



Vliv přidaných aditiv a technologických podmínek přípravy na krystalizaci symetrické směsi PLLA/PDLA biopolymerů

Diplomová práce

Studijní program:

N0722A270001 Technologie plastů a kompozitů

Autor práce:

Bc. Adam Vašíček

Vedoucí práce:

Ing. Martin Borůvka, Ph.D.

Katedra strojírenské technologie

Konzultant práce:

Ing. Luboš Běhálek, Ph.D.

Katedra strojírenské technologie





Zadání diplomové práce

Vliv přidaných aditiv a technologických podmínek přípravy na krystalizaci symetrické směsi PLLA/PDLA biopolymerů

Jméno a příjmení: **Bc. Adam Vašíček**
Osobní číslo: S19000225
Studijní program: N0722A270001 Technologie plastů a kompozitů
Zadávající katedra: Katedra strojírenské technologie
Akademický rok: **2020/2021**

Zásady pro vypracování:

1. Rešerše na dané téma.
2. Návrh experimentu: volba biopolmerů, aditiv a technologických podmínek přípravy.
3. Příprava zkušebních těles.
4. Studium morfologie a kinetiky krystalizace.
5. Hodnocení termo-mechanických vlastností.
6. Zhodnocení a diskuse dosažených výsledků.
7. Závěr.

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

cca 50 str
tištěná/elektronická
Čeština



Seznam odborné literatury:

1. Saeidlou, Sajjad, et al. Poly (lactic acid) crystallization. *Progress in Polymer Science* 37.12 (2012): 1657-1677.
2. Di Lorenzo, Maria Laura, and René Androsch, eds. *Synthesis, Structure and Properties of Poly (lactic acid)*. Springer International Publishing, 2018.
3. Jiménez, Alfonso, Mercedes Peltzer, and Roxana Ruseckaite, eds. *Poly (lactic acid) science and technology: processing, properties, additives and applications*. No. 12. Royal Society of Chemistry, 2014.
4. Tsuji, Hideto. Poly (lactic acid) stereocomplexes: A decade of progress. *Advanced drug delivery reviews* 107 (2016): 97-135.
5. Bai, Hongwei, et al. Recent Advances in Processing of Stereocomplex, 2010, Type Polylactide. *Macromolecular Rapid Communications* 38.23 (2017): 1700454.

Vedoucí práce:

Ing. Martin Borůvka, Ph.D.
Katedra strojírenské technologie

Konzultant práce:

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

Datum zadání práce:

15. listopadu 2020

Předpokládaný termín odevzdání:

15. května 2022

prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld
děkan

L.S.

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

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.

4. června 2021

Bc. Adam Vašíček

Vliv přidaných aditiv a technologických podmínek přípravy na krystalizaci symetrické směsi PLLA/PDLA biopolymerů

Anotace

Tato diplomová práce se zabývá studiem fyzikálních a mechanických vlastností biopolymerů kyseliny poly(L-mléčné) (PLLA) a stereokomplexu kyseliny polymléčné (scPLA). Tyto materiálové systémy byly modifikovány vybranými nukleačními aditivy: nanokrystaly celulózy (CNC); stereokomplexem PLA; N,N'-Ethylen bistearamidem (EB); kyselinou orotovou (OA) a itakovou (IA). Zkoumán je také technologický vliv přípravy vzorků prostřednictvím vstřikování do studené (45 °C) a vyhřívané formy (100 °C). Práce je rozdělena na dvě části, a to na teoretickou a experimentální. Teoretická část je zaměřena na biopolymery, kyselinu polymléčnou, její stereokomplexaci a nukleační činidla. Experimentální část je dělena na úvodní experiment a hlavní experiment. Z výsledků měření termických vlastností v úvodním experimentu byly vyselektovány nejúčinnější nukleační aditiva a jejich hmotnostní poměr. Hlavní experiment popisuje výrobu zkušebních těles, mikroskopické studium struktury polymerů, tahové a rázové vlastnosti, teplotu měknutí Vicata, dynamo-mechanické vlastnosti a diferenční snímací kalorimetrii. Výsledky jsou hodnoceny v závislosti na procentuálním přídávku nukleačních aditiv a technologickém hledisku přípravy. Výsledná morfologie a stupeň krystalinity materiálových systémů na bázi PLLA s 0,5 % EB vedla k výraznému navýšení teplotní a rázové odolnosti při vstřikování vzorků do teplé formy. Nukleační účinek 3 % OA směřoval jak u PLLA, tak u stereokomplexu k výraznému navýšení stupně krystalinity. U druhého jmenovaného pak bylo dosaženo výrazného potlačení homokrystalické fáze a selektivní tvorby stereokomplexní struktury. Přestože tento systém nevykazoval tak dobré mechanické vlastnosti, díky nukleaci byla zajištěna struktura s vyšší teplotní stabilitou i nad 100 °C. Tam, kde nemodifikované PLLA zcela ztratilo teplotní stabilitu, byl naměřen elastický modul pružnosti v ohybu u vzorků scPLA s 3 % OA o hodnotě 850 MPa.

Klíčová slova:

biopolymery, kyselina polymléčná, stereokomplexace, nukleační aditiva.

The influence of added additives and technological processing conditions on the crystallization of symmetric PLLA/PDLA biopolymer blends

Annotation

This Master's thesis deals with research of physical and mechanical properties of biopolymers of poly(L-lactic acid) (PLLA) and stereocomplex of polylactic acid (scPLA). These material systems were modified with selected nucleation additives: cellulose nanocrystals (CNC); stereocomplex PLA; N,N'-Ethylenebis(stearamide) (EB); orotic acid (OA) and itaconic acid (IA). The technological influence of samples preparation by injection into cold (45 °C) and heated molds (100 °C) is also analysed. The thesis is divided into two parts - theoretical and experimental. The theoretical part is focused on biopolymers, polylactic acid, its stereocomplexation and nucleating agents. The experimental part is divided into an introductory and main experiment. The most effective nucleation additives and their weight ratio were selected from the results of measuring thermic properties in the initial experimentation. The main experiment describes the production of testing specimens, microscopic study of the structure of polymers, tensile and impact properties, Vicata softening temperature, dynamo-mechanical properties and differential scanning calorimetry. The results are evaluated according to the percentage addition of nucleating additives and technological aspects of preparation. The resulting morphology and degree of crystallinity of PLLA - based material systems with 0,5 % EB led to a significant increase in temperature and impact resistance when samples were injected into a heated mold. The nucleation effect of 3 % OA led to a significant increase in the degree of crystallinity in both PLLA and stereocomplex. In the latter, considerable suppression of the homocrystalline phase and selective formation of a stereocomplex structure were accomplished. Even though this system did not prove such good mechanical properties, a structure with higher temperature stability even above 100 °C was ensured due to the nucleation. Where unmodified PLLA completely lost thermal stability, the storage modulus of scPLA samples with 3 % OA of 850 MPa was measured.

Key words:

biopolymers, poly(lactic acid), stereocomplex, nucleation additives.

Poděkování

Tímto bych rád poděkoval vedoucímu diplomové práce Ing. Martinu Borůvkovi, Ph.D. za odborné vedení diplomové práce, ochotu, cenné rady, připomínky a věnovaný čas během konzultací. Dále Ing. Luboši Běhálkovi, Ph.D. za cenné rady, připomínky a odbornou pomoc, a také Ing. Miroslavě Pechočiakové, Ph.D. za možnost realizace měření dynamo-mechanické analýzy na katedře materiálového inženýrství, fakulty textilní TU v Liberci. V neposlední řadě bych chtěl poděkovat mým rodičům za intenzivní podporu v průběhu mého studia.

Diplomová práce byla podpořena studentskou grantovou soutěží Technické univerzity v Liberci v rámci řešení projektu SGS-2019-5015 „Výzkum a vývoj pro inovace materiálů a výrobních technologií s aplikačním potenciálem ve strojírenství“.

Obsah

Seznam použitých zkratk a symbolů	10
1 Úvod	13
2 Teoretická část	15
2.1 Biopolymery	18
2.2 Kyselina polymléčná	19
2.3 Stereokomplex kyseliny polymléčné	24
2.4 Nukleační činidla	26
3 Experimentální část	29
3.1 Charakteristika použitých materiálů	29
3.2 Příprava nukleovaných vzorků kompondací	30
3.3 Mikroskopické studium struktury polymerů	33
3.4 Stanovení tahových vlastností	35
3.5 Stanovení rázových vlastností	36
3.6 Stanovení teploty měknutí dle Vicata	38
3.7 Stanovení dynamo-mechanických vlastností	40
3.8 Stanovení termických vlastností diferenční snímací kalorimetrií	42
3.9 Výroba kelímku technologií vstřikováním	51
4 Vyhodnocení a diskuze výsledků	52
4.1 Vyhodnocení DSC křivek PLLA v úvodním experimentu	52
4.2 Vyhodnocení DSC křivek scPLA v úvodním experimentu	55
4.3 Souhrn výsledků úvodního experimentu	58
4.4 Vliv nukleačních aditiv a technologických podmínek přípravy na termické vlastnosti PLLA	60
4.5 Vliv nukleačních aditiv a technologických podmínek přípravy na termické vlastnosti scPLA	63
4.6 Rázová houževnatost a studium morfologie lomových ploch PLLA	66
4.7 Rázová houževnatost a studium morfologie lomových ploch scPLA	73

4.8	Vliv struktury polymerních systémů na tahové vlastnosti PLLA	79
4.9	Vliv struktury polymerních systémů na tahové vlastnosti scPLA	82
4.10	Dynamo-mechanické vlastnosti vzorků na bázi PLLA.....	85
4.11	Dynamo-mechanické vlastnosti vzorků na bázi scPLA.....	88
4.12	Vyhodnocení výroby kelímků.....	92
5	Závěr	94
	Použitá literatura	96
	Seznam příloh	101

Seznam použitých zkratk a symbolů

E_c	korigovaná energie spotřebovaná při přeražení tělesa	[J]
E_t	modul pružnosti v tahu	[MPa]
E'	elastický modul pružnosti	[MPa]
E''	imaginární modul pružnosti	[MPa]
VST	teplota měknutí Vicat	[°C]
T_{cc}	teplota sekundární (studené) krystalizace	[°C]
T_{c-h}	teplota primární (teplé) krystalizace	[°C]
T_{c-sc}	teplota primární (teplé) krystalizace stereokomplexu	[°C]
T_g	teplota skelného přechodu	[°C]
T_{mEB}	Teplota tání N,N'-Ethylen bistearamidu	[°C]
T_m	teplota tání krystalitů	[°C]
T_{mh}	teplota tání homokrystalů	[°C]
T_{msc}	teplota tání stereokomplexních krystalů	[°C]
W_m	podíl základní matrice v polymerním materiálu	[-]
a_{cU}	rázová houževnatost Charpy	[kJ/m ²]
b	tloušťka zkušebního tělesa	[mm]
h	šířka zkušebního tělesa	[mm]
s_x	směrodatná odchylka	[-]
$\tan\delta$	ztrátový součinitel	[-]
v	variační koeficient	[-]
\bar{x}	průměrná hodnota	[-]
Δc_p	měrná tepelná kapacita	[J/g·K]
ΔH_{cc}	entalpie sekundární (studené) krystalizace	[J/g]
ΔH_{c-h}	entalpie primární (teplé) krystalizace	[J/g]
ΔH_{c-sc}	entalpie primární (teplé) krystalizace stereokomplexu	[J/g]
ΔH_{mEB}	entalpie tání N,N'-Ethylen bistearamidu	[J/g]
ΔH_{mh}	entalpie tání homokrystalů	[J/g]
ΔH_{msc}	entalpie tání stereokomplexních krystalů	[J/g]

ΔH_{m0-b}	celková entalpie tání dokonale krystalického scPLA	[J/g]
ΔH_{oh}	entalpie tání dokonale krystalického PLLA	[J/g]
ΔH_{osc}	entalpie tání dokonale krystalického scPLA	[J/g]
ΔH_{rc-h}	entalpie rekrytalizace	[J/g]
ε_t	jmenovité poměrné prodloužení v tahu při přetržení	[%]
σ_m	mez pevnosti v tahu	[MPa]
χ_c	stupeň krystalinity	[%]
χ_h	relativní množství homokrystalů	[-]
χ_{sc}	relativní množství stereokomplexních krystalů	[-]
CNC	nanokrystaly celulózy	
CH ₃ OH	methylalkohol	
CH ₄	methan	
DCM	dichlormethan	
DMA	dynamo-mechanická analýza	
DSC	diferenční snímací kalorimetrie	
EB	N,N'-Ethylen bistearamid	
EBHSA	N,N'-Ethylenebis(12-hydroxystearamid)	
HDT	teplota průhybu při zatížení	
IA	kyselina itaková	
OA	kyselina orotová	
PA	polyamid	
PA11	polyamid 11	
PBAT	poly(butylen-adipát-ko-tereftalát)	
PBS	poly(butylensukcinát)	
PC	polykarbonát	
PCL	polykaprolakton	
PDLA	kyselina poly(D-mléčná)	
PE	polyethylen	
PEG	polyethylen glykol	

PET	polyethylentereftalát
PHA	polyhydroxyalkanoát
PLA	kyselina polymléčná
PLLA	kyselina poly(L-mléčná)
PP	polypropylen
PTT	polytrimethylentereftalát
PVC	polyvinylchlorid
PVD	Fyzikální depozice z plynné fáze
PVPh	poly(p-vinyl phenol)
ROP	polymerace za otevření laktidového kruhu
SEM	rastrovací elektronový mikroskop
SF	studená forma
SnOct ₂	oktoát cínatý
TF	teplá forma
TGA	termogravimetrická analýza
ZnLac ₂	laktát zinečnatý
bio-HDPE	vysokohustotní biopolyethylen
bio-LDPE	nízkohustotní biopolyethylen
bio-PP	biopolypropylen
bio-PVC	biopoly(vinylchlorid)
scPLA	stereokomplex kyseliny polymléčné

1 Úvod

Plasty hrají významnou roli v moderní společnosti, které přináší mnoho ekonomických výhod. Zejména v oblasti potravinářství zabezpečují konzervaci potravin, a přímo tak napomáhají se snižováním jejich plýtvání. Plastové obaly a další výrobky z nich mají nicméně také své nevýhody, které se projevují zejména v obavách o životní prostředí a udržitelný rozvoj naší společnosti.

S cílem minimalizovat tyto obavy přijala v roce 2018 Evropská unie (EU) jako součást svého akčního plánu Evropskou strategii pro plasty v oběhovém hospodářství [1]. Udržitelnost je základní motivací strategie s cílem řešit, jak jsou plasty v EU navrhovány, používány a recyklovány. Důraz je kladen především na (1) zvyšování opětovného použití a recyklaci, (2) zabránění úniku plastů do životního prostředí a (3) urychlení efektivního využívání zdrojů. Poslední z výše jmenovaných cílů se mimo jiné také soustředí na vývoj a zvyšování využití polymerů na bázi obnovitelných surovin (bioplasty) nebo alternativních zdrojů, jako jsou skleníkové plyny – nejčastěji tedy oxid uhličitý (CO_2) či methan (CH_4).

S ohledem na klesající cenu, dobrou zpracovatelnost, transparentnost a relativně dobré mechanické vlastnosti můžeme kyselinu polymléčnou (PLA) řadit mezi nejprogresivnější současné biopolymery. Z pohledu produkce emisí oxidu uhličitého, energetické spotřeby při výrobě a možnostech, jak naložit s výrobky z PLA biopolymerů na konci jejich životnosti, je patrné, že PLA překonává mnoho „tradičních“ na fosilních zdrojích založených plastů. V současnosti jsou materiály na bázi PLA komerčně využívány zejména v obalovém a biomedicínském průmyslu. Původ z obnovitelných surovinových zdrojů, možnost biologické rozložitelnosti prostřednictvím průmyslového kompostování a bioresorbovatelnost PLA v živých organismech jsou jedny z jejich hlavních aplikačních předností.

V posledních dekádách reaguje výzkumná sféra na zvyšující se tlaky EU a požadavky moderní společnosti po „zelených“ výrobcích tím, že se intenzivně věnuje výzkumu, jak potlačovat negativní vlastnosti PLA za účelem zvýšení aplikačního potenciálu. Současný výzkum modifikací PLA je zaměřen nejen na cílenou biodegradaci, ale také na odolné a vysoce-výkonné materiály, které mohou být použity například v automobilovém a elektronickém průmyslu. Stejně jako ostatní syntetické plasty má PLA také své slabé stránky, která brání v jejich rozšíření na odolné aplikace. Mezi hlavní nevýhody patří

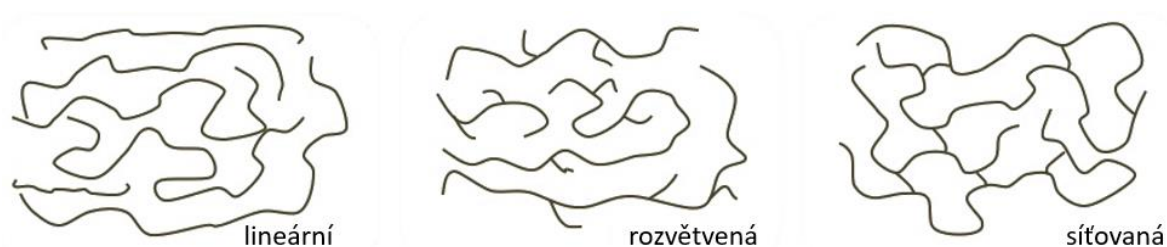
především nízká rázová houževnatost a teplotní odolnost. Tyto vlastnosti, stejně jako další mechanické charakteristiky, přímo souvisí s výslednou morfologií a krystalinitou připravených dílů.

S cílem zvýšit teplotní odolnost PLA, aniž by byla kompromitována biologická rozložitelnost výsledných materiálových systémů, bylo v této práci aplikováno několik organických nukleačních aditiv. Společně s jejich koncentrací byl sledován také vliv technologických podmínek přípravy prostřednictvím vstřikování do studené (45 °C) a vyhřívané formy (100 °C) na výsledné termo-mechanické vlastnosti, krystalinitu či morfologii.

2 Teoretická část

Významný rozvoj syntetických polymerů nastal v první polovině 20. století. Od té doby vedl vývoj k velkému množství nových polymerních materiálů a současné široké nabídce těchto materiálů s různorodými fyzikálními a mechanickými vlastnostmi. Mezi přednosti polymerů patří především nízká hustota, chemická stálost a tepelně-elektroizolační vlastnosti [2].

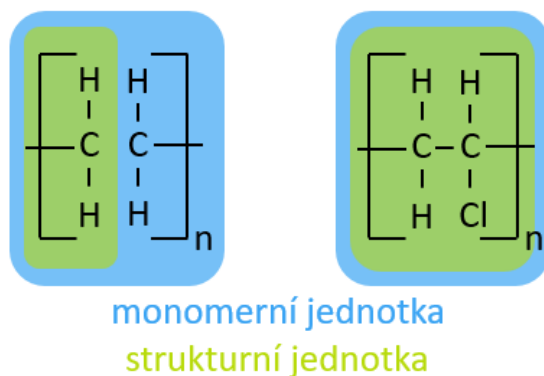
Polymery můžeme obecně dělit na termoplasty, reaktoplasty a elastomery. Jejich vlastnosti jsou úzce spjaty především s chemickým uspořádáním, molekulovou a nadmolekulární strukturou. Jejich základní strukturu tvoří makromolekuly, které dělíme na lineární, rozvětvené a síťované, jak je patrné z obr. 2.1. Lineární vznikají spojováním monomerních jednotek, které mají dvě funkční skupiny. Rozvětvené obsahují kratší boční řetězce, které snižují pohyblivost makromolekul při uspořádávání v tavenině. Síťované se tvoří z lineárních makromolekul napojením sousedících řetězců, které se příčně zesítují pomocí chemických vazeb [2].



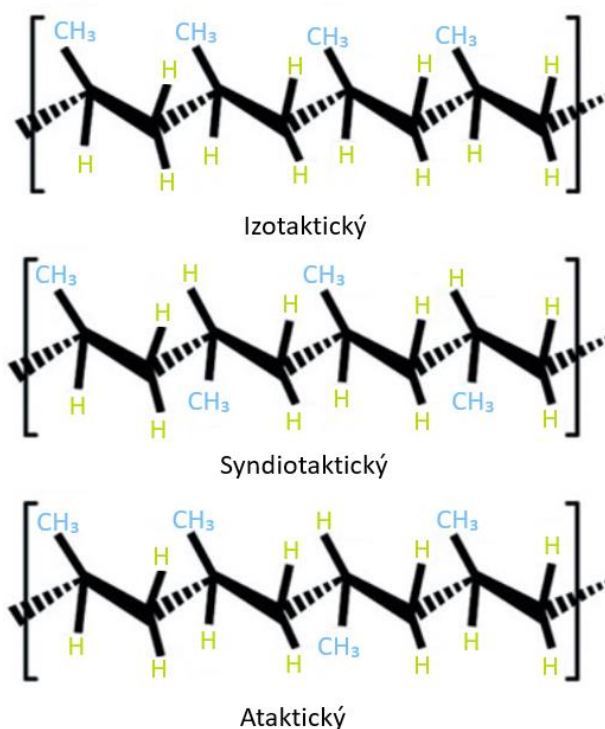
Obr. 2.1 Rozdělení makromolekulární struktury polymerů [2]

Makromolekula je sestavena z velkého počtu malých monomerních jednotek, které mají stabilní atomové uspořádání a dokážou se vzájemně vázat do vyšších strukturních celků. Monomerní jednotka je buď rovna strukturní jednotce, nebo je sestavena ze dvou a více strukturních jednotek, jak je znázorněno na obr. 2.2 [2]. Makromolekula, která má dvojně vazby či asymetrický uhlík, vykazuje stereoizomerní chování. Stereoizomerie je místo, vůči kterému se konfiguruje prostorové uspořádání atomů. Asymetrický uhlík je osou rotace makromolekuly, tedy protnutí svislé a vodorovné roviny, vůči kterému se okolí natačí nad či pod vodorovnou rovinu. Strukturní jednotka s jedním nebo více místy stereoizomerie se nazývá konfigurační jednotka. Napojením těchto jednotek mohou vznikat tři druhy substituentů, a to izotaktické, syndiotaktické a ataktické, viz obr. 2.3 [3]. Izotaktické uspořádání je pravidelné a orientované na jednu stranu vodorovné roviny makromolekulárního řetězce. Syndiotaktické je pravidelně střídavé pod i nad vodorovnou

rovinou makromolekulárního řetězce. Ataktické uspořádání nabývá nahodilé orientace. Výhodné mechanické vlastnosti polymerů pro konstrukční využití jsou dosahovány při izotaktickém a syndiotaktickém uspořádání. Polymer s vysokým izotaktickým podílem má vyšší pevnost, tuhost a hustotu [2].



Obr. 2.2 Chemický vzorec polyethylenu (vlevo) a polyvinylchloridu (vpravo) [2]



Obr. 2.3 Stereoregularita uspořádání strukturních jednotek polypropylenu (PP) [4]

Plasty mají relativně dobré mechanické vlastnosti. Mezi ně bezesporu patří cenová dostupnost, lehkost, stálost a odolnost vůči korozi. Takové vlastnosti staví plasty na pozici velmi žádoucích materiálů, a tím je činí všude přítomné. Ze studie Evropské Unie o vlivu použití plastů a mikroplastů a jejich odpadu je patrné, že je recyklováno pouhých 9 % veškerých plastových produktů [5]. S ohledem na skutečnost, že roční produkce plastů v roce 2017 dosáhla 350 miliónů tun a každým rokem stoupá, je tímto enormním množstvím

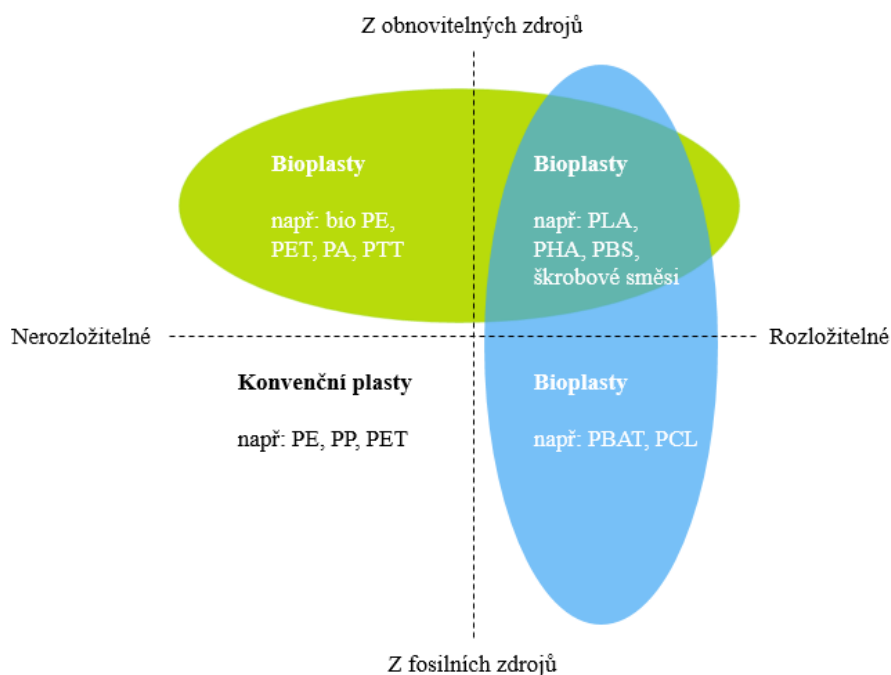
zatěžováno životní prostředí ve značném měřítku. V roce 2009 bylo odhadováno, že je v mořích 15-51 bilionů plovoucích plastových produktů a předpokládalo se zdvojnásobení tohoto počtu do roku 2030. Cirkulující plastový odpad, který je kolonizovaný různými organismy, se v oceánech přemísťuje na dlouhé vzdálenosti. Rostou zde mikrobiální biofilmy s patogenním potenciálem a také škodlivé druhy rostlin. Tento ekosystém vytvořený člověkem je v současnosti nazýván plastosférou [6]. Drtivá většina plastů není biologicky rozložitelná a v průběhu jejich života dochází ke zkracování jejich makromolekulárních řetězců vlivem vnějších podmínek. Zmiňované částice se následně dělí na menší částice, které nazýváme mikroplasty a nanoplasty. Ty mají zásadní vliv na zaběhnutý chod ekosystémů, hospodářství a lidského zdraví. Mikroplasty se i uměle vyrábějí a přidávají do různých domácích prostředků, například do čistících pleťových krémů, zubní pasty či exfoliačních krémů. Nanoplasty obecně dosahují rozměrů pod 100 nm a aplikují se ve výrobcích, jako jsou lepidla, barvy či elektronika [5]. Některé z výše uvedených environmentálních problémů, které souvisí s plastovým odpadem, jsou zobrazeny na obr. 2.4.



Obr. 2.4 Následek plastového odpadu na planetu [7–10]

2.1 Biopolymery

V současnosti jsou biopolymery zkoumány především za účelem nahrazování syntetických polymerů, které nepatří mezi biologicky odbouratelné, a jejich likvidace má negativní vliv na životní prostředí. S ohledem na environmentální problémy postupně narůstá zájem o jejich využití v rozličných aplikacích [11]. Biologicky odbouratelné materiály, kam také patří biodegradabilní polymery, jsou při působení okolních vlivů rozkládány na nízkomolekulární přírodní látky. Chemický proces přeměny z vysokomolekulárních na nízkomolekulární látky je dosahován za působení mikroorganismů, zvýšené teploty, či okolního klimatu po stanovenou dobu. Mezi biopolymery patří taktéž bioplasty pocházející z obnovitelných zdrojů, jako je např. kukuřice či celulóza. Běžné bioplasty dle typu biologické rozložitelnosti a biologického původu jsou rozděleny v obr. 2.5 [12].



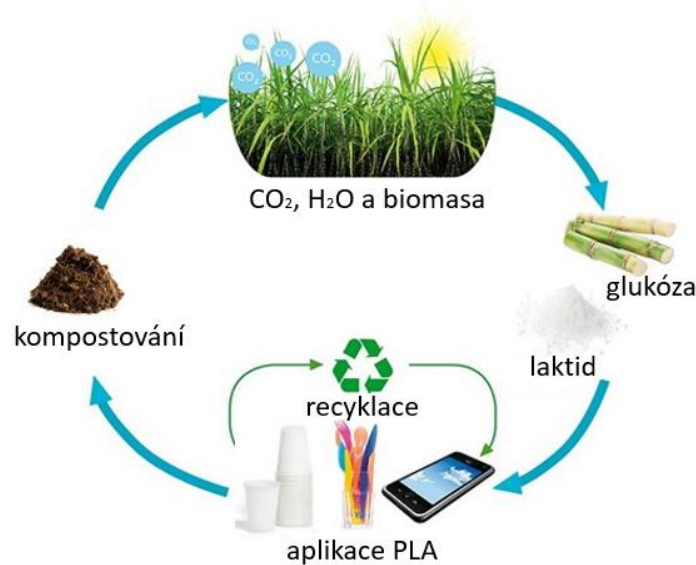
Obr. 2.5 Rozdělení bioplastů [12]

Biopolymery dělíme také na polymery vyrobené z obnovitelných surovin, které jsou biologicky odbouratelné, polymery vyrobené z obnovitelných zdrojů, jež se přirozeně nerozkládají a biologicky odbouratelné polymery vyrobené z fosilních zdrojů. Mezi zástupce biopolymerů vyrobených z obnovitelných zdrojů, které jsou navíc biologicky odbouratelné, počítáme např. kyselinu polymléčnou (PLA) a polyhydroxyalkanoáty (PHA), které jsou produktem mikroorganismů. Do druhé skupiny biopolymerů spadají polyamidy

z ricinového oleje (PA11), nízkohustotní biopolyethylen (bio-LDPE) a vysokohustotní biopolyethylen (bio-HDPE) z biopropandiolu, biopolypropylen (bio-PP) nebo biopoly (vinylchlorid) (bio-PVC) na bázi bioethanolu. Třetí skupina zahrnuje biopolymery, jako jsou syntetické alifatické polyestery např. poly (butylensukcinát) (PBS) a některé alifaticko–aromatické kopolyestery, jako např. poly (butylen-adipát-ko-tereftalát) (PBAT), které lze rozložit za působení mikroorganismů [13].

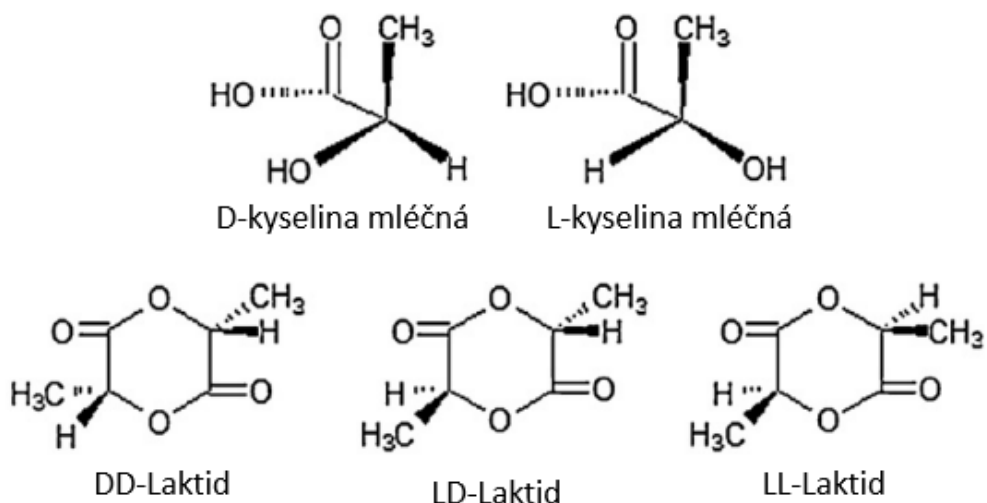
2.2 Kyselina polymléčná

Kyselina polymléčná (PLA) patří do skupiny termoplastických alifatických polyesterů, které jsou vyráběny z obnovitelných zdrojů fermentací polysacharidů. Životní cyklus PLA je znázorněn na obr. 2.6. Mechanické vlastnosti PLA jsou obdobné jako např. u polyethyltereftalátu (PET) a jiných polyesterů. Výhodou je také možná tvorba jak amorfni tak semikrystalické morfologie. Mezi nevýhody z nabídky mechanických vlastností patří především nízká tažnost, která nabývá nižších hodnot jak 10 % a špatná rázová odolnost. Fyzikální, tepelné a mechanické vlastnosti jsou závislé na molekulové hmotnosti [14]. Zdrojem pro výrobu PLA je např. kukuřice, brambory, melasa z cukrové třtiny, cukrová řepa [15]. PLA se začala vyrábět v roce 1988 a v roce 1994 dosahovala její roční průmyslová produkce již 5000 tun. První generace kyseliny polymléčné pochází ze zemědělských produktů bohatých na škrob, mezi které primárně patří kukuřice [16]. Produkce kukuřičných monokultur nicméně negativně přispívá ke globálnímu oteplování, eutrofizaci půdy, ekotoxicitě (nadměrné hnojení), a také je využito mnoho orné půdy a vody. Při velkém nárůstu produkce PLA by v budoucnu tak mohlo dojít k nedostatku potravy a zatížení ekosystému. Proto je druhá generace PLA zaměřena na výrobu z odpadů zemědělské produkce, jako je např. kukuřičný šrot na bázi lignocelulózy a mnoho dalších druhotných surovin zemědělské produkce. Tento proces zpracování patří v současnosti mezi energeticky náročnější. Vytíženost ekologie je zde však nižší, a také je snížen dopad na globální oteplování. Třetí a současně vyvíjená generace využívá mořské řasy čepelatky cukrové (*laminaria saccharina*). Tato generace však není v současné době stále vhodně optimalizována a byla vyhodnocena jako energeticky nejnáročnější s ohledem na sušení před fermentací, přípravu řasy a jednotlivé zpracovatelské procesy. Produkce mořské řasy v biorafinériích byla však shledána oproti předchozím generacím jako nejméně životní prostředí zatěžující. Na výzkumu a optimalizaci produkce jak druhé, tak třetí generace se v současnosti stále pracuje [17].

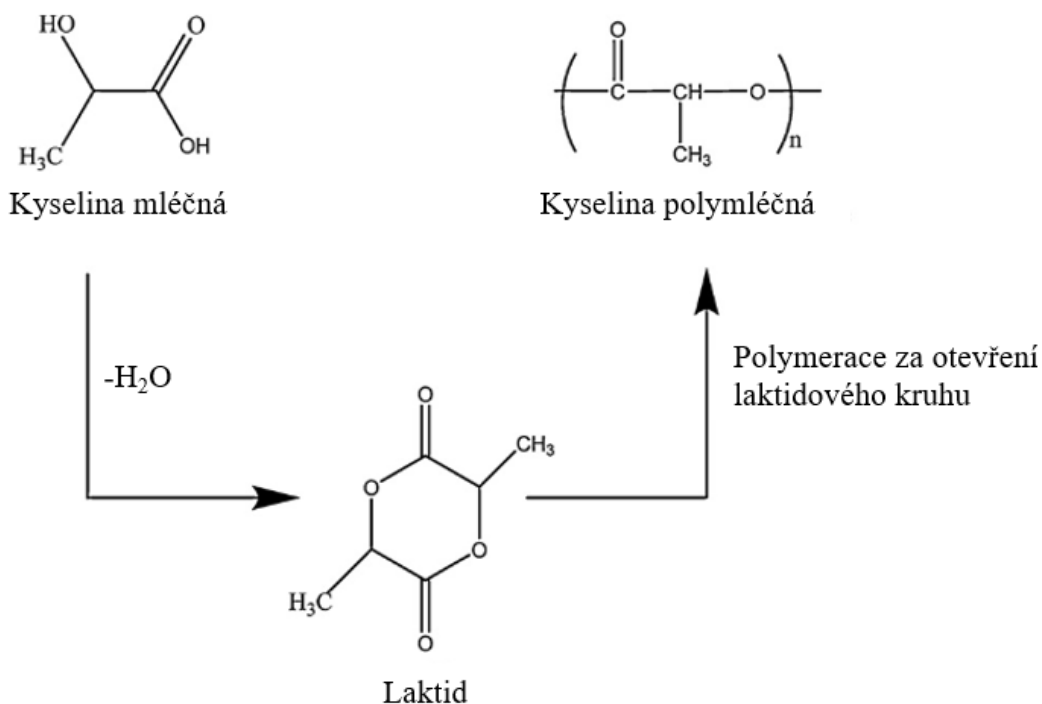


Obr. 2.6 Životní cyklus kyseliny polymléčné (upraveno dle [18])

Poměr izomerů v kyselině mléčné má velmi zásadní vliv na krystalinitu či rychlost biodegradace polymeru. PLA s obsahem pouze L-izomerů bude při pomalém chlazení lépe krystalizovat. Vlastnosti polymeru mohou být ovlivněny vlivem malého obsahu enantiomerních nečistot. Laktid se vytváří spojením dvou monomerů kyseliny mléčné. Vyskytuje se ve třech různých formách - ve formě L-laktidu, D-laktidu či D, L-laktidu tzv. mesolaktidu, viz obr. 2.7. Polykondenzací či metodou polymerace za otevření laktidového kruhu (ROP) (viz obr. 2.8) se pak dále získává kyselina polymléčná [19].



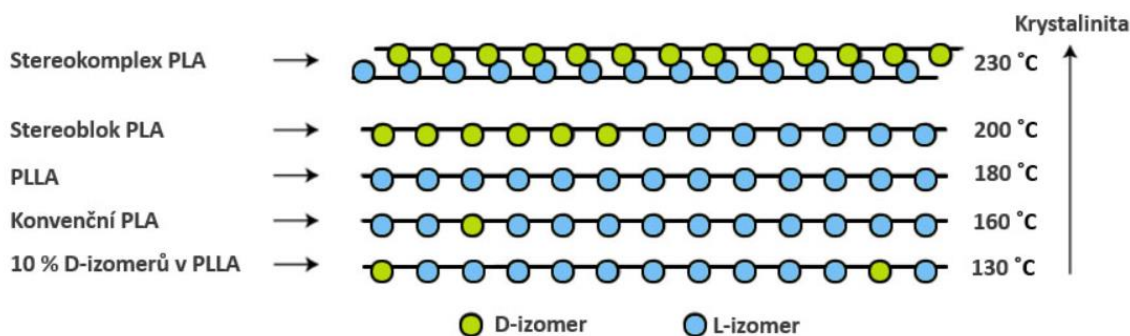
Obr. 2.7 Stereochemie molekul kyseliny mléčné a laktidu [20]



Obr. 2.8 Schéma výroby PLA prostřednictvím ROP [21]

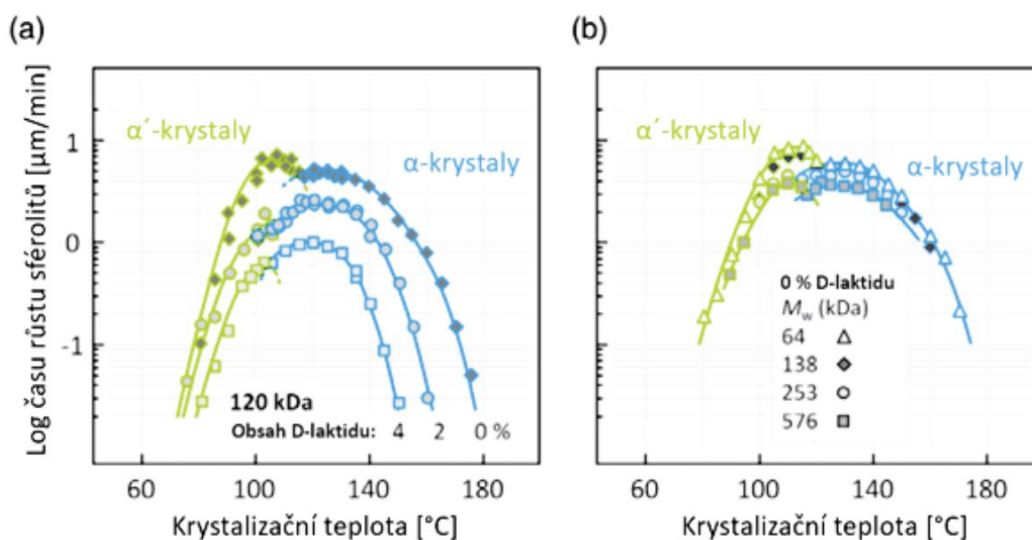
S ohledem na výrobní proces a kvalitu výstupní suroviny je polymerace za otevření laktidového kruhu mnohem výhodnějším procesem než polykondenzace. Touto metodou na rozdíl od polykondenzace můžeme docílit vysokomolekulární PLA s užší distribucí molekulové hmotnosti za mírnějších podmínek nutných k polymerní reakci. Jako iniciátor pro otevření laktidového kruhu se využívá především dvou sloučenin, a to oktoátu cínatého (SnOct₂) a laktátu zinečnatého (ZnLac₂) [22].

Strukturní uspořádání v různých modifikacích kyseliny polymléčné je zobrazeno na obr. 2.9. Mechanické vlastnosti i doba degradace jsou odlišné u jednotlivých typů. Izotaktická forma kyseliny polymléčné z L-laktidů (PLLA) má teplotou tání krystalitů (T_m) 160-185 °C a teplotou skelného přechodu (T_g) 53-63 °C. Syndiotaktická PLA se vyrábí z meso-laktidů a vykazuje nižší termické vlastnosti T_m 153 °C a T_g 43 °C v porovnání s izotaktickou formou PLA. Tato stereoizomerní forma se běžně nepoužívá. S užitím meso-laktidu lze polymerací vytvářet také ataktickou PLA, která dosahuje T_m 185-195 °C a T_g 50-55 °C. Kyselina polymléčná z D-laktidu (PDLA) se vyrábí v malém měřítku z důvodu vysoké výrobní ceny. Nejsilnější interakcí s ohledem na teplotní odolnost je tzv. stereokomplex PLA, který se vytváří směřováním PLLA a PDLA [13, 22]. Polymer byl vyvinutý primárně pro biomedicínské využití, a v budoucnu by mohl najít využití např. v obalovém průmyslu, zemědělských produktech a jednorázových výrobcích [22].

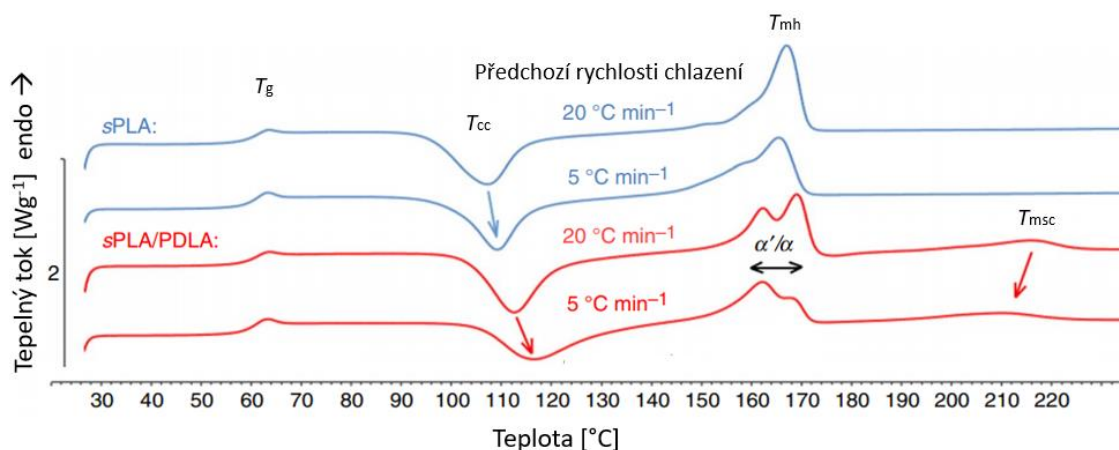


Obr. 2.9 Schematické vyobrazení vybraných typů PLA (upraveno dle [13])

Kyselina polymléčná se může uspořádat do různých krystalických struktur. Nejvyskytovanější α -forma je získávána krystalizací z taveniny či roztoku při vyšší teplotě jak 120 °C. Metastabilní struktura v podobě α' -formy krystalizuje pod teplotou 120 °C a liší se od α -formy horším uspořádáním makromolekulárních řetězců, které jsou zapříčiněny strukturální nehomogenitou. Tyto negativně snižují modul pružnosti a navyšují tažnost [20]. Jak je patrné z obr. 2.10, podíl vytvořených krystalických struktur α a α' -formy závisí na teplotě, molekulové hmotnosti a obsahu izomerů [23]. Krystalizační teplota v rozmezí 100 °C a 120 °C umožňuje právě koexistenci obou krystalických struktur, které jsou zřetelné na bimodální teplotě tání homokrystalické fáze, viz obr. 2.11 [20, 24]. Krystaly α' -formy se při zahřívání transformují na stabilnější α -formu, a to u teploty ca 150 °C [24]. Tažením α -formy při vysoké teplotě z taveniny či roztoku lze docílit β -formy. Tato struktura má teplotu tání o 10 °C nižší oproti výchozí krystalizační struktuře a je méně teplotně stabilní. Epitaxiální krystalizací lze vytvořit γ -formu, jež vzniká ze dvou řetězců antiparalelně orientovaných [20].



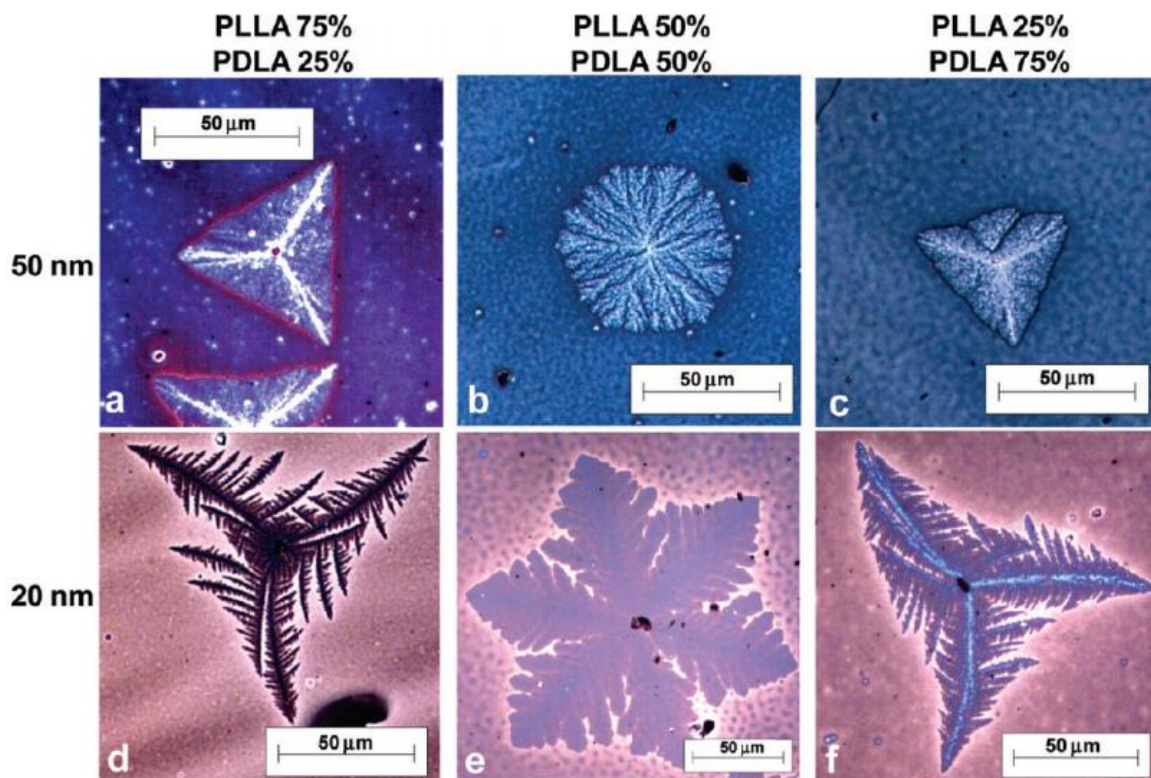
Obr. 2.10 Rychlost růstu sférolitů PLLA v závislosti na obsahu D-izomerů a molární hmotnosti [23]



Obr. 2.11 DSC křivky vzorků získaných z druhého ohřevu při rychlosti 10 °C/min: na křivkách je vyznačená teplota skelného přechodu (T_g), teplota sekundární (studené) krystalizace (T_{cc}), teplota tání homokrystalů (T_{mh}) a teplota tání stereokomplexních krystalů (T_{msc}) [24]

Chirální povaha se běžně vyskytuje v anorganických materiálech, polymerech, či biologických strukturách. Vztah mezi molekulární chiralitou a krystalickou morfologií byl zkoumán od jejího objevu v 19. století [25]. Chiralita kyseliny polymléčné stanovuje smysl pro zakřivení okrajových lamel, které lze pozorovat v ultratenkých filmech tloušťky 10-60 nm. PLLA lamela je popisována otáčením proti směru hodinových ručiček a poloviční lamela je ve tvaru písmene S. Poloviční lamela u PDLA se natáčí ve směru hodinových ručiček a nabývá podoby písmene Z. PLA lze považovat jako vhodný příklad polymeru přenášející chirální povahu z řetězce na zakřivenou lamelu či půl lamelu vedenou ke tvorbě zkroucené kompletní lamely uvnitř sférolitu. Pokud jsou spojeny dva izotaktické enantiomery PLA a smíchány dohromady, tak můžeme vytvořit stereokomplex. Chirální molekuly PLA vykazující opačnou asymetrii krystalizace vedou často k tvorbě racemických krystalů [26].

Vzniklé krystalické útvary poměrů PLLA a PDLA jsou vyobrazeny pomocí snímků optické mikroskopie na obr. 2.12. Při teplotě 200 °C jednotlivé enantiomerní složky nemohou krystalizovat odděleně a pozorovaná krystalická struktura je stereokomplexního charakteru. Při tloušťce řezu 50 nm (viz obr. 2.12 a, c) bylo zpozorováno dosažení trojúhelníkového monokrystalu, který byl dále pokryt menšími trojúhelníkovými výrůstky ve stejném směru natočení. Primární krystal (viz obr. 2.12 c) byl obohacen výrůstkem zapříčiněným směsí, jež nemá rovnost molárního poměru. Pokud je použit poměr směsi 50:50, (viz obr. 2.12 b) krystal si zachovává ideální šestihranný krystalický útvar. Při tloušťce řezu 20 nm (viz obr. 2.12 d, e, f) byla prokázána obdobná dendritická struktura jako u snímků o větší tloušťce řezu. Převaha jedné nebo druhé enantiomerní složky zřetelně prokazuje směr natočení lamely [26].



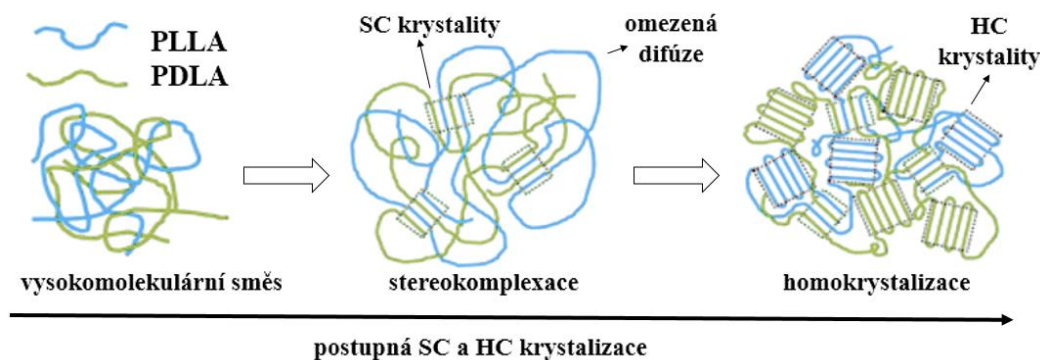
Obr. 2.12 Snímky optické mikroskopie poměrů PLLA a PDLA při teplotě krystalizace 200 °C, tloušťka řezů je pro a) b) c) 50 nm a d) e) f) 20 nm [26]

2.3 Stereokomplex kyseliny polymléčné

Jednou ze slibných modifikací PLA je stereokomplexace (scPLA) [27]. Stereokomplexace PLA je tvořena stereoselektivními interakcemi mezi dvěma komplementárními stereoregulárními polymery, které vzájemně reagují, a tím může být vytvářen nový materiál s odlišnými fyzikálními vlastnostmi ve srovnání s původním materiálem. Tyto interakce jsou na principu Van der Waalsových sil [22] a vodíkových můstků mezi jednotlivými L a D enantiomery [28].

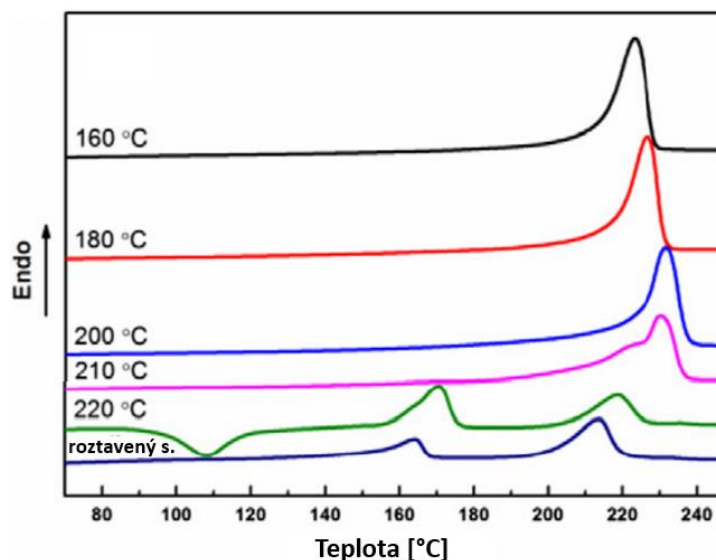
Oproti izotaktickému PLA můžeme stereokomplexací docílit navýšení teploty tání až o 50 °C. Nárůst je zaznamenán také u teploty průhybu při zatížení (HDT) a to až na 200 °C při vysoké krystalinitě stereokomplexovaného polymeru. Tímto propojením je docíleno silnější mezimolekulární interakce a tím vylepšené fyziologické vlastnosti, mechanické vlastnosti, vyšší hydrolytická odolnost, tepelná stabilita a tepelná vodivost. Konkurence schopnost PLA s využitím stereokomplexu zvyšující teplotní odolnost může konkurovat syntetickým polymerům. Uplatnění může nalézt v aplikacích například pro letecký, automobilový či elektronický průmysl. Vlastnosti polymeru scPLA jsou relativně

ovlivňovány stupněm stereokomplexace. Směs PLLA a PDLA musí být pečlivě promíšena, viz obr. 2.13, neboť polymer má tendenci vytvářet primárně homokrystaly, které mohou působit negativním efektem na tvarování stereokomplexní struktury [27].



Obr. 2.13 Vývoj stereokomplexu a homokrystalů PLA [27]

Stereokomplex může být připraven buď z taveniny, nebo z roztoku [13]. Příprava scPLA v roztaveném stavu je považována za problematickou, neboť u polymeru vystaveného vysoké teplotě může docházet k negativní degradaci homopolymeru [29]. K pozitivům přípravy z taveniny patří šetrnost k životnímu prostředí, jelikož zde není přítomné organické rozpouštědlo. Trendem současného výzkumu je snaha potlačovat homokrystalizaci a současně zvyšovat podíl stereokomplexních krystalitů při přípravě z taveniny [30]. Druhý způsob přípravou z roztoku musí být scPLA po dlouhou dobu promícháván. Tento způsob však vede k problematickému odpařování rozpouštědla. S cílem užití této metody přípravy a navýšení molekulové hmotnosti polymeru může být použito PLLA a PDLA s obsahem karboxylové skupiny s polyisokyanátovou sloučeninou v přítomnosti amidačního katalyzátoru. Další vhodnou metodou přípravy scPLA je užití rotačního elektrického pole v roztavené směsi PLLA a PDLA. Metoda elektrostatického zvlákňování zajišťuje snížení tvorby homokrystalů a podporuje tvorbu stereokomplexních krystalů [13]. Vysokomolekulární scPLA může být vytvořena také superkritickým oxidem uhličitým v přítomnosti rozpouštědla. Jak je patrné z výzkumu Baa a kol., čistého stereokomplexu může být docíleno i při užití nižší teploty, než je teplota tání scPLA. Tato teplota byla v rozmezí, kde stereokomplex krystalizuje, ale nejsou s ním vytvářeny nepříznivé homokrystaly. Způsob přípravy překonává problém molekulární difúze v růstu stereokomplexu. Diferenční snímací kalorimetrie (DSC) ukázala významný vliv této metody ve srovnání s přípravou scPLA v roztaveném stavu, viz obr. 2.14. Užití metody vedlo k jednotnému tání krystalů při 223 °C až 232 °C vykazujícího stereokomplex bez obsahu homokrystalů [29].

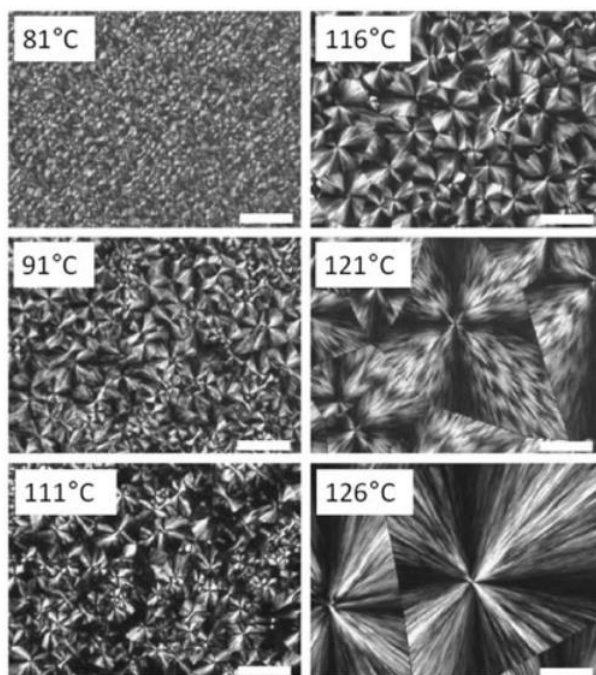


Obr. 2.14 DSC ekvimolárních směsí PLLA a PDLA připravených nízkoteplotním způsobem při nižších procesních teplotách než 220 °C ve srovnání s přípravou v roztaveném stavu [29]

2.4 Nukleační činidla

Krystalizace polymerů je termodynamicky proces, který je provázen nukleací a následným růstem nukleačních zárodků. Nukleace krystalů je způsobena podchlazením taveniny polymeru pod rovnovážný stav. S klesající teplotou pod teplotou tání se navyšuje rozdíl mezi volnými entalpiemi taveniny a tím i nárůst hnací síly pro nukleační proces krystalické fáze. Počet krystalických zárodků se dále navyšuje při stálém metastabilním podchlazování a při kritické velikosti krystalitů. Proces je ovlivněn také konkrétním nukleačním mechanismem, neboli zda dochází k nukleaci na heterogenitách nebo homonukleaci z taveniny polymeru. Přítomností heterogenit je negativně snižována energie potřebná k tvorbě nukleačních zárodků a tím také umožněna tvorba metastabilních krystalitů (α'). Homogenní nukleace je bez přítomnosti heterogenit, vyžadována je však vyšší aktivační energie než u heterogenní nukleace. Tvorba krystalů u polymerů může být pozorována s užitím polarizační mikroskopie, viz obr. 2.15 [23].

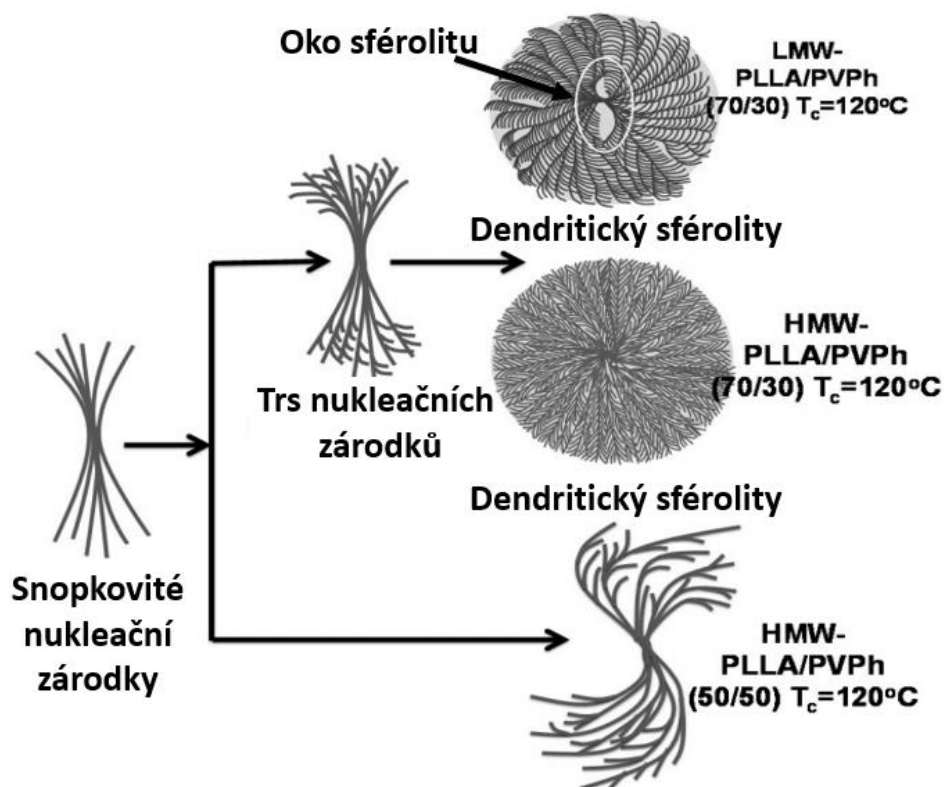
PLA v homogenních podmínkách krystalizuje velice pomalu. S cílem zlepšení dané problematiky kinetiky krystalizace se využívají nukleační činidla. Těmito činidly lze navýšit počet nukleačních zárodků a tím urychlit indukční dobu nukleace. Nukleaci lze dělit na fyzikální a chemickou. Fyzikální nukleační aditiva můžeme dělit na minerální, organické a minerálně-organické [20].



Obr. 2.15 Sférolitická morfologie PLLA izotermické krystalizace mezi 81 °C a 126 °C a měřítkem 50 µm [23]

Chemická nukleační činidla dosahují nukleace za vzniku chemické reakce. Přidáním organických solí sodíků do polyethyltereftalátu (PET) či polykarbonátu (PC) je docíleno pozitivního nukleačního účinku. Při aplikaci stearátu sodného v PLA systémech nebylo dosaženo významného zlepšení nukleačního účinku. Mezi nepoužívanější minerální nukleační činidla patří talek. Talek u PLA byl prokázán jako velice účinný, při použití 6 % lze navýšit hustotu nukleačních zárodků až 500 násobně. Při jeho užití byl snížen sedminásobně čas krystalizace a posunuta teplota krystalizace ze 100 °C na 120 °C. Pozitivní efekt byl prokázán i u přidání pouhého 0,5-1 % talku. Dalším používaným minerálním plnivem je jííl, který vedl ke zlepšení tepelných i mechanických vlastností polymerů. Jíl je řazen mezi účinná nukleační činidla u rozličných polymerů. Tento nukleační efekt se však v případě PLA nepotvrdil a talek funguje jako mnohem lepší nukleační aditivum. Organické materiály se také používají jako nukleační činidla. Většinou jsou v podobě nízkomolekulární látky, která poměrně rychle krystalizuje při vyšší teplotě než samotný polymer. Mezi takové je řazen laktát vápenatý, který při nukleaci PLA vedl k obdobným výsledkům v porovnání s talkem. Do skupiny organických nukleačních činidel patří také N,N'-Ethylenebis(12-hydroxystearamid) (EBHSA). Nukleační efekt v tomto případě vedl k tvorbě vrstvy transkrystalitů při teplotách okolo 130 °C. Nukleační hustota krystalizace byla navýšena 40krát a rychlost krystalizace 4krát. Výhodou organických nukleačních činidel je také velmi jemné rozptýlení v tavenině PLA. Ostrá krystalizace při teplotě 134 °C a změna sférolitických krystalů na snopkovitou morfologii byla zjištěna při užití p-terc-butylkalixu [20].

Snopkovitá morfologie nukleačních zárodků byla pozorována také u materiálového systému na bázi nízkomolekulárního a vysokomolekulárního PLLA s přidavkem poly(p-vinylfenolu), viz obr 2.16. Tyto nukleační zárodky následně vedly ke vzniku dendritických sférolitických struktur [31]. Nukleační činidla mohou být také na biologické bázi, mezi takovými je např. škrob. Tento přírodní biopolymer může působit jako nukleační činidlo u PLA systémů. Směs škrobu a PLA, ač vykazovala zanedbatelné navýšení krystalické oblasti, vedla k mnohonásobně rychlejší tvorbě krystalických útvarů. Navýšení krystalické oblasti bylo dosaženo při užití škrobu v termoplastickém stavu. Slibné výsledky dále prokázala kyselina orotová u velmi malé koncentrace 0,3 hmot. %, díky které došlo k ostré krystalizaci při 124 °C [20].



Obr. 2.16 Snopkovitá morfologie nukleačních zárodků vedoucí k tvorbě dendritický sférolitický struktury nízko (LMW) a vysoko (HMW) molekulárního PLA s obsahem poly(p-vinyl phenolu) (PVPh) [31]

3 Experimentální část

Experimentální část diplomové práce se zabývá studií užitečných vlastností kyseliny poly(L-mléčné) (PLLA) a symetrické směsi 50:50 (PLLA/PDLA) po modifikaci přidáním organických nukleačních aditiv v různých koncentracích. Na základě literárních podkladů byly zvoleny nanokrystaly celulózy (CNC), stereokomplex PLA (scPLA), N,N'-Ethylen bistearamid (EB), kyselina itaková (IA) a kyselina orotová (OA). Popsán je zde proces zpracování jednotlivých materiálů, výroba zkušebních těles, studie morfologie polymerních struktur, a dále také mechanické a termické vlastnosti. Polymerní materiály byly podrobeny tahovému a rázovému namáhání, měření teploty měknutí teploty dle Vicata, dynamo-mechanické analýze (DMA) a diferenční snímací kalorimetrii (DSC). Jak je dále patrné z obr. 3.1, v poslední části experimentu byl zvolen polymerní materiál, který byl doveden do stavu hotového výrobku.



Obr. 3.1 Chronologický postup výroby od granulátu a nukleačního činidla, až po zkušební vzorky a vyhotovené výrobky

3.1 Charakteristika použitých materiálů

Vstupním materiálem experimentálního výzkumu byla kyselina poly(L-mléčná) (PLLA) s obchodním označením Luminy® L130 a kyselina poly(D-mléčná) (PDLA) s obchodním názvem Luminy® D120 od firmy Total Corbion. Materiálové listy jsou uvedeny v příloze 1 a 2. Pro nukleaci polymerů byl použit monohydrát kyseliny orotové,

kyselina itaková a N,N,-Ethylen bistearamid od firmy Sigma-Aldrich spol. s.r.o, viz obr. 3.2. Nanokystaly celulózy byly pořízeny od firmy CelluForce (CANADA), jedná se o komerčně dostupné CNC (CelluForce NCC), které jsou sušené sprejovým rozprašováním s nominálním průměrem 7,5 nm a nominální délkou 150 nm. Nukleační aditivum ve formě stereokomplexu PLA (scPLA) bylo připraveno na Katedře strojírenské technologie (KSP, FS, TUL). Postup přípravy scPLA byl sestaven z několika kroků, kde první zahrnoval rozpuštění stejného množství obou homopolymerů (PLLA a PDLA) v dichlormethanu (DCM). Granule obou polymerů byly postupně rozpuštěny na magnetické míchače Heildoph MR Hei-Tec při konstantním míchání za pokojové teploty 23 °C po dobu 24 h. Následně byly oba roztoky smíchány a homogenizovány dalších 6 h. Do částicové podoby byly roztoky převedeny pomalým dávkováním do vodní lázně, ve které byl umístěn dispergátor Ultra-Turrax T 18 od firmy IKA pracující při provozních otáčkách 10 000 ot/min. Částice scPLA byly následně izolovány z roztoku separací pomocí filtrů.



Obr. 3.2 Použitá nukleační činidla: a) N,N – Ethylen bisteramid; b) kyselina itaková; c) kyselina orotová monohydrát

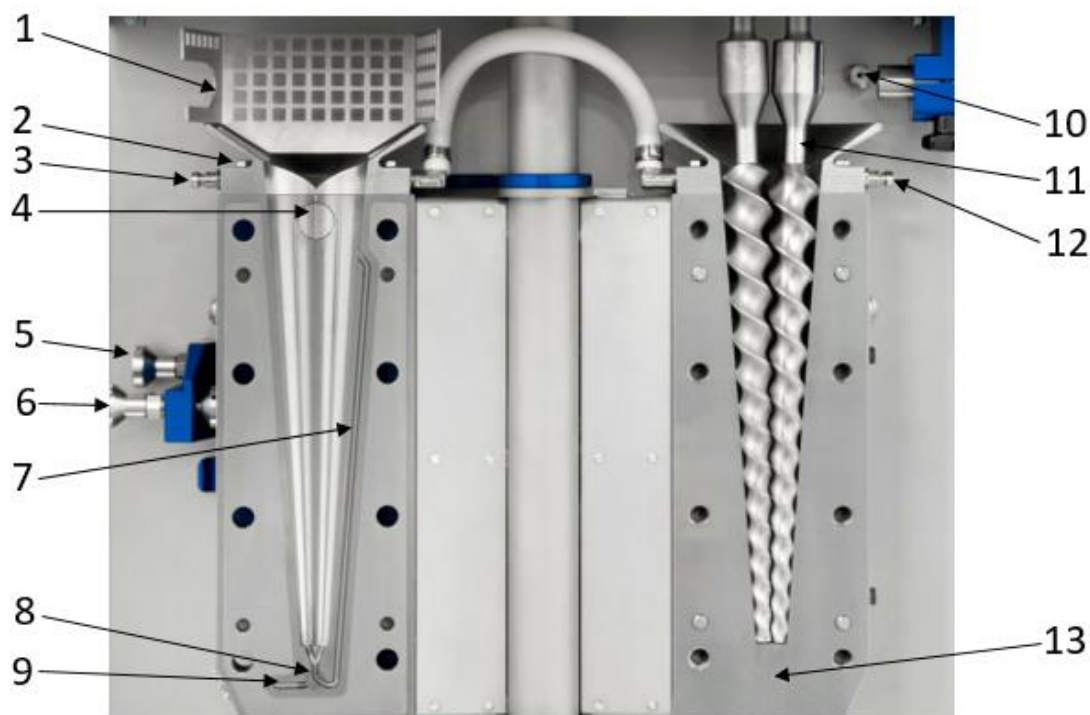
3.2 Příprava nukleovaných vzorků kompondací

Nukleované polymery byly připraveny jak v podobě „vytlačené struny“ (úvodní experimentální studie), tak zkušebních těles (hlavní experimentální studie) na laboratorním mikro kompondéru MC 15 HT (Xplore), viz obr. 3.3. Kompondér je vybaven dvěma soufázovými kónickými šneky, kterými je zajištěno hnětení taveniny. Homogenizace taveniny je provedena přes recirkulační kanál, který neustále distribuuje taveninu do horní části šneků, viz obr. 3.4. Komora kompondéru je konstruována na maximální množství

14 g nadávkovaného materiálu a slouží pouze pro laboratorní využití. Polymerní materiály a nukleární činidla byly před zpracováním zbaveny vlhkosti za užití vakuové sušárny Binder VDB3 při teplotě 50 °C po dobu 12 hodin.



Obr. 3.3 Mikro compoundér Xplore MC 15 HT [32]

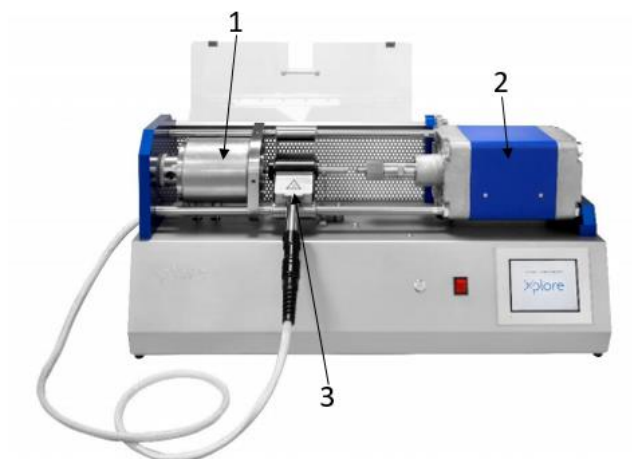


Obr. 3.4 Popis pracovní komory compoundéru Xplore MC 15 HT [32]:
 1) bezpečnostní kryt komory; 2) vodou chlazená horní násypka; 3) výstup vody z chlazené násypky; 4) zátka plnění komory; 5) aretační čep pro vodou chlazenou desku; 6) aretační čep pro přední polovinu komory; 7) recirkulační kanál; 8) ventil pro řízení toku taveniny; 9) extruzní kanál; 10) konektor pro inertní plyn; 11) míchací šroub; 12) vstup vody do chlazené násypky; 13) teplotní čidlo taveniny [33]

Při kompondaci byl nejprve nadávkován polymer a následně nukleační aditivum v naváženém množství do vodou chlazené násypné komory, která přímo distribuuje materiál k souběžně se otáčejícím konickým šnekům se zvolenými otáčkami 100 ot/min. Tyto s pomocí topné komory s šesti řízenými topnými body zajišťují hnětení taveniny. Teplota výhřevu komory při zpracování PLLA byla zvolena 200 °C a pro scPLA byla 240 °C. Odplynění při hnětení je zde efektivně zajištěno konstrukcí šneků vertikálního charakteru. Roztavený polymer byl po přidání nukleačních činidel promícháván v tavicí komoře po dobu 3 minut.

Po uplynutí definované doby byla v případě úvodního experimentálního měření tavenina v podobě struny vytlačena do nádoby s vodou o teplotě 20 ± 3 °C, a tím ochlazena. Nukleační činidla CNC, scPLA, EB, OA a IA byly distribuovány do taveniny v hmotnostním procentu 0,5 %, 1 % a 3 % nejprve do PLLA, a dále do scPLA. Vyhotovené struny byly dále zbaveny vlhkosti při teplotě 25 °C ve vakuové sušárně Binder VDB3 po dobu 12 hodin. Vyrobena bylo 32 šarží včetně PLLA a scPLA bez obsahu nukleačních aditiv. Jednotlivé šarže byly dále podrobeny termické analýze v podobě diferenční snímací kalorimetrii a dle pozitivních výsledků byla zvolena nukleační činidla s určitými hmotnostními procenty pro hlavní experiment.

Zvolené šarže pro hlavní experimentální výzkum byly po promíchání v tavicí komoře (3 minuty) extrudovány do vyhřáté komory vstřikovacího lisu, viz obr. 3.5. Teploty pro vyhřívání přenosnou komoru vstřikovacího lisu byly zvoleny totožné jako pro hnětací komoru. Pneumatický píst po uložení vstřikovacího lisu do přípravku zajistil přitlačení kuželového dosedu na formu a následné plnění dutiny formy. Na výrobu zkušebních těles byla použita forma s dutinou pro zkušební tělesa typu 1B (dle ISO 527) a dutinou pro výrobu těles o rozměru (80x10x4) mm, viz obr. 3.6. Tělesa typu 1B byla použita pro měření tahových vlastností, DSC a teplotě měknutí Vicat. Rozměr zkušebních těles (80x10x4) mm byl využit pro měření rázové houževnatosti a dynamo-mechanické analýzy. Procesní parametry pro vyhotovení zkušebních těles z polymerních materiálů PLLA a scPLA do teplé a studené formy jsou uvedeny v tab. 3.1. Zkušební tělesa vstřikovaná do teplé formy byla po fázi dotlaku ponechána 60 sekund ve vyhřáté formě. Veškerá zkušební tělesa byla dále umístěna do klimatické komory, kde byla kondicionována o relativní vlhkosti 62 % a teplotě 35 °C po dobu 144 hodin.



Obr. 3.5 Vstřikovací přístroj Xplore IM 12
1) forma a držák formy; 2) tlakový válec; 3) vstřikovací rukojeť [34]



Obr. 3.6 Formy pro vstřikování zkušebních těles typu (80x10x4) mm (vlevo) a 1B (vpravo) pro vstřikovací přístroj Xplore IM 12

Tab. 3.1 Procesní parametry výroby zkušebních těles

	Fáze vstřiku			Fáze dotlaku		
	Pneumatický tlak [MPa]	Čas [s]	Teplota formy [°C]	Pneumatický tlak [MPa]	Čas [s]	Teplota formy [°C]
Studená forma	0,50	2	45	0,90	25	45
Teplá forma	0,25	1	100	0,30	25	100

3.3 Mikroskopické studium struktury polymerů

Studium struktury vybraných nukleovaných polymerů bylo provedeno na rastrovacím elektronovém mikroskopu (SEM) TESCAN MIRA 3 od firmy TESCAN. Lomové plochy vzorků pro SEM analýzu byly odebrány ze vzorků po rázové zkoušce. Tyto

vzorky byly uhlíkovou páskou přilepeny na terčíky až po výšku lomové plochy. Tím byl zajištěn odvod nevyužitých elektronů z lomové plochy a lepšího zobrazení porušeného povrchu. Vzorky před snímáním povrchu na SEM byly nejprve pokovovány směsí kovů platina/paladium o tloušťce naneseného povlaku 6 nm na přístroji LEICA EM ACE200 od firmy Leica Mikrosystems. Nanášení metodou fyzikální depozice z plynné fáze (PVD) probíhalo v komoře propláchnuté argonem, kde bylo následně vytvořeno vakuum. Pokovené terčíky byly následně vloženy do komory elektronového mikroskopu (viz obr. 3.7) a po dosažení vakua. Výsledný obraz vytvářely zachycené odražené elektrony od lomové plochy vzorku.

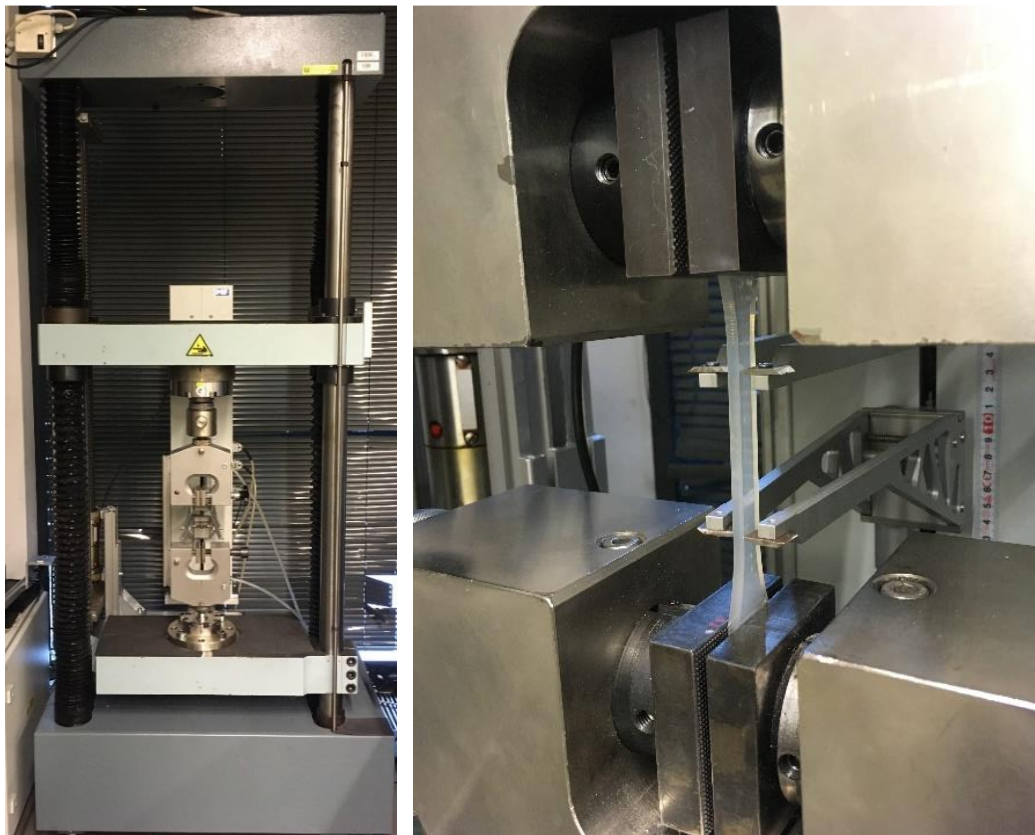


Obr. 3.7 Rastrovací elektronový mikroskop TESCAM MIRA 3 (vlevo) a komora elektronového mikroskopu (vpravo)

Pro pozorování sférolitické morfologie a velikosti krystalické fáze byly další vzorky naleptány. Zkušební vzorky byly odebrány z tělísek typu 1B po tahové zkoušce, kde jejich lomová plocha byla upravena do rovinné plochy na mikrotomu. Dle studie o nanovláknových kompozitech PLA byla zvolena metoda leptání amorfní fáze sférolitů [35]. V první řadě byla připravena směs destilované vody a methylnalkoholu (CH_3OH) v poměru 1 : 2, do které bylo přidáno 0,025 mol/l hydroxidu sodného. Roztok byl promícháván po dobu 60 min a následně do něho byly vloženy připravené vzorky. Zde setrvaly při teplotě 25 °C dalších 12 hodin. Po uplynutí stanovené doby byly vzorky několikrát propláchnuty v destilované vodě a následně zbaveny vlhkosti za užití vakuové sušárny Binder VDB3 při teplotě 50 °C po dobu 12 hodin. Vzorky pro SEM byly dále připraveny jako u vzorků bez leptání.

3.4 Stanovení tahových vlastností

Měření tahových vlastností bylo provedeno dle normy ISO 527-1,2 na trhacím zařízení TiraTest 2300 a průtahoměru MFX 500 – B, viz obr. 3.8. Tahovou zkouškou byla naměřena pevnost v tahu (σ_m), modul pružnosti v tahu (E_t) a jmenovité poměrné prodloužení při přetržení (ϵ_{tb}), resp. celková tažnost. Tahové vlastnosti byly naměřeny na 10 zkušebních tělesech typu 1B dle normy ISO 527 u každé šarže. Zkušební tělísko, upevněné vertikálně do čelistí o vzdálenosti 105 mm a rovnoběžné s vertikální osou tahového stroje (viz obr. 3.8), bylo zatíženo pozitivním předpětím 2 N, které zamezilo vzniku náběhové oblasti na počátku diagramu napětí na poměrném prodloužení. Měření modulu pružnosti v tahu proběhlo za konstantní rychlosti 1 mm/min do hodnoty poměrného prodloužení 0,25 %. Pro dosažení mezi pevnosti v tahu a jmenovitého poměrného prodloužení při přetržení byla navýšena rychlost na 5 mm/min. Celá zkouška byla zakončena v moment přetržení zkušebního tělesa a výstupním signálem měření byla grafická závislost napětí na poměrném prodloužení, naměřené hodnoty jsou uvedeny v tab. 3.2. Měření proběhlo za teploty 23 °C.



Obr. 3.8 Trhací zařízení TiraTest 2300 včetně průtahoměru MFX 500 – B (vlevo)
a upnuté zkušební těleso typu 1B svisle s osou stroje (vpravo)

Tab. 3.2 Průměrné hodnoty tahových vlastností se směrodatnou odchylkou a variačním koeficientem

Materiál		E_t			σ_m			ϵ_{tb}		
		\bar{x} [MPa]	s_x [MPa]	v [%]	\bar{x} [MPa]	s_x [MPa]	v [%]	\bar{x} [%]	s_x [%]	v [%]
PLLA										
PLLA	SF	3496	±91	2,6	64,6	±1,3	2,0	5,9	±1,4	23,7
	TF	3486	±156	4,5	65,5	±0,4	0,6	3,7	±0,5	13,5
PLLA/0,5EB	SF	3474	±54	1,6	62,2	±0,4	0,6	2,6	±0,3	11,5
	TF	3800	±81	2,1	61,4	±0,4	0,7	4,7	±1,0	21,3
PLLA/3IA	SF	3568	±31	0,9	59,6	±0,3	0,5	3,9	±0,6	15,4
	TF	3478	±148	4,3	56,1	±2,9	5,2	1,9	±0,2	10,5
PLLA/3OA	SF	3645	±28	0,8	53,7	±0,2	0,4	6,9	±1,1	15,9
	TF	4059	±22	0,5	52,4	±2,8	5,3	1,5	±0,2	13,3
Symetrická směs PLLA a PDLA										
scPLA	SF	3568	±18	0,5	59,1	±1,2	2,0	1,9	±0,1	5,3
	TF	3821	±102	2,7	30,9	±3,4	11,0	0,8	±0,1	12,5
scPLA/0,5EB	SF	3604	±51	1,4	59,9	±0,4	0,7	2,6	±0,5	19,2
	TF	4013	±48	1,2	52,4	±3,0	5,7	1,4	±0,1	7,1
scPLA/3IA	SF	3498	±67	1,9	37,4	±2,4	6,4	1,1	±0,1	9,1
	TF	3600	±64	1,8	33,1	±2,0	6,0	0,9	±0,1	11,1
scPLA/3OA	SF	3483	±77	2,2	25,9	±1,7	6,6	0,8	±0,1	12,5
	TF	3483	±130	3,7	20,1	±1,9	9,5	0,6	±0,1	16,7

3.5 Stanovení rázových vlastností

Pro měření rázových vlastností byla zvolena metoda rázové houževnatosti Charpy, dle normy ISO 179-1. Měření bylo provedeno na zkušebním zařízení Resin Ceast 5.5 (viz obr. 3.9), kde bylo použito rázové kyvadlo o velikosti nominální energie 5 J. Pro stanovení rázové houževnatosti Charpy bylo použito 10 zkušebních těles o rozměru (80x10x4) mm u každé šarže. Před započítáním zkoušky byla na přístroji provedena kalibrace, při které změřená ztrátová energie byla na přístroji odečtena a u promáchnutí kladiva bez vzorku naměřená hodnota vykazovala nulovou korigovanou energii. Zkušební tělesa bez vrubování byla umístěna na podpory širší stranou. Všechny vzorky byly zcela přeraženy (typ přeražení „C“) při teplotě 23 °C. Rázové kyvadlo aretované ve výchozí poloze po odjištění vykonává kyvný pohyb kolem své osy, která je umístěná nad zkušebním vzorkem. Při uvolnění kladivo kopírující dráhu půlkruhu naráží na užší stranu zkušebního tělesa, které je následně přeraženo. Výsledná korigovaná energie spotřebována na přeražení byla odečtena z displeje přístroje. Výsledná hodnota rázové houževnatosti Charpy byla vypočtena dle rovnice 3.1. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tab. 3.3.

$$a_{cU} = \frac{E_c}{h \cdot b} \cdot 10^3 \quad (3.1)$$

Kde značí: a_{cU} – rázovou houževnatost Charpy, [kJ/m²]

E_c – korigovanou energii spotřebovanou při přeražení zkušebního tělesa, [J]

h – tloušťku zkušebního tělesa, [mm]

b – šířku zkušebního tělesa. [mm]



Obr. 3.9 Rázová houževnatost Charpy na přístroji Resin Ceast 5.5

Tab. 3.3 Průměrné hodnoty rázových vlastností se směrodatnou odchylkou a variačním koeficientem

Materiál		a _{CU}		
		\bar{x} [kJ/m ²]	s _x [kJ/m ²]	v [%]
PLLA				
PLLA	SF	18,8	±1,6	8,5
	TF	22,8	±7,5	32,9
PLLA/0,5EB	SF	17,3	±0,5	2,9
	TF	50,8	±4,9	9,6
PLLA/3IA	SF	17,7	±1,4	7,9
	TF	20,3	±2,1	10,3
PLLA/3OA	SF	18,9	±2,2	11,6
	TF	12,4	±2,4	19,4
Symetrická směs PLLA a PDLA				
scPLA	SF	17,2	±0,9	5,2
	TF	13,5	±2,9	21,5
scPLA/0,5EB	SF	17,4	±0,6	3,4
	TF	25,9	±3,8	14,7
scPLA/3IA	SF	16,7	±2,0	12,0
	TF	15,4	±2,8	18,2
scPLA/3OA	SF	11,6	±1,3	11,2
	TF	7,7	±1,9	24,7

3.6 Stanovení teploty měknutí dle Vicata

Stanovení teploty měknutí Vicata, zkráceně Vicat, popisuje chování polymerního materiálu vystaveného vysokým teplotám. Měření bylo provedeno dle normy ISO 306. Metoda spočívá ve stanovení teploty, při které jehla kruhového průřezu s plochým hrotem o ploše 1 mm² dosáhne stanovené hloubky vtlačení 1 mm do zkušební tělesa. Zkouška probíhá v temperační lázni se silikonovým olejem. Měření bylo provedeno pro každou šarži na 3 zkušebních tělesech, odebraných ze zkušebních těles typu 1B, a tím tak byl získán čtverec o straně 10 mm a tloušťce 4 mm, dle normy ISO 306. Zvolená metoda měření byla B120 definující zatížení 50 N a rychlosti nárůstu teploty 120 °C/h. Zkouška byla provedena na přístroji HDT/Vicat A od firmy Zwick/Roell (viz obr. 3.10) umožňující testování 6 zkušebních tělísek při jednom započatém měření, kde nejprve byla jednotlivá zkušební tělesa umístěna pod jednotlivé penetrační hroty, které byly následně na těleso spuštěny. Při dosažení počáteční teploty 25 °C temperační lázně byly vzorky ponořeny a setrvaly na konstantní teplotě po dobu 2 minut. Následovalo přiložení závaží odpovídající zatížení zkušební vzorku 50 N, a po uplynutí 5 minut od přiložení závaží s cílem eliminovat počáteční kríp došlo k nárůstu teploty předepsanou rychlostí 120 °C/h. Zaznamenáván byl

průběh dosažené hloubky vtláčení jehlanu na teplotě. Výslednou hodnotou měření byla teplota, při které jehlan dosáhl stanoveného vtisku. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tab. 3.4.



Obr. 3.10 Přístroj pro měření HDT/Vicat od firmy Zwick/Roell (vlevo) a sestava pro měření Vicat (vpravo)

Tab. 3.4 Průměrné hodnoty Vicata se směrodatnou odchylkou a variačním koeficientem

Materiál		VST		
		\bar{x} [°C]	s_x [°C]	v [%]
PLLA				
PLLA	SF	60,6	±0,3	0,5
	TF	61,1	±0,5	0,8
PLLA/0,5EB	SF	60,3	±0,3	0,5
	TF	92,3	±0,4	0,4
PLLA/3IA	SF	54,7	±0,3	0,5
	TF	54,5	±0,2	0,4
PLLA/3OA	SF	60,5	±0,3	0,5
	TF	105,3	±0,9	0,9
Symetrická směs PLLA a PDLA				
scPLA	SF	61,1	±0,8	1,3
	TF	112,5	±0,3	0,3
scPLA/0,5EB	SF	60,4	±0,3	0,5
	TF	104,5	±0,4	0,4
scPLA/3IA	SF	53,9	±0,3	0,6
	TF	103,2	±1,2	1,2
scPLA/3OA	SF	68,0	±1,3	1,9
	TF	112,4	±0,2	0,2

3.7 Stanovení dynamo-mechanických vlastností

Dynamo-mechanická analýza (DMA) namáhá zkušební těleso cyklickým zatížením při narůstající teplotě. Pro měření trojbodového ohybu byla použita zkušební tělesa o rozměru (80x10x4) mm s modifikací délky zkušebního tělesa z 80 mm na 55 mm pro možnost založení do topné komory. Měření probíhalo při frekvenci 1 Hz a teplotním profilu 2 °C/min, dle normy ISO 6721-1. Cyklické zatížení bylo charakteru harmonické funkce sinus. Měření DMA bylo provedeno na přístroji DMA DX04T (viz obr. 3.11) ve spolupráci s katedrou materiálového inženýrství na fakultě textilní Technické univerzity v Liberci. Počáteční teplota DMA byla 20 ± 3 °C, přičemž chlazení komory právě na danou teplotu probíhalo za pomoci tekutého dusíku. Teplotní limit měření byl pro PLLA nastaven o ca 20 °C nad teplotou tání homokrystalů a pro scPLA o 20 °C vyšší než je teplota tání stereokomplexních krystalů. Během měření jsou data zpracovávána řídicím modulem DMA do počítače, kde pomocí algoritmu Fourierovy transformace jsou získávány závislosti elastického modulu pružnosti E' , imaginárního modulu pružnosti E'' a ztrátového součinitele $\tan\delta$ při teplotě a čase. $\tan\delta$ je vyčten podílem imaginárního (E'') a elastického modulu pružnosti (E'). Naměřené hodnoty pro různé teploty jsou uvedeny v tab. 3.5 a tab. 3.6.



Obr. 3.11 Přístroj DMA DX04T (vlevo) s trojbodovým ohybem (vpravo)

Tab. 3.5 Naměření hodnoty elastického modulu pružnosti E' při teplotě

Materiál		E' [MPa]									
		30 [°C]	50 [°C]	60 [°C]	70 [°C]	100 [°C]	130 [°C]	160 [°C]	190 [°C]	220 [°C]	250 [°C]
PLLA											
PLLA	SF	3493	3350	2587	-	-	-	-	-	-	-
	TF	3198	3083	2635	129	-	-	-	-	-	-
PLLA/0,5EB	SF	3520	3373	2218	-	-	-	-	-	-	-
	TF	3874	3775	3421	2077	412	313	200	-	-	-
PLLA/3IA	SF	3616	3264	271	-	-	-	-	-	-	-
	TF	3339	2892	171	18	-	-	-	-	-	-
PLLA/3OA	SF	3643	3523	2675	-	-	-	-	-	-	-
	TF	3820	3727	3428	2026	618	466	320	-	-	-
Symetrická směs PLLA a PDLA											
scPLA	SF	3435	3285	1947	-	-	-	-	-	-	-
	TF	3401	3309	2757	1376	623	425	274	68	50	-
scPLA/0,5EB	SF	4182	3989	3505	2213	479	311	195	33	-	-
	TF	3645	3515	2973	1687	518	372	242	43	-	-
scPLA/3IA	SF	3738	3143	122	-	-	-	-	-	-	-
	TF	3505	2593	1366	896	540	340	207	42	-	-
scPLA/3OA	SF	4091	4038	3580	2470	875	568	379	64	57	-
	TF	3729	3550	3119	2112	819	553	350	102	102	-

Tab. 3.6 Naměření hodnoty imaginárního modulu pružnosti E'' při teplotě

Materiál		E'' [MPa]									
		30 [°C]	50 [°C]	60 [°C]	70 [°C]	100 [°C]	130 [°C]	160 [°C]	190 [°C]	220 [°C]	250 [°C]
PLLA											
PLLA	SF	203	251	402	-	-	-	-	-	-	-
	TF	163	182	276	209	-	-	-	-	-	-
PLLA/0,5EB	SF	220	244	446	-	-	-	-	-	-	-
	TF	260	293	391	540	60	43	30	-	-	-
PLLA/3IA	SF	298	350	181	-	-	-	-	-	-	-
	TF	180	255	249	10	-	-	-	-	-	-
PLLA/3OA	SF	236	249	449	-	-	-	-	-	-	-
	TF	207	226	292	433	101	65	44	-	-	-
Symetrická směs PLLA a PDLA											
scPLA	SF	237	257	484	-	-	-	-	-	-	-
	TF	202	216	322	346	80	79	51	10	6	-
scPLA/0,5EB	SF	32	77	187	363	46	21	16	5	-	-
	TF	195	224	338	381	53	45	34	5	-	-
scPLA/3IA	SF	254	363	180	-	-	-	-	-	-	-
	TF	272	355	334	241	81	69	45	6	-	-
scPLA/3OA	SF	50	91	211	299	78	51	46	10	10	-
	TF	208	249	345	373	139	91	67	22	15	-

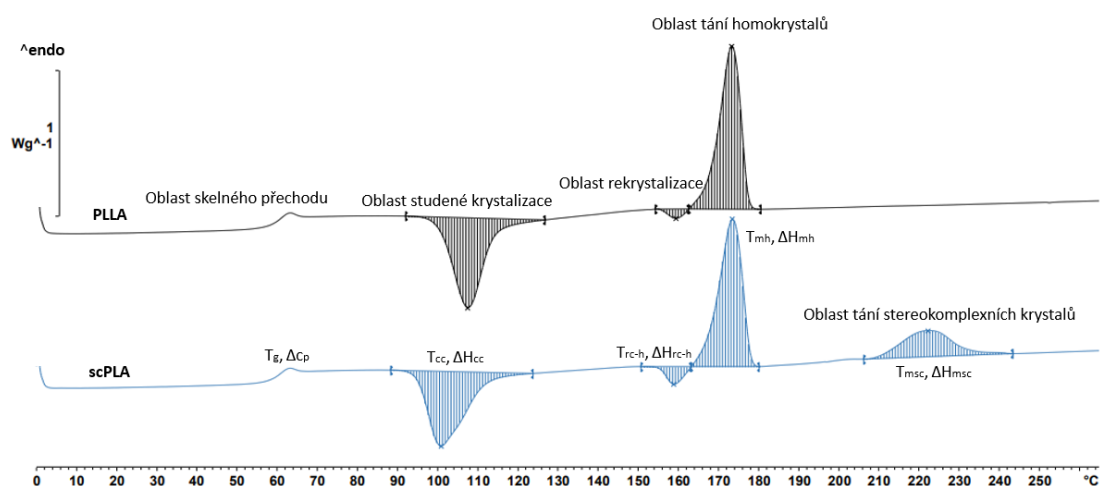
3.8 Stanovení termických vlastností diferenční snímací kalorimetrií

DSC je brána jako jedna z nejvýznamnějších a nejčastěji používaných termických analýz. Metoda spočívá v měření množství dodané energie potřebné k udržení totožné energie mezi studovaným a referenčním vzorkem při stejném teplotním programu. Během měření dochází jak k endotermním, tak exotermním jevům. Jako referenční vzorek je používána prázdná pánvička. Měření bylo provedeno na přístroji Mettler Toledo DSC1/700 (viz obr. 3.12) od firmy Mettler – Toledo s.r.o, dle normy ISO 11357. Vzorky o hmotnosti $5 \pm 0,3$ mg byly odebrány ze zkušebního tělesa typu 1B v podobě mikrotomového řezu a zalistovány v pánvičce, která měla víčko opatřené otvorem pro možnost úniku plynů ze studovaného vzorku. Teplotní program u šarží PLLA byl pro úvodní a hlavní experiment zvolen s ohřevem od $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, následovala výdrž na teplotě po dobu 3 minut s cílem odstranění tepelné historie, po uplynutí doby byl vzorek ochlazen na počáteční teplotu $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ a následoval druhý ohřev. V případě obsahu nukleačního činidla scPLA v matrici PLLA a veškerých šarží polymerních materiálů scPLA byl nastaven teplotní rozsah $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $265\text{ }^{\circ}\text{C}$. Rychlost ohřevu a chlazení byla zvolena dle normy $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a při konstantním průtoku dusíku $50\text{ ml}/\text{min}$.



Obr. 3.12 přístroj DSC Mettler Toledo DSC1/700

Naměřené DSC křivky byly vyhodnoceny v programu STARE Evaluation Software. Užitím první derivace na naměřené křivce byl zjištěn počátek a konec endotermických či exotermických změn. Zkoumané oblasti jsou blíže specifikovány na obr. 3.13. Stupeň krystalinity bez obsahu stereokomplexních krystalů byl vypočten dle rovnice 3.2. Pro výpočet stupně krystalinity u materiálu se stereokomplexními krystaly bylo nejprve vypočteno relativní množství homokrystalů a stereokomplexních krystalů, viz rovnice 3.3 a rovnice 3.4. Vypočtené hodnoty byly dále použity pro zjištění entalpie tání dokonale krystalického polymeru, viz rovnice 3.5, který bylo nutno stanovit pro výpočet stupně krystalinity, viz rovnice 3.6. Naměřené hodnoty pro úvodní experiment jsou uvedeny v příloze 3 až 12, pro hlavní experiment jsou hodnoty v tab. 3.7 až 3.12.



Obr. 3.13 Náznorné zobrazení vyhodnocení DSC křivek včetně popisu zkoumaných oblastí

$$\chi_c = \frac{\Delta H_{mh} - \Delta H_{cc} - \Delta H_{rc-h}}{\Delta H_{oh} \cdot W_m} \cdot 100 \quad (3.2)$$

- Kde značí: χ_c – stupeň krystalinity, [%]
 ΔH_{mh} – entalpii tání homokrystalů, [J/g]
 ΔH_{cc} – entalpii studené krystalizace, [J/g]
 ΔH_{rc-h} – entalpii rekrytalizace, [J/g]
 ΔH_{oh} – entalpii tání dokonale krystalického PLLA, [J/g]
 W_m – podíl základní matrice v polymerním materiálu. [-]

$$\chi_h = \frac{\Delta H_{mh}}{\Delta H_{mh} + \Delta H_{msc}} \quad (3.3)$$

Kde značí: χ_h – relativní množství homokrystalů, [-]

ΔH_{mh} – entalpii tání homokrystalů, [J/g]

ΔH_{msc} – entalpii tání stereokomplexních krystalů. [J/g]

$$\chi_{sc} = \frac{\Delta H_{msc}}{\Delta H_{msc} + \Delta H_{mh}} \quad (3.4)$$

Kde značí: χ_{sc} – relativní množství stereokomplexních krystalů, [-]

ΔH_{msc} – entalpii tání stereokomplexních krystalů, [J/g]

ΔH_{mh} – entalpii tání homokrystalů. [J/g]

$$\Delta H_{m0-b} = \Delta H_{oh} \cdot \chi_h + \Delta H_{osc} \cdot \chi_{sc} \quad (3.5)$$

Kde značí: ΔH_{m0-b} – celkovou entalpii tání dokonale krystalického scPLA, [J/g]

ΔH_{oh} – entalpii tání dokonale krystalického PLLA, [J/g]

χ_h – relativní množství homokrystalů, [-]

ΔH_{osc} – entalpii tání dokonale krystalického scPLA, [J/g]

χ_{sc} – relativní množství stereokomplexních krystalů. [-]

$$\chi_c = \frac{\Delta H_{mh} + \Delta H_{msc} - \Delta H_{cc} - \Delta H_{rc-h}}{\Delta H_{m0-b} \cdot W_m} \cdot 100 \quad (3.6)$$

Kde značí: χ_c – stupeň krystalinity, [%]

ΔH_{mh} – entalpii tání homokrystalů, [J/g]

ΔH_{msc} – entalpii tání stereokomplexních krystalů, [J/g]

ΔH_{cc} – entalpii studené krystalizace, [J/g]

ΔH_{rc-h} – entalpii rekystalizace, [J/g]

ΔH_{m0-b} – entalpii tání dokonale krystalického scPLA, [J/g]

W_m – podíl základní matrice v polymerním materiálu. [-]

Tab. 3.7 Naměřené a vypočtené hodnoty DSC pro PLLA s 0,5 % EB v teplé a studené formě

1. Ohřev													
	T_g [°C]	Δc_p [J/g·K]	T_{cc} [°C]	ΔH_{cc} [J/g]	T_{mEB} [°C]	ΔH_{mEB} [J/g]	T_{rc-h} [°C]	ΔH_{rc-h} [J/g]	T_{mh} [°C]	ΔH_{mh} [J/g]	ΔH_{oh} [J/g]	W_m [-]	χ_c [%]
PLLA SF	-	-	106,69	33,97	-	-	160,07	3,49	175,87	46,41	93,7	1,000	9,6
PLLA/0,5EB SF	-	-	91,84	27,13	143,73	0,35	155,26	6,94	174,52	49,16	93,7	0,995	16,2
PLLA TF	-	-	104,70	33,53	-	-	158,75	4,42	174,31	48,19	93,7	1,000	10,9
PLLA/0,5EB TF	-	-	-	-	143,89	0,35	160,57	1,62	174,33	45,36	93,7	0,995	46,9

Chlazení		
	T_{c-h} [°C]	ΔH_{c-h} [J/g]
PLLA SF	104,42	2,10
PLLA/0,5EB SF	103,61	21,88
PLLA TF	103,93	2,52
PLLA/0,5EB TF	103,96	25,83

2. Ohřev													
	T_g [°C]	Δc_p [J/g·K]	T_{cc} [°C]	ΔH_{cc} [J/g]	T_{mEB} [°C]	ΔH_{mEB} [J/g]	T_{rc-h} [°C]	ΔH_{rc-h} [J/g]	T_{mh} [°C]	ΔH_{mh} [J/g]	ΔH_{oh} [J/g]	W_m [-]	χ_c [%]
PLLA SF	59,46	0,467	108,36	32,99	-	-	159,90	2,41	173,76	45,34	93,7	1,000	10,6
PLLA/0,5EB SF	59,68	0,282	96,12	12,11	144,39	0,67	156,42	4,84	173,11	47,65	93,7	0,995	32,9
PLLA TF	59,52	0,465	108,52	33,46	-	-	159,90	2,37	173,58	45,86	93,7	1,000	10,7
PLLA/0,5EB TF	59,88	0,245	94,95	8,50	144,39	0,71	156,58	4,36	173,11	47,74	93,7	0,995	37,4

Tab. 3.8 Naměřené a vypočtené hodnoty DSC pro PLLA s 3 % IA v teplé a studené formě

1. Ohřev											
	T_g [°C]	Δc_p [J/g·K]	T_{cc} [°C]	ΔH_{cc} [J/g]	T_{rc-h} [°C]	ΔH_{rc-h} [J/g]	T_{mh} [°C]	ΔH_{mh} [J/g]	ΔH_{oh} [J/g]	W_m [-]	χ_c [%]
PLLA SF	-	-	106,69	33,97	160,07	3,49	175,87	46,41	93,7	1,000	9,6
PLLA/3IA SF	-	-	99,88	32,61	152,75	2,58	171,43	46,25	93,7	0,970	12,2
PLLA TF	-	-	104,70	33,53	158,75	4,42	174,31	48,19	93,7	1,000	10,9
PLLA/3IA TF	-	-	97,37	31,45	151,25	3,33	169,76	47,58	93,7	0,970	14,1

Chlazení		
	T_{c-h} [°C]	ΔH_{c-h} [J/g]
PLLA SF	104,42	2,10
PLLA/3IA SF	102,59	2,28
PLLA TF	103,93	2,52
PLLA/3IA TF	97,09	4,54

2. Ohřev											
	T_g [°C]	Δc_p [J/g·K]	T_{cc} [°C]	ΔH_{cc} [J/g]	T_{rc-h} [°C]	ΔH_{rc-h} [J/g]	T_{mh} [°C]	ΔH_{mh} [J/g]	ΔH_{oh} [J/g]	W_m [-]	χ_c [%]
PLLA SF	59,46	0,467	108,36	32,99	159,90	2,41	173,76	45,34	93,7	1,000	10,6
PLLA/3IA SF	55,43	0,431	101,40	31,50	155,59	2,86	171,29	47,45	93,7	0,970	14,4
PLLA TF	59,52	0,465	108,52	33,46	159,90	2,37	173,58	45,86	93,7	1,000	10,7
PLLA/3IA TF	54,60	0,453	101,55	30,60	155,08	1,49	170,46	48,68	93,7	0,970	18,3

Tab. 3.9 Naměřené a vypočtené hodnoty DSC pro PLLA s 3 % OA v teplé a studené formě

1. Ohřev											
	T_g [°C]	Δc_p [J/g·K]	T_{cc} [°C]	ΔH_{cc} [J/g]	T_{rc-h} [°C]	ΔH_{rc-h} [J/g]	T_{mh} [°C]	ΔH_{mh} [J/g]	ΔH_{oh} [J/g]	W_m [-]	χ_c [%]
PLLA SF	-	-	106,69	33,97	160,07	3,49	175,87	46,41	93,7	1,000	9,6
PLLA/30A SF	-	-	97,37	29,68	156,60	6,40	174,68	50,20	93,7	0,970	15,5
PLLA TF	-	-	104,70	33,53	158,75	4,42	174,31	48,19	93,7	1,000	10,9
PLLA/30A TF	-	-	-	-	-	-	175,41	46,68	93,7	0,970	51,4

Chlazení		
	T_{c-h} [°C]	ΔH_{c-h} [J/g]
PLLA SF	104,42	2,10
PLLA/30A SF	136,40	50,55
PLLA TF	103,93	2,52
PLLA/30A TF	136,23	49,27

2. Ohřev											
	T_g [°C]	Δc_p [J/g·K]	T_{cc} [°C]	ΔH_{cc} [J/g]	T_{rc-h} [°C]	ΔH_{rc-h} [J/g]	T_{mh} [°C]	ΔH_{mh} [J/g]	ΔH_{oh} [J/g]	W_m [-]	χ_c [%]
PLLA SF	59,46	0,467	108,36	32,99	159,90	2,41	173,76	45,34	93,7	1,000	10,6
PLLA/30A SF	61,53	0,152	-	-	-	-	173,68	55,74	93,7	0,970	61,3
PLLA TF	59,52	0,465	108,52	33,46	159,90	2,37	173,58	45,86	93,7	1,000	10,7
PLLA/30A TF	61,33	0,129	-	-	-	-	173,55	55,34	93,7	0,970	60,9

Tab. 3.10 Naměřené a vypočtené hodnoty DSC pro scPLA s 0,5 % EB v teplé a studené formě

1. Ohřev																			
	T_g [°C]	ΔC_p [J/g·K]	T_{cc} [°C]	ΔH_{cc} [J/g]	T_{mEB} [°C]	ΔH_{mEB} [J/g]	T_{rc-h} [°C]	ΔH_{rc-h} [J/g]	T_{mh} [°C]	ΔH_{mh} [J/g]	T_{msc} [°C]	ΔH_{msc} [J/g]	ΔH_{oh} [J/g]	ΔH_{osc} [J/g]	W_m [-]	χ_h [-]	χ_{sc} [-]	ΔH_{m0-b} [J/g]	χ_c [%]
scPLA SF	-	-	93,34	27,66	-	-	156,75	2,98	173,06	34,25	224,47	46,61	93,7	142	1,000	0,42	0,58	121,5	41,3
scPLA/0,5EB SF	-	-	90,02	26,18	139,24	0,47	155,77	3,93	173,07	36,40	222,24	35,66	93,7	142	0,995	0,51	0,49	117,6	35,9
scPLA TF	-	-	-	-	-	-	-	-	174,82	25,38	227,37	47,35	93,7	142	1,000	0,35	0,65	125,1	58,1
scPLA/0,5EB TF	-	-	-	-	138,90	0,34	-	-	174,42	31,63	221,88	37,04	93,7	142	0,995	0,46	0,54	119,8	57,6

Chlazení				
	T_{c-h} [°C]	ΔH_{c-h} [J/g]	T_{c-sc} [°C]	ΔH_{c-sc} [J/g]
scPLA SF	107,59	4,93	-	-
scPLA/0,5EB SF	108,85	39,47	-	-
scPLA TF	108,92	7,44	-	-
scPLA/0,5EB TF	109,51	39,91	-	-

2. Ohřev																			
	T_g [°C]	ΔC_p [J/g·K]	T_{cc} [°C]	ΔH_{cc} [J/g]	T_{mEB} [°C]	ΔH_{mEB} [J/g]	T_{rc-h} [°C]	ΔH_{rc-h} [J/g]	T_{mh} [°C]	ΔH_{mh} [J/g]	T_{msc} [°C]	ΔH_{msc} [J/g]	ΔH_{oh} [J/g]	ΔH_{osc} [J/g]	W_m [-]	χ_h [-]	χ_{sc} [-]	ΔH_{m0-b} [J/g]	χ_c [%]
scPLA SF	58,74	0,464	106,84	31,03	-	-	160,23	2,05	172,64	36,78	222,97	22,96	93,7	142	1,000	0,62	0,38	112,3	23,7
scPLA/0,5EB SF	63,53	0,188	-	-	143,23	0,46	160,23	0,64	173,84	38,01	220,66	14,17	93,7	142	0,995	0,73	0,27	106,8	48,5
scPLA TF	58,63	0,420	108,48	29,31	-	-	-	-	172,55	39,48	224,47	32,10	93,7	142	1,000	0,55	0,45	115,4	36,6
scPLA/0,5EB TF	63,43	0,211	-	-	142,90	0,53	159,56	0,18	174,02	37,00	220,98	15,59	93,7	142	0,995	0,70	0,30	108,0	48,8

Tab. 3.11 Naměřené a vypočtené hodnoty DSC pro scPLA s 3 % IA v teplé a studené formě

1. Ohřev																	
	T_g [°C]	ΔC_p [J/g·K]	T_{cc} [°C]	ΔH_{cc} [J/g]	T_{rc-h} [°C]	ΔH_{rc-h} [J/g]	T_{mh} [°C]	ΔH_{mh} [J/g]	T_{msc} [°C]	ΔH_{msc} [J/g]	ΔH_{oh} [J/g]	ΔH_{osc} [J/g]	W_m [-]	χ_h [-]	χ_{sc} [-]	ΔH_{m0-b} [J/g]	χ_c [%]
scPLA SF	-	-	93,34	27,66	156,75	2,98	173,06	34,25	224,47	46,61	93,7	142	1,000	0,42	0,58	121,5	41,3
scPLA/3IA SF	-	-	92,33	25,30	151,73	0,49	169,95	27,93	226,21	53,12	93,7	142	0,970	0,34	0,66	125,4	45,4
scPLA TF	-	-	-	-	-	-	174,82	25,38	227,37	47,35	93,7	142	1,000	0,35	0,65	125,1	58,1
scPLA/3IA TF	-	-	-	-	-	-	171,82	31,44	224,73	43,55	93,7	142	0,970	0,42	0,58	121,7	63,5

Chlazení				
	T_{c-h} [°C]	ΔH_{c-h} [J/g]	T_{c-sc} [°C]	ΔH_{c-sc} [J/g]
scPLA SF	107,59	4,93	-	-
scPLA/3IA SF	120,27	16,12	-	-
scPLA TF	108,92	7,44	-	-
scPLA/3IA TF	108,42	10,09	-	-

2. Ohřev																	
	T_g [°C]	ΔC_p [J/g·K]	T_{cc} [°C]	ΔH_{cc} [J/g]	T_{rc-h} [°C]	ΔH_{rc-h} [J/g]	T_{mh} [°C]	ΔH_{mh} [J/g]	T_{msc} [°C]	ΔH_{msc} [J/g]	ΔH_{oh} [J/g]	ΔH_{osc} [J/g]	W_m [-]	χ_h [-]	χ_{sc} [-]	ΔH_{m0-b} [J/g]	χ_c [%]
scPLA SF	58,74	0,464	106,84	31,03	160,23	2,05	172,64	36,78	222,97	22,96	93,7	142	1,000	0,62	0,38	112,3	23,7
scPLA/3IA SF	58,15	0,351	95,12	20,98	-	-	171,74	35,03	225,08	44,31	93,7	142	0,970	0,44	0,56	120,7	49,9
scPLA TF	58,63	0,420	108,48	29,31	-	-	172,55	39,48	224,47	32,10	93,7	142	1,000	0,55	0,45	115,4	36,6
scPLA/3IA TF	58,14	0,402	104,97	25,93	-	-	172,24	36,79	224,97	31,06	93,7	142	0,970	0,54	0,46	115,8	37,3

Tab. 3.12 Naměření a vypočtené hodnoty DSC pro scPLA s 3 % OA v teplé a studené formě

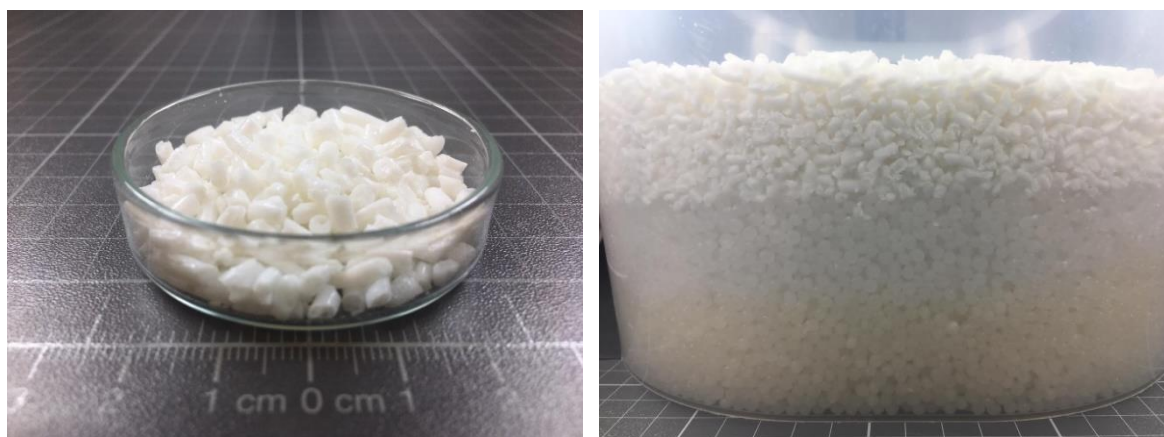
1. Ohřev																	
	T_g [°C]	ΔC_p [J/g·K]	T_{cc} [°C]	ΔH_{cc} [J/g]	T_{rc-h} [°C]	ΔH_{rc-h} [J/g]	T_{mh} [°C]	ΔH_{mh} [J/g]	T_{msc} [°C]	ΔH_{msc} [J/g]	ΔH_{oh} [J/g]	ΔH_{osc} [J/g]	W_m [-]	χ_h [-]	χ_{sc} [-]	ΔH_{m0-b} [J/g]	χ_c [%]
scPLA SF	-	-	93,34	27,66	156,75	2,98	173,06	34,25	224,47	46,61	93,7	142	1,000	0,42	0,58	121,5	41,3
scPLA/3OA SF	-	-	96,96	15,83	-	-	172,63	18,62	228,79	62,32	93,7	142	0,970	0,23	0,77	130,9	51,3
scPLA TF	-	-	-	-	-	-	174,82	25,38	227,37	47,35	93,7	142	1,000	0,35	0,65	125,1	58,1
scPLA/3OA TF	-	-	-	-	-	-	173,51	19,24	228,49	56,41	93,7	142	0,970	0,25	0,75	129,7	60,1

Chlazení				
	T_{c-h} [°C]	ΔH_{c-h} [J/g]	T_{c-sc} [°C]	ΔH_{c-sc} [J/g]
scPLA SF	107,59	4,93	-	-
scPLA/3OA SF	134,45	8,88	177,58	54,78
scPLA TF	108,92	7,44	-	-
scPLA/3OA TF	134,45	8,65	176,74	53,76

2. Ohřev																	
	T_g [°C]	ΔC_p [J/g·K]	T_{cc} [°C]	ΔH_{cc} [J/g]	T_{rc-h} [°C]	ΔH_{rc-h} [J/g]	T_{mh} [°C]	ΔH_{mh} [J/g]	T_{msc} [°C]	ΔH_{msc} [J/g]	ΔH_{oh} [J/g]	ΔH_{osc} [J/g]	W_m [-]	χ_h [-]	χ_{sc} [-]	ΔH_{m0-b} [J/g]	χ_c [%]
scPLA SF	58,74	0,464	106,84	31,03	160,23	2,05	172,64	36,78	222,97	22,96	93,7	142	1,000	0,62	0,38	112,3	23,7
scPLA/3OA SF	59,13	0,148	-	-	-	-	170,83	11,03	224,31	58,14	93,7	142	0,970	0,16	0,84	134,3	53,1
scPLA TF	58,63	0,420	108,48	29,31	-	-	172,55	39,48	224,47	32,10	93,7	142	1,000	0,55	0,45	115,4	36,6
scPLA/3OA TF	58,69	0,150	-	-	-	-	171,00	11,34	224,98	57,92	93,7	142	0,970	0,16	0,84	134,1	53,2

3.9 Výroba kelímku technologií vstřikováním

V rámci naskytnuté příležitosti byl scPLA s kyselinou orotovou použit na výrobu finálního výrobku, a to kelímků, které se současně vstříkovali jako zakázka Katedry strojírenské technologie. Kyselina orotová byla vybrána na základě značné schopnosti potlačovat tvorbu homokrystalů a zajistit tak velký podíl stereokomplexních krystalů. Na výrobu kelímků byly připraveny 3 kg polymerního materiálu. Z ekonomických důvodů bylo použito pouze 1 % OA místo zkoumaných 3 %. Příprava masterbatche byla provedena na laboratorním kompounderu Xplore MC 15 HT, kde byl nadávkován scPLA s přídavkem 1 % OA, a následně byl polymer extrudován z homogenizační komory do vody o teplotě 20 ± 3 °C. Pro přidání 30 g OA do 810 g polymerního materiálu bylo vytlačeno 60 strun ve formě symetrického scPLA masterbatche. Struny byly dále namlety na velikost granulátu a následně byl přidán symetricky PDLA a PLLA granulát do celkové stanovené hmotnosti 3 kg, viz obr. 3.14. Celkové množství polymerního materiálu bylo zbaveno vlhkosti ve vakuové sušárně Binder VDB3 po dobu 12 hodin.



Obr. 3.14 Masterbatch scPLA s 1 % OA (vlevo) a navážené 3 kg polymerního materiálu (vpravo)

Výroba kelímků byla provedena na vstřikovacím stroji ARBURG ALLROUNDER 520 S 1600-290. Vstřikovací modul měl nastavenou teplotu pro dopravní zónu na 200 °C, kompresní zónu 240 °C a homogenizační zónu 245 °C. Teplota pro rozvod do dutiny formy byla zvolena 250 °C. Forma byla temperována vodou o teplotě 20 °C a objem vstřikované taveniny byl 70 cm³. Doba plnění dutiny formy byla 2,24 s a následný průběh dotlaku dosahovala 550 barů po dobu 1 s, dále 450 barů po dobu 6 s a 150 barů v čase 1 s. Vyhotovený výrobek setrval ve formě po dobu nastavené doby chlazení 20 s. Celkový cyklus do vyhotovení jednoho kelímku trval 48 s.

4 Vyhodnocení a diskuze výsledků

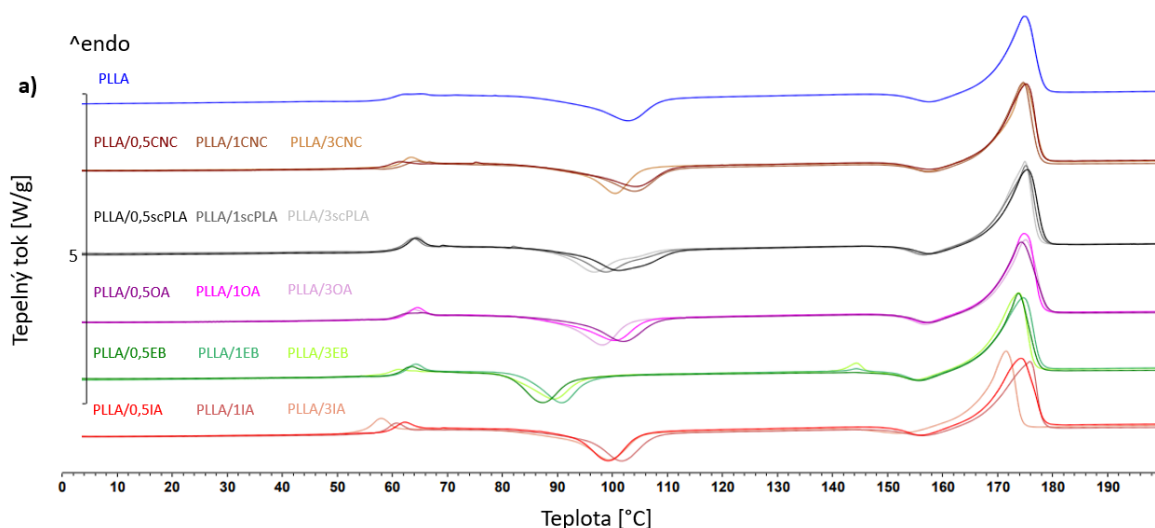
V této části diplomové práce jsou hodnoceny vlastnosti nukleovaných polymerů. Úvodní experiment je sestaven z PLLA a scPLA s obsahem 0,5 %, 1 % a 3 % nukleačních činidel CNC, scPLA, OA, EB a IA. Zhodnocení probíhalo na základě užitečných termických vlastností. Hlavní experiment je sestaven z nukleovaných polymerů PLLA a scPLA, které byly prokázány jako efektivní v úvodním experimentu. Vybrané materiály jsou dále prostudovány z pohledu termických křivek DSC a DMA, sestavených grafických závislostí pro mechanické vlastnosti a studovány mikroskopické struktury. V závěru je scPLA s 1 % OA popsán a zhodnocen z pohledu zpracování a výroby finálního produktu.

4.1 Vyhodnocení DSC křivek PLLA v úvodním experimentu

Z naměřených křivek DSC jsou vyhodnoceny endotermní přeměny, a to teplota skelného přechodu (T_g) o měrné tepelné kapacitě (Δc_p) a teplota tání homokrystalů (T_{mh}) nebo stereokomplexních krystalů (T_{msc}). Mezi sledované exotermní přeměny patří sekundární (studená) krystalizace (T_{cc}), rekrystalizace (T_{rc-h}) a primární (teplá) krystalizace homokrystalů (T_{c-h}) a stereokomplexních krystalů (T_{c-sc}). Vyhodnocená data jsou uvedena v příloze 3 až 12 z naměřených křivek DSC uvedených v příloze 13 až 28. Jednotlivé šarže jsou porovnávány s PLLA bez nukleačních činidel. PLLA s přidáním scPLA měla teplotní program nastaven do ohřevu 265 °C s očekáváním teploty tání stereokomplexních krystalů u teploty 225 °C. Tento endotermní pík se však projevil v zanedbatelné míře (viz příloha 16) bez vlivu na nukleaci izotaktické PLLA. Pro další vyhodnocení budou tyto křivky vykresleny dále do 200 °C.

První ohřev (viz obr. 4.1) popisuje jak technologické, tak materiálové hledisko, čili termické vlastnosti polymeru po jeho zpracování. Teploty skelného přechodu jsou přímo ovlivněny zpracováním a u veškerých vzorků došlo k relaxaci napětí, její vyhodnocení bude stanoveno pouze z druhého ohřevu. Vytlačené struny byly po zpracování prudce ochlazeny, a proto polymerní materiál neměl dostatek času pro primární krystalizaci. Tento fakt byl projeven u veškerých šarží sekundární krystalizací, která se projevuje exotermním píkem v rozmezí teplot 87 °C až 104 °C. Nanokrystalý celulózy prokázaly až při množství 3 % pozitivní efekt ve schopnosti rychleji sekundárně krystalizovat, ovšem bez navýšení entalpie. Nukleační činidlo v podobě stereokomplexu PLA a kyseliny orotové při

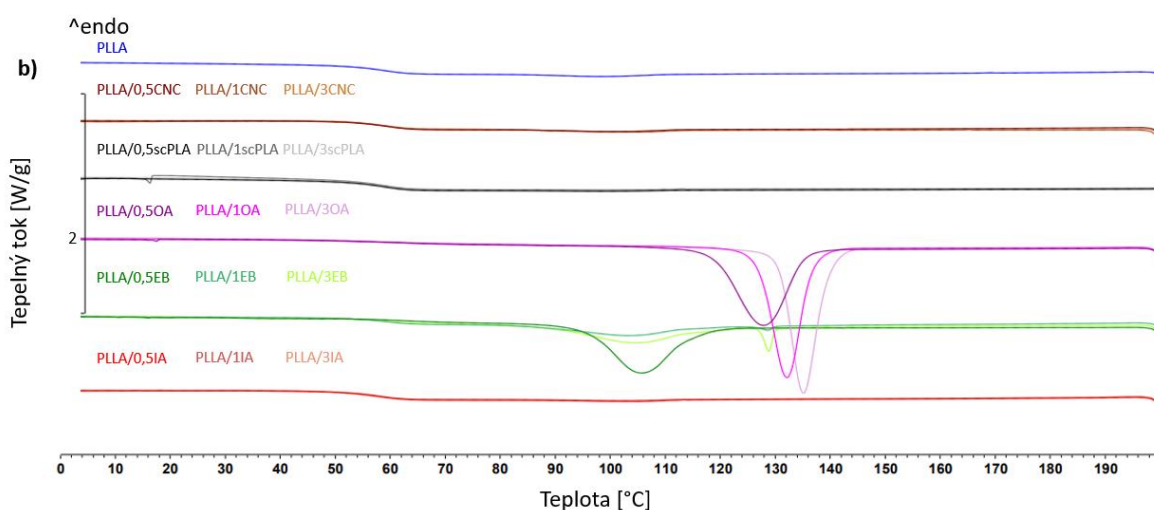
navyšujícím množství nabývalo obdobného trendu jako přidání CNC, vlivem toho bylo dosaženo sekundární krystalizace při nižší teplotě. Přidání 3 % scPLA nepatrně navýšilo celkovou krystalinitu o 9 % vůči nenukleovanému PLLA. N,N,-Ethylen bistearamidem při použitých 0,5 % v polymerním systému bylo dosaženo sekundární krystalizace o teplotě 87,2 °C, přičemž navyšování nukleačního činidla vedlo k ustálení této hodnoty na 90 °C. EB nukleovaný polymer byl tedy schopen dodatečně dokrystalitovat mnohem rychleji než ostatní vzorky na bázi PLLA. V okolí 144 °C bylo dosaženo tání samotného nukleačního činidla EB, a při navyšujícím množství činidla byla entalpie tání vyšší. Tento fakt byl prokázán také u výzkumu modifikace povrchové morfologie PLA s obdobnou teplotou tání EB [36]. Celková krystalinita pro veškeré použité množství EB byla nepatrně navýšena, a to zhruba o 6 %. Navýšení obsahu kyseliny itakové na 3 % mělo nepříznivý vliv na teplotu tání homokrystalů. Polymerní materiál nejspíše obsahoval větší množství nestabilních krystalů (α'), které mají teplotu tání při nižší teplotě oproti krystalům (α).



Obr. 4.1 DSC křivky 1. ohřevu izotaktické PLA s přidavkem 0,5 %, 1 % a 3 % nukleačních činidel

Fáze chlazení (viz obr. 4.2) u PLLA s obsahem CNC, scPLA a IA žádnou významnou primární krystalizaci neprokázala při rychlosti 10 °C/min. Pro výše uvedené polymerní materiály byla zmíněná rychlost ochlazování pravděpodobně vysoká, a proto by bylo vhodější měření provést při nižší zvolené rychlosti. Kyselina orotová vedla k významné primární krystalizaci PLLA při použití 0,5 % s píkem teploty v 127,7 °C. S navyšováním množství OA v PLLA byla tato teplota posunuta až na 135 °C při přidaných 3 % OA. Entalpie primární krystalizace byla u daných šarží odečtena z grafu s velikostí plochy exotermického píku o velikosti ca 48 J/g. Primární krystalizace při této teplotě je spojena s tvorbou stabilních krystalů (α), které mají vyšší teplotu tání oproti nestabilním krystalům

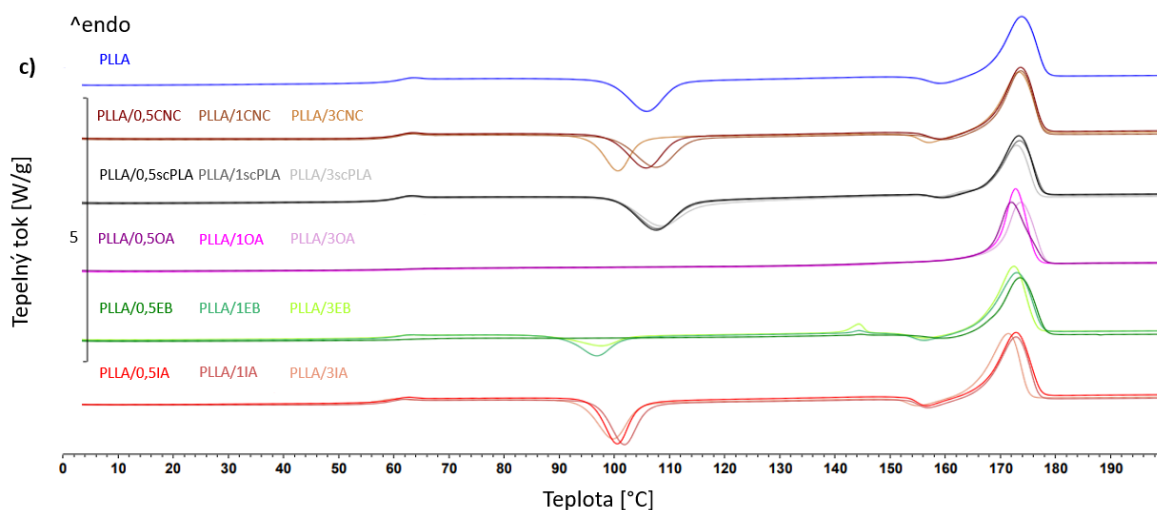
(α'), které se formují při teplotě ca pod 120 °C. Tato hranice teploty tvorby krystalů je značně ovlivněna molekulovou hmotností a podílem D-izomerů v PLLA [23]. N,N'-Ethylen bistearamid vedl v polymerním systému k primární krystalizaci při nižší teplotě jak OA, a to při 105 °C. Malý a ostrý exotermický pík byl u tohoto materiálového systému také zaznamenán u teploty 129 °C, přičemž se pravděpodobně právě o krystalizaci samotného nukleačního činidla, které mělo teplotu tání okolo 144 °C. Harris a kol. [37] pozorovali obdobné chování u jiného PLLA materiálu s 2 % EB, kde pík zaznamenali při fázi chlazení již u 142 °C. Nevyšší entalpie primární krystalizace dosahovalo přidání 0,5 % EB, konkrétně 35,2 J/g, ostatní šarže EB měly tuto hodnotu značně nižší.



Obr. 4.2 DSC křivky chlazení izotaktické PLLA s přidavkem 0,5 %, 1 % a 3 % nukleačních činidel

Druhý ohřev (viz obr. 4.3) popisuje materiálové hledisko, tedy termické charakteristiky materiálů po odstranění teplotní historie zpracování zkoumaných systémů. Teploty skelného přechodu byly naměřeny u veškerých šarží v rozmezí 59 – 63 °C, a jejich průběh není již ovlivněn zpracováním, pouze je doprovázen mírnou entalpickou relaxací. Měrná tepelná kapacita (Δc_p) byla snížena vlivem množství krystalické fáze polymerních materiálů. Šarže s malou krystalickou fází tuto měrnou tepelnou kapacitu měly okolo hodnoty 0,500 J/g·K, kyselina orotová tuto hodnotu snížila ca na 0,160 J/g·K a EB při 0,5 % měl měrnou tepelnou kapacitu 0,200 J/g·K. Nukleační činidlo scPLA a IA neprokázaly nijak pozitivní vliv na PLLA. Nanokrystalaly celulózy nadávkované v obsahu 3 % sekundárně dokrystalizovaly při teplotě 100 °C, obdobně jako u prvního ohřevu. Kyselina orotová u použitých 0,5 %, 1 % a 3 % sekundárně nedokrystalizovala ani nerekrystalizovala. Při použitých podmínkách předchozího chlazení tak OA ve všech hmotnostních poměrech primárně zcela dokrystalizovala a dosahovala celkové krystalinity 5krát větší oproti

nenukleované PLLA. Nejslibnějších výsledků u nukleačního činidla EB bylo dosaženo při 0,5 %, kde materiál primárně dokrystalizoval, a tím se na druhém ohřevu neprojevila jeho sekundární krystalizace. Výsledná celková krystalinita této šarže byla 46,4 %. Použitých 1 % EB bylo doprovázeno sekundární krystalizací a značně menší celkovou entalpií 26,3 %. Navýšení na 3 % EB vedlo k celkové krystalinitě 33,8 %, čili nižší v porovnání s použitými 0,5 % EB.



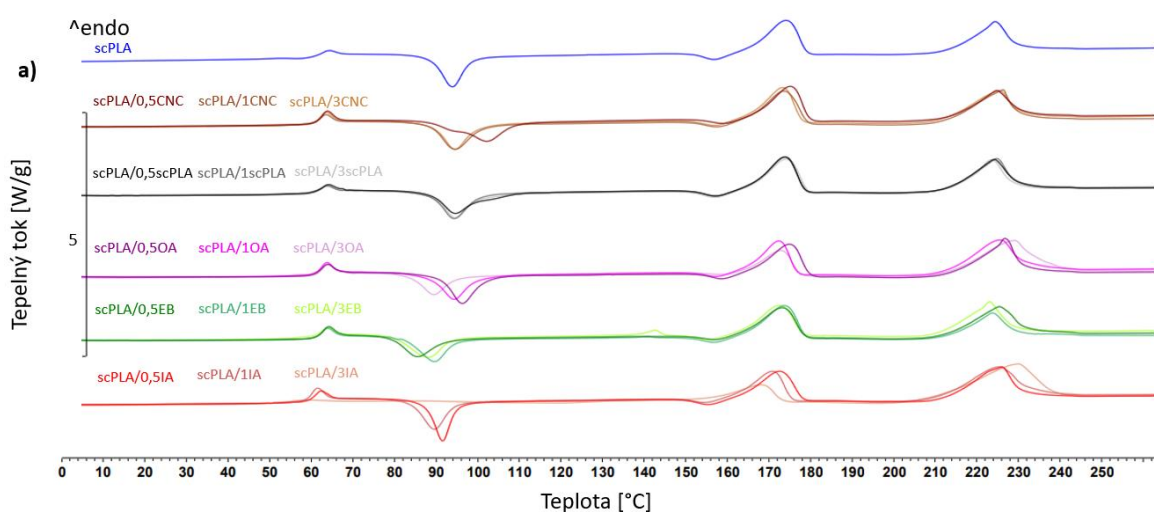
Obr. 4.3 DSC křivky 2. ohřevu izotaktické PLLA s přidavkem 0,5 %, 1 % a 3 % nukleačních činidel

4.2 Vyhodnocení DSC křivek scPLA v úvodním experimentu

Termogramy DSC u symetrické směsi PLLA a PDLA byly primárně hodnoceny dle schopnosti polymerního materiálu vytvářet stereokomplexní krystaly a tím potlačovat homokrystalické oblasti. Poměr těchto krystalů a stupeň krystalinity blíže popisuje smysl tvorby symetrické směsi, pokud by převyšovala homokrystalické fáze, materiál by nedosáhl zlepšení termických vlastností oproti izotaktické PLA.

První ohřev (viz obr. 4.4) u nukleačních činidel scPLA a CNC neprokázal nijak významné pozitiva. Nukleační činidlo scPLA ve veškerých množstvích bylo víceméně totožné s nenukleovaným scPLA. Přidáním nanokrystalů celulózy do PLLA bylo v obdobném trendu, přičemž 0,5 % oddálilo sekundární krystalizaci o 6 °C, materiál tedy pomaleji krystalizuje. Kyselina orotová zde prokázala schopnost rychleji sekundárně krystalizovat a významně zvyšovat podíl stereokomplexních krystalů vůči homokrystalům s navyšujícím se množstvím nukleačního činidla. Nenukleovaný scPLA poměr homokrystalů vůči stereokomplexním krystalům naskytl 49 : 51 s celkovou krystalinitou 37,1 %. Navyšováním

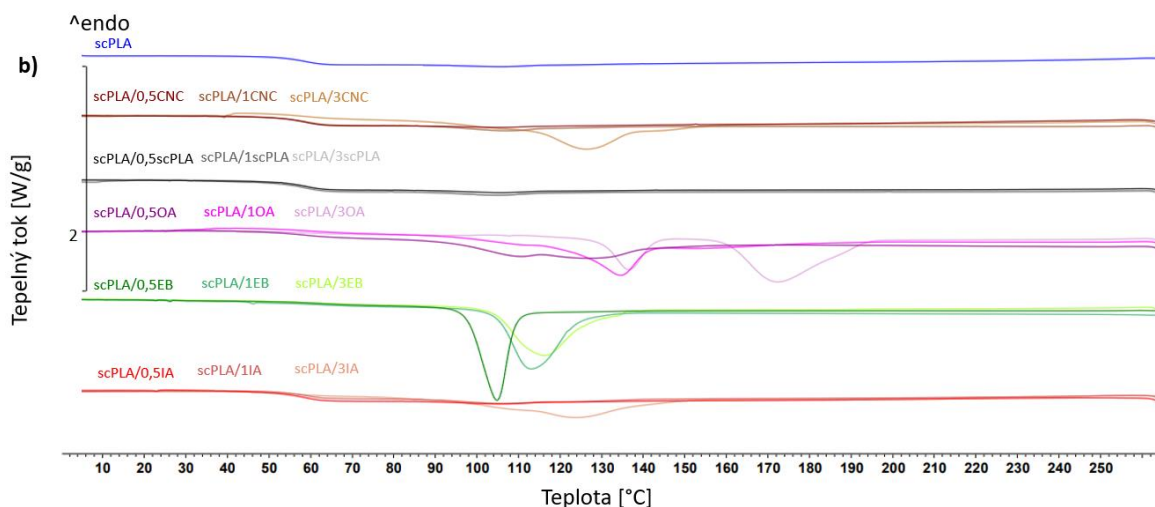
z 0,5 % OA, kde byl poměr 43 : 57 a krystalinita 42 %, bylo vzrůstajícím trendem dosaženo při 3 % OA až 30 : 70 s celkovou krystalinitou 53 %. Kyselina orotová je schopna i přes krátký čas chlazení vytvářet velký podíl stereokomplexních krystalů s přívětivou celkovou krystalinitou. Polymerní systém s N,N-Ethylen bistearamidem o 0,5 % sekundárně krystalizoval již při 85,5 °C a dosahoval celkové krystalinity 46,1 % s poměrem 42 : 58. Navýšení obsahu EB na 1 % a 3 % vedlo k horším termickým vlastnostem. Kyselina itaková při narůstajícím množství nukleačního činidla do PLLA navyšovala celkovou krystalinitu až na 87,5 % při 3 % IA a poměru 30 : 70. Nabývala obdobného trendu jako kyselina orotová s rozdílem právě celkové krystalinity a absencí sekundární krystalizace.



Obr. 4.4 DSC křivky 1. ohřevu symetrické směsi PLLA a PDLA s přidavkem 0,5 %, 1 % a 3 % nukleačních činidel

Fáze chlazení (viz obr. 4.5) nebyla doprovázena u nukleačního činidla scPLA žádnou významnou primární krystalizací v porovnání s nenuklovaným scPLA. Obdobný průběh vykazovaly scPLA s CNC a IA o přidaném množství 0,5 % a 1 %. Zvolená rychlost ochlazování 10 °C/min nebyla dostatečně pomalá pro tvorbu krystalické fáze z taveniny. Navyšování množství nukleačního činidla EB v scPLA vedlo ke zvyšující se teplotě primární krystalizace, kde 0,5 % EB krystalizoval při 104,8 °C, a 3 % EB dosahovaly primární krystalizace při 116,2 °C. Tento trend by měl vést ke snížení tvorby nestabilních krystalů s nahrazením stabilními krystaly. Kyselina orotová nepatrně primárně krystalizovala již při 0,5 %, a to mezi 100 °C – 135 °C o stanovené entalpii 35,2 J/g. Zvýšením množství nukleačního činidla na 1 % OA bylo toto rozmezí změněno na ostrý pík primární krystalizace u teploty 135,5 °C. Pro 3 % OA byl tento pík zachován, avšak s poloviční entalpií, druhý pík primární krystalizace při teplotě 172,2 °C a naměřené entalpii 44,3 J/g je připisován formování stereokomplexních krystalů. K obdobným závěrům došel

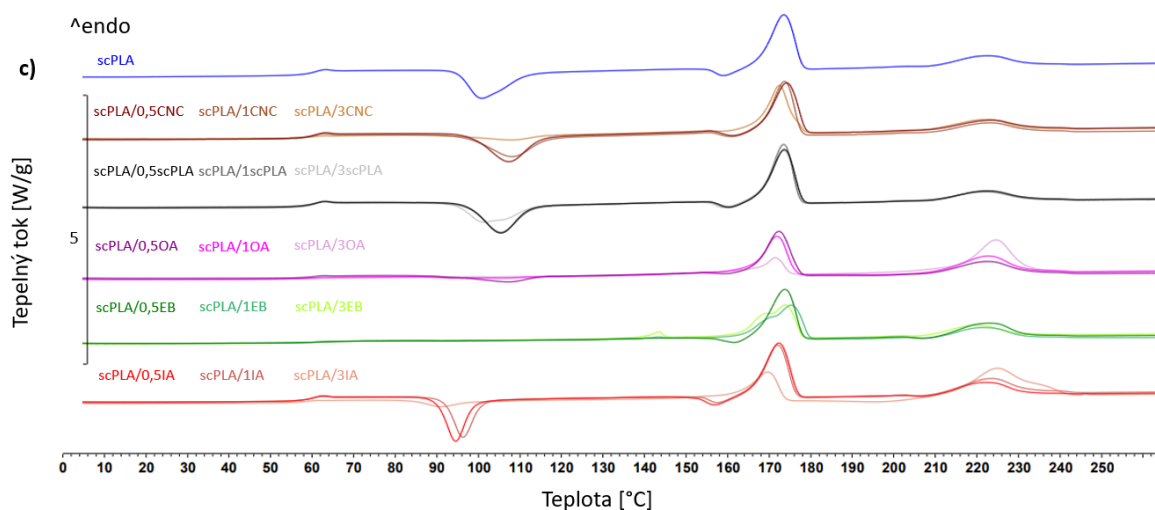
Sun a kol. [38] ve své studii, kde bylo při ochlazování z teploty 180 °C při rychlosti 5 °C/min zaznamenáno u asymetrické směsi obdobné chování.



Obr. 4.5 DSC křivky chlazení symetrické směsi PLLA a PDLA s přidavkem 0,5 %, 1 % a 3 % nukleačních činidel

Symetrická směs PLLA a PDLA bez nukleačního činidla při 2. ohřevu (viz obr. 4.6) prokázala značně horší poměr homokrystalů vůči stereokomplexním krystalům 71 : 29 s celkovou krystalinitou 19,7 % v porovnání s prvním ohřevem. Stereokomplexní krystaly si díky silným interakcím v podobě vodíkových můstků po jejich roztavení zachovávají „tvarovou paměť“, která snižuje pohyblivost okolních makromolekul. Pro makromolekuly je toto uspořádání nepřírozené a při pomalém chlazení se uspořádávají do přirozenější homokrystalické fáze, která je více stabilní [39]. Teplota skelného přechodu z pohledu měrné tepelné kapacity je u šarží s obsahem 0,5 % a 1 % CNC, scPLA a IA obdobná vzhledem k nenukleovanému scPLA. Stereokomplex PLA s 3 % CNC, 3 % IA a veškerých šarží s OA a EB dosahoval nižší měrné tepelné kapacity, a to až o polovinu oproti nenukleované scPLA. Nanokrystaly celulózy přispěly k celkové krystalinitě o hodnotě 43,6 % až u přidavku 3 %. Tento nárůst byl zapříčiněn absencí sekundární krystalizace, neboť polymerní materiál převážně primárně krystalizoval. Kyselina itaková s navyšujícím množstvím v matici vzrůstajícím trendem nabývala na vyšším podílu jak celkové krystalinity, tak množství stereokomplexních krystalů. Stereokomplex PLA s 3 % IA dosahoval poměru krystalických fází 35 : 65 s celkovou krystalinitou 71,1 %. Kyselina orotová byla obdobného trendu při 3 % OA o lepším poměru 27 : 73, ale nižšího stupně krystalinity 51 %. Symetrická směs PLLA a PDLA s obsahem 0,5 EB dosahovala z daných množství nejlepší krystalinitu 53,9 % a poměr krystalů 61 : 39. Vyšší množství EB v matici poměr homokrystalů vůči stereokomplexním krystalům nezlepšoval, ale zachoval si

obdobnou celkovou krystalinitu. Nukleační činidla 1 % EB a 3 % EB byla vyobrazena s dvěma sloučenými píky tání homokrystalů. Tento jev prokazuje přítomnost nestabilních krystalů (α'), které reprezentují pík o nižší teplotě tání a nepatrně vyšší přítomnost krystalů (α) o vyšší teplotě tání.



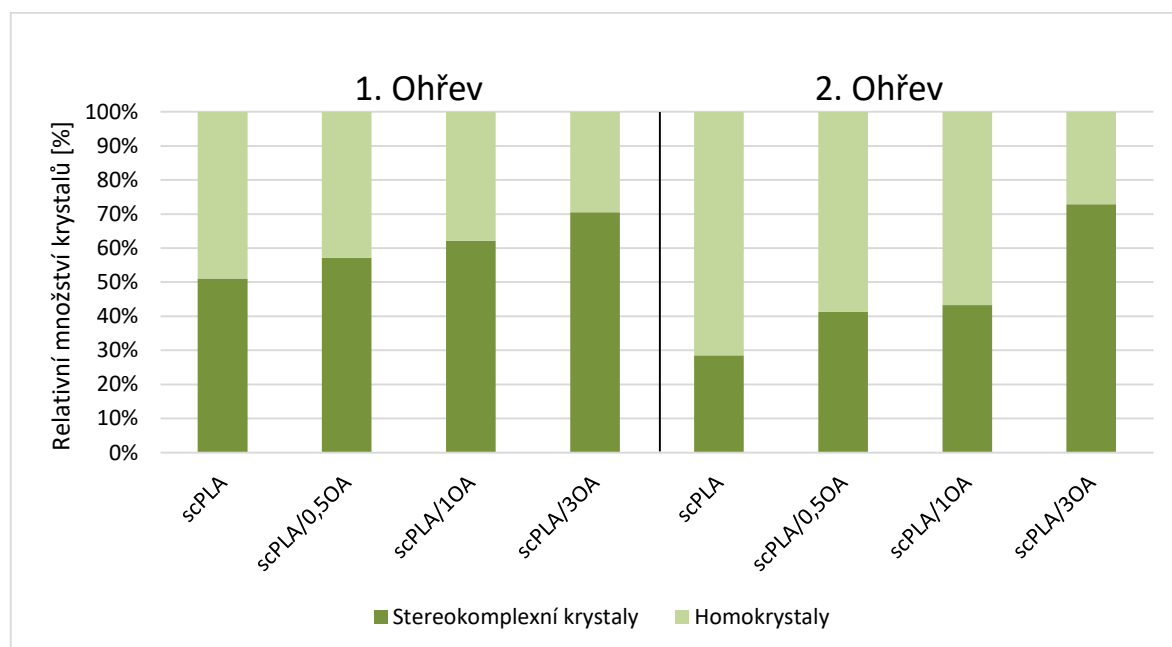
Obr. 4.6 DSC křivky 2. ohřevu symetrické směsi PLLA a PDLA s přidavkem 0,5 %, 1 % a 3 % nukleačních činidel

4.3 Souhrn výsledků úvodního experimentu

PLLA dosahovala v prvním a druhém ohřevu celkovou krystalinitu obdobného charakteru. U homopolymeru PLLA byl vypočítán stupeň krystalinity okolo 12 %, jak v případě pomalého, tak rychlého ochlazení z taveniny. Přidání nukleačních činidel v podobě CNC, scPLA a IA tento podíl krystalické oblasti PLLA nijak zvlášť nepodpořilo. Zajímavých výsledků bylo dosaženo v případě nukleačních činidel OA a EB. Kyselina orotová při prvním ohřevu v rámci rychlého ochlazení taveniny neměla čas podpořit primární krystalizaci. Druhý ohřev, kde činidlo mělo značně více času při ochlazování z taveniny rychlostí 10 °C/min, dosahoval celkové krystalinity až 5krát vyšší oproti nenukleované PLLA. Primární krystalizace navíc probíhala okolo teploty 130 °C, kde jsou tvořeny stabilní krystaly (α). Kyselina orotová měla pozitivní efekt již při přidání 0,5 % a navyšování obsahu na 1 % a 3 % OA nevedlo k zásadnímu zlepšení, ale spíše ustálení termických vlastností. N,N'-Ethylen bistearamid prokázal z technologického hlediska nepatrně vyšší celkovou krystalinitu oproti kyselině orotové. Jeho primární krystalizace byla při u 0,5 % a 1 % při teplotě 105 °C, kde jsou tvořeny převážně nestabilní krystaly (α'), při 3 % EB tato teplota byla 129 °C a růst těchto krystalů byl potlačen krystaly (α). S ohledem na materiálové hledisko zafungovalo nejvíce přidání 0,5 % EB o celkové krystalinitě 46,4 %.

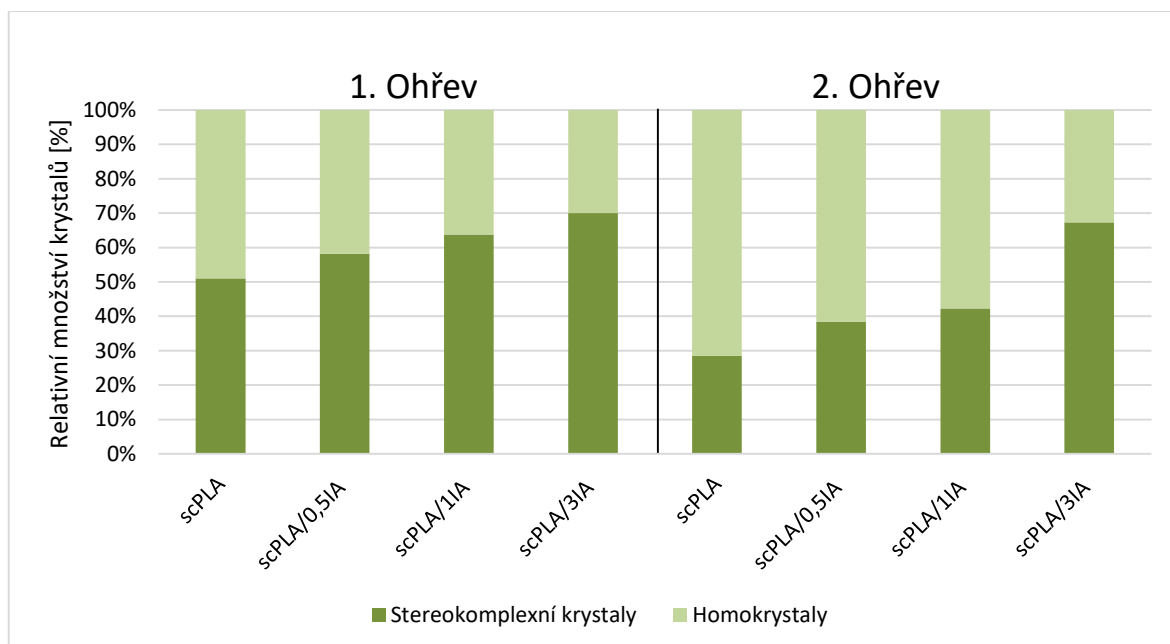
Navyšování množství nukleačního činidla již takové množství krystalické fáze nedosáhlo. N,N'-Ethylen bistearamid fungoval i z technologického hlediska, kde při 0,5 % EB dosahoval stupně krystalinity 20,3 %.

Symetrická směs PLLA a PDLA byla primárně hodnocena v rámci podílu homokrystalů vůči stereokomplexním krystalům, a také dosažené celkové krystalinity. Zde se nijak výrazně neprojevila nukleační činidla CNC a scPLA. Nanokrystaly celulózy sice měly s navyšujícím obsahem činidla pozitivní trend s narůstajícím množstvím stereokomplexních krystalů a podílem krystalické fáze. Ty však nedosahovaly tak znatelných pozitiv jako EB, OA a IA. N,N'-Ethylen bistearamid při nadávkování 0,5 % dosahoval s ohledem na vyšší množství činidla nejslibnější výsledky. Při prvotním ohřevu nabýval o 9 % vyšší celkové krystalinity v porovnání s nenukleovaným scPLA a poměrem stereokomplexních krystalů 42 : 58. Při pomalejším chlazení navýšil krystalinitu v druhém ohřevu o 34,2 %. Nukleační činidlo se při 0,5 % prokázalo jako účinné při tvorbě krystalické oblasti či navyšování stereokomplexu. Kyseliny orotová a itaková byly vyhodnoceny jako nejvíce přínosné. Jak je patrné z obr. 4.7 a obr. 4.8, při 1. a 2. ohřevu navyšování množství nukleačního činidla v obou případech vedlo k nárůstu stereokomplexních krystalů. Při použitých 3 % OA a IA byl poměr homokrystalů vůči stereokomplexním 30 : 70.



Obr. 4.7 Relativní množství krystalů 1. a 2. ohřevu šarže scPLA s obsahem kyseliny orotové

Většího množství scPLA lze tedy docílit i v tavenině při použití 3 % a více kyseliny orotové či itakové. Stereokomplex scPLA s obsahem OA dosahoval celkové krystalinity okolo 50 %, přičemž při použití 3 % kyseliny itakové se stupeň krystalinity posunul až na 87,5 % při prvním ohřevu.



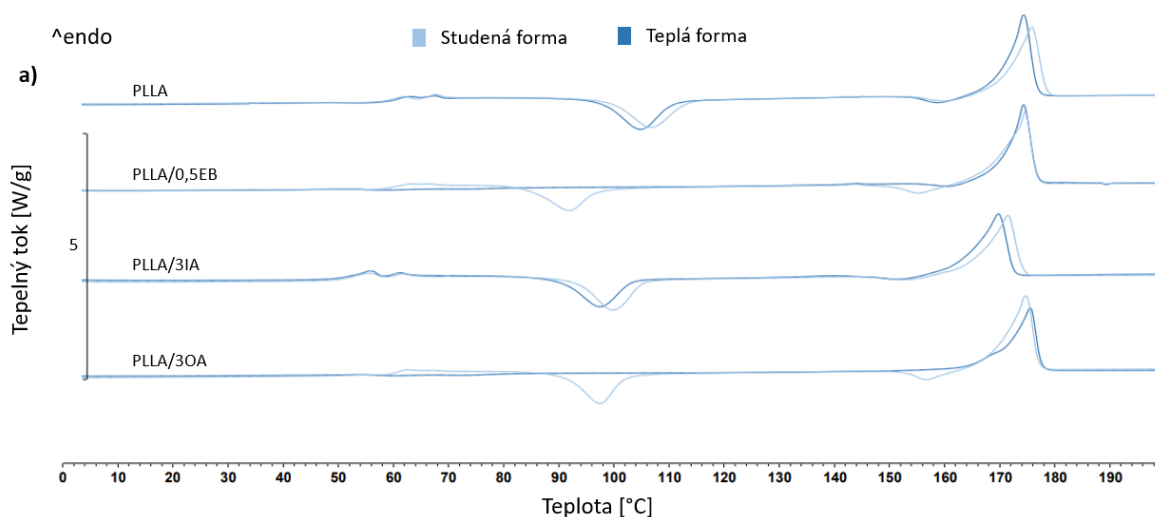
Obr. 4.8 Relativní množství krystalů 1. a 2. ohřevu šarže scPLA s obsahem kyseliny itakové

Nukleační činidla v podobě nanokrystalů celulózy a stereokomplexu kyseliny polymléčné neprokázala pozitivní vliv na tvorbu stereokomplexu. N,N'-Ethylen bistearamid při 0,5 % jak u PLLA, tak i u scPLA se ukázal jako velice účinný. Kyselina itaková v PLLA nikterak významně nepodpořila krystalickou oblast, avšak v scPLA byla značně účinná. Kyselina orotová významně podpořila tvorbu krystalů (α) s celkově dosaženou vyšší krystalinitou a v scPLA formovala převážně stereokomplexní krystaly. Pro hlavní experiment byly na základě výše zmíněných závěrů zvoleny tyto šarže: a to 0,5 % EB; 3 % OA a 3 % IA.

4.4 Vliv nukleačních aditiv a technologických podmínek přípravy na termické vlastnosti PLLA

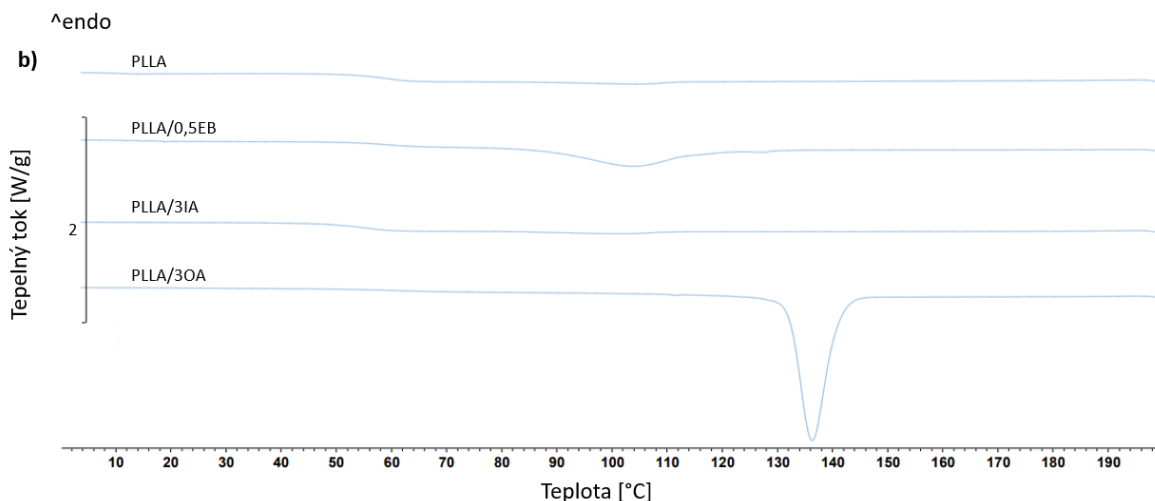
Průběhy DSC křivek prvního ohřevu jsou vyobrazeny na obr. 4.9. Popisují jak technologické, tak materiálové hledisko přípravy vzorků. Teplota skelného přechodu u kyseliny itakové byla posunuta na teplotu ca 55 °C oproti ostatním šaržím, které tuto teplotu měly ca 60 °C. Měrná teplená kapacita byla snížena u OA v teplé a studené formě

trojnásobně. N,N,-Ethylen bistearamid tuto hodnotu snížil k polovině a sekundární krystalizace nabývala obdobného trendu jako u úvodního experimentu. Ta byla posunuta k ostré krystalizaci cca při 92 °C ve studené formě. Harris a kol. [37] dospěl k obdobnému názoru, kde jim PLLA s 2 % EB sekundárně krystalizoval dříve, a to při 93,2 °C oproti nenukleovanému PLA a PLA s 2 % talku při rychlosti ohřevu 10 °C/min. Vstřikování do teplé formy prokázalo pozitivní účinek u PLLA systému s OA a EB, kde nedocházelo k sekundární krystalizaci a materiály dokrystalizovaly zcela při jejich přípravě. Jak již bylo zmíněno v úvodním experimentu, drobný endotermický pík při teplotě 144,4 °C značí tání samotného N,N,-Ethylen bistearamidu. Harris a kol. [37] dospěli k obdobnému závěru, kde jejich polymerní systém PLLA s obsahem 2 % EB dosahoval tání krystalů při 142 °C.



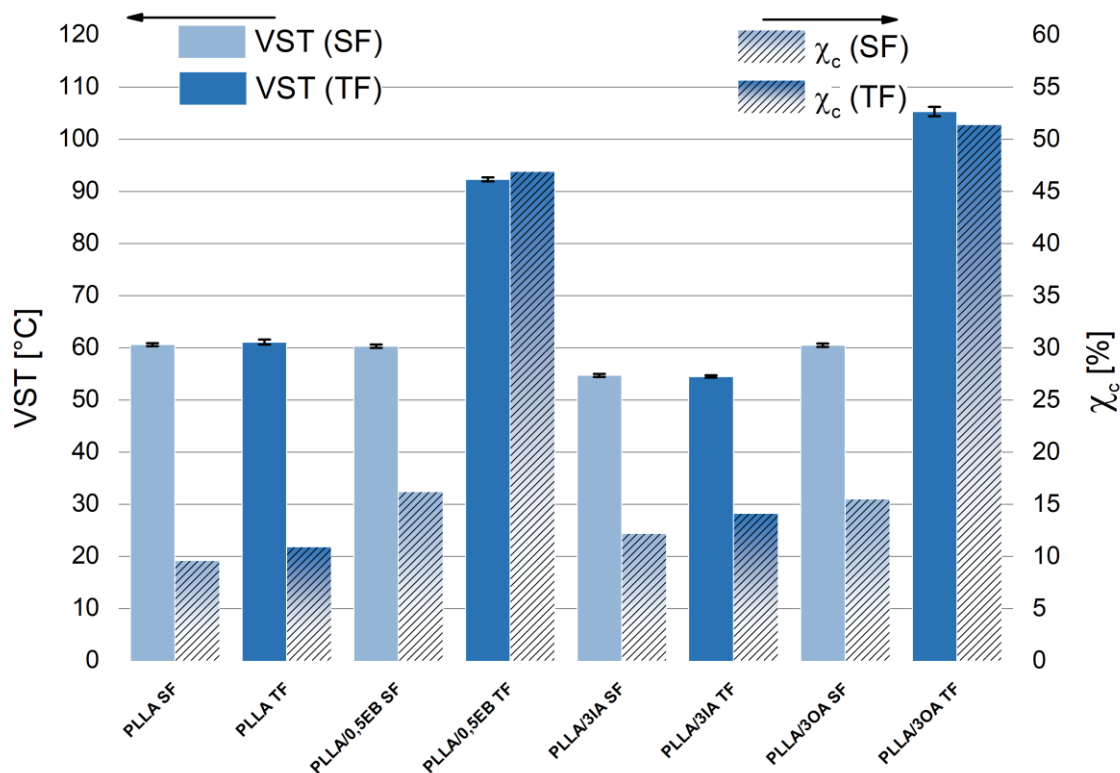
Obr. 4.9 DSC křivky 1. ohřevu PLLA v teplé a studené formě

Z důvodu odstranění teplotní historie zpracování vzorku byl průběh fáze chlazení u teplé a studené formy totožný, z tohoto důvodu jsou dále vykresleny pouze křivky ze studené formy. Schopnost primárně krystalizovat při rychlosti chlazení 10 °C/min zvládl EB a OA. PLLA s N,N,-Ethylen bistearamidem primárně krystalizovala okolo teploty 105 °C s entalpií píku o hodnotě 21,9 J/g, kde jsou tvořeny z větší části metastabilní krystaly (α'). Harris a kol. [37] při stejné rychlosti chlazení dosáhli obdobného průběhu PLLA s přídatkem 2 % EB. Primární krystalizaci naměřili u teploty 97,4 °C. Kyselina orotová ostře primárně krystalizovala při teplotě 136,4 °C o entalpii 50,6 J/g. Při této teplotě budou z většiny tvořeny stabilní krystaly (α), které posouvají teplotu tání homokrystalické fáze k vyšší teplotě, materiál také nedosahuje rekrystalizační exotermie. Materiálový systém s kyselinou itakovou vykazoval totožný průběh jako PLLA, viz obr. 4.10. Neprokázal se u nich nukleační účinek na primární krystalizaci z taveniny.



Obr. 4.10 DSC křivky chlazení PLLA ve studené formě

Stupeň krystalinity je úzce spjatý s teplotou měknutí dle Vicata. K podobnému závěru došel Wang a kol. [40], který říká, že nukleační schopnost úzce souvisí s tepelnou odolností vzorků PLA. S vyšším množstvím krystalické fáze narůstá teplotní odolnost, tento trend je však patrný od určitého stupně krystalinity. PLLA vzorky z teplé a studené formy vykazovaly krystalinitu ca 10 % a hodnotu Vicata 60 °C, viz obr. 4.11. Tato teplota je totožná s teplotou skelného přechodu PLLA polymerního systému. Tábi a kol. [41] při použití PLA s obsahem 4 % D-izomerů naměřil teplotu měknutí dle Vicata 62,6 °C, která v rámci její směrodatné odchylky vede k naměřené hodnotě této diplomové práce. Wang a kol. [40] naměřil u PLA hodnotu Vicata 64,7 °C. Polymerní systém s N,N-Ethylen bisteamidem dosahoval ve studené formě stupeň krystalinity 16,2 % a v teplé formě 46,9 %. Nárůst krystalické fáze o 30,7 % pozitivně navýšil Vicata na 92 °C, tedy o 32 °C, přičemž tento nárůst byl shledán jako velice pozitivní. Polymerní systém by mohl zvládat vystavení vyšším teplotám. Tepelné vlastnosti polymerních struktur mohou být studovány taky dle měření teploty průhybu při zatížení. Tuto metodu aplikoval Nagarajan a kol. [42], který po temperaci PLA s 2 % EB vzorků o teplotě 80 °C po dobu 15 minut s cílem dokrystalizace polymerní struktury naměřili teplotu průhybu při zatížení 70 °C. Polymerní systém PLLA s kyselinou itakovou krystalizoval stejně v teplé a studené formě a dosáhl stejné hodnoty Vicata. Tato byla právě u PLLA s obsahem kyseliny itakové snížena, neboť i teplota skelného přechodu dle DSC (viz obr. 4.9) byla snížena na teplotu ca 55 °C. PLLA s obsahem kyseliny orotové ve studené formě zkrystalizovala na hodnotu 15,5 %. V teplé formě byl navýšen stupeň krystalinity na hodnotu 51,4 %. Enormní nárůst stupně krystalinity pozitivně navýšil tepelnou odolnost na 105 °C, čím předčil i EB.

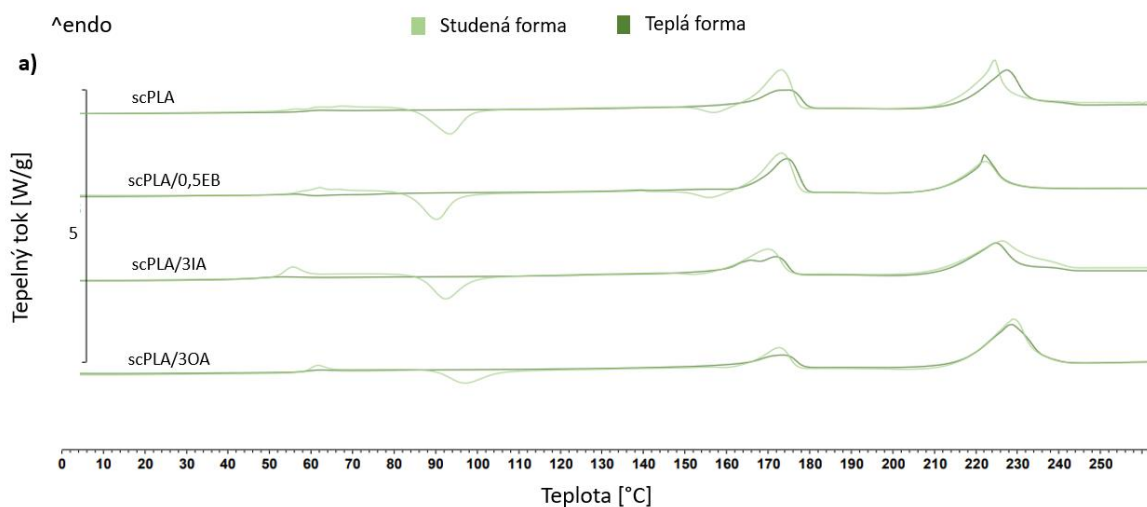


Obr. 4.11 Graf závislosti teploty měknutí dle Vicata a stupně krystalinity PLLA v teplé a studené formě

4.5 Vliv nukleačních aditiv a technologických podmínek přípravy na termické vlastnosti scPLA

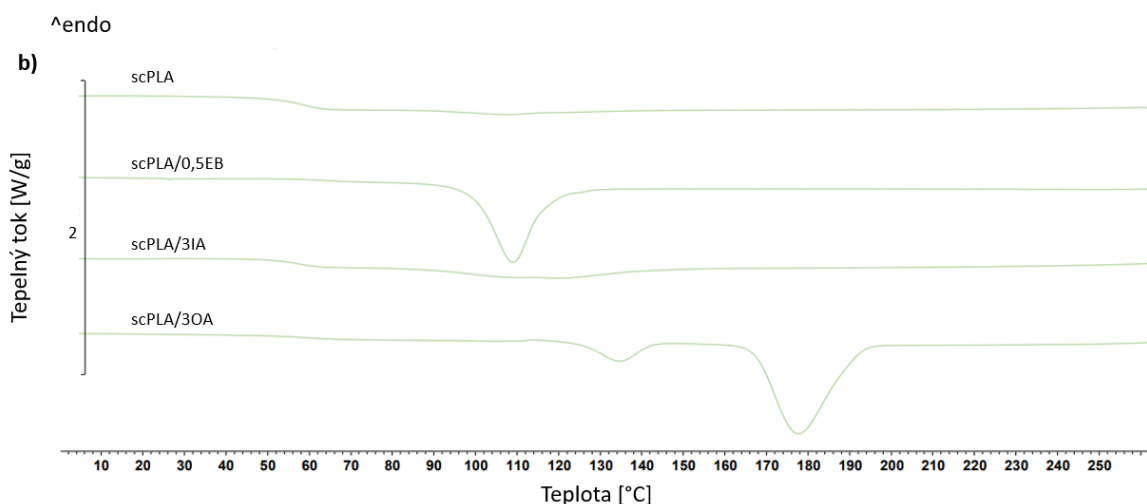
Stereokomplex PLA ve studené formě sekundárně dokrystalizoval s následnou rekrystalizací nestabilních krystalů (α'), tato domněnka je podpořena posunem teploty tání homokrystalů k nižší hodnotě oproti teplé formě, viz obr. 4.12. N,N'-Ethylen bistearamid vedl ve studené formě k sekundární dokrystalizaci scPLA při nižší teplotě o 90 °C, tedy obdobně při přidání EB do PLLA. Termogram byl doprovázen rekrystalizací jako u nenukleované symetrické směsi PLLA a PDLA. Obdobného trendu také dosahovala kyselina orotová ve studené formě, kde materiál ve fázi zpracování patrně neměl dostatek času pro primární krystalizaci. Polymerní systémy s EB a OA v teplé formě primárně zkrystalizovaly, a tím byly exotermie sekundární krystalizace a rekrystalizace potlačeny. U symetrické směsi s obsahem kyseliny itakové se vstříkáváním do teplé formy byl zaznamenán bimodální pík. Endotermní pík při nižší teplotě náleží tání metastabilních krystalů (α'), které díky své méně uspořádané struktuře tají dříve. Druhý endotermní pík při o nepatrně vyšší teplotě náleží tání krystalů (α). K obdobnému závěru došel Tábi a kol. [41],

kde při výzkumu PLLA u šarže vstříkované do formy vyhotovené technologií Polyjet naměřil bimodální pík tání krystalické fáze.



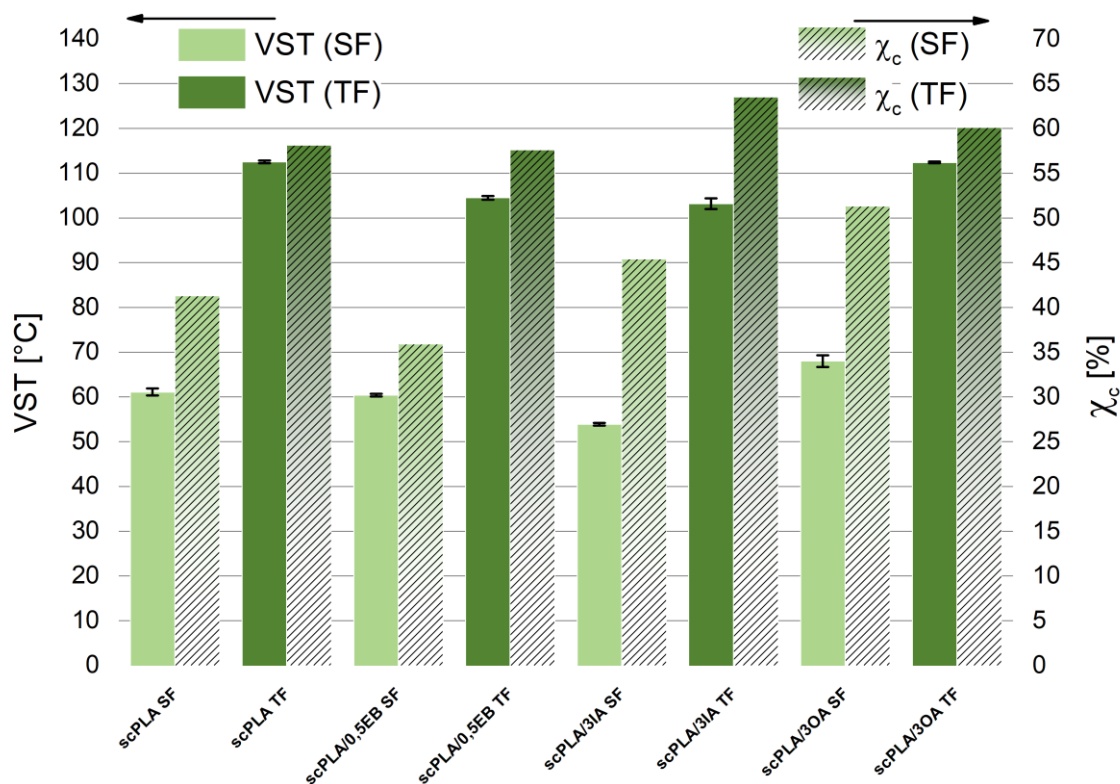
Obr. 4.12 DSC křivky 1. ohřevu scPLA v teplé a studené formě

Schopnost primárně podpořit krystalizaci scPLA prokázal EB (viz obr 4.13), který dosahoval ostré krystalizace při teplotě 108,8 °C o entalpii 39,5 J/g. Polymerní systém s kyselinou orotovou vykazoval dva primární krystalizační píky. První s píkem o teplotě 177,6 °C s hodnotou entalpie 54,8 J/g a druhý při 134,5 °C s entalpií 9 J/g. Primární krystalizace při 177,6 °C byla přisouzena ke krystalizaci stereokomplexních krystalů, jak bylo patrné i v úvodním experimentu. Tyto závěry potvrzuje i výzkum Suna a kol. [38]. Druhý pík při 134,5 °C náleží tvorbě homokrystalické fáze o mnohem menší entalpií. Rychlost chlazení 10 °C/min byla dostatečná a polymerní systém značně podporuje tvorbu stereokomplexu.



Obr. 4.13 DSC křivky chlazení scPLA ve studené formě

Nenukleovaný scPLA ve studené formě dosahoval hodnoty Vicata 61,5 °C, tedy stejné hodnoty s PLLA i přes značně vyšší stupeň krystalinity, a to 41,3 % s poměrem homokrystalů vůči stereokomplexním krystalům 42 : 58 (viz obr. 4.14). Nárůst stupně krystalinity o 31,7 % jen v rámci použití symetrické směsi PLLA a PDLA oproti PLLA je značný. Nárůstu teplotní odolnosti lze pravděpodobně dosáhnout při překročení určitého stupně krystalinity, který s nárůstem bude dále teplotu měknutí posouvat k vyšší teplotě. Stereokomplex PLA s N,N'-Ethylen bisteamidem dosahoval oproti scPLA nižšího stupně krystalinity o hodnotě 35,9 %. Tento pokles nevedl ke změně teplotní odolnosti, která byla při stejné teplotě jako nenukleovaný scPLA, přičemž polymerní systém obsahoval poměru 51 : 49, tedy vyššího množství homokrystalické fáze. Přídavek kyseliny itakové navýšil poměr stereokomplexní fáze na poměr 34 : 66 a stupeň krystalinity vzrostl k 45,4 %. Tento trend však nevedl ke zlepšení teplotní odolnosti a u kyseliny itakové, ač měla vyšší T_g než u PLLA, byla zaznamenána teplota dle Vicata 53,9 °C. Kyselina orotová s enormním poměrem stereokomplexních krystalů 23 : 77 a krystalinitě 51,3 % vedla k nárůstu Vicata na 68 °C. Podíl stereokomplexních krystalů, který mají pozitivní vliv na teplotní stálost a vyšší stupeň krystalinity, patrně pozitivně navyšuje Vicata.

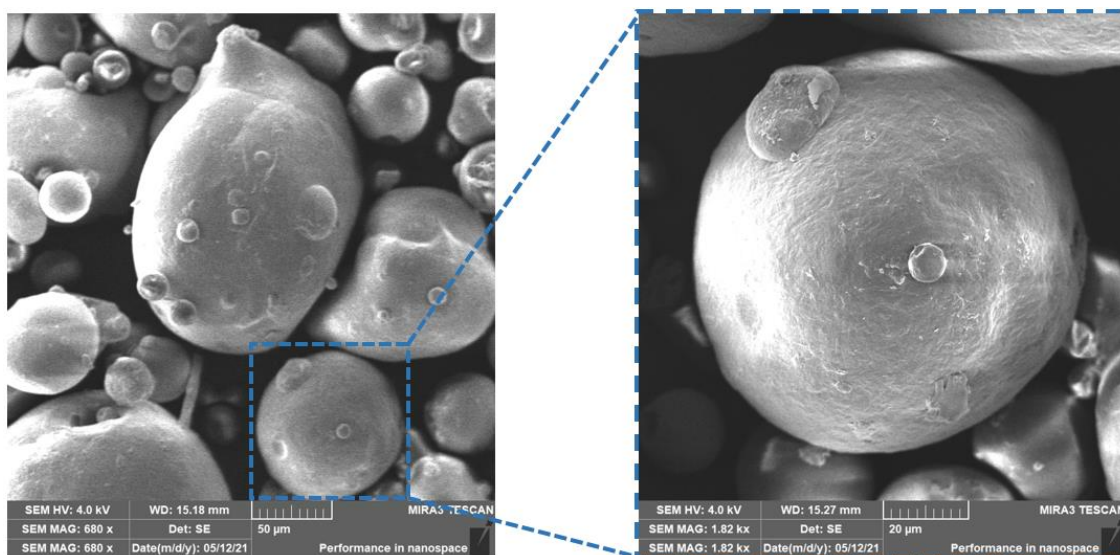


Obr. 4.14 Graf závislosti teploty měknutí dle Vicata a stupně krystalinity scPLA v teplé a studené formě

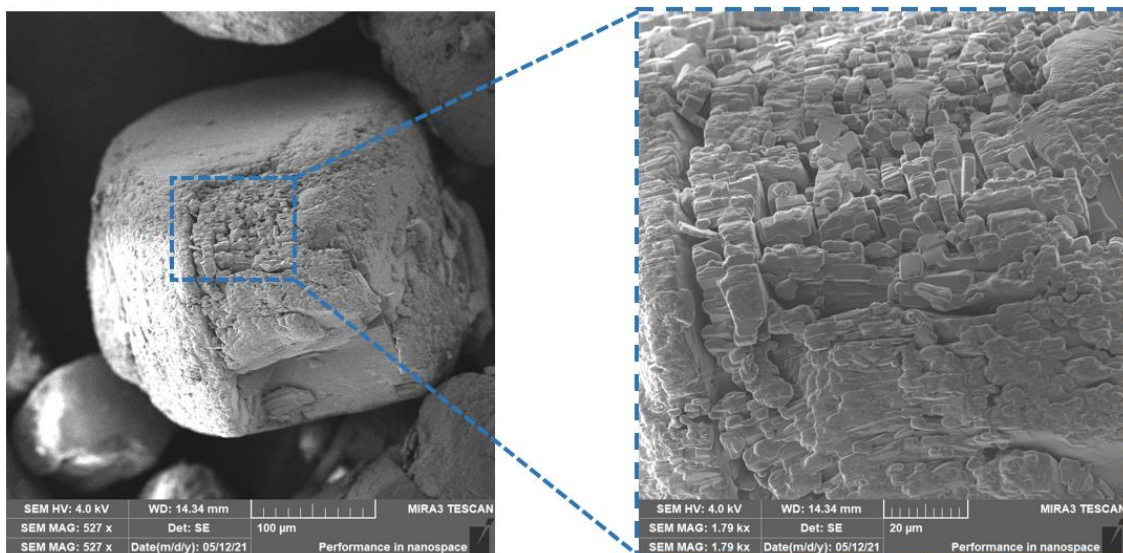
Nenukleovaný a 3 % OA nukleovaný scPLA z teplé formy vykazovaly teplotu Vicata 112,5 °C, přičemž EB a IA snížily tuto hodnotu na ca 104 °C. Tento pokles se však blíží statistické nevýznamnosti (do 10 %) a bylo by vhodné provést měření na dalších vzorcích těchto šarží. Teplotní odolnost také zkoumala Nagarajan a kol. [42], hodnotu 150 °C zaznamenala u teploty průhybu při zatížení symetrické směsi PLLA a PDLA.

4.6 Rázová houževnatost a studium morfologie lomových ploch PLLA

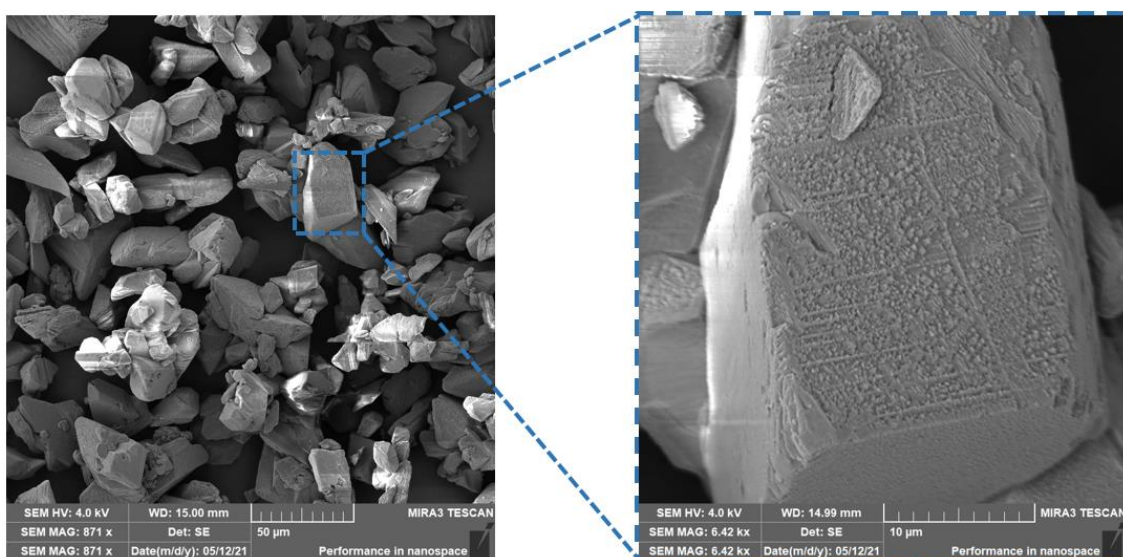
Studium struktury samotných nukleačních aditiv EB, IA, a OA je dále vyobrazeno na obr. 4.15 až 4.17. N,N,-Ethylen bistearamid vykazuje strukturu v podobě „celistvé kapky“, na kterou jsou napojeny menší. Struktura by mohla potvrzovat právě patent Rosena a kol. [43] popisující nukleační činidlo jako vosk, neboť dle obr. 4.15 je struktura blízká právě vosku. Kyselina itaková, jak je patrné z obr. 4.16, je tvořena z mnoha drobných lamelovitých útvarů, které jsou sloučeny v jeden celek. Při pohledu pouhým okem kyselina itaková nabývá podoby krystalů, jako např. soli. Kyselina orotové, dle snímku na obr. 4.17. připomíná strukturu, jako má schránku sépie (*Sepia officinalis*). Mezi jednotlivými částicemi kyseliny orotové je patrná značná soudržnost.



Obr. 4.15 Snímky SEM nukleačního činidla, a to N,N,-Ethylen bistearamidu



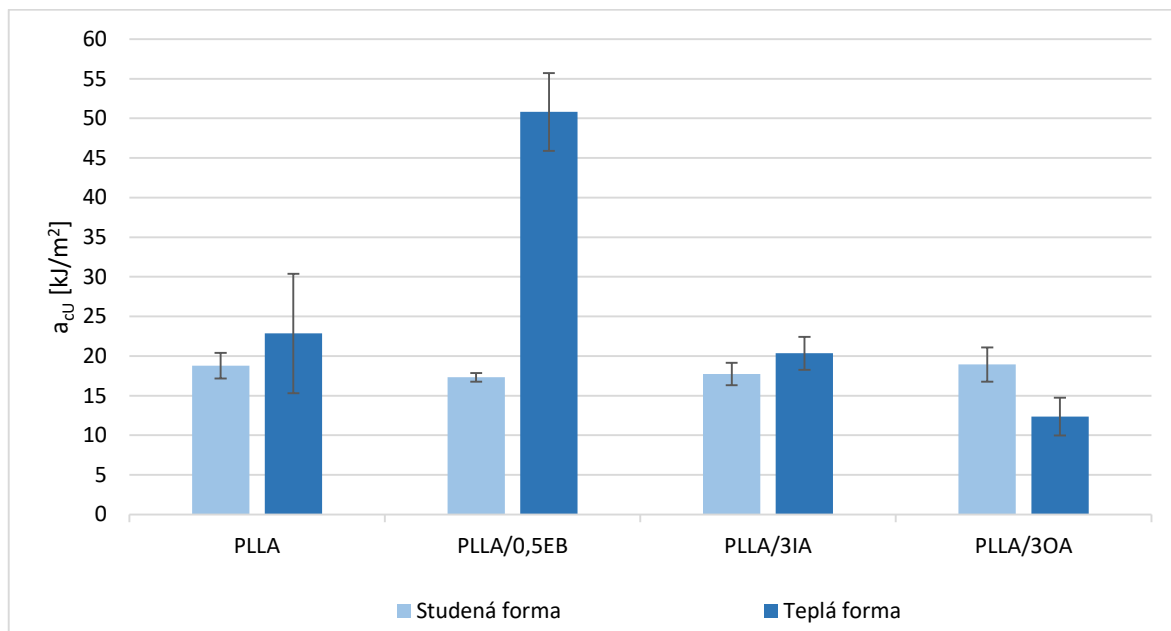
Obr. 4.16 Snímky SEM nukleačního činidla, a to kyseliny itakové



Obr. 4.17 Snímky SEM nukleačního činidla, a to kyseliny orotové

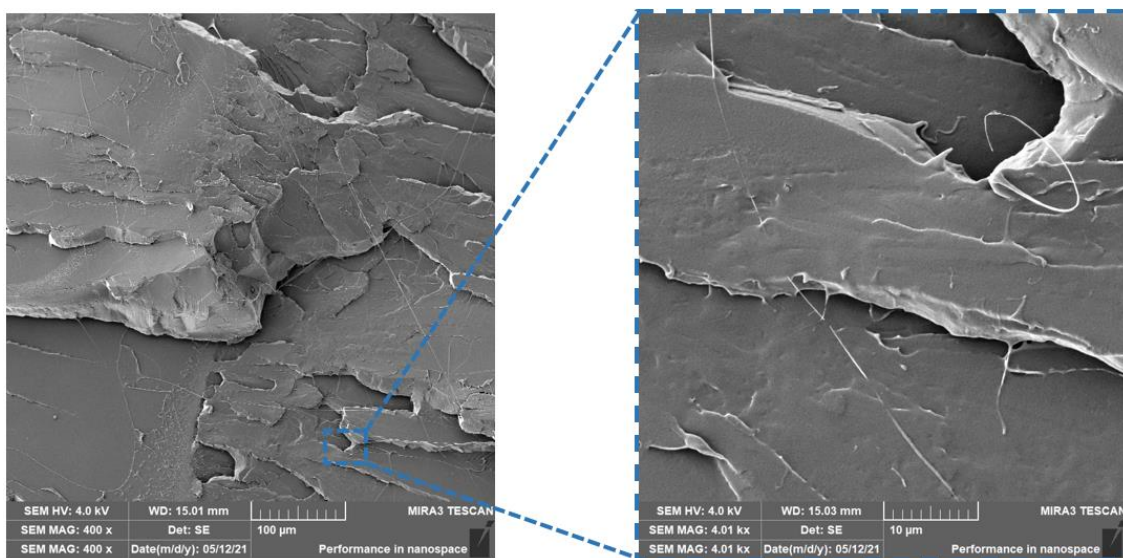
Rázová houževnatost Charpy PLLA vzorků ze studené a teplé formy vykazovala obdobnou houževnatost okolo 20 kJ/m^2 , viz obr. 4.18. PLLA o obsahu min. 99 % L-izomerů je schopná vytvářet krystalickou strukturu, nicméně za velice pomalého chlazení. Vzorky dosahovaly převážně amorfni fázi, ve které je řízený lom při impaktu rázovým kyvadlem veden bez většího odporu amorfni strukturou. Wang a kol. [40], stejně jako Righetti a kol. [44], se domnívají, že přidáním nukleačního činidla je umožněno vytvořit větší množství mikrokystalů. Mezi těmito mikrokristaly jsou vytvářeny interakce, které pomáhají zlepšit intramolekulární vazby těchto kystalů. Pro přeražení těchto vzorku je spotřebována vyšší energie, neboť dochází k porušení některých mikrokystalů. Šarže s kyselinou itakovou měla stejné výsledky v rámci směrodatné odchylky s nenukleovanou PLLA. Kyselina orotová ve studené formě nevedla ke zlepšení ani ke zhoršení rázové houževnatosti. Pokles byl

zaznamenán u teplé formy, kde rázová houževnatost klesla o $6,5 \text{ kJ/m}^2$. Pozitivně se projevilo přidání 0,5 % EB v teplé formě, kde byla navýšená rázová houževnatost k hodnotě 50 kJ/m^2 .

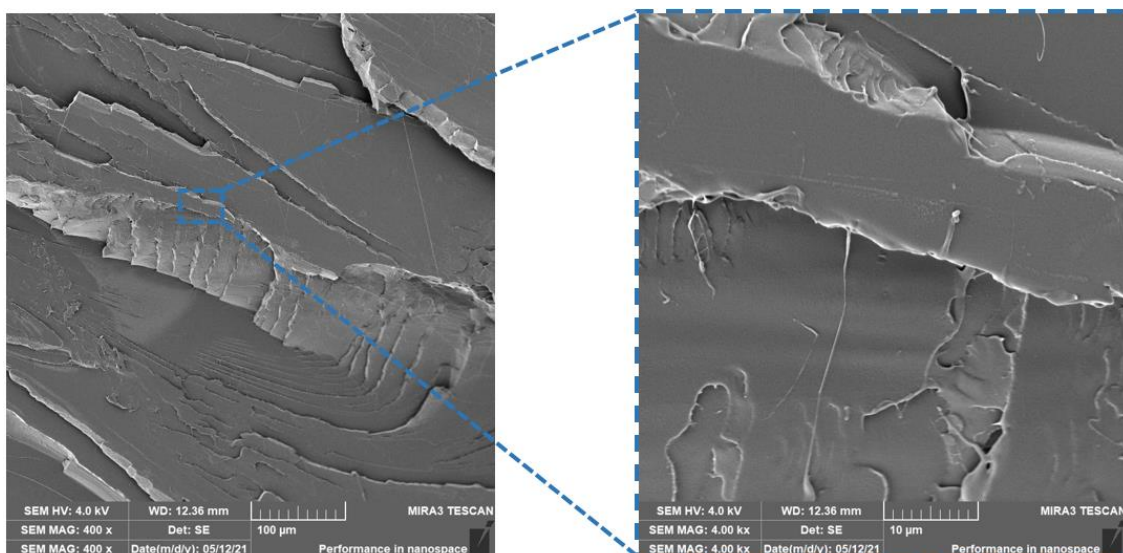


Obr. 4.18 Rázová houževnatost Charpy PLLA v teplé a studené formě

PLLA v obou formách dosahovala stejné rázové houževnatosti. SEM snímky obou lomových vykazují křehký typ porušení. Ve studené a teplé formě byly lomy tvořeny lamelovitou strukturou, která je vytvářena právě šířením trhliny ve směru lomu, jenž vedl k porušení zkušebního tělesa, viz obr 4.19 a obr. 4.20. Přítomnost drobných fibril naznačuje deformaci amorfní fáze. PLLA při zvolených technologických parametrech není schopna docílit vyšší krystalické struktury.

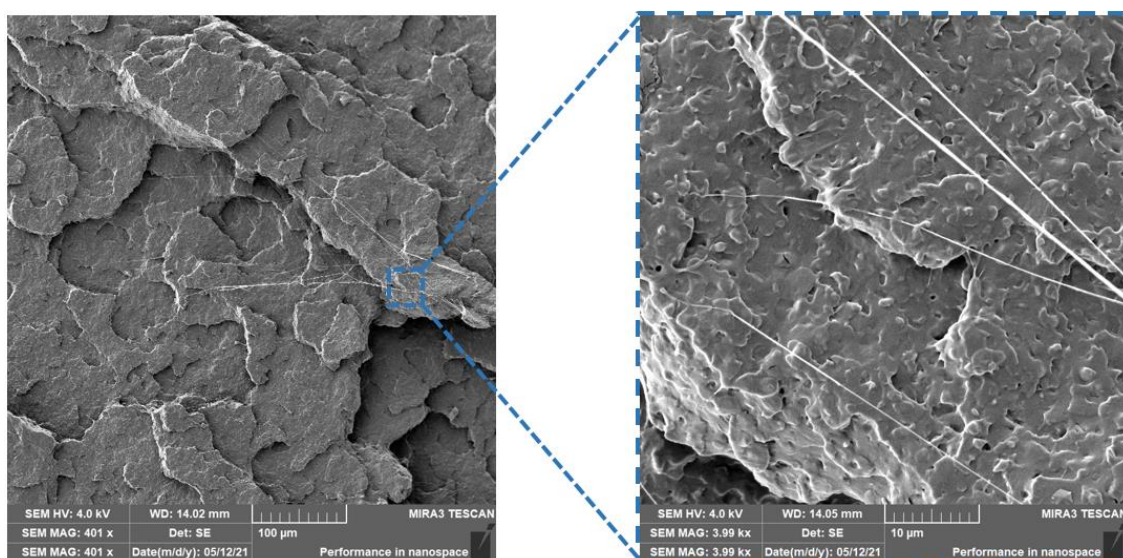


Obr. 4.19 snímky SEM PLLA ve studené formě

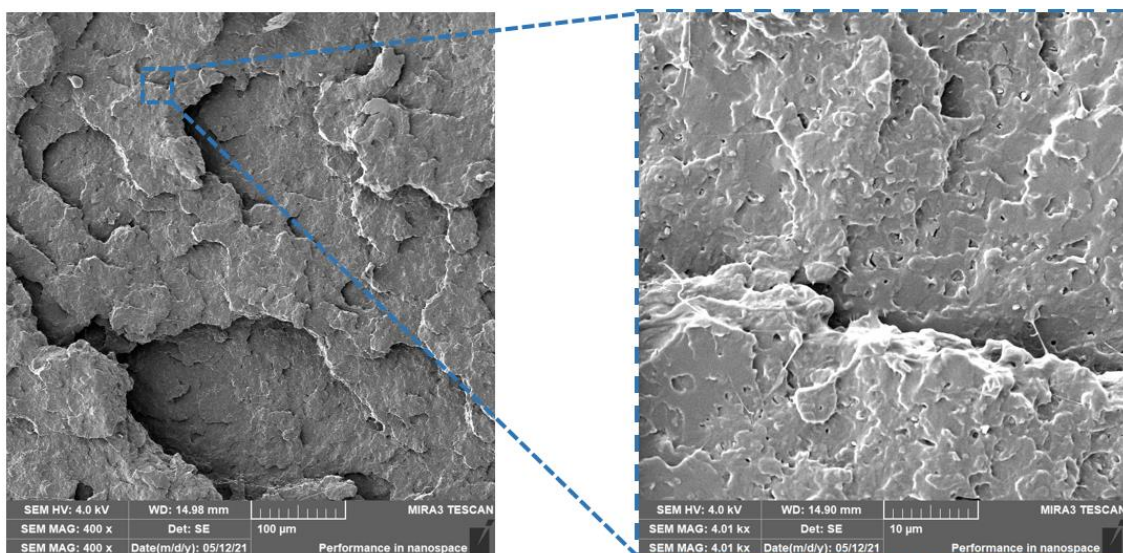


Obr. 4.20 Snímky SEM PLLA v teplé formě

Lomové plochy PLLA s EB jak v teplé, tak ve studené formě jsou vyobrazeny na obr. 4.21 a obr. 4.22. Povrchy lomů oproti PLLA vykazují hrubší strukturu porušení, kde jsou patrné částice nukleačního činidla o velikosti pod 1 µm. Polymerní struktura s touto velikostí disperzní fáze nepůsobí jako strukturální nehomogenita, což potvrzují výsledky rázové houževnatosti. Snímek studené formy také obsahuje vytažené fibrily z povrchu materiálu oproti teplé formě, materiálový systém neměl dostatek času pro vytvoření vyšší krystalické fáze. Velice pozitivní efekt byl prokázán právě v teplé formě, kde byla zvýšena rázová houževnatost více jak o dvojnásobek (viz obr. 4.18). Dle snímků na obr. 4.22 je struktura obdobná a s menším obsahem fibril.

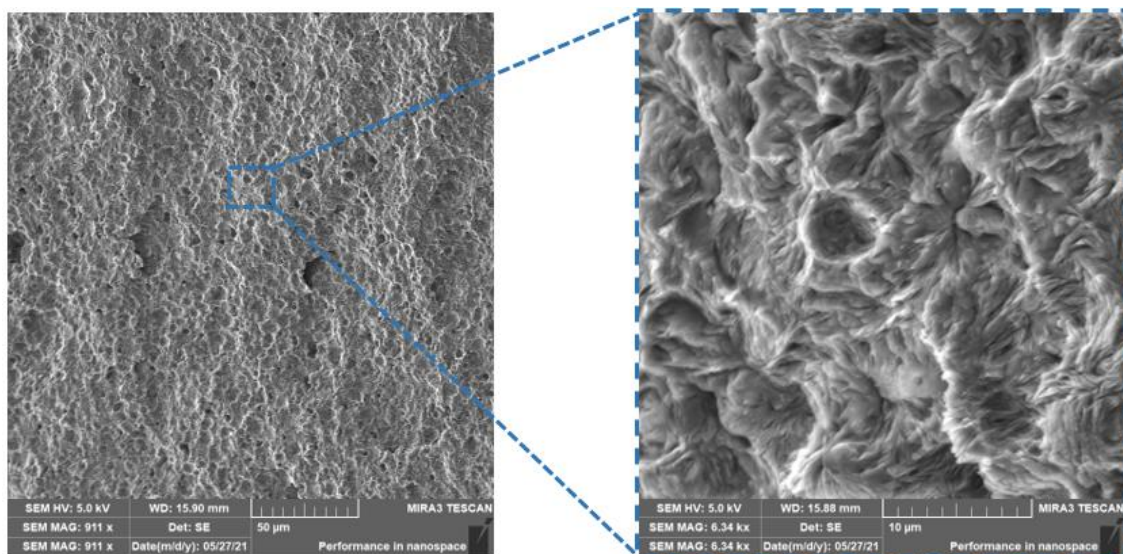


Obr. 4.21 Snímky SEM PLLA s 0,5 % N,N'-Ethylen bistearamidu ve studené formě



Obr. 4.22 Snímky SEM PLLA s 0,5 % N,N',-Ethylen bistearamidu v teplé formě

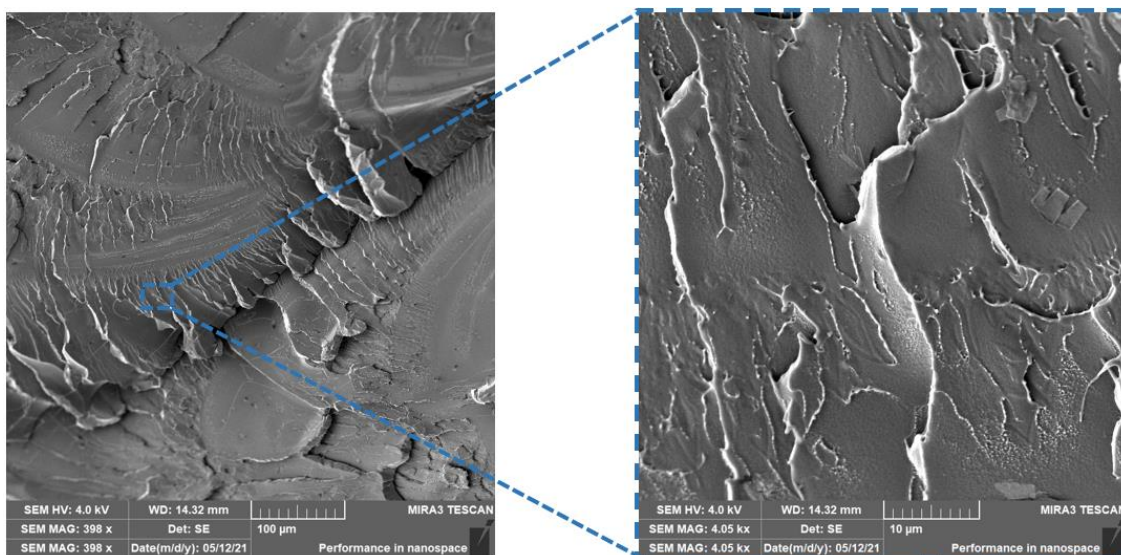
Zajímavé struktury bylo dosaženo po leptání, viz obr. 4.23. Struktura po odstranění amorfnní fáze obsahovala velké množství naleptaných sférolitických útvarů o velikosti okolo 8 µm. Pluta a kol. [36] pozoroval na SEM po leptání zvláštní morfologii povrchu PLA s přísadkou EB, kde se vytvářela epitaxiální krystalizace. Tato struktura námi nebyla pozorována.



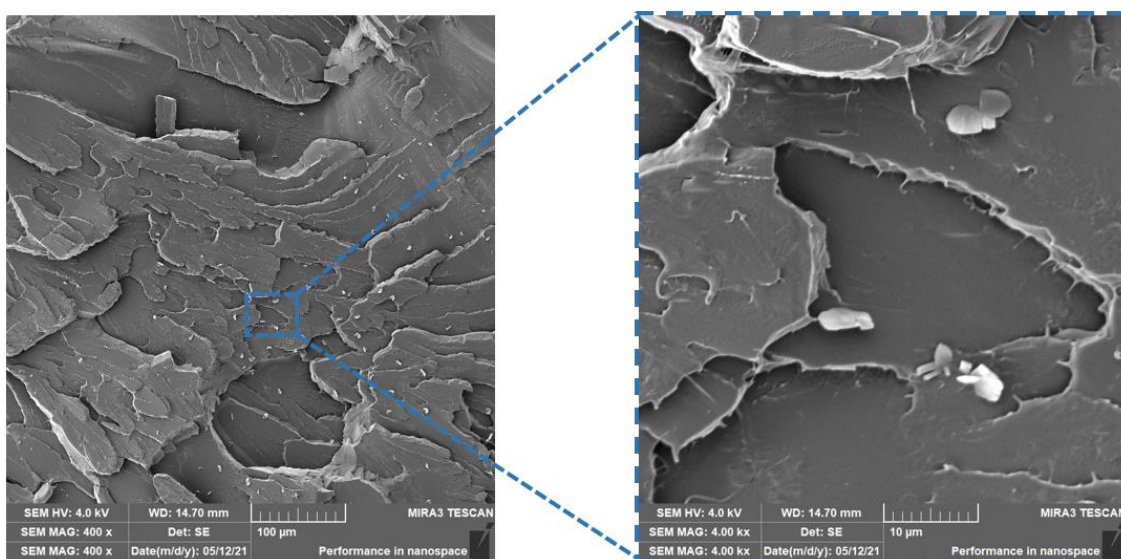
Obr. 4.23 Snímky SEM PLLA s 0,5 % N,N',-Ethylen bistearamidu v teplé formě po leptání

PLLA s kyselinou itakovou nevedla k rozdílům oproti nenukleovanému PLLA. Lom byl nepatrně víc lamelovitý oproti nenukleované PLLA, neboť kyselina itaková dosahovala vyššího stupně krystalinity dle DSC. Na povrchu lomu vzorků studené (viz obr. 4.24) a teplé (viz obr. 4.25) formy je zřejmá distribuce nukleačního činidla, přičemž jejich velikost je v rozmezí 3 – 5 µm s patrnou destičkovitou strukturou. I přes dobrou distribuci a disperzi IA

v polymerní matrici nebyl zaznamenán pozitivní účinek na vlastnosti PLLA. Velikost částic může zapříčiňovat heterogenitu polymerního systému, která negativně ovlivňuje mechanické vlastnosti a stimuluje předčasné porušení vzorků křehkým lomem. Nukleační činidlo v matrici nevykazovalo nikterak dobrou adhezi.



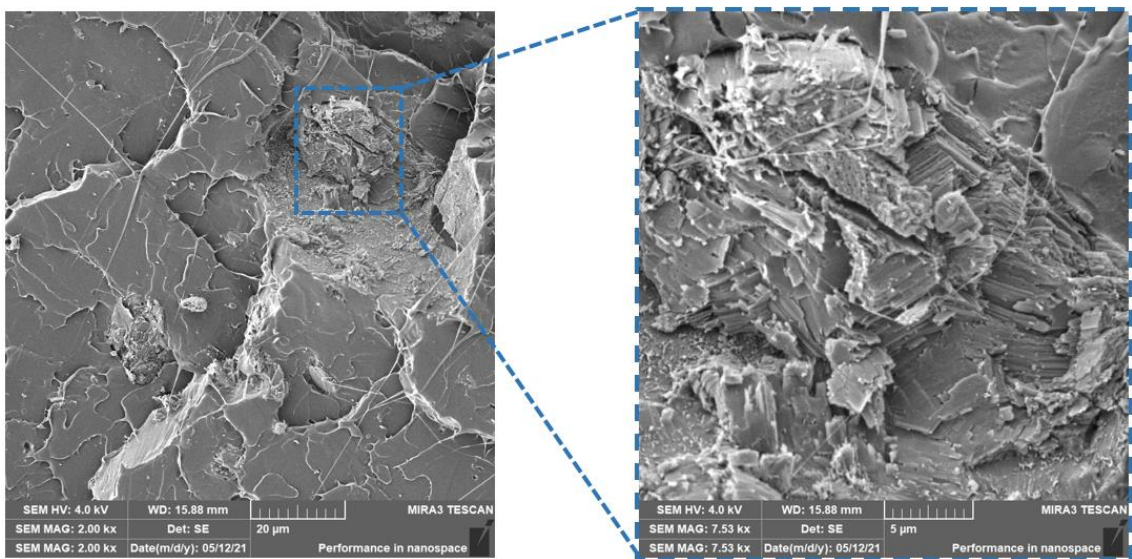
Obr. 4.24 Snímky SEM PLLA s 3 % kyseliny itakové ve studené formě



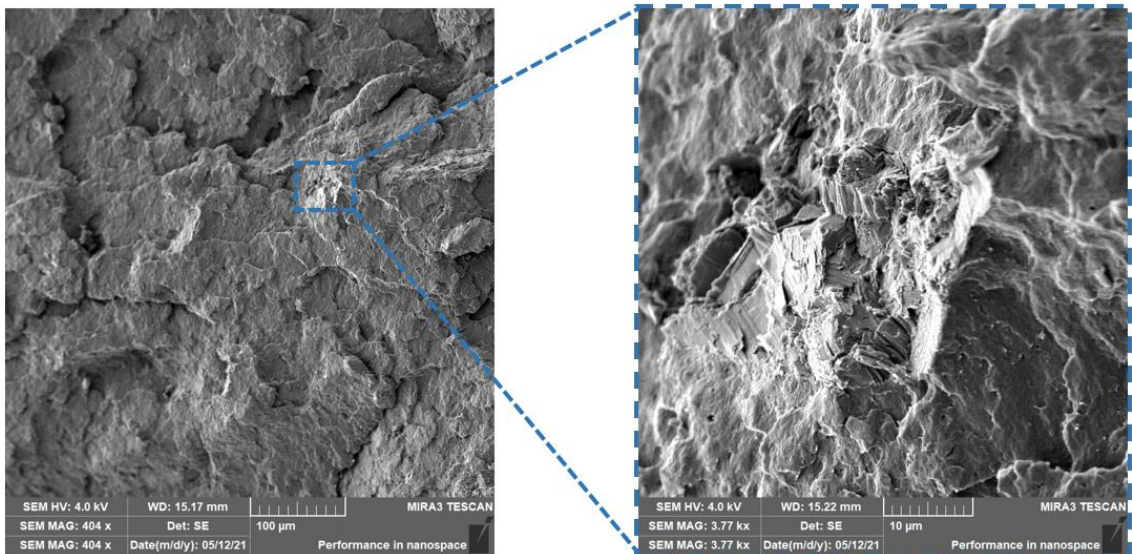
Obr. 4.25 Snímky SEM PLLA s 3 % kyseliny itakové v teplé formě

PLLA s kyselinou orotovou ze studené formy vykazovala obdobnou lomovou plochu jako nenuklovaná PLLA, jak je patrné z obr. 4.26. Polymerní materiál vykazoval podíl amorfnní fáze, neboť je zde zaznamenána fibrilace. Na obr. 4.26 je možné pozorovat porušenou částici kyseliny orotové s hrubou strukturou o velikosti 22 µm, která, ač má dobrou adhezi k matrici, tak může zapříčiňovat značnou nehomogenitu polymerního systému. V jejím okolí byly nalezeny i dobře dispergované a disktribuované drobné částice

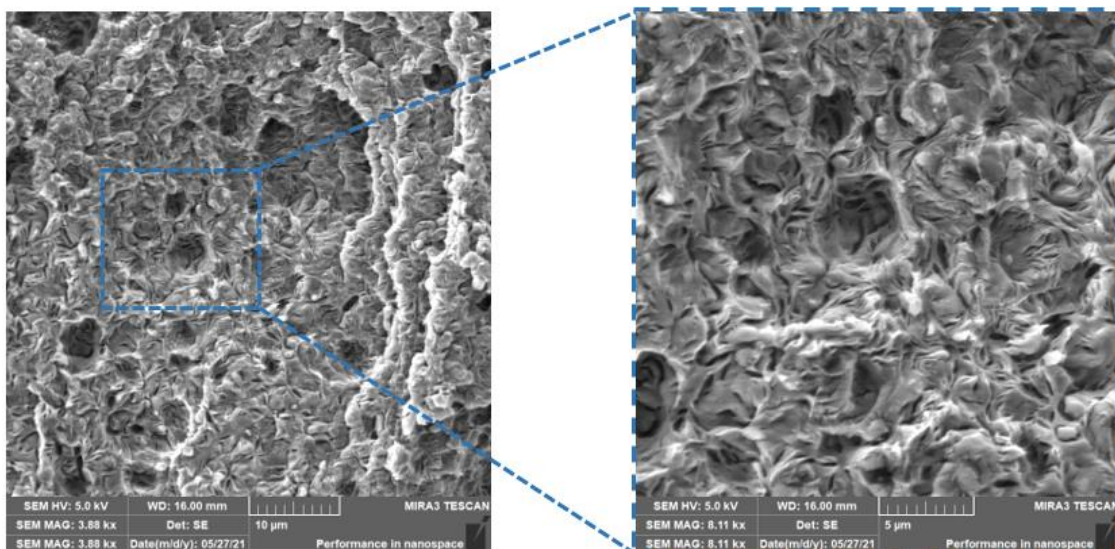
OA pod velikostí 1 μm , které by neměly působit jako strukturální defekty. Kyselina orotová v teplé formě již dle struktury na obr. 4.27 prokazuje značné zvýšení krystalické struktury PLLA s obdobnou velikostí částic. Nukleovaný polymerní systém pro tvorbu krystalické fáze potřebuje patrně vyšší dobu chlazení. Tento efekt, ač by měl vést k vyšší rázové houževnatosti, tak v rámci nehomogenní struktury zapříčiněnou velkými částicemi OA vede k předčasnému porušování a nižší rázové houževnatosti. Struktura kyseliny orotové v teplé formě byla také pozorována po leptání (viz obr. 4.28). Dosahovala obdobného charakteru jako EB v teplé formě, přičemž je zde patrný vyšší počet tmavých míst. Tato místa reprezentuje amorfni část, která byla odleptána z povrchu lomové plochy.



Obr. 4.26 Snímky SEM PLLA s 3 % kyseliny orotové ve studené formě



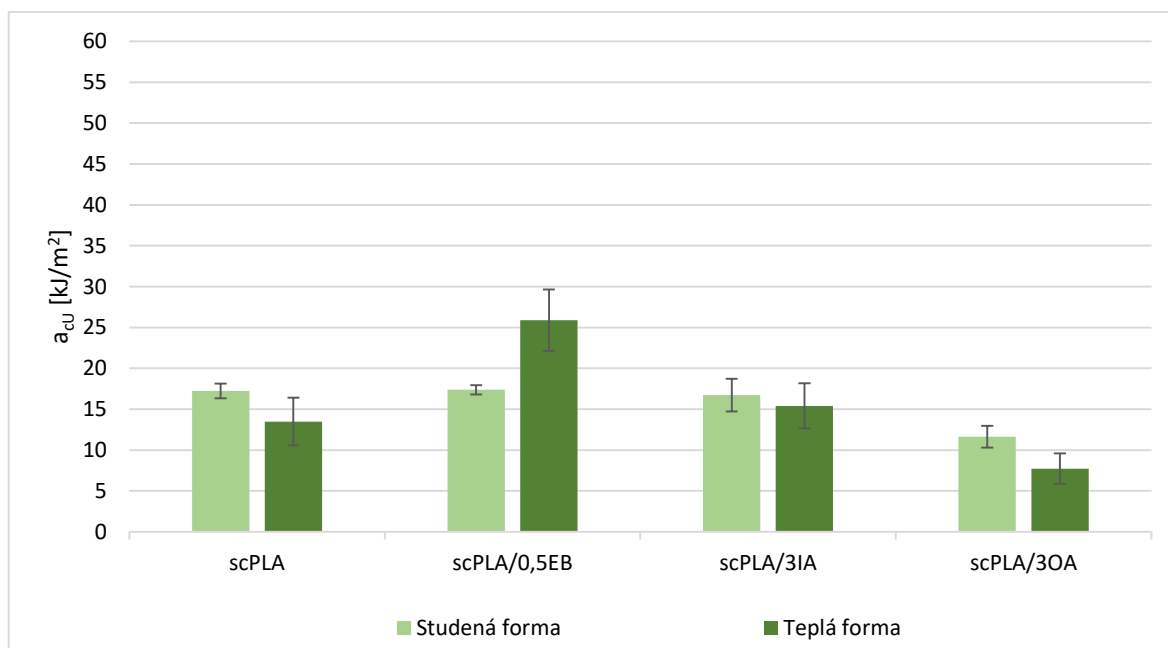
Obr. 4.27 Snímky SEM PLLA s 3 % kyseliny orotové v teplé formě



Obr. 4.28 Snímky SEM PLLA s 3 % kyseliny orotové v teplé formě po leptání

4.7 Rázová houževnatost a studium morfologie lomových ploch scPLA

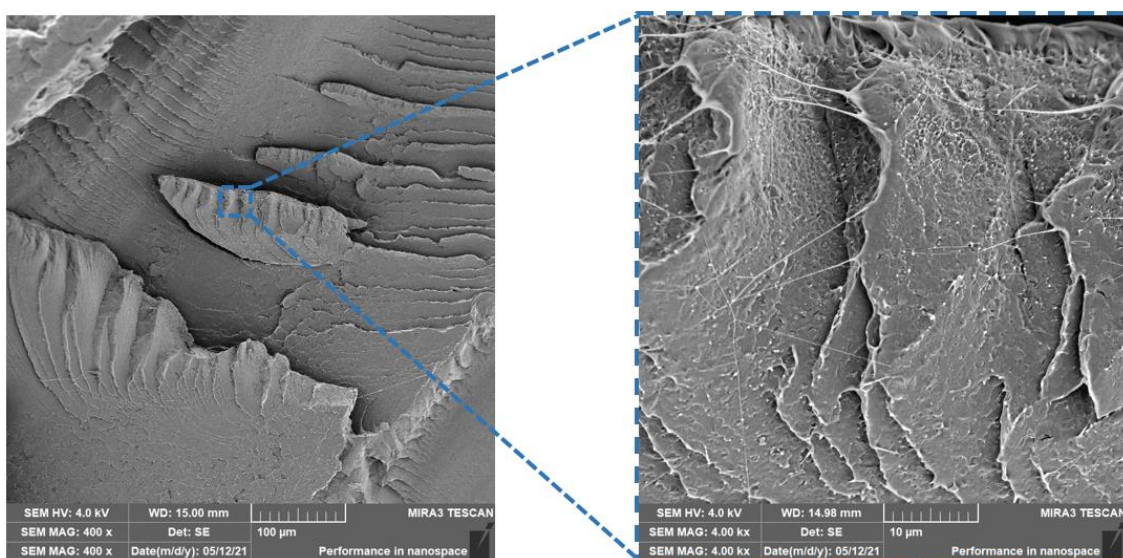
Tvorbou stereokomplexní struktury PLA, jak je patrné z obr. 4.29, nebylo dosaženo lepší rázové houževnatosti, jak ve studené, tak teplé formě, a to i přes značný nárůst stupně krystalinity oproti PLLA. V rámci směrodatné odchylky spíše nabývaly obdobného trendu jako PLLA. Tento trend byl také zaznamenán u scPLA s kyselinou itakovou, která v rámci směrodatné odchylky dosahovala stejné rázové houževnatosti, jako nenuklovaný scPLA.



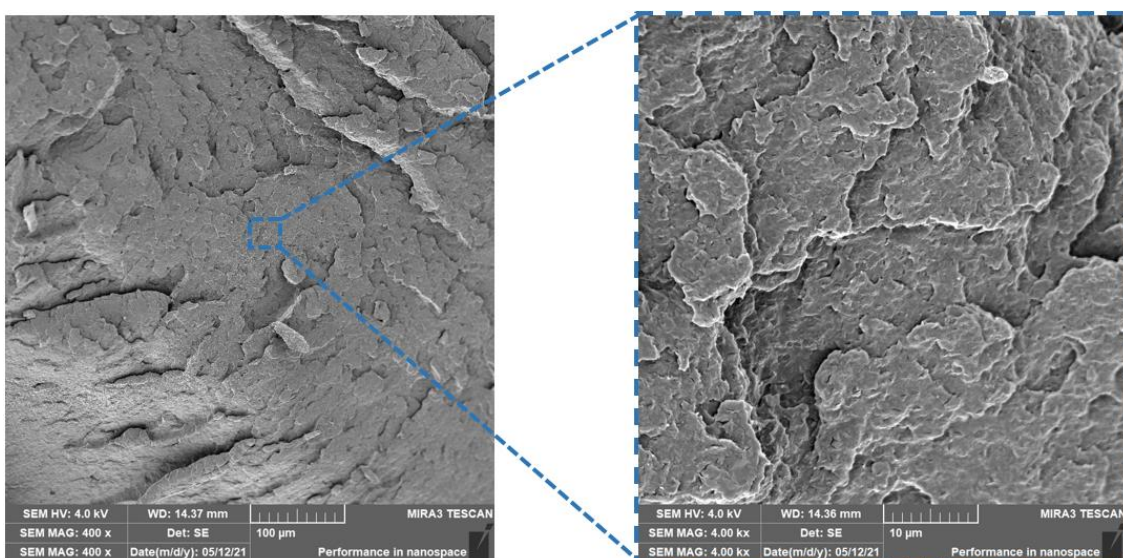
Obr. 4.29 Rázová houževnatost Charpy scPLA v teplé a studené formě

Nukleací scPLA pomocí EB v teplé formě byla nepatrně navýšena rázová houževnatost na hodnotu 25,9 kJ/m². Kyselina orotová ve scPLA ze studené formy snížila rázovou odolnost na 11,6 kJ/m², a z teplé byl zaznamenán pokles až na hodnotu 7,7 kJ/m².

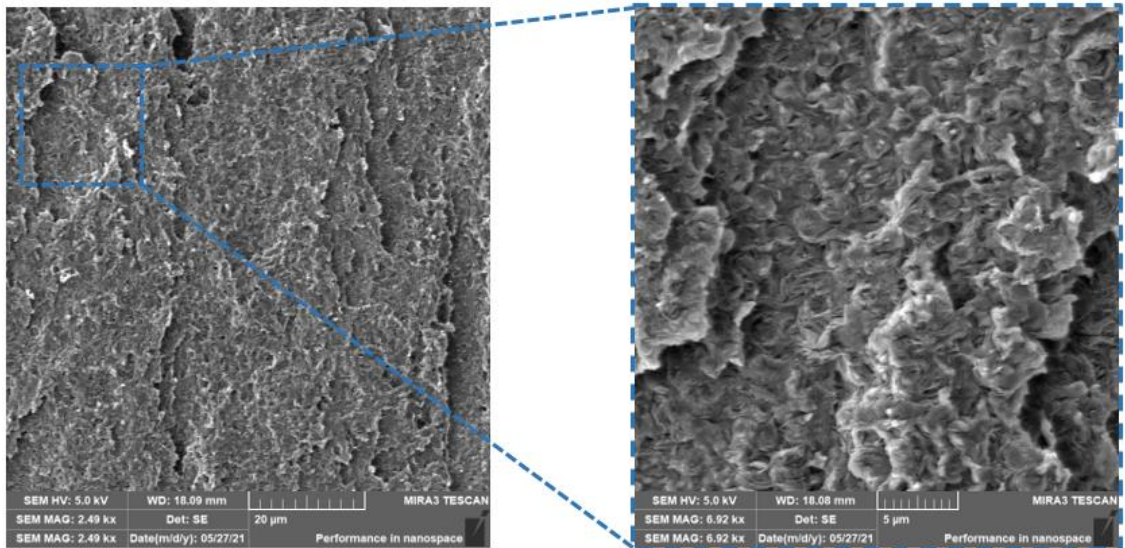
Stereokomplex PLA ve studené formě připomínal lomovou strukturu jako PLLA v teplé formě. Tato struktura je zobrazena na obr. 4.30, přičemž je patrný velký výskyt fibril, které jsou vytvářeny tažením z amorfni fáze. Z obr. 4.31 je patrné, že vstřikování do teplé formy značně změnilo povahu lomu vzorku, jenž je tvořen vyšším podílem krystalické fáze a hrubou morfológií. Tato domněnka byla potvrzena snímkem uvedeným na obr. 4.32, kde po vyleptání amorfni fáze zůstala struktura tvořena drobnými sférolitickými útvary.



Obr. 4.30 Snímky SEM scPLA ve studené formě

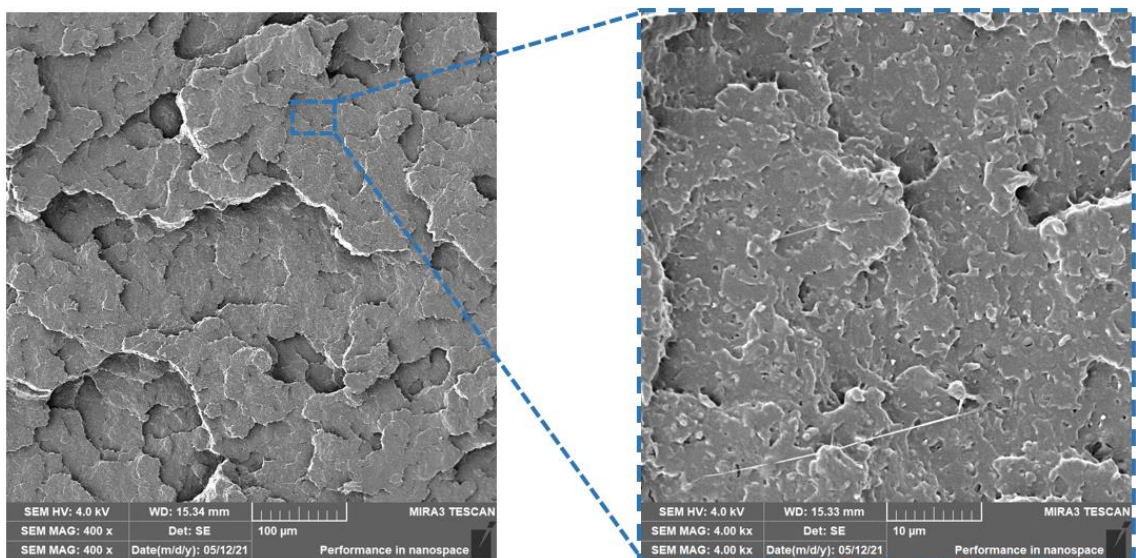


Obr. 4.31 Snímky SEM scPLA v teplé formě

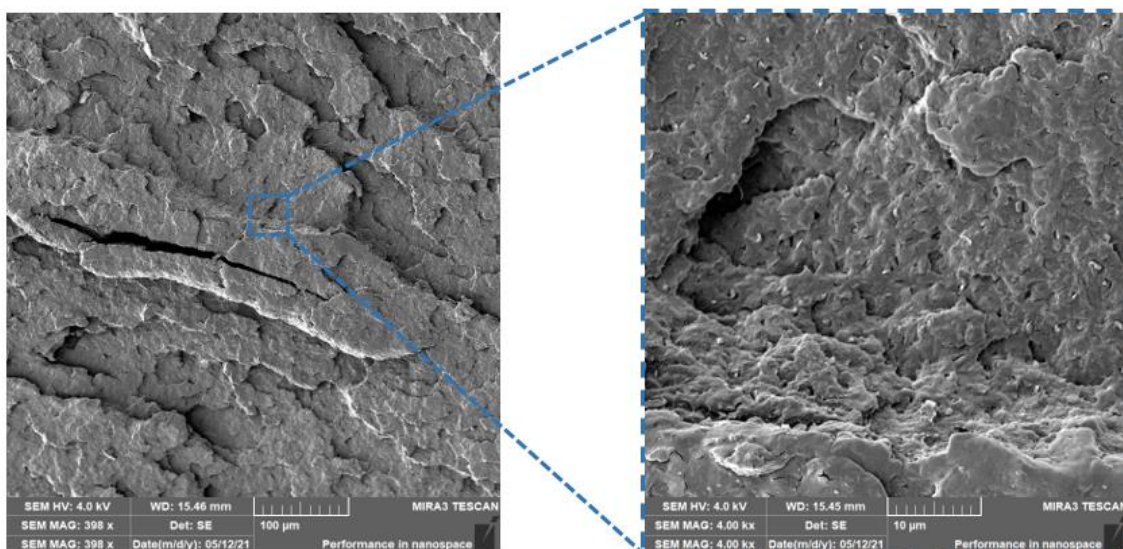


Obr. 4.32 Snímky SEM scPLA v teplé formě po leptání

Stereokomplex PLA s 0,5 % N,N,-Ethylen bistearamidem ze studené formy nevedl k navýšení rázové houževnatosti. Struktura lomu dle obr. 4.33 byla krystalického charakteru s dobrou distribucí a disperzí částic EB pod velikostí 1 µm, které by měly vést k lepší homogenitě polymerního systému. Přítomnost fibril oproti teplé formě značí, že materiál neměl dostatek času na krystalizaci. Lom scPLA s 0,5 % EB z temperované formy, viz obr. 4.34, vykazoval stejnou distribuci částic, přičemž struktura je více hrubá. Při šíření lomu pravděpodobně docházelo k vytváření nových ploch, které spotřebovávají energii rázu, a to přineslo nárůst rázové houževnatosti.

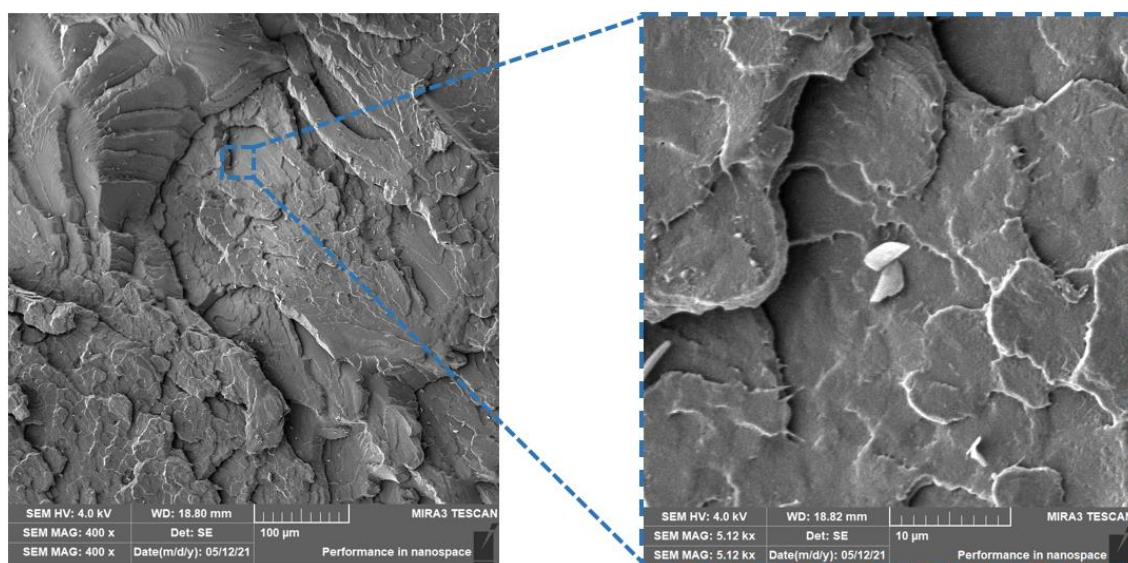


Obr. 4.33 Snímky SEM scPLA s 0,5 % N,N,-Ethylen bistearamidem ve studené formě



Obr. 4.34 Snímky SEM scPLA s 0,5 % N,N',-Ethylen bistearamidu v teplé formě

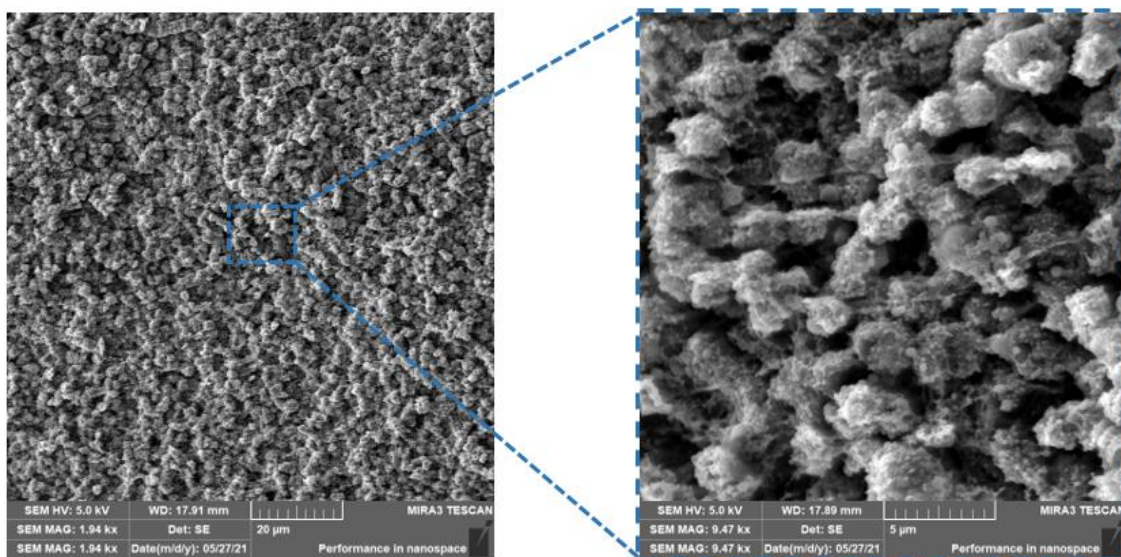
Lomová plocha scPLA s 3 % IA ve studené formě, viz obr. 4.35, ukázala přítomnost nukleačního aditiva IA o velikosti částic 2 - 4 μm s relativně dobrou disperzí a distribucí. Adheze mezi matricí a IA u některých částic nebyla dostatečná, přičemž polymerní systém měl tendenci krystalizovat.



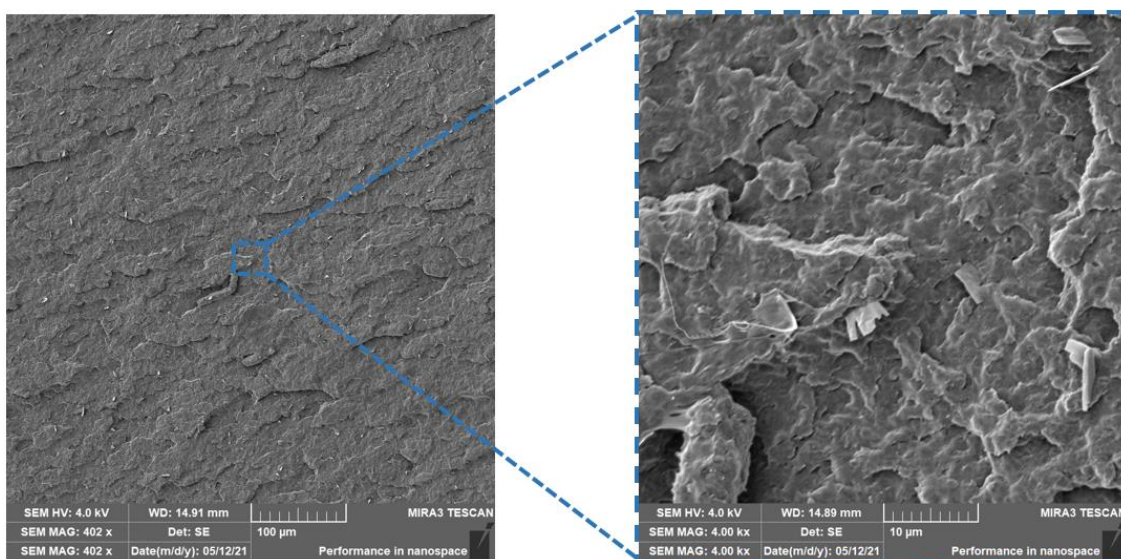
Obr. 4.35 Snímky SEM scPLA s 3 % kyseliny itakové ve studené formě

Vzorek po leptání, viz obr. 4.36, nastínil bližší pohled na velikost ca 2,5 - 4 μm a rozmístění sférolitů. Obdobnou strukturu pozoroval Maa a kol. [45] u symetrického scPLA s rozdílnou molekulovou hmotností jednotlivých polymerních systémů, kde struktura byla tvořena z koulí (sférolitů) napojených na sebe. Toto zjištění by mohlo vést k závěru, že kyselina itaková nijak zvlášť ve studené formě neprospěla ke krystalizaci. Struktura lomu z teplé formy s IA (viz obr. 4.37) obsahovala destičkovité částice o velikosti 2 - 4 μm

s dobrou disperzí a distribucí, adheze matrice a částic nebyla nikterak přívětivá. Struktura dle lomu byla více krystalická, nicméně nepomohla k navýšení rázové houževnatosti.

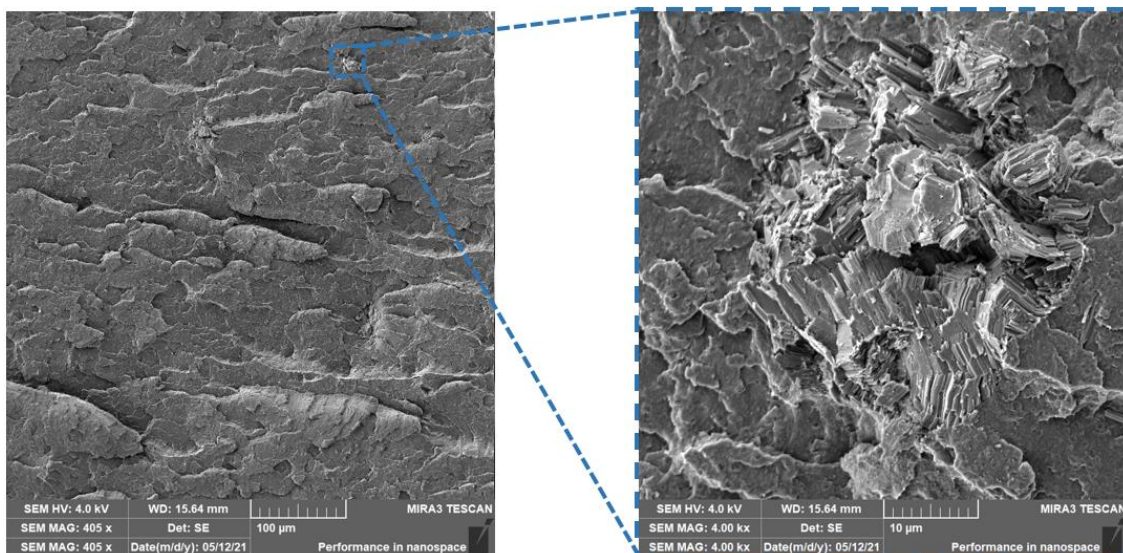


Obr. 4.36 Snímky SEM scPLA s 3 % kyseliny itakové ve studené formě po leptání

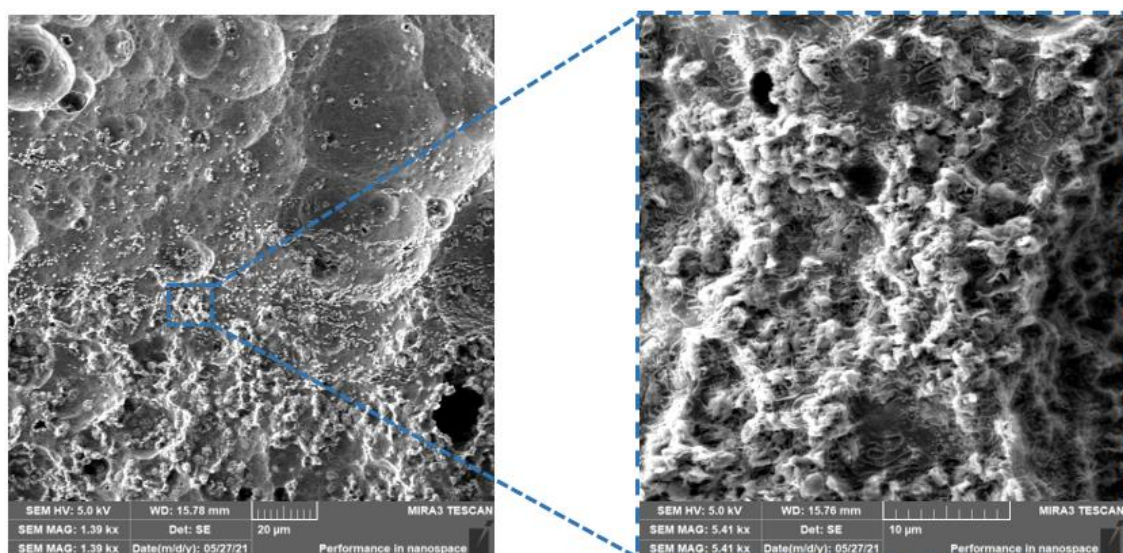


Obr. 4.37 Snímky SEM scPLA s 3 % kyseliny itakové v teplé formě

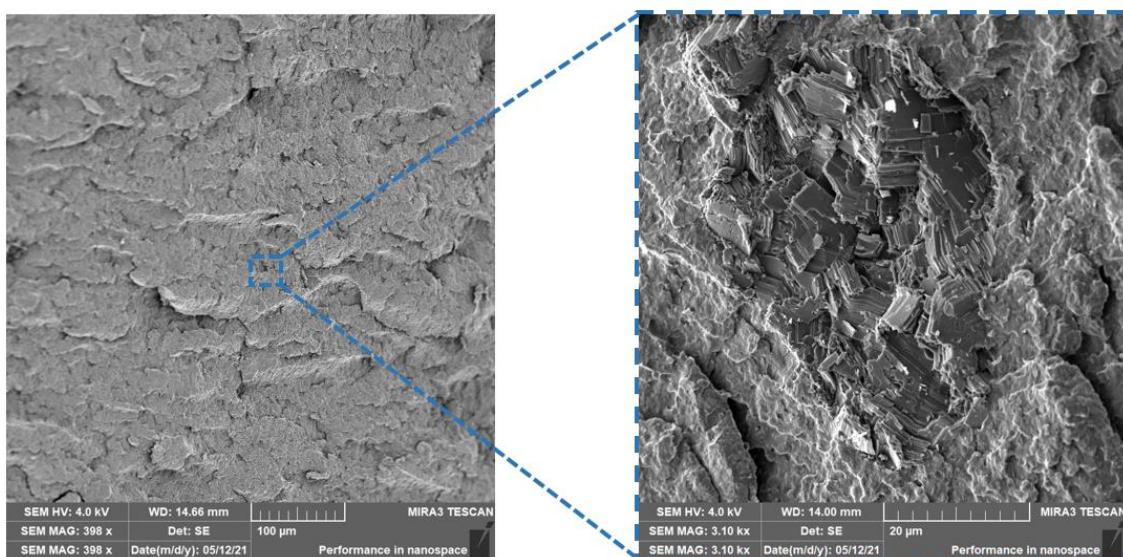
Stereokomplex PLA s obsahem kyseliny orotové ve studené formě, viz obr. 4.38, vykazoval křehké porušení. Lom obsahoval jak částice nukleačního aditiva pod velikostí 1 µm, tak velké částice OA s velikostí okolo 20 µm, které zapříčily pokles rázové houževnatosti. Snímek po leptání, který je zobrazen obr. 4.39, navíc vykazoval dobrou distribuci o špatné disperzi nukleačních částic. V teplé formě byla struktura lomu víc krystalická, viz obr. 4.40, přičemž velikost částic kyseliny orotové zůstal v obdobných rozměrech.



Obr. 4.38 Snímky SEM scPLA s 3 % kyseliny otové ve studené formě

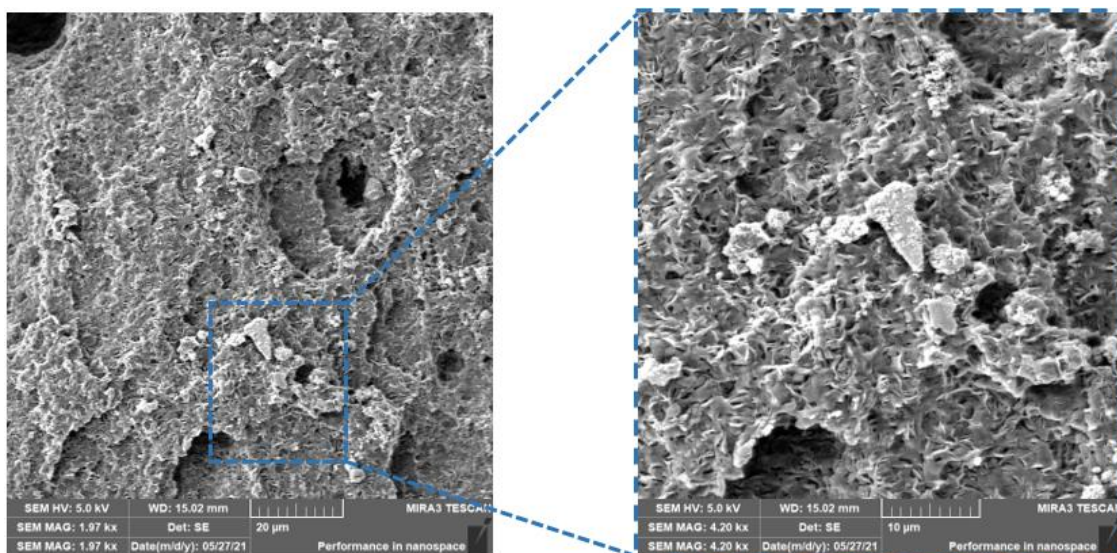


Obr. 4.39 Snímky SEM scPLA s 3 % kyseliny otové ve studené formě po leptání



Obr. 4.40 Snímky SEM scPLA s 3 % kyseliny otové v teplé formě

Po leptání snímek, viz obr. 4.41, obsahoval částice o špatné distribuci a dobré disperzi. Polymerní struktury by v rámci vyššího podílu krystalické fáze měly navyšovat odpor proti lomu, nicméně právě velikost částic patrně způsobila předčasné porušení materiálových systémů.

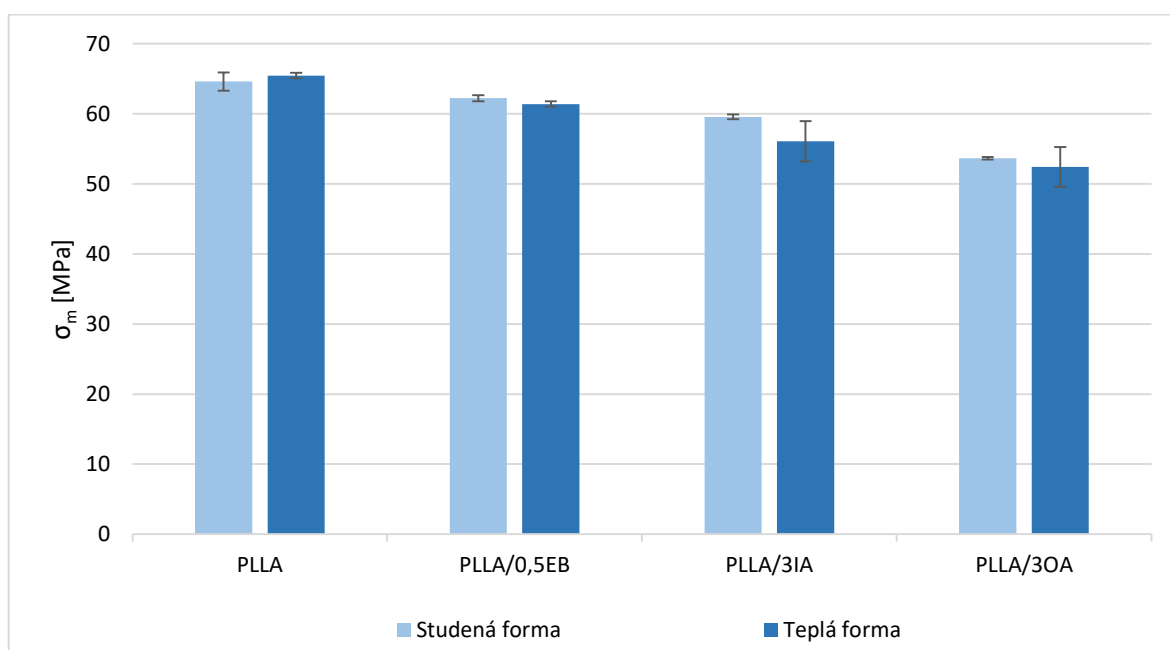


Obr. 4.41 Snímky SEM scPLA s 3 % kyseliny ascorbové v teplé formě po leptání

4.8 Vliv struktury polymerních systémů na tahové vlastnosti PLLA

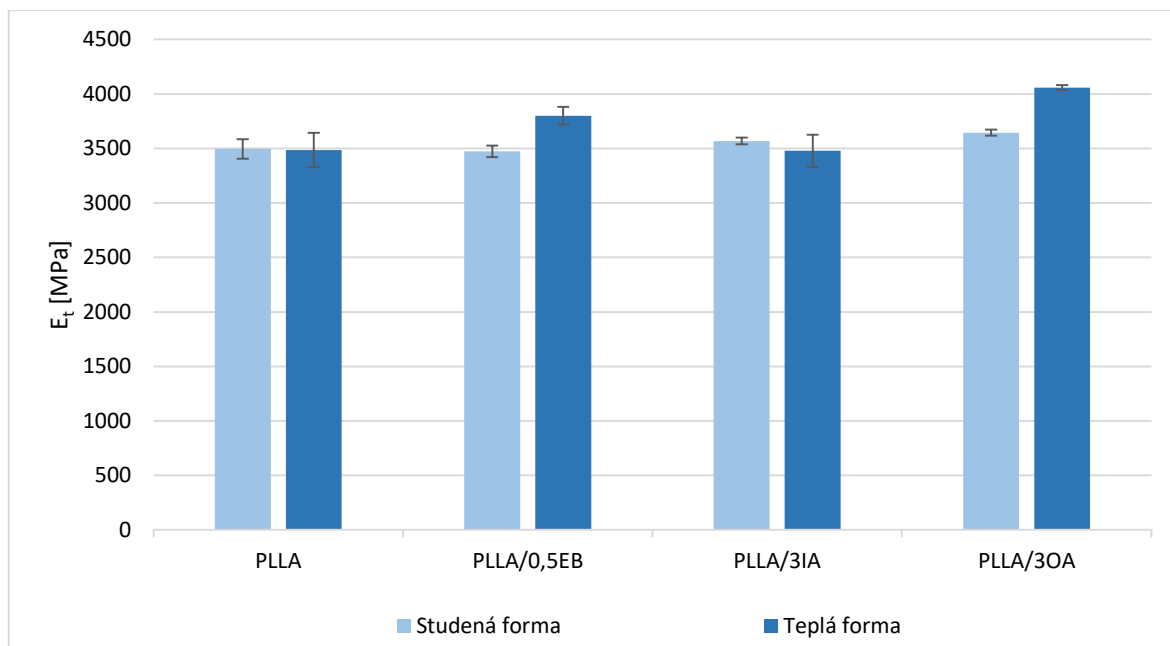
Mez pevnosti v tahu PLLA vzorků ze studené formy dosahovala průměrné hodnoty 64,6 MPa, viz obr. 4.42. Změnou technologického hlediska na teplou formu byla naměřena obdobná mez pevnosti v rámci směrodatné odchylky. Vzorky vyhotovené ve studené formě v rámci směrodatné odchylky prokázaly stejnou mez pevnosti v tahu v porovnání s teplou formou. Tyto závěry potvrzují i výsledky téměř totožných stupňů krystalinit obou PLLA šarží. Wang a kol. [40] naměřil mez pevnosti v tahu 60,8 MPa u PLLA. Tábi a kol. [41] naměřil pevnost 59,6 MPa u vzorků vstřikovaných do ocelové formy a pevnost 56,7 MPa při vstřikování do epoxidové formy. Nagarajan a kol. [42] se domnívala, že zvýšením krystalinity polymerního systému by mělo vést k navýšení modul a pevnosti v tahu. Nicméně kromě stupně krystalinity má na mechanické vlastnosti také vliv velikosti sférolitů. Sharples [46] konstatoval, že vyšší teplota formy vede k menší tvorbě nukleačních zárodků a tyto pak zapříčiňují růst sférolitů o větších rozměrech. Menší počet větších sférolitů má pak negativní vliv nejen na pevnost, ale i rázovou houževnatost a dochází tak k předčasnému porušování vzorků. Klesající trend pevnosti v tahu byl zaznamenán u vzorků s navyšujícím se obsahem

nukleačních činidel. Ten může být zapříčiněn právě heterogenitou struktury, kde nukleační činidla mohou vytvářet shluky a působit jako strukturální defekty. Dle SEM snímků lomových ploch PLLA s kyselinou itakovou a orotovou byly zaznamenány větší částice v desítkách mikrometrů, které tuto domněnku potvrzují. Přidáním 0,5 % EB do PLLA vedlo k nepatrnému poklesu meze pevnosti v tahu, přičemž tento pokles byl statisticky nevýznamný. PLLA s 3 % OA snížila pevnost o 18,5 % oproti nenukleované PLLA.



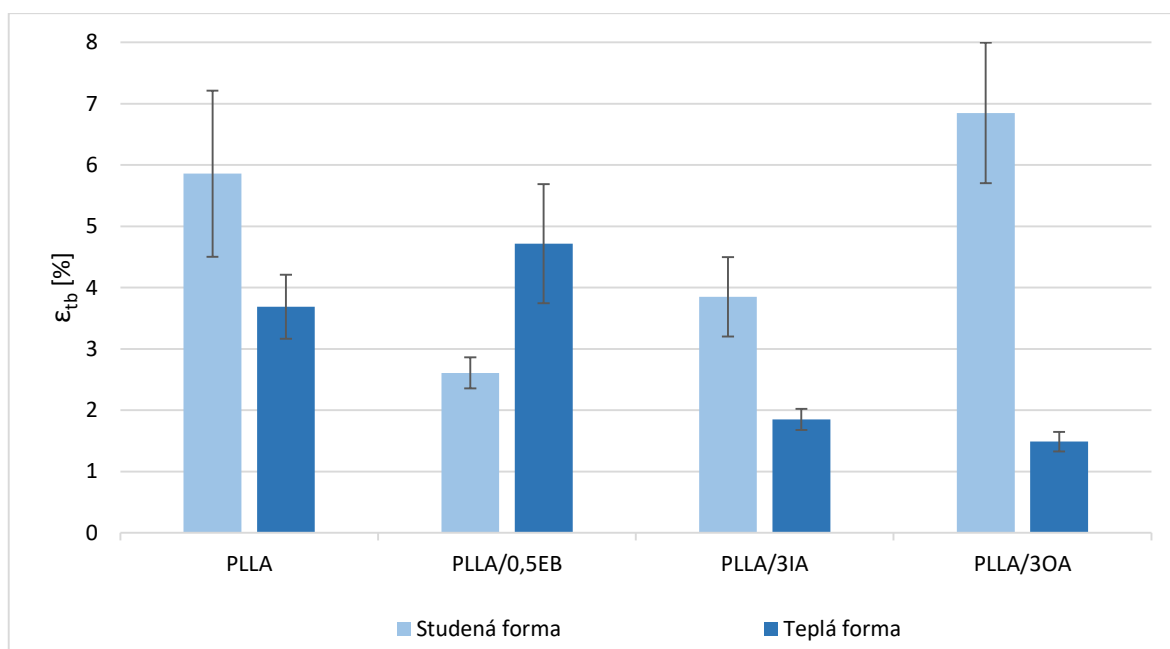
Obr. 4.42 Mez pevnosti v tahu PLLA v teplé a studené formě

Jak je dále patrné z obr. 4.43, modul pružnosti v tahu u PLLA šarží ze studené formy vykazoval obdobných hodnot okolo 3500 MPa, které byly v rámci směrodatné odchylky. Tábi a kol. [41] při výrobě vzorků do ocelové a epoxidové formy dosahovaly modulu pružnosti v tahu ca 3700 MPa u PLLA. Nagarajana a kol. [42] uvádí, že s vyšším obsahem krystalické fáze by měl být navýšen i modul pružnosti v tahu. Obdobný trend byl pozorován u vzorků PLLA s EB a OA, které byly vstříkovány do teplé formy a dosahovaly značného stupně krystalinity. Tento nárůst v případě EB nevedl k nikterak významným zjištěním a jsou statisticky nevýznamné. PLLA vzorky z teplé formy, které byly nukleovány kyselinou orotovou, zaznamenaly navýšení modulu pružnosti o 16,5 % oproti nenukleovanému PLLA.



Obr. 4.43 Modul pružnosti v tahu PLLA ve studené a teplé formě

Jmenovité poměrné prodloužení při přetržení, neboli tažnost, u PLLA ze studené formy dosahovala průměrné hodnoty 5,9 %, viz obr. 4.44. Tábi a kol.[41] naměřil u PLLA tažnost okolo 2 %. Poměr amorfni fáze je s tažností úzce spjatý, při tahovém namáhání se neuspořádané makromolekuly rovnají ve směru tažení, a tím lze docílit vyšší tažnosti. PLLA vzorky z teplé formy dosahovaly vyššího podílu krystalické fáze, a tudíž materiál nebyl schopen docílit takové tažnosti. Kyselina orotová ve studené formě krystalizovala nepatrně více, ale tento nárůst neměl zásadní vliv a bylo dosaženo obdobné tažnosti jako nenukleované PLLA, pokud se přihlédně k směrodatným odchylkám obou šarží. Teplá forma u PLLA s 3 % OA zajistila několikanásobně víc krystalické fáze a k porušení tělíska v tahu došlo již při tažnosti 1,5 %. Tento pokles mohl být také zapříčiněn heterogenitou struktury, která byla již diskutována u analýzy morfologie jednotlivých struktur. Kyselina itaková ze studené formy měla obdobou tažnost v rámci směrodatné odchylky jako nenukleovaná PLLA. Teplá forma vedla k poklesu tažnosti na 1,9 % polymerního systému s IA i přes minimální nárůst krystalické fáze. PLLA ze studené formy vedla s přídavkem EB k dosažení nejnižší tažnosti 2,6 % v porovnání s jinými šaržemi, které byly vstříkovány do studených forem. PLLA s obsahem 0,5 % EB v teplé formě prokázala pozitivní zlepšení tažnosti oproti OA i IA, přičemž v rámci směrodatné odchylky byla tažnost obdobná jako u PLLA bez nukleačního činidla v teplé formě. N,N,-Ethylen bistearamid je voskovitého charakteru a je často využíván jako lubrikant u polymerních systémů [43]. Tažnost vzorků z teplé formy byla pravděpodobně navýšena s přídavkem 0,5 % EB v rámci zlepšení pohyblivosti makromolekul PLLA díky vnitřnímu lubrikačnímu účinku nukleačního činidla.

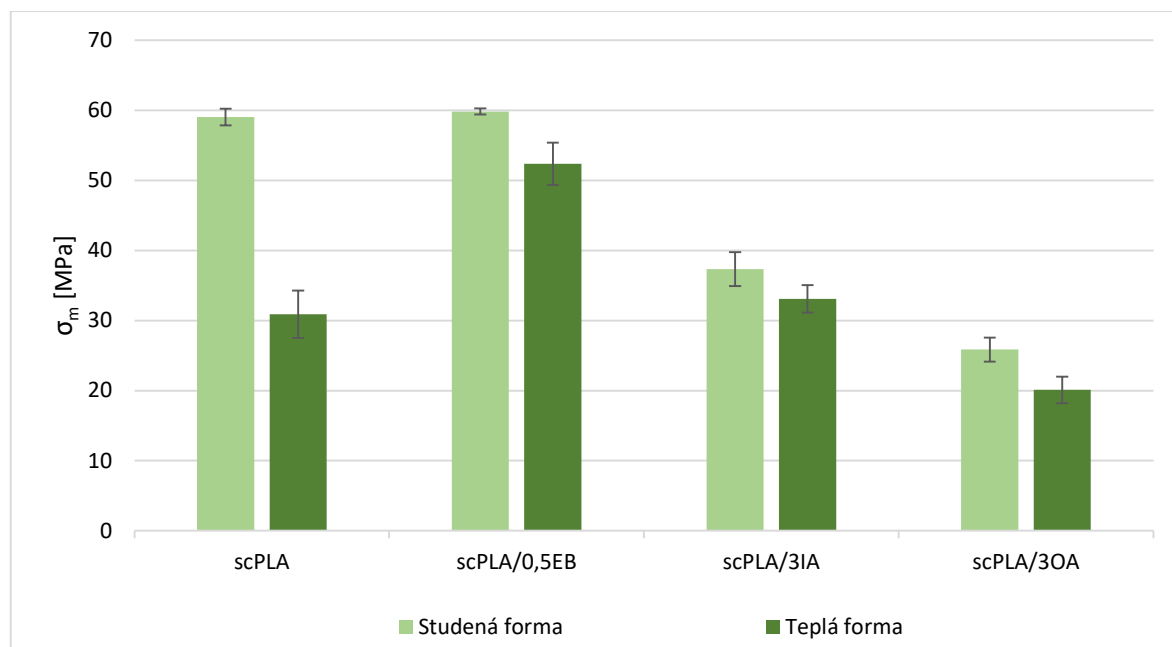


Obr. 4.44 Poměrné prodloužení při přetržení PLLA ve studené a teplé formě

4.9 Vliv struktury polymerních systémů na tahové vlastnosti scPLA

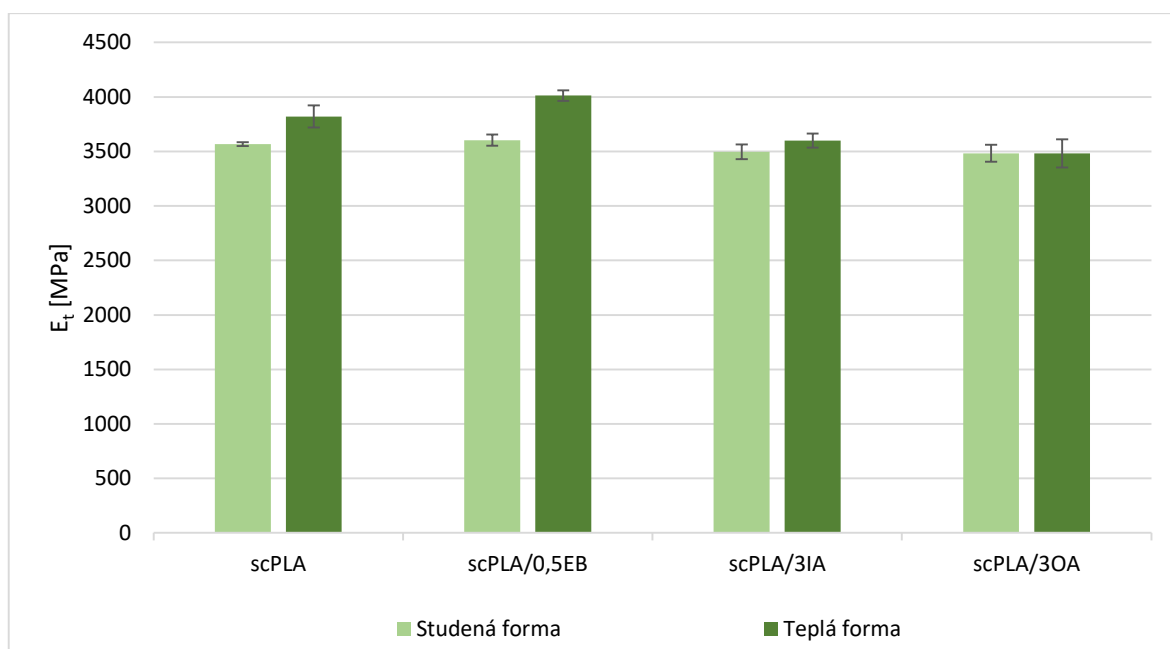
Jak je patrné z obr. 4.45, PLA stereokomplex dosahoval průměrné hodnoty meze pevnosti v tahu 59,1 MPa při vstřikování do studené formy, přičemž na zkušebních tělesech z teplé formy byla naměřena polovina této pevnosti v tahu. S rostoucím stupněm krystalinity u stereokomplexních šarží docházelo k poklesu meze pevnosti v tahu. Stereokomplex s obsahem EB ve studené formě mez pevnosti v tahu podržel a v teplé formě byla pevnost snížena o 8 MPa. N,N,-Ethylen bistearamid v teplé či studené formě potlačoval tvorbu stereokomplexních krystalů a podporoval homokrystlizaci oproti nenukleované scPLA. Polymerních systémů s obsahem IA a OA ze studené formy byl zaznamenán pokles pevnosti o polovinu, přičemž teplá forma tyto hodnoty dále snížila. Nukleace kyselinou orotovou v obou formách vedla ke značnému potlačení formování homokrystalické fáze a stereoselektivní tvorbě stereokomplexních krystalitů. U vzorků s N,N,-Ethylen bistearamidem oproti IA a OA nedocházelo k předčasnému porušení vzorků a iniciaci lomu pravděpodobně díky dobré distribuci, disperzi a velikosti částic pod 1 μm . Pokud by bylo dosaženo dobré distribuce a disperze kyseliny orotové v rozměrech pod kritickou velikostí defektů struktury polymerních systému na bázi scPLA, mohlo by být pravděpodobně dosaženo vyšší meze pevnosti. Li a kol. [30] ve svém výzkumu porovnával různé molekulové hmotnosti PLLA a PDLA. Z jeho závěru vyplývá, že pevnost stereokomplexu

klesá se snižující se molekulovou hmotností jak PLLA, tak PDLA. Tento pokles dále přisuzuje vyšší teplotě zpracování (220 °C), při které mohlo docházet k teplotní degradaci. Brochu a kol. [47] pozorovala fázovou separaci u směsi PLLA a PDLA. Ta iniciovala tvorbu trhlin u sférolitů, které mohou způsobovat pokles pevnosti u scPLA.



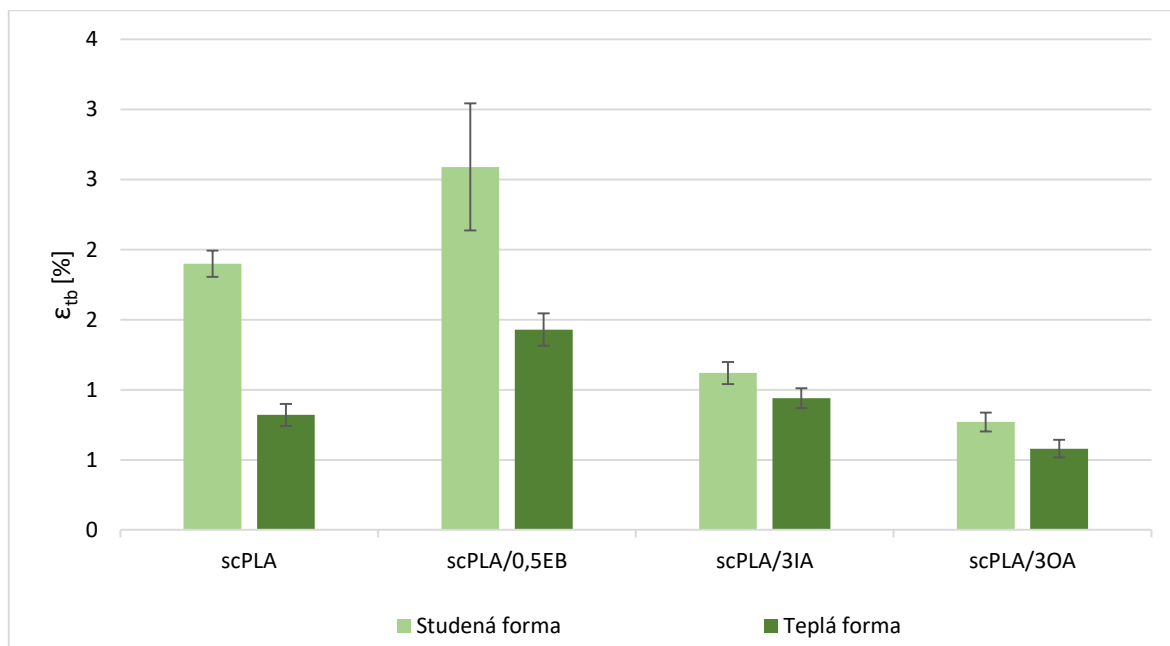
Obr. 4.45 Mez pevnosti v tahu scPLA v teplé a studené formě

Modul pružnosti v tahu scPLA byl u většiny šarží obdobný s hodnotou okolo 3500 MPa, jak je zřejmé na obr. 4.46. Nepatrného navýšení bylo dosaženo v teplé formě u nenukleované scPLA a scPLA s EB, přičemž tyto změny jsou statisticky nevýznamné. Materiálové systémy i přes rozdílný stupeň krystalinity a poměr stereokomplexních krystalů vůči homokrystalům si zachovávaly modul pružnosti v tahu o stejné hodnotě. Srithep a kol. [48] při výzkumu symetrické směsi PLLA a PDLA při vyšší rychlosti zatěžování v tahu (10 mm/min) naměřili pevnost ca 40 MPa a modul pružnosti ca 1100 MPa. Přičemž tento pokles může být až o trojnásobek zapříčiněn rozdílnou molekulovou hmotností obou homopolymerů a dále pak rozdílnou teplotou zpracování (210 °C), při které mohlo docházet ke zkracování makromolekulárních řetězců obou polymerů z důvodu velkých smykových rychlostí a současného formování stereokomplexních krystalů v tavenině při vstřikování.



Obr. 4.46 Modul pružnosti v tahu scPLA v teplé a studené formě

Jak je patrné z grafu na obr. 4.47, stereokomplexací PLA je tažnost v porovnání s PLLA systémy značně snižována. Stereokomplex PLA ve studené formě dosahoval tažnosti 1,9 %, přičemž teplá forma tuto hodnotu snížila na 0,8 %. Studená forma u IA a OA vedla k dvojnásobnému poklesu tažnosti. V rámci teplé formy byl tento pokles ještě nepatrně navýšen. Velice pozitivně se zde projevil EB, který navýšil tažnost PLLA ze studené formy o 0,7 % s porovnáním nenukleovaného scPLA ze studené formy. V rámci voskovitého charakteru EB by měly makromolekuly mít patrně lepší uspořádání a vést k vyšší tažnosti. Tento trend byl obdobný v případě teplé formy, kde došlo k navýšení tažnosti o 0,6 % v porovnání se scPLA. Veškeré šarže dosahovaly značně vyššího stupně krystalinity oproti PLLA šaržím. Tento fakt podporuje domněnku, že při vyšším obsahu amorfni fáze těchto polymerních struktur lze dosáhnout vyšší tažnosti. Srithep a kol. [49] při tvorbě symetrického scPLA při rozdílných teplotách zpracování (180 °C, 200 °C a 230 °C) dosahovaly velice rozdílných výsledků, které jsou v rozporu s publikacemi o PLA. Hodnoty tažnosti dosahovaly stovek procent, modul klesl o řád a pevnost až 4krát. Tyto nesrovnalosti mohou být způsobeny vlastní syntézou PLLA a PDLA při přípravě vzorků.

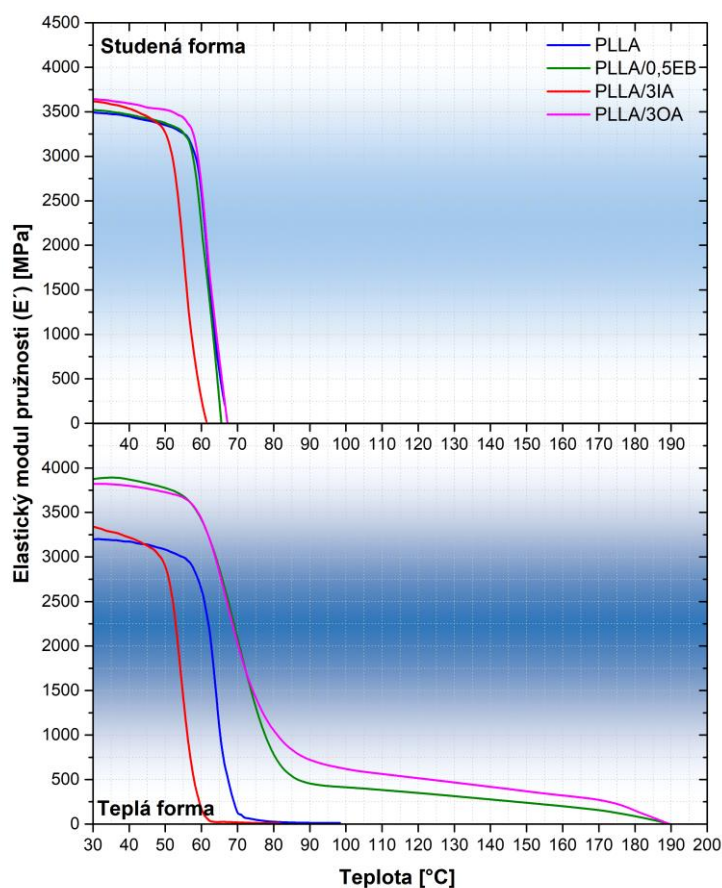


Obr. 4.47 poměrné prodloužení při přetržení scPLA v teplé a studené formě

4.10 Dynamo-mechanické vlastnosti vzorků na bázi PLLA

Elastický modul pružnosti (E') reprezentuje vratnou složku tuhosti viskoelastického dílu. Průběhy E' u vzorků PLLA a nukleovaných vzorků přídavkem 0,5 % EB a 3 % OA ze studené formy byly v rámci statistické nevýznamnosti totožné. Materiály pod teplotou skelného přechodu nabývaly tuhosti okolo 3500 MPa, viz obr. 4.48. Počátek teploty skelného přechodu, exponenciálně snížil tuhost samotného vzorku k nulové hodnotě při cca 66 °C. Poklesem tuhosti PLLA vzorků nukleovaných kyselinou itakovou započaly již při teplotě ca 50 °C. Tato hodnota byla stejná pro vzorky jak z teplé, tak studené formy. Toto zjištění, stejně jako naměřená nižší teplota skelného přechodu (viz tab. 3.8 druhý ohřev) a nižší hodnota Vicata, by mohlo značit degradaci polymerního systému již při zpracování. V rámci této domněnky byla provedena termogravimetrická analýza (TGA), kterou lze pozorovat úbytek hmotnosti polymerního systému v závislosti na teplotě. Naměřené hodnoty jsou přiloženy v přílohách 51 až 53, kde je také patrný pokles 5 % hmotnosti již při 168,3 °C oproti nenukleované PLLA, která nabývala poklesu 5 % až při 279,7 °C. Polymerní systémy s obsahem 0,5% EB a 3 % OA v teplé formě zcela zkrystalizovaly. Jejich tuhost pod T_g byla o ca 20 % vyšší v porovnání s PLLA, která nabývala tuhosti 3198 MPa. Překročením teploty skelného přechodu klesla tuhost nukleovaných vzorků při 100 °C na hodnotu 618 MPa (PLLA/3OA) a 412 MPa (PLLA/0,5EB). Výsledná struktura obou polymerních systémů tak měla vyšší podíl krystalických oblastí, které byly schopny udržet

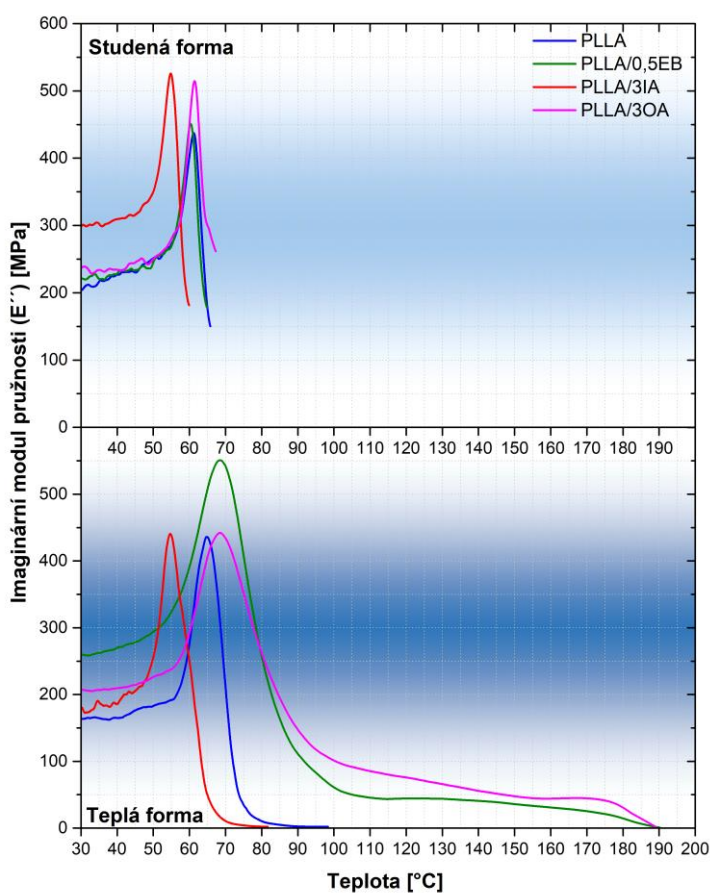
energii a zachovat si tuhost i v kaučukovité oblasti. Hodnoty E' dále klesaly až k teplotě tání samotných homokrystlických fází. K obdobným závěrům došel Vadori a kol. [50], který se zabýval výrobou vzorků PLLA s impaktním modifikátorem do různě temperovaných forem a jednotlivé vzorky po určitém počtu dní zatěžovali pomocí DMA. Polymerní systémy z 30 °C a 60 °C temperované formy ztratily okolo teploty 60 °C kompletní tuhost, přičemž vzorky z 90 °C formy vykazovaly tuhost ca 200 MPa při 100 °C.



Obr. 4.48 Průběh elastického modulu pružnosti PLLA v závislosti na teplotě ve studené a teplé formě

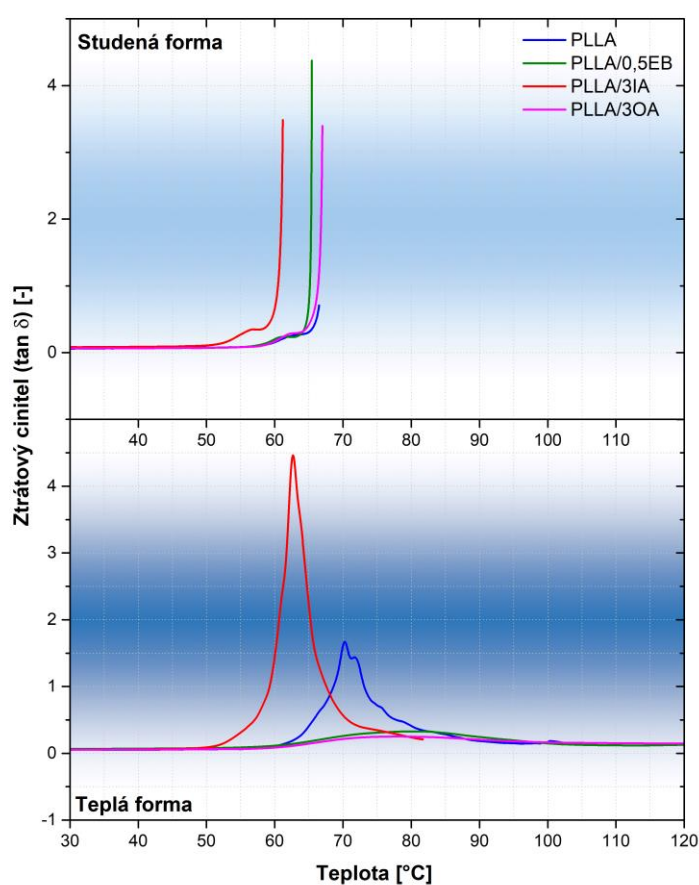
Imaginární modul pružnosti reprezentuje mechanické ztráty a stanovuje množství energie, které se přemění v teplo při deformaci v průběhu jedné periody zatěžování. Charakterizuje tedy viskózní chování polymerů. Ve studené formě PLLA a šarže s EB dosahovaly obdobné charakteristiky s píkem při teplotě ca 60 °C o imaginárním modulu 440 MPa, viz obr. 4.49. Kyselina orotová maxima imaginárního modulu o hodnotě 515 MPa dosahovala při 61 °C. Navýšení bylo také prokázáno u kyseliny itakové na 525 MPa při 55 °C, přičemž, jak bylo patrné z elastického modulu, T_g polymerního systému je posunuto k nižší teplotě, to mohlo být způsobeno zkracováním makromolekul při zpracování. Po dosažení nejvyšší hodnoty popisující míru nevratné energie je posléze patrný pokles, který

není kompletně znázorněn. Tento fakt je zapříčiněn deformačním limitem stroje, který, když zaznamená elastický modul pružnosti v záporné teplotě, tak měření ukončí. Průběh E'' PLLA vzorků z teplé formy dosahoval hodnoty 436 MPa při teplotě 65 °C a dále prudce klesal k nulové hodnotě. Polymerní systém s kyselinou itakovou dosáhl obdobné hodnoty E'' , ale při nižší teplotě 54,7 °C. Nukleaované PLLA s činidly OA a EB dosahovaly nejvyšší hodnoty při teplotě 68,5 °C. Pro PLLA s kyselinu orotovou byla tato hodnota imaginárního modulu obdobná s jinými šaržemi. N,N,-Ethylen bistearamidem nukleované vzorky zaznamenaly maxima píku o hodnotě 550 MPa. Oba polymerní systémy byly po poklesu ustáleny okolo 100 °C na hodnotě 60 MPa pro EB a 101 MPa pro OA. S klesajícím trendem dosahovaly nulové hodnoty při teplotě tání homokrystalů. U vzorků s vyšším stupněm krystalinity, jež pocházejí z teplé formy, je možné pozorovat rozšiřování píků, které jsou způsobeny omezenou pohyblivostí makromolekul. K obdobným závěrům dospěl Li a kol. [51], u PLLA systémů s přidavkem 1 % talku a změkčovadla na bázi polyethylen glykolu (PEG) (2 – 10 %).



Obr. 4.49 Průběh imaginárního modulu pružnosti PLLA v závislosti na teplotě ve studené a teplé formě

Ztrátový faktor ($\tan\delta$) představuje mechanické tlumení polymerního systému. Ve studené formě v rámci již zmíněného limitního elastického modulu nelze hodnotit tlumení polymerních systémů, neboť došlo k brzkému konci samotného měření, jak je znázorněno na obr. 4.50. Schopnost tlumit po vstřikování do teplé formy měly systémy s kyselinou itakovou s maximem píku o teplotě 62,5 °C. PLLA dosáhla maxima při 70,5 °C, přičemž plocha pod píkem byla značně menší a měla tak horší útlumové vlastnosti. Nepatrného tlumení dosahovaly vzorky s EB a OA, které byly značně krystalické a dosahovaly tak mnohem menšího tření makromolekulárních segmentů v oblasti skelného přechodu.

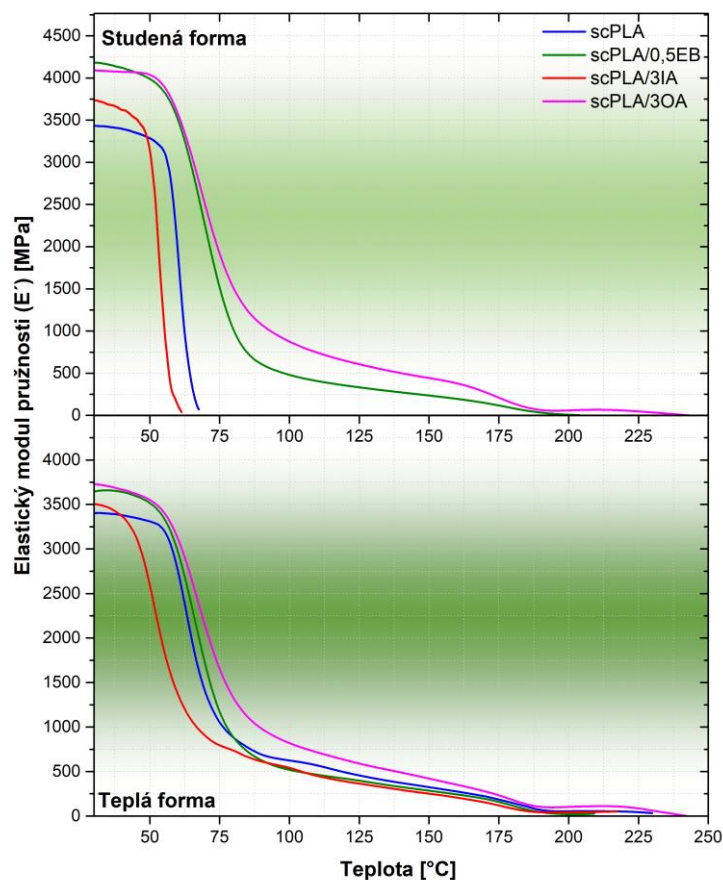


Obr. 4.50 Průběh ztrátového činitele $\tan\delta$ PLLA v závislosti na teplotě ve studené a teplé formě

4.11 Dynamo-mechanické vlastnosti vzorků na bázi scPLA

Stereokomplex PLA ze studené formy v oblasti sklovitého stavu dosahoval tuhosti okolo 3500 MPa a po přechodu v oblasti T_g z důvodu relaxace makromolekulárních řetězců prudce klesl na nulovou hodnotu, jak je patrné z obr. 4.51. Polymerní systém s kyselinou itakovou nabýval obdobné charakteristiky, ale počátek poklesu měl při nižší teplotě. Výroba

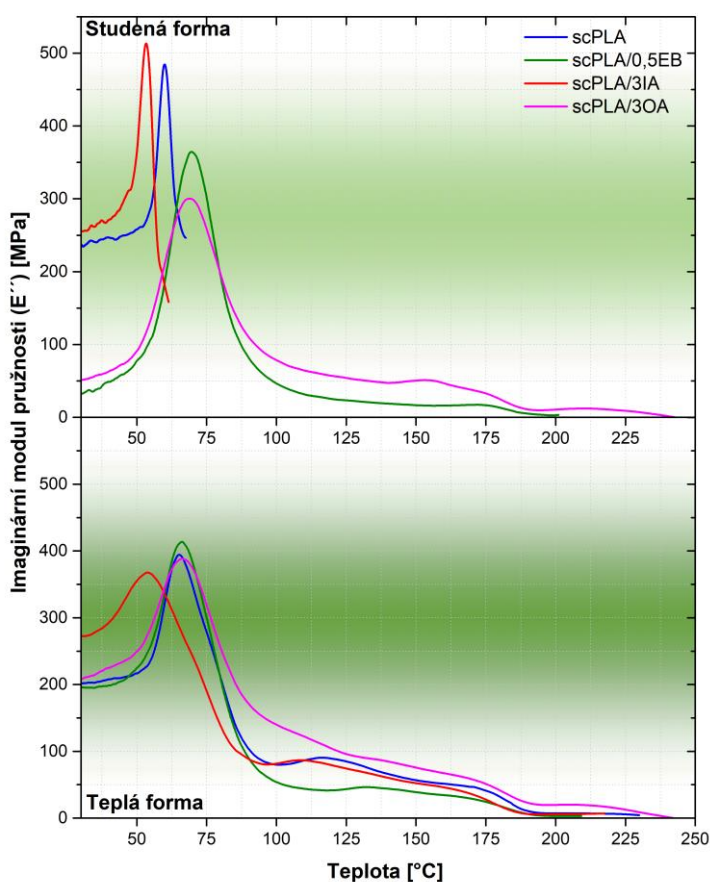
zkušebních tělísek scPLA s 3 % IA byla doprovázena negativním únikem taveniny kolem dosedací plochy vyhřívané trysky vstřikovacího stroje. V rámci toho byla snížena doba homogenizace v tavící komoře na pouhou 1 minutu jak u teplé, tak studené formy. Patrný pokles tuhosti při nižší teplotě, problematická výroba a trend poklesu teploty měknutí dle Vicata by mohlo být zapříčiněno degradací spojenou se zkracováním makromolekul a tím zvýšené viskozity taveniny. Termogravimetrická analýza (viz přílohy 54 až 56) u scPLA poukázala na hmotnostní úbytek 5 % již při 185,3 °C oproti nenukleovanému scPLA, který měl zmíněný úbytek při 242,5 °C. Navýšení elastického modulu nad T_g bylo dosaženo u přidání OA na 4091 MPa a u EB na 4182 MPa. Po překonání teploty skelného přechodu zde pozitivně fungovala OA a EB, díky kterým si jejich nukleované vzorky zachovaly částečnou tuhost. Kyselina orotová měla elastický modul při 100 °C 875 MPa a N,N,-Ethylen bistearamid 479 MPa. S klesajícím trendem tuhost klesala a při teplotě tání homokrystalů scPLA s EB tuhost ztratil. Jak je patrné z tab. 3.12, stereokomplex s kyselinou orotovou obsahoval vyšší podíl stereokomplexní fáze s poměrem 25 : 75, který si zachoval tuhost ca 65 MPa do teploty tání stereokomplexních krystalů.



Obr. 4.51 Průběh elastického modulu pružnosti scPLA v závislosti na teplotě ve studené a teplé formě

Při teplotě 100 °C u scPLA s EB a IA tuhost klesla o 17 % a 13,5 % v porovnání s nenukleovaným scPLA s hodnotou tuhosti 623 MPa. Pozitivní ustálení bylo naměřeno u scPLA s OA okolo 100 °C, kde byla tuhost větší o 31,5 % oproti nenukleovanému scPLA. Nukleací scPLA kyselinou orotovou bylo dosaženo tuhosti 105 MPa za teplotou tání homokrystalů, která dosáhla nulové hodnoty tuhosti u teploty tání stereokomplexních krystalů.

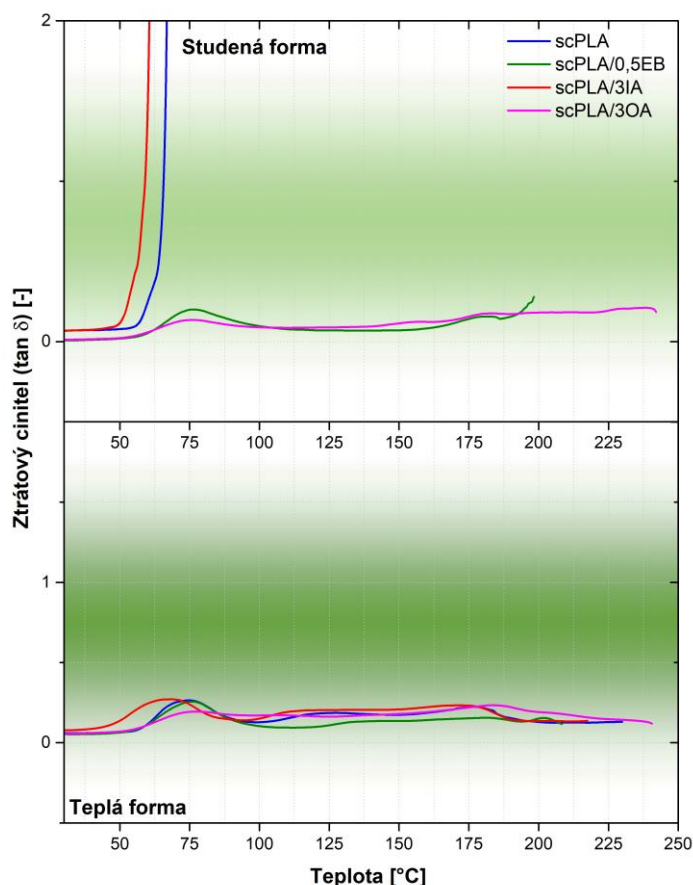
Imaginární modul ve studené formě u scPLA a s IA v rámci velkého poměru amorfní sekce dosahoval vyšších hodnot, a to okolo 500 MPa oproti EB a OA, kde bylo naměřeno 365 MPa a 300 MPa na vrcholu píků, které jsou připisovány střední hodnotě teploty zesklenní, viz obr. 4.52. Nenukleovaný scPLA a s přídatkem IA měl při poklesu křivky ukončené dřív, jak dosahovaly nulové hodnoty, a to z důvodu záporného elastického modulu v danou chvíli, které měření ukončilo. Při teplotě 100 °C si scPLA s OA a EB zachovaly modul 78 MPa a 46 MPa. Polymerní systém s kyselinou orotovou si zachoval nad teplotou tání homokrystalů imaginární modul o 10 MPa do teploty tání stereokomplexu.



Obr. 4.52 Průběh imaginárního modulu pružnosti scPLA v závislosti na teplotě ve studené a teplé formě

V teplé formě nenukleované scPLA s obsahem OA a EB dosahovaly při teplotě skelného přechodu obdobných hodnot. Stereokomplex PLA s kyselinou orotovou měl při 100 °C imaginární modul 139 MPa, a to s klesajícím trendem až do teploty tání homokrystalů, kde se následně ustálil o hodnotě ca 20 MPa až do tání stereokomplexu. Za teplotou 100 °C měly šarže scPLA a s IA z důvodů sekundární dokrystalizace patrný nárůst E'' .

Tlumení ve studené formě u nenukleovaného scPLA a s přidavkem IA není zaznamenáno (viz obr. 4.53), neboť byl program při záporné tuhosti ukončen. Nepatrného tlumícího efektu dosahoval scPLA s EB a OA zapříčiněný vyšším podílem krystalické struktury. Polymerní systém s OA nabýval nepatrného tlumení i za teplotou tání homokrystalů. V teplé formě polymerní systémy z důvodu vysoké krystalinity a silných mezimolekulárních vazeb zapříčiněných stereokomplexními interakcemi měly obdobné hodnoty s minimálním tlumením.



Obr. 4.53 Průběh ztrátového činitele $\tan\delta$ scPLA v závislosti na teplotě ve studené a teplé formě

4.12 Vyhodnocení výroby kelímků

Výroba kelímků z 3 kg symetrické směsi PLLA/PDLA s nukleovaným masterbatchem pomocí kyseliny orotové (1 %) a s nastavenými parametry pro vstřikování, uvedených v kapitole 3.9, vedla k finálnímu výrobku. Forma byla navržena tak, že na konci vstřikovacího cyklu má být při otevření kelímek ponechat na pohyblivé části, která ho následně za pomoci stírací desky odformuje. Při zvolených parametrech po otevření formy kelímky zůstávaly fixovány v nepohyblivé části. Ulpívání výrobku ve tvárnici vedlo k vysoké zmetkovitosti, neboť se nedařilo i přes délku cyklu 48 sekund kelímky separovat od formy. Polymerní systém navíc patrně depolymerizoval vlivem působení vysokého smykového namáhání a teploty (245 °C) v kombinaci s krátkým šnekem vstřikovacího stroje a přidaným stereokomplexovaným masterbatchem. Jak uvádí Shi a kol. [52], stereokomplexní krystaly výrazně mění reologii a zvyšují viskozitu taveniny. Z jeho reologických měření vyplývá, že se zvyšujícím obsahem stereokomplexních krystalitů narůstá viskozita polymerního systému o několik řádů. Nukleovaný masterbatch tak pravděpodobně díky silným stereospecifickým interakcím v tavenině a krátkém času v tavící komoře nebyl dostatečně roztaven. Dalším vlivem může být horký rozvod vstřikovacího stroje, kde materiál díky delšímu výrobnímu cyklu zůstával delší dobu. Vyhotovený kelímek byl velice křehký, ztrácel celistvost a rozpadal se na drobné kousky, viz obr. 4.54. I přes výše specifikované problémy se podařilo vyhotovit několik relativně dobrých kelímků. Porovnání PLLA a kyselinou orotovou nukleovaného scPLA kelímku je zobrazeno na obr. 4.55. Nagarajan a kol. [42] při vstřikování PLLA s aditivou do studené formy a krátké době chlazení měla také problém s odformováním zkušebních těles. Po temperaci formy na 110 °C a době cyklu 2 minuty nicméně dokázala eliminovat problémy s odformováním na úkor prodloužení vstřikovacího cyklu. S ohledem na toto zjištění by bylo vhodné výrobu zopakovat s odlišnými technologickými parametry. Na základě výše zmíněného by bylo vhodné prověřit výrobu při vyšší teplotě formy s delším časem na dokrystalizaci ve formě.



Obr. 4.54 Poškozený kelímek, který je zafixován v tvárnici vstříkované formy



Obr. 4.55 Vyrobené kelímky z izotaktické PLLA (vlevo) a symetrické směsi PLLA a PDLA s 1 % OA (vpravo)

5 Závěr

Diplomová práce zkoumala morfologii, mechanické a termické vlastnosti biopolymerních systémů na bázi kyseliny poly(L-mléčné) (PLLA) a stereokomplexu kyseliny polymléčné (scPLA). Zkoumán byl účinek typu a obsahu nukleačních aditiv na užité vlastnosti připravených systémů. Dalším zkoumaným parametrem byl vliv teploty formy na výslednou strukturu a morfologii nukleovaných a nenukleovaných vzorků. Na základě úvodního experimentu byla zvolena s procentuálním zastoupením nukleační činidla: N'N,-Ethylen bistearamid (0,5 %), kyselina orotová (3 %) a kyselina itaková (3 %). Nukleace PLLA polymerního systému N'N,-Ethylen bistearamidem (EB) vedla k pozitivnímu nárůstu stupně krystalinity jak v temperované, tak studené formě. Vyšší stupeň krystalinity při vstřikování vzorků do teplé formy se pozitivně projevil na zvýšení teplotní odolnosti. Teplota měknutí dle Vicata vzrostla na hodnotu 92,3 °C, čili o více jak 30 °C oproti PLLA. Synergický vliv nukleace a vstřikování vzorků PLLA/0,5EB do teplé formy vedl také ke struktuře, která pozitivně ovlivnila rázovou houževnatost. Ta vzrostla oproti nenukleovanému PLLA dvojnásobně na hodnotu 50,8 kJ/m² díky dobré disperzi, distribuci a velikosti částic. Přídavek N'N,-Ethylen bistearamidu do matrice na bázi scPLA nepodpořil tvorbu stereokomplexních krystalů a upřednostnil homokrystalizaci. Elastický modul pružnosti při teplotě 100 °C dosahoval u vzorků jak ze studené, tak z teplé formy hodnot okolo 500 MPa. Kyselina itaková (IA) v PLLA a scPLA maticích nepotvrdila výsledky z úvodního experimentu, a nijak pozitivně nepřispěla k výsledným vlastnostem polymerních systémů. Materiály patrně podléhaly při zpracování degradaci, která byla spojena se zkracováním makromolekul. Polymerní systém PLLA s kyselinou orotovou (OA) byl schopen v obou formách vytvářet vyšší podíl krystalické struktury, což se pozitivně projevilo na zvýšené teplotní odolnosti. Teplota měknutí dle Vicata u vzorků z teplé formy dosahovala hodnoty 105,3 °C. Stereokomplex PLA s OA enormně potlačoval tvorbu homokrystalů a struktura byla tvořena převážně ze stereokomplexní fáze. Selektivní struktura stereokomplexu PLA vedla po překročení teploty zesklnění k hodnotám elastického modulu pružnosti 850 MPa a 350 MPa při teplotách 100 °C a 160 °C. Morfologická analýza lomových ploch jak PLLA, tak scPLA systémů s OA prokázala přítomnost částic okolo 20 μm, které působily jako strukturní defekty. Velikost částic v polymerním systému se tak negativně projevila na výsledných tahových a rázových vlastnostech.

Na základě výše zmíněných závěrů by bylo vhodné prověřit degradační účinek IA na PLA matrice při jejich zpracování. Doporučil bych analýzu měřením indexu toku taveniny nebo stanovením molekulové hmotnosti gelovou permeační chromatografií. Výzkum nukleačních účinků zkoumaných aditiv by bylo dobré podpořit studiem kinetiky krystalizace a pozorováním morfologie růstu sférolitů v topných celách s použitím polarizační mikroskopie. Negativní účinek strukturních defektů vlivem velkých částic OA je možné eliminovat fragmentací částic pod velikost 1 μm před zpracováním, jejich dobrou disperzí a distribucí v polymerních systémech. Další možností, jak zlepšit užité vlastnosti PLA materiálů při nahrazování syntetických polymerů, je využití heterogenní nukleace pomocí dvou aditiv. Na základě výše zmíněných výsledků bych doporučil kombinaci nukleačních aditiv OA a EB. V rámci dobré rázové houževnatosti a teplotní odolnosti, stejně tak jako cenové náročnosti, by bylo zajímavé prověřit možnost aplikace PLLA/0,5EB materiálů v potravinářském průmyslu.

Použitá literatura

- [1] EVROPSKÁ KOMISE. *Sdělení komise evropskému parlamentu, radě, evropskému hospodářskému a sociálnímu výboru a výboru regionů {SWD(2018) 16 final}*. B.m.: Evropská strategie pro plasty v oběhovém hospodářství. 16. leden 2018
- [2] BĚHÁLEK, Luboš. *Polymery* [online]. 2015. ISBN 978-80-88058-66-3. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/01.html>
- [3] MEISSNER, Bohumil a Václav ZILVAR. *Fyzika polymerů. Struktura a vlastnosti polymerních materiálů*. B.m.: Státní nakladatelství technické literatury, 1987.
- [4] *Part 5 of 6: Fundamentals of Polyethylene* [online]. [vid. 2021-03-17]. Dostupné z: <https://www.ptonline.com/articles/part-4-of-5-fundamentals-of-polyethylene>
- [5] COSTA, João PINTO DA. The environmental impacts of plastics and micro-plastics use, waste and pollution: EU and national measures. nedatováno, 76.
- [6] AMARAL-ZETTLER, Linda A., Erik R. ZETTLER a Tracy J. MINCER. Ecology of the plastisphere. *Nature Reviews Microbiology* [online]. 2020, **18**(3), 139–151. ISSN 1740-1534. Dostupné z: doi:10.1038/s41579-019-0308-0
- [7] OCTOBER 15 a 2015 Brian PALMER. The Blue (Plastic) Planet. *NRDC* [online]. [vid. 2021-03-20]. Dostupné z: <https://www.nrdc.org/stories/blue-plastic-planet>
- [8] RAVILIOUS, Kate. Terrawatch: plastic-rich canyons forming in the deep ocean. *The Guardian* [online]. 2020 [vid. 2021-03-20]. ISSN 0261-3077. Dostupné z: <https://www.theguardian.com/science/2020/mar/31/terrawatch-plastic-rich-canyons-forming-in-the-deep-ocean>
- [9] A Circular Solution to Plastic Waste. *BCG Global* [online]. 19. srpen 2020 [vid. 2021-03-20]. Dostupné z: <https://www.bcg.com/publications/2019/plastic-waste-circular-solution>
- [10] Ocean plastics smell like food to turtles. *BBC Science Focus Magazine* [online]. [vid. 2021-03-20]. Dostupné z: <https://www.sciencefocus.com/news/ocean-plastics-smell-like-food-to-turtles/>
- [11] TĂNASE, Elisabeta Elena, Maria RĂPĂ a Ovidiu POPA. Biopolymers based on renewable resources—A review. In: *Proceedings of the International Conference Agriculture for Life, Life for Agriculture, Bucharest, Romania*. 2014, s. 5–7.
- [12] EUBIO_ADMIN. EuBP_FS_What_are_bioplastics. *European Bioplastics e.V.* [online]. [vid. 2021-01-31]. Dostupné z: https://docs.european-bioplastics.org/publications/fs/EuBP_FS_What_are_bioplastics.pdf
- [13] NIAOUNAKIS, Michael. *Biopolymers: applications and trends*. B.m.: William Andrew, 2015. ISBN 0-323-35433-5.

- [14] PANG, Xuan, Xiuli ZHUANG, Zhaohui TANG a Xuesi CHEN. Polylactic acid (PLA): Research, development and industrialization. *Biotechnology Journal* [online]. 2010, **5**(11), 1125–1136. ISSN 1860-7314. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1002/biot.201000135>
- [15] MURARIU, Marius a Philippe DUBOIS. PLA composites: From production to properties. *Advanced Drug Delivery Reviews* [online]. 2016, **107**, PLA biodegradable polymers, 17–46. ISSN 0169-409X. Dostupné z: doi:[10.1016/j.addr.2016.04.003](https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.04.003)
- [16] VINK, Erwin T. H., Karl R. RÁBAGO, David A. GLASSNER a Patrick R. GRUBER. Applications of life cycle assessment to NatureWorksTM polylactide (PLA) production. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2003, **80**(3), 403–419. ISSN 0141-3910. Dostupné z: doi:[10.1016/S0141-3910\(02\)00372-5](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00372-5)
- [17] ÖGMUNDARSON, Ólafur, Sumesh SUKUMARA, Alexis LAURENT a Peter FANTKE. Environmental hotspots of lactic acid production systems. *GCB Bioenergy* [online]. 2020, **12**(1), 19–38. ISSN 1757-1707. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1111/gcbb.12652>
- [18] Low carbon footprint of PLA confirmed by peer reviewed Life Cycle Assessment - Bio-based News -. *Bio-based News* [online]. 23. říjen 2019 [vid. 2021-05-18]. Dostupné z: <https://news.bio-based.eu/low-carbon-footprint-of-pla-confirmed-by-peer-reviewed-life-cycle-assessment/>
- [19] INKINEN, Saara, Minna HAKKARAINEN, Ann-Christine ALBERTSSON a Anders SÖDERGÅRD. From Lactic Acid to Poly(lactic acid) (PLA): Characterization and Analysis of PLA and Its Precursors. *Biomacromolecules* [online]. 2011, **12**(3), 523–532. ISSN 1525-7797. Dostupné z: doi:[10.1021/bm101302t](https://doi.org/10.1021/bm101302t)
- [20] SAEIDLOU, 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 0079-6700. Dostupné z: doi:[10.1016/j.progpolymsci.2012.07.005](https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.07.005)
- [21] 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 0079-6700. Dostupné z: doi:[10.1016/j.progpolymsci.2009.12.003](https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.12.003)
- [22] JIMÉNEZ, Alfonso, Mercedes PELTZER a Roxana RUSECKAITE. *Poly(lactic acid) Science and Technology: Processing, Properties, Additives and Applications*. B.m.: Royal Society of Chemistry, 2014. ISBN 978-1-84973-879-8.
- [23] LORENZO, Maria Laura Di a René ANDROSCH. Influence of α' -/ α -crystal polymorphism on properties of poly(l-lactic acid). *Polymer International* [online]. 2019, **68**(3), 320–334. ISSN 1097-0126. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1002/pi.5707>
- [24] BORUVKA, Martin, Lubos BEHALEK, Petr LENFELD, Pavel BRDLIK, Jiri HABR, Sorasak WONGMANEE, Jiri BOBEK a Miroslava PECHOCIAKOVA. Solid and microcellular polylactide nucleated with PLA stereocomplex and cellulose nanocrystals. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2020, **142**(2), 695–713. ISSN 1588-2926.

- [25] WANG, Xiaohong a Robert E PRUD'HOMME. Dendritic crystallization of poly (L-lactide)/poly (D-lactide) stereocomplexes in ultrathin films. *Macromolecules*. 2014, **47**(2), 668–676. ISSN 0024-9297.
- [26] MAILLARD, Damien a Robert E PRUD'HOMME. Differences between crystals obtained in PLLA-rich or PDLA-rich stereocomplex mixtures. *Macromolecules (Print)*. 2010, **43**(9), 4006–4010. ISSN 0024-9297.
- [27] BAI, Hongwei, Shihao DENG, Dongyu BAI, Qin ZHANG a Qiang FU. Recent Advances in Processing of Stereocomplex-Type Polylactide. *Macromolecular Rapid Communications* [online]. 2017, **38**(23), 1700454. ISSN 1521-3927. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1002/marc.201700454>
- [28] SARASUA, Jose-Ramon, Nerea López RODRÍGUEZ, Alberto López ARRAIZA a Emilio MEAURIO. Stereoselective crystallization and specific interactions in polylactides. *Macromolecules*. 2005, **38**(20), 8362–8371. ISSN 0024-9297.
- [29] BAO, Rui-Ying, Wei YANG, Wen-Rou JIANG, Zheng-Ying LIU, Bang-Hu XIE, Ming-Bo YANG a Qiang FU. Stereocomplex formation of high-molecular-weight polylactide: A low temperature approach. *Polymer* [online]. 2012, **53**(24), 5449–5454. ISSN 0032-3861. Dostupné z: doi:[10.1016/j.polymer.2012.09.043](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.09.043)
- [30] LI, Yuzeng, Qiao LI, Gesheng YANG, Ruihao MING, Minmin YU, Huihui ZHANG a Huili SHAO. Evaluation of thermal resistance and mechanical properties of injected molded stereocomplex of poly(l-lactic acid) and poly(d-lactic acid) with various molecular weights. *Advances in Polymer Technology* [online]. 2018, **37**(6), 1674–1681. ISSN 1098-2329. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1002/adv.21824>
- [31] SITI, Nurkhamidah, Eamor M WOO, Yu-Ting YEH, Faliang LUO a Vimal KATIYAR. Lamellae assembly in dendritic Spherulites of Poly (L-lactic Acid) crystallized with poly (p-Vinyl Phenol). *Polymers*. 2018, **10**(5), 545.
- [32] *Micro compounders - Xplore Instruments* [online]. [vid. 2021-05-11]. Dostupné z: <https://www.xplore-together.com/products/micro-compounders>
- [33] *Návod k obsluze: Xplore mikro kompounder MC 15 HT*. B.m.: Xplore Instruments B.V. Sittard, The Netherlands. leden 2019
- [34] *Návod k obsluze: Xplore IM12*. B.m.: Xplore Imstruments BV, Arendstaat 5. jen 2018
- [35] HE, Yue, Zhi-tao YANG a Jin-ping QU. Super-toughened poly(lactic acid)/thermoplastic poly(ether)urethane nanofiber composites with in-situ formation of aligned nanofibers prepared by an innovative eccentric rotor extruder. *Composites Science and Technology* [online]. 2019, **169**, 135–141. ISSN 0266-3538. Dostupné z: doi:[10.1016/j.compscitech.2018.11.002](https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2018.11.002)
- [36] PLUTA, M., J. BOJDA, T. MAKOWSKI, E. PIORKOWSKA, M. MURARIU, L. BONNAUD a P. 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).

- [37] HARRIS, Angela M a Ellen C LEE. Improving mechanical performance of injection molded PLA by controlling crystallinity. *Journal of applied polymer science*. 2008, **107**(4), 2246–2255. ISSN 0021-8995.
- [38] SUN, Jingru, Haiyang YU, Xiuli ZHUANG, Xuesi CHEN a Xiabin JING. Crystallization behavior of asymmetric PLLA/PDLA blends. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2011, **115**(12), 2864–2869. ISSN 1520-6106.
- [39] JING, Zhanxin, Xuetao SHI, Guangcheng ZHANG, Jiang LI, Jianwei LI, Lisheng ZHOU a Hongming ZHANG. Formation, structure and promoting crystallization capacity of stereocomplex crystallite network in the poly (lactide) blends based on linear PLLA and PDLA with different structures. *Polymer*. 2016, **92**, 210–221. ISSN 0032-3861.
- [40] WANG, Lei, Ya-nan WANG, Zhi-gang HUANG a Yun-xuan WENG. Heat resistance, crystallization behavior, and mechanical properties of polylactide/nucleating agent composites. *Materials & Design (1980-2015)*. 2015, **66**, 7–15. ISSN 0261-3069.
- [41] TÁBI, T, NK KOVÁCS, IE SAJÓ, T CZIGÁNY, S HAJBA a JG KOVÁCS. Comparison of thermal, mechanical and thermomechanical properties of poly (lactic acid) injection-molded into epoxy-based Rapid Prototyped (PolyJet) and conventional steel mold. *Journal of thermal analysis and calorimetry*. 2016, **123**(1), 349–361. ISSN 1388-6150.
- [42] 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*. 2016, **4**(6), 2899–2916. ISSN 2168-0485.
- [43] MCDANIEL, Joseph B. Polylactic acid shrink films and methods of manufacturing same. 2010.
- [44] RIGHETTI, Maria Cristina a Elpidio TOMBARI. Crystalline, mobile amorphous and rigid amorphous fractions in poly (L-lactic acid) by TMDSC. *Thermochimica acta*. 2011, **522**(1–2), 118–127. ISSN 0040-6031.
- [45] MA, Bomou, Hui ZHANG, Kaili WANG, Helan XU, Yong HE a Xueli WANG. Influence of scPLA microsphere on the crystallization behavior of PLLA/PDLA composites. *Composites Communications*. 2020, **21**, 100380. ISSN 2452-2139.
- [46] SHARPLES, Allan. Introduction to polymer crystallization. 1966.
- [47] BROCHU, Sylvie, Robert E PRUD’HOMME, Ibrahim BARAKAT a Robert JEROME. Stereocomplexation and morphology of polylactides. *Macromolecules*. 1995, **28**(15), 5230–5239. ISSN 0024-9297.
- [48] SRITHEP, Yottha, Dutchanee PHOLHAN, Lih-Sheng TURNG a Thiptida AKKAPRASA. Stereocomplex formation in injection-molded poly (L-lactic acid)/poly (D-lactic acid) blends. *Journal of Polymer Engineering*. 2019, **39**(3), 279–286. ISSN 0334-6447.

- [49] SRITHEP, Yottha, Dutchanee PHOLHARN, Lih-Sheng TURNG a Onpreeya VEANG-IN. Injection molding and characterization of polylactide stereocomplex. *Polymer Degradation and Stability*. 2015, **120**, 290–299. ISSN 0141-3910.
- [50] VADORI, Ryan, Amar K MOHANTY a Manju MISRA. The Effect of Mold Temperature on the Performance of Injection Molded Poly (Lactic Acid)-Based Bioplastic. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2013, **298**(9), 981–990. ISSN 1438-7492.
- [51] LI, Hongbo a Michel A HUNEAULT. Effect of nucleation and plasticization on the crystallization of poly (lactic acid). *Polymer*. 2007, **48**(23), 6855–6866. ISSN 0032-3861.
- [52] SHI, Xuetao, Zhanxin JING a Guangcheng ZHANG. Influence of PLA stereocomplex crystals and thermal treatment temperature on the rheology and crystallization behavior of asymmetric poly (L-Lactide)/poly (D-lactide) blends. *Journal of Polymer Research*. 2018, **25**(3), 1–16. ISSN 1572-8935.

Seznam příloh

Příloha 1: Materiálový list Luminy® L130

Příloha 2: Materiálový list Luminy® D120

Úvodní experiment

Příloha 3: Naměřené a vypočtené hodnoty DSC pro PLLA s obsahem CNC

Příloha 4: Naměřené a vypočtené hodnoty DSC pro PLLA s obsahem scPLA

Příloha 5: Naměřené a vypočtené hodnoty DSC pro PLLA s obsahem OA

Příloha 6: Naměřené a vypočtené hodnoty DSC pro PLLA s obsahem EB

Příloha 7: Naměřené a vypočtené hodnoty DSC pro PLLA s obsahem IA

Příloha 8: Naměřené a vypočtené hodnoty DSC pro scPLA s obsahem CNC

Příloha 9: Naměřené a vypočtené hodnoty DSC pro scPLA s obsahem scPLA

Příloha 10: Naměřené a vypočtené hodnoty DSC pro scPLA s obsahem OA

Příloha 11: Naměřené a vypočtené hodnoty DSC pro scPLA s obsahem EB

Příloha 12: Naměřené a vypočtené hodnoty DSC pro scPLA s obsahem IA

Příloha 13: DSC křivky PLLA a PLLA s 0,5 % CNC

Příloha 14: DSC křivky PLLA s 1 % CNC a 3 % CNC

Příloha 15: DSC křivky PLLA s 0,5 % scPLA a 1 % scPLA

Příloha 16: DSC křivky PLLA s 3 % scPLA a 0,5 % OA

Příloha 17: DSC křivky PLLA s 1 % OA a 3 % OA

Příloha 18: DSC křivky PLLA s 0,5 % EB a 1 % EB

Příloha 19: DSC křivky PLLA s 3 % EB a 0,5 % IA

Příloha 20: DSC křivky PLLA s 1 % IA a 3 % IA

Příloha 21: DSC křivky scPLA a scPLA s 0,5 % CNC

Příloha 22: DSC křivky scPLA s 1 % CNC a 3 % CNC

Příloha 23: DSC křivky scPLA s 0,5 % scPLA a 1 % scPLA

Příloha 24: DSC křivky scPLA s 3 % scPLA a 0,5 % OA

Příloha 25: DSC křivky scPLA s 1 % OA a 3 % OA

Příloha 26: DSC křivky scPLA s 0,5 % EB a 1 % EB

Příloha 27: DSC křivky scPLA s 3 % EB a 0,5 % IA

Příloha 28: DSC křivky scPLA s 1 % IA a 3 % IA

Hlavní experiment

Příloha 29: Naměřené tahové vlastnosti PLLA

Příloha 30: Naměřené tahové vlastnosti scPLA

Příloha 31: Naměřené rázové houževnatosti Charpy PLLA

Příloha 32: Naměřené rázové houževnatosti Charpy scPLA

Příloha 33: Naměřené teploty měknutí dle Vicata PLLA

Příloha 34: Naměřené teploty měknutí dle Vicata scPLA

Příloha 35: DSC křivky PLLA ve studené formě

Příloha 36: DSC křivky PLLA v teplé formě

Příloha 37: DSC křivky PLLA/0,5EB ve studené formě

Příloha 38: DSC křivky PLLA/0,5EB v teplé formě

Příloha 39: DSC křivky PLLA/3IA ve studené formě

- Příloha 40:** DSC křivky PLLA/3IA v teplé formě
- Příloha 41:** DSC křivky PLLA/3OA ve studené formě
- Příloha 42:** DSC křivky PLLA/3OA v teplé formě
- Příloha 43:** DSC křivky scPLA ve studené formě
- Příloha 44:** DSC křivky scPLA v teplé formě
- Příloha 45:** DSC křivky scPLA/0,5EB ve studené formě
- Příloha 46:** DSC křivky scPLA/0,5EB v teplé formě
- Příloha 47:** DSC křivky scPLA/3IA ve studené formě
- Příloha 48:** DSC křivky scPLA/3IA v teplé formě
- Příloha 49:** DSC křivky scPLA/3OA ve studené formě
- Příloha 50:** DSC křivky scPLA/3OA v teplé formě
- Příloha 51:** TGA křivky šarží PLLA ve studené formě
- Příloha 52:** TGA křivky šarží PLLA v teplé formě
- Příloha 53:** TGA křivky PLLA a PLLA/3IA s úbytkem hmotnosti 5 % ve studené formě
- Příloha 54:** TGA křivky šarží scPLA ve studené formě
- Příloha 55:** TGA křivky šarží scPLA v teplé formě
- Příloha 56:** TGA křivky scPLA a scPLA/3IA s úbytkem hmotnosti 5 % ve studené formě
- Příloha 57:** Zbylé snímky SEM PLLA po leptání v teplé a studené formě
- Příloha 58:** Zbylé snímky SEM scPLA po leptání v teplé a studené formě

Příloha 1: Materiálový list Luminy® L130

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 _{meat, amorphous}	20-30°C
T _{meat, 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.

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 TÜV 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, photocopying, recording 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.

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, photocopying, recording 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-PDS-LUMINY L130-17/0972-EN-190507

Příloha 2: Materiálový list Luminy® D120

Product Data Sheet

Luminy® D120

Revision date 07 May 2019
Page 1 of 2
Date previous version 01 Sep 2017
Version & language 10/0966 - EN
Product availability Global
Product status Commercial

PRODUCT DATA SHEET
LUMINY® D120

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® D120 is a high heat, medium viscosity, PLA homopolymer suitable for full stereocomplex PLA. The typical ratios are 35-50% Luminy® D120 combined with PLLA homopolymers.

TYPICAL PROPERTIES¹

Physical properties	Method	Typical value
Density	Literature value	1.24 g/cm ³
Melt flow index	ISO 1133-A (190°C/2.16kg)	10 g/10 min
Melt flow index	ISO 1133-A (210°C/2.16kg)	23 g/10 min
Stereochemical purity	Total Corbion PLA method	≥ 99% (D-isomer)
Appearance	Visual	Crystalline white pellets
Residual monomer	Total Corbion PLA method	≤ 0.5%
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

¹ Typical properties, not to be interpreted as specifications

PROCESSING INFORMATION & RECOMMENDATIONS

It is recommended to be in contact with a Total Corbion PLA processing expert to discuss exact processing options.

MOISTURE & PRE-DRYING

It is recommended to dry Luminy® D120 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® D120 is available in 700 kg aluminum-lined octabins 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.



© 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.

Product Data Sheet

Luminy® D120

Revision date 07 May 2019
Page 2 of 2
Version & language 10/0966 - EN

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® D120 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.



BIOBASED CONTENT

Luminy® D120 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® D120 is certified 100% biobased according to ASTM D6866 under the USDA Biopreferred program.



FOOD CONTACT STATUS

In the European Union, Luminy® PDLA 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® PDLA. 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.

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, photocopying, 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.

Příloha 3: Naměřené a vypočtené hodnoty DSC pro PLLA s obsahem CNC

1. Ohřev

	T_g [°C]	ΔC_p [J/g·K]	T_{cc} [°C]	ΔH_{cc} [J/g]	T_{rc-h} [°C]	ΔH_{rc-h} [J/g]	T_{mh} [°C]	ΔH_{mh} [J/g]	ΔH_{oh} [J/g]	W_m [-]	χ_c [%]
PLLA	59,68	0,685	102,82	30,32	157,58	5,43	174,90	47,88	93,7	1,000	12,9
PLLA/0,5CNC	58,12	0,369	104,14	29,87	157,57	5,15	175,21	47,95	93,7	0,995	13,9
PLLA/1CNC	62,40	0,475	104,00	28,89	157,43	4,80	174,57	47,70	93,7	0,990	15,1
PLLA/3CNC	61,15	0,597	100,51	27,11	157,26	5,72	174,73	47,07	93,7	0,970	15,7

Chlazení

	T_{c-h} [°C]	ΔH_{c-h} [J/g]
PLLA	98,42	2,11
PLLA/0,5CNC	101,09	1,83
PLLA/1CNC	103,92	1,82
PLLA/3CNC	97,92	2,76

2. Ohřev

	T_g [°C]	ΔC_p [J/g·K]	T_{cc} [°C]	ΔH_{cc} [J/g]	T_{rc-h} [°C]	ΔH_{rc-h} [J/g]	T_{mh} [°C]	ΔH_{mh} [J/g]	ΔH_{oh} [J/g]	W_m [-]	χ_c [%]
PLLA	60,02	0,466	105,86	30,93	159,08	4,36	173,76	45,99	93,7	1,000	11,4
PLLA/0,5CNC	59,86	0,518	105,70	31,48	159,07	4,17	173,56	46,63	93,7	0,995	11,8
PLLA/1CNC	59,65	0,522	107,37	32,63	159,58	2,98	173,59	45,43	93,7	0,990	10,6
PLLA/3CNC	59,81	0,482	100,55	26,84	157,10	5,79	173,26	46,87	93,7	0,970	15,7

Příloha 4: Naměřené a vypočtené hodnoty DSC pro PLLA s obsahem scPLA

1. Ohřev

	T_g [°C]	Δc_p [J/g·K]	T_{cc} [°C]	ΔH_{cc} [J/g]	T_{rc-h} [°C]	ΔH_{rc-h} [J/g]	T_{mh} [°C]	ΔH_{mh} [J/g]	T_{msc} [°C]	ΔH_{msc} [J/g]	ΔH_{oh} [J/g]	ΔH_{osc} [J/g]	W_m [-]	χ_h [-]	χ_{sc} [-]	ΔH_{m0-b} [J/g]	χ_c [%]
PLLA	59,68	0,685	102,82	30,32	157,58	5,43	174,90	47,88	-	-	93,7	142	1,000	1,00	0,00	93,7	12,9
PLLA/0,5scPLA	60,59	0,599	100,98	30,99	157,74	5,26	175,40	48,02	-	-	93,7	142	0,995	1,00	0,00	93,7	12,6
PLLA/1scPLA	60,31	0,698	98,66	29,61	156,76	5,97	175,05	48,28	-	-	93,7	142	0,990	1,00	0,00	93,7	13,7
PLLA/3scPLA	61,11	0,563	96,66	28,78	156,26	6,26	174,88	47,25	224,02	1,86	93,7	142	0,970	0,96	0,04	95,5	21,9

Chlazení

	T_{c-h} [°C]	ΔH_{c-h} [J/g]
PLLA	98,42	2,11
PLLA/0,5scPLA	99,75	0,76
PLLA/1scPLA	-	-
PLLA/3scPLA	99,75	0,46

2. Ohřev

	T_g [°C]	Δc_p [J/g·K]	T_{cc} [°C]	ΔH_{cc} [J/g]	T_{rc-h} [°C]	ΔH_{rc-h} [J/g]	T_{mh} [°C]	ΔH_{mh} [J/g]	T_{msc} [°C]	ΔH_{msc} [J/g]	ΔH_{oh} [J/g]	ΔH_{osc} [J/g]	W_m [-]	χ_h [-]	χ_{sc} [-]	ΔH_{m0-b} [J/g]	χ_c [%]
PLLA	60,02	0,466	105,86	30,93	159,08	4,36	173,76	45,99	-	-	93,7	142	1,000	1,00	0,00	93,7	11,4
PLLA/0,5scPLA	59,42	0,516	107,53	34,09	159,39	1,64	173,25	42,81	-	-	93,7	142	0,995	1,00	0,00	93,7	7,6
PLLA/1scPLA	59,73	0,534	107,70	33,83	159,06	0,95	173,45	41,61	-	-	93,7	142	0,990	1,00	0,00	93,7	7,4
PLLA/3scPLA	59,00	0,447	108,35	34,09	158,22	0,22	172,81	38,51	214,87	0,93	93,7	142	0,970	0,98	0,02	94,8	5,8

Příloha 5: Naměřené a vypočtené hodnoty DSC pro PLLA s obsahem OA

1. Ohřev

	T_g [°C]	ΔC_p [J/g·K]	T_{cc} [°C]	ΔH_{cc} [J/g]	T_{rc-h} [°C]	ΔH_{rc-h} [J/g]	T_{mh} [°C]	ΔH_{mh} [J/g]	ΔH_{oh} [J/g]	W_m [-]	χ_c [%]
PLLA	59,68	0,685	102,82	30,32	157,58	5,43	174,90	47,88	93,7	1,000	12,9
PLLA/0,5OA	60,85	0,537	101,82	27,61	157,42	5,34	174,27	48,41	93,7	0,995	16,6
PLLA/1OA	61,59	0,392	100,32	29,01	156,75	5,86	174,73	49,20	93,7	0,990	15,4
PLLA/3OA	61,55	0,501	98,01	27,86	156,76	6,00	175,09	47,96	93,7	0,970	15,5

Chlazení

	T_{c-h} [°C]	ΔH_{c-h} [J/g]
PLLA	98,42	2,11
PLLA/0,5OA	127,74	46,57
PLLA/1OA	132,17	48,23
PLLA/3OA	135,05	48,77

2. Ohřev

	T_g [°C]	ΔC_p [J/g·K]	T_{cc} [°C]	ΔH_{cc} [J/g]	T_{rc-h} [°C]	ΔH_{rc-h} [J/g]	T_{mh} [°C]	ΔH_{mh} [J/g]	ΔH_{oh} [J/g]	W_m [-]	χ_c [%]
PLLA	60,02	0,466	105,86	30,93	159,08	4,36	173,76	45,99	93,7	1,000	11,4
PLLA/0,5OA	61,54	0,140	-	-	-	-	171,93	50,94	93,7	0,995	54,6
PLLA/1OA	60,75	0,173	-	-	-	-	172,70	54,13	93,7	0,990	58,4
PLLA/3OA	61,39	0,160	-	-	-	-	173,59	54,22	93,7	0,970	59,7

Příloha 6: Naměřené a vypočtené hodnoty DSC pro PLLA s obsahem EB

1. Ohřev

	T_g [°C]	ΔC_p [J/g·K]	T_{cc} [°C]	ΔH_{cc} [J/g]	T_{mEB} [°C]	ΔH_{mEB} [J/g]	T_{rc-h} [°C]	ΔH_{rc-h} [J/g]	T_{mh} [°C]	ΔH_{mh} [J/g]	ΔH_{oh} [J/g]	W_m [-]	χ_c [%]
PLLA	59,68	0,685	102,82	30,32	-	-	157,58	5,43	174,90	47,88	93,7	1,000	12,9
PLLA/0,5EB	61,06	0,491	87,17	24,12	-	-	155,59	5,81	173,73	48,81	93,7	0,995	20,3
PLLA/1EB	61,53	0,476	90,66	26,37	144,21	0,67	155,58	6,29	174,59	49,36	93,7	0,990	18,0
PLLA/3EB	58,12	0,481	89,33	25,59	144,19	2,46	155,25	6,24	173,73	48,75	93,7	0,970	18,6

Chlazení

	T_{c-h} [°C]	ΔH_{c-h} [J/g]
PLLA	98,42	2,11
PLLA/0,5EB	105,51	35,19
PLLA/1EB	103,11	13,24
PLLA/3EB	128,81	24,82

2. Ohřev

	T_g [°C]	ΔC_p [J/g·K]	T_{cc} [°C]	ΔH_{cc} [J/g]	T_{mEB} [°C]	ΔH_{mEB} [J/g]	T_{rc-h} [°C]	ΔH_{rc-h} [J/g]	T_{mh} [°C]	ΔH_{mh} [J/g]	ΔH_{oh} [J/g]	W_m [-]	χ_c [%]
PLLA	60,02	0,466	105,86	30,93	-	-	159,08	4,36	173,76	45,99	93,7	1,000	11,4
PLLA/0,5EB	63,02	0,208	-	-	144,55	0,85	159,40	1,87	173,44	45,17	93,7	0,995	46,4
PLLA/1EB	59,91	0,376	96,82	18,55	144,21	0,98	156,08	5,54	172,93	48,45	93,7	0,990	26,3
PLLA/3EB	59,69	0,303	97,45	11,92	144,35	3,30	156,24	4,55	172,4	47,22	93,7	0,970	33,8

Příloha 7: Naměřené a vypočtené hodnoty DSC pro PLLA s obsahem IA

1. Ohřev

	T_g [°C]	ΔC_p [J/g·K]	T_{cc} [°C]	ΔH_{cc} [J/g]	T_{rc-h} [°C]	ΔH_{rc-h} [J/g]	T_{mh} [°C]	ΔH_{mh} [J/g]	ΔH_{oh} [J/g]	W_m [-]	χ_c [%]
PLLA	59,68	0,685	102,82	30,32	157,58	5,43	174,90	47,88	93,7	1,000	12,9
PLLA/0,5IA	59,75	0,514	99,17	30,02	156,07	5,67	174,27	48,88	93,7	0,995	14,1
PLLA/1IA	56,98	0,378	101,75	29,93	156,41	4,48	175,77	47,10	93,7	0,990	13,7
PLLA/3IA	54,26	0,653	99,33	30,81	152,24	3,74	171,60	47,45	93,7	0,970	14,2

Chlazení

	T_{c-h} [°C]	ΔH_{c-h} [J/g]
PLLA	98,42	2,11
PLLA/0,5IA	104,42	1,31
PLLA/1IA	102,42	1,02
PLLA/3IA	103,25	1,79

2. Ohřev

	T_g [°C]	ΔC_p [J/g·K]	T_{cc} [°C]	ΔH_{cc} [J/g]	T_{rc-h} [°C]	ΔH_{rc-h} [J/g]	T_{mh} [°C]	ΔH_{mh} [J/g]	ΔH_{oh} [J/g]	W_m [-]	χ_c [%]
PLLA	60,02	0,466	105,86	30,93	159,08	4,36	173,76	45,99	93,7	1,000	11,4
PLLA/0,5IA	59,11	0,502	100,57	31,73	156,58	5,88	172,75	48,29	93,7	0,995	11,5
PLLA/1IA	58,48	0,504	101,75	31,80	156,76	4,91	172,75	47,03	93,7	0,990	11,1
PLLA/3IA	56,42	0,508	99,71	31,37	154,92	4,92	171,43	48,54	93,7	0,970	13,5

Příloha 8: Naměřené a vypočtené hodnoty DSC pro scPLA s obsahem CNC

1. Ohřev

	T_g [°C]	Δc_p [J/g·K]	T_{cc} [°C]	ΔH_{cc} [J/g]	T_{rc-h} [°C]	ΔH_{rc-h} [J/g]	T_{mh} [°C]	ΔH_{mh} [J/g]	T_{msc} [°C]	ΔH_{msc} [J/g]	ΔH_{oh} [J/g]	ΔH_{osc} [J/g]	W_m [-]	χ_h [-]	χ_{sc} [-]	ΔH_{m0-b} [J/g]	χ_c [%]
scPLA	61,52	0,464	93,87	28,71	156,74	3,92	174,03	37,47	224,34	39,06	93,7	142	1,000	0,49	0,51	118,4	37,1
scPLA/0,5CNC	60,84	0,474	101,99	31,87	158,73	2,26	175,21	36,49	224,69	40,30	93,7	142	0,995	0,48	0,52	119,0	36,0
scPLA/1CNC	60,12	0,524	94,35	30,59	157,09	2,78	173,57	37,07	226,20	45,91	93,7	142	0,990	0,45	0,55	120,4	41,6
scPLA/3CNC	60,30	0,593	94,52	30,15	156,74	2,60	173,21	35,90	225,35	45,50	93,7	142	0,970	0,44	0,56	120,7	41,6

Chlazení

	T_{c-h} [°C]	ΔH_{c-h} [J/g]	T_{c-sc} [°C]	ΔH_{c-sc} [J/g]
scPLA	105,59	1,46	-	-
scPLA/0,5CNC	104,43	1,34	-	-
scPLA/1CNC	106,09	3,87	-	-
scPLA/3CNC	126,31	37,43	-	-

2. Ohřev

	T_g [°C]	Δc_p [J/g·K]	T_{cc} [°C]	ΔH_{cc} [J/g]	T_{rc-h} [°C]	ΔH_{rc-h} [J/g]	T_{mh} [°C]	ΔH_{mh} [J/g]	T_{msc} [°C]	ΔH_{msc} [J/g]	ΔH_{oh} [J/g]	ΔH_{osc} [J/g]	W_m [-]	χ_h [-]	χ_{sc} [-]	ΔH_{m0-b} [J/g]	χ_c [%]
scPLA	59,70	0,509	100,84	33,37	158,91	3,59	173,45	41,52	222,29	16,57	93,7	142	1,000	0,71	0,29	107,5	19,7
scPLA/0,5CNC	59,54	0,504	107,34	34,70	161,06	2,25	174,15	37,97	223,29	17,23	93,7	142	0,995	0,69	0,31	108,8	16,9
scPLA/1CNC	59,4	0,454	108,16	30,23	160,57	1,75	173,66	37,30	222,82	17,92	93,7	142	0,990	0,68	0,32	109,4	21,5
scPLA/3CNC	59,24	0,217	107,93	8,85	-	-	172,49	35,17	221,80	20,99	93,7	142	0,970	0,63	0,37	111,8	43,6

Příloha 9: Naměřené a vypočtené hodnoty DSC pro scPLA s obsahem scPLA

1. Ohřev

	T_g [°C]	Δc_p [J/g·K]	T_{cc} [°C]	ΔH_{cc} [J/g]	T_{rc-h} [°C]	ΔH_{rc-h} [J/g]	T_{mh} [°C]	ΔH_{mh} [J/g]	T_{msc} [°C]	ΔH_{msc} [J/g]	ΔH_{oh} [J/g]	ΔH_{osc} [J/g]	W_m [-]	χ_h [-]	χ_{sc} [-]	ΔH_{m0-b} [J/g]	χ_c [%]
scPLA	61,52	0,464	93,87	28,71	156,74	3,92	174,03	37,47	224,34	39,06	93,7	142	1,000	0,49	0,51	118,4	37,1
scPLA/0,5scPLA	60,68	0,476	94,51	30,42	156,92	3,25	173,72	36,42	224,03	43,26	93,7	142	0,995	0,46	0,54	119,9	38,6
scPLA/1scPLA	60,93	0,850	94,36	28,20	156,92	3,24	174,05	37,25	224,69	43,94	93,7	142	0,990	0,46	0,54	119,8	41,9
scPLA/3scPLA	59,82	0,457	94,52	30,03	156,77	3,86	174,08	37,23	223,21	39,06	93,7	142	0,970	0,49	0,51	118,4	36,9

Chlazení

	T_{c-h} [°C]	ΔH_{c-h} [J/g]	T_{c-sc} [°C]	ΔH_{c-sc} [J/g]
scPLA	105,59	1,46	-	-
scPLA/0,5scPLA	104,42	1,58	-	-
scPLA/1scPLA	104,26	2,34	-	-
scPLA/3scPLA	104,92	6,74	-	-

2. Ohřev

	T_g [°C]	Δc_p [J/g·K]	T_{cc} [°C]	ΔH_{cc} [J/g]	T_{rc-h} [°C]	ΔH_{rc-h} [J/g]	T_{mh} [°C]	ΔH_{mh} [J/g]	T_{msc} [°C]	ΔH_{msc} [J/g]	ΔH_{oh} [J/g]	ΔH_{osc} [J/g]	W_m [-]	χ_h [-]	χ_{sc} [-]	ΔH_{m0-b} [J/g]	χ_c [%]
scPLA	59,70	0,509	100,84	33,37	158,91	3,59	173,45	41,52	222,29	16,57	93,7	142	1,000	0,71	0,29	107,5	19,7
scPLA/0,5scPLA	59,61	0,503	105,36	32,64	160,25	2,64	173,64	38,92	222,15	17,51	93,7	142	0,995	0,69	0,31	108,7	19,6
scPLA/1scPLA	59,33	0,497	105,35	32,75	160,08	2,96	173,45	39,75	221,98	16,14	93,7	142	0,990	0,71	0,29	107,6	18,9
scPLA/3scPLA	59,17	0,45	101,32	28,27	158,93	2,79	173,50	38,69	221,34	15,02	93,7	142	0,970	0,72	0,28	107,2	21,8

Příloha 10: Naměřené a vypočtené hodnoty DSC pro scPLA s obsahem OA

1. Ohřev

	T_g [°C]	ΔC_p [J/g·K]	T_{cc} [°C]	ΔH_{cc} [J/g]	T_{rc-h} [°C]	ΔH_{rc-h} [J/g]	T_{mh} [°C]	ΔH_{mh} [J/g]	T_{msc} [°C]	ΔH_{msc} [J/g]	ΔH_{oh} [J/g]	ΔH_{osc} [J/g]	W_m [-]	χ_h [-]	χ_{sc} [-]	ΔH_{m0-b} [J/g]	χ_c [%]
scPLA	61,52	0,464	93,87	28,71	156,74	3,92	174,03	37,47	224,34	39,06	93,7	142	1,000	0,49	0,51	118,4	37,1
scPLA/0,5OA	60,25	0,485	96,21	30,74	158,44	2,24	174,92	35,81	226,69	47,84	93,7	142	0,995	0,43	0,57	121,3	42,0
scPLA/1OA	60,46	0,558	94,36	30,07	157,09	1,89	172,40	32,61	225,19	53,50	93,7	142	0,990	0,38	0,62	123,7	44,2
scPLA/3OA	61,08	0,586	89,34	22,46	157,91	0,20	172,69	26,06	228,87	62,25	93,7	142	0,970	0,30	0,70	127,7	53,0

Chlazení

	T_{c-h} [°C]	ΔH_{c-h} [J/g]	T_{c-sc} [°C]	ΔH_{c-sc} [J/g]
scPLA	105,59	1,46	-	-
scPLA/0,5OA	126,12	35,22	-	-
scPLA/1OA	135,50	32,87	-	-
scPLA/3OA	136,48	15,25	172,19	44,30

2. Ohřev

	T_g [°C]	ΔC_p [J/g·K]	T_{cc} [°C]	ΔH_{cc} [J/g]	T_{rc-h} [°C]	ΔH_{rc-h} [J/g]	T_{mh} [°C]	ΔH_{mh} [J/g]	T_{msc} [°C]	ΔH_{msc} [J/g]	ΔH_{oh} [J/g]	ΔH_{osc} [J/g]	W_m [-]	χ_h [-]	χ_{sc} [-]	ΔH_{m0-b} [J/g]	χ_c [%]
scPLA	59,70	0,509	100,84	33,37	158,91	3,59	173,45	41,52	222,29	16,57	93,7	142	1,000	0,71	0,29	107,5	19,7
scPLA/0,5OA	58,91	0,217	106,95	9,92	158,57	0,12	172,37	34,71	222,33	24,39	93,7	142	0,995	0,59	0,41	113,6	43,4
scPLA/1OA	58,78	0,141	105,93	3,27	-	-	171,71	38,28	222,61	29,18	93,7	142	0,990	0,57	0,43	114,6	56,6
scPLA/3OA	58,89	0,138	-	-	-	-	171,32	17,29	224,54	46,42	93,7	142	0,970	0,27	0,73	128,9	51,0

Příloha 11: Naměřené a vypočtené hodnoty DSC pro scPLA s obsahem EB

1. Ohřev

	T_g [°C]	ΔC_p [J/g·K]	T_{cc} [°C]	ΔH_{cc} [J/g]	T_{mEB} [°C]	ΔH_{mEB} [J/g]	T_{rc-h} [°C]	ΔH_{rc-h} [J/g]	T_{mh} [°C]	ΔH_{mh} [J/g]	T_{msc} [°C]	ΔH_{msc} [J/g]	ΔH_{oh} [J/g]	ΔH_{osc} [J/g]	W_m [-]	χ_h [-]	χ_{sc} [-]	ΔH_{m0-b} [J/g]	χ_c [%]
scPLA	61,52	0,464	93,87	28,71	-	-	156,74	3,92	174,03	37,47	224,34	39,06	93,7	142	1,000	0,49	0,51	118,4	37,1
scPLA/0,5EB	61,27	0,637	85,50	24,83	-	-	156,75	1,76	173,08	34,64	225,37	47,78	93,7	142	0,995	0,42	0,58	121,7	46,1
scPLA/1EB	60,76	0,594	89,52	26,36	140,75	0,80	156,60	3,05	173,58	37,07	223,59	33,95	93,7	142	0,990	0,52	0,48	116,8	36,0
scPLA/3EB	60,39	0,643	87,83	25,78	142,71	4,06	155,58	2,41	172,41	35,30	223,02	43,49	93,7	142	0,970	0,45	0,55	120,4	43,3

Chlazení

	T_{c-h} [°C]	ΔH_{c-h} [J/g]	T_{c-sc} [°C]	ΔH_{c-sc} [J/g]
scPLA	105,59	1,46	-	-
scPLA/0,5EB	104,75	35,51	-	-
scPLA/1EB	113,02	43,73	-	-
scPLA/3EB	116,17	44,13	-	-

2. Ohřev

	T_g [°C]	ΔC_p [J/g·K]	T_{cc} [°C]	ΔH_{cc} [J/g]	T_{mEB} [°C]	ΔH_{mEB} [J/g]	T_{rc-h} [°C]	ΔH_{rc-h} [J/g]	T_{mh} [°C]	ΔH_{mh} [J/g]	T_{msc} [°C]	ΔH_{msc} [J/g]	ΔH_{oh} [J/g]	ΔH_{osc} [J/g]	W_m [-]	χ_h [-]	χ_{sc} [-]	ΔH_{m0-b} [J/g]	χ_c [%]
scPLA	59,70	0,509	100,84	33,37	-	-	158,91	3,59	173,45	41,52	222,29	16,57	93,7	142	1,000	0,71	0,29	107,5	19,7
scPLA/0,5EB	62,26	0,149	-	-	-	-	161,41	2,20	173,65	38,34	222,46	24,09	93,7	142	0,995	0,61	0,39	112,3	53,9
scPLA/1EB	61,85	0,180	-	-	143,40	0,61	-	-	175,25	36,99	221,33	17,30	93,7	142	0,990	0,68	0,32	109,1	50,3
scPLA/3EB	59,86	0,177	93,09	0,40	143,37	2,55	-	-	173,74	35,24	219,48	18,20	93,7	142	0,970	0,66	0,34	110,1	49,6

Příloha 12: Naměřené a vypočtené hodnoty DSC pro scPLA s obsahem IA

1. Ohřev

	T_g [°C]	ΔC_p [J/g·K]	T_{cc} [°C]	ΔH_{cc} [J/g]	T_{rc-h} [°C]	ΔH_{rc-h} [J/g]	T_{mh} [°C]	ΔH_{mh} [J/g]	T_{msc} [°C]	ΔH_{msc} [J/g]	ΔH_{oh} [J/g]	ΔH_{osc} [J/g]	W_m [-]	χ_h [-]	χ_{sc} [-]	ΔH_{m0-b} [J/g]	χ_c [%]
scPLA	61,52	0,464	93,87	28,71	156,74	3,92	174,03	37,47	224,34	39,06	93,7	142	1,000	0,49	0,51	118,4	37,1
scPLA/0,5IA	59,16	0,610	91,58	29,40	155,09	3,37	172,41	34,18	225,85	48,91	93,7	142	0,995	0,41	0,59	122,1	41,4
scPLA/1IA	58,18	0,580	89,53	28,41	154,41	1,74	170,76	31,78	225,03	58,21	93,7	142	0,990	0,35	0,65	124,9	48,4
scPLA/3IA	53,58	0,452	-	-	-	-	167,99	32,71	230,01	75,47	93,7	142	0,970	0,30	0,70	127,4	87,5

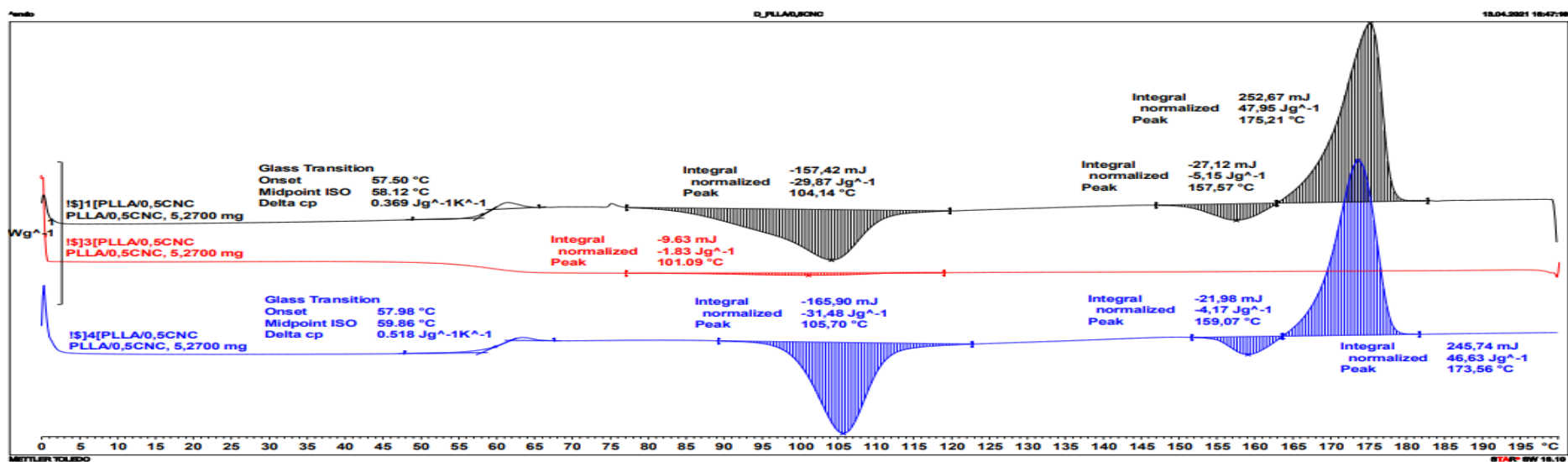
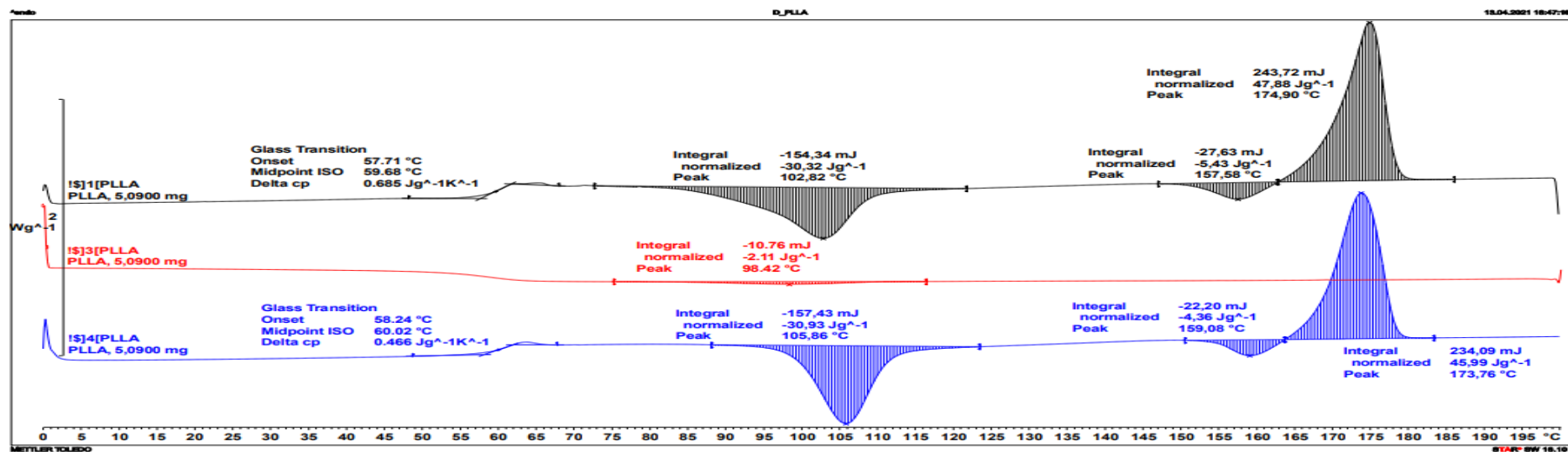
Chlazení

	T_{c-h} [°C]	ΔH_{c-h} [J/g]	T_{c-sc} [°C]	ΔH_{c-sc} [J/g]
scPLA	105,59	1,46	-	-
scPLA/0,5IA	105,59	3,03	-	-
scPLA/1IA	105,92	7,62	-	-
scPLA/3IA	123,28	34,48	-	-

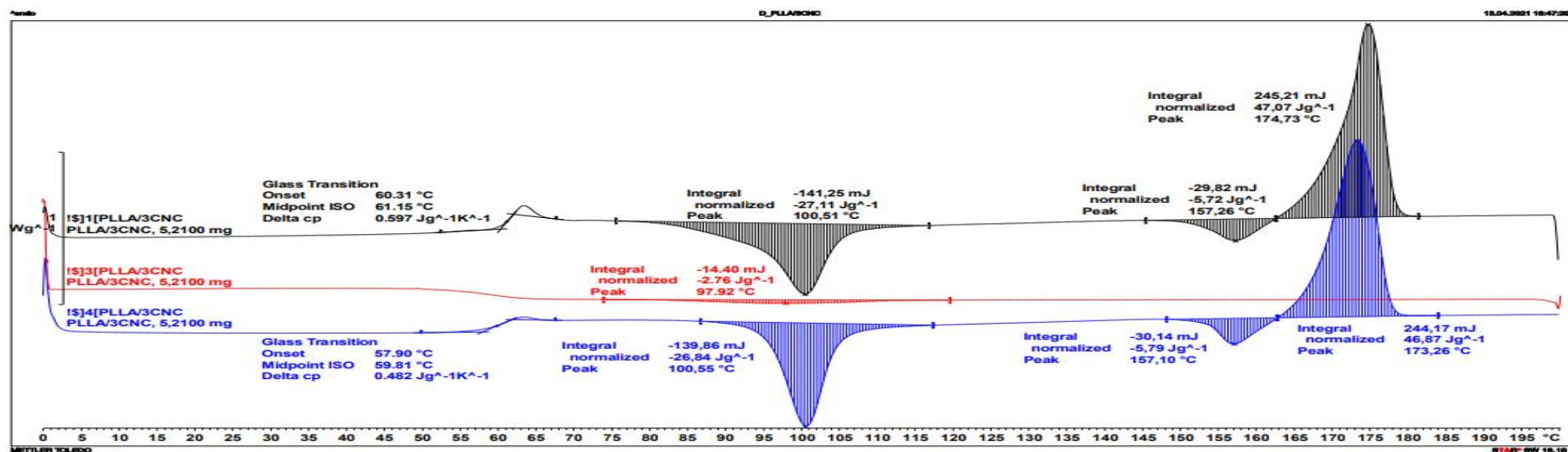
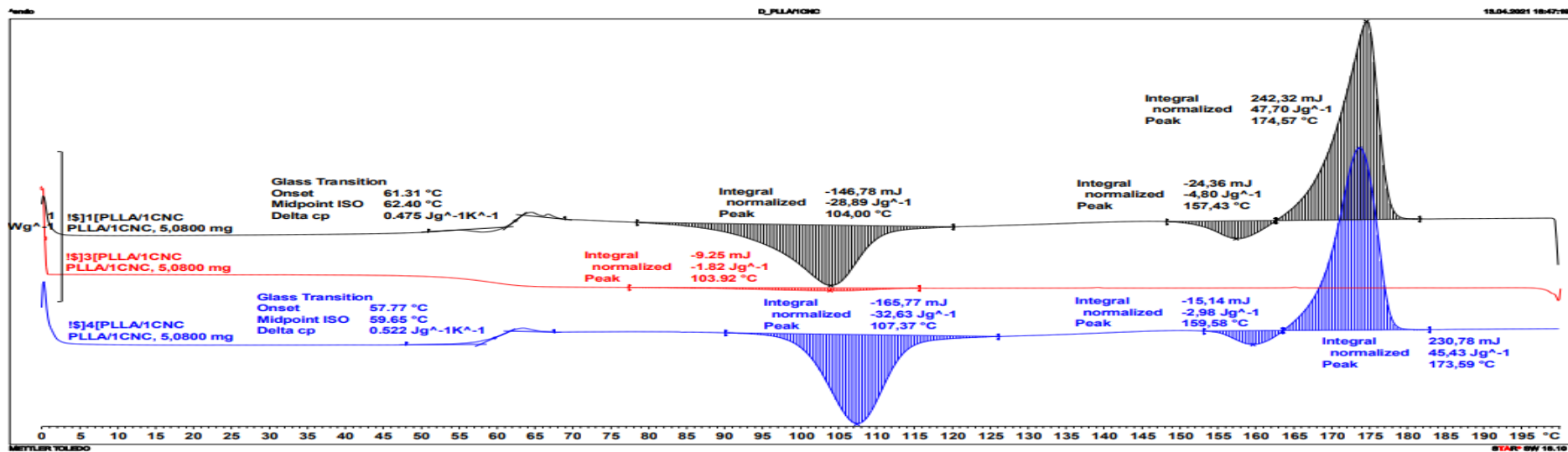
2. Ohřev

	T_g [°C]	ΔC_p [J/g·K]	T_{cc} [°C]	ΔH_{cc} [J/g]	T_{rc-h} [°C]	ΔH_{rc-h} [J/g]	T_{mh} [°C]	ΔH_{mh} [J/g]	T_{msc} [°C]	ΔH_{msc} [J/g]	ΔH_{oh} [J/g]	ΔH_{osc} [J/g]	W_m [-]	χ_h [-]	χ_{sc} [-]	ΔH_{m0-b} [J/g]	χ_c [%]
scPLA	59,70	0,509	100,84	33,37	158,91	3,59	173,45	41,52	222,29	16,57	93,7	142	1,000	0,71	0,29	107,5	19,7
scPLA/0,5IA	59,07	0,471	94,57	29,73	156,76	5,15	172,31	42,53	221,80	21,78	93,7	142	0,995	0,66	0,34	110,1	26,9
scPLA/1IA	58,91	0,438	96,22	27,06	157,42	2,96	171,99	40,46	223,28	28,00	93,7	142	0,990	0,59	0,41	113,5	34,2
scPLA/3IA	57,74	0,231	90,95	5,90	-	-	169,61	32,61	224,73	59,48	93,7	142	0,970	0,35	0,65	124,9	71,1

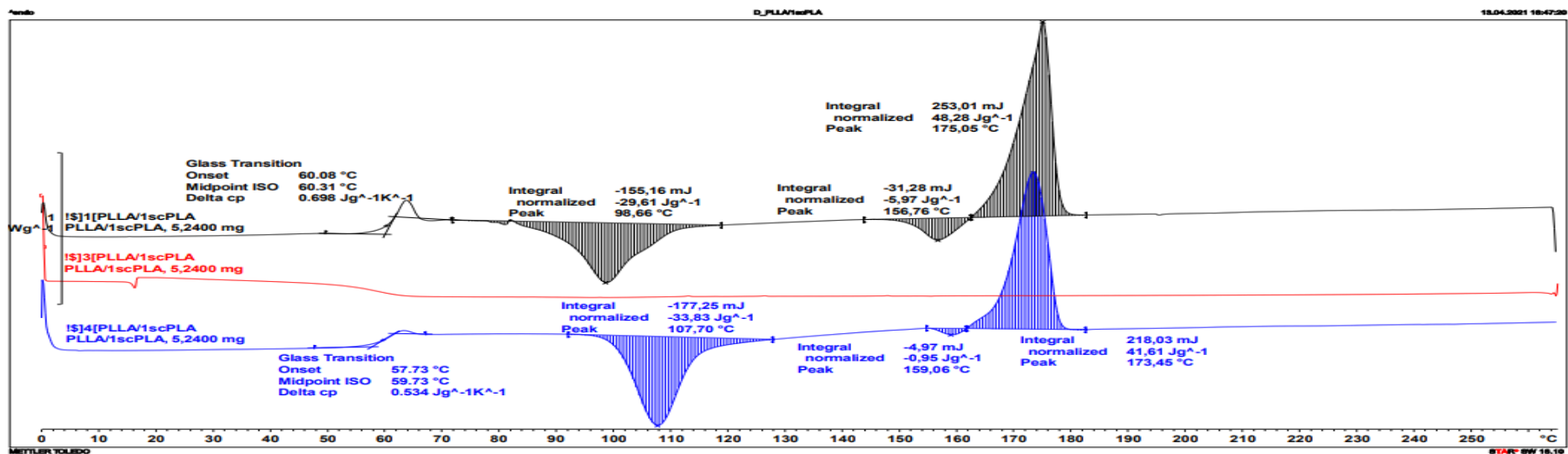
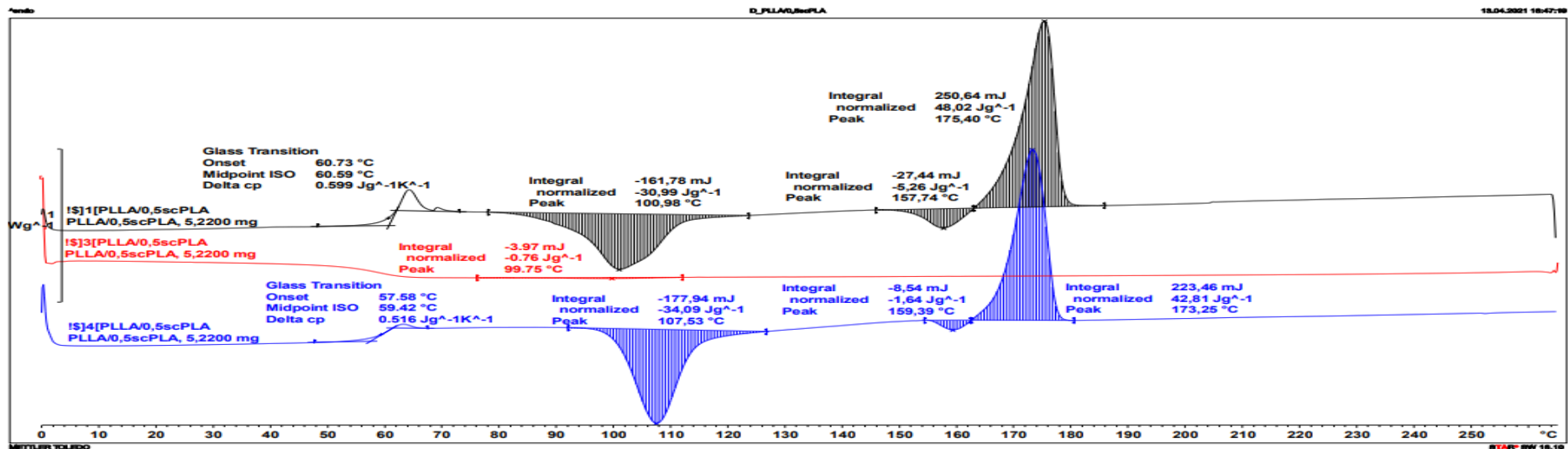
Příloha 13: DSC křivky PLLA a PLLA s 0,5 % CNC



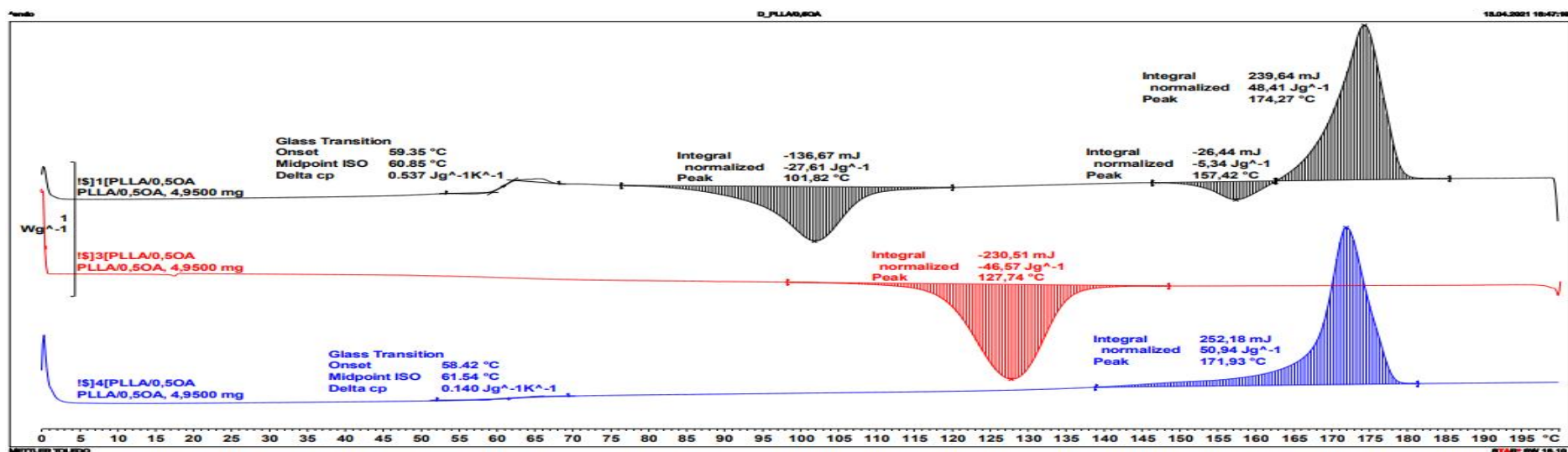
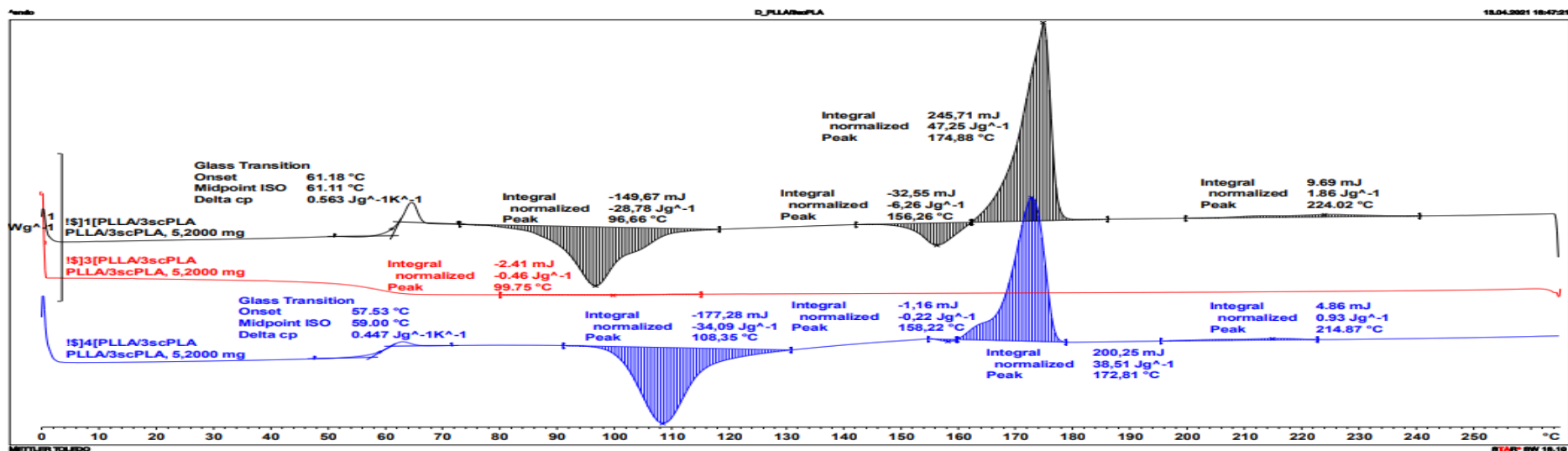
Příloha 14: DSC křivky PLLA s 1 % CNC a 3 % CNC



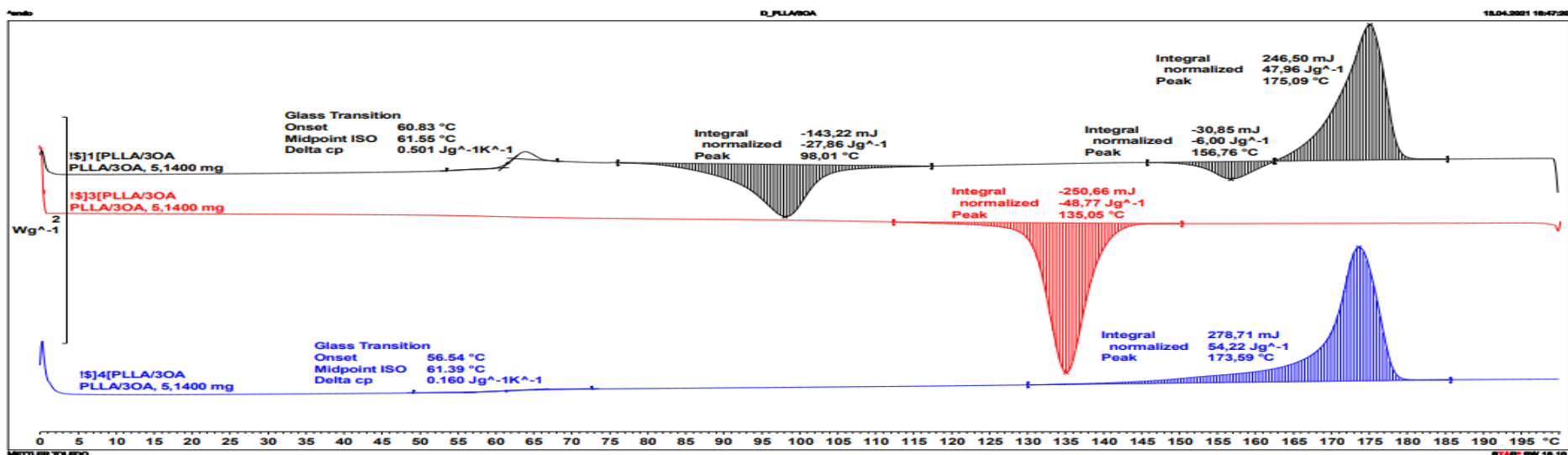
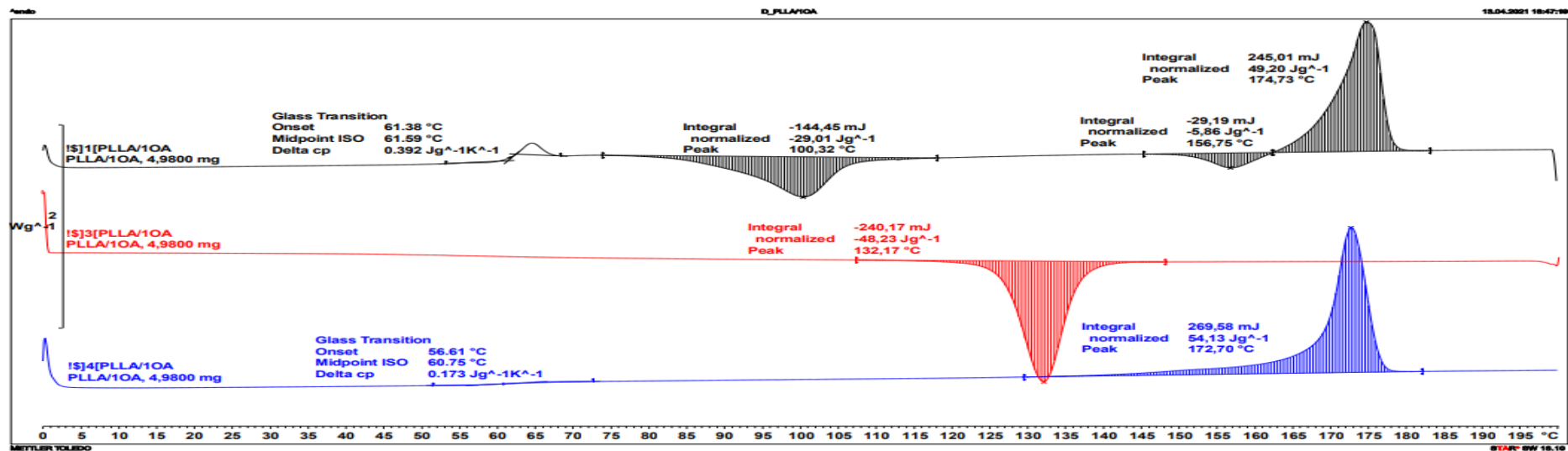
Příloha 15: DSC křivky PLLA s 0,5 % scPLA a 1 % scPLA



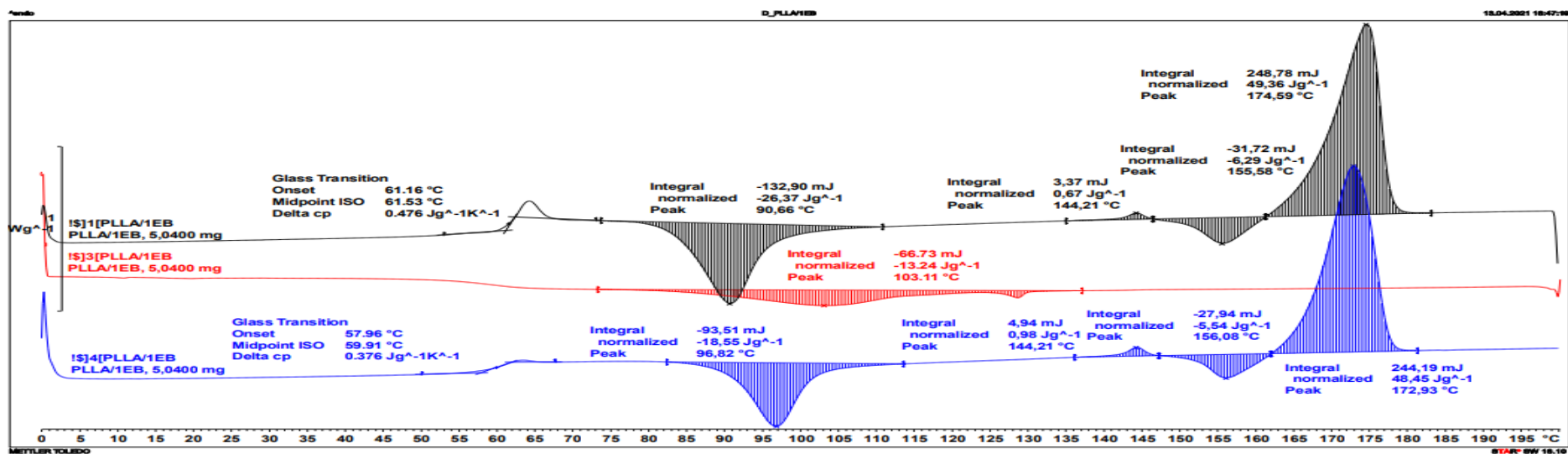
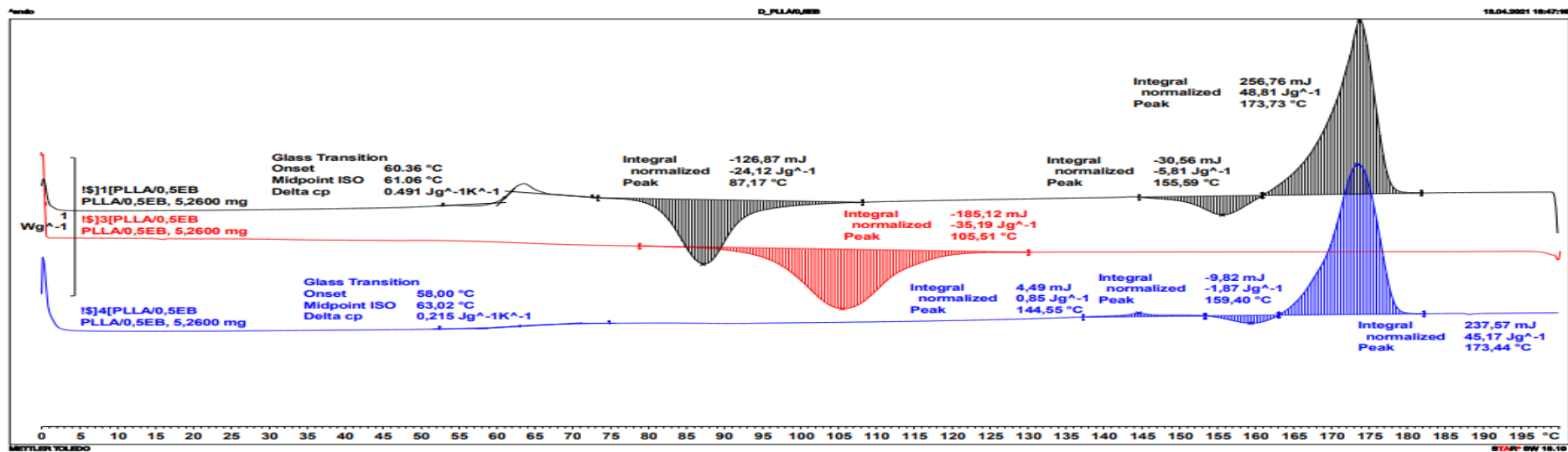
Příloha 16: DSC křivky PLLA s 3 % scPLA a 0,5 % OA



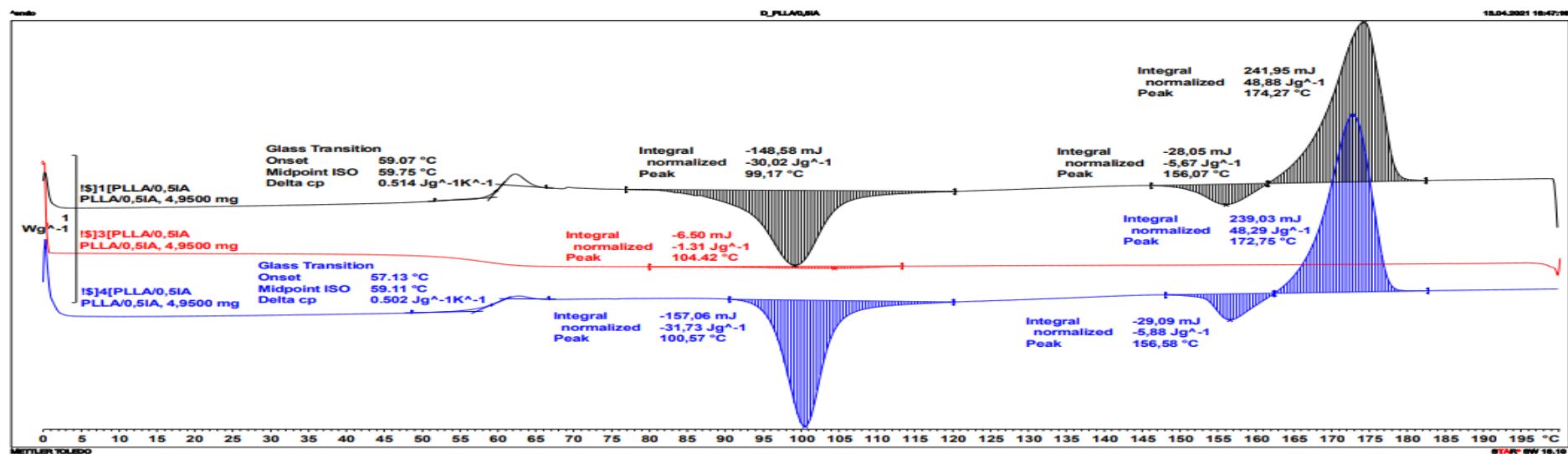
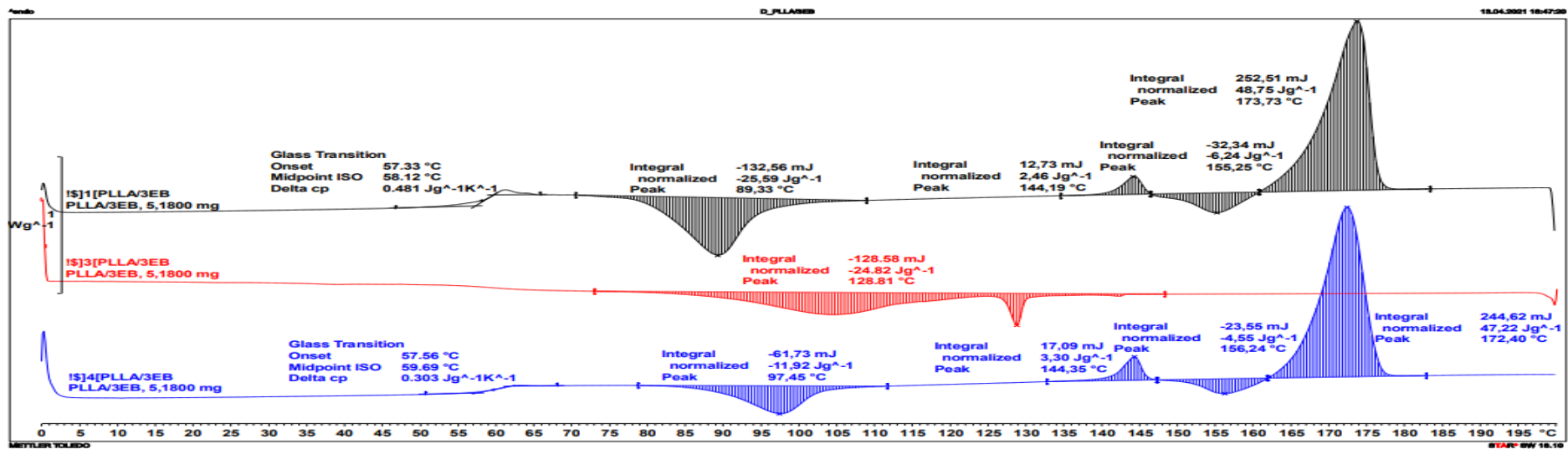
Příloha 17: DSC křivky PLLA s 1 % OA a 3 % OA



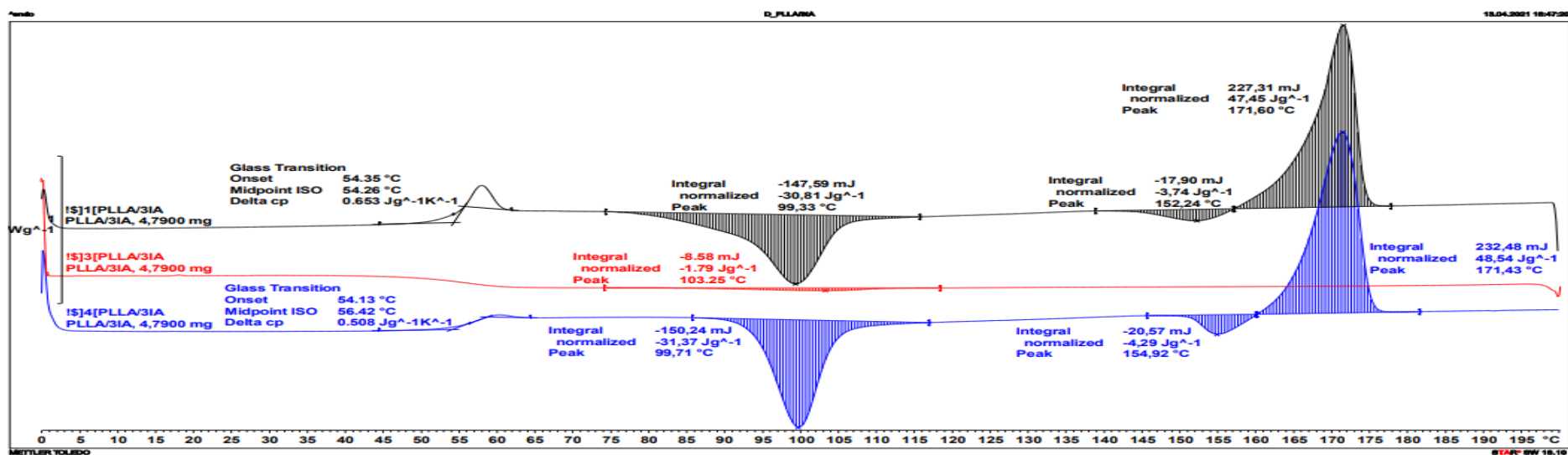
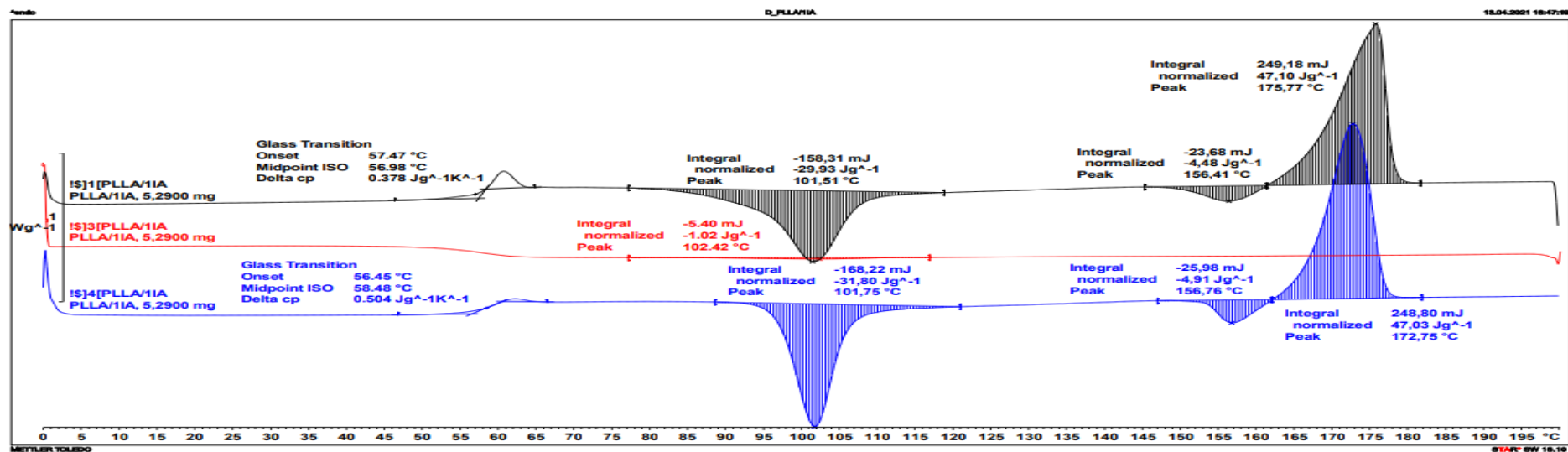
Příloha 18: DSC křivky PLLA s 0,5 % EB a 1 % EB



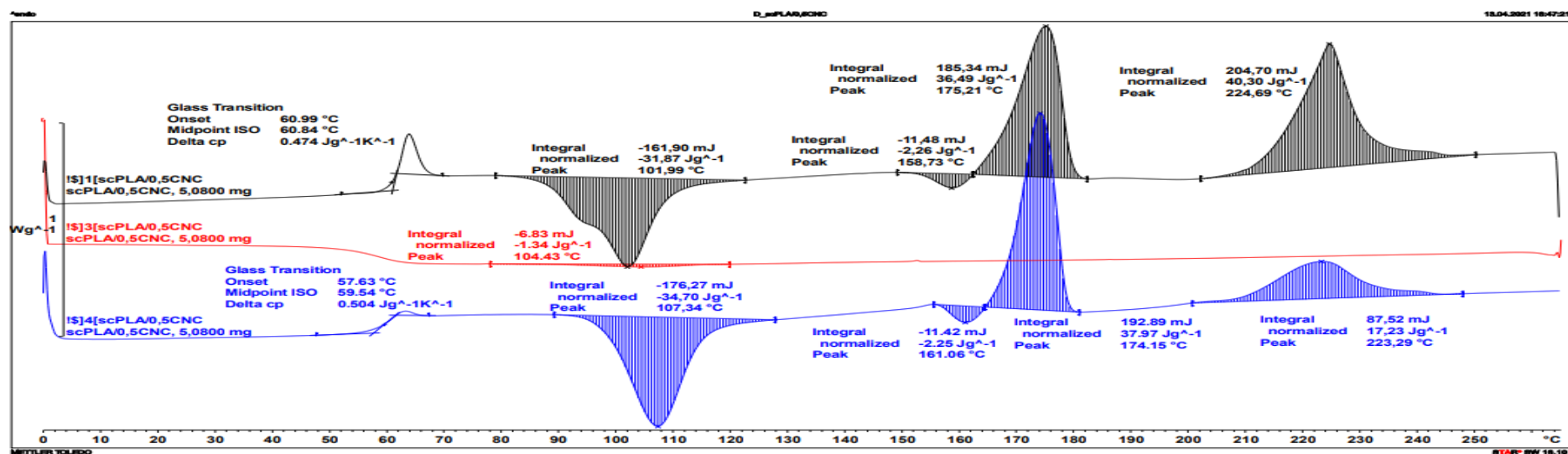
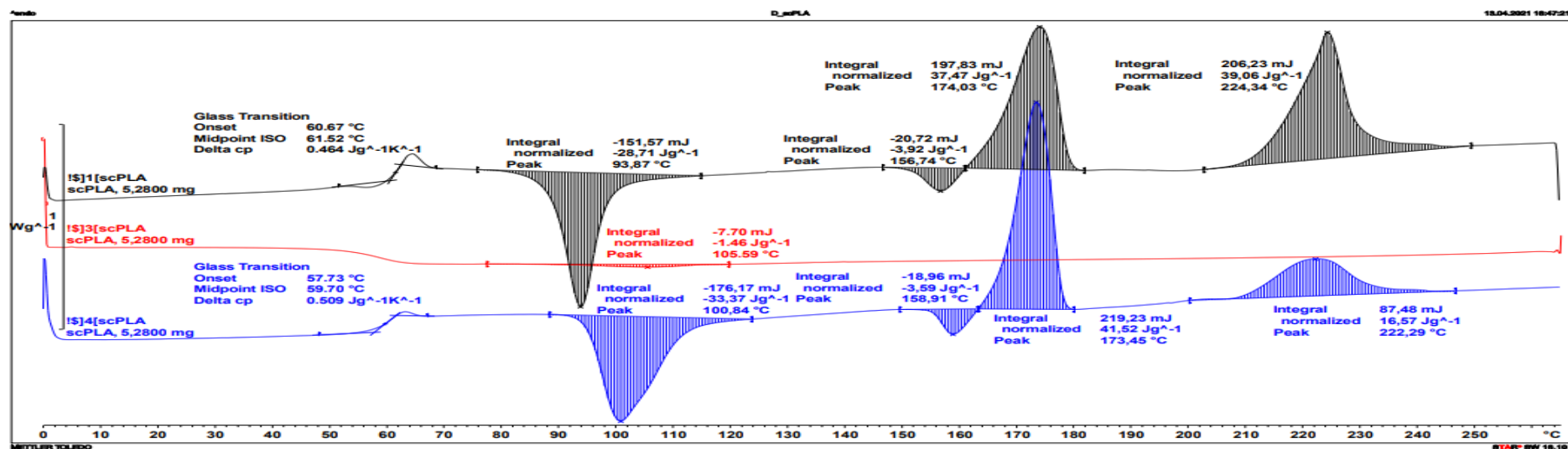
Příloha 19: DSC křivky PLLA s 3 % EB a 0,5 % IA



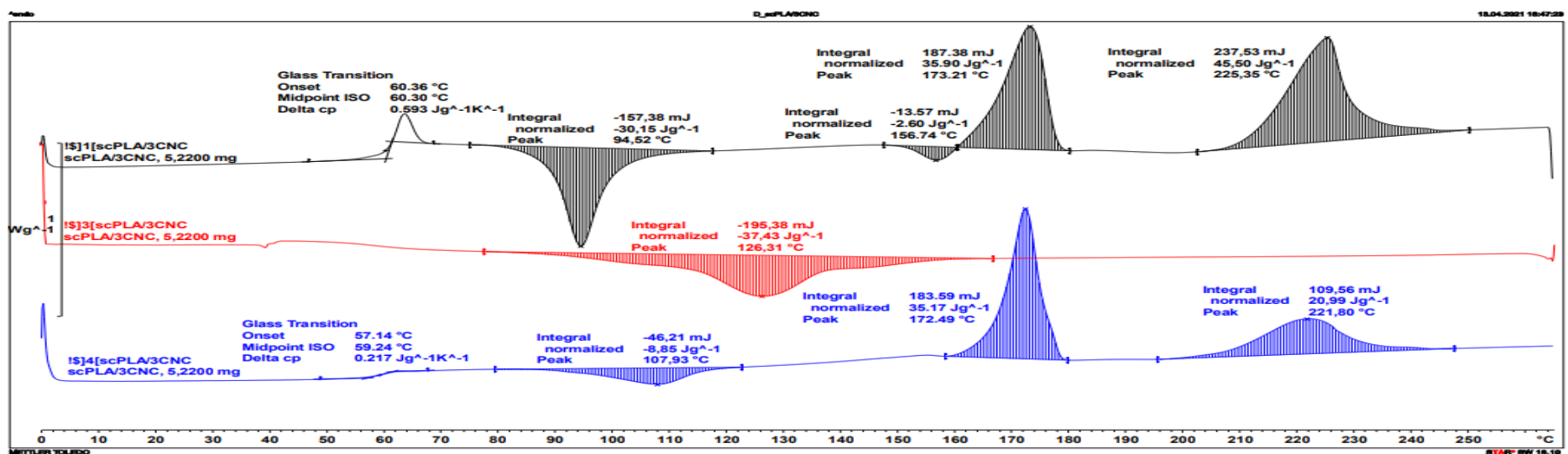
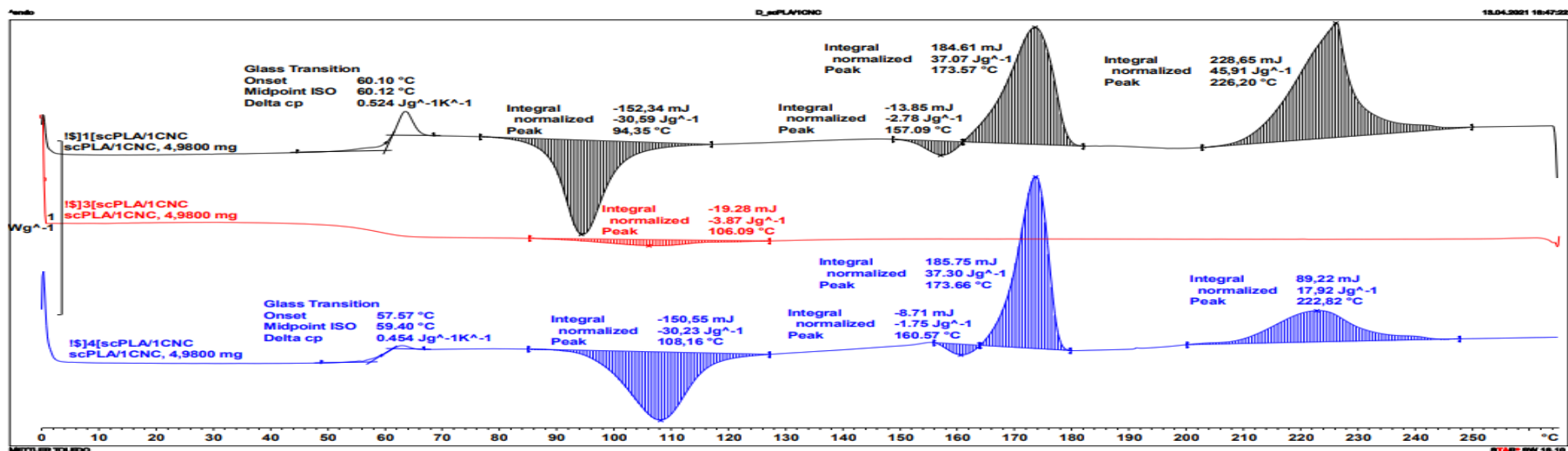
Příloha 20: DSC křivky PLLA s 1 % IA a 3 % IA



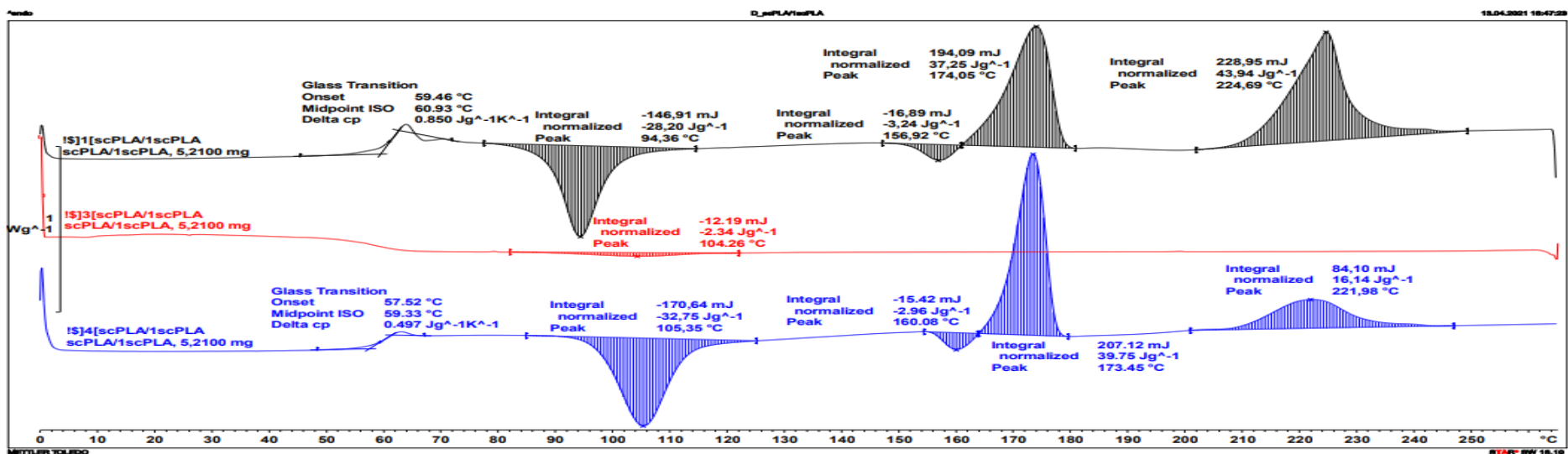
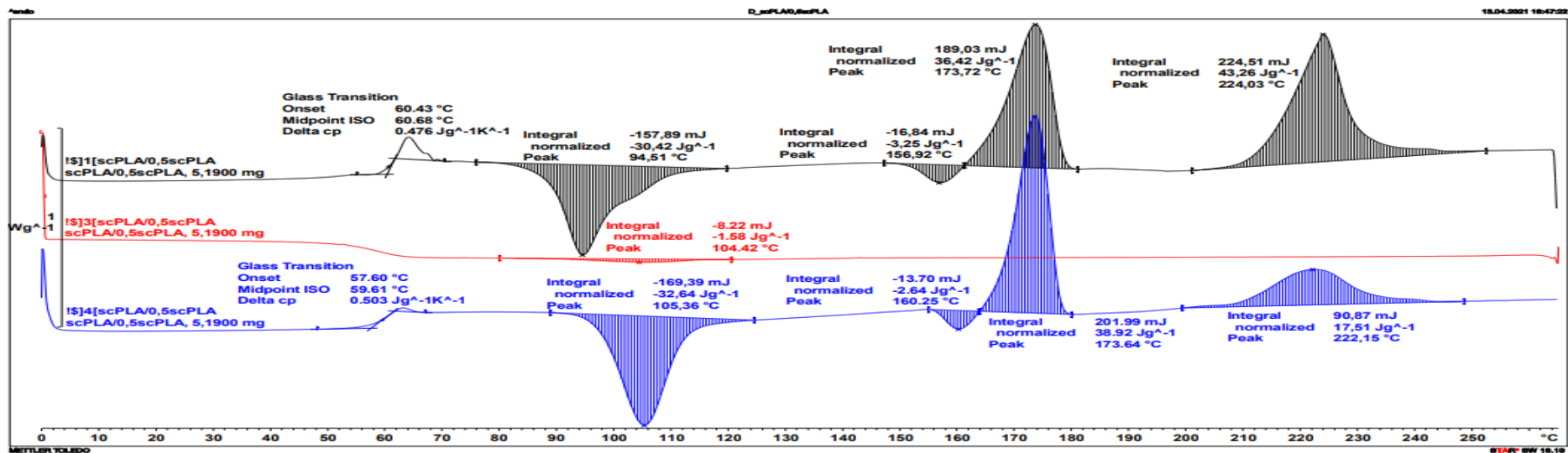
Příloha 21: DSC křivky scPLA a scPLA s 0,5 % CNC



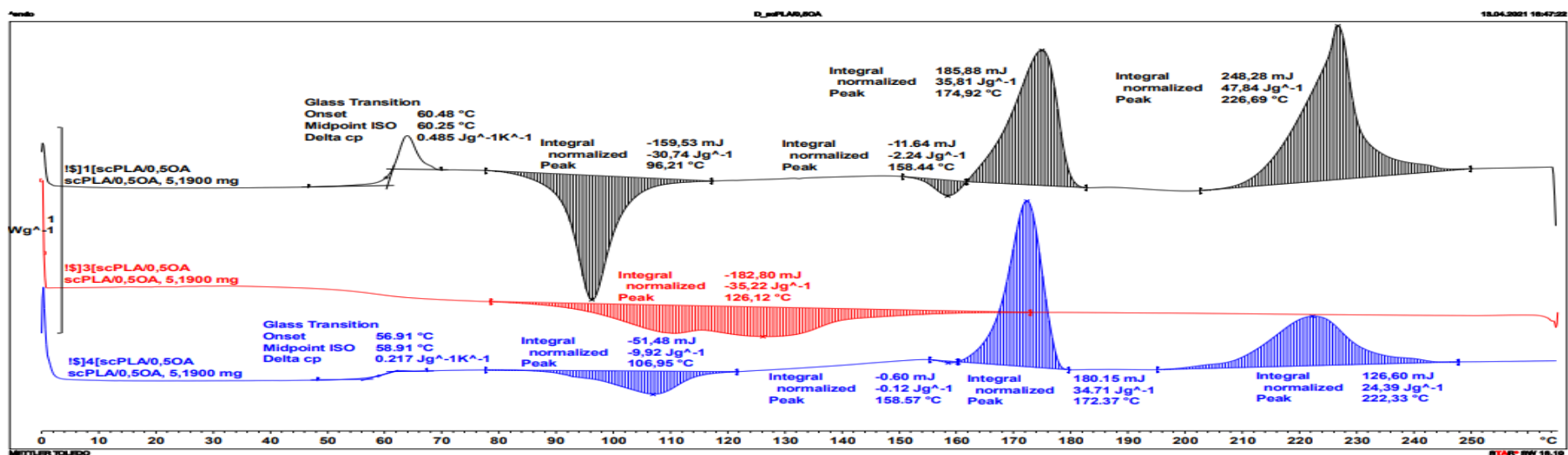
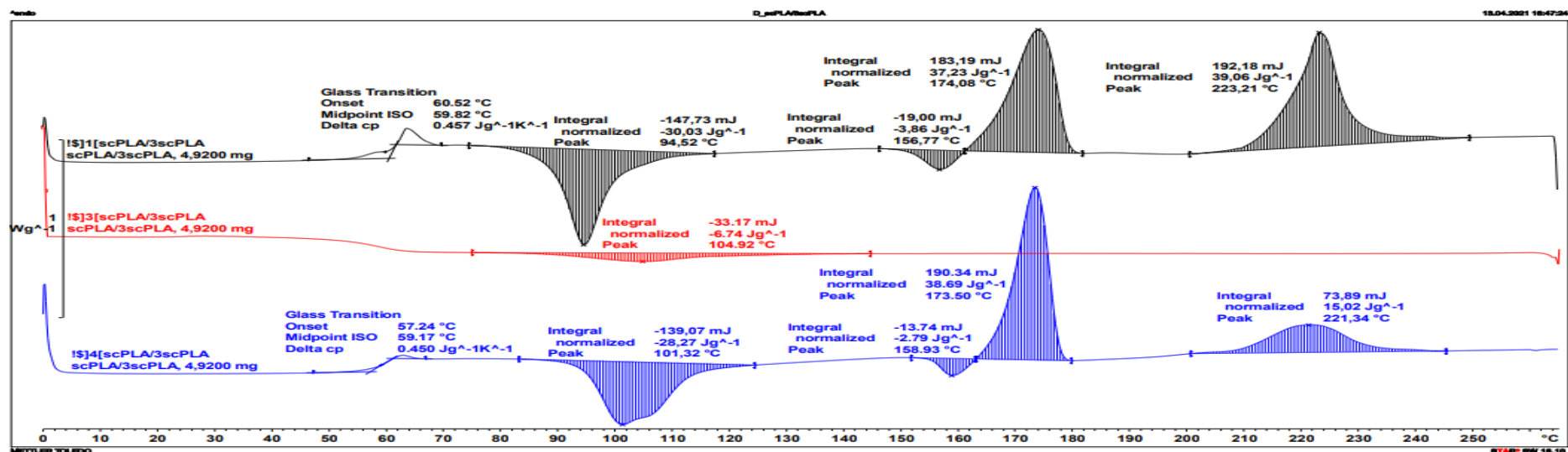
Příloha 22: DSC křivky scPLA s 1 % CNC a 3 % CNC



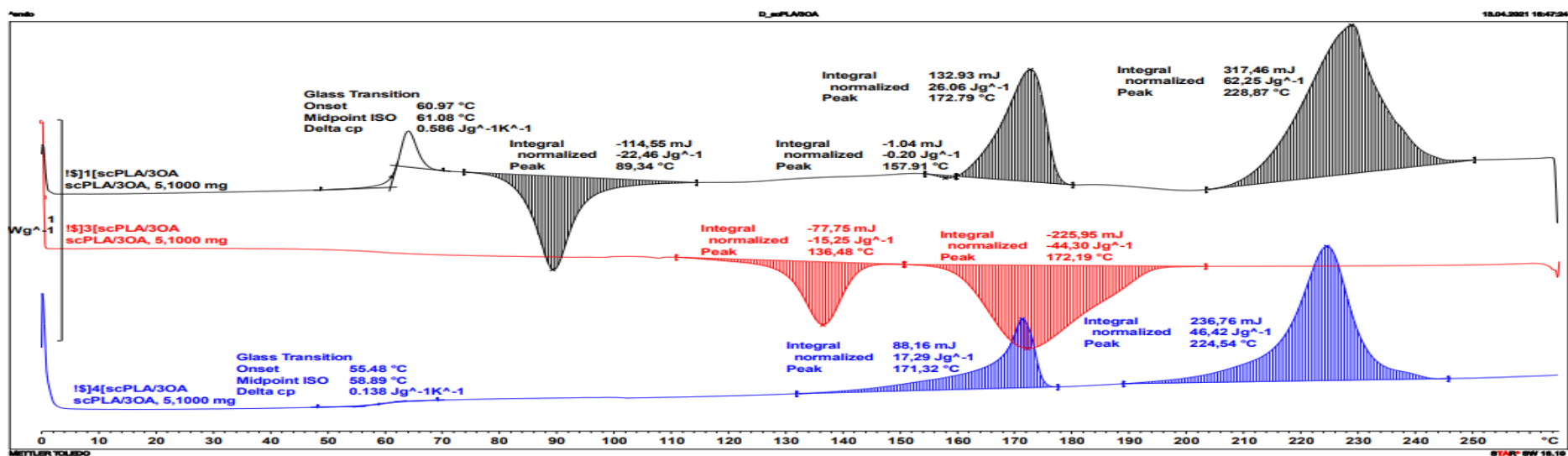
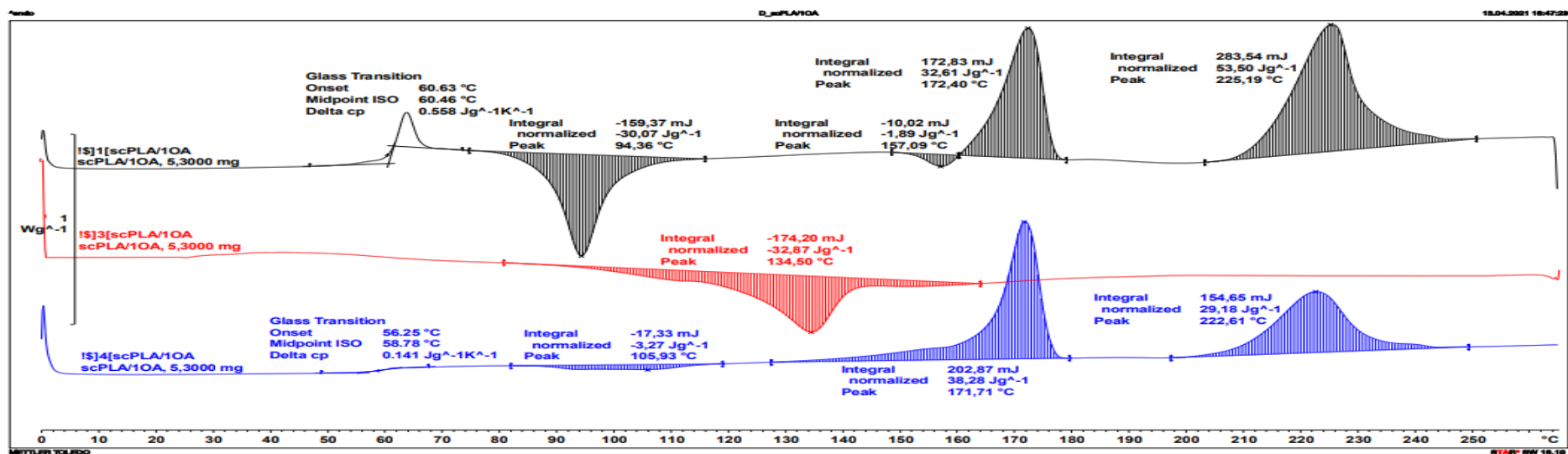
Příloha 23: DSC křivky scPLA s 0,5 % scPLA a 1 % scPLA



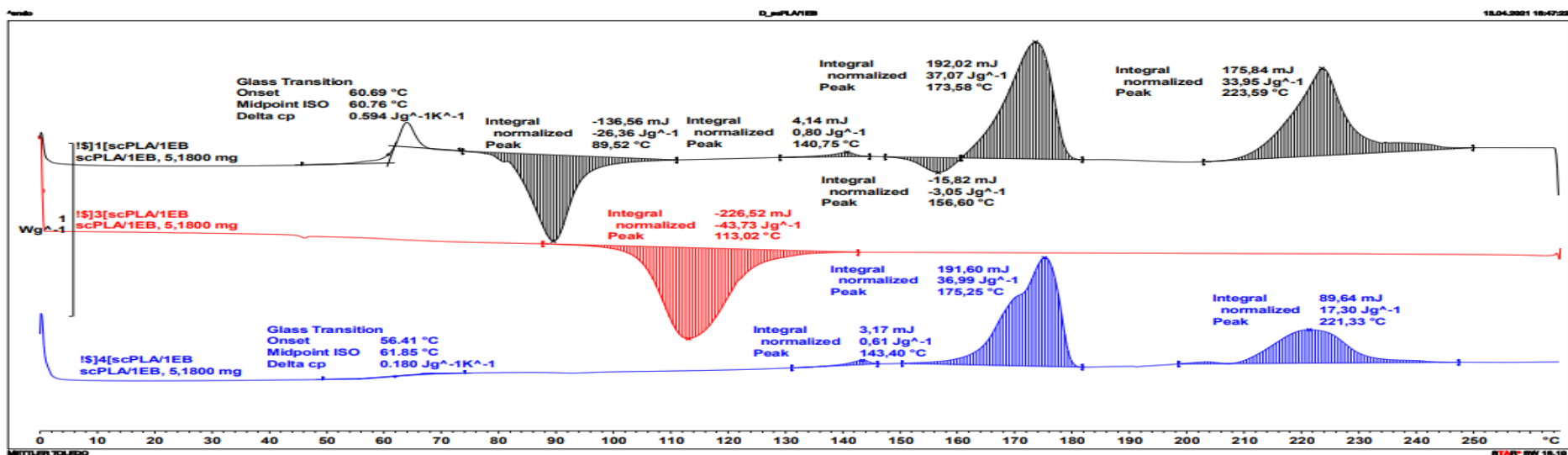
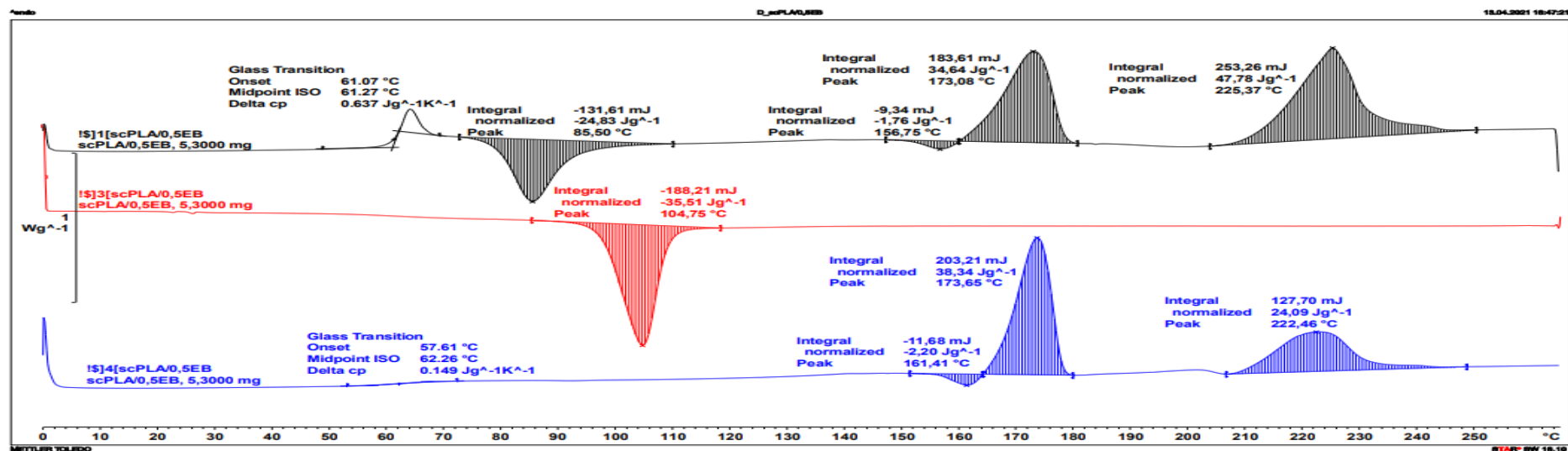
Příloha 24: DSC křivky scPLA s 3 % scPLA a 0,5 % OA



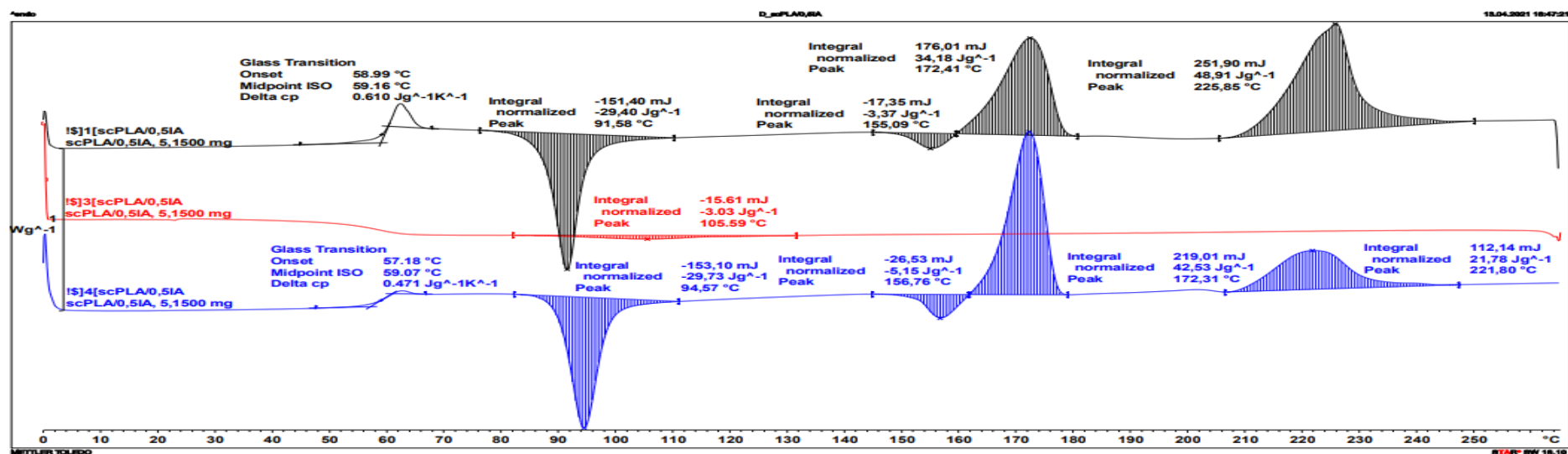
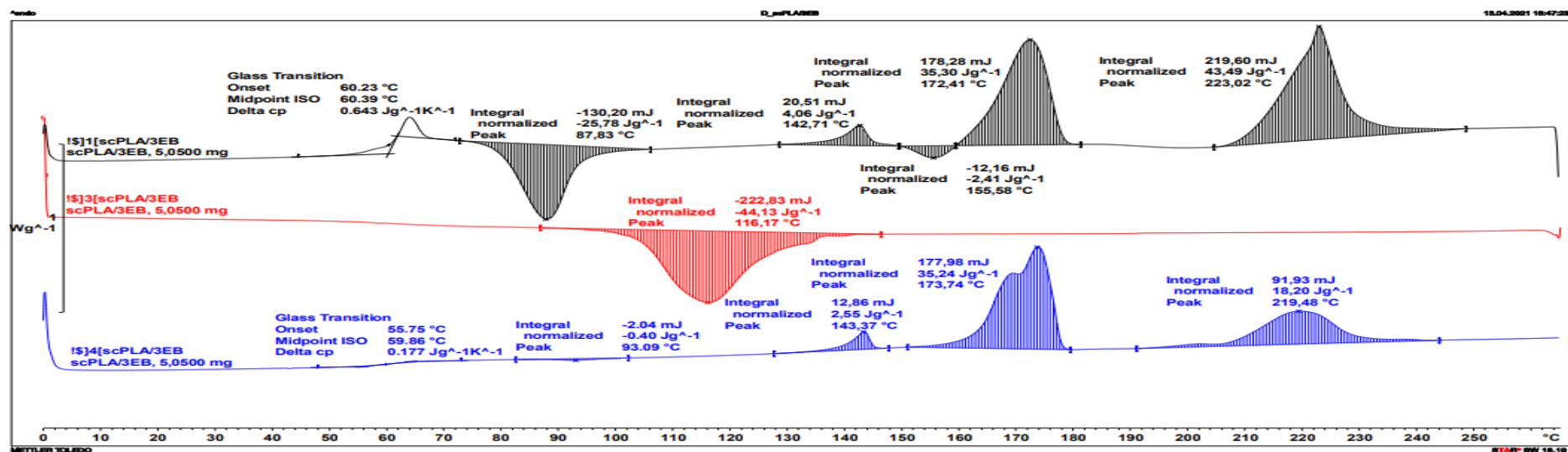
Příloha 25: DSC křivky scPLA s 1 % OA a 3 % OA



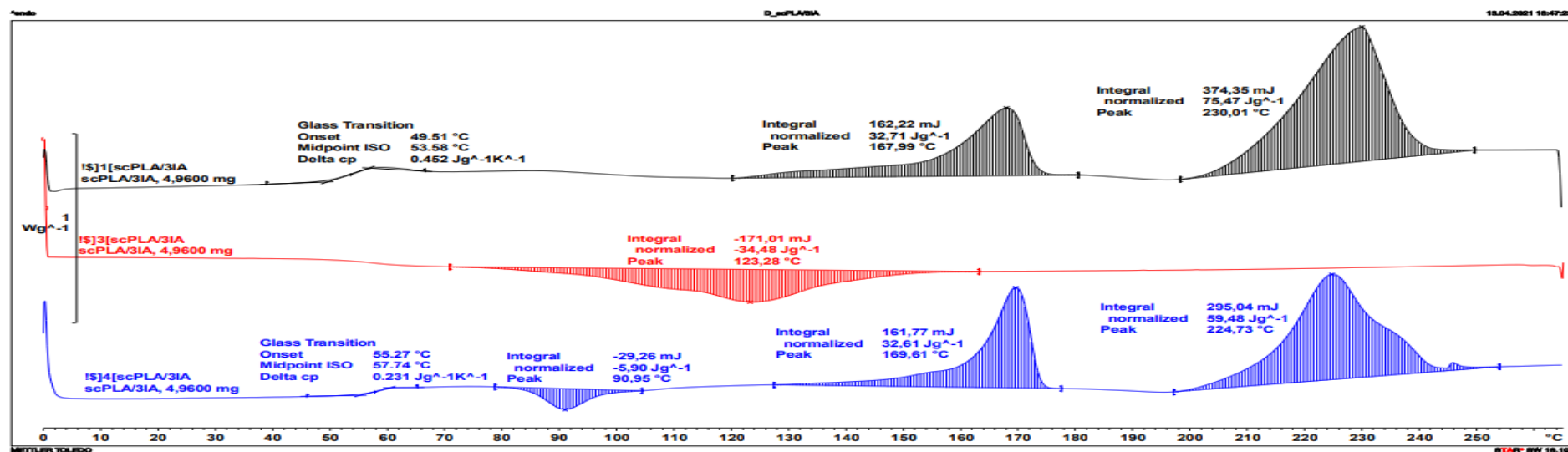
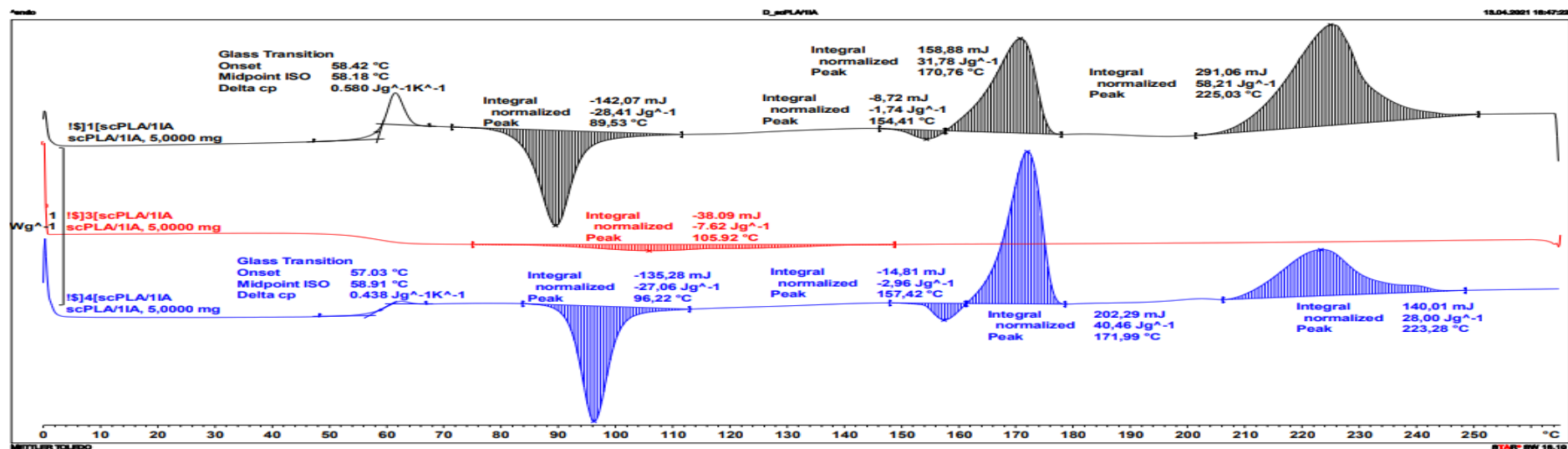
Příloha 26: DSC křivky scPLA s 0,5 % EB a 1 % EB



Příloha 27: DSC křivky scPLA s 3 % EB a 0,5 % IA



Příloha 28: DSC křivky scPLA s 1 % IA a 3 % IA



Příloha 29: Naměřené tahové vlastnosti PLLA

vzorek	PLLA SF					
	<i>b</i> [mm]	<i>h</i> [mm]	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ε_m [%]	ε_{tb} [%]
1	10,23	4,06	3285	62,3	2,2	6,0
2	10,23	4,06	3538	67,6	2,3	4,1
3	10,23	4,06	3525	65,2	2,2	6,9
4	10,23	4,06	3465	65,0	2,2	5,8
5	10,23	4,06	3457	64,4	2,2	7,2
6	10,23	4,06	3492	64,4	2,2	4,0
7	10,23	4,06	3478	64,5	2,2	4,3
8	10,23	4,06	3631	64,0	2,2	6,8
9	10,23	4,06	3512	64,4	2,2	7,8
10	10,23	4,06	3572	64,3	2,2	5,7
	$\bar{x} =$		3496	64,6	2,2	5,9
	$S_x =$		91	1,3	0,0	1,4
	$V =$		2,6	2,0	0,0	23,7

vzorek	PLLA TF					
	<i>b</i> [mm]	<i>h</i> [mm]	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ε_m [%]	ε_{tb} [%]
1	10,13	4,04	3503	65,8	2,3	3,0
2	10,13	4,04	3213	66,0	2,4	4,2
3	10,13	4,04	3530	65,6	2,3	3,6
4	10,13	4,04	3334	64,9	2,3	3,9
5	10,13	4,04	3537	65,3	2,2	4,3
6	10,13	4,04	3428	65,8	2,3	3,8
7	10,13	4,04	3537	65,4	2,2	3,8
8	10,13	4,04	3585	65,7	2,3	2,6
9	10,13	4,04	3794	65,0	2,2	4,0
10	10,13	4,04	3401	65,1	2,3	3,7
	$\bar{x} =$		3486	65,5	2,3	3,7
	$S_x =$		156	0,4	0,1	0,5
	$V =$		4,5	0,6	4,3	13,5

vzorek	PLLA/0,5EB SF					
	<i>b</i> [mm]	<i>h</i> [mm]	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ε_m [%]	ε_{tb} [%]
1	10,23	4,07	3449	62,3	2,2	2,4
2	10,23	4,07	3490	62,2	2,2	2,5
3	10,23	4,07	3477	62,3	2,2	2,3
4	10,23	4,07	3397	62,5	2,2	2,6
5	10,23	4,07	3456	62,6	2,2	2,6
6	10,23	4,07	3503	62,5	2,2	2,7
7	10,23	4,07	3463	62,2	2,2	2,5
8	10,23	4,07	3403	61,4	2,1	2,5
9	10,23	4,07	3563	62,8	2,2	2,8
10	10,23	4,07	3535	61,6	2,2	3,2
	$\bar{x} =$		3474	62,2	2,2	2,6
	$S_x =$		52	0,4	0,0	0,3
	$V =$		1,6	0,6	0,0	11,5

vzorek	PLLA/0,5 EB TF					
	<i>b</i> [mm]	<i>h</i> [mm]	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ε_m [%]	ε_{tb} [%]
1	10,13	4,04	3862	61,7	1,9	4,2
2	10,13	4,04	3638	62,0	2,0	4,5
3	10,13	4,04	3767	61,7	2,0	3,6
4	10,13	4,04	3807	61,6	1,9	6,0
5	10,13	4,04	3699	61,4	2,0	6,0
6	10,13	4,04	3826	61,0	1,9	6,2
7	10,13	4,04	3813	61,0	1,9	4,1
8	10,13	4,04	3813	60,8	1,9	4,3
9	10,13	4,04	3862	61,5	1,9	3,8
10	10,13	4,04	3914	61,2	1,9	4,5
	$\bar{x} =$		3800	61,4	1,9	4,7
	$S_x =$		81	0,4	0,0	1,0
	$V =$		2,1	0,7	0,0	21,3

vzorek	PLLA/3IA SF					
	<i>b</i> [mm]	<i>h</i> [mm]	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ε_m [%]	ε_{tb} [%]
1	10,20	4,08	3644	59,7	2,0	3,3
2	10,20	4,08	3565	59,4	2,0	3,1
3	10,20	4,08	3571	59,7	2,0	4,1
4	10,20	4,08	3531	59,1	2,0	4,9
5	10,20	4,08	3578	59,7	2,0	3,9
6	10,20	4,08	3559	59,3	2,0	3,9
7	10,20	4,08	3544	59,5	2,0	2,9
8	10,20	4,08	3571	59,8	2,0	4,4
9	10,20	4,08	3544	60,3	2,0	4,5
10	10,20	4,08	3571	59,2	2,0	3,5
$\bar{x} =$			3568	59,6	2,0	3,9
$S_x =$			31	0,3	0,0	0,6
$V =$			0,9	0,5	0,0	15,4

vzorek	PLLA/3IA TF					
	<i>b</i> [mm]	<i>h</i> [mm]	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ε_m [%]	ε_{tb} [%]
1	9,98	4,00	3624	54,8	1,6	1,6
2	9,98	4,00	3453	50,2	1,6	1,6
3	9,98	4,00	3286	55,5	1,9	1,9
4	9,98	4,00	3487	53,5	1,7	1,8
5	9,98	4,00	3632	58,3	2,0	2,1
6	9,98	4,00	3493	57,2	1,9	1,9
7	9,98	4,00	3557	60,5	2,1	2,1
8	9,98	4,00	3183	56,0	1,8	1,8
9	9,98	4,00	3618	56,3	1,8	1,8
10	9,98	4,00	3450	58,4	1,9	1,9
$\bar{x} =$			3478	56,1	1,8	1,9
$S_x =$			148	2,9	0,2	0,2
$V =$			4,3	5,2	11,1	10,5

vzorek	PLLA/3OA SF					
	<i>b</i> [mm]	<i>h</i> [mm]	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ε_m [%]	ε_{tb} [%]
1	10,21	4,07	3682	53,7	1,8	5,6
2	10,21	4,07	3670	53,8	1,8	5,8
3	10,21	4,07	3616	53,7	1,8	6,8
4	10,21	4,07	3655	53,7	1,8	6,7
5	10,21	4,07	3596	53,6	1,8	8,4
6	10,21	4,07	3657	53,7	1,8	8,9
7	10,21	4,07	3629	54,0	1,8	6,5
8	10,21	4,07	3669	53,3	1,8	7,0
9	10,21	4,07	3616	53,7	1,8	5,4
10	10,21	4,07	3657	53,4	1,8	7,4
$\bar{x} =$			3645	53,7	1,8	6,9
$S_x =$			28	0,2	0,0	1,1
$V =$			0,8	0,4	0,0	15,9

vzorek	PLLA/3OA TF					
	<i>b</i> [mm]	<i>h</i> [mm]	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ε_m [%]	ε_{tb} [%]
1	10,14	4,03	4049	47,7	1,3	1,3
2	10,14	4,03	4056	49,3	1,3	1,3
3	10,14	4,03	4015	56,0	1,6	1,7
4	10,14	4,03	4080	52,5	1,5	1,5
5	10,14	4,03	4076	51,0	1,4	1,4
6	10,14	4,03	4070	51,9	1,4	1,4
7	10,14	4,03	4049	53,2	1,5	1,5
8	10,14	4,03	4035	57,3	1,7	1,8
9	10,14	4,03	4076	52,4	1,4	1,5
10	10,14	4,03	4083	53,0	1,5	1,5
$\bar{x} =$			4059	52,4	1,5	1,5
$S_x =$			22	2,8	0,1	0,2
$V =$			0,5	5,3	6,7	13,3

Příloha 30: Naměřené tahové vlastnosti scPLA

vzorek	scPLA SF					
	<i>b</i> [mm]	<i>h</i> [mm]	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ϵ_m [%]	ϵ_{tb} [%]
1	10,21	4,06	3578	58,9	1,9	1,9
2	10,21	4,06	3558	60,8	2,0	2,1
3	10,21	4,06	3598	58,4	1,8	1,9
4	10,21	4,06	3572	60,0	1,9	1,9
5	10,21	4,06	3552	60,4	2,0	2,0
6	10,21	4,06	3578	57,8	1,8	1,8
7	10,21	4,06	3585	57,3	1,8	1,8
8	10,21	4,06	3572	58,1	1,8	1,8
9	10,21	4,06	3545	58,9	1,9	1,9
10	10,21	4,06	3545	59,9	1,9	1,9
$\bar{x} =$			3568	59,1	1,9	1,9
$S_x =$			18	1,2	0,1	0,1
$V =$			0,5	2,0	5,3	5,3

vzorek	scPLA TF					
	<i>b</i> [mm]	<i>h</i> [mm]	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ϵ_m [%]	ϵ_{tb} [%]
1	10,08	3,98	3745	32,4	0,9	0,9
2	10,08	3,98	3882	31,5	0,9	0,9
3	10,08	3,98	3659	32,5	0,9	0,9
4	10,08	3,98	3804	25,3	0,7	0,7
5	10,08	3,98	3703	30,1	0,8	0,8
6	10,08	3,98	3839	26,5	0,7	0,7
7	10,08	3,98	3888	28,9	0,8	0,8
8	10,08	3,98	4013	35,0	0,8	0,8
9	10,08	3,98	3868	35,9	0,9	0,9
10	10,08	3,98	3811	31,0	0,8	0,8
$\bar{x} =$			3821	30,9	0,8	0,8
$S_x =$			102	3,4	0,1	0,1
$V =$			2,7	11,0	12,5	12,5

vzorek	scPLA/0,5EB SF					
	<i>b</i> [mm]	<i>h</i> [mm]	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ϵ_m [%]	ϵ_{tb} [%]
1	10,18	4,08	3579	59,4	2,0	3,0
2	10,18	4,08	3577	59,5	2,1	2,4
3	10,18	4,08	3608	59,6	2,0	2,4
4	10,18	4,08	3696	60,6	2,0	2,5
5	10,18	4,08	3549	60,2	2,1	3,6
6	10,18	4,08	3546	59,5	2,0	2,8
7	10,18	4,08	3650	59,6	1,9	2,0
8	10,18	4,08	3647	59,7	2,0	2,2
9	10,18	4,08	3630	60,5	2,0	2,4
10	10,18	4,08	3557	59,9	2,1	2,6
$\bar{x} =$			3604	59,9	2,0	2,6
$S_x =$			51	0,4	0,1	0,5
$V =$			1,4	0,7	5,0	19,2

vzorek	scPLA/0,5EB TF					
	<i>b</i> [mm]	<i>h</i> [mm]	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ϵ_m [%]	ϵ_{tb} [%]
1	10,08	4,02	4012	45,3	1,3	1,3
2	10,08	4,02	4084	51,4	1,4	1,3
3	10,08	4,02	3940	50,5	1,4	1,4
4	10,08	4,02	3935	55,6	1,6	1,6
5	10,08	4,02	4052	53,4	1,4	1,4
6	10,08	4,02	4001	54,2	1,5	1,5
7	10,08	4,02	4027	54,1	1,5	1,5
8	10,08	4,02	4023	52,1	1,4	1,3
9	10,08	4,02	4057	51,9	1,4	1,4
10	10,08	4,02	3996	55,3	1,6	1,6
$\bar{x} =$			4013	52,4	1,5	1,4
$S_x =$			48	3,0	0,1	0,1
$V =$			1,2	5,7	6,7	7,1

vzorek	scPLA/3IA SF					
	<i>b</i> [mm]	<i>h</i> [mm]	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ϵ_m [%]	ϵ_{tb} [%]
1	10,20	4,02	3436	38,1	1,2	1,2
2	10,20	4,02	3477	40,8	1,2	1,2
3	10,20	4,02	3599	39,6	1,2	1,2
4	10,20	4,02	3420	36,1	1,1	1,1
5	10,20	4,02	3467	34,2	1,0	1,0
6	10,20	4,02	3571	40,5	1,2	1,2
7	10,20	4,02	3502	35,9	1,1	1,1
8	10,20	4,02	3593	34,0	1,0	1,0
9	10,20	4,02	3481	36,9	1,1	1,1
10	10,20	4,02	3431	37,5	1,1	1,1
$\bar{x} =$			3498	37,4	1,1	1,1
$S_x =$			67	2,4	0,1	0,1
$V =$			1,9	6,4	9,1	9,1

vzorek	scPLA/3IA TF					
	<i>b</i> [mm]	<i>h</i> [mm]	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ϵ_m [%]	ϵ_{tb} [%]
1	10,10	4,04	3587	31,5	0,9	0,9
2	10,10	4,04	3465	34,6	1,0	1,0
3	10,10	4,04	3633	31,7	0,9	0,9
4	10,10	4,04	3551	34,5	1,0	1,0
5	10,10	4,04	3622	31,2	0,9	0,9
6	10,10	4,04	3642	35,4	1,0	1,0
7	10,10	4,04	3677	35,5	1,0	1,0
8	10,10	4,04	3565	34,3	1,0	1,0
9	10,10	4,04	3585	30,1	0,8	0,8
10	10,10	4,04	3674	32,2	0,9	0,9
$\bar{x} =$			3600	33,1	0,9	0,9
$S_x =$			64	2,0	0,1	0,1
$V =$			2	6,0	11,1	11,1

vzorek	scPLA/3OA SF					
	<i>b</i> [mm]	<i>h</i> [mm]	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ϵ_m [%]	ϵ_{tb} [%]
1	10,22	4,07	3553	26,8	0,7	0,7
2	10,22	4,07	3350	23,4	0,7	0,7
3	10,22	4,07	3472	27,4	0,8	0,8
4	10,22	4,07	3584	23,6	0,7	0,7
5	10,22	4,07	3571	26,7	0,9	0,9
6	10,22	4,07	3440	24,3	0,7	0,7
7	10,22	4,07	3390	25,0	0,8	0,8
8	10,22	4,07	3456	28,2	0,8	0,8
9	10,22	4,07	3508	25,8	0,8	0,8
10	10,22	4,07	3510	27,4	0,8	0,8
$\bar{x} =$			3483	25,9	0,8	0,8
$S_x =$			77	1,7	0,1	0,1
$V =$			2,2	6,6	12,5	12,5

vzorek	scPLA/3OA TF					
	<i>b</i> [mm]	<i>h</i> [mm]	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ϵ_m [%]	ϵ_{tb} [%]
1	10,04	4,00	3304	20,3	0,6	0,6
2	10,04	4,00	3610	21,3	0,6	0,6
3	10,04	4,00	3580	19,2	0,5	0,5
4	10,04	4,00	3498	18,5	0,5	0,5
5	10,04	4,00	3209	17,9	0,6	0,6
6	10,04	4,00	3534	18,0	0,5	0,5
7	10,04	4,00	3484	21,0	0,6	0,6
8	10,04	4,00	3606	20,9	0,6	0,6
9	10,04	4,00	3527	24,2	0,7	0,7
10	10,04	4,00	3474	19,7	0,6	0,6
$\bar{x} =$			3483	20,1	0,6	0,6
$S_x =$			130	1,9	0,1	0,1
$V =$			3,7	9,5	16,7	16,7

Příloha 31: Naměřené rázové houževnatosti Charpy PLLA

vzorek	PLLA SF			
	<i>b</i> [mm]	<i>h</i> [mm]	<i>E_c</i> [J]	<i>a_{cU}</i> [kJ/m ²]
1	10,20	4,00	0,725	17,8
2	10,20	4,00	0,836	20,5
3	10,20	4,00	0,757	18,6
4	10,20	4,00	0,763	18,7
5	10,20	4,00	0,814	20,0
6	10,20	4,00	0,701	17,2
7	10,20	4,00	0,752	18,4
8	10,20	4,00	0,790	19,4
9	10,20	4,00	0,873	21,4
10	10,20	4,00	0,652	16,0
$\bar{x} =$				18,8
$S_x =$				1,6
$v =$				8,5

vzorek	PLLA TF			
	<i>b</i> [mm]	<i>h</i> [mm]	<i>E_c</i> [J]	<i>a_{cU}</i> [kJ/m ²]
1	10,14	4,02	1,427	35,0
2	10,14	4,02	0,768	18,8
3	10,14	4,02	0,650	15,9
4	10,14	4,02	0,690	16,9
5	10,14	4,02	0,890	21,8
6	10,14	4,02	1,147	28,1
7	10,14	4,02	0,731	17,9
8	10,14	4,02	1,445	35,4
9	10,14	4,02	0,634	15,6
10	10,14	4,02	0,930	22,8
$\bar{x} =$				22,8
$S_x =$				7,5
$v =$				32,9

vzorek	PLLA/0,5EB SF			
	<i>b</i> [mm]	<i>h</i> [mm]	<i>E_c</i> [J]	<i>a_{cU}</i> [kJ/m ²]
1	10,20	3,98	0,706	17,4
2	10,20	3,98	0,710	17,5
3	10,20	3,98	0,710	17,5
4	10,20	3,98	0,727	17,9
5	10,20	3,98	0,716	17,6
6	10,20	3,98	0,712	17,5
7	10,20	3,98	0,665	16,4
8	10,20	3,98	0,701	17,3
9	10,20	3,98	0,661	16,3
10	10,20	3,98	0,721	17,8
$\bar{x} =$				17,3
$S_x =$				0,5
$v =$				2,9

vzorek	PLLA/0,5EB TF			
	<i>b</i> [mm]	<i>h</i> [mm]	<i>E_c</i> [J]	<i>a_{cU}</i> [kJ/m ²]
1	10,10	4,03	2,065	50,7
2	10,10	4,03	2,399	58,9
3	10,10	4,03	2,032	49,9
4	10,10	4,03	2,324	57,1
5	10,10	4,03	2,128	52,3
6	10,10	4,03	1,864	45,8
7	10,10	4,03	1,928	47,4
8	10,10	4,03	1,878	46,1
9	10,10	4,03	2,233	54,9
10	10,10	4,03	1,833	45,0
$\bar{x} =$				50,8
$S_x =$				4,9
$v =$				9,6

vzorek	PLLA/3IA SF			
	<i>b [mm]</i>	<i>h [mm]</i>	<i>Ec [J]</i>	<i>a_{cu} [kJ/m²]</i>
1	10,17	4,02	0,732	17,9
2	10,17	4,02	0,774	18,9
3	10,17	4,02	0,736	18,0
4	10,17	4,02	0,768	18,8
5	10,17	4,02	0,759	18,6
6	10,17	4,02	0,569	13,9
7	10,17	4,02	0,712	17,4
8	10,17	4,02	0,732	17,9
9	10,17	4,02	0,736	18,0
10	10,17	4,02	0,736	18,0
$\bar{x} =$				17,7
$S_x =$				1,4
$v =$				7,9

vzorek	PLLA/3IA TF			
	<i>b [mm]</i>	<i>h [mm]</i>	<i>Ec [J]</i>	<i>a_{cu} [kJ/m²]</i>
1	10,00	4,03	0,779	19,3
2	10,00	4,03	0,736	18,3
3	10,00	4,03	0,879	21,8
4	10,00	4,03	0,852	21,1
5	10,00	4,03	0,820	20,3
6	10,00	4,03	0,757	18,8
7	10,00	4,03	0,964	23,9
8	10,00	4,03	0,682	16,9
9	10,00	4,03	0,832	20,6
10	10,00	4,03	0,900	22,3
$\bar{x} =$				20,3
$S_x =$				2,1
$v =$				10,3

vzorek	PLLA/3OA SF			
	<i>b [mm]</i>	<i>h [mm]</i>	<i>Ec [J]</i>	<i>a_{cu} [kJ/m²]</i>
1	10,21	4,02	0,836	20,4
2	10,21	4,02	0,763	18,6
3	10,21	4,02	0,736	17,9
4	10,21	4,02	0,774	18,9
5	10,21	4,02	0,863	21,0
6	10,21	4,02	0,927	22,6
7	10,21	4,02	0,770	18,8
8	10,21	4,02	0,770	18,8
9	10,21	4,02	0,594	14,5
10	10,21	4,02	0,736	17,9
$\bar{x} =$				18,9
$S_x =$				2,2
$v =$				11,6

vzorek	PLLA/3OA TF			
	<i>b [mm]</i>	<i>h [mm]</i>	<i>Ec [J]</i>	<i>a_{cu} [kJ/m²]</i>
1	10,10	4,02	0,415	10,2
2	10,10	4,02	0,455	11,2
3	10,10	4,02	0,465	11,5
4	10,10	4,02	0,447	11,0
5	10,10	4,02	0,656	16,2
6	10,10	4,02	0,608	15,0
7	10,10	4,02	0,451	11,1
8	10,10	4,02	0,530	13,1
9	10,10	4,02	0,371	9,1
10	10,10	4,02	0,623	15,3
$\bar{x} =$				12,4
$S_x =$				2,4
$v =$				19,4

Příloha 32: Naměřené rázové houževnatosti Charpy scPLA

vzorek	scPLA SF			
	<i>b</i> [mm]	<i>h</i> [mm]	<i>E_c</i> [J]	<i>a_{cu}</i> [kJ/m ²]
1	10,22	4,01	0,695	17,0
2	10,22	4,01	0,721	17,6
3	10,22	4,01	0,623	15,2
4	10,22	4,01	0,686	16,7
5	10,22	4,01	0,727	17,7
6	10,22	4,01	0,759	18,5
7	10,22	4,01	0,727	17,7
8	10,22	4,01	0,710	17,3
9	10,22	4,01	0,682	16,6
10	10,22	4,01	0,732	17,9
$\bar{x} =$				17,2
$S_x =$				0,9
$V =$				5,2

vzorek	scPLA TF			
	<i>b</i> [mm]	<i>h</i> [mm]	<i>E_c</i> [J]	<i>a_{cu}</i> [kJ/m ²]
1	10,05	3,96	0,356	8,9
2	10,05	3,96	0,559	14,0
3	10,05	3,96	0,534	13,4
4	10,05	3,96	0,598	15,0
5	10,05	3,96	0,656	16,5
6	10,05	3,96	0,367	9,2
7	10,05	3,96	0,637	16,0
8	10,05	3,96	0,421	10,6
9	10,05	3,96	0,577	14,5
10	10,05	3,96	0,661	16,6
$\bar{x} =$				13,5
$S_x =$				2,9
$V =$				21,5

vzorek	scPLA/0,5EB SF			
	<i>b</i> [mm]	<i>h</i> [mm]	<i>E_c</i> [J]	<i>a_{cu}</i> [kJ/m ²]
1	10,19	4,03	0,727	17,7
2	10,19	4,03	0,652	15,9
3	10,19	4,03	0,716	17,4
4	10,19	4,03	0,710	17,3
5	10,19	4,03	0,732	17,8
6	10,19	4,03	0,732	17,8
7	10,19	4,03	0,706	17,2
8	10,19	4,03	0,716	17,4
9	10,19	4,03	0,727	17,7
10	10,19	4,03	0,716	17,4
$\bar{x} =$				17,4
$S_x =$				0,6
$V =$				3,4

vzorek	scPLA/0,5EB TF			
	<i>b</i> [mm]	<i>h</i> [mm]	<i>E_c</i> [J]	<i>a_{cu}</i> [kJ/m ²]
1	10,02	3,98	1,322	33,1
2	10,02	3,98	0,899	22,5
3	10,02	3,98	0,930	23,3
4	10,02	3,98	1,152	28,9
5	10,02	3,98	0,988	24,8
6	10,02	3,98	0,909	22,8
7	10,02	3,98	0,955	23,9
8	10,02	3,98	0,931	23,3
9	10,02	3,98	1,002	25,1
10	10,02	3,98	1,235	31,0
$\bar{x} =$				25,9
$S_x =$				3,8
$V =$				14,7

vzorek	scPLA/3IA SF			
	<i>b [mm]</i>	<i>h [mm]</i>	<i>Ec [J]</i>	<i>a_{cu} [kJ/m²]</i>
1	10,20	4,06	0,727	17,6
2	10,20	4,06	0,616	14,9
3	10,20	4,06	0,548	13,2
4	10,20	4,06	0,710	17,1
5	10,20	4,06	0,774	18,7
6	10,20	4,06	0,627	15,1
7	10,20	4,06	0,779	18,8
8	10,20	4,06	0,759	18,3
9	10,20	4,06	0,763	18,4
10	10,20	4,06	0,616	14,9
$\bar{x} =$				16,7
$S_x =$				2,0
$V =$				12,0

vzorek	scPLA/3IA TF			
	<i>b [mm]</i>	<i>h [mm]</i>	<i>Ec [J]</i>	<i>a_{cu} [kJ/m²]</i>
1	10,05	4,01	0,631	15,7
2	10,05	4,01	0,461	11,4
3	10,05	4,01	0,534	13,3
4	10,05	4,01	0,710	17,6
5	10,05	4,01	0,686	17,0
6	10,05	4,01	0,682	16,9
7	10,05	4,01	0,695	17,2
8	10,05	4,01	0,671	16,6
9	10,05	4,01	0,411	10,2
10	10,05	4,01	0,727	18,0
$\bar{x} =$				15,4
$S_x =$				2,8
$V =$				18,2

vzorek	scPLA/3OA SF			
	<i>b [mm]</i>	<i>h [mm]</i>	<i>Ec [J]</i>	<i>a_{cu} [kJ/m²]</i>
1	10,20	4,05	0,478	11,6
2	10,20	4,05	0,455	11,0
3	10,20	4,05	0,420	10,2
4	10,20	4,05	0,520	12,6
5	10,20	4,05	0,563	13,6
6	10,20	4,05	0,516	12,5
7	10,20	4,05	0,447	10,8
8	10,20	4,05	0,538	13,0
9	10,20	4,05	0,390	9,4
10	10,20	4,05	0,475	11,5
$\bar{x} =$				11,6
$S_x =$				1,3
$V =$				11,2

vzorek	scPLA/3OA TF			
	<i>b [mm]</i>	<i>h [mm]</i>	<i>Ec [J]</i>	<i>a_{cu} [kJ/m²]</i>
1	10,04	3,97	0,298	7,5
2	10,04	3,97	0,403	10,1
3	10,04	3,97	0,390	9,8
4	10,04	3,97	0,362	9,1
5	10,04	3,97	0,342	8,6
6	10,04	3,97	0,316	7,9
7	10,04	3,97	0,333	8,4
8	10,04	3,97	0,210	5,3
9	10,04	3,97	0,198	5,0
10	10,04	3,97	0,225	5,6
$\bar{x} =$				7,7
$S_x =$				1,9
$V =$				24,7

Příloha 33: Naměřené teploty měknutí dle Vicata PLLA

vzorek	PLLA SF
	VST [°C]
1	60,5
2	60,4
3	60,9
\bar{x} =	60,6
S_x =	0,3
v =	0,5

vzorek	PLLA TF
	VST [°C]
1	61,6
2	61,0
3	60,7
\bar{x} =	61,1
S_x =	0,5
v =	0,8

vzorek	PLLA/0,5EB SF
	VST [°C]
1	60,1
2	60,3
3	60,6
\bar{x} =	60,3
S_x =	0,3
v =	0,5

vzorek	PLLA/0,5EB TF
	VST [°C]
1	92,0
2	92,3
3	92,7
\bar{x} =	92,3
S_x =	0,4
v =	0,4

vzorek	PLLA/3IA SF
	VST [°C]
1	54,6
2	54,5
3	55,1
\bar{x} =	54,7
S_x =	0,3
v =	0,5

vzorek	PLLA/3IA TF
	VST [°C]
1	54,7
2	54,4
3	54,5
\bar{x} =	54,5
S_x =	0,2
v =	0,4

vzorek	PLLA/3OA SF
	VST [°C]
1	60,8
2	60,3
3	60,4
\bar{x} =	60,5
S_x =	0,3
v =	0,5

vzorek	PLLA/3OA TF
	VST [°C]
1	104,6
2	104,9
3	106,3
\bar{x} =	105,3
S_x =	0,9
v =	0,9

Příloha 34: Naměřené teploty měknutí dle Vicata scPLA

vzorek	scPLA SF
	VST [°C]
1	62,0
2	60,5
3	60,7
$\bar{x} =$	61,1
$S_x =$	0,8
$v =$	1,3

vzorek	scPLA TF
	VST [°C]
1	112,8
2	112,5
3	112,3
$\bar{x} =$	112,5
$S_x =$	0,3
$v =$	0,3

vzorek	scPLA/0,5EB SF
	VST [°C]
1	60,8
2	60,2
3	60,3
$\bar{x} =$	60,4
$S_x =$	0,3
$v =$	0,5

vzorek	scPLA/0,5EB TF
	VST [°C]
1	104
2	104,7
3	104,8
$\bar{x} =$	104,5
$S_x =$	0,4
$v =$	0,4

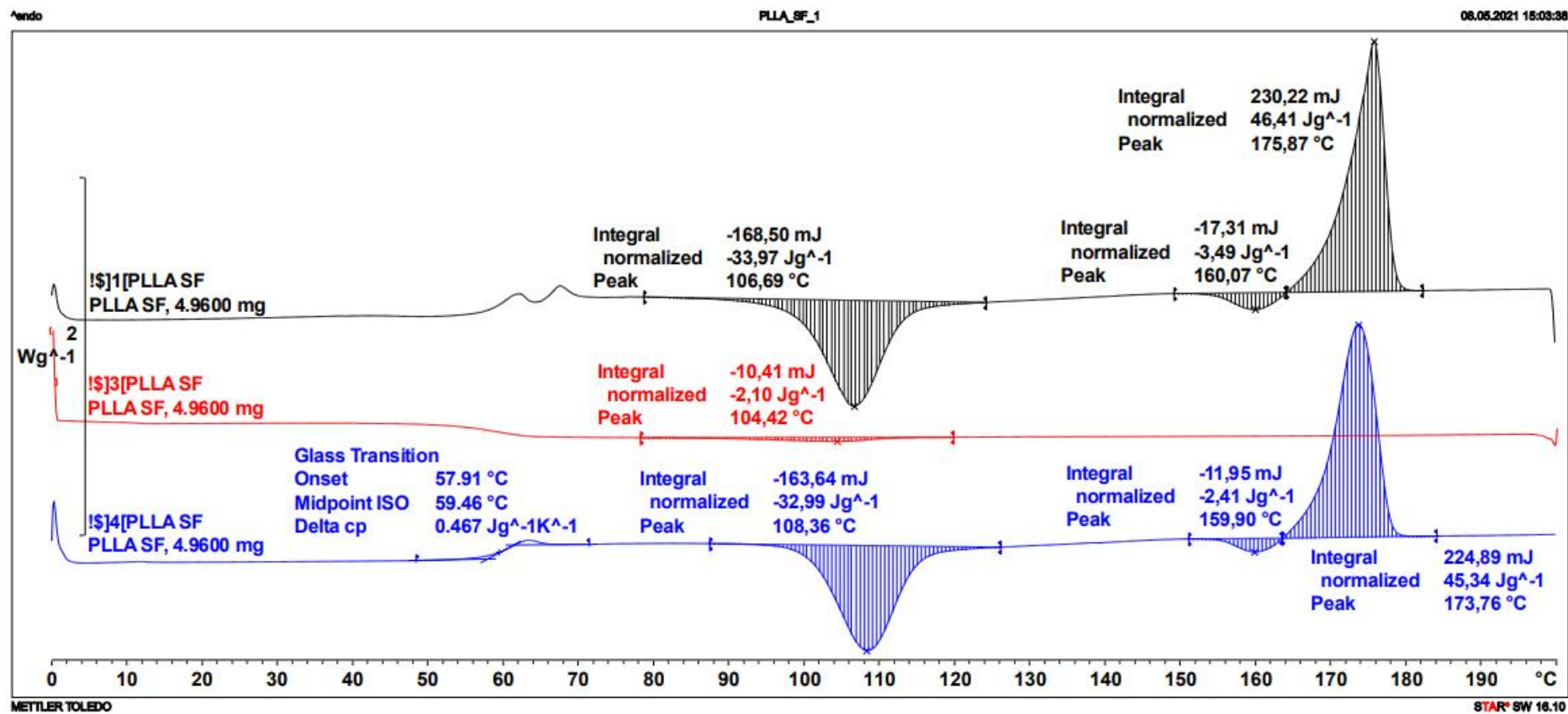
vzorek	scPLA/3IA SF
	VST [°C]
1	54,1
2	53,9
3	53,6
$\bar{x} =$	53,9
$S_x =$	0,3
$v =$	0,6

vzorek	scPLA/3IA TF
	VST [°C]
1	104,5
2	102,8
3	102,2
$\bar{x} =$	103,2
$S_x =$	1,2
$v =$	1,2

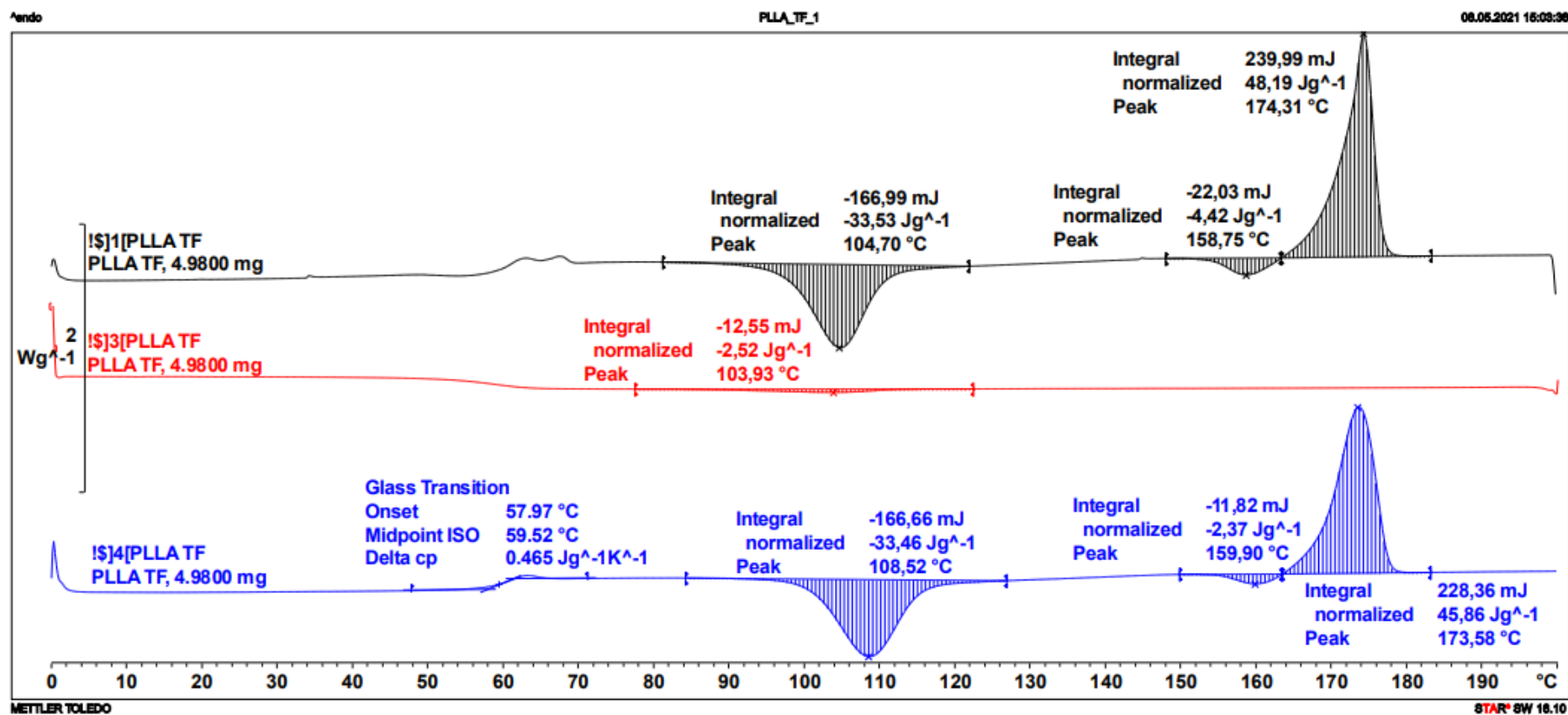
vzorek	scPLA/3OA SF
	VST [°C]
1	66,5
2	68,9
3	68,5
$\bar{x} =$	68,0
$S_x =$	1,3
$v =$	1,9

vzorek	scPLA/3OA TF
	VST [°C]
1	112,2
2	112,6
3	112,3
$\bar{x} =$	112,4
$S_x =$	0,2
$v =$	0,2

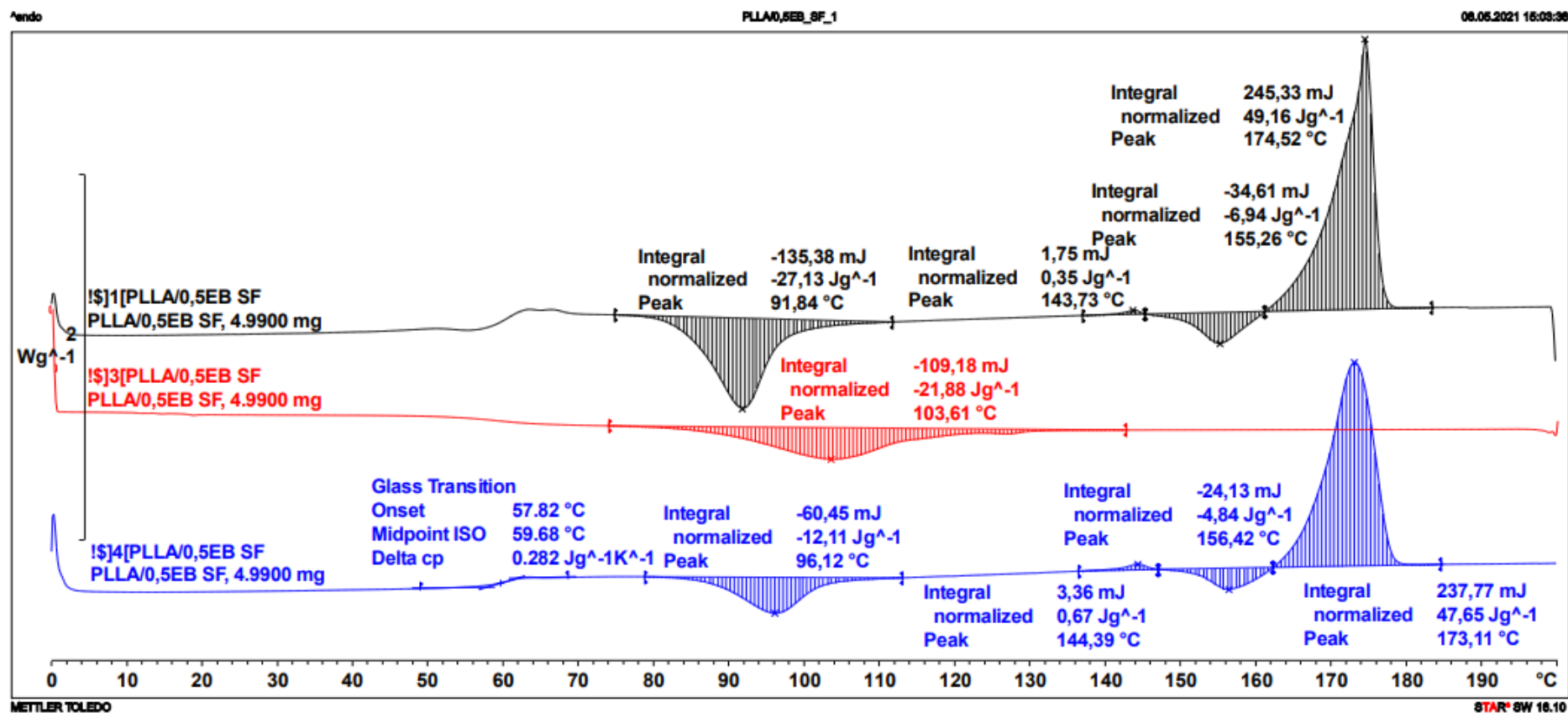
Příloha 35: DSC křivky PLLA ve studené formě



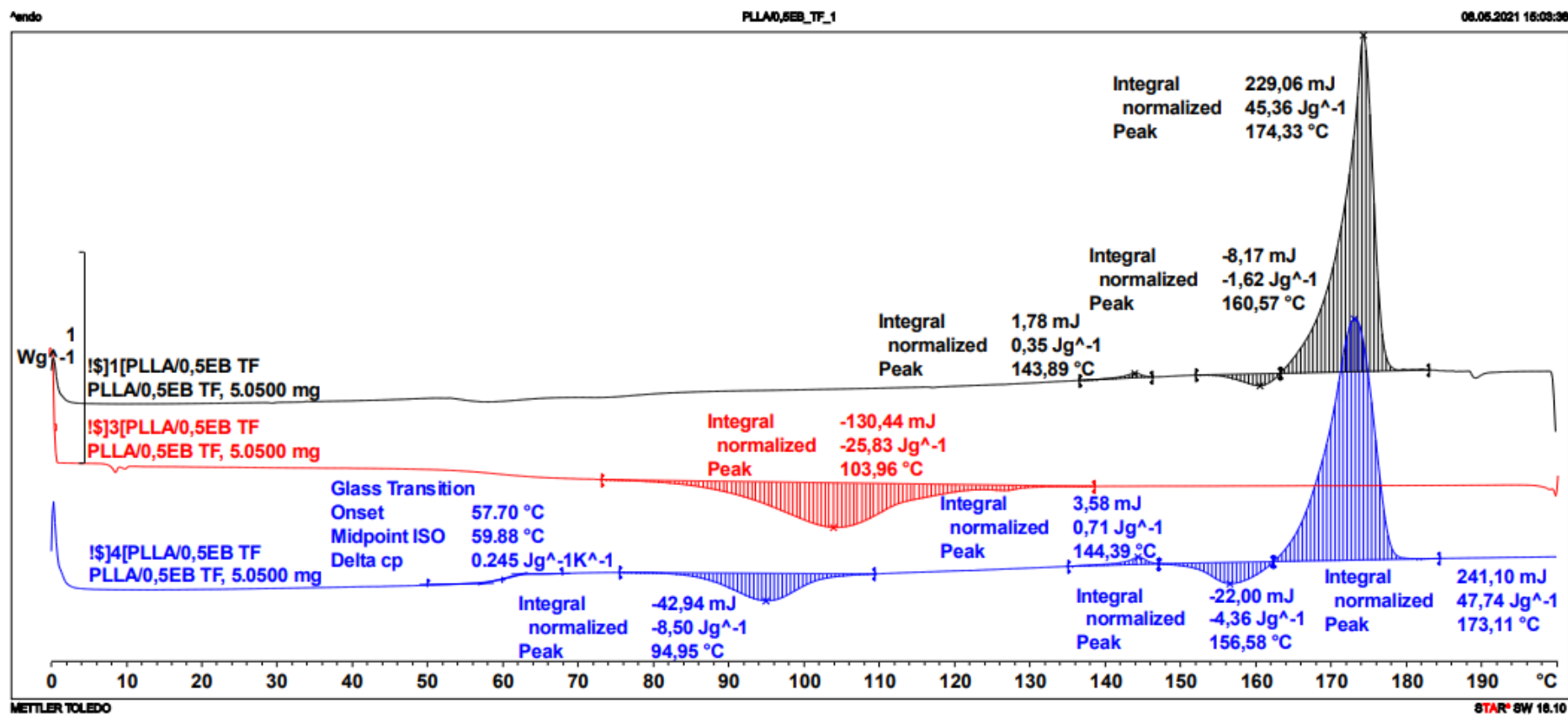
Příloha 36: DSC křivky PLLA v teplé formě



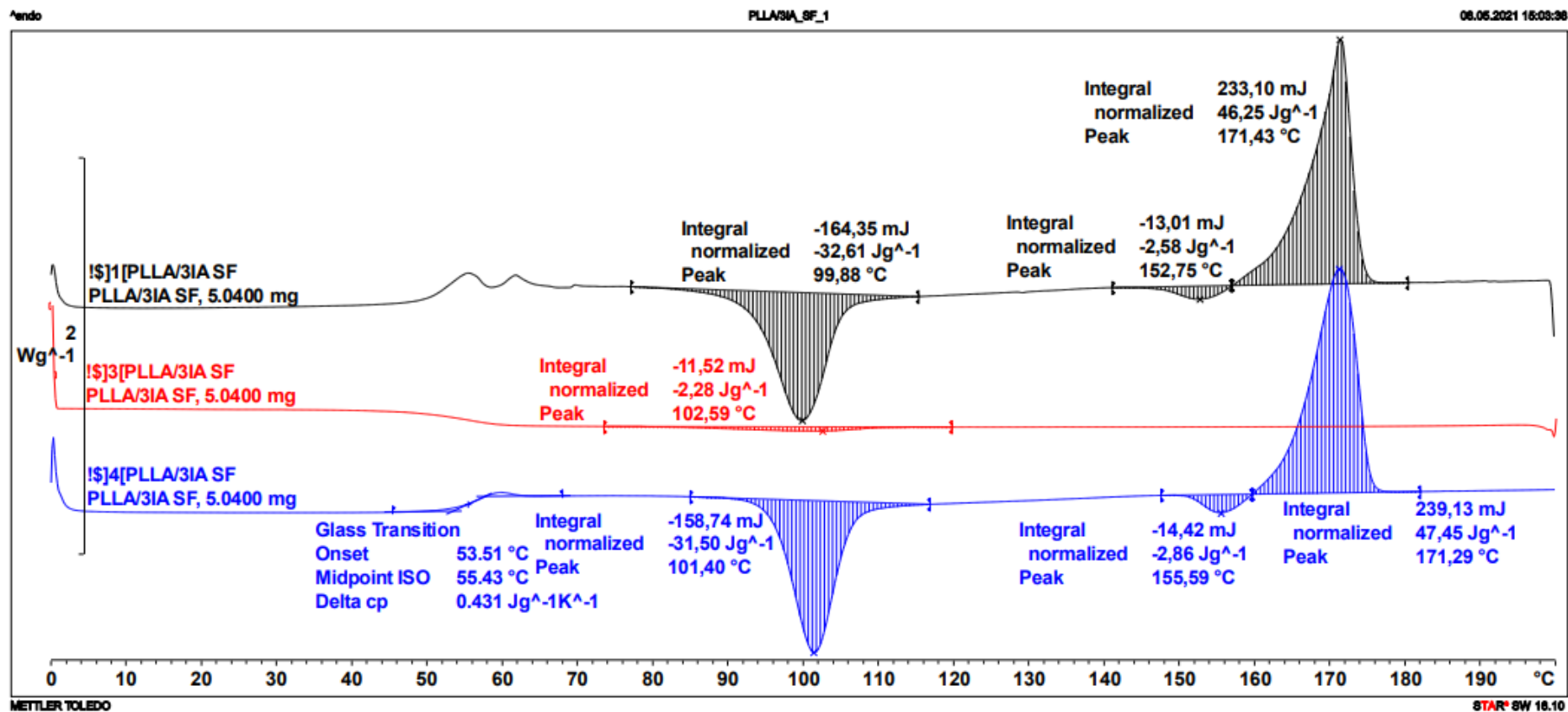
Příloha 37: DSC křivky PLLA/0,5EB ve studené formě



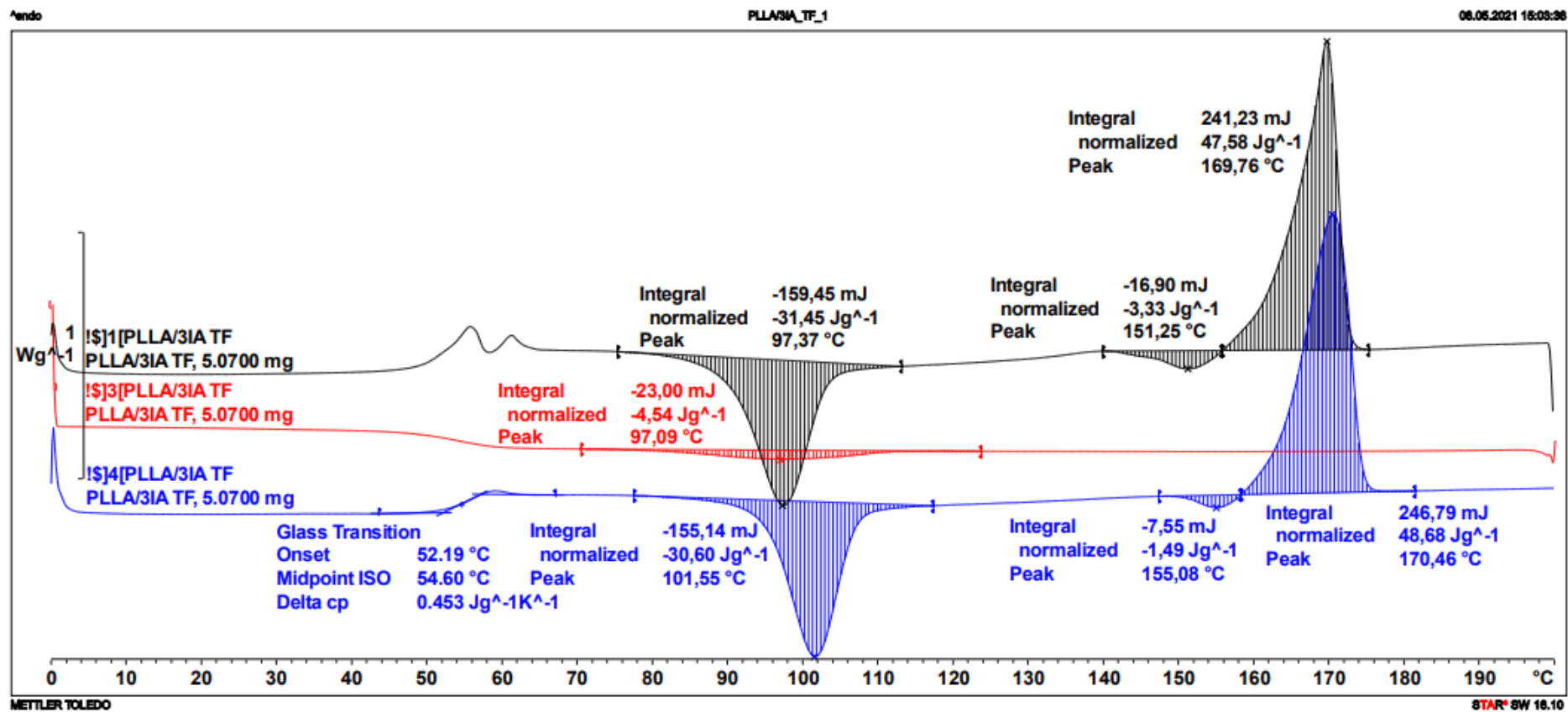
Příloha 38: DSC křivky PLLA/0,5EB v teplé formě



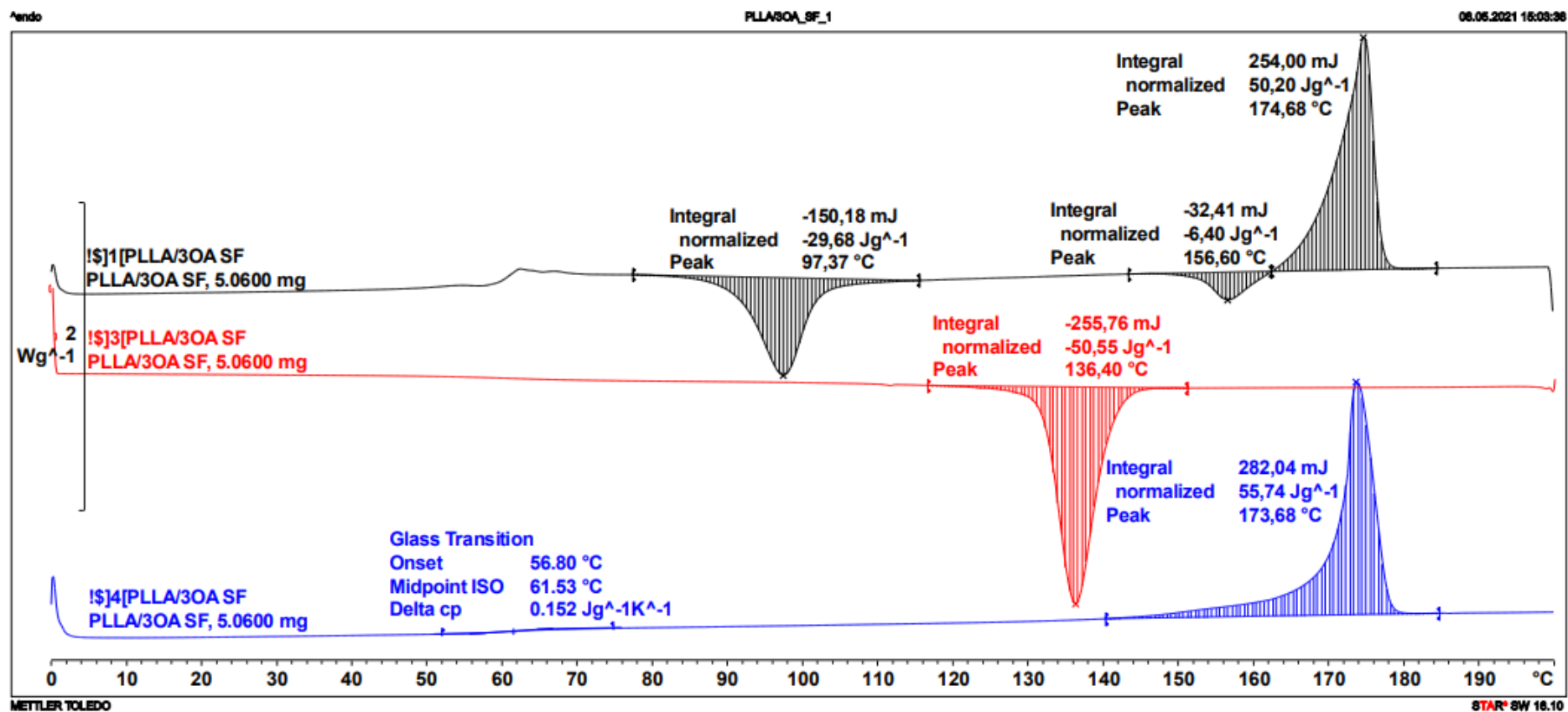
Příloha 39: DSC křivky PLLA/3IA ve studené formě



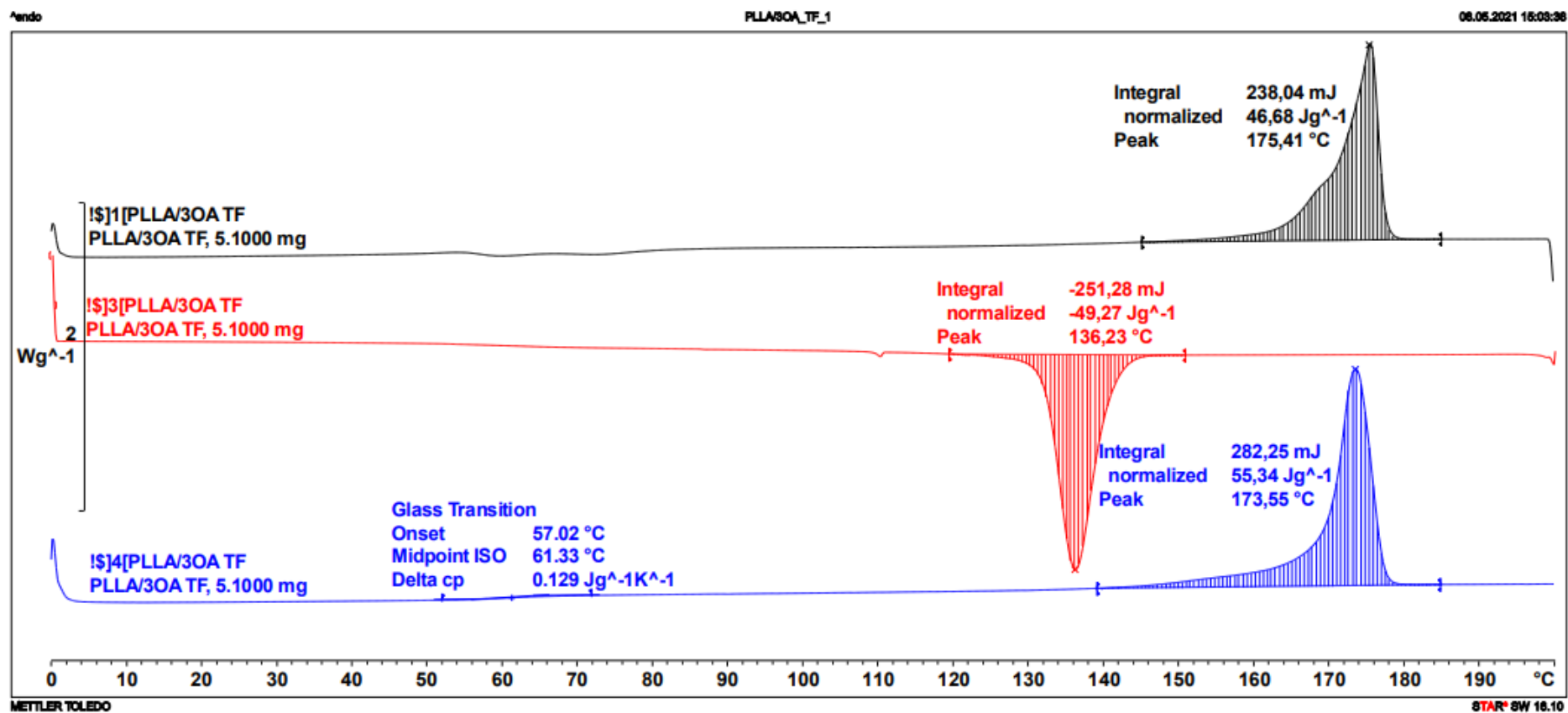
Příloha 40: DSC křivky PLLA/3IA v teplé formě



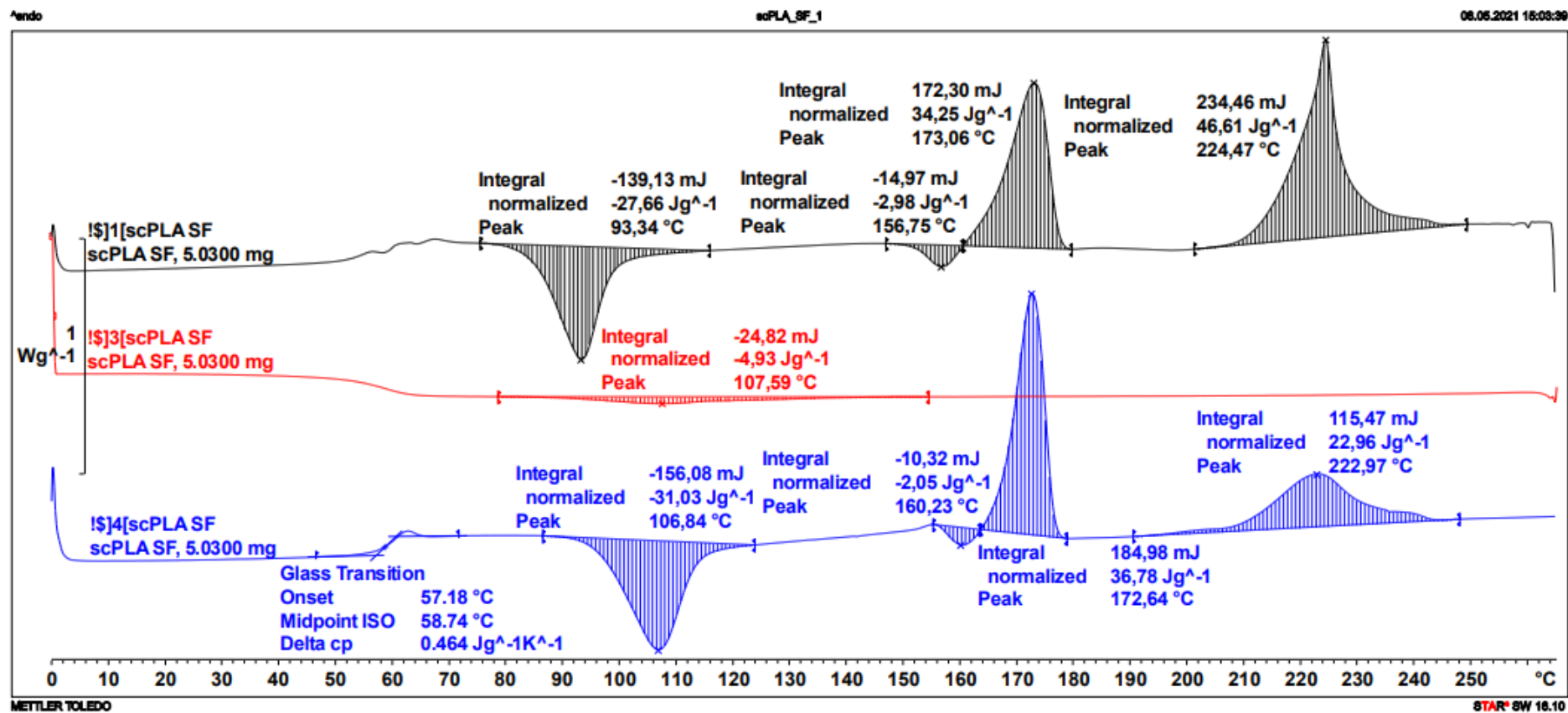
Příloha 41: DSC křivky PLLA/3OA ve studené formě



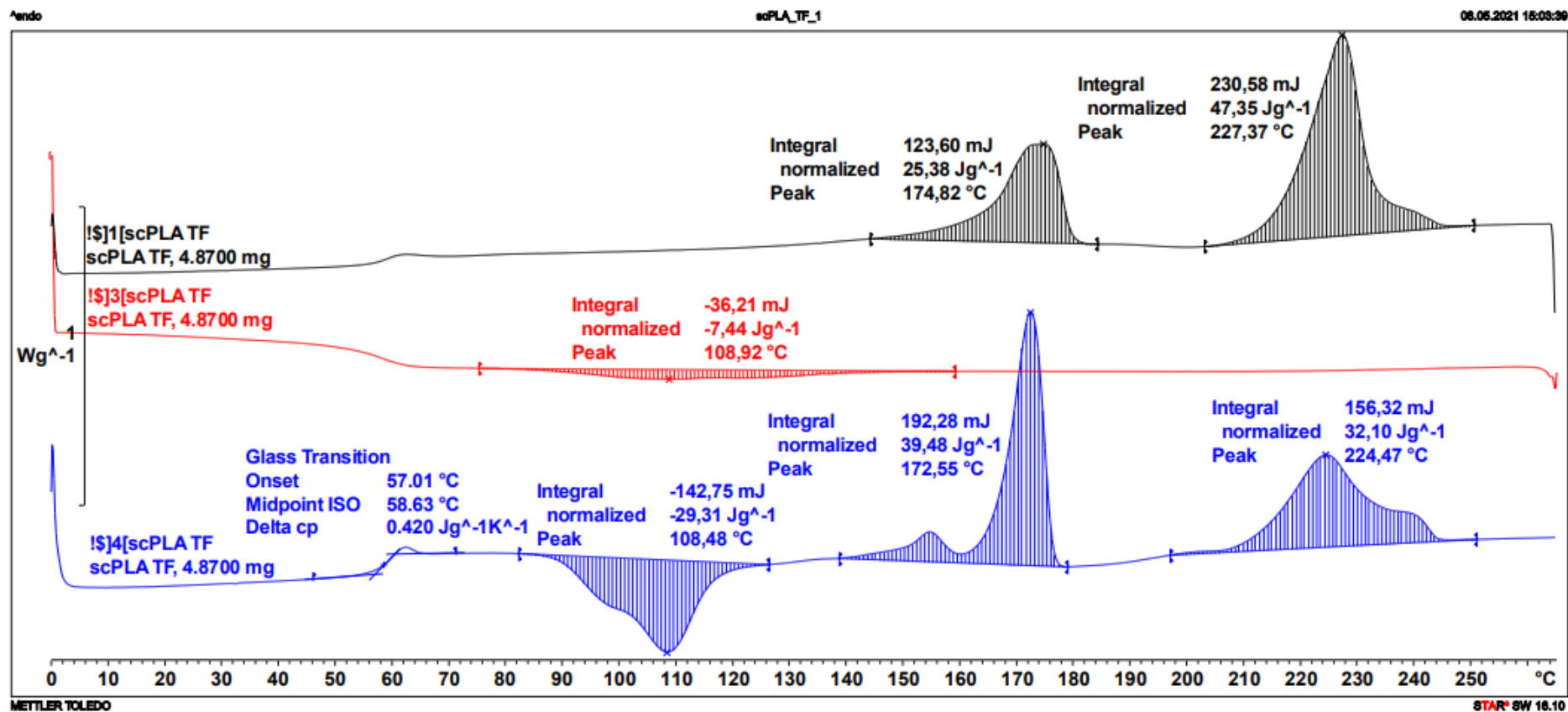
Příloha 42: DSC křivky PLLA/3OA v teplé formě



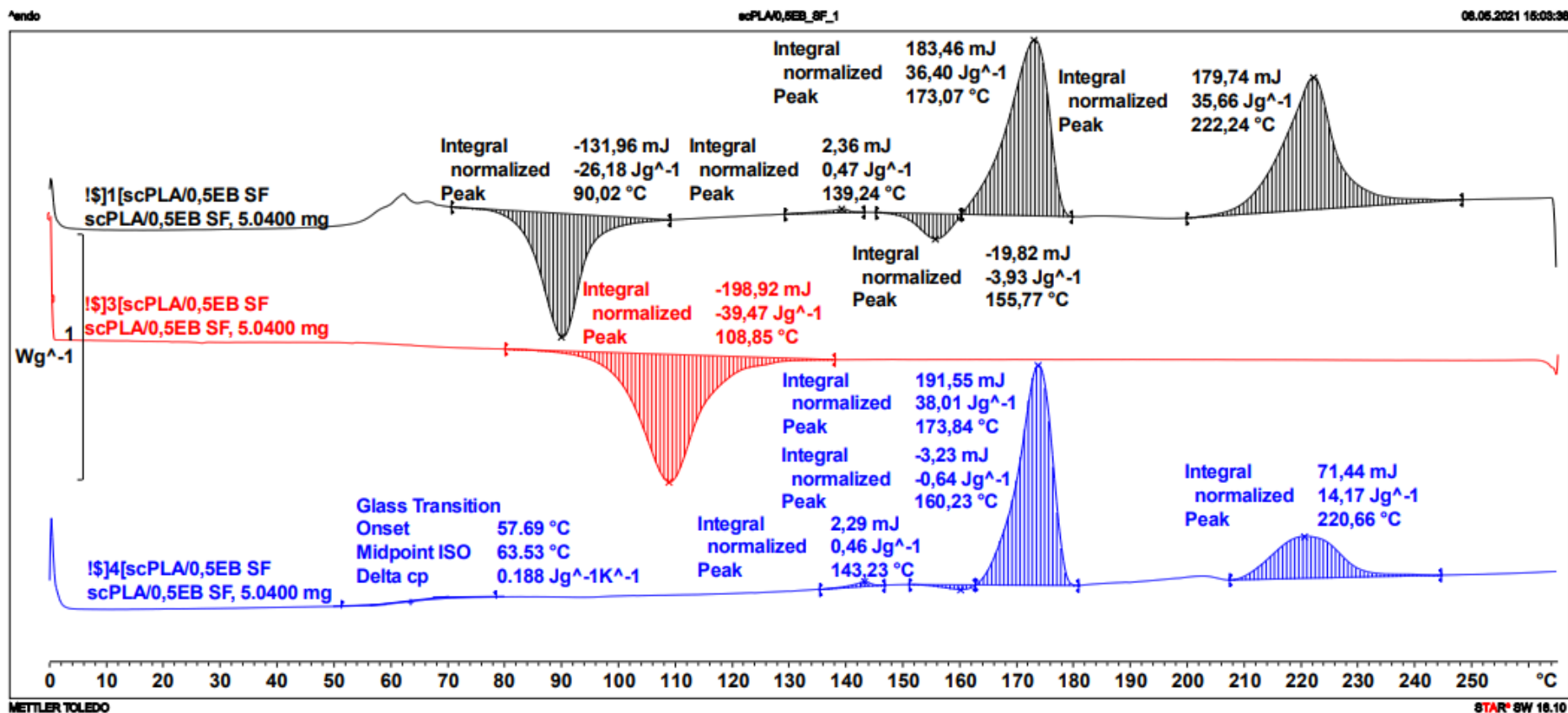
Příloha 43: DSC křivky scPLA ve studené formě



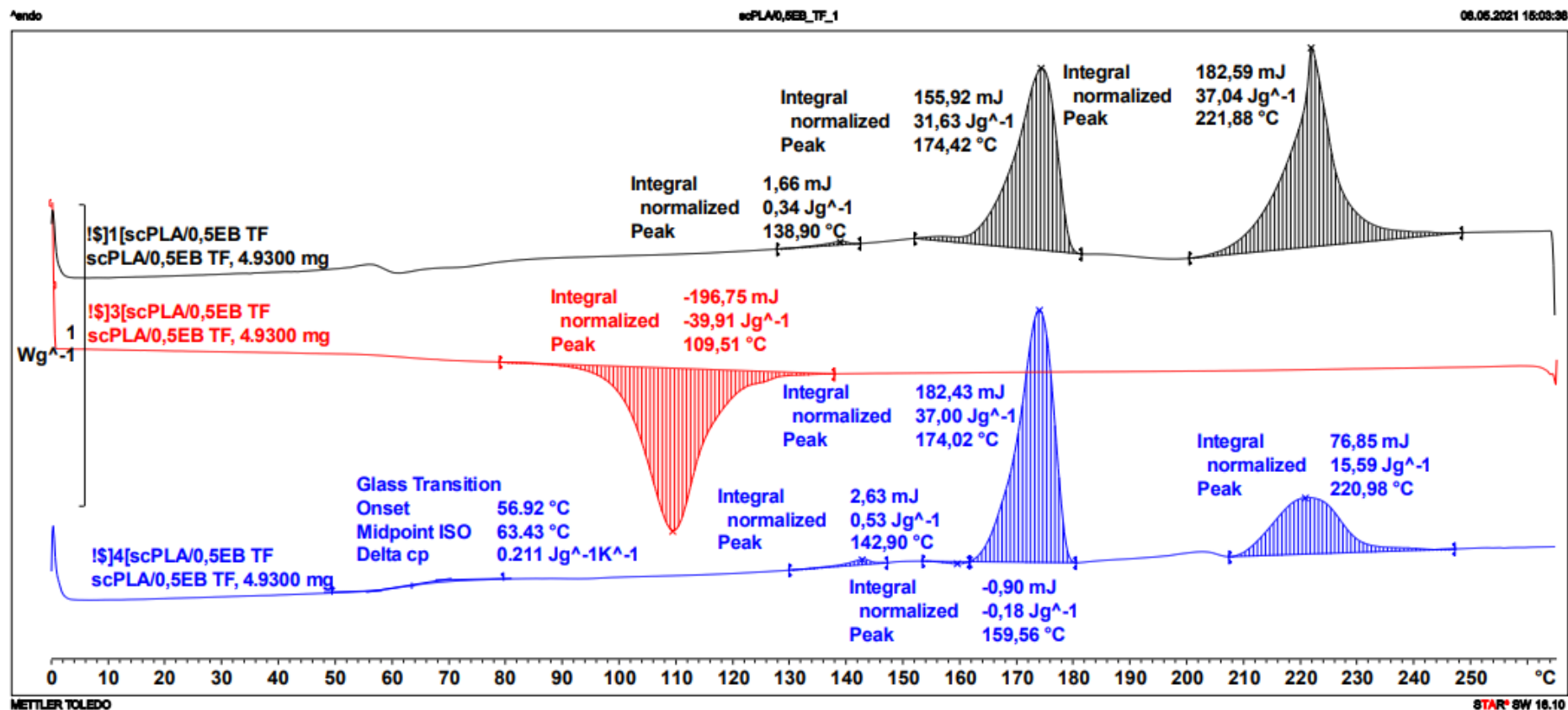
Příloha 44: DSC křivky scPLA v teplé formě



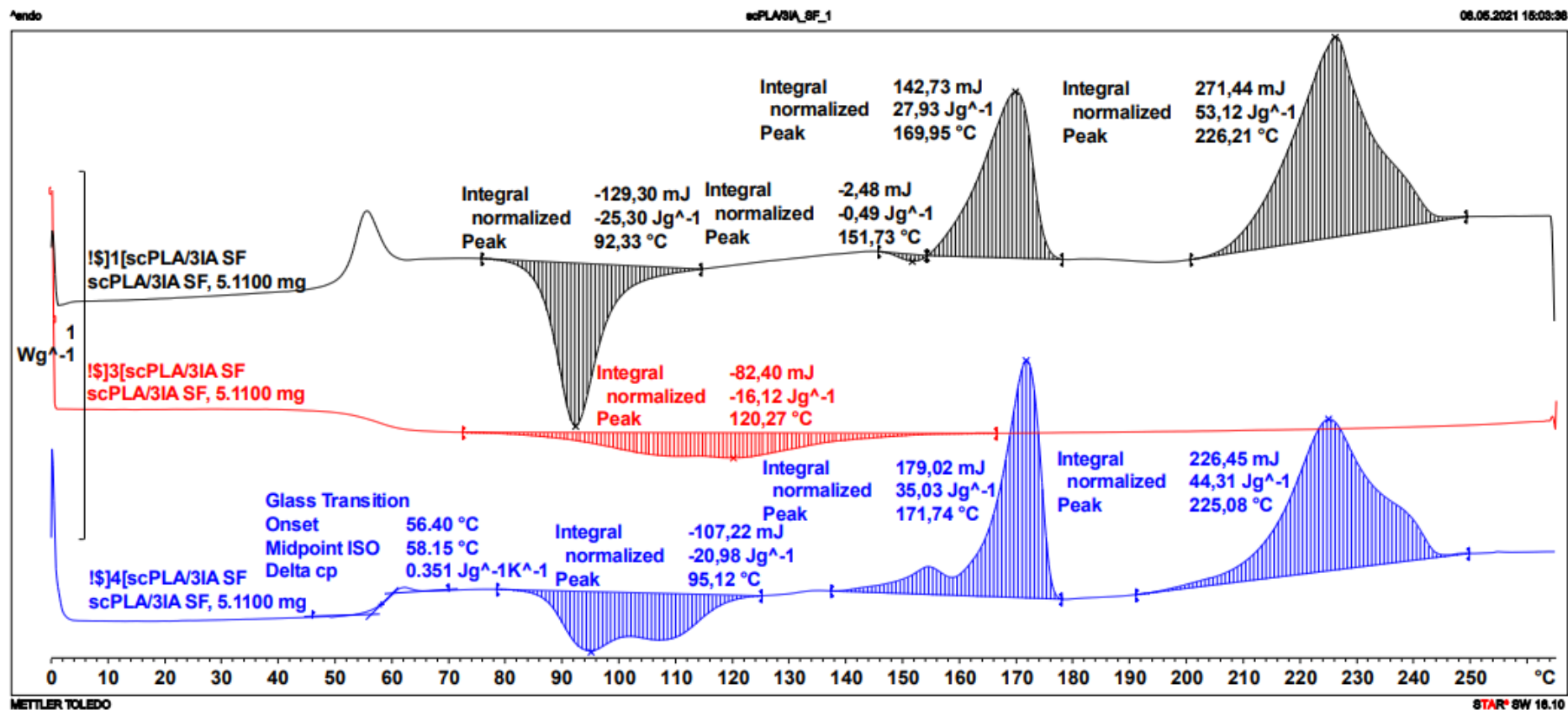
Příloha 45: DSC křivky scPLA/0,5EB ve studené formě



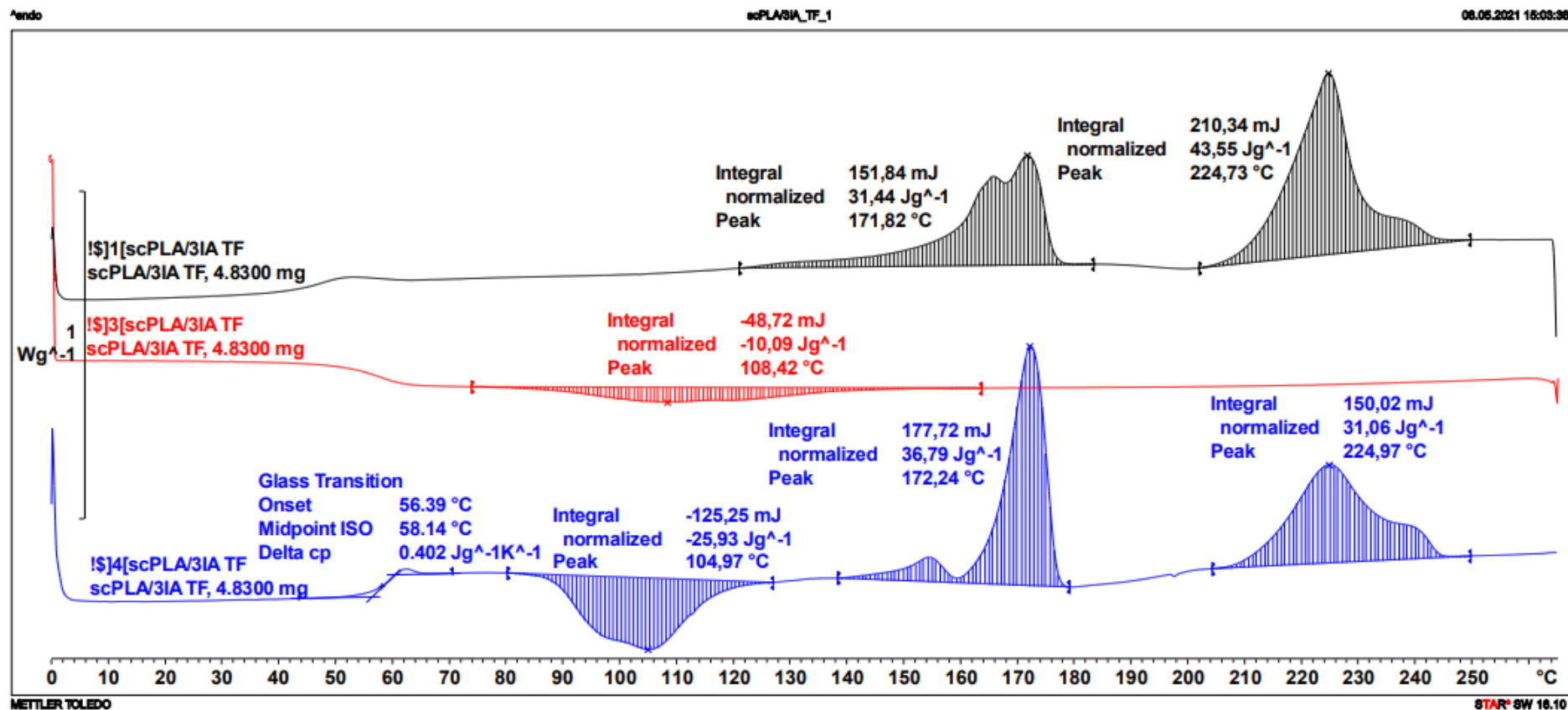
Příloha 46: DSC křivky scPLA/0,5EB v teplé formě



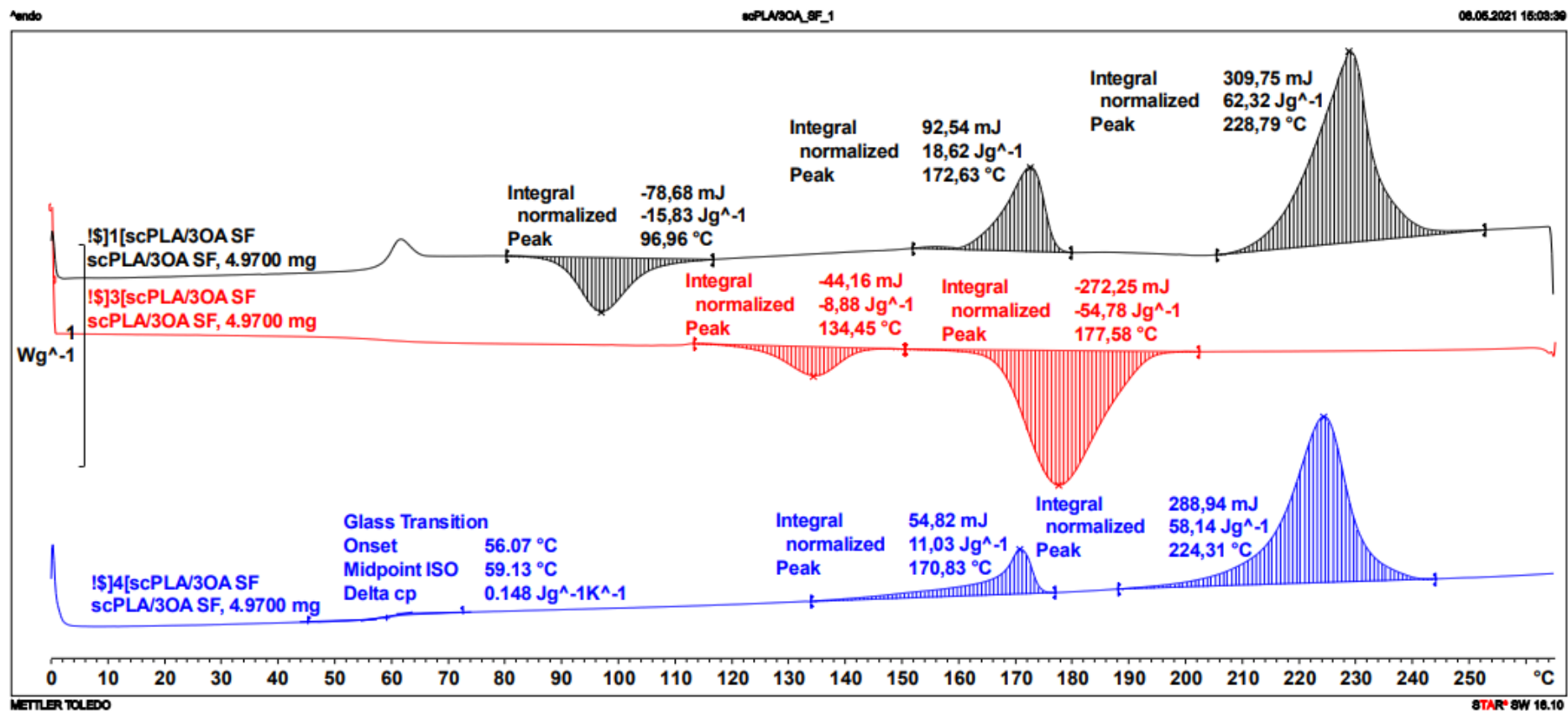
Příloha 47: DSC křivky scPLA/3IA ve studené formě



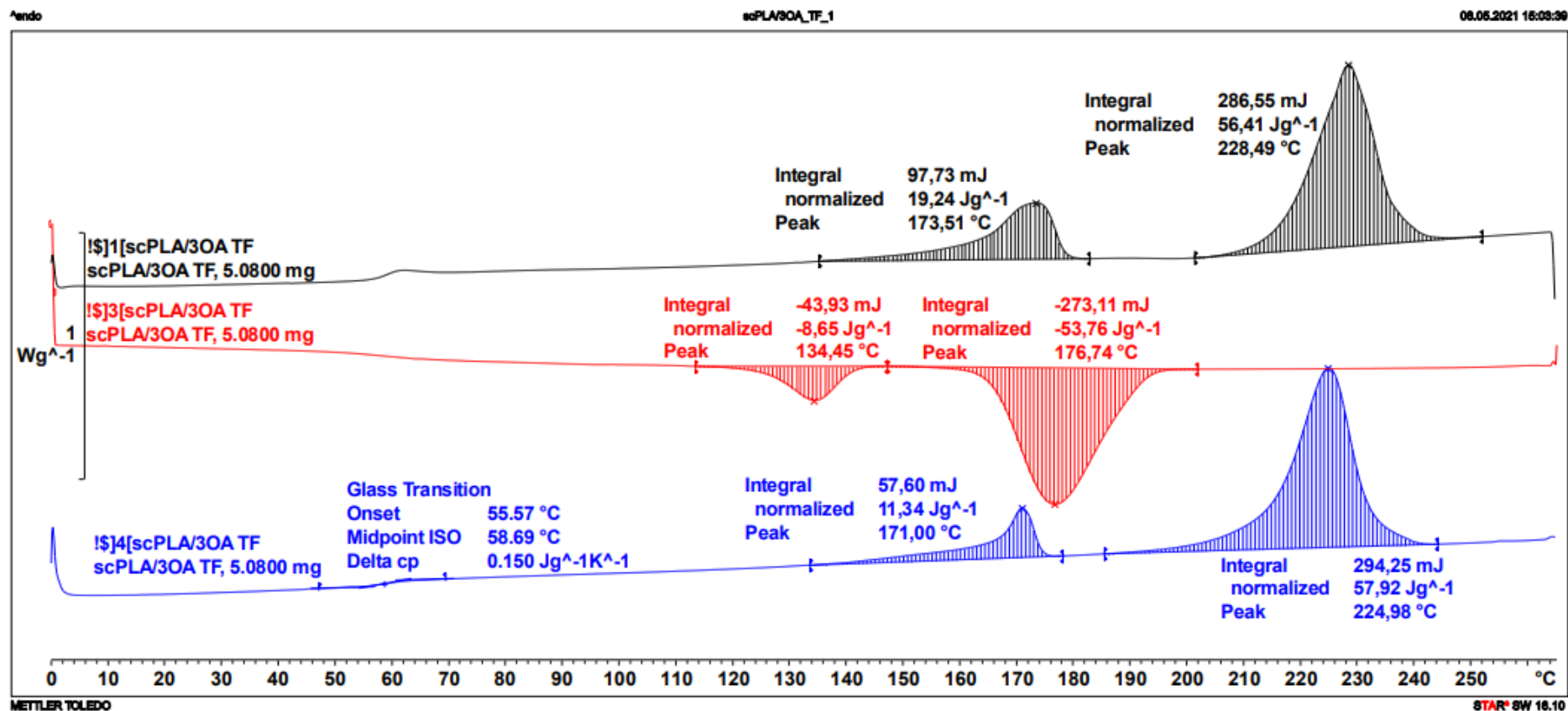
Příloha 48: DSC křivky scPLA/3IA v teplé formě



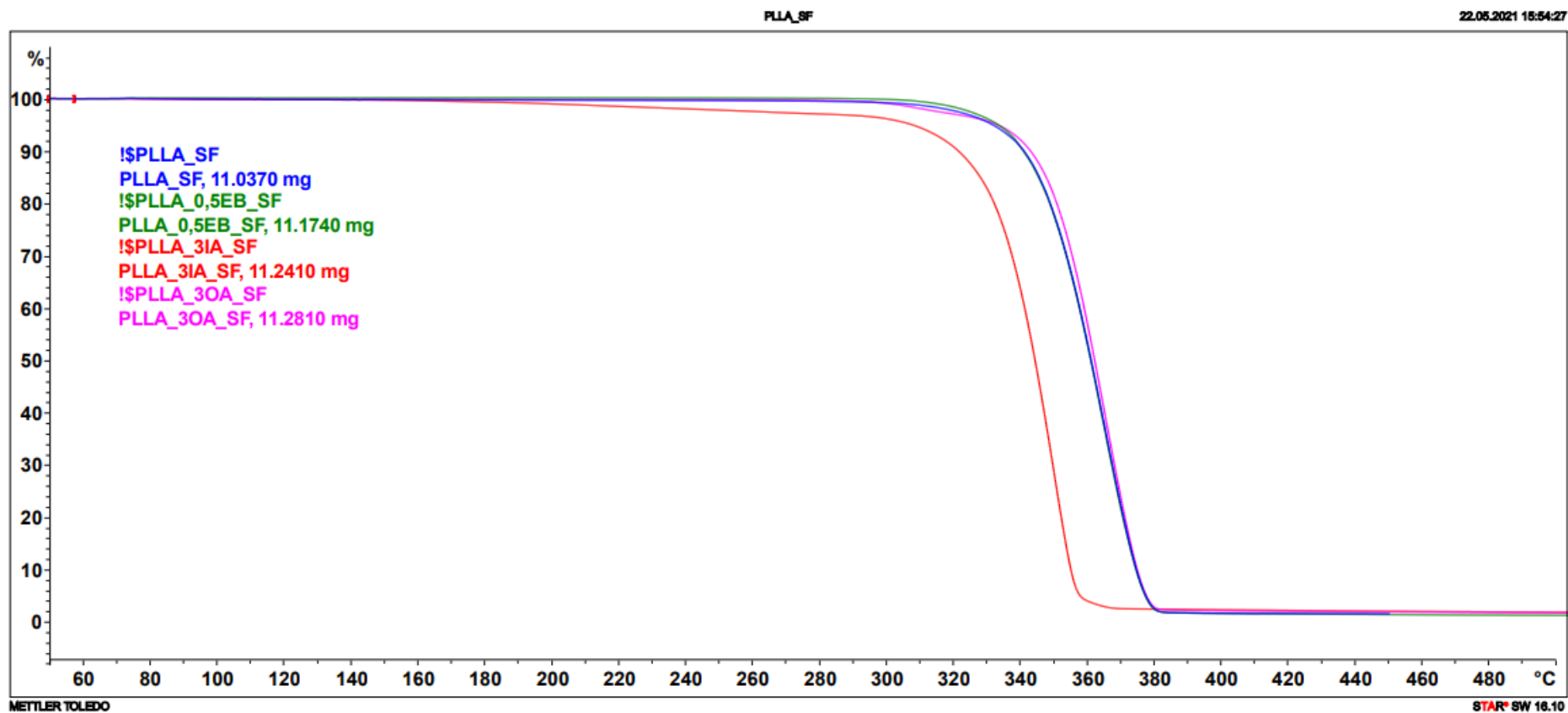
Příloha 49: DSC křivky scPLA/3OA ve studené formě



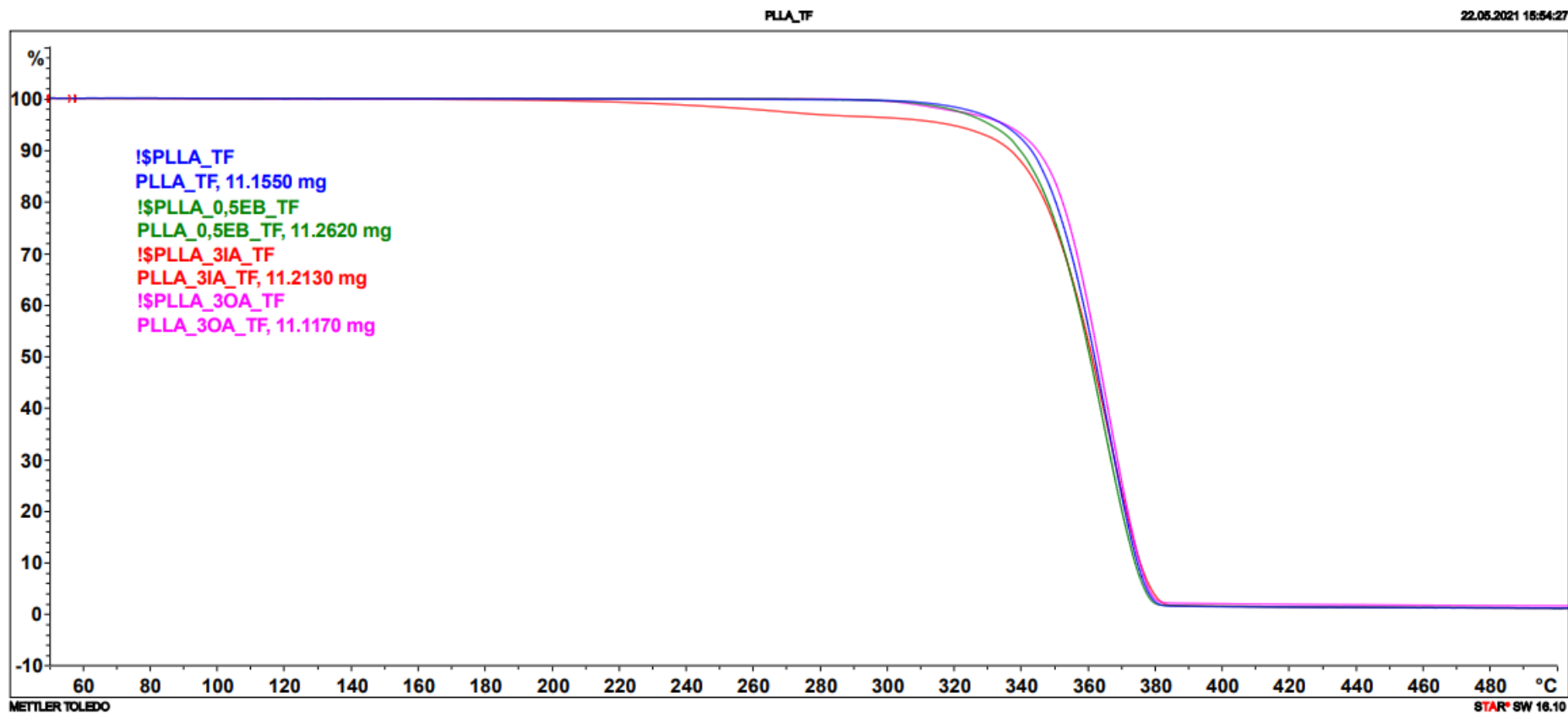
Příloha 50: DSC křivky scPLA/3OA v teplé formě



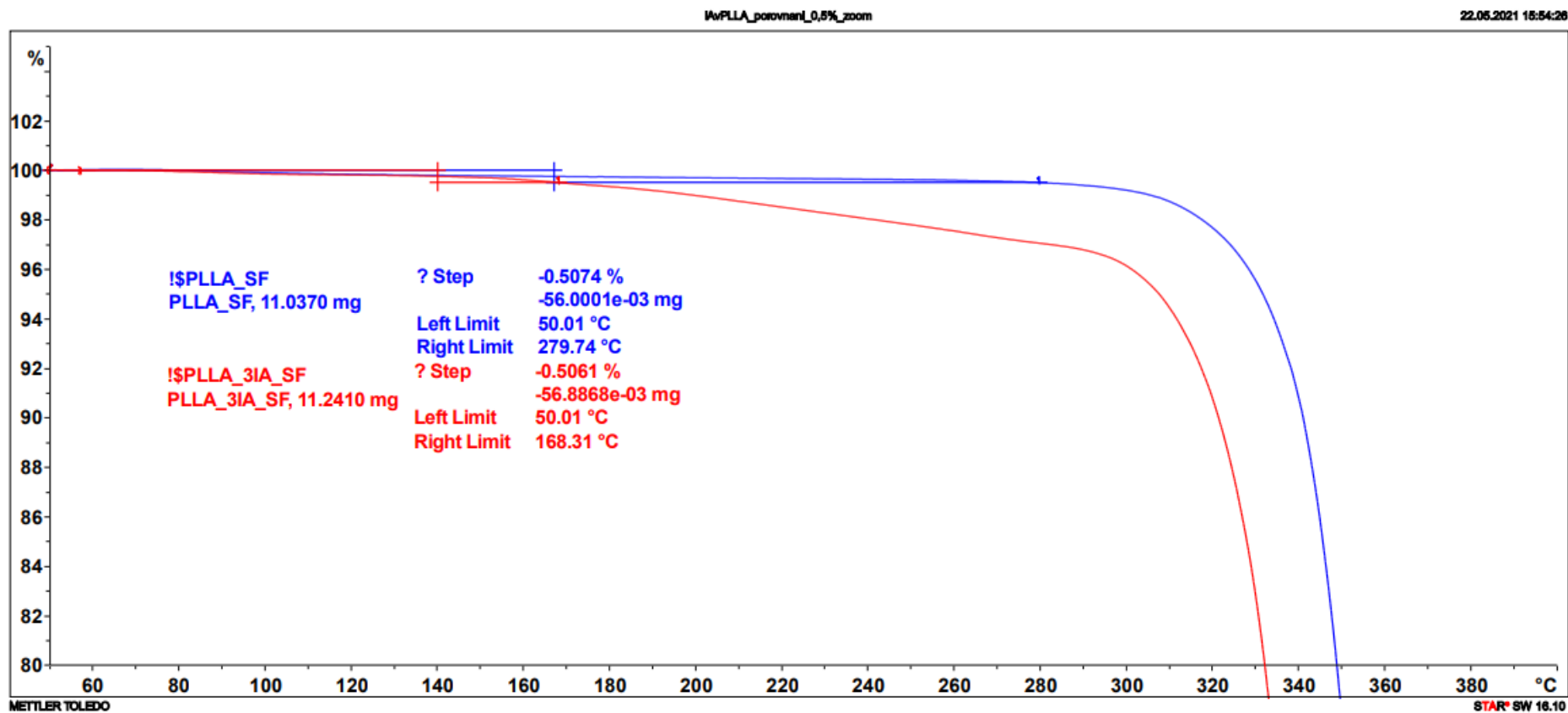
Příloha 51: TGA křivky šarží PLLA ve studené formě



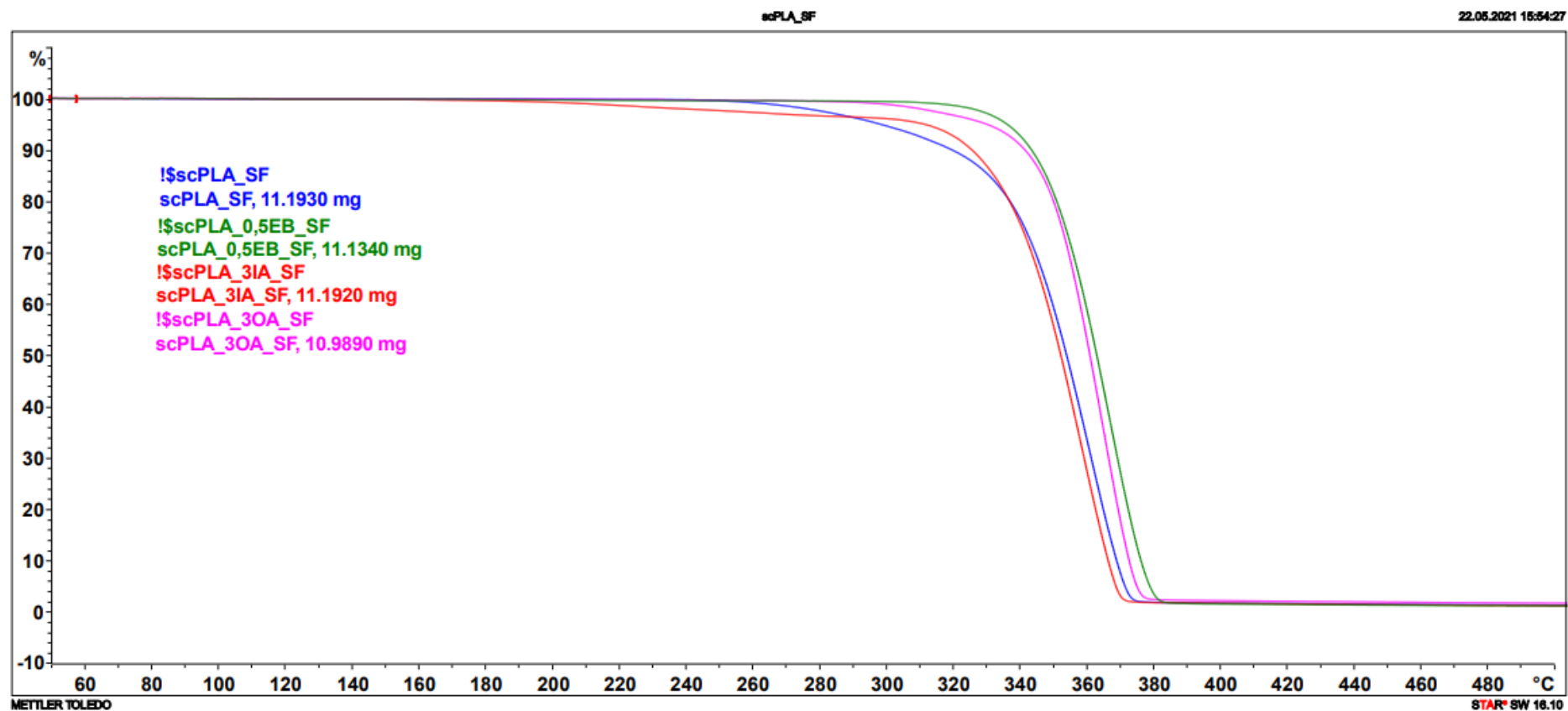
Příloha 52: TGA křivky šarží PLLA v teplé formě



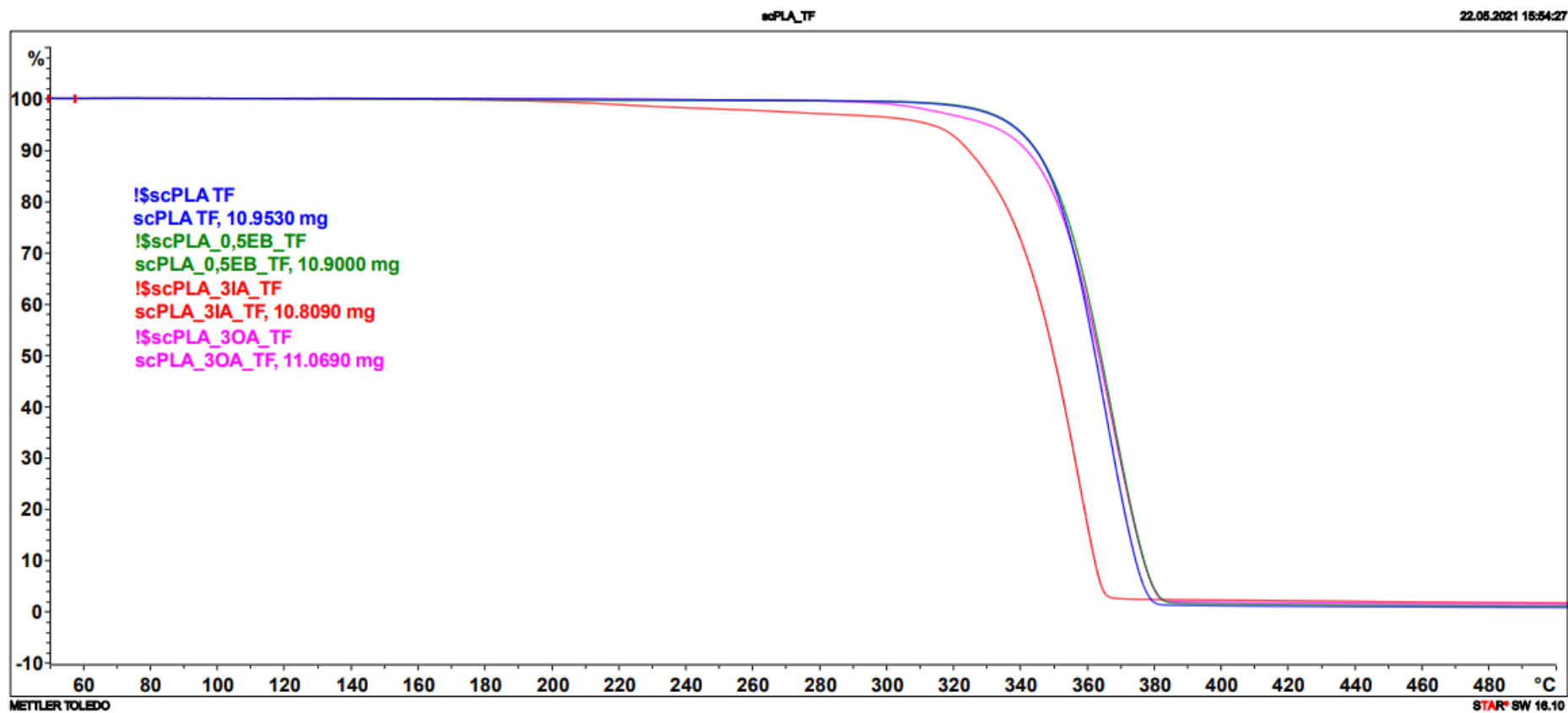
Příloha 53: TGA křivky PLLA a PLLA/3IA s úbytkem hmotnosti 5 % ve studené formě



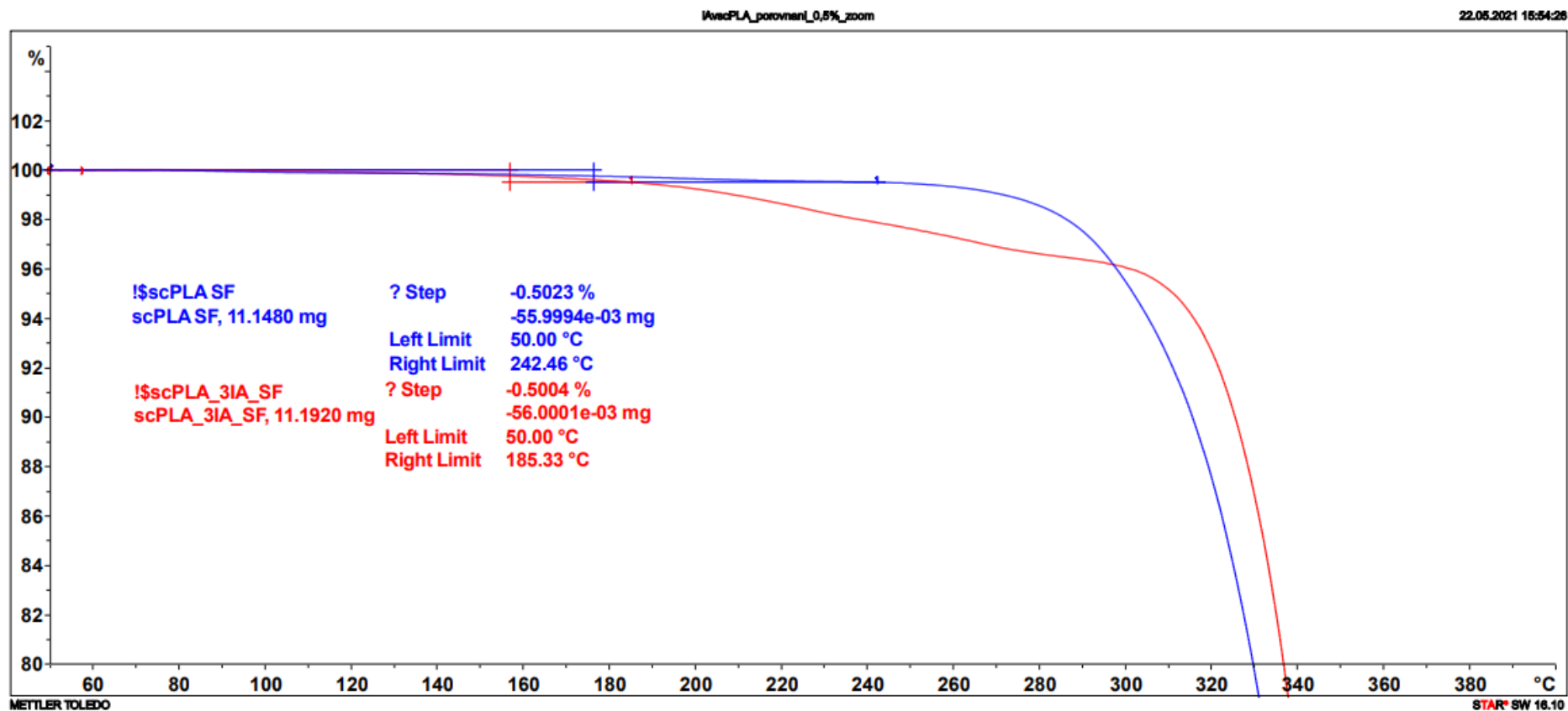
Příloha 54: TGA křivky šarží scPLA ve studené formě



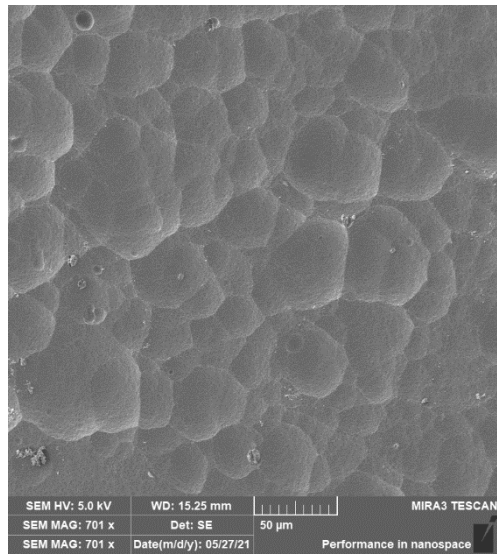
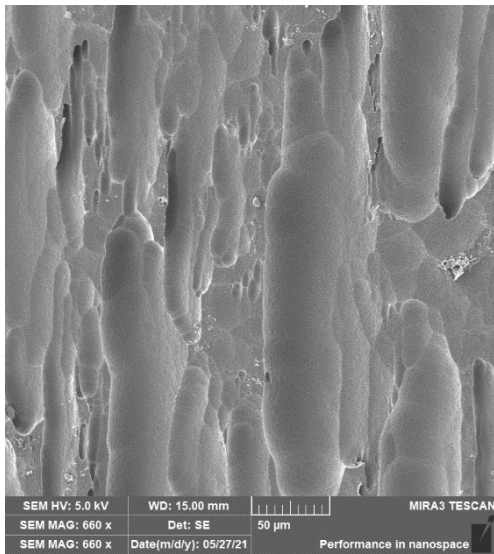
Příloha 55: TGA křivky šarží scPLA v teplé formě



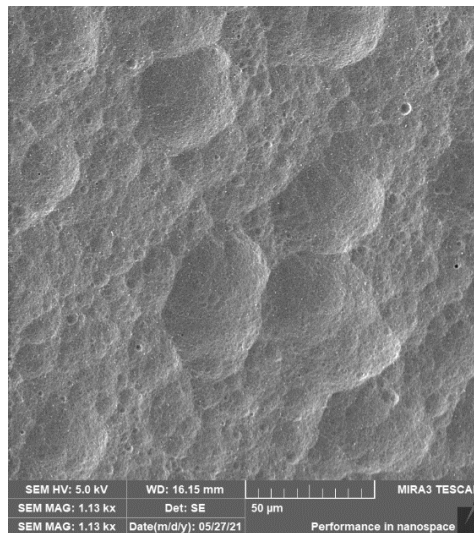
Příloha 56: TGA křivky scPLA a scPLA/3IA s úbytkem hmotnosti 5 % ve studené formě



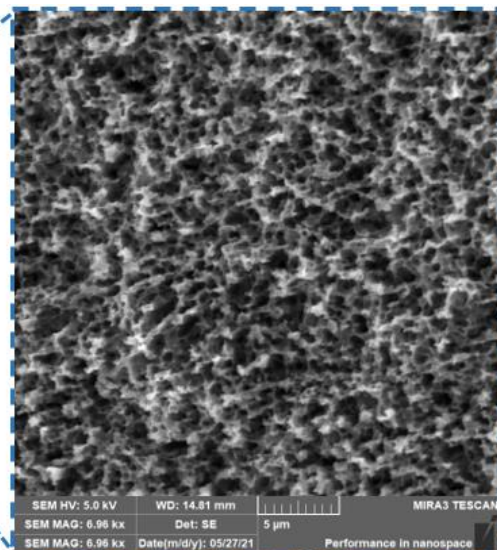
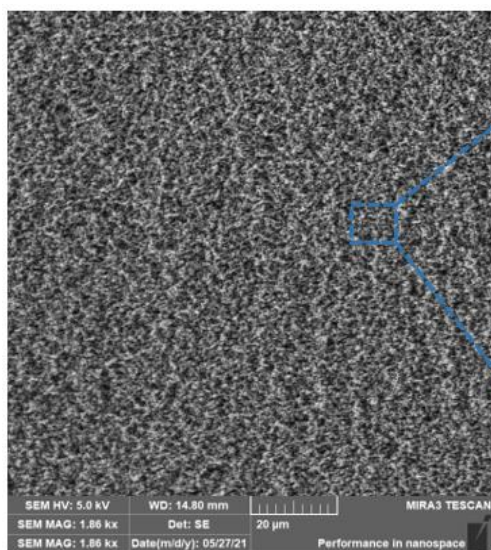
Příloha 57: Zbylé snímky SEM PLLA po leptání v teplé a studené formě



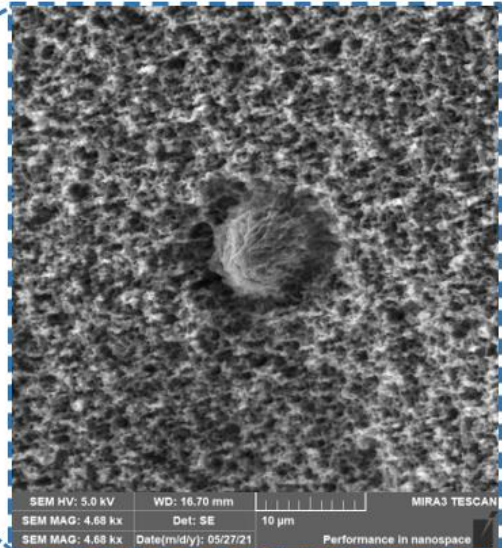
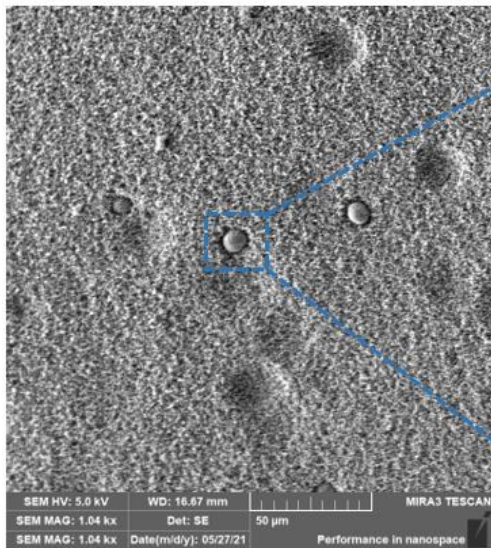
PLLA SF po leptání (vlevo) PLLA TF po leptání (vpravo)



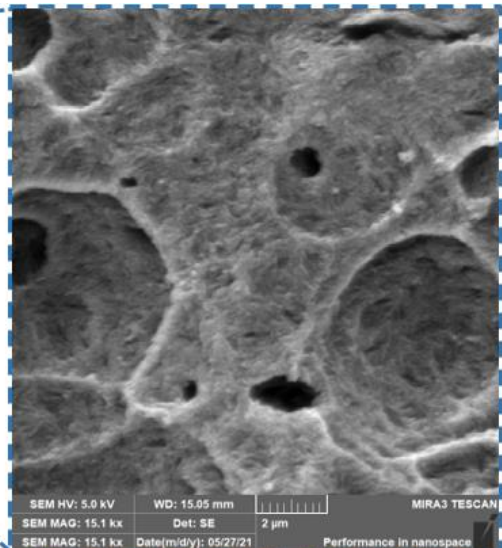
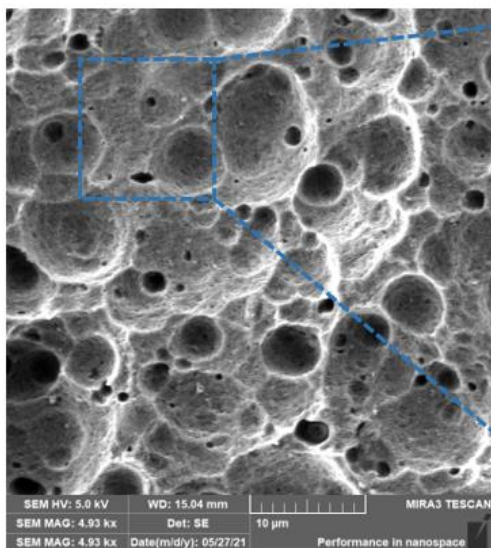
PLLA/0,5EB SF po leptání



PLLA/3IA SF po leptání

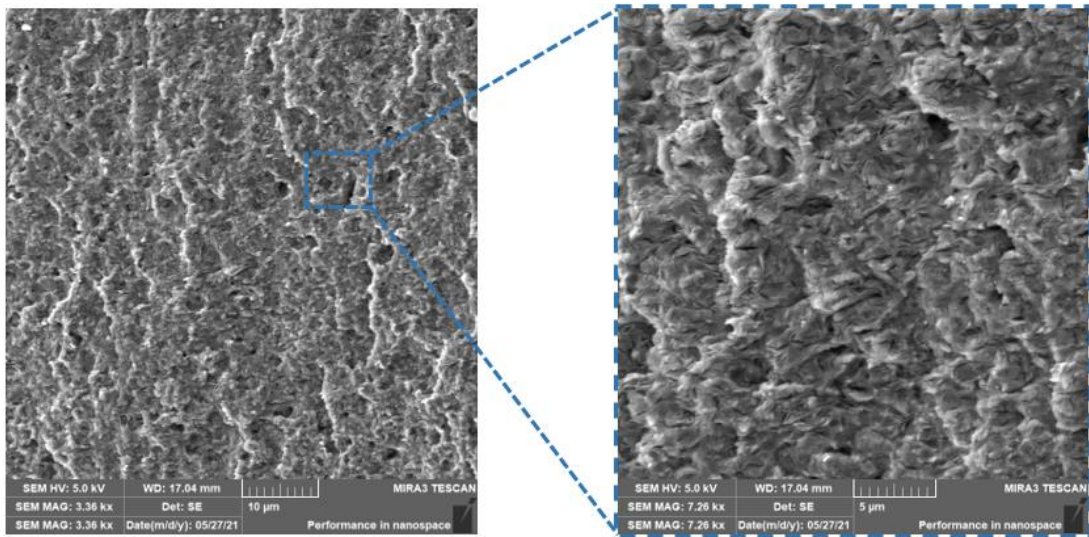


PLLA/3IA TF po leptání

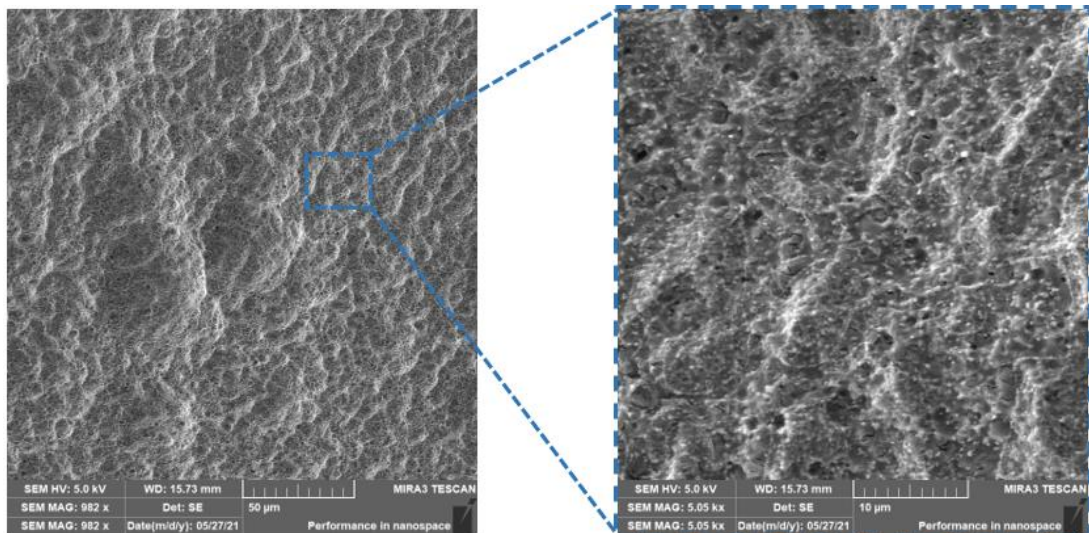


PLLA/3OA SF po leptání

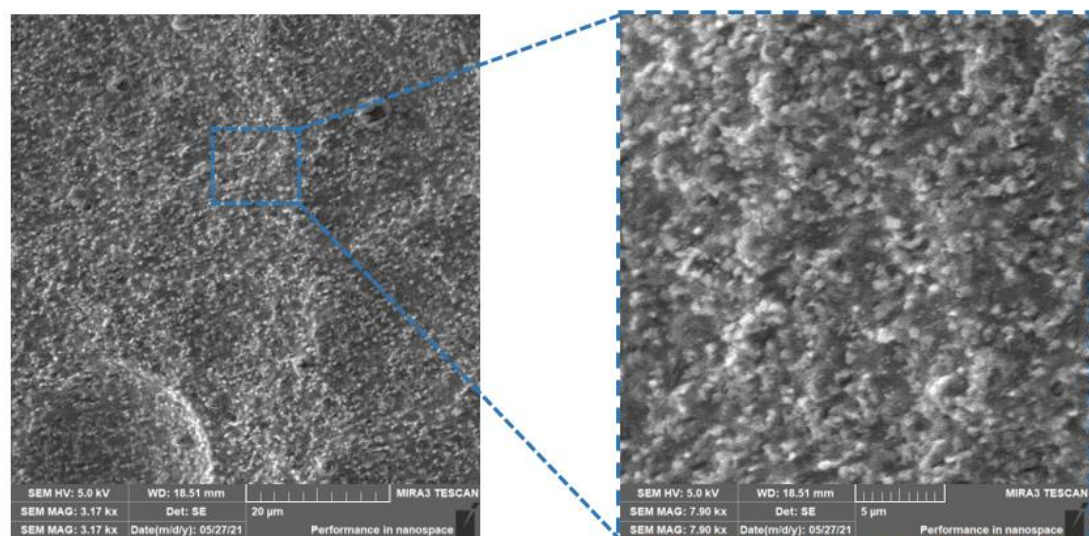
Příloha 58: Zbylé snímky SEM scPLA po leptání v teplé a studené formě



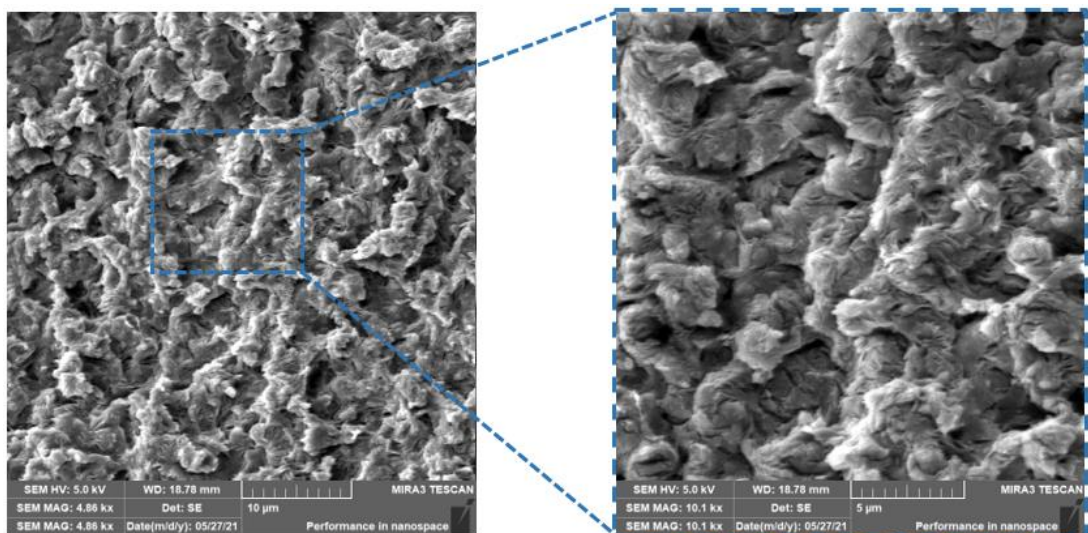
scPLA SF po leptání



scPLA/0,5EB SF po leptání



scPLA/0,5EB TF po leptání



scPLA/3IA TF po leptáni