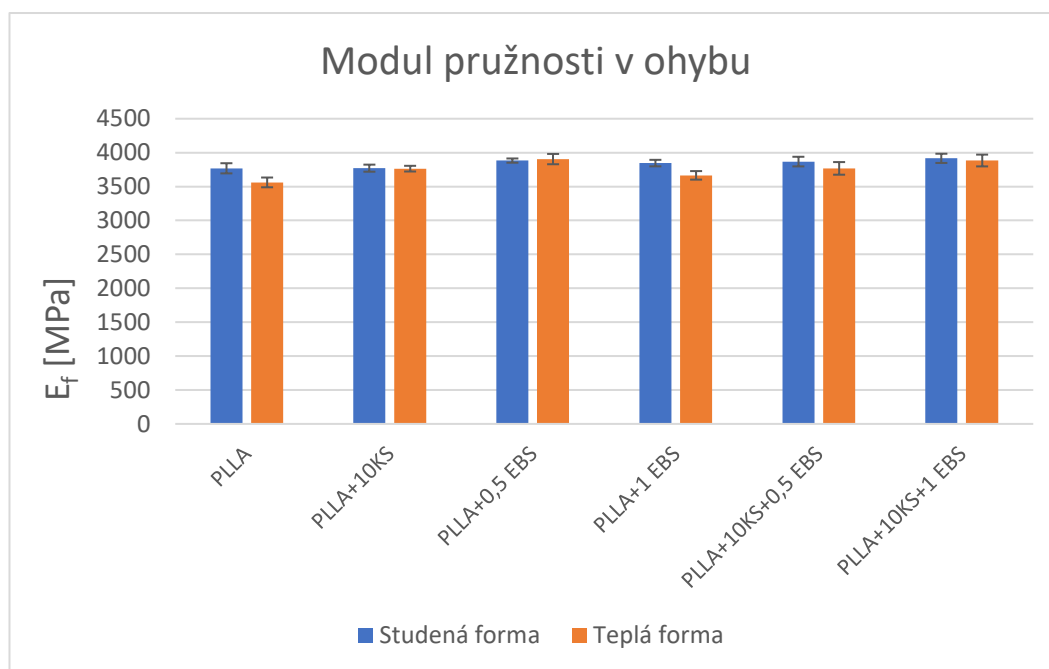
Obr. 4.11 Jmenovité poměrné prodloužení při přetržení jednotlivých materiálových struktur

4.3.2 Vyhodnocení ohybových vlastností materiálových struktur

Zkouška ohybových vlastností byla provedena podle mezinárodní normy ČSN EN ISO 178. V rámci měření ohybových vlastností byly naměřeny mez pevnosti v ohybu (σ_{fm}) a modul pružnosti v ohybu (E_f). Veškerá získaná data jsou uvedena v experimentální části diplomové práce v tab. 3.16. Naměřené ohybové vlastnosti materiálových struktur jsou graficky znázorněny na obr. 4.12 a obr. 4.13.

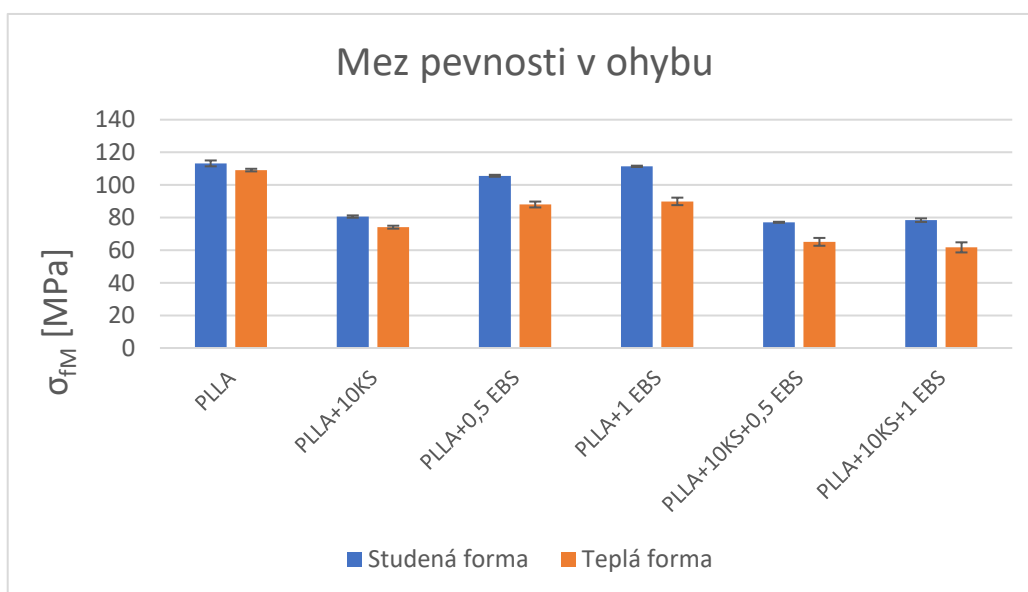
Měření ohybových vlastností materiálových struktur vstříkovaných do studené formy neprokázalo vliv částicových plniv (KS a EBS) na změnu modulu pružnosti v ohybu, která se pohybovala v rozmezí 4 % (oproti čisté PLLA), což je statisticky nevýznamné. Tyto výsledky jsou ve shodě s výsledky modulu pružnosti v tahu. Nárůst modulu pružnosti v ohybu (do 10 %) oproti PLLA byl zaznamenán u všech materiálových struktur vstříkovaných do teplé formy, který byl způsoben částicovými plnivými na bázi KS a EBS působící v PLLA jako nukleační činidla zvyšují stupeň krystalinity materiálu. Účinek synergického efektu mezi částicovými plnivými (EBS a KS) na modulu pružnosti v ohybu není u materiálových struktur příliš výrazný (do 4 %), obdobně jako u modulu pružnosti v tahu.





Obr. 4.12 Modulus pružnosti v ohybu jednotlivých materiálových struktur

Průměrné hodnoty meze pevnosti v ohybu hodnocených materiálových struktur jsou uvedeny graficky na obr. 4.13. Přidáním částicového plniva, zejména na bázi kávové sedliny (vlivem nízkého aspektivního poměru typického pro částicová plniva) se obdobně jako u tahových vlastností pevnost v ohybu snižuje. K nejvýraznějšímu poklesu dochází při vstřikování do teplé formy, a to i u struktur PLLA s EBS, přestože materiály vykazují vyšší stupeň krystalinity. Může to být dáno kvalitou mezifázové adheze mezi plnivem a matricí, dispergací částicového plniva, případně sférolitickou strukturou, kterou by bylo vhodné analyzovat v navazující studii.

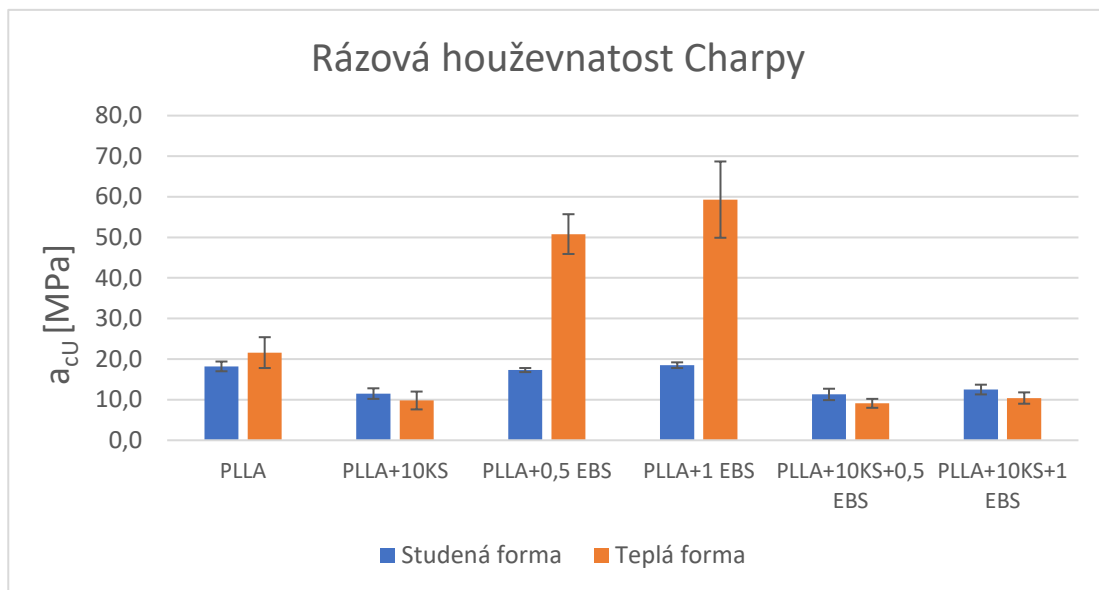


Obr. 4.13 Mez pevnosti v ohybu jednotlivých materiálových struktur



4.3.3 Vyhodnocení rázové houževnatosti materiálových struktur a morfologie lomových ploch

Rázová houževnatost je materiálová vlastnost udávající energii, kterou je vzorek schopen absorbovat, než dojde k jeho přeražení. Rázové vlastnosti jsou spojeny s materiálovou strukturou vzorků a mezifázovým rozhraním mezi matricí a plnivem (patrné ze snímků SEM). U vzorků čisté PLLA vstříkovaných do studené formy byla naměřena průměrná hodnota rázové houževnatosti Charpy cca 18 kJ/m², která v rámci směrodatné odchylky koresponduje s rázovou houževnatostí PLLA z teplé formy (viz obr. 4.14). Lomové plochy vzorků PLLA tvoří lamelovitou strukturu, která vzniká šířením trhlin v materiálu. Na povrchu lomových ploch jsou vidět jemné fibrily vznikající při deformaci amorfni části materiálové struktury PLLA. Podobné hodnoty rázové houževnatosti (jako u PLLA), dosahovaly také vzorky obsahující 0,5 ÷ 1 hm. % EBS ze studené formy. Částice EBS nepůsobily ve struktuře PLLA jako nehomogenita (viz obr. 4.15), ale zároveň dostatečně nezvýšily stupně krystalinity (viz tab. 3.6), pro nárůst rázové houževnatosti. Lomové plochy materiálových struktur PLLA s částicemi EBS mají hrubší strukturu porušení a na povrchu jsou patrné malé částice patřící EBS.

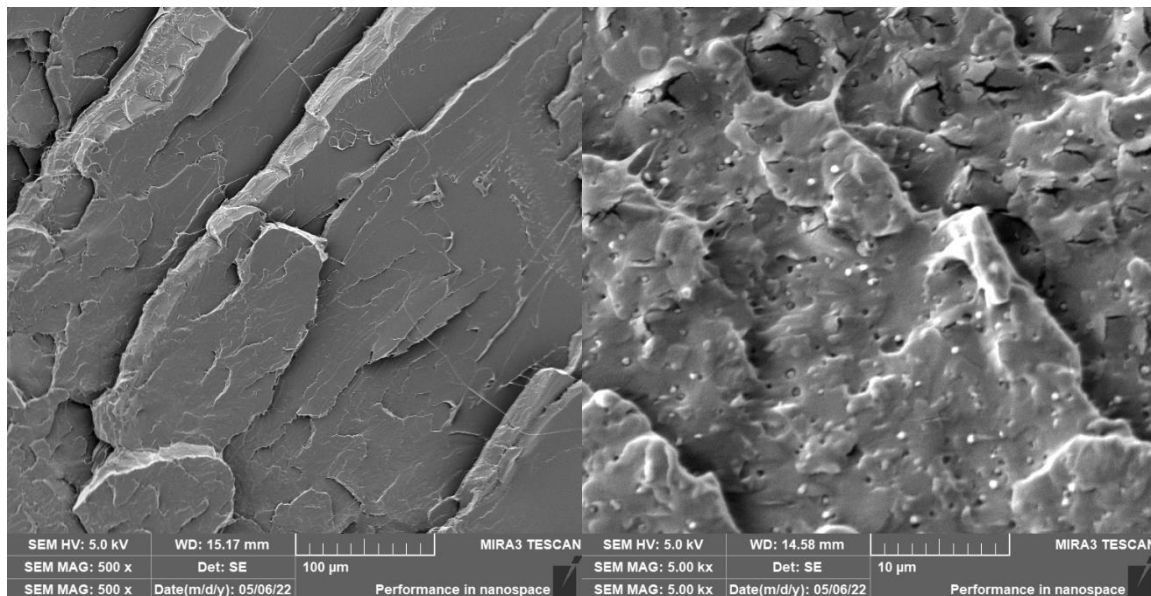


Obr. 4.14 Rázová houževnatost metou Charpy pro jednotlivé materiálové struktury

Nejvyšší nárůst rázové houževnatosti byl zaznamenán u vzorků PLLA s 0,5 hm. % a 1 hm. % EBS vstříkovaných do teplé formy, kde se rázová houževnatost zvýšila až na 59 kJ/m². Nárůst rázové houževnatosti 2,7krát oproti čisté PLLA je možné vysvětlit vlastnostmi EBS (jedná se o lubrikant) a příznivou krystalizací materiálových struktur

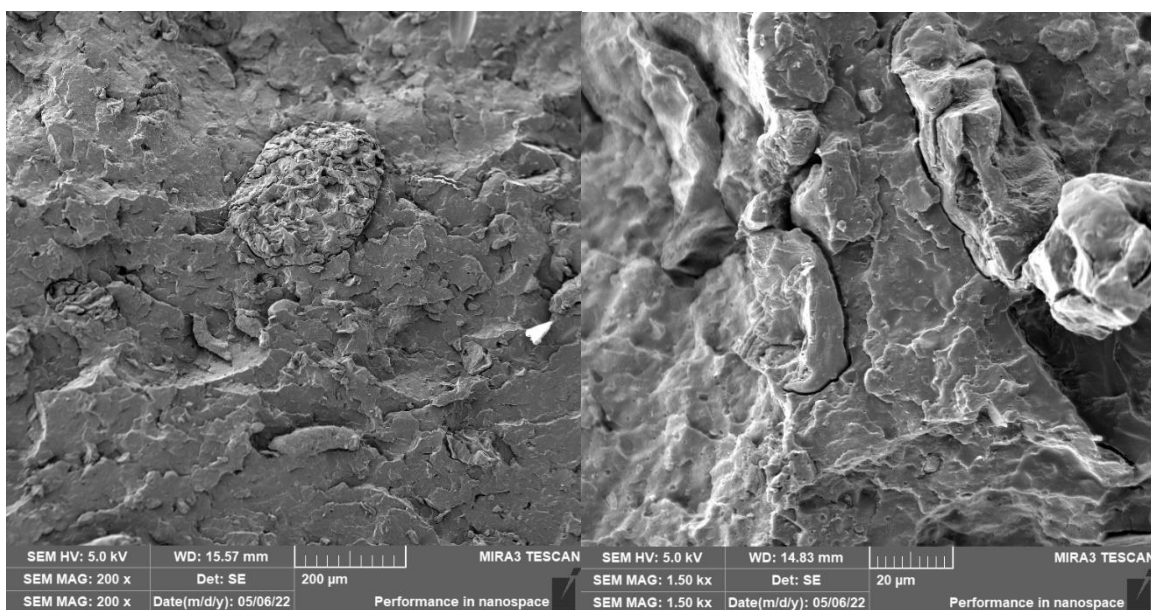


PLLA s EBS vstřikováním do teplé formy, stejně jako to ve své studii prokázali Tábi a kol. [84] u směsi PLA s ethylenvinylacetátem (EVA).



Obr. 4.15 Lomová plocha PLLA ze studené formy (vlevo) a lomová plocha PLLA s 1 hm. % EBS ze studené formy (vpravo)

Materiálové struktury obsahující kávovou sedlinu vykazují pokles rázové houževnatosti na cca 10 kJ/m². Pokles rázové houževnatosti je způsoben přítomností částic KS v materiálové struktuře. Mezi KS a matricí PLLA nedochází k dokonalému mezifázovému rozhraní a vznikají mezi nimi kavity (viz obr. 4.16), částice KS působí jako koncentrátoři napětí a způsobují tak snížení rázové houževnatosti struktury. Pozitivní účinek kompozitů PLLA s 10 hm. % KS a 0,5 ÷ 1 hm. % EBS se vzhledem k převládajícímu účinku KS jako koncentrátoru napětí bohužel neprojevil.

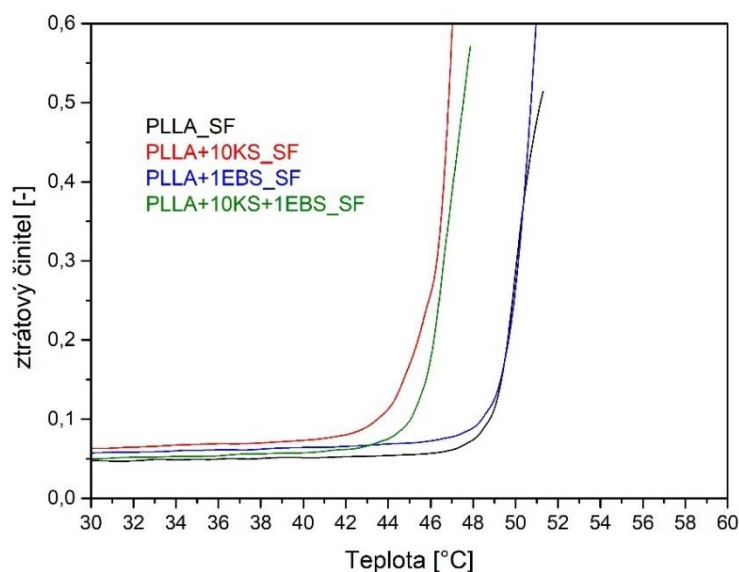


Obr. 4.16 Lomová plocha PLLA s 10 hm. % KS a 0,5 hm. % EBS ze studené formy (vlevo) a lomová plocha PLLA s 10 hm. % KS a 1 hm. % EBS z teplé formy (vpravo)



4.3.4 Vyhodnocení mechanických vlastností při cyklickém zatěžování

Vliv účinku částicového plniva na bázi EBS a KS na viskoelastické vlastnosti materiálových struktur byl hodnocen dynamicko-mechanickou analýzou (DMA). Sledován byl komplexní modul pružnosti (E^*), reálná složka modulu pružnosti (E'), imaginární složka modulu pružnosti (E'') a ztrátový činitel ($\tan \delta$) korespondující s vnitřním tlumením vibrací materiálových struktur. Materiálové struktury vstřikované do studené formy bylo možné hodnotit pouze do teploty skelného přechodu, která byla stanovena ze ztrátového činitele ($\tan \delta$). Nejvyšší teplota skelného přechodu (u vzorků vstřikovaných do studené formy) byla naměřena u čistého PLLA a vzorku PLLA s 1 hm. % EBS, které při měření ostatních mechanických vlastností vykazovaly rovněž podobné hodnoty. U zbylých materiálových struktur obsahujících KS a EBS došlo k poklesu teploty skelného přechodu (viz obr 4.17 a tab. 3.19). Posun teploty skelného přechodu byl zjištěn také ve studii Terroba-Delicadose a spol. [77], kteří pokles teploty při dynamicko-mechanickém namáhání vysvětlují plastikačním účinkem mastných kyselin obsažených v KS. Všechny materiálové struktury obsahující částicová plniva (KS a EBS) vstřikovaná do teplé formy vykazovaly nárůst teploty skelného přechodu oproti čisté PLLA ($T_g = 54\text{ }^\circ\text{C}$) až na $63\text{ }^\circ\text{C}$. Nárůst teploty skelného přechodu je zapříčiněn krystalizací PLLA účinkem částicových plniv, které měly za následek zvýšení výsledného stupně krystalinity biopolymeru. Vzniklé krystalické oblasti lépe odolávají dynamicko-mechanickému namáhání za zvyšující se teploty a zvyšují tak tuhost jednotlivých struktur.



Obr. 4.17 DMA křivky PLLA struktur (vstřikovaných do studené formy) závislosti ztrátového činitele na teplotě



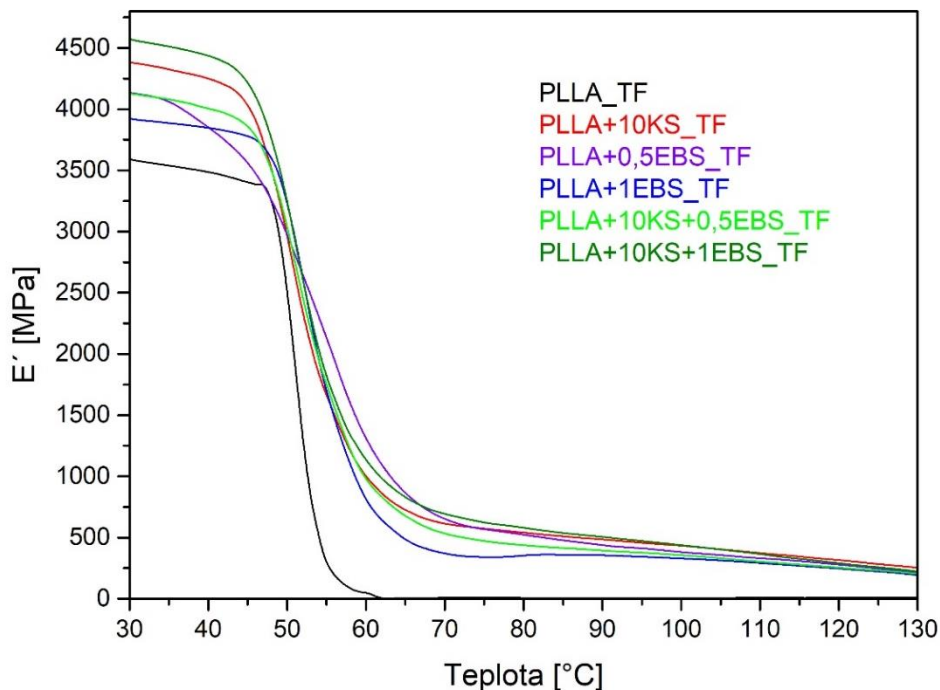
Přidáním částicových plniv (KS a EBS) do matrice PLLA dochází u všech vzorků (vstříkovaných do teplé i studené formy) k nárůstu tlumících vlastností, které jsou reprezentovány ztrátovým činitelem ($\tan \delta$) a imaginárním modulem pružnosti (E''), viz tab. 3.18. Zvýšení ztrátového činitele u materiálových struktur je způsobeno vlivem mastných kyselin obsažených v kávové sedlině a strukturou EBS, která je na bázi vosku (působí jako modifikátor houževnatosti, lubrikant) a může zpřičiňovat vyšší pohyblivost makromolekulárních řetězců, čímž se zvyšují i tlumící vlastnosti materiálových struktur. Větší vliv na tlumící vlastnosti biopolymeru a jeho viskoelastické vlastnosti má EBS (v přidaném množství 0,5 hm. %) než kávová sedlina (v množství 10 hm. %). Vzorky vstříkované do studené formy vykazují v porovnání se strukturami z teplé formy vyšší tlumící schopnosti, které jsou dány vyšším amorfním podílem v materiálových strukturách, jež je způsobený termodynamickými podmínkami chlazení. Pokud jsou v materiálové struktuře obsažena obě částicová plniva dochází k poklesu tlumících schopností materiálových struktur (jak v teplé, tak ve studené formě) v porovnání se vzorky, kde jsou plniva aplikována odděleně. Výjimku představuje vzorek PLLA + 10 KS + 1 EBS vstříkovaný do teplé formy, u kterého došlo pravděpodobně vlivem synergického efektu obou plniv k nárůstu ztrátového činitele.

Teplota formy (100 °C), vhodnější termodynamické podmínky a nukleační účinek částicových plniv přispěly k vyššímu stupni krystalinity a tím i k nárůstu reálné složky dynamického modulu pružnosti u všech materiálových struktur. I přes vyšší krystalický podíl vykazují struktury lepší tlumící vlastnosti než čistá matrice PLLA, což je způsobeno mastnými kyselinami v KS a účinkem EBS fungující na principu interního maziva zvyšující pohyblivost makromolekulárních řetězců.

Se zvyšující se teplotou při dynamicko-mechanické analýze dochází k poklesu komplexního dynamického modulu pružnosti a jeho reálné složky. Zároveň však dochází k nárůstu ztrátového činitele a imaginární složky modulu pružnosti až do teploty skelného přechodu materiálových struktur. Při teplotě 70 °C vykazují tuhost pouze vzorky obsahující částicové plnivo na bázi KS a EBS vstříkované do teplé formy. Obdobně jako u nižší teploty je u vzorku PLLA + 10 KS + 1 EBS patrný synergický efekt obou plniv zvyšující komplexní modul pružnosti až na 716 MPa. Materiálové struktury



byly schopné odolávat dynamicko-mechanickému namáhání až do teploty 130 °C, při které měly reálný modul pružnosti vyšší než 30 MPa (viz obr. 4.18).



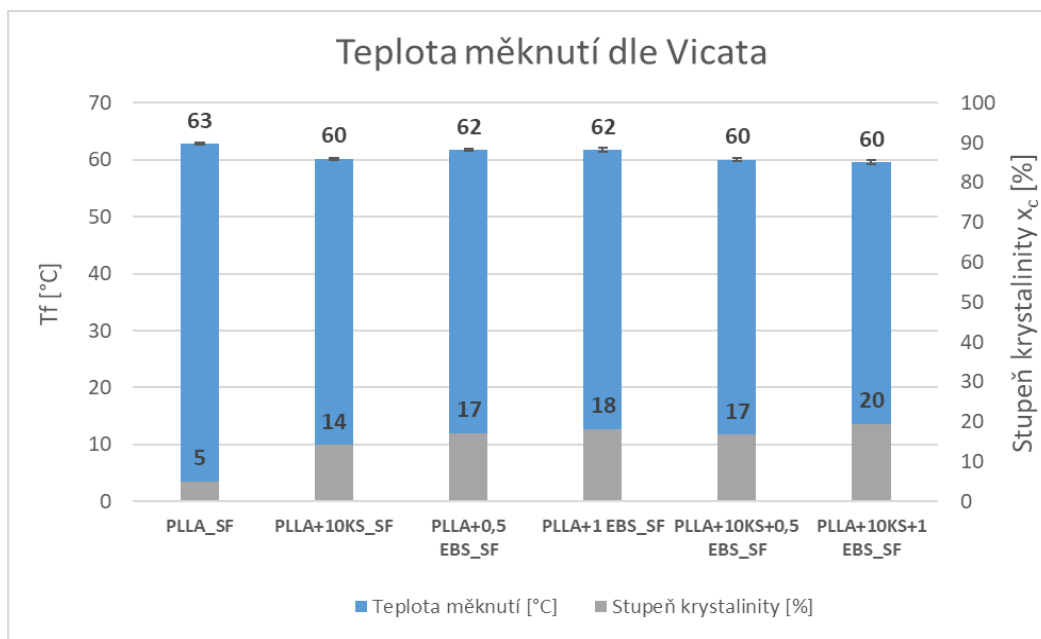
Obr. 4.18 Reálná složka dynamického modulu pružnosti pro vybrané materiálové struktury

4.4 Vyhodnocení teploty měknutí podle Vicata

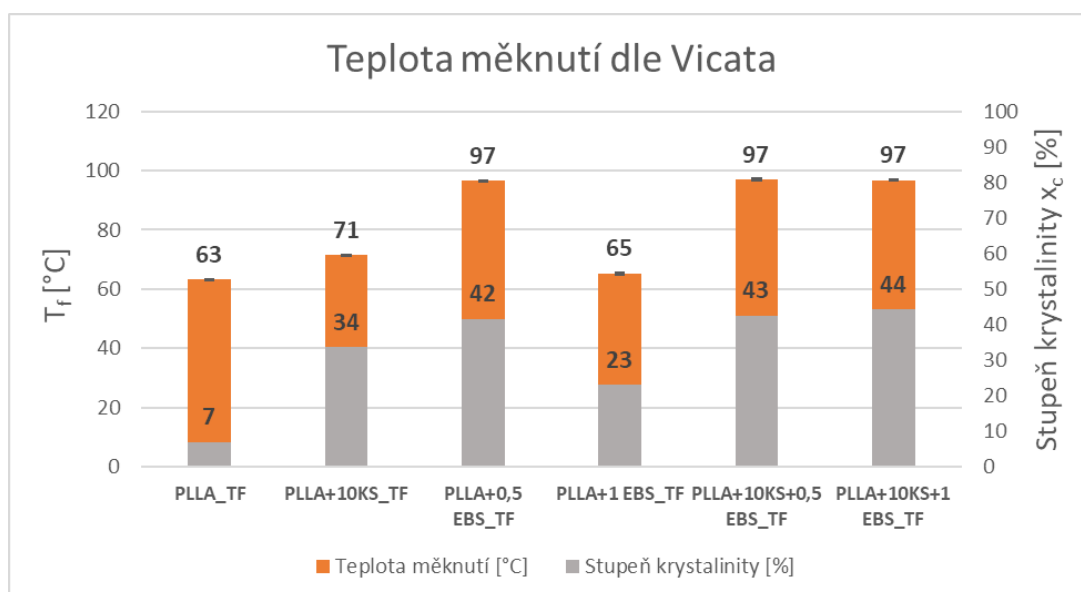
Semikrystalické materiály jako je kyselina polymléčná jsou z velké části omezené teplotou skelného přechodu, která udává jejich teplotní odolnost. Posun teploty skelného přechodu blíže k teplotě tání je závislý především na stupni krystality dané materiálové struktury. Velikost krystalického podílu v materiálové struktuře se dobře projevuje při teplotě měknutí podle Vicata. Z hodnot uvedených v tab. 3.15 je patrný posun teploty měknutí u vzorků vstřikovaných do teplé formy s výjimkou čisté PLLA, která za stanovených podmínek vstřikování není schopná dosáhnou dostatečného stupně krystalinity (okolo 7 %). U všech materiálových struktur vstřikovaných do studené formy byla naměřena konstantní teplota měknutí okolo 60 °C (viz obr. 4.21). Podobný trend byl zjištěn i při dynamicko-mechanické analýze, kde vlivem částicových plniv docházelo dokonce k mírnému snížení teploty skelného přechodu i přes jejich nukleační účinek zvyšující stupeň krystalinity až na cca 20 % (viz tab. 3.6). Oproti tomu u materiálových struktur vstřikovaných do teplé formy: PLLA + 0,5 EBS, PLLA + 10 KS + 0,5 EBS a PLLA + 10 KS + 1 EBS došlo k posunu teploty tvarové stálosti za zvýšených teplot na 96 ÷ 97 °C (viz obr. 4.22). Nárůst teploty měknutí podle Vicata (o 50 %),



v porovnání s čistou PLLA, je dán vyšším krystalickým podílem PLLA struktury (přes 40 %) podpořený nukleačním účinkem částicových plniv (EBS a KS) a vlivem posunu teploty skelného přechodu stanovené při dynamicko-mechanické analýze (viz tab. 3.19). Zvýšení teploty měknutí podle Vicata u materiálové struktury PLLA s 10 hm. % KS a 1 hm. % EBS bylo způsobeno především synergickým efektem mezi částicovými plnivy, neboť u vzorku PLLA + 1 EBS (vstříkovaného do teplé formy) byla naměřena teplota měknutí podle Vicata pouze 65,3 °C.



Obr. 4.21 Teploty měknutí podle Vicata pro PLLA struktury vstříkované do studené formy se stupněm krystalinity



Obr. 4.22 Teploty měknutí podle Vicata pro PLLA struktury vstříkované do teplé formy se stupněm krystalinity



5 Závěr

Cílem diplomové práce bylo hodnocení účinku nukleačního činidla N,N'-Ethylen bis(stearamidu) na strukturní, fyzikální a mechanické vlastnosti materiálových struktur z PLLA modifikovaných kávovou sedlinou. Kávová sedlina byla v materiálových strukturách zastoupena 10 hm.% a N,N'-Ethylen bis(stearamid) v koncentracích 0,5 a 1 hm. %. Vliv částicových plniv byl hodnocen i na základě rozdílných termodynamických podmínek chlazení (vstřikování do teplé a studené formy). Dále byla na materiálových strukturách provedena kinetika primární a sekundární krystalizace poukazující na krystalizační schopnosti jednotlivých materiálových struktur.

Snímky z elektronové mikroskopie potvrdily dobrou dispergaci částicových plniv EBS a KS v matrici PLLA. Mezi KS a matricí PLLA bohužel nevzniklo dokonalé mezifázové rozhraní a kolem částic kávy se tvořily kavity. Částicová plniva (vlivem jejich nukleačního účinku) prokázala pozitivní vliv na zvýšení stupně krystalinity materiálových struktur při vstřikování do teplé i studené formy. Krystalizační schopnosti částicových plniv se potvrdily i při vyšších rychlostech chlazení, při kterých má PLLA jen omezenou schopnost krystalizace. Pozitivní účinek zvyšující výslednou krystalinitu materiálové struktury měl synergický efekt vznikající mezi KS a EBS u vzorku PLLA + 10 KS + 1 EBS vstřikovaného do teplé formy. Částicová plniva (především pak EBS) se snižující se rychlostí chlazení posouvala teplotu primární krystalizace k vyšším hodnotám a teplotu sekundární krystalizace k nižším. Studium kinetiky krystalizace prokázalo pozitivní vliv částicových plniv na rychlost krystalizačního růstu sférolitů, jak při primární, tak i při sekundární krystalizaci. Současně s rychlostí krystalizace rostla i velikost relativní krystalinity při teplotě primární krystalizace. Částicová plniva také způsobovala posun teploty primární krystalizace v inflexním bodě teplotní závislosti α_T k vyšším hodnotám, přičemž nedocházelo k výrazným změnám poločasu primární krystalizace.

Termogravimetrická analýza prokázala negativní účinek částicových plniv (KS a EBS) na teplotní odolnost materiálových struktur. Vzorky obsahující KS a EBS vykazovaly sníženou teplotu degradace vlivem mastných kyselin (obsažených v KS)



štěpících esterové vazby v PLLA a vlivem chemických reakcí EBS s makromolekulárními řetězci v PLLA. Nejvyšší pokles teploty degradace byl zaznamenán u vzorku PLLA + 10 KS + 0,5 EBS vlivem synergického efektu mezi plnivou způsobující snížení teplotní odolnosti materiálové struktury. Velikost této změny nemá negativní vliv na podmínky zpracování, neboť teplota taveniny PLLA nepřekračuje 200 °C.

Měření tahových a ohybových vlastností prokázalo, že částicová plniva u materiálových struktur vstřikovaných do studené formy nemají vliv na modul pružnosti v tahu ani v ohybu. Při změně teploty formy (na vyšší hodnotu – 100 °C) dochází k pozitivnímu účinku částicových plniv na kinetiku krystalizace a výsledný stupeň krystalinity a tím k mírnému nárůstu modulu pružnosti v tahu i v ohybu. Zároveň však částicová plniva (především pak kávová sedlina) působí v materiálových strukturách jako koncentrátor napětí snižující mez pevnosti v tahu i ohybu. Snížení meze pevnosti v tahu i v ohybu je způsobeno také fyzikálními vlastnostmi plniva a špatným aspektivním poměrem částic kávové sedliny. Pozitivní účinek EBS byl prokázán u vzorků PLLA + 0,5 EBS a PLLA + 1 EBS vstřikovaných do teplé formy, u kterých došlo k nárůstu rázové houževnatosti vlivem vlastností EBS (jedná se o lubrikant) a příznivou krystalizací daných struktur.

Studium mechanických vlastností při cyklickém zatěžování prokázalo, že přidáním částicových plniv dochází u materiálových struktur ke zlepšení vnitřního tlumení vibrací a současně ke zvýšení reálné složky dynamického modulu pružnosti. Zaznamenán byl i účinek částicových plniv na teplotu skelného přechodu, která se u vzorků vstřikovaných do studené formy snižovala a u vzorků vstřikovaných do teplé formy naopak zvyšovala. Vyšší teplota skelného přechodu se podílela společně s vysokým stupněm krystalinity na dobré tuhosti materiálových struktur i při zvýšených teplotách, což se projevilo i na teplotě měknutí dle Vicata, při které vzorky obsahující KS společně s 0,5 ÷ 1 hm. % EBS prokázaly tvarovou stálost za zvýšených teplot blízkých se až ke 100 °C způsobenou synergickým efektem částicových plniv.

Na základě získaných výsledků, bych v navazující studii doporučil využití vhodných kompatibilizačních postupů pro modifikace struktury matrice a snížení





mezifázového napětí na rozhraní mezi maticí PLLA a částicemi kávy (případně částicemi EBS), které by mohly přispět ke zlepšení pevnostních charakteristik.



Seznam použité literatury

- [1] VAŠÍČEK, Adam. *Vliv přidaných aditiv a technologických podmínek přípravy na krystalizaci symetrické směsi PLLA/PDLA biopolymerů*. Liberec, 2021. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci.
- [2] KROISOVÁ, Dora, TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI, a KATEDRA MATERIÁLU. *Biodegradovatelné polymery - Úvod do problematiky*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2009. ISBN 978-80-7372-468-9.
- [3] Global plastic production 1950-2020. *Statista* [online]. [vid. 2021-11-23]. Dostupné z: <https://www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950/>
- [4] *WORLD BIOPOLYMERS MARKET 2019-2020* [online]. [vid. 2021-11-23]. Dostupné z: <https://ect-center.com/blog/biopolymers-market-2019>
- [5] RUBAN, S. Biobased Packaging - Application in Meat Industry. *Veterinary World* [online]. 2009, **2**(2), 79. ISSN 0972-8988. Dostupné z: doi:10.5455/vetworld.2009.79-82
- [6] VALEŠ, Petr. *Studie struktury a vlastností polymerních kompozitů na bázi PLA a kávové sedliny*. Liberec, 2019. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci.
- [7] *7 Survival Uses Of Pine Resin You Need To Know | Survival Life* [online]. 5. březen 2019 [vid. 2022-03-14]. Dostupné z: <https://blog.gunassociation.org/5-survival-uses-of-pine-resin/>
- [8] AVÉROUS, Luc a Eric POLLET. Biodegradable Polymers. In: Luc AVÉROUS a Eric POLLET, ed. *Environmental Silicate Nano-Biocomposites* [online]. London: Springer London, 2012 [vid. 2021-11-19], Green Energy and Technology, s. 13–39. ISBN 978-1-4471-4101-3. Dostupné z: doi:10.1007/978-1-4471-4108-2_2
- [9] VROMAN, Isabelle a Lan TIGHZERT. Biodegradable Polymers. *Materials* [online]. 2009, **2**(2), 307–344. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma2020307
- [10] BENEŠOVÁ, Pavla. *Bioprodukce, charakterizace a aplikace vybraných biopolymerů* [online]. Brno, 2017. Vysoké učení technické v Brně. Dostupné z: https://www.vut.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=141882
- [11] RASAL, Rahul M., Amol V. JANORKAR a Douglas E. HIRT. Poly(lactic acid) modifications. *Progress in Polymer Science* [online]. 2010, **35**(3), 338–356. ISSN 00796700. Dostupné z: doi:10.1016/j.progpolymsci.2009.12.003
- [12] *Karboxylové kyseliny | E-ChemBook :: Multimediální učebnice chemie* [online]. [vid. 2022-01-07]. Dostupné z: <http://e-chembook.eu/karboxylove-kyseliny>
- [13] VIDA, Mikuláš. *Studium využití esterů kyseliny mččné pro přípravu laktidů v PLA* [online]. Brno, 2014. Vysoké učení technické v Brně. Dostupné z: https://www.vut.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=82922
- [14] NARAYANAN, Niju, Pradip K. ROYCHOUDHURY a Aradhana SRIVASTAVA. L (+) lactic acid fermentation and its product polymerization. *Electronic Journal of Biotechnology* [online]. 2004, **7**(2), 0–0. ISSN 0717-3458, 0717-3458. Dostupné z: doi:10.2225/vol7-issue2-fulltext-7





- [15] LYSÁKOVÁ, Klára. *Stanovení hydroxykyselin včetně jejich nízko a vysokomolekulárních derivátů* [online]. Brno, 2017. Vysoké učení technické v Brně. Dostupné z: https://www.vut.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=146505
- [16] VIJAYAKUMAR, J., Viruthagiri THANGAVELU a Aravindan RAJENDRAN. Recent Trends in the Production, Purification and Application of Lactic Acid. *Chemical & Biochemical Engineering Quarterly (cabeq@pbf.hr)*; Vol.22 No.2. 2008, **22**.
- [17] THAKUR, Vijay Kumar, Manju Kumari THAKUR a Michael R. KESSLER. *Handbook of Composites from Renewable Materials, Physico-Chemical and Mechanical Characterization*. B.m.: John Wiley & Sons, 2017. ISBN 978-1-119-22432-7.
- [18] AURAS, Rafael, ed. *Poly(lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications/ edited by Rafael Auras ... [et al.]*. Hoboken, N.J: Wiley, 2010. Wiley series on polymer engineering and technology. ISBN 978-0-470-29366-9.
- [19] SÖDERGÅRD, Anders a Mikael STOLT. Industrial Production of High Molecular Weight Poly(Lactic Acid). In: Rafael AURAS, Loong-Tak LIM, Susan E. M. SELKE a Hideto TSUJI, ed. *Poly(Lactic Acid)* [online]. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2010 [vid. 2022-01-07], s. 27–41. ISBN 978-0-470-64984-8. Dostupné z: doi:10.1002/9780470649848.ch3
- [20] STAINBUCHEL, Alexandr. *Biopolymers for medical and pharmaceutical applications*. nedatováno. 1. ISBN 978-3-527-311.
- [21] HONG, Chae Hwan, Si Hwan KIM, Ji-Yeon SEO a Do Suck HAN. Development of Four Unit Processes for Biobased PLA Manufacturing. *ISRN Polymer Science* [online]. 2012, **2012**, 1–6. ISSN 2090-8733. Dostupné z: doi:10.5402/2012/938261
- [22] KRICHELDORF, Hans Rytger, ed. *Handbook of polymer synthesis*. New York: Marcel Dekker, 1992. Plastics engineering, 24. ISBN 978-0-8247-8515-4.
- [23] DE SANTIS, P. a A. J. KOVACS. Molecular conformation of poly(S-lactic acid). *Biopolymers* [online]. 1968, **6**(3), 299–306. ISSN 0006-3525, 1097-0282. Dostupné z: doi:10.1002/bip.1968.360060305
- [24] ZHANG, Jianming, Yongxin DUAN, Harumi SATO, Hideto TSUJI, Isao NODA, Shouke YAN a Yukihiro OZAKI. Crystal Modifications and Thermal Behavior of Poly(L-lactic acid) Revealed by Infrared Spectroscopy. *Macromolecules* [online]. 2005, **38**(19), 8012–8021. ISSN 0024-9297, 1520-5835. Dostupné z: doi:10.1021/ma051232r
- [25] SAEIDLLOU, Sajjad, Michel A. HUNEAULT, Hongbo LI a Chul B. PARK. Poly(lactic acid) crystallization. *Progress in Polymer Science* [online]. 2012, **37**(12), 1657–1677. ISSN 00796700. Dostupné z: doi:10.1016/j.progpolymsci.2012.07.005
- [26] ELING, B., S. GOGOLEWSKI a A.J. PENNING. Biodegradable materials of poly(l-lactic acid): 1. Melt-spun and solution-spun fibres. *Polymer* [online]. 1982, **23**(11), 1587–1593. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/0032-3861(82)90176-8
- [27] BIDMONOVÁ, Hana. Nanovláknenné membrány jako nosiče léčiv. 2. Polyvinylalkohol, chitosan, kyselina (D,L) polymléčná [online]. 2009 [vid. 2022-01-12]. Dostupné z: <https://dspace.cuni.cz/handle/20.500.11956/24206>





- [28] BRYCH, Petr. *Struktura a vlastnosti biopolymeru PLA s nanokrystaly celulózy povrchově upravených ligninem a modifikátorem houževnatosti*. Liberec, 2018. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci.
- [29] STEINBÜCHEL, Alexander a R. H. MARCHESSAULT. *Biopolymers for medical and pharmaceutical applications*. Weinheim: Wiley VCH, 2005. ISBN 978-3-527-31154-5.
- [30] JIMÉNEZ, Alfonso, Mercedes PELTZER a Roxana RUSECKAITE, ed. *Poly(lactic acid) science and technology: processing, properties, additives and applications*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2015. RSC polymer chemistry series, 12. ISBN 978-1-84973-879-8.
- [31] *Termoplasty – základní druhy* [online]. [vid. 2022-04-28]. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/18.html>
- [32] YU, Tao, Yan LI a Jie REN. Preparation and properties of short natural fiber reinforced poly(lactic acid) composites. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* [online]. 2009, **19**, s651–s655. ISSN 10036326. Dostupné z: doi:10.1016/S1003-6326(10)60126-4
- [33] 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. ISSN 0730-6679, 1098-2329. Dostupné z: doi:10.1002/adv.20032
- [34] SEIDLOVÁ, Dana. *Zvláknování biodegradabilního polymeru kyseliny mléčné* [online]. Liberec, 2009. Technická univerzita v Liberci. Dostupné z: https://dspace.tul.cz/bitstream/handle/15240/4026/mgr_16469.pdf?sequence=1
- [35] RYAN, V. *POLYLACTIDE - LIFE CYCLE* [online]. 2011 [vid. 2022-03-18]. Dostupné z: <https://technologystudent.com/joints/poly2.html>
- [36] SMITH, Ray, ed. *Biodegradable polymers for industrial applications*. Boca Raton, Fla.: CRC Press [u.a.], 2005. ISBN 978-1-85573-934-5.
- [37] AGARWAL, Mukul, Kurt W. KOELLING a Jeffrey J. CHALMERS. Characterization of the Degradation of Polylactic Acid Polymer in a Solid Substrate Environment. *Biotechnology Progress* [online]. 1998, **14**(3), 517–526. ISSN 1520-6033. Dostupné z: doi:10.1021/bp980015p
- [38] KALE, Gaurav, Rafael AURAS, Sher Paul SINGH a Ramani NARAYAN. Biodegradability of polylactide bottles in real and simulated composting conditions. *Polymer Testing*. 2007, **26**(8), 1049–1061. ISSN 0142-9418.
- [39] TEGETHOFF, F. Wolfgang, Johannes ROHLER a Evelyn KROKER, ed. *Calcium carbonate: from the Cretaceous period into the 21st century*. English ed. Basel ; Boston: Birkhauser Verlag, 2001. ISBN 978-3-7643-6425-0.
- [40] ŠPICAR, Michal. *Vliv talku a teploty temperace na vlastnosti a morfologii výstřiků z PP*. Liberec, 2008. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci.
- [41] ANDĚL, Tomáš. *Vliv minerálního plniva CaCO₃ na vlastnosti biologicky rozložitelného plastu PLA*. Liberec, 2020. Bakalářská práce. Technická univerzita v Liberci.
- [42] LEE, Carmen, Ming Meng PANG, Seong Chun KOAY, Hui Leng CHOO a Kim Yeow TSHAI. Talc filled polylactic-acid biobased polymer composites: tensile, thermal and morphological





- properties. *SN Applied Sciences* [online]. 2020, **2**(3), 354. ISSN 2523-3971. Dostupné z: doi:10.1007/s42452-020-2172-y
- [43] BATTEGAZZORE, D., S. BOCCHINI a A. FRACHE. Crystallization kinetics of poly(lactic acid)-talc composites. *Express Polymer Letters* [online]. 2011, **5**(10), 849–858. ISSN 1788618X. Dostupné z: doi:10.3144/expresspolymlett.2011.84
- [44] KUMAR, Vimal, Anshu DEV a A. P. GUPTA. Studies of poly(lactic acid) based calcium carbonate nanocomposites. *Composites Part B: Engineering* [online]. 2014, **56**, 184–188. ISSN 1359-8368. Dostupné z: doi:10.1016/j.compositesb.2013.08.021
- [45] DEETUAM, Chutimar, Chavakorn SAMTHONG, Suphattra CHOKSRIWICHIT a Anongnat SOMWANGTHANAROJ. Isothermal cold crystallization kinetics and properties of thermoformed poly(lactic acid) composites: effects of talc, calcium carbonate, cassava starch and silane coupling agents. *Iranian Polymer Journal* [online]. 2020, **29**(2), 103–116. ISSN 1026-1265, 1735-5265. Dostupné z: doi:10.1007/s13726-019-00778-4
- [46] WWW.EBRANA.CZ. *Uhličitán vápenatý Z6 | Abraziva | abranova-eshop.cz* [online]. [vid. 2022-03-18]. Dostupné z: <https://abranova-eshop.cz/uhlicitan-vapenaty-z6>
- [47] *Ethylenebis(stearamide) | Supplier | CAS 68390-94-3 | Connect Chemicals* [online]. [vid. 2022-02-22]. Dostupné z: <https://connectchemicals.com/en/product-finder/ethylenebisstearamide>
- [48] PLUTA, Mirosław, Joanna BOJDA, Ewa PIORKOWSKA, Marius MURARIU, Leila BONNAUD a Philippe DUBOIS. The effect of halloysite nanotubes and N,N'-ethylenebis (stearamide) on morphology and properties of polylactide nanocomposites with crystalline matrix. *Polymer Testing* [online]. 2017, **64**, 83–91. ISSN 01429418. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymertesting.2017.09.013
- [49] BATTEGAZZORE, Daniele, Amir NOORI a Alberto FRACHE. Natural wastes as particle filler for poly(lactic acid)-based composites. *Journal of Composite Materials* [online]. 2019, **53**(6), 783–797. ISSN 0021-9983, 1530-793X. Dostupné z: doi:10.1177/0021998318791316
- [50] OLIVEIRA, Gonçalo, Cláudia P. PASSOS, Paula FERREIRA, Manuel A. COIMBRA a Idalina GONÇALVES. Coffee By-Products and Their Suitability for Developing Active Food Packaging Materials. *Foods* [online]. 2021, **10**(3), 683. ISSN 2304-8158. Dostupné z: doi:10.3390/foods10030683
- [51] SUADUANG, N., S. ROSS, G. M. ROSS, S. PRATUMSHAT a S. MAHASARANON. Effect of spent coffee grounds filler on the physical and mechanical properties of poly(lactic acid) bio-composite films. *Materials Today: Proceedings* [online]. 2019, **17**, The First Materials Research Society of Thailand International Conference, October 31-November 3, 2017, 2104–2110. ISSN 2214-7853. Dostupné z: doi:10.1016/j.matpr.2019.06.260
- [52] DA SILVA, Ana Paula, Matheus de Paula PEREIRA, Fábio Roberto PASSADOR a Larissa Stieven MONTAGNA. PLA/Coffee Grounds Composites: A Study of Photodegradation and Biodegradation in Soil. *Macromolecular Symposia* [online]. 2020, **394**(1), 2000091. ISSN 1521-3900. Dostupné z: doi:10.1002/masy.202000091
- [53] BORGHESI, Daiana Cristina, Maíra Fernanda MOLINA, Marcos Antônio GUERRA a Maria Gabriela Nogueira CAMPOS. Biodegradation Study of a Novel Poly-Caprolactone-Coffee





- Husk Composite Film. *Materials Research* [online]. 2016, **19**, 752–758. ISSN 1516-1439, 1980-5373. Dostupné z: doi:10.1590/1980-5373-MR-2015-0586
- [54] IANNACE, S., L. AMBROSIO, S. J. HUANG a L. NICOLAIS. Poly(3-hydroxybutyrate)-co-(3-hydroxyvalerate)/Poly-L-lactide blends: Thermal and mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 1994, **54**(10), 1525–1535. ISSN 00218995, 10974628. Dostupné z: doi:10.1002/app.1994.070541017
- [55] DESTEFANO, Vincent, Salaar KHAN a Alonzo TABADA. Applications of PLA in modern medicine. *Engineered Regeneration* [online]. 2020, **1**, 76–87. ISSN 2666-1381. Dostupné z: doi:10.1016/j.engreg.2020.08.002
- [56] KRATOCHVÍL, Jaroslav a Ivan KELNAR. A simple method of evaluating non-isothermal crystallization kinetics in multicomponent polymer systems. *Polymer Testing* [online]. 2015, **47**, 79–86. ISSN 0142-9418. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymertesting.2015.07.010
- [57] KELNAR, Ivan, Jaroslav KRATOCHVÍL, Ludmila KAPRÁLKOVÁ, Alexander ZHIGUNOV a Martina NEVORALOVÁ. Graphite nanoplatelets-modified PLA/PCL: Effect of blend ratio and nanofiller localization on structure and properties. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* [online]. 2017, **71**, 271–278. ISSN 17516161. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmbbm.2017.03.028
- [58] BURZIC, Ivana, Claudia PRETSCHUH, Dominik KAINEDER, Gerhard EDER, Jiří SMILEK, Jiří MÁŠILKO a Wöss KATERYNA. Impact modification of PLA using biobased biodegradable PHA biopolymers. *European Polymer Journal* [online]. 2019, **114**, 32–38. ISSN 00143057. Dostupné z: doi:10.1016/j.eurpolymj.2019.01.060
- [59] ARRIETA, M.P., E. FORTUNATI, F. DOMINICI, E. RAYÓN, J. LÓPEZ a J.M. KENNY. Multifunctional PLA–PHB/cellulose nanocrystal films: Processing, structural and thermal properties. *Carbohydrate Polymers* [online]. 2014, **107**, 16–24. ISSN 01448617. Dostupné z: doi:10.1016/j.carbpol.2014.02.044
- [60] LI, Longzhen, Wei HUANG, Bingjie WANG, Wenfeng WEI, Qun GU a Peng CHEN. Properties and structure of polylactide/poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PLA/PHBV) blend fibers. *Polymer* [online]. 2015, **68**, 183–194. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2015.05.024
- [61] LORENZO, Arnaldo T., María Luisa ARNAL, Julio ALBUERNE a Alejandro J. MÜLLER. DSC isothermal polymer crystallization kinetics measurements and the use of the Avrami equation to fit the data: Guidelines to avoid common problems. *Polymer Testing* [online]. 2007, **26**(2), 222–231. ISSN 01429418. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymertesting.2006.10.005
- [62] LIU, Yufei, Li WANG, Yong HE, Zhongyong FAN a Suming LI. Non-isothermal crystallization kinetics of poly(L-lactide): Non-isothermal crystallization kinetics of PLLA. *Polymer International* [online]. 2010, **59**(12), 1616–1621. ISSN 09598103. Dostupné z: doi:10.1002/pi.2894
- [63] TOBIN, Marvin C. Theory of phase transition kinetics with growth site impingement. I. Homogeneous nucleation. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* [online]. 1974, **12**(2), 399–406. ISSN 00981273, 15429385. Dostupné z: doi:10.1002/pol.1974.180120212





- [64] OZAWA, T. Kinetics of non-isothermal crystallization. *Polymer* [online]. 1971, **12**(3), 150–158. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/0032-3861(71)90041-3
- [65] LI, H. a M. A. HUNEAULT. Crystallization of PLA/Thermoplastic Starch Blends. *International Polymer Processing* [online]. 2008, **23**(5), 412–418. ISSN 2195-8602, 0930-777X. Dostupné z: doi:10.3139/217.2185
- [66] CICCONE, William J. II, Cary MOTZ, Christian BENTLEY a James P. TASTO. Bioabsorbable Implants in Orthopaedics: New Developments and Clinical Applications. *JAAOS - Journal of the American Academy of Orthopaedic Surgeons*. 2001, **9**(5), 280–288. ISSN 1067-151X.
- [67] WOLF, Oliver, Joachim SCHLEICH, Frank MARSCHEIDER-WEIDEMANN, Martin PATEL, Manuela CRANK, Gerhard ANGERER, B??rbel H??SING, a INSTITUTE FOR PROSPECTIVE TECHNOLOGICAL STUDIES. *Techno-economic feasibility of large-scale production of bio-based polymers in Europe*. Luxembourg: Publications Office, 2005. ISBN 978-92-79-01230-3.
- [68] SIN, Lee Tin, Abdul Razak RAHMAT a Wan Aizan Wan Abdul RAHMAN. Applications of Poly(lactic Acid). In: *Poly(lactic Acid)*. B.m.: Elsevier, 2013, s. 301–327. ISBN 978-1-4377-4459-0.
- [69] ONG, Kevin, Min YUN a Joshua WHITE. New biomaterials for orthopedic implants. *Orthopedic Research and Reviews* [online]. 2015, 107. ISSN 1179-1462. Dostupné z: doi:10.2147/ORR.S63437
- [70] NOVÁK, Jan. *Biopolymerní kompozitní fólie PLA s částicovým plnivem na bázi kávové sedliny*. Liberec, 2021. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci.
- [71] *Product Data Sheet Luminy® L130* [online]. 7. červen 2019. Dostupné z: <https://www.totalenergies-corbion.com/media/yvmidsjgr/pds-luminy-l130-190507.pdf>
- [72] BARRIOS-RODRÍGUEZ, Yeison, Gentil A. COLLAZOS-ESCOBAR a Nelson GUTIÉRREZ-GUZMÁN. ATR-FTIR FOR CHARACTERIZING AND DIFFERENTIATING DRIED AND GROUND COFFEE CHERRY PULP OF DIFFERENT VARIETIES (*Coffea Arabica* L.). *Engenharia Agrícola* [online]. 2021, **41**(1), 70–77. ISSN 1809-4430, 0100-6916. Dostupné z: doi:10.1590/1809-4430-eng.agric.v41n1p70-77/2021
- [73] *N,N -Ethylenebis(stearamide) beads, 840um 110-30-5* [online]. [vid. 2022-05-11]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/>
- [74] NAKHAEI, Mostafa, Koorosh NADERI, Aliasghar Akbari NASREKANI a David H. TIMM. Moisture resistance study on PE-wax and EBS-wax modified warm mix asphalt using chemical and mechanical procedures. *Construction and Building Materials* [online]. 2018, **189**, 882–889. ISSN 0950-0618. Dostupné z: doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.08.216
- [75] VULUGA, Zina, Mihai COROBEA, Cristina ELIZETXEA, Mario ORDONEZ, Marius GHIUREA, Valentin RADITOIU, Cristian NICOLAE, Dorel FLOREA, Michaela IORGA, Raluca SOMOGHI a Bogdan TRICA. Morphological and Tribological Properties of PMMA/Halloysite Nanocomposites. *Polymers* [online]. 2018, **10**(8), 816. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym10080816
- [76] NEW Xplore MC15 HT Micro Compounder. *Engelmann & Buckham* [online]. [vid. 2022-04-01]. Dostupné z: <https://www.buckham.co.uk/machines/new-xplore-mc15-ht-micro-compounder/>





- [77] TERROBA-DELICADO, Enrique, Stefano FIORI, Jaume GOMEZ-CATURLA, Nestor MONTANES, Lourdes SANCHEZ-NACHER a Sergio TORRES-GINER. Valorization of Liquor Waste Derived Spent Coffee Grains for the Development of Injection-Molded Polylactide Pieces of Interest as Disposable Food Packaging and Serving Materials. *Foods* [online]. 2022, **11**(8), 1162. ISSN 2304-8158. Dostupné z: doi:10.3390/foods11081162
- [78] SARASUA, Jose-Ramon, Robert E. PRUD'HOMME, Muriel WISNIEWSKI, Alain LE BORGNE a Nicolas SPASSKY. Crystallization and melting behavior of polylactides. *Macromolecules*. 1998, **31**(12), 3895–3905.
- [79] CAI, Yan-Hua. Influence of Ethylene bis-Stearamide on Crystallization Behaviour of Poly(L-lactide). *Asian Journal of Chemistry* [online]. 2013, **25**(11), 6219–6221. ISSN 09707077, 0975427X. Dostupné z: doi:10.14233/ajchem.2013.14326
- [80] YANG, W., E. FORTUNATI, F. DOMINICI, G. GIOVANALE, A. MAZZAGLIA, G.M. BALESTRA, J.M. KENNY a D. PUGLIA. Synergic effect of cellulose and lignin nanostructures in PLA based systems for food antibacterial packaging. *European Polymer Journal* [online]. 2016, **79**, 1–12. ISSN 00143057. Dostupné z: doi:10.1016/j.eurpolymj.2016.04.003
- [81] BĚHÁLEK, Luboš, Jan NOVÁK, Pavel BRDLÍK, Martin BORŮVKA, Jiří HABR a Petr LENFELD. Physical Properties and Non-Isothermal Crystallisation Kinetics of Primary Mechanically Recycled Poly(l-lactic acid) and Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate). *Polymers* [online]. 2021, **13**(19), 3396. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym13193396
- [82] NEKHAMANURAK, Bawornkit, Pajaera PATANATHABUTR a Nattakarn HONGSRIPHAN. The Influence of Micro-/Nano-CaCO₃ on Thermal Stability and Melt Rheology Behavior of Poly(Lactic Acid). *Energy Procedia* [online]. 2014, **56**, 118–128. ISSN 18766102. Dostupné z: doi:10.1016/j.egypro.2014.07.139
- [83] NAGARAJAN, Vidhya, Amar K. MOHANTY a Manjusri MISRA. Perspective on Polylactic Acid (PLA) based Sustainable Materials for Durable Applications: Focus on Toughness and Heat Resistance. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* [online]. 2016, **4**(6), 2899–2916. Dostupné z: doi:10.1021/acssuschemeng.6b00321
- [84] TÁBI, Tamás. The application of the synergistic effect between the crystal structure of poly(lactic acid) (PLA) and the presence of ethylene vinyl acetate copolymer (EVA) to produce highly ductile PLA/EVA blends. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2019, **138**(2), 1287–1297. ISSN 1588-2926. Dostupné z: doi:10.1007/s10973-019-08184-x





Seznam příloh

Příloha 1: Materiálový list biopolymeru PLLA Luminy L130

Příloha 2: TG křivky PLLA struktur

Příloha 3: DSC křivky PLLA struktur

Příloha 4: Naměřené hodnoty PLLA struktur z DSC

Příloha 5: Teploty měknutí podle Vicata

Příloha 6: Tahové vlastnosti PLLA struktur

Příloha 7: Ohybové vlastnosti PLLA struktur

Příloha 8: Rázové vlastnosti PLLA struktur

Příloha 9: DMA křivky PLLA struktur



Příloha 1: Materiálový list PLLA Luminy 130

Product Data Sheet

Luminy® L130

Revision date 07 May 2019
Page 1 of 3
Date previous version 01 Sep 2017
Version & language 7/0972 - EN
Product availability Global
Product status Commercial

PRODUCT DATA SHEET
LUMINY® L130

Interested in solutions for bioplastics? Please contact us at
www.total-corbion.com pla@total-corbion.com

DESCRIPTION

PLA is a biobased polymer derived from natural resources and offers a significant reduction in carbon footprint compared to oil-based plastics. Luminy® L130 is a high heat, medium flow PLA homopolymer suitable for injection molding and fiber spinning. Compared to standard PLA, these PLA homopolymers have higher melting points and an increased rate of crystallization. As a result, compounds containing PLA homopolymers are suitable for the production of semi-crystalline parts, which exhibit a higher temperature resistance.

TYPICAL PROPERTIES¹

Physical properties	Method	Typical value
Density	Literature value	1.24 g/cm ³
Melt flow index	ISO 1133-A (210°C/2.16kg)	23 g/10 min
Melt flow index	ISO 1133-A (190°C/2.16kg)	10 g/10 min
Stereochemical purity	Total Corbion PLA method	≥ 99% (L-isomer)
Appearance	Visual	Crystalline white pellets
Residual monomer	Total Corbion PLA method	≤ 0.3%
Water / moisture	Coulometric Karl-Fischer	≤ 400 ppm
Melting temperature	DSC	175°C
Glass transition temperature	DSC	60°C
Mechanical properties	Method	Typical value
Tensile modulus	ISO 527-1	3500 MPa
Tensile strength	ISO 527-1	50 MPa
Elongation at break	ISO 527-1	≤ 5%
Charpy notched impact, 23°C	ISO 179-1eA	≤ 5 kJ/m ²
Heat deflection temp, amorphous ²	ISO 75-1	60°C
Heat deflection temp, crystalline ²	ISO 75-1	105°C

¹ Typical properties, not to be interpreted as specifications

² HDT B, 0.45MPa flatwise. HDT depends on processing conditions. For crystalline resins, formulation included 3-7% nucleating agent (Luminy® D070) and molding took place in a 90-100°C tool

PROCESSING INFORMATION & RECOMMENDATIONS

PLA homopolymers and PLA compounds can be processed on conventional injection molding equipment. To prevent or reduce the degradation of PLA during processing, it is recommended to use a barrel with a content of 3-5 times the shot weight, a (general purpose) screw with a L/D ratio of at least 20:1 and if applicable low shear hotrunners in the mold. Pre-drying of the resin is recommended.

Start-up and shutdown

- The equipment needs to be well cleaned and purged to prevent cross contamination.
- At the start of the run it is recommended to purge the system with a polyolefin or a purging compound (e.g. Dyna-Purge, Clean LDPE) followed by purging with the PLA homopolymer or PLA compound at its processing conditions.
- At the completion of the run it is recommended to purge the system using a purging compound again.

Injection molding processing recommendations

Predrying	4-6 hours at 100°C
Throat	20-40°C
Feed zone	155-175°C
Compression zone	180-220°C
Metering zone	180-220°C
Nozzle	180-220°C
T _{meat}	180-220°C
T _{mold, amorphous}	20-30°C
T _{mold, crystalline}	90-100°C
Back pressure (Bar, specific)	50-100 bar
Screw speed	As slow as possible

Typical settings, may require optimization



© Copyright 2019 Total Corbion PLA. All rights reserved. No part of this publication may be copied, downloaded, reproduced, stored in a retrieval system or transmitted in any form by any means, electronic, mechanical, photocopied, recorded or otherwise, without permission of the publisher. No representation or warranty is made as to the truth or accuracy of any data, information or opinions contained herein or as to their suitability for any purpose, condition or application. None of the data, information or opinions herein may be relied upon for any purpose or reason. Total Corbion PLA disclaims any liability, damages, losses or other consequences suffered or incurred in connection with the use of the data, information or opinions contained herein. In addition, nothing contained herein shall be construed as a recommendation to use any products in conflict with existing patents covering any material or its use. TOTAL is a trademark owned and registered by Total S.A., used under license by Total Corbion PLA BV. CORBION is a trademark owned and registered by CORBION N.V. used under license by Total Corbion PLA BV.

TCP_IPDS-LUMINYL130-07/0972-EN-190507

Obr. P1.1 Materiálový list PLLA Luminy 130 1. část



Product Data Sheet

Luminy® L130

Revision date 07 May 2019
Page 2 of 3
Version & language 7/0972 - EN

After completion of the run, PLA must be removed from the whole system. PLA can degrade into lactic acid causing corrosion of the equipment (e.g. die plates).

MOISTURE & PRE-DRYING

It is recommended to dry Luminy® L130 from the packaging for 4-6 hours at 100°C. Drying of semicrystalline PLA homopolymer can be performed in a desiccant hot air dryer, with a dew point of -40°C or less. It is recommended to reduce the moisture content before melt processing to a level less than 250ppm and preferably less than 100 ppm, measured by e.g. Karl-Fischer or Brabender aquatrac method. Predrying is in particular important prior to injection molding, film and sheet production. Moisture causes hydrolysis of the PLA homopolymer during melt processing, resulting in reduced mechanical performance in the final part.

PACKAGING & STORAGE CONDITIONS

Luminy® L130 is available in 1250 kg form-stable aluminum-lined big bags and 25 kg sample bags (moisture level not guaranteed for sample bags). It is recommended to store PLA polymer in its closed, original moisture-barrier packaging at temperatures below 50°C. Storage in direct sunlight should be avoided. The supplied PLA polymer pellets are typically semi-crystalline, unless otherwise stated.

COMPOSTABILITY

Composting of organic waste helps to divert organic waste from landfill or incineration. Composting is a biological process in which organic wastes are degraded by microorganisms into carbon dioxide, water and humus, a soil nutrient. Luminy® PLA polymers are in compliance with the EN-13432 standard. Luminy® L130 has been certified compostable by TUV Austria (OK Compost S478) and by European Bioplastics (Seedling 7W2030) up to a thickness of 2.3 mm. As the compostability of the end product is also dependent on the geometry of product, it is the responsibility of the manufacturer of the end product to ensure compliance with the regulations.



BIODEBASED CONTENT

Luminy® L130 has a biobased content of 100% (confidence level 1) and a biobased carbon content of 100% according to EN16785-1 under certificate number DIC-00001. Luminy® L130 is certified 100% biobased according to ASTM D6866 under the USDA Biopreferred program.



FOOD CONTACT STATUS

In the European Union, Luminy® PLA polymers are compliant with EU commission regulation 10/2011 of 14 January 2011 (and amendments) on plastic materials and articles intended to come into contact with food. Lactic acid is considered a dual use substance, since lactic acid is approved as a food additive (additive number E270). There are no SMLs or SML(T)s for the ingredients used to produce Luminy® PLA. The regulation does include a migration limit of 10 mg/dm² on the overall migration from finished plastic articles into food. It is the responsibility of the manufacturer of the final product, when intended as a food contact product, to determine that the use of the product is safe and also suitable for the intended application. While it is Total Corbion PLA's conclusion that the above mentioned polymers are permitted, it is the final product which must meet the given regulations and the manufacturer should take responsibility to check if the final product is in compliance with these regulations.

In the United States of America, Luminy® PLA as supplied by Total Corbion PLA has been evaluated and was found to be suitable

© Copyright 2019 Total Corbion PLA. All rights reserved. No part of this publication may be copied, downloaded, reproduced, stored in a retrieval system or transmitted in any form by any means, electronic, mechanical, photocopied, recorded or otherwise, without permission of the publisher. No representation or warranty is made as to the truth or accuracy of any data, information or opinions contained herein or as to their suitability for any purpose, condition or application. None of the data, information or opinions herein may be relied upon for any purpose or reason. Total Corbion PLA disclaims any liability, damages, losses or other consequences suffered or incurred in connection with the use of the data, information or opinions contained herein. In addition, nothing contained herein shall be construed as a recommendation to use any products in conflict with existing patents covering any material or its use. TOTAL is a trademark owned and registered by Total S.A., used under license by Total Corbion PLA BV. CORBION is a trademark owned and registered by CORBION NV, used under license by Total Corbion PLA BV.



Obr. P1.2 Materiálový list PLLA Luminy 130 2. část

TCP-PDS-LUMINY130-07/0972-EN-190507





Product Data Sheet

Luminy® L130

Revision date 07 May 2019
Page 3 of 3
Version & language 7/0972 - EN

for use in food contact applications. On 30 November 2018, FCN 001926 as applied for by Total Corbion PLA to the FDA became effective. It is included in the list of effective notifications for FCNs on the website of the FDA. The evaluation performed was in line with the requirements of Section 201(s) and Section 409 of the Federal Drug and Cosmetic Act, and Parts 182, 184 and 186 of the Food Additive Regulations. Luminy® PLA neat resin is approved for all food types and conditions of use B through H.

NOTICE REGARDING USE RESTRICTIONS

Unless specifically agreed to in writing, Total Corbion PLA will not knowingly market any product into any of the following commercial or developmental applications: (1) bottles or preforms, unless specific arrangements on recycling and end-of-life are in place, (2) microbeads used in personal care products, including without limitation, cosmetics or over-the-counter drugs, (3) components of products intended for human or animal consumption or (4) any application that is intended to be used inside the human body.



© Copyright 2019 Total Corbion PLA. All rights reserved. No part of this publication may be copied, downloaded, reproduced, stored in a retrieval system or transmitted in any form by any means, electronic, mechanical, photocopied, recorded or otherwise, without permission of the publisher. No representation or warranty is made as to the truth or accuracy of any data, information or opinions contained herein or as to their suitability for any purpose, condition or application. None of the data, information or opinions herein may be relied upon for any purpose or reason. Total Corbion PLA disclaims any liability, damages, losses or other consequences suffered or incurred in connection with the use of the data, information or opinions contained herein. In addition, nothing contained herein shall be construed as a recommendation to use any products in conflict with existing patents covering any material or its use. TOTAL is a trademark owned and registered by Total S.A., used under license by Total Corbion PLA BV. CORBION is a trademark owned and registered by CORBION N.V. used under license by Total Corbion PLA BV.

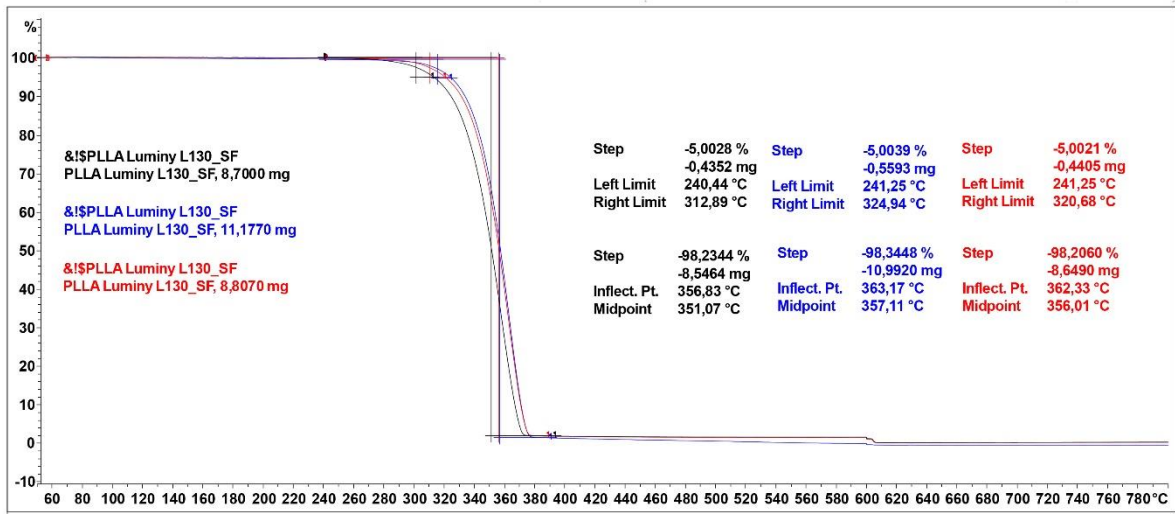
TCP-FDS-LUMINY130-17/0972-EN-190507

Obr. P1.3 Materiálový list PLLA Luminy 130 3. část

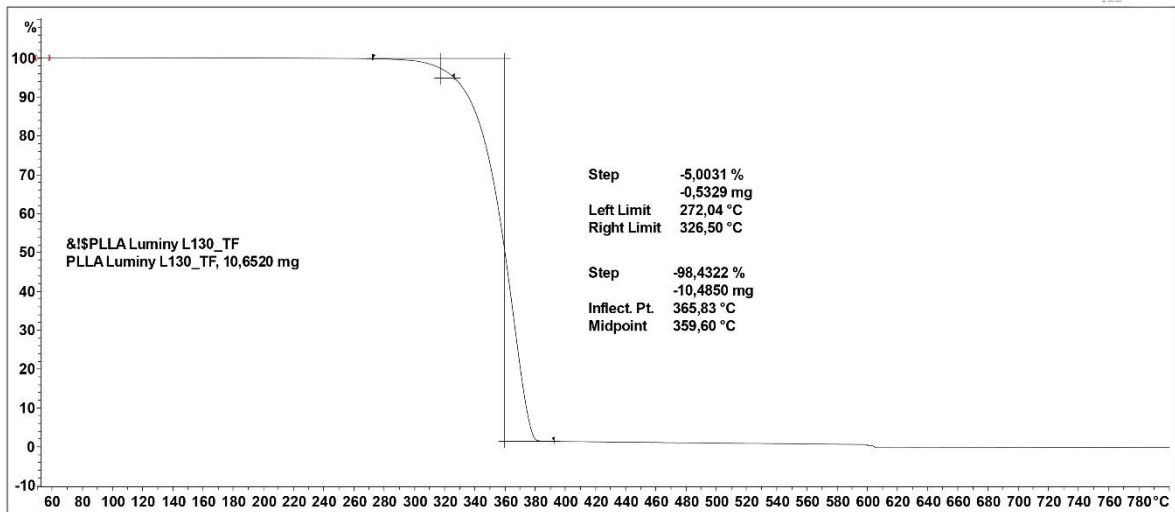




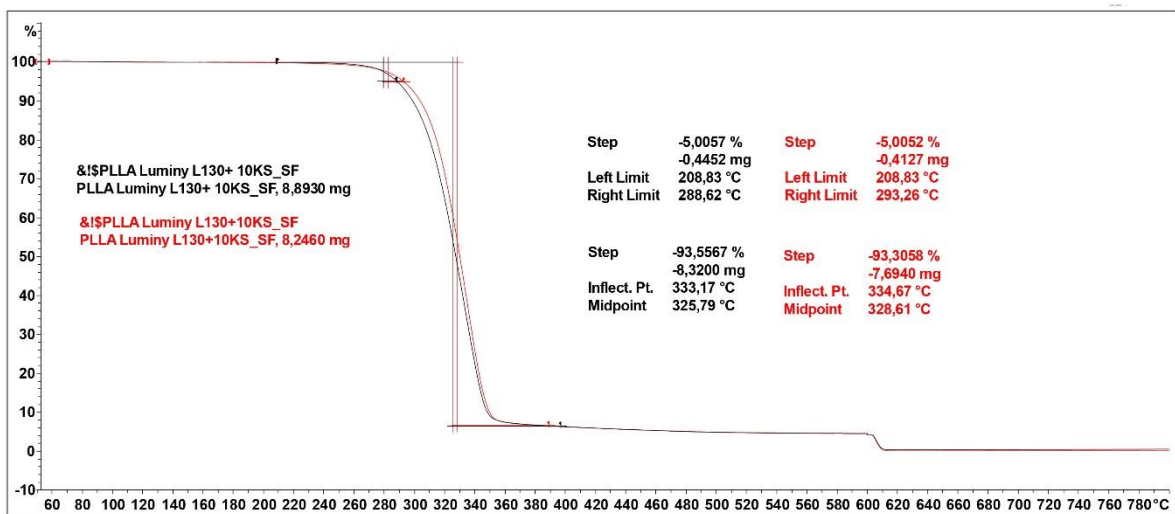
Příloha 2: TG křivky materiálových struktur z PLLA



Obr. P2.1 TG křivky PLLA ze SF s vyhodnocenými teplotami T_5 a T_{inflex}

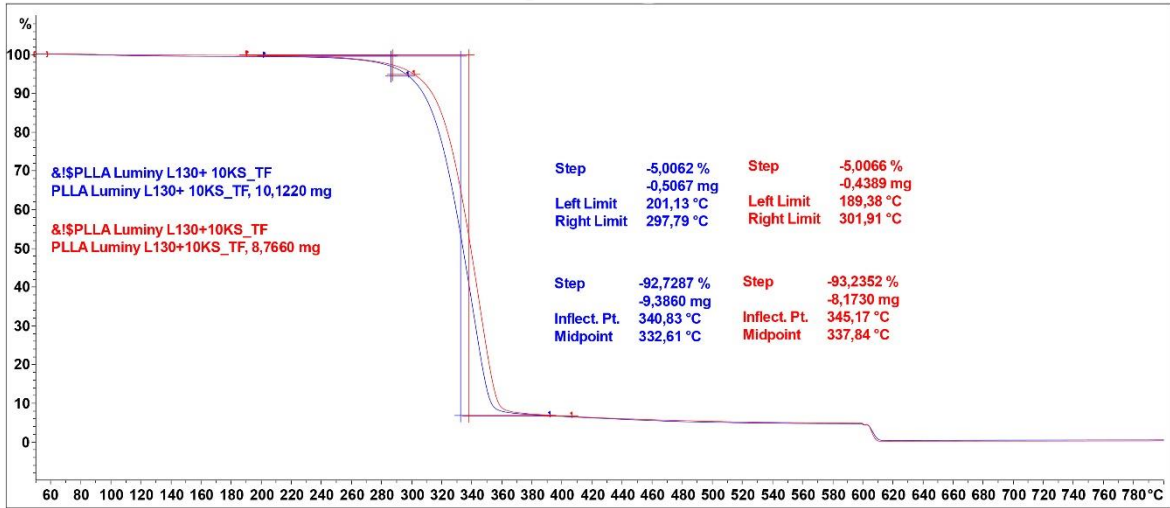


Obr. P2.2 TG křivka PLLA z TF s vyhodnocenými teplotami T_5 a T_{inflex}

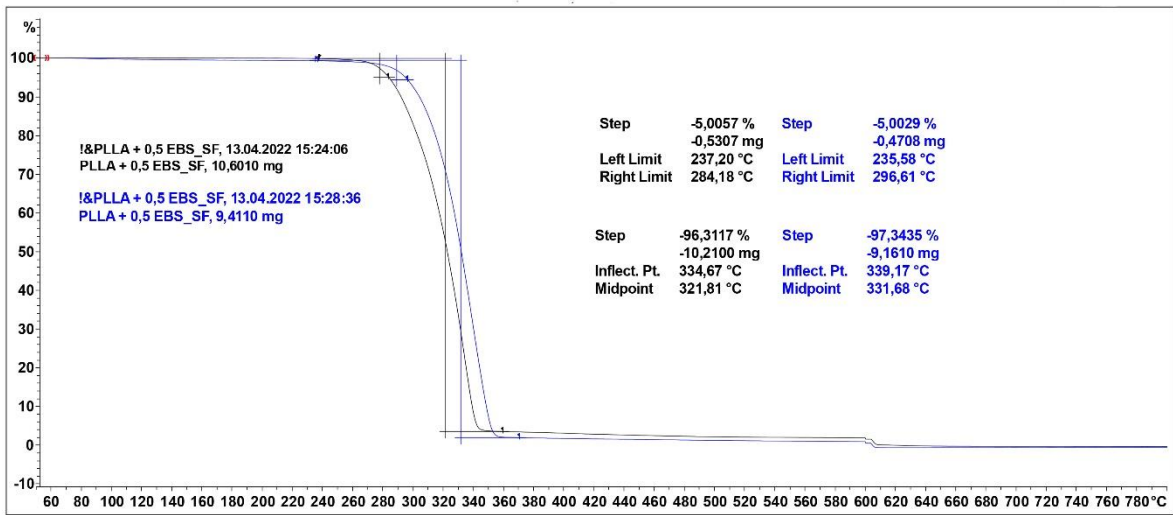


Obr. P2.3 TG křivky PLLA s 10 hm. % KS ze SF s vyhodnocenými teplotami T_5 a T_{inflex}

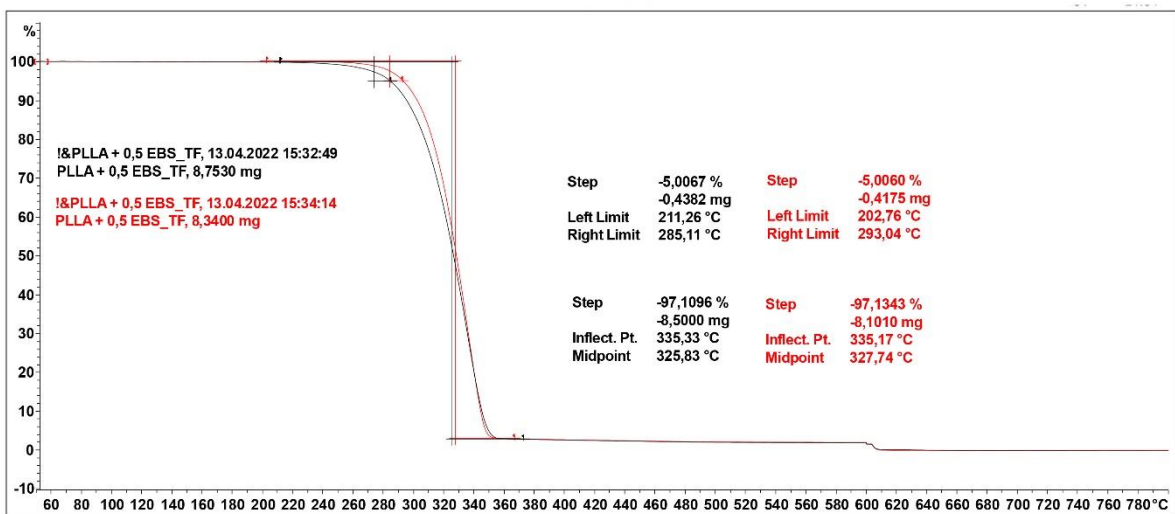




Obr. P2.4 TG křivky PLLA s 10 hm. % KS z TF s vyhodnocenými teplotami T_5 a T_{inflex}

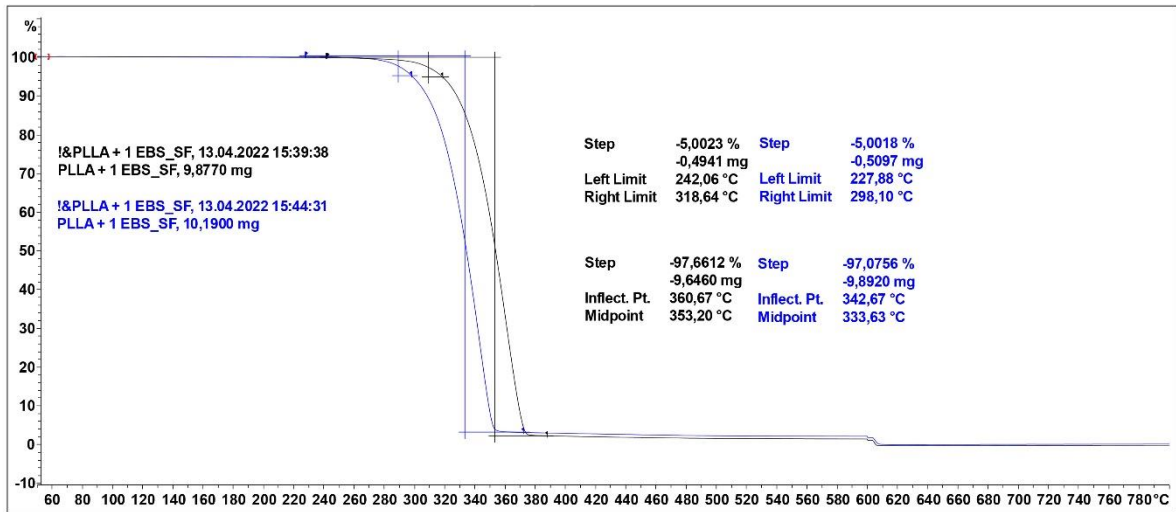


Obr. P2.5 TG křivky PLLA s 0,5 hm. % EBS ze SF s vyhodnocenými teplotami T_5 a T_{inflex}

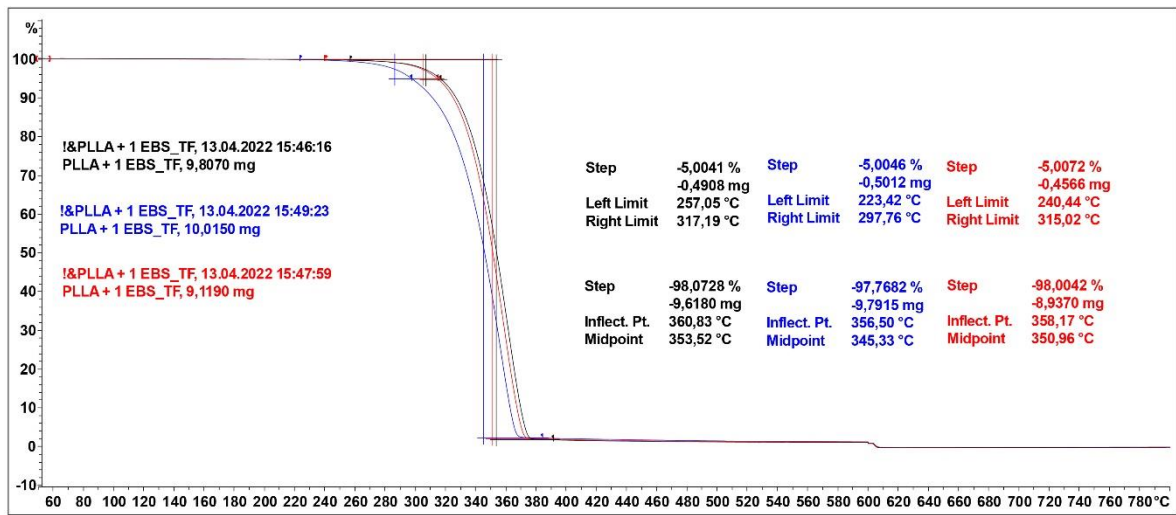


Obr. P2.6 TG křivky PLLA s 0,5 hm. % EBS z TF s vyhodnocenými teplotami T_5 a T_{inflex}

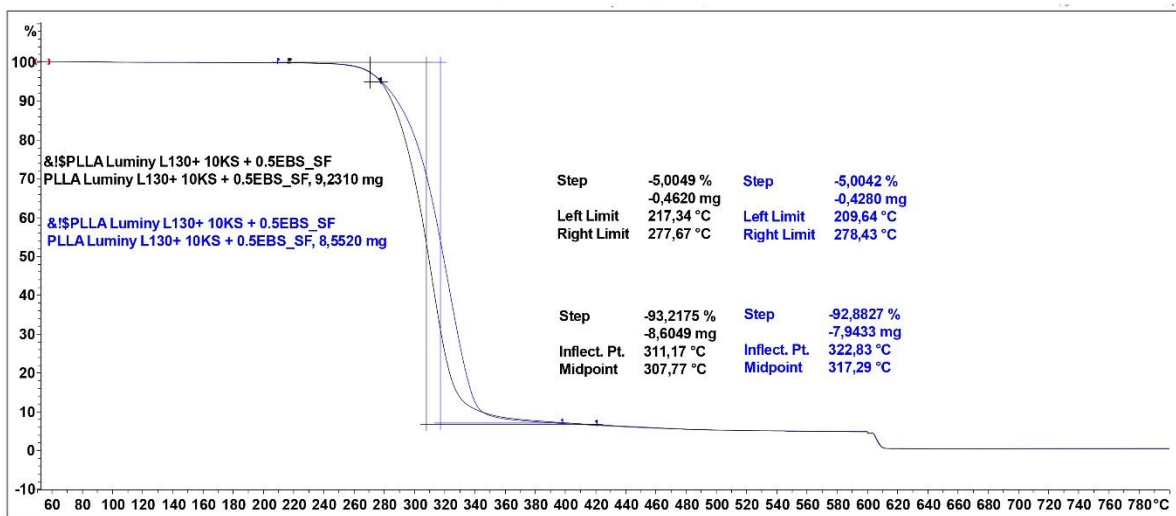




Obr. P2.7 TG křivky PLLA s 1 hm. % EBS ze SF s vyhodnocenými teplotami T_5 a T_{inflex}

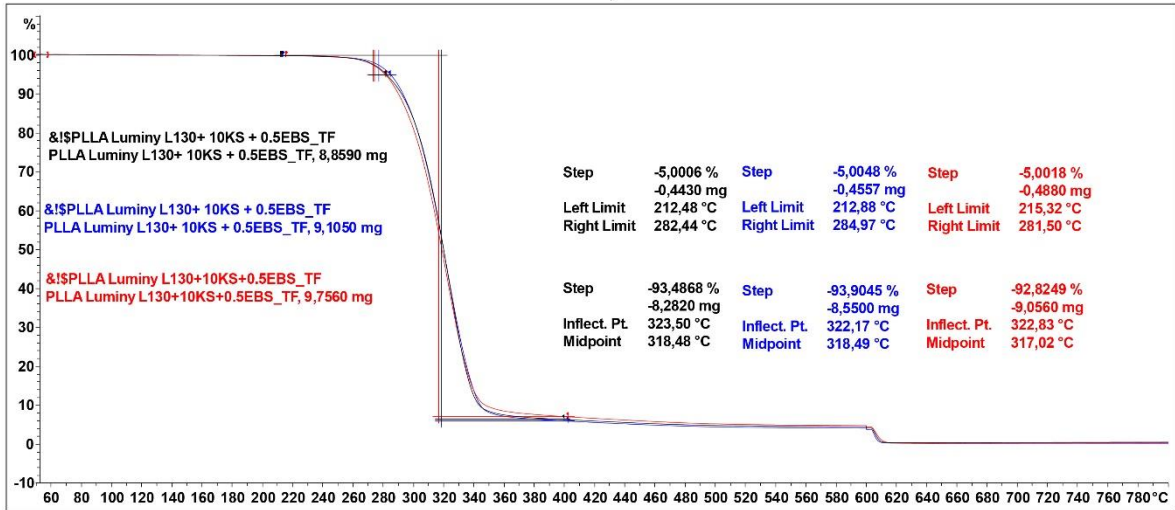


Obr. P2.8 TG křivky PLLA s 1 hm. % EBS z TF s vyhodnocenými teplotami T_5 a T_{inflex}

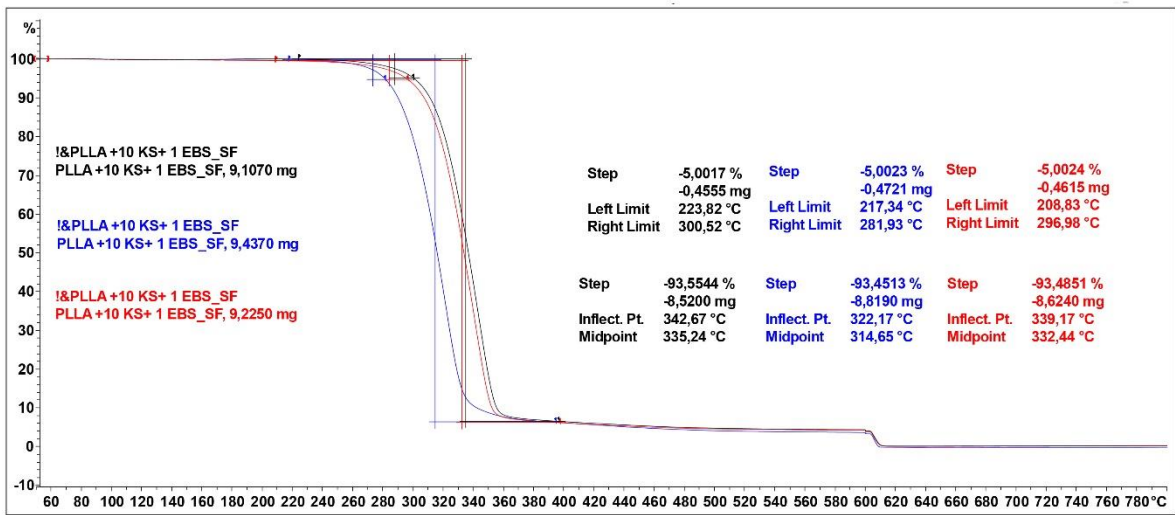


Obr. P2.9 TG křivky PLLA s 10 hm. % KS a 0,5 hm. % EBS ze SF s vyhodnocenými teplotami T_5 a T_{inflex}

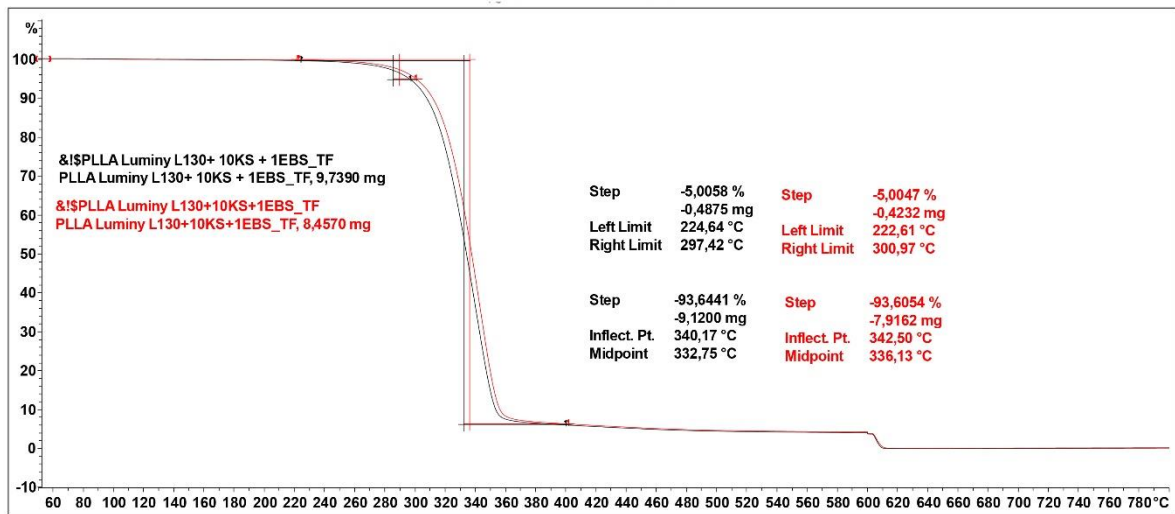




Obr. P2.10 TG křivky PLLA s 10 hm. % KS a 0,5 hm. % EBS z TF s vyhodnocenými teplotami T_5 a T_{inflex}



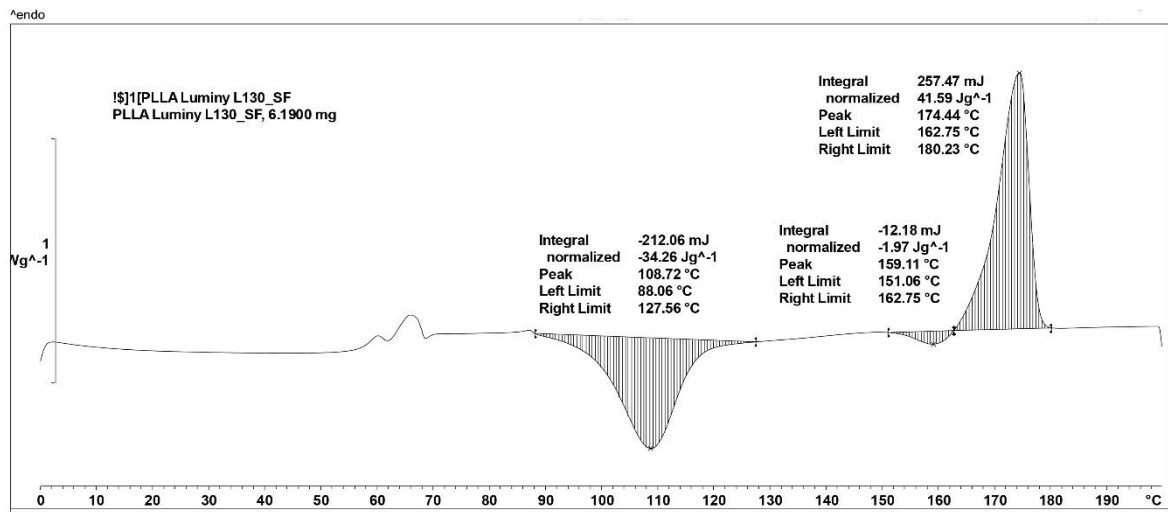
Obr. P2.11 TG křivky PLLA s 10 hm. % KS a 1 hm. % EBS ze SF s vyhodnocenými teplotami T_5 a T_{inflex}



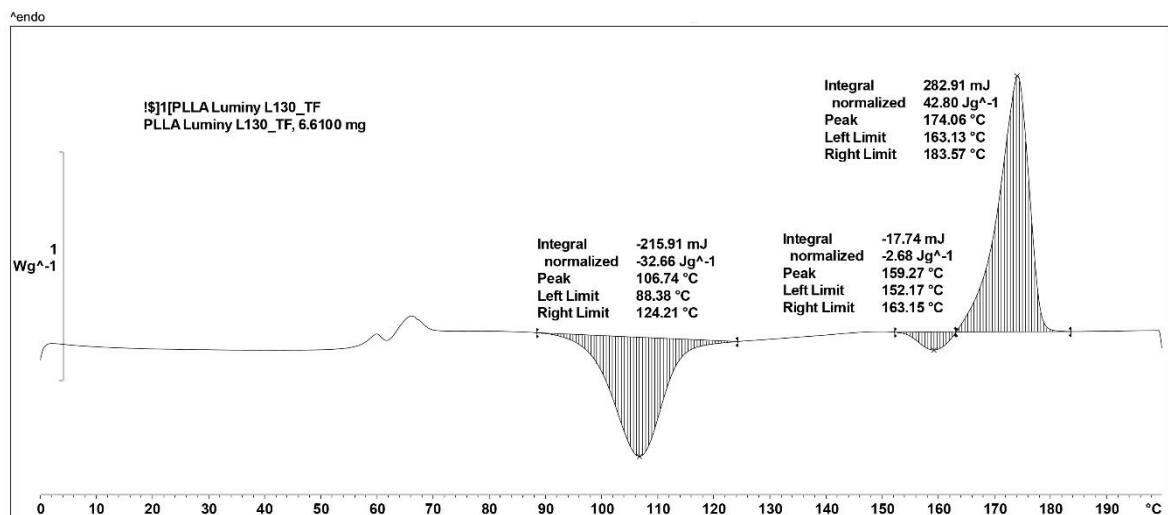
Obr. P2.12 TG křivky PLLA s 10 hm. % KS a 1 hm. % EBS z TF s vyhodnocenými teplotami T_5 a T_{inflex}



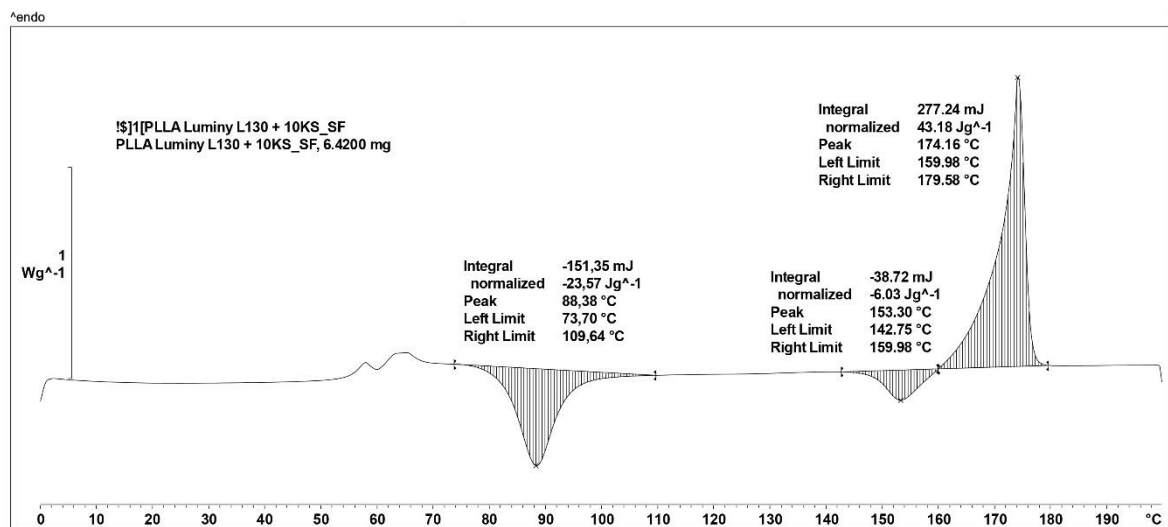
Příloha 3: DSC křivky PLLA struktur



Obr. P3.1 DSC křivka PLLA ze SF pro první ohřev

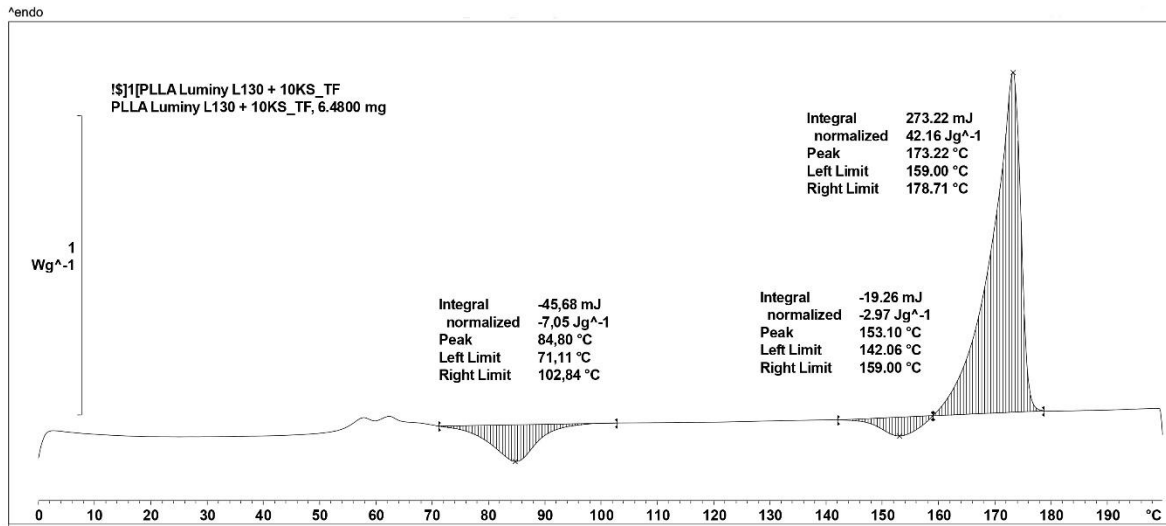


Obr. P3.2 DSC křivka PLLA z TF pro první ohřev

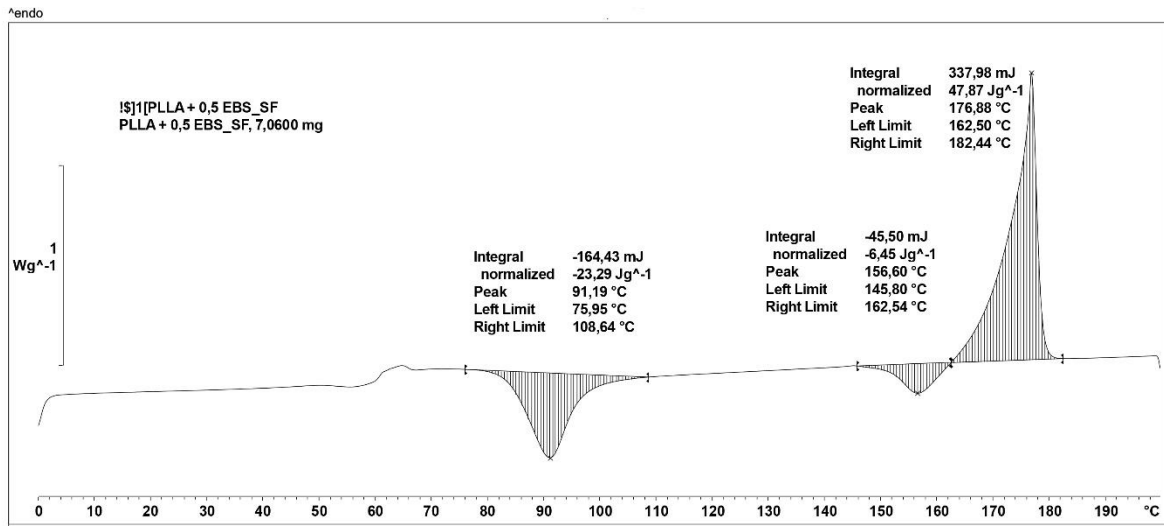


Obr. P3.3 DSC křivka PLLA s 10 hm. % KS ze SF pro první ohřev

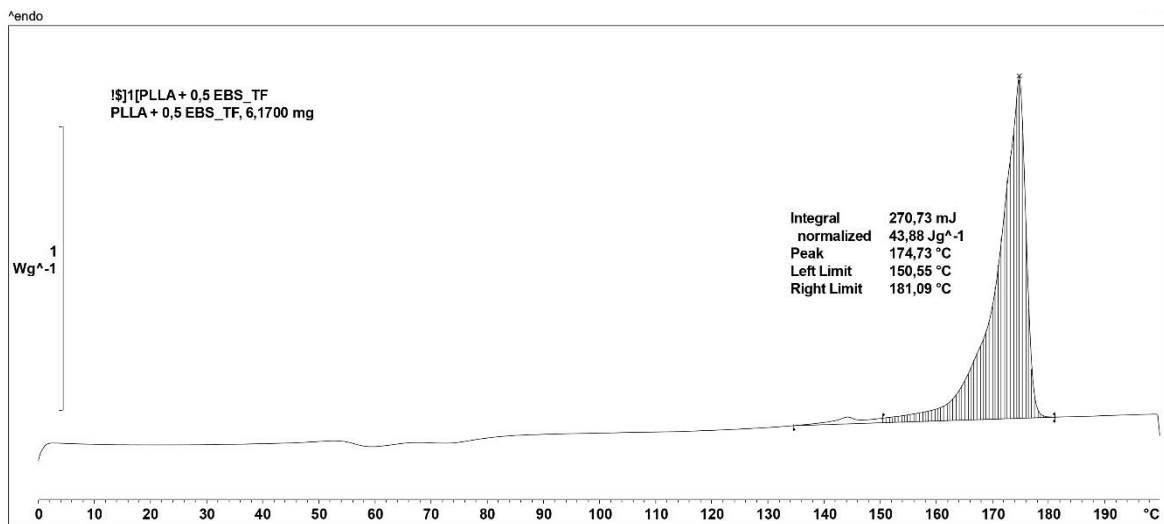




Obr. P3.4 DSC křivka PLLA s 10 hm. % KS z TF pro první ohřev

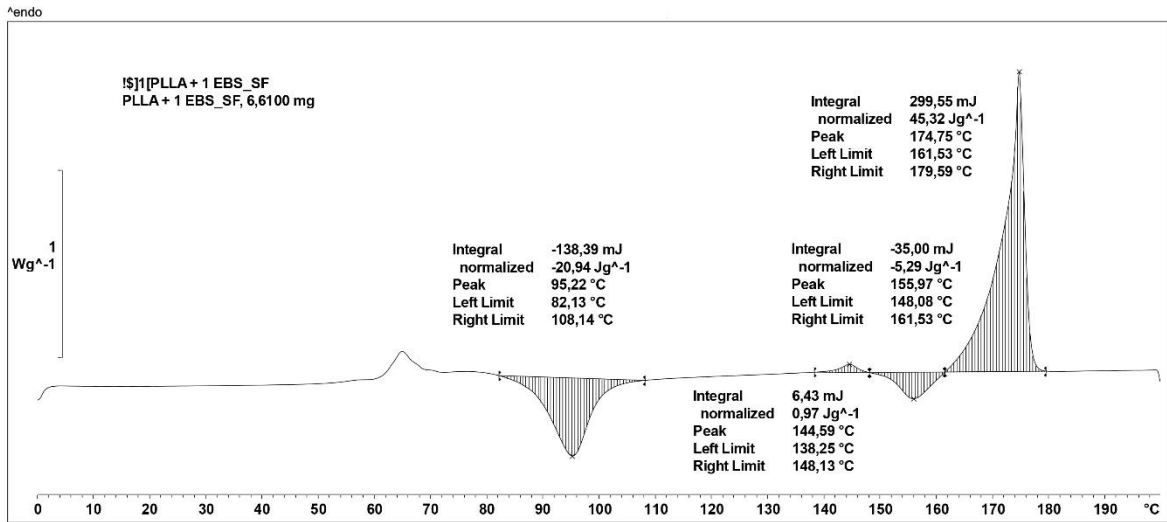


Obr. P3.5 DSC křivka PLLA s 0,5 hm. % EBS ze SF pro první ohřev

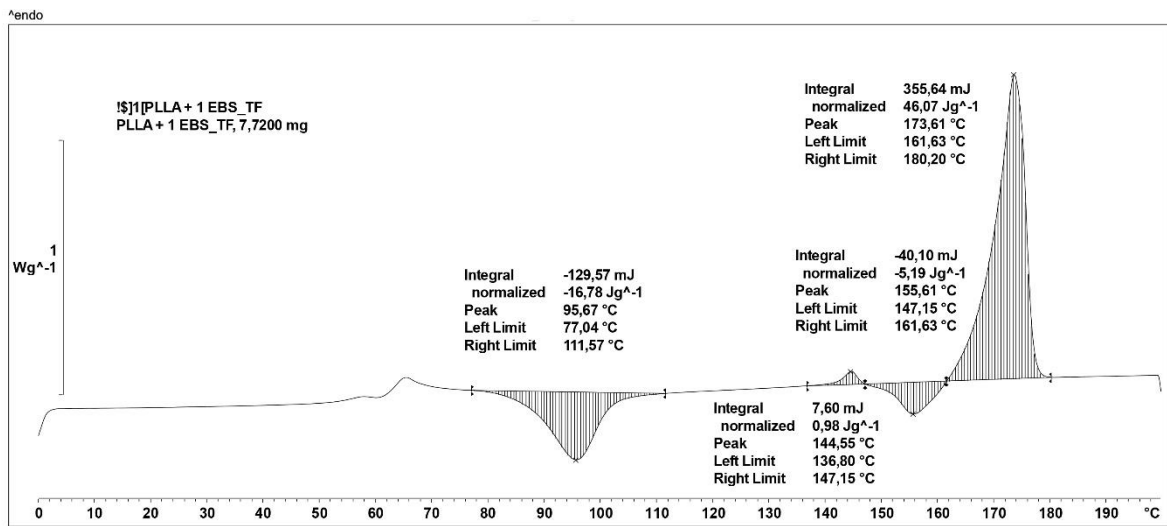


Obr. P3.6 DSC křivka PLLA s 0,5 hm. % EBS z TF pro první ohřev

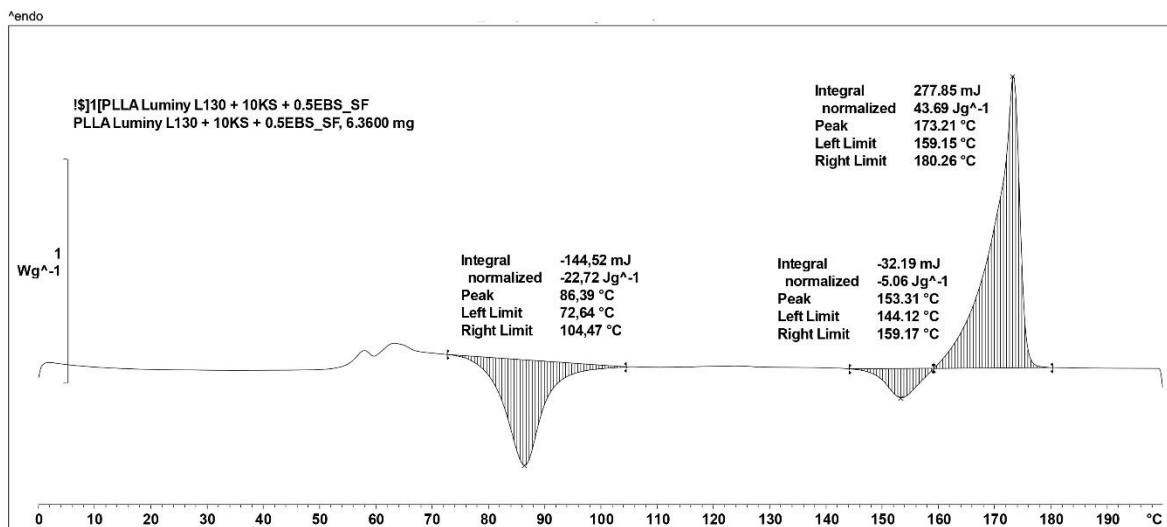




Obr. P3.7 DSC křivka PLLA s 1 hm. % EBS ze SF pro první ohřev

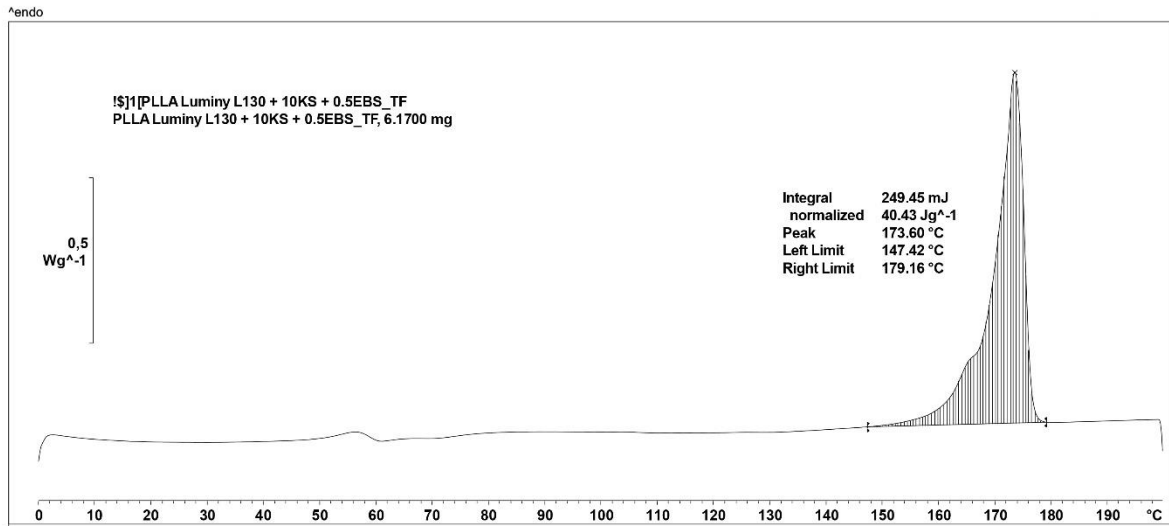


Obr. P3.8 DSC křivka PLLA s 1 hm. % EBS z TF pro první ohřev

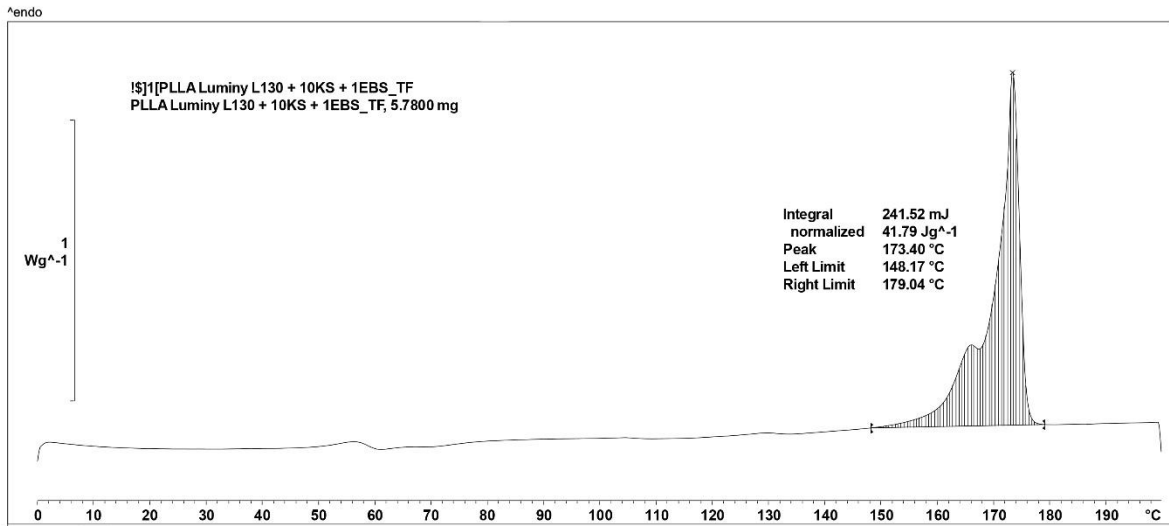


Obr. P3.9 DSC křivka PLLA s 10 hm. % KS a 0,5 hm. % EBS ze SF pro první ohřev

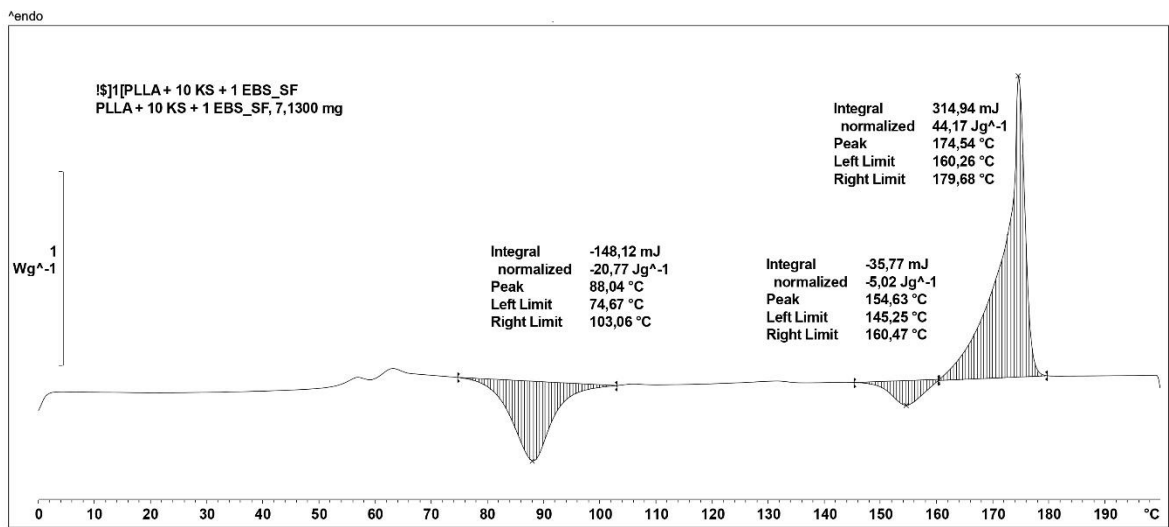




Obr. P3.10 DSC křivka PLLA s 10 hm. % KS a 0,5 hm. % EBS z TF pro první ohřev

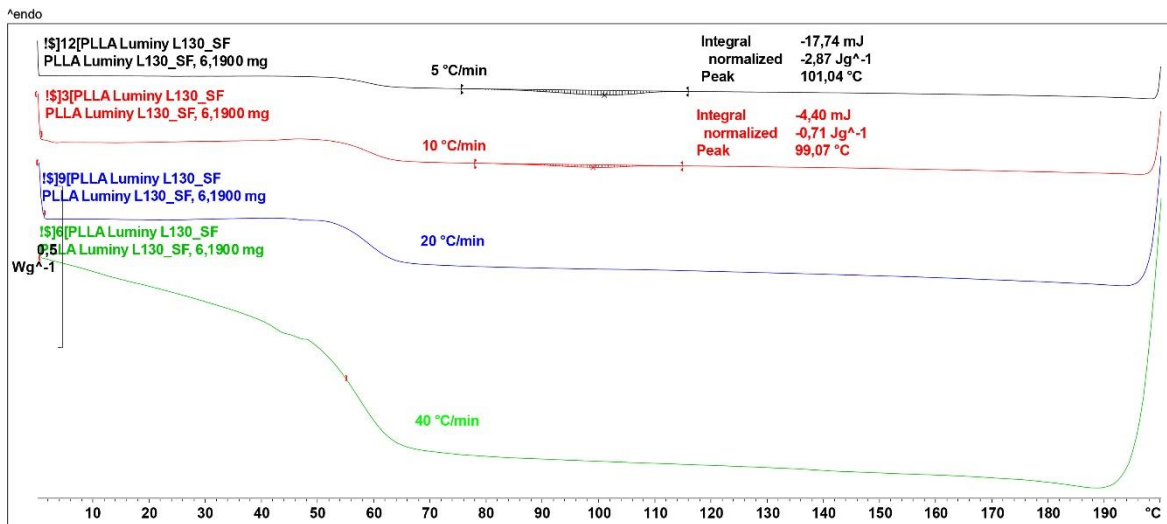


Obr. P3.11 DSC křivka PLLA s 10 hm. % KS a 1 hm. % EBS ze SF pro první ohřev

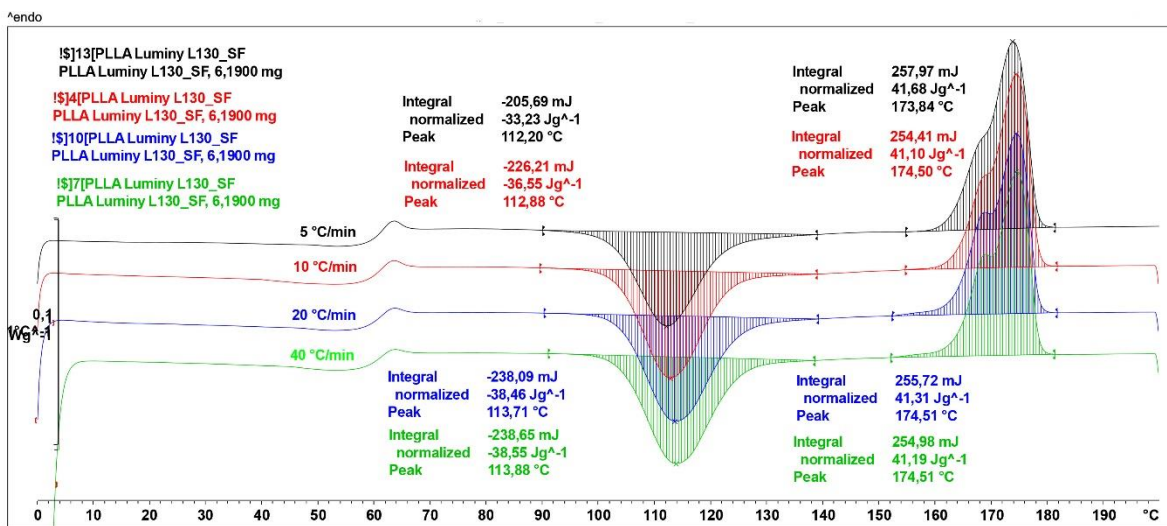


Obr. P3.12 DSC křivka PLLA s 10 hm. % KS a 1 hm. % EBS z TF pro první ohřev

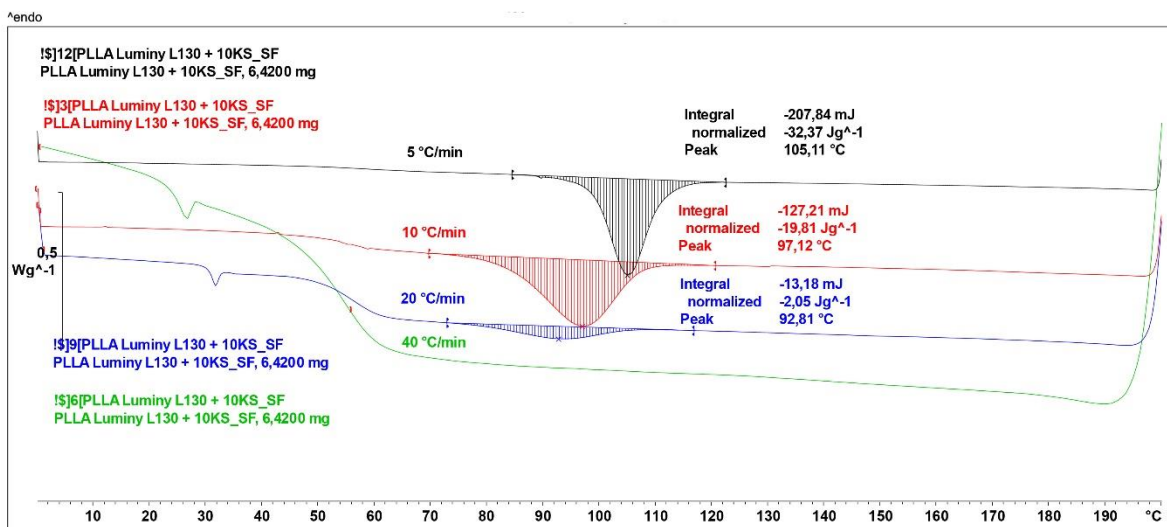




Obr. P3.13 DSC křivky ve fázi chlazení pro PLLA v závislosti na rychlosti chlazení (CR) 5 ÷ 40 °C/min

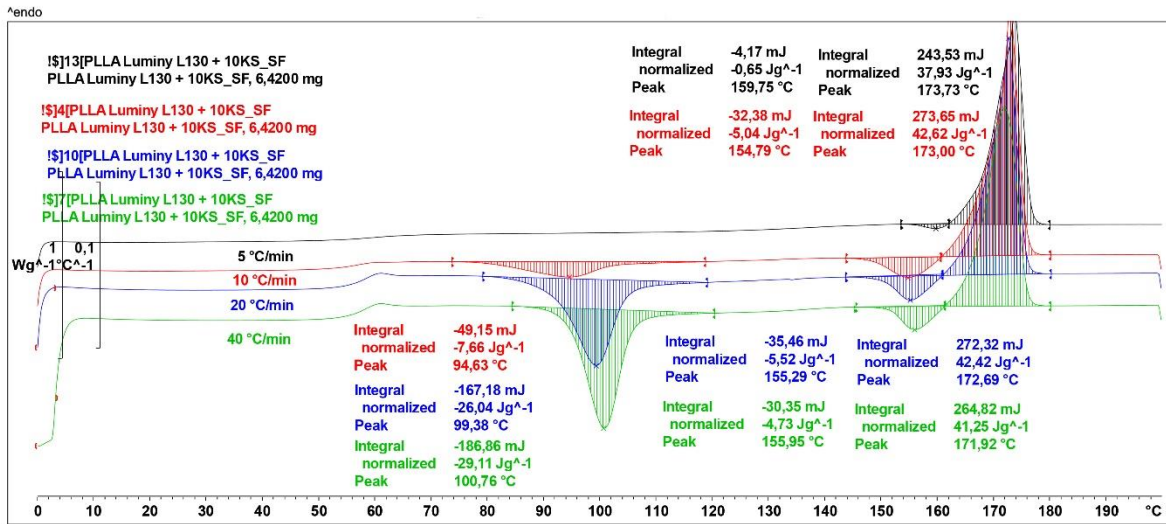


Obr. P3.14 DSC křivky ve fázi ohřevu struktury PLLA v závislosti na rychlosti chlazení (CR) 5 ÷ 40 °C/min

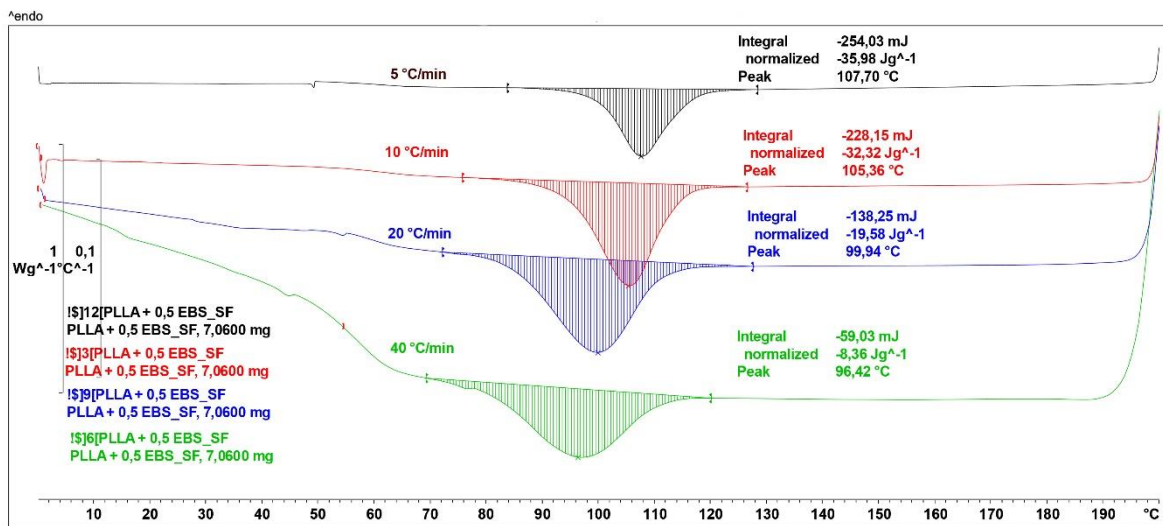


Obr. P3.15 DSC křivky ve fázi chlazení pro PLLA s 10 hm. % KS v závislosti na rychlosti chlazení (CR) 5 ÷ 40 °C/min

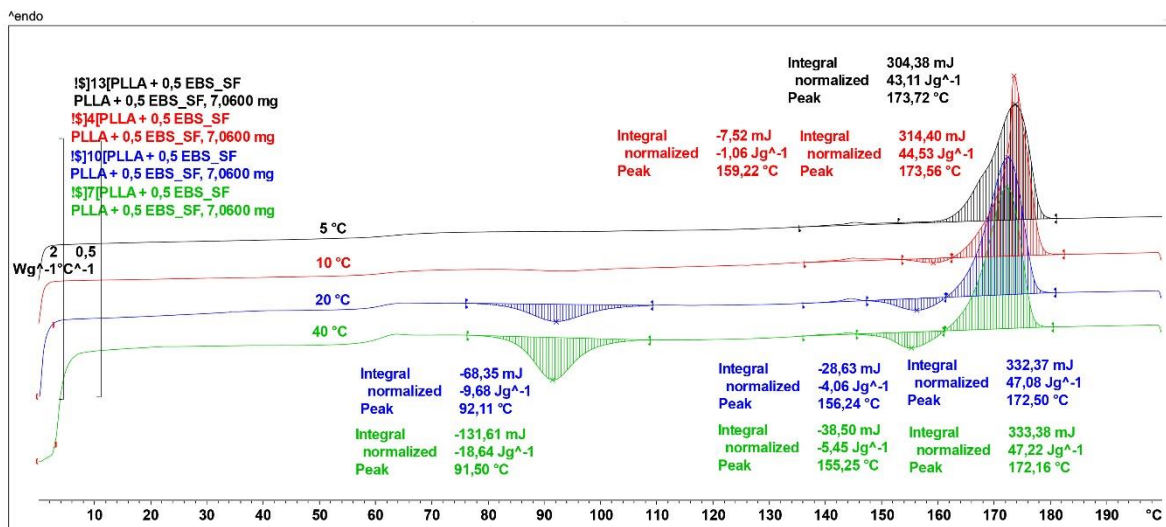




Obr. P3.16 DSC křivky ve fázi ohřevu pro PLLA s 10 hm. % KS v závislosti na rychlosti chlazení (CR) 5 ÷ 40 °C/min

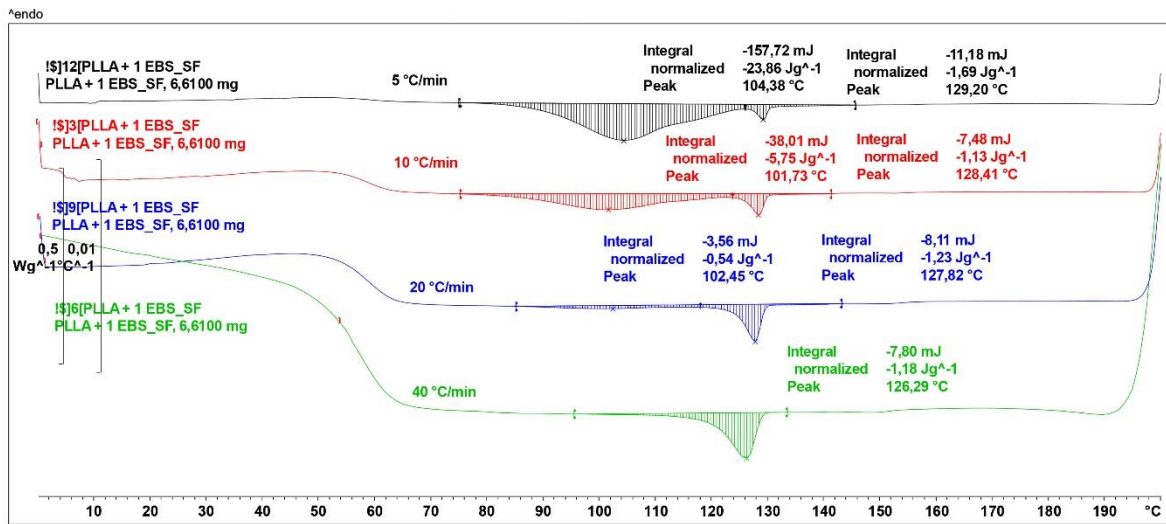


Obr. P3.17 DSC křivky ve fázi chlazení pro PLLA s 0,5 hm. % EBS v závislosti na rychlosti chlazení (CR) 5 ÷ 40 °C/min

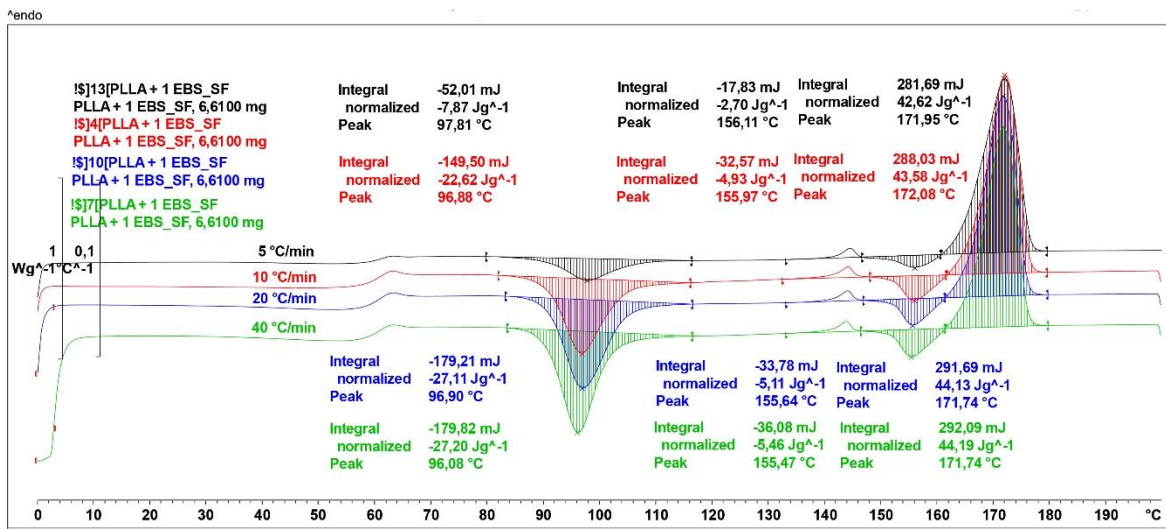


Obr. P3.18 DSC křivky ve fázi ohřevu pro PLLA s 0,5 hm. % EBS v závislosti na rychlosti chlazení (CR) 5 ÷ 40 °C/min

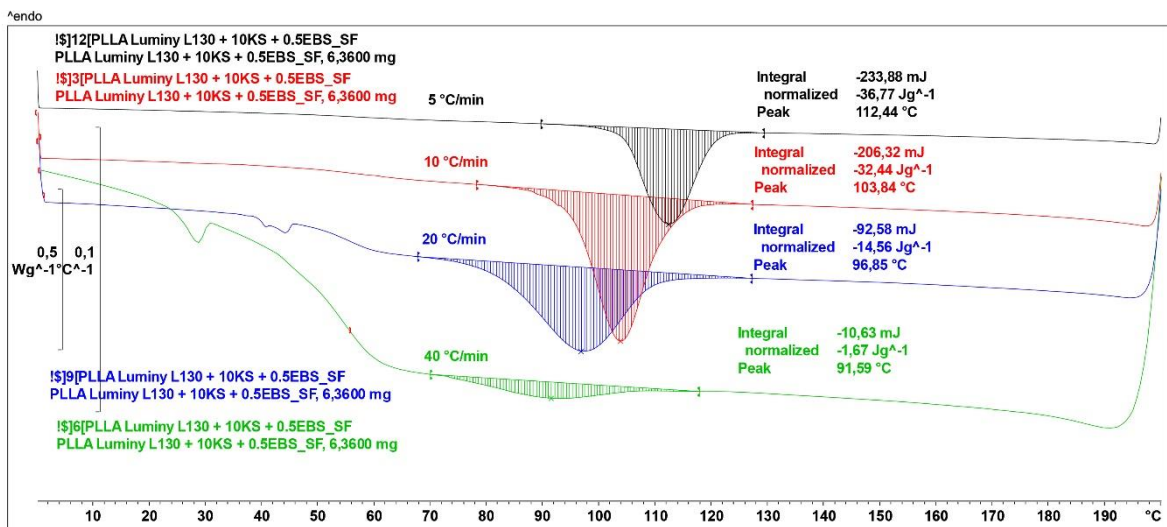




Obr. P3.19 DSC křivky ve fázi chlazení pro PLLA s 1 hm. % EBS v závislosti na rychlosti chlazení (CR) 5 ÷ 40 °C/min

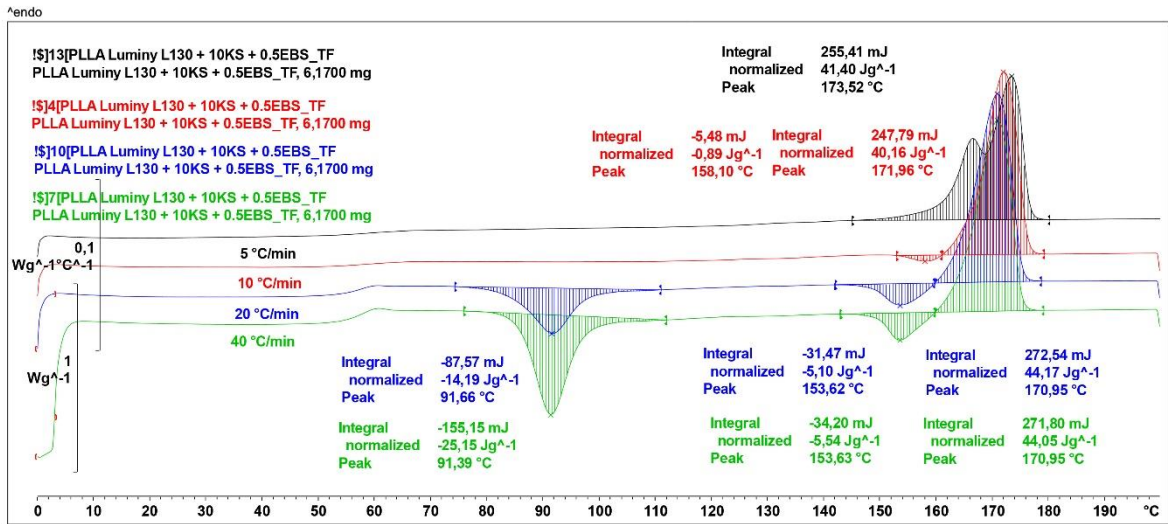


Obr. P3.20 DSC křivky ve fázi ohřevu pro PLLA s 1 hm. % EBS v závislosti na rychlosti chlazení (CR) 5 ÷ 40 °C/min

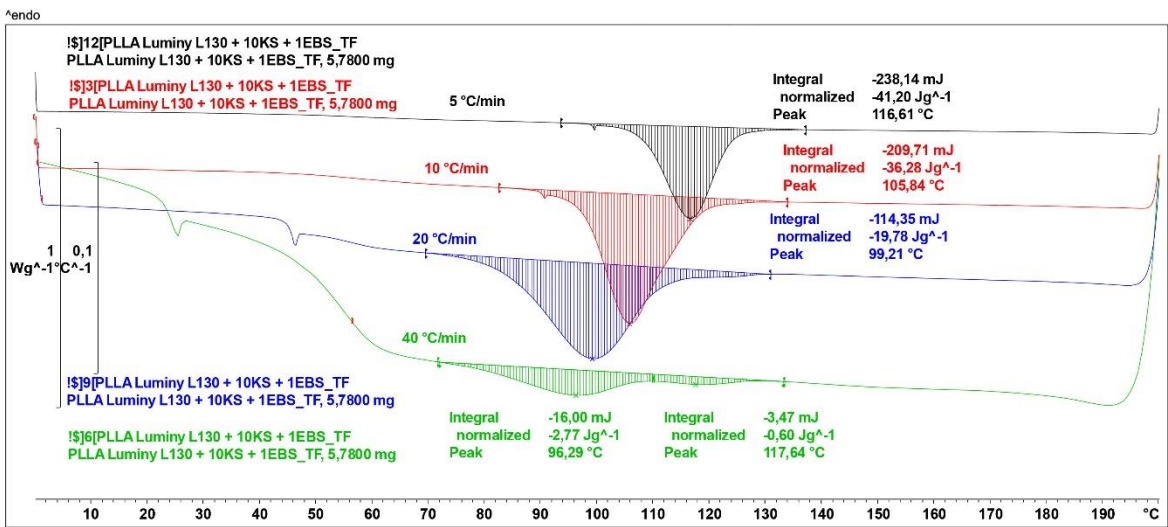


Obr. P3.21 DSC křivky ve fázi chlazení pro PLLA s 10 hm. % KS a 0,5 hm. % EBS v závislosti na rychlosti chlazení (CR) 5 ÷ 40 °C/min

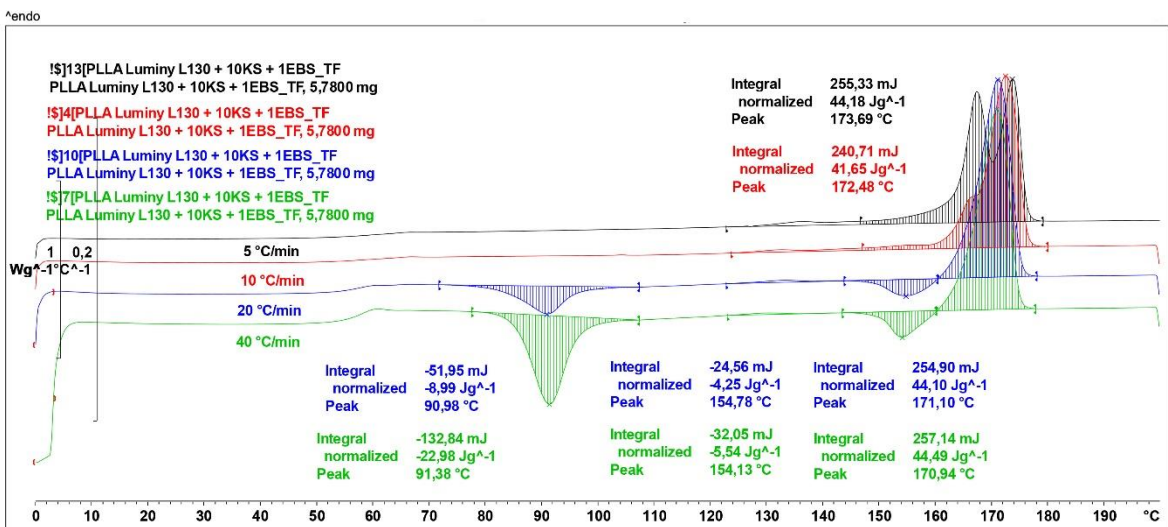




Obr. P3.22 DSC křivky ve fázi ohřevu pro PLLA s 10 hm. % KS a 0,5 hm. % EBS v závislosti na rychlosti chlazení (CR) 5 ÷ 40 °C/min



Obr. P3.23 DSC křivky ve fázi chlazení pro PLLA s 10 hm. % KS a 1 hm. % EBS v závislosti na rychlosti chlazení (CR) 5 ÷ 40 °C/min



Obr. P3.24 DSC křivky ve fázi ohřevu pro PLLA s 10 hm. % KS a 1 hm. % EBS v závislosti na rychlosti chlazení (CR) 5 ÷ 40 °C/min



Příloha 4: Naměřené hodnoty PLLA struktur z DSC

*Tab. P4.1 Termické vlastnosti PLLA struktur v závislosti na rychlosti chlazení (CR):
entalpické přeměny a stupeň krystalinity*

Materiál	CR [°C/min]	ΔH_m [J/g]	ΔH_{pc} [J/g]	ΔH_{cc} [J/g]	x_c [%]
PLLA_SF	5	41,68	-	33,23	8,0
	10	41,1	-	36,55	4,3
	20	41,31	-	38,46	2,7
	40	41,19	-	38,55	2,5
PLLA_TF	5	40,96	-	32,98	7,5
	10	40,51	-	35,84	4,4
	20	41,31	-	37,67	3,4
	40	41,01	-	37,66	3,2
PLLA+10KS_SF	5	37,93	0,65	-	39,1
	10	42,62	5,04	7,66	31,4
	20	42,42	5,52	26,04	11,4
	40	41,25	4,73	29,11	7,8
PLLA+10KS_TF	5	39,2	0,5	-	40,6
	10	43,24	4,97	5,19	34,7
	20	42,84	5,06	24,39	14,0
	40	41,98	4,31	28,04	10,1
PLLA+0,5EBS_SF	5	43,11	-	-	40,9
	10	44,53	1,06	1,18	40,1
	20	47,08	4,06	9,68	31,6
	40	47,22	5,45	18,64	21,9
PLLA+0,5EBS_TF	5	43,81	1,21	2,47	38,0
	10	44,59	3,82	10,96	28,3
	20	46,09	4,78	19,96	20,2
	40	46,63	5,62	24,16	16,0
PLLA+1EBS_SF	5	42,62	2,7	7,87	30,5
	10	43,58	4,93	22,62	15,3
	20	44,13	5,11	27,11	11,3
	40	44,19	5,46	27,2	11,0
PLLA+1EBS_TF	5	43,74	2,68	7,35	32,1
	10	45,16	5,41	23,2	15,8
	20	45,44	5,64	27,99	11,3
	40	45,58	5,86	28,49	10,7



Tab. P4.2 Termické vlastnosti PLLA struktur v závislosti na rychlosti chlazení (CR): entalpické přeměny a stupeň krystalinity

Materiál	CR [°C/min]	ΔH_m [J/g]	ΔH_{pc} [J/g]	ΔH_{cc} [J/g]	x_c [%]
PLLA+10KS+0,5EBS_SF	5	40,28	-	-	42,5
	10	39,64	0,55	-	41,2
	20	43,18	4,92	12,35	27,3
	40	42,67	5,35	22,51	15,6
PLLA+10KS+0,5EBS_TF	5	41,4	-	-	43,6
	10	40,16	0,89	-	41,4
	20	44,17	5,1	14,19	26,2
	40	44,05	5,54	25,15	14,1
PLLA+10KS+1EBS_SF	5	42,72	-	-	45,3
	10	41,28	-	-	43,8
	20	42,5	4,8	7,73	31,8
	40	42,96	5,46	21,7	16,7
PLLA+10 KS+1EBS_TF	5	44,18	-	-	46,8
	10	41,65	-	-	44,1
	20	44,1	4,25	8,99	32,7
	40	44,49	5,54	22,98	16,9

Tab. P4.3 Termické vlastnosti materiálových struktur v závislosti na rychlosti chlazení (CR): teploty tání, teploty sekundární krystalizace, teploty a entalpie primární krystalizace

Materiál	CR [°C/min]	$T_{p,m}$ [°C]	$T_{p,pc}$ [°C]	$T_{p,cc}$ [°C]	$T_{p,c}$ [°C]	ΔH_c [J/g]
PLLA_SF	5	173,8	-	112,2	101,0	2,9
	10	174,5	-	112,7	99,1	0,7
	20	174,5	-	113,7	-	-
	40	174,5	-	113,9	-	-
PLLA_TF	5	174,3	-	111,9	100,9	2,3
	10	174,8	-	112,1	99,1	0,6
	20	174,8	-	112,6	-	-
	40	174,8	-	112,6	-	-
PLLA+10KS_SF	5	173,7	159,6	-	105,2	32,4
	10	173,0	155,0	94,3	97,0	19,8
	20	172,7	155,3	99,4	92,8	2,1
	40	171,9	156,0	100,8	-	-
PLLA+10KS_TF	5	172,4	159,1	-	104,7	32,3
	10	171,6	154,8	93,6	97,1	20,9
	20	171,6	155,0	98,9	92,8	1,8
	40	171,9	155,6	100,1	-	-



Tab. P4.4 Termické vlastnosti materiálových struktur v závislosti na rychlosti chlazení (CR): teploty tání, teploty sekundární krystalizace, teploty a entalpie primární krystalizace

Materiál	CR [°C/min]	T _{p,m} [°C]	T _{p,pc} [°C]	T _{p,cc} [°C]	T _{p,c} [°C]	ΔH _c [J/g]
PLLA+0,5EBS_SF	5	173,7	-	-	107,7	36,0
	10	173,6	159,2	93,9	105,4	32,3
	20	172,5	156,2	92,1	99,9	19,6
	40	172,2	155,3	91,5	96,4	8,4
PLLA+0,5EBS_TF	5	173,0	156,3	97,1	106,9	32,5
	10	172,5	156,3	96,5	104,43 125,6	21,2
	20	172,3	156,0	97,0	101,16 123,5	9,5
	40	172,4	155,6	96,7	97,62 121,0	3,9
PLLA+1EBS_SF	5	172,0	156,1	97,8	104,38 129,2	23,9
	10	172,1	156,0	96,9	101,08 128,4	5,8
	20	171,7	155,6	96,9	101,45 127,8	0,5
	40	171,7	155,5	96,1	126,3	-
PLLA+1EBS_TF	5	172,4	156,6	98,0	104,65 129,3	26,9
	10	172,5	156,3	97,7	101,1 128,5	6,2
	20	172,3	156,3	97,9	102,18 127,6	0,6
	40	172,3	156,1	96,9	125,8	-
PLLA+10KS +0,5EBS_SF	5	173,4	-	-	112,4	36,8
	10	172,1	158,6	-	103,8	32,4
	20	171,7	154,3	90,5	96,9	14,6
	40	171,1	153,8	90,2	91,6	1,7
PLLA+10KS +0,5EBS_TF	5	173,5	-	-	111,9	37,7
	10	172,0	158,1	-	103,2	33,0
	20	171,0	153,6	91,7	96,9	13,7
	40	171,0	153,6	91,4	-	-
PLLA+10KS +1EBS_SF	5	173,7	-	-	117,1	39,5
	10	173,1	-	-	106,5	34,8
	20	171,2	154,8	91,1	99,6	20,0
	40	171,1	154,1	91,9	96,3	3,3
PLLA+10 KS +1EBS_TF	5	173,7	-	-	116,6	41,2
	10	172,5	-	-	105,8	36,3
	20	171,1	154,8	91,0	99,2	19,8
	40	170,9	154,1	91,2	96,3 117,4	2,8



Příloha 5: Teploty měknutí podle Vicata

Tab. P5.1 Naměřené hodnoty teplot měknutí podle Vicata

Materiál	T _{f1} [°C]	T _{f2} [°C]	T _{f3} [°C]
PLLA_SF	63,0	62,6	62,8
PLLA_TF	63,5	63,0	63,0
PLLA + 10KS_SF	60,3	60,0	60,3
PLLA + 10KS_TF - 1 měření	77,0	65,4	74,2
PLLA + 10KS_TF - 2 měření	75,4	70,5	70,7
PLLA + 10KS_TF - 3 měření	63,1	83,2	62,7
PLLA + 0,5 EBS_SF	62,1	61,7	61,7
PLLA + 0,5 EBS_TF	96,7	96,3	96,4
PLLA + 1 EBS_SF	62,2	61,5	61,6
PLLA + 1 EBS_TF	65,1	65,7	65,1
PLLA + 10KS + 0,5 EBS_SF	60,3	59,8	60,0
PLLA + 10KS + 0,5 EBS_TF	96,8	96,8	97,3
PLLA + 10KS + 1 EBS_SF	59,8	59,3	59,6
PLLA + 10KS + 1 EBS_TF	97,6	96,2	96,7

Příloha 6: Tahové vlastnosti PLLA struktur

Tab. P6.1 Tahové vlastnosti PLLA vstříkované do studené formy

Vzorek	PLLA_SF				
	h [mm]	b [mm]	E _t [MPa]	σ _m [MPa]	ε _{tb} [%]
1	2,01	4,98	3504	67,2	7,35
2	2,01	4,98	3417	68,1	6,50
3	2,01	4,98	3582	67,6	8,41
4	2,01	4,98	3506	67,7	4,83
5	2,01	4,98	3561	67,3	9,81
6	2,01	4,98	3519	68,9	4,44
7	2,01	4,98	3544	68,2	6,36
8	2,01	4,98	3604	67,6	8,58
9	2,01	4,98	3643	68,1	8,45
10	2,01	4,98	3667	68,0	8,86
		x =	3554,7	67,9	7,4
		s =	73,7	0,5	1,8



Tab. P6.2 Tahové vlastnosti PLLA vstřikované do teplé formy

Vzorek	PLLA_TF				
	h [mm]	b [mm]	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ϵ_{tb} [%]
1	2,08	4,94	3464	65,1	5,17
2	2,08	4,94	3675	66,0	3,65
3	2,08	4,94	3604	65,4	4,29
4	2,08	4,94	3580	64,7	3,75
5	2,08	4,94	3466	64,5	4,29
6	2,08	4,94	3586	64,2	5,06
7	2,08	4,94	3628	64,3	3,18
8	2,08	4,94	3654	65,6	3,17
9	2,08	4,94	3656	65,5	4,50
10	2,08	4,94	3548	64,9	5,44
			x = 3586	65,0	4,3
			s = 74,8	0,6	0,8

Tab. P6.3 Tahové vlastnosti PLLA s 10 hm. % KS vstřikované do studené formy

Vzorek	PLLA + 10KS_SF				
	h [mm]	b [mm]	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ϵ_{tb} [%]
1	2,06	4,99	3633	42,6	2,25
2	2,07	4,99	3613	41,8	2,50
3	2,05	4,99	3697	43,8	2,30
4	2,06	4,99	3506	43,2	2,75
5	2,07	4,99	3623	42,5	2,17
6	2,07	4,99	3582	42,9	2,38
7	2,06	4,99	3554	43,1	2,13
8	2,08	4,99	3611	42,3	2,26
9	2,07	4,99	3605	42,7	2,17
10	2,08	4,99	3524	42,7	2,22
			x = 3594	42,8	2,3
			s = 55,9	0,5	0,2

Tab. P6.4 Tahové vlastnosti PLLA s 10 hm. % KS vstřikované do teplé formy

Vzorek	PLLA + 10KS_TF				
	h [mm]	b [mm]	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ϵ_{tb} [%]
1	2,08	4,94	3986	39,9	2,36
2	2,08	4,94	4010	40,6	2,15
3	2,08	4,94	3668	42,0	2,08
4	2,08	4,94	3896	40,9	1,98
5	2,08	4,94	3935	41,0	2,54
6	2,08	4,94	3725	39,1	2,20
7	2,08	4,94	3852	38,7	1,90
8	2,08	4,94	3681	40,4	2,19
9	2,08	4,94	3933	42,1	2,15
10	2,08	4,94	3770	40,7	2,53
			x = 3845,6	40,5	2,2
			s = 126,4	1,1	0,2



Tab. P6.5 Tahové vlastnosti PLLA s 0,5 hm. % EBS vstříkované do studené formy

Vzorek	PLLA + 0,5 EBS_SF				
	h [mm]	b [mm]	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ϵ_{tb} [%]
1	2,06	4,97	3678	66,9	4,68
2	2,06	4,97	3758	66,6	4,45
3	2,06	4,97	3702	66,6	4,55
4	2,06	4,97	3675	66,8	4,51
5	2,06	4,97	3619	67,0	4,15
6	2,06	4,97	3648	66,6	4,21
7	2,06	4,97	3724	66,9	4,33
8	2,06	4,97	3680	67,1	4,33
9	2,06	4,97	3723	67,2	4,13
10	2,06	4,97	3654	67,2	4,69
x =			3686	66,9	4,4
s =			41	0,2	0,2

Tab. P6.6 Tahové vlastnosti PLLA s 0,5 hm. % EBS vstříkované do teplé formy

Vzorek	PLLA + 0,5 EBS_TF				
	h [mm]	b [mm]	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ϵ_{tb} [%]
1	2,08	4,94	4175	64,4	3,98
2	2,08	4,94	3992	63,9	4,60
3	2,08	4,94	4121	64,1	4,24
4	2,08	4,94	4134	63,2	4,53
5	2,08	4,94	4126	64,0	4,34
6	2,08	4,94	4110	64,5	4,17
7	2,08	4,94	4239	65,2	4,32
8	2,08	4,94	4097	64,2	3,62
9	2,08	4,94	4099	64,4	3,80
10	2,08	4,94	4124	63,9	4,43
x =			4122	64,2	4,2
s =			62	0,5	0,3

Tab. P6.7 Tahové vlastnosti PLLA s 1 hm. % EBS vstříkované do studené formy

Vzorek	PLLA + 1 EBS_SF				
	h [mm]	b [mm]	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ϵ_{tb} [%]
1	2,07	4,97	3703	66,9	5,68
2	2,07	4,97	3617	66,3	7,13
3	2,07	4,97	3577	66,5	7,55
4	2,07	4,97	3545	66,4	5,67
5	2,07	4,97	3617	65,5	7,32
6	2,07	4,97	3631	66,3	7,86
7	2,07	4,97	3660	65,6	9,77
8	2,07	4,97	3642	66,6	9,36
9	2,07	4,97	3648	66,1	5,29
10	2,07	4,97	3674	67,6	10,20
x =			3631	66,4	7,6
s =			46	0,6	1,8



Tab. P6.8 Tahové vlastnosti PLLA s 1 hm. % EBS vstříkované do teplé formy

Vzorek	PLLA + 1 EBS_TF					
	h [mm]	b [mm]	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ϵ_{tb} [%]	
1	2,08	4,94	3936	64,8	4,48	
2	2,08	4,94	3962	64,9	3,63	
3	2,08	4,94	3925	64,2	3,78	
4	2,08	4,94	4062	65,3	4,18	
5	2,08	4,94	3912	64,7	4,17	
6	2,08	4,94	3933	64,4	4,32	
7	2,08	4,94	3960	64,5	4,62	
8	2,08	4,94	3981	64,7	4,53	
9	2,08	4,94	3847	64,5	4,60	
10	2,08	4,94	3971	64,9	4,31	
			x =	3949	64,7	4,3
			s =	55	0,3	0,3

Tab. P6.9 Tahové vlastnosti PLLA s 10 hm. % KS a 0,5 hm. % EBS vstříkované do studené formy

Vzorek	PLLA + 10KS + 0,5 EBS_SF					
	h [mm]	b [mm]	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ϵ_{tb} [%]	
1	2,06	4,98	3617	38,7	1,91	
2	2,06	4,98	3660	39,1	2,36	
3	2,06	4,98	3598	39,6	2,36	
4	2,06	4,98	3651	40,5	2,25	
5	2,06	4,98	3700	39,9	2,82	
6	2,06	4,98	3619	39,2	3,01	
7	2,06	4,98	3684	40,4	2,57	
8	2,06	4,98	3664	40,2	2,31	
9	2,06	4,98	3709	41,1	2,77	
10	2,06	4,98	3697	41,1	2,61	
			x =	3660	40,0	2,5
			s =	39	0,8	0,3

Tab. P6.10 Tahové vlastnosti PLLA s 10 hm. % KS a 0,5 hm. % EBS vstříkované do teplé formy

Vzorek	PLLA + 10KS + 0,5 EBS_TF					
	h [mm]	b [mm]	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ϵ_{tb} [%]	
1	2,08	4,95	4069	39,7	2,83	
2	2,08	4,95	3925	38,9	2,33	
3	2,08	4,95	4027	39,1	2,83	
4	2,08	4,95	3784	39,3	2,74	
5	2,08	4,95	3704	37,8	2,23	
6	2,08	4,95	3930	38,2	2,59	
7	2,08	4,95	3750	38,6	2,22	
8	2,08	4,95	3920	38,6	1,87	
9	2,08	4,95	3820	38,5	1,79	
10	2,08	4,95	3984	40,3	2,22	
			x =	3891	38,9	2,4
			s =	122	0,7	0,4



Tab. P6.11 Tahové vlastnosti PLLA s 10 hm. % KS a 1 hm. % EBS vstříkované do studené formy

Vzorek	PLLA + 10KS + 1 EBS_SF				
	h [mm]	b [mm]	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ϵ_{tb} [%]
1	2,07	4,98	3708	39,7	2,07
2	2,07	4,98	3716	41,5	2,71
3	2,07	4,98	3718	40,2	1,97
4	2,07	4,98	3811	41,4	3,15
5	2,07	4,98	3700	40,0	3,08
6	2,07	4,98	3787	40,0	2,80
7	2,07	4,98	3760	41,8	2,57
8	2,07	4,98	3782	39,8	2,96
9	2,07	4,98	3768	41,3	2,90
10	2,07	4,98	3692	39,2	3,25
x =			3744	40,5	2,7
s =			42	0,9	0,4

Tab. P6.12 Tahové vlastnosti PLLA s 10 hm. % KS a 1 hm. % EBS vstříkované do teplé formy

Vzorek	PLLA + 10KS + 1 EBS_TF				
	h [mm]	b [mm]	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ϵ_{tb} [%]
1	2,08	4,94	3734	37,0	2,08
2	2,08	4,94	3930	37,9	2,08
3	2,08	4,94	3792	36,6	1,88
4	2,08	4,94	3692	38,3	2,53
5	2,08	4,94	3898	37,4	2,50
6	2,08	4,94	3643	37,7	2,14
7	2,08	4,94	3772	38,3	2,53
8	2,08	4,94	3745	38,7	2,00
9	2,08	4,94	3839	37,9	2,01
10	2,08	4,94	3936	38,0	2,21
x =			3798	37,8	2,2
s =			101	0,6	0,2

Příloha 7: Ohybové vlastnosti PLLA struktur

Tab. P7.1 Ohybové vlastnosti PLLA vstříkované do studené formy

Vzorek	PLLA_SF					
	h [mm]	b [mm]	$\sigma_{0,05}$ [MPa]	$\sigma_{0,25}$ [MPa]	σ_{fM} [MPa]	E_f [MPa]
1	3,89	10,20	2,998	10,49	112,0	3746
2	3,89	10,20	3,096	10,84	116,7	3872
3	3,89	10,20	2,930	10,25	111,5	3660
4	3,89	10,20	2,985	10,45	113,1	3733
5	3,87	10,18	3,142	10,68	113,1	3769
6	3,87	10,18	3,016	10,68	112,6	3832
x =					113,2	3769
s =					1,8	75



Tab. P7.2 Ohybové vlastnosti PLLA vstříkované do teplé formy

Vzorek	PLLA_TF					
	h [mm]	b [mm]	$\sigma_{0,05}$ [MPa]	$\sigma_{0,25}$ [MPa]	σ_{fM} [MPa]	E_f [MPa]
1	4,00	10,17	2,921	9,93	108,3	3505
2	4,00	10,17	2,832	10,03	108,4	3599
3	4,00	10,17	2,832	9,91	110,0	3539
4	4,00	10,17	2,950	10,15	108,7	3600
5	4,00	10,17	2,950	10,27	110,2	3660
6	4,01	10,17	2,935	9,86	109,0	3463
			x=		109,1	3561
			s=		0,8	72

Tab. P7.3 Ohybové vlastnosti PLLA s 10 hm. % KS vstříkované do studené formy

Vzorek	PLLA + 10KS_SF					
	h [mm]	b [mm]	$\sigma_{0,05}$ [MPa]	$\sigma_{0,25}$ [MPa]	σ_{fM} [MPa]	E_f [MPa]
1	3,93	10,20	3,025	10,50	81,3	3738
2	3,93	10,20	3,025	10,73	81,0	3853
3	3,93	10,20	3,025	10,54	80,4	3758
4	3,93	10,20	3,016	10,58	80,9	3782
5	3,93	10,20	3,016	10,60	80,3	3792
6	3,93	10,20	3,016	10,42	79,4	3702
			x=		80,6	3771
			s=		0,7	52

Tab. P7.4 Ohybové vlastnosti PLLA s 10 hm. % KS vstříkované do teplé formy

Vzorek	PLLA + 10KS_TF					
	h [mm]	b [mm]	$\sigma_{0,05}$ [MPa]	$\sigma_{0,25}$ [MPa]	σ_{fM} [MPa]	E_f [MPa]
1	4,03	10,15	2,950	10,42	73,2	3735
2	4,03	10,15	2,970	10,57	74,0	3800
3	4,03	10,15	3,057	10,66	74,8	3802
4	4,03	10,15	2,985	10,45	72,9	3733
5	4,03	10,15	3,057	10,48	75,4	3712
6	4,03	10,15	3,057	10,66	74,0	3802
			x=		74,1	3764
			s=		0,9	42

Tab. P7.5 Ohybové vlastnosti PLLA s 0,5 hm. % EBS vstříkované do studené formy

Vzorek	PLLA + 0,5 EBS_SF					
	h [mm]	b [mm]	$\sigma_{0,05}$ [MPa]	$\sigma_{0,25}$ [MPa]	σ_{fM} [MPa]	E_f [MPa]
1	10,20	3,91	2,940	10,66	105,1	3860
2	10,20	3,91	2,955	10,84	104,7	3943
3	10,20	3,91	2,940	10,66	105,5	3860
4	10,20	3,91	2,955	10,71	106,1	3878
5	10,20	3,91	2,955	10,71	106,4	3878
6	10,20	3,91	2,955	10,71	105,9	3878
			x=		105,6	3883
			s=		0,6	31



Tab. P7.6 Ohybové vlastnosti PLLA s 0,5 hm. % EBS vstříkované do teplé formy

Vzorek	PLLA + 0,5 EBS_TF					
	h [mm]	b [mm]	$\sigma_{0,05}$ [MPa]	$\sigma_{0,25}$ [MPa]	σ_{fM} [MPa]	E_f [MPa]
1	10,20	4,00	3,059	11,06	89,4	4001
2	10,20	4,00	3,000	10,59	87,9	3795
3	10,20	4,00	3,104	10,82	84,7	3858
4	10,20	4,00	3,119	10,87	88,1	3876
5	10,20	4,00	3,192	11,08	88,1	3944
6	10,20	4,00	3,192	11,11	89,9	3959
			x=		88,0	3905
			s=		1,8	76

Tab. P7.7 Ohybové vlastnosti PLLA s 1 hm. % EBS vstříkované do studené formy

Vzorek	PLLA + 1 EBS_SF					
	h [mm]	b [mm]	$\sigma_{0,05}$ [MPa]	$\sigma_{0,25}$ [MPa]	σ_{fM} [MPa]	E_f [MPa]
1	10,20	3,90	2,970	10,64	110,8	3835
2	10,20	3,90	2,970	10,64	111,3	3835
3	10,20	3,90	3,094	10,64	111,6	3773
4	10,20	3,90	2,970	10,77	111,4	3900
5	10,20	3,90	2,970	10,64	110,4	3835
6	10,20	3,90	2,970	10,77	111,3	3900
			x=		111,1	3846
			s=		0,4	48

Tab. P7.8 Ohybové vlastnosti PLLA s 1 hm. % EBS vstříkované do teplé formy

Vzorek	PLLA + 1 EBS_TF					
	h [mm]	b [mm]	$\sigma_{0,05}$ [MPa]	$\sigma_{0,25}$ [MPa]	σ_{fM} [MPa]	E_f [MPa]
1	10,20	4,00	2,941	10,35	90,9	3705
2	10,20	4,00	2,912	10,24	86,6	3664
3	10,20	4,00	2,941	10,12	92,2	3590
4	10,20	4,00	2,941	10,24	92,0	3650
5	10,20	4,00	2,912	10,15	87,5	3619
6	10,20	4,00	3,059	10,59	90,2	3766
			x=		89,9	3665
			s=		2,3	63

Tab. P7.9 Ohybové vlastnosti PLLA s 10 hm. % KS a 0,5 hm. % EBS vstříkované do studené formy

Vzorek	PLLA + 10KS + 0,5 EBS_SF					
	h [mm]	b [mm]	$\sigma_{0,05}$ [MPa]	$\sigma_{0,25}$ [MPa]	σ_{fM} [MPa]	E_f [MPa]
1	10,20	3,92	3,032	10,84	77,5	3904
2	10,20	3,91	3,032	10,93	76,8	3949
3	10,20	3,92	3,047	10,90	77,2	3927
4	10,20	3,92	2,956	10,57	76,9	3807
5	10,20	3,92	3,032	10,57	77,3	3769
6	10,20	3,92	2,956	10,66	77,1	3852
			x=		77,1	3868
			s=		0,3	71



Tab. P7.10 Ohybové vlastnosti PLLA s 10 hm. % KS a 0,5 hm. % EBS vstřikované do teplé formy

Vzorek	PLLA + 10KS + 0,5 EBS_TF					
	h [mm]	b [mm]	$\sigma_{0,05}$ [MPa]	$\sigma_{0,25}$ [MPa]	σ_{fM} [MPa]	E_f [MPa]
1	10,20	4,01	3,073	10,54	67,5	3734
2	10,20	4,01	3,000	10,39	66,3	3695
3	10,20	4,01	3,073	10,83	64,6	3879
4	10,20	4,01	3,073	10,46	67,7	3694
5	10,20	4,01	3,088	10,51	62,2	3711
6	10,20	4,01	3,130	10,92	62,5	3895
			x=		65,1	3768
			s=		2,4	93

Tab. P7.11 Ohybové vlastnosti PLLA s 10 hm. % KS a 1 hm. % EBS vstřikované do studené formy

Vzorek	PLLA + 10KS + 1 EBS_SF					
	h [mm]	b [mm]	$\sigma_{0,05}$ [MPa]	$\sigma_{0,25}$ [MPa]	σ_{fM} [MPa]	E_f [MPa]
1	10,10	3,89	3,079	10,82	78,1	3871
2	10,10	3,89	3,032	11,04	77,6	4004
3	10,10	3,89	3,032	10,66	78,2	3814
4	10,10	3,89	3,032	10,88	77,4	3924
5	10,10	3,89	3,079	10,92	80,4	3921
6	10,10	3,89	3,079	11,01	78,6	3966
			x=		78,4	3916
			s=		1,1	67

Tab. P7.12 Ohybové vlastnosti PLLA s 10 hm. % KS a 1 hm. % EBS vstřikované do teplé formy

Vzorek	PLLA + 10KS + 1 EBS_TF					
	h [mm]	b [mm]	$\sigma_{0,05}$ [MPa]	$\sigma_{0,25}$ [MPa]	σ_{fM} [MPa]	E_f [MPa]
1	10,20	4,00	3,161	11,12	57,0	3980
2	10,20	4,00	3,088	10,74	63,0	3826
3	10,20	4,00	3,088	10,88	63,1	3896
4	10,20	4,00	3,088	10,59	64,6	3751
5	10,20	4,00	3,088	11,03	64,1	3971
6	10,20	4,00	3,073	10,83	58,6	3879
			x=		61,7	3884
			s=		3,1	87



Příloha 8: Rázové vlastnosti PLLA struktur

Tab. P8.1 Rázové vlastnosti PLLA vstříkované do studené (vlevo) a teplé formy (vpravo)

Vzorek	PLLA_SF				Vzorek	PLLA_TF			
	h [mm]	b [mm]	E_c [J]	a_{cU} [kJ/m ²]		h [mm]	b [mm]	E_c [J]	a_{cU} [kJ/m ²]
1	3,91	10,20	0,700	17,6	1	4,01	10,17	0,774	19,0
2	3,91	10,20	0,617	15,5	2	4,01	10,17	0,782	19,2
3	3,91	10,20	0,736	18,5	3	4,01	10,17	0,869	21,3
4	3,91	10,20	0,719	18,0	4	4,01	10,17	1,088	26,7
5	3,91	10,20	0,715	17,9	5	4,01	10,17	0,869	21,3
6	3,91	10,20	0,706	17,7	6	4,01	10,17	0,749	18,4
7	3,91	10,20	0,804	20,2	7	4,01	10,17	0,728	17,9
8	3,91	10,20	0,771	19,3	8	4,01	10,17	1,076	26,4
9	3,91	10,20	0,741	18,6	9	4,01	10,17	1,107	27,1
10	3,91	10,20	0,734	18,4	10	4,01	10,17	0,749	18,4
x=				18,2	x=				21,6
s=				1,2	s=				3,8

Tab. P8.2 Rázové vlastnosti PLLA s 10 hm. % KS vstříkované do studené (vlevo) a teplé formy (vpravo)

Vzorek	PLLA + 10 KS_SF				Vzorek	PLLA + 10 KS_TF			
	h [mm]	b [mm]	E_c [J]	a_{cU} [kJ/m ²]		h [mm]	b [mm]	E_c [J]	a_{cU} [kJ/m ²]
1	3,93	10,20	0,519	12,9	1	4,03	10,15	0,300	7,3
2	3,93	10,20	0,451	11,3	2	4,03	10,15	0,484	11,8
3	3,93	10,20	0,511	12,7	3	4,03	10,15	0,258	6,3
4	3,93	10,20	0,424	10,6	4	4,03	10,15	0,325	7,9
5	3,93	10,20	0,543	13,5	5	4,03	10,15	0,456	11,1
6	3,93	10,20	0,407	10,2	6	4,03	10,15	0,497	12,2
7	3,93	10,20	0,460	11,5	7	4,03	10,15	0,429	10,5
8	3,93	10,20	0,402	10,0	8	4,03	10,15	0,336	8,2
9	3,93	10,20	0,403	10,1	9	4,03	10,15	0,412	10,1
10	3,93	10,20	0,492	12,3	10	4,03	10,15	0,521	12,7
x=				11,5	x=				9,8
s=				1,3	s=				2,2



Tab. P8.3 Rázové vlastnosti PLLA s 0,5 hm. % EBS vstříkované do studené (vlevo) a teplé formy (vpravo), převzato z [1]

Vzorek	PLLA + 0,5 EBS_SF			
	h [mm]	b [mm]	E _c [J]	a _{cU} [kJ/m ²]
1	3,98	10,20	0,706	17,4
2	3,98	10,20	0,710	17,5
3	3,98	10,20	0,727	17,9
4	3,98	10,20	0,716	17,6
5	3,98	10,20	0,661	16,3
6	3,98	10,20	0,665	16,4
7	3,98	10,20	0,701	17,3
8	3,98	10,20	0,712	17,5
9	3,98	10,20	0,721	17,8
10	3,98	10,20	0,710	17,5
		x=		17,3
		s=		0,5

Vzorek	PLLA + 0,5 EBS_TF			
	h [mm]	b [mm]	E _c [J]	a _{cU} [kJ/m ²]
1	4,03	10,20	2,065	50,2
2	4,03	10,20	2,399	58,4
3	4,03	10,20	2,032	49,4
4	4,03	10,20	2,324	56,5
5	4,03	10,20	2,128	51,8
6	4,03	10,20	1,864	45,3
7	4,03	10,20	1,928	46,9
8	4,03	10,20	1,878	45,7
9	4,03	10,20	2,233	54,3
10	4,03	10,20	1,833	44,6
		x=		50,3
		s=		4,9

Tab. P8.4 Rázové vlastnosti PLLA s 1 hm. % EBS vstříkované do studené (vlevo) a teplé formy (vpravo)

Vzorek	PLLA + 1 EBS_SF			
	h [mm]	b [mm]	E _c [J]	a _{cU} [kJ/m ²]
1	3,90	10,20	0,741	18,6
2	3,90	10,20	0,751	18,9
3	3,90	10,20	0,689	17,3
4	3,90	10,20	0,695	17,5
5	3,90	10,20	0,730	18,4
6	3,90	10,20	0,767	19,3
7	3,90	10,20	0,715	18,0
8	3,90	10,20	0,749	18,8
9	3,90	10,20	0,745	18,7
10	3,90	10,20	0,760	19,1
		x=		18,5
		s=		0,7

Vzorek	PLLA + 1 EBS_TF			
	h [mm]	b [mm]	E _c [J]	a _{cU} [kJ/m ²]
1	4,00	10,20	2,916	71,5
2	4,00	10,20	2,468	60,5
3	4,00	10,20	2,005	49,1
4	4,00	10,20	2,240	54,9
5	4,00	10,20	2,591	63,5
6	4,00	10,20	2,594	63,6
7	4,00	10,20	3,076	75,4
8	4,00	10,20	2,041	50,0
9	4,00	10,20	2,310	56,6
10	4,00	10,20	1,941	47,6
		x=		59,3
		s=		9,4



Tab. P8.5 Rázové vlastnosti PLLA s 10 hm. % KS a 0,5 hm. % EBS vstříkované do studené (vlevo) a teplé formy (vpravo)

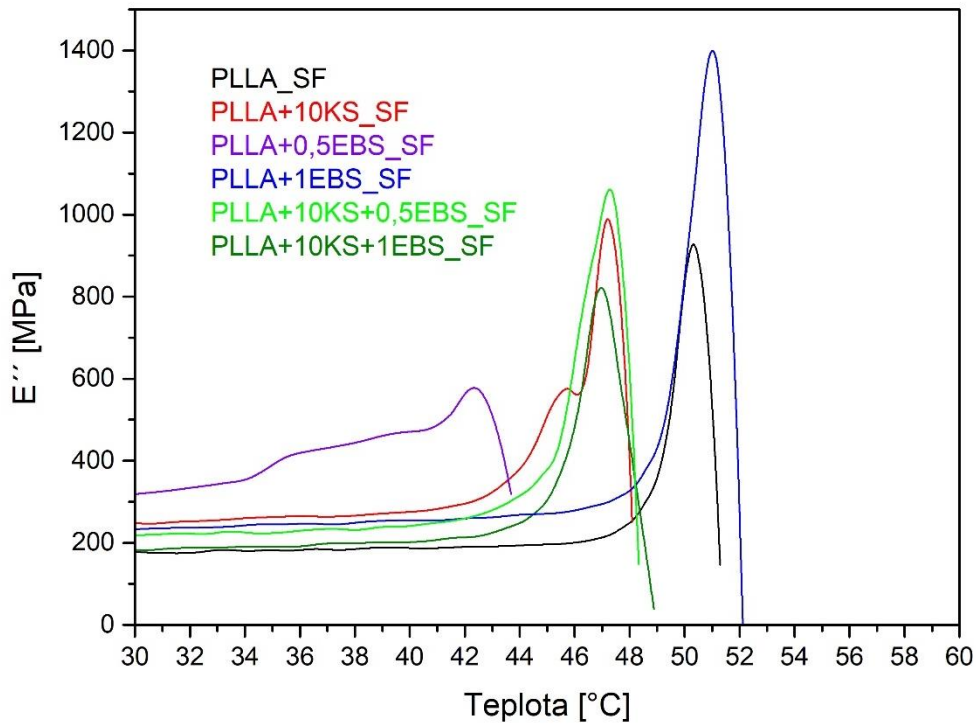
Vzorek	PLLA + 10 KS + 0,5 EBS_SF				Vzorek	PLLA + 10 KS + 0,5 EBS_TF			
	h [mm]	b [mm]	E _c [J]	a _{cU} [kJ/m ²]		h [mm]	b [mm]	E _c [J]	a _{cU} [kJ/m ²]
1	3,92	10,20	0,370	9,3	1	4,01	10,20	0,477	11,7
2	3,92	10,20	0,482	12,1	2	4,01	10,20	0,307	7,5
3	3,92	10,20	0,484	12,1	3	4,01	10,20	0,362	8,9
4	3,92	10,20	0,380	9,5	4	4,01	10,20	0,383	9,4
5	3,92	10,20	0,420	10,5	5	4,01	10,20	0,345	8,4
6	3,92	10,20	0,388	9,7	6	4,01	10,20	0,403	9,9
7	3,92	10,20	0,524	13,1	7	4,01	10,20	0,358	8,8
8	3,92	10,20	0,496	12,4	8	4,01	10,20	0,364	8,9
9	3,92	10,20	0,480	12,0	9	4,01	10,20	0,367	9,0
10	3,92	10,20	0,494	12,4	10	4,01	10,20	0,371	9,1
x=			11,3	x=			9,1		
s=			1,4	s=			1,1		

Tab. P8.6 Rázové vlastnosti PLLA s 10 hm. % KS a 1 hm. % EBS vstříkované do studené (vlevo) a teplé formy (vpravo)

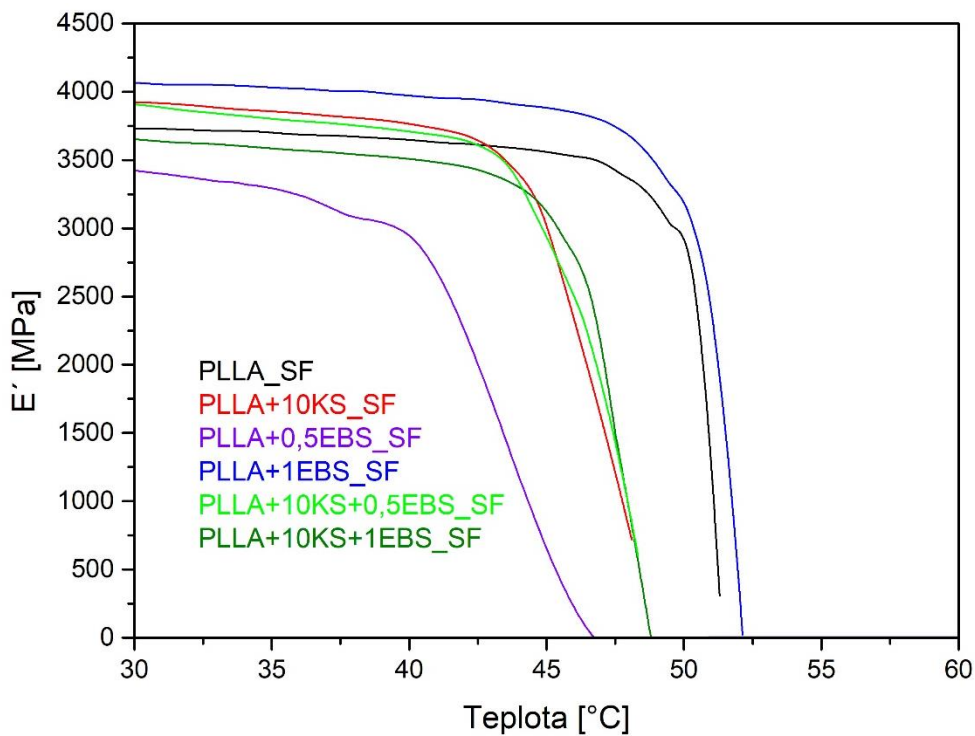
Vzorek	PLLA + 10 KS + 1 EBS_SF				Vzorek	PLLA + 10 KS + 1 EBS_TF			
	h [mm]	b [mm]	E _c [J]	a _{cU} [kJ/m ²]		h [mm]	b [mm]	E _c [J]	a _{cU} [kJ/m ²]
1	3,89	10,20	0,518	13,1	1	4,00	10,20	0,4660	11,4
2	3,89	10,20	0,461	11,6	2	4,00	10,20	0,4600	11,3
3	3,89	10,20	0,514	13,0	3	4,00	10,20	0,4390	10,8
4	3,89	10,20	0,538	13,6	4	4,00	10,20	0,3670	9,0
5	3,89	10,20	0,51	12,9	5	4,00	10,20	0,3640	8,9
6	3,89	10,20	0,536	13,5	6	4,00	10,20	0,4160	10,2
7	3,89	10,20	0,478	12,0	7	4,00	10,20	0,3580	8,8
8	3,89	10,20	0,38	9,6	8	4,00	10,20	0,3670	9,0
9	3,89	10,20	0,497	12,5	9	4,00	10,20	0,4880	12,0
10	3,89	10,20	0,525	13,2	10	4,00	10,20	0,5180	12,7
x=			12,5	x=			10,4		
s=			1,2	s=			1,4		



Příloha 9: DMA křivky PLLA struktur

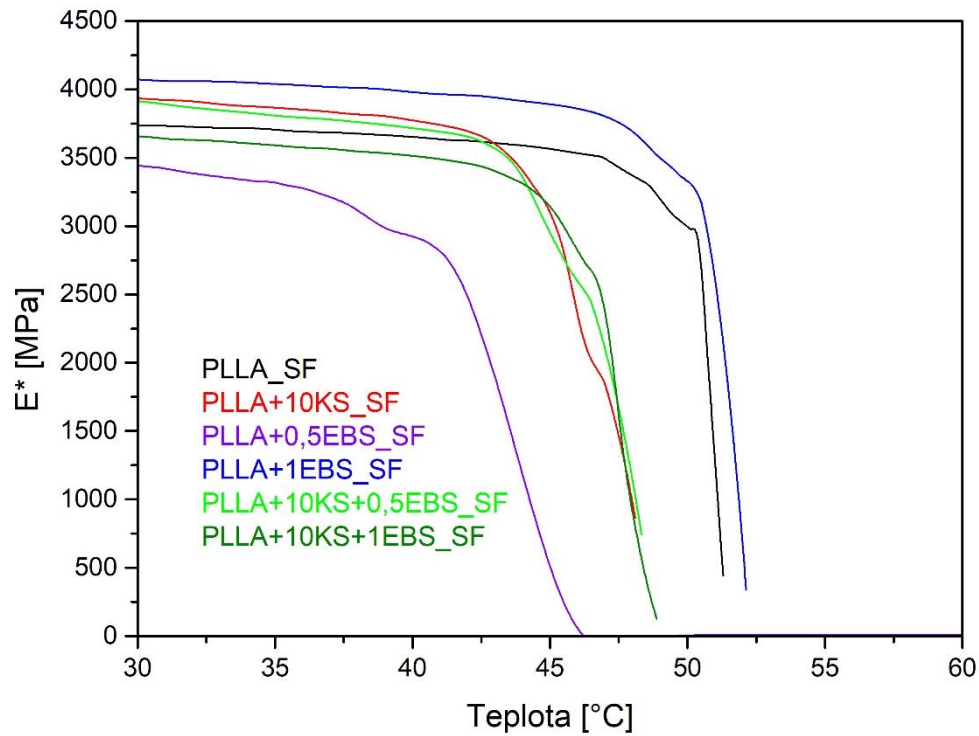


Obr. P9.1 DMA křivky PLLA struktur (vstříkovaných do studené formy)
imaginární složky dynamického modulu pružnosti v závislosti na teplotě

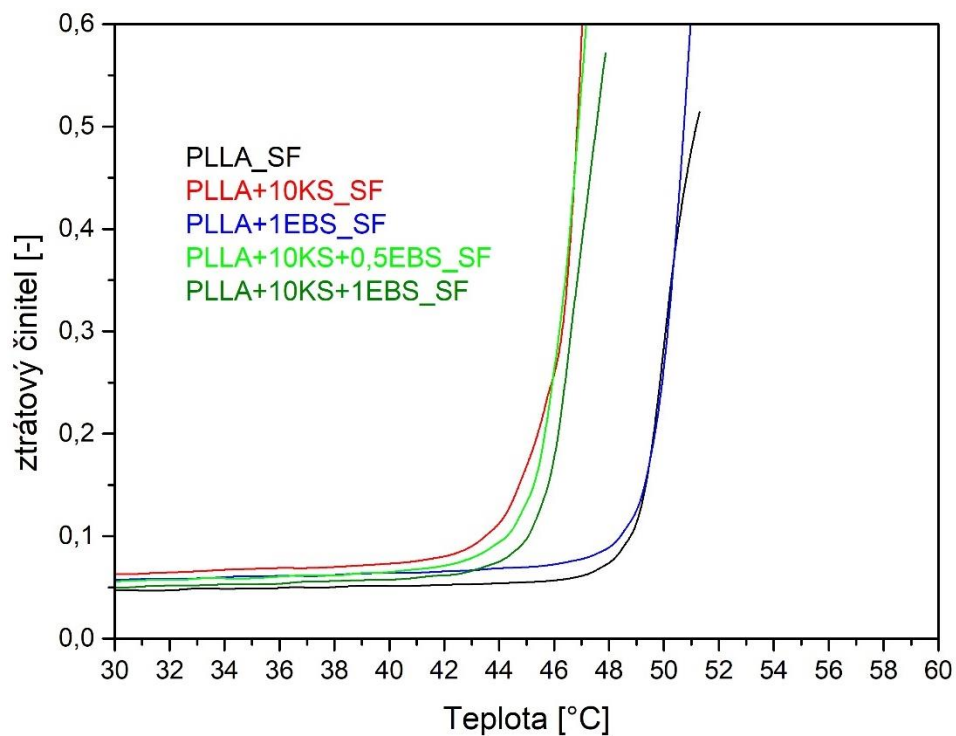


Obr. P9.2 DMA křivky PLLA struktur (vstříkovaných do studené formy)
reálné složky dynamického modulu pružnosti v závislosti na teplotě

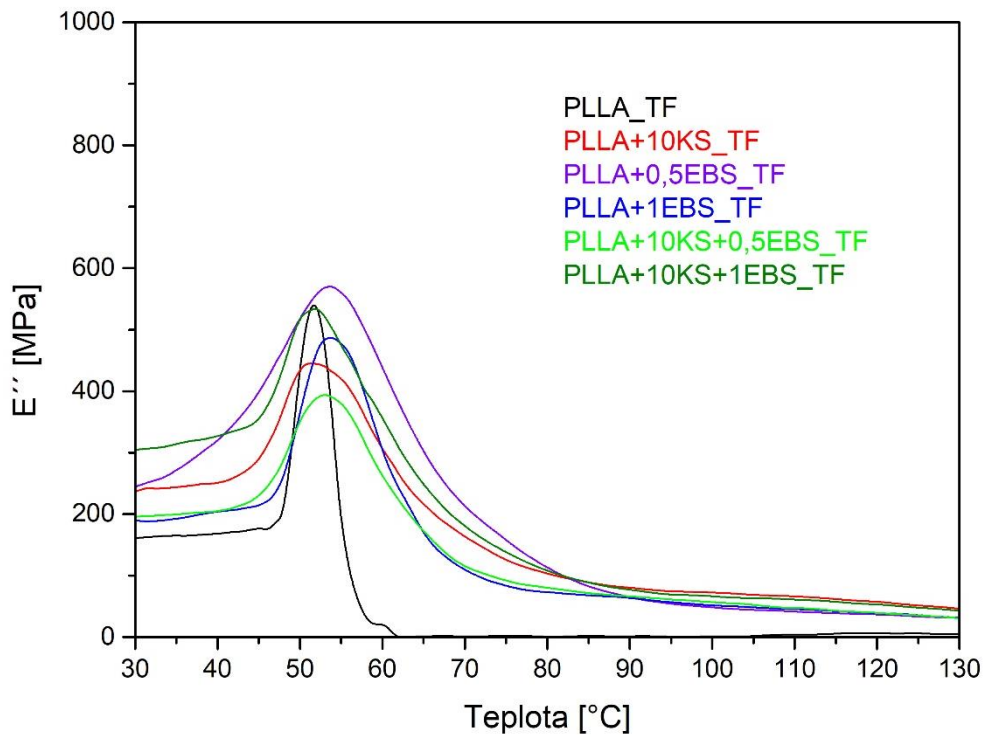




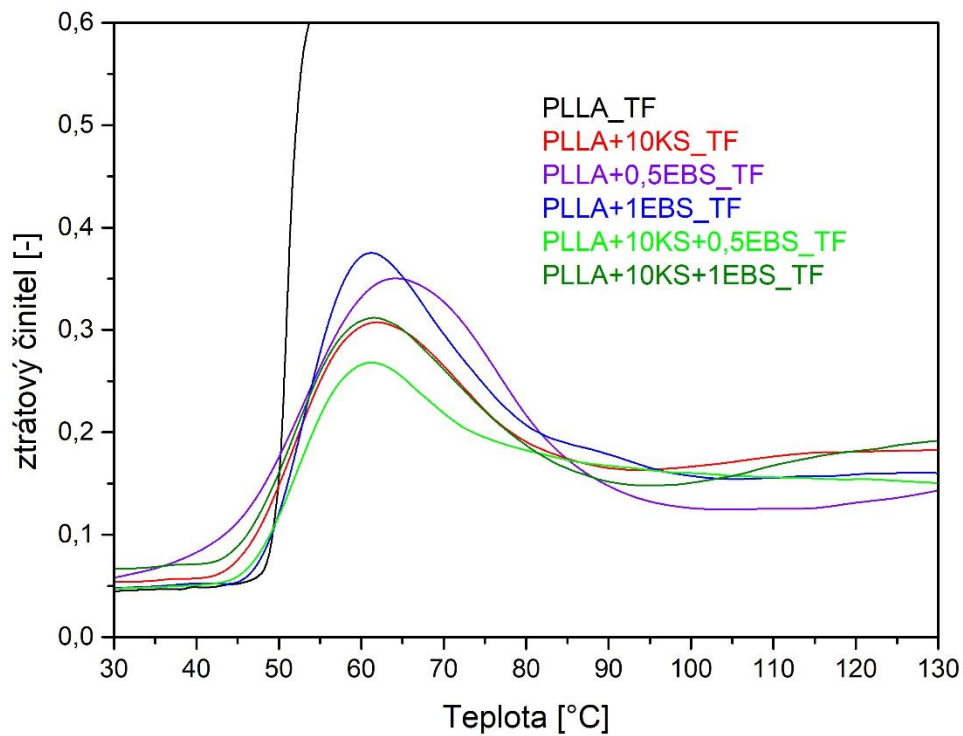
Obr. P9.3 DMA křivky PLLA struktur (vstříkovaných do studené formy)
komplexního dynamického modulu pružnosti v závislosti na teplotě



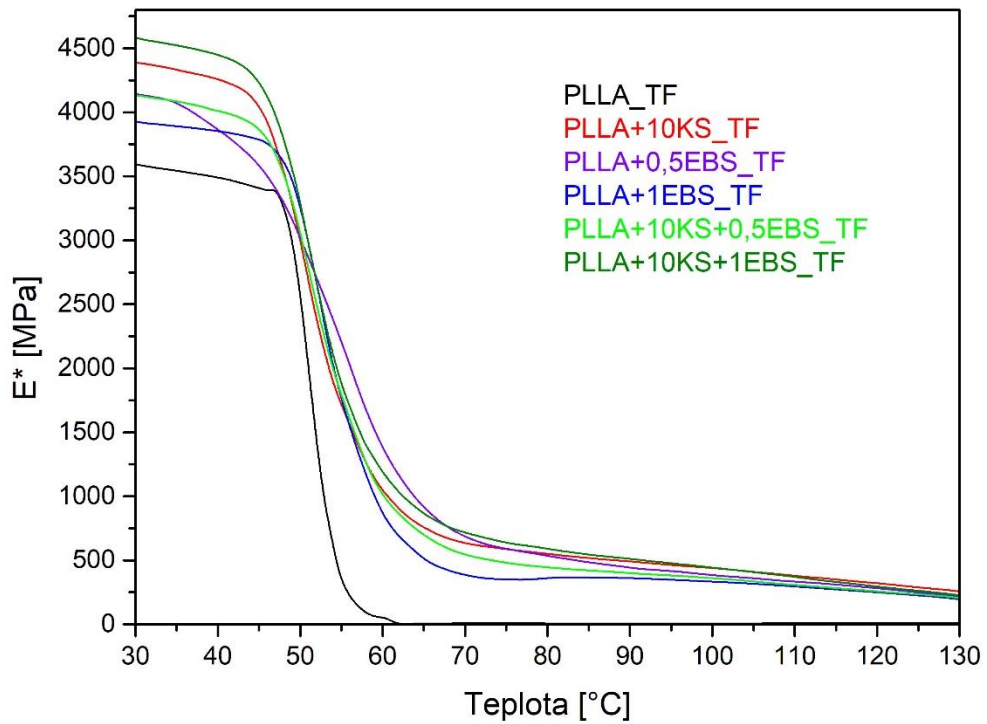
Obr. P9.4 DMA křivky PLLA struktur (vstříkovaných do studené formy)
ztrátového činitele v závislosti na teplotě



Obr. P9.5 DMA křivky PLLA struktur (vstříkovaných do teplé formy)
imaginární složky dynamického modulu pružnosti v závislosti na teplotě



Obr. P9.6 DMA křivky PLLA struktur (vstříkovaných do teplé formy)
ztrátového činitele v závislosti na teplotě



Obr. P9.7 DMA křivky PLLA struktur (vstřikovaných do teplé formy)
komplexního dynamického modulu pružnosti v závislosti na teplotě

