



Vliv atmosférického stárnutí na vlastnosti biopolymerů

Bakalářská práce

Studijní program:

B2301 Strojní inženýrství

Studijní obor:

Strojní inženýrství

Autor práce:

Tomáš Dumek

Vedoucí práce:

Ing. Luboš Běhálek, Ph.D.

Katedra strojírenské technologie

Konzultant práce:

Ing. Martin Borůvka, Ph.D.

Katedra strojírenské technologie





Zadání bakalářské práce

Vliv atmosférického stárnutí na vlastnosti biopolymerů

Jméno a příjmení: **Tomáš Dumek**
Osobní číslo: S17000025
Studijní program: B2301 Strojní inženýrství
Studijní obor: Strojní inženýrství
Zadávací katedra: Katedra strojírenské technologie
Akademický rok: **2020/2021**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracování literární rešerše na dané téma.
2. Výběr vhodných biopolymerů z hlediska průmyslového využití.
3. Výroba zkušebních vzorků (vstřikováním nebo vytlačováním).
4. Umělé atmosférické stárnutí zkušebních vzorků.
5. Stanovení strukturních, mechanických a tepelných vlastností biopolymerů před a po umělém atmosférickém stárnutí.
6. Zhodnocení vlivu podmínek atmosférického stárnutí na vlastnosti biopolymerů, diskuse výsledků a závěr.

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

obrázky, tabulky, grafy
cca 30 stran textu
tištěná/elektronická
Čeština



Seznam odborné literatury:

- [1] KROISOVÁ, Dora. *Biodegradovatelné polymery – úvod do problematiky*. Liberec: TU v Liberci, 2009. ISBN 978-80-7372-468-9.
- [2] THOMAS, Sabu, Neethu NINAN, Sneha MOHAN a Elizabeth Francis, eds. *Natural polymers, biopolymers, biomaterials, and their composites, blends, and IPNS*. New York: Apple Academic Press, 2012. ISBN 978-1-4665-5939-4.
- [3] DI LORENZO, Maria Laura a René ANDROSCH, eds. *Industrial applications of poly(lactic acid)*. Cham: Springer, 2018. ISBN 978-3-319-75458-1.
- [4] Mezinárodní standardy ISO.

Vedoucí práce:

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

Konzultant práce:

Ing. Martin Borůvka, 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 bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně jako původní dílo s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé bakalářské práce a konzultantem.

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

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

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

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

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

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

28. června 2021

Tomáš Dumek

Anotace

Bakalářská práce se zabývá hodnocením změn základních fyzikálně mechanických vlastností vybraných biopolymerů, které byly vystaveny podmínkám sluneční simulace. Zkoumanými polymery jsou: kyselina poly(L-mléčná) (PLLA), polyhydroxybutyrát-valerát (PHBV) a směs kyseliny polymléčné a polyhydroxybutyrátu (PLA/PHB) obsahující 3 % sazí. Hodnoceny jsou tahové a ohybové vlastnosti, rázová houževnatost Charpy, tvarová stálost pomocí teploty měknutí dle Vicata a objemový index toku taveniny. Výsledky změn vlastností jsou porovnávány se změnou vlastností polypropylenu (PP), který byl také aditivován 3 % sazí a vystaven stejným podmínkám sluneční simulace dle DIN 75 220.

Klíčová slova: atmosférické stárnutí, biopolymer, polyhydroxyalkanoát, kyselina polymléčná

Annotation

The bachelor thesis aim is to evaluate the changes of basic physical and mechanical properties of certain biopolymers, that have been exposed to conditions of solar simulation. The examined polymers are poly(L-lactic) acid (PLLA), polyhydroxybutyrate-valerate (PHBV) and a blend of polylactic acid and polyhydroxybutyrate (PLA/PHB) containing 3 % of carbon black. The evaluated properties are tensile and flexural properties, Charpy impact test, shape stability using Vicat softening temperature and melt volume-flow rate. Results of the changes in properties are compared to changes in properties of polypropylene (PP), that has been additivated by 3 % of carbon black and exposed to the same conditions of solar simulation as prescribed in DIN 75220.

Keywords: atmospheric ageing, biopolymer, polyhydroxyalkanoate, polylactic acid

Poděkování

Tímto bych chtěl vyjádřit poděkování svému vedoucímu bakalářské práce Ing. Luboši Běhálkovi Ph.D. za odborné vedení, cenné rady, trpělivost a čas, který mi věnoval během tvorby této práce. Dále děkuji své rodině za podporu nejen při studiu.

Obsah

Seznam použitých zkratk a symbolů.....	8
1 Úvod.....	11
2 Teoretická část	13
2.1 Biopolymery.....	13
2.2 Základní druhy biopolymerů.....	15
2.2.1 Polymery na bázi škrobu.....	15
2.2.2 Kyselina polymléčná.....	16
2.2.3 Polyhydroxyalkanoáty	18
2.3 Atmosférické stárnutí polymerů.....	20
3 Experimentální část.....	26
3.1 Charakteristika použitých materiálů	26
3.2 Výroba zkušebních těles vstřikováním	27
3.3 Atmosférické stárnutí zkušebních těles.....	28
3.4 Stanovení tahových vlastností.....	30
3.5 Stanovení ohybových vlastností.....	32
3.6 Stanovení rázové houževnatosti.....	33
3.7 Stanovení teploty měknutí podle Vicata	35
3.8 Stanovení indexu toku taveniny	36
4 Vyhodnocení a diskuze výsledků	38
4.1 Vliv stárnutí na vlastnosti syntetického PP Mosten GB 005	38
4.2 Vliv stárnutí na vlastnosti PHBV PHI 002	41
4.3 Vliv stárnutí na vlastnosti PLLA Luminy L130	44
4.4 Vliv stárnutí na vlastnosti PLA/PHB Nonoilén	48
5 Závěr	52
Použitá literatura	54

Seznam použitých zkratek a symbolů

A	průměr ploch průřezu válce a hlavy pístu	[cm ²]
E _c	korigovaná energie potřebná k přeražení tělesa	[J]
E _f	modul pružnosti v ohybu	[MPa]
E _t	modul pružnosti v tahu	[MPa]
MVR	objemový index toku taveniny	[cm ³ /10 min]
T _m	teplota tání	[°C]
T _g	teplota skelného přechodu	[°C]
VST	Vicatův stupeň	[°C]
a _{cU}	rázová houževnatost Charpy	[kJ/m ²]
b	šířka vzorku	[mm]
h	tloušťka vzorku	[mm]
l	délka vzorku	[mm]
l'	dráha pohybu pístu	[cm]
n	polymerační stupeň	[-]
t	doba měření	[s]
v	zkušební rychlost	[mm/min]
ε _b	poměrné prodloužení při přetržení	[%]
ε _f	deformace ohybem	[%]
ε _{tb}	jmenovité poměrné prodloužení při přetržení	[%]
λ	vlnová délka světla	[μm]
σ _f	napětí v ohybu	[MPa]
σ _{fM}	pevnost v ohybu	[MPa]

σ_m	mez pevnosti v tahu	[MPa]
ABS	akrylonitril-butadien-styren	
DSC	diferenční snímací kalorimetrie	
LA	kyselina mléčná	
PA	polyamid	
PBS	polybutylen sukcinát	
PBAT	polybutylen adipát tereftalát	
PCL	palykaprolakton	
PE	polyethylen	
PET	polyethylentereftalát	
PGA	kyselina polyglykolová	
PHA	polyhydroxyalkanoát	
PHB	polyhydroxybutyrát	
PHBV	polyhydroxybutyrát-valerát	
PHV	polyhydroxyvalerát	
PLA	kyselina polymléčná	
PLLA	kyselina poly(L-mléčná)	
PDLA	kyselina poly(D-mléčná)	
PMMA	polymethylmetakrylát	
PTFE	polytetrafluorethylen	
PS	polystyren	
PP	polypropylen	
PTT	polytrimethylentereftalát	

PVAL polyvinylalkohol

PVC polyvinylchlorid

PVAc polyvinylacetát

1 Úvod

Polymerní materiály se v průběhu dvacátého století velmi rozšířily a významně ovlivnily strojírenství. Stěží lze dnes najít zařízení, které by neobsahovalo plastové díly. Materiál je pro funkci výrobku zásadní a při jeho volbě je potřeba na něj nahlížet komplexně – z hlediska mechanických, tepelných a chemických vlastností, zpracovatelnosti a ceny. Další významné kritérium je životnost. Odolnost materiálu vůči vlivům okolního prostředí do značné míry ovlivňuje životnost součásti, která je z něj vyrobena. Polymerní materiály jsou ovlivňovány prostředím, ve kterém se nacházejí, a může u nich docházet k atmosférickému stárnutí. To znamená, že působením vnějších vlivů, jako je světelné záření, teplota, kyslík, ozon, voda, čas, chemické látky a biologické činitele dochází ke změnám struktury a vlastností polymerů. Běžné plasty stárnou především v důsledku působení UV záření. Polymery je ovšem možné chránit před vlivy stárnutí pomocí přídatných látek zvyšujících jejich stabilitu.

V posledních letech se v některých aplikacích rozšiřuje použití biopolymerů, čili polymerů z biologického zdroje. Biopolymery nepředstavují takovou zátěž pro životní prostředí jako polymery z fosilních zdrojů, mnohé z nich jsou na rozdíl od konvenčních plastů biodegradovatelné – rozložitelné působením mikroorganismů. Navíc v budoucnu se očekává nárůst jejich produkce. [1] Aditivace biopolymerů syntetickými stabilizátory má ovšem velmi nepříznivý vliv na jejich schopnost biodegradace. Musí být tedy stabilizovány organickými látkami, aby nedošlo ke znehodnocení jejich environmentálního charakteru. Odolnost polymerů vůči atmosférickému stárnutí se zkouší a hodnotí různými metodami, podle různých hledisek. Zkoušky mohou být časově velmi náročné (přirozené stárnutí), nebo mohou být urychleny (umělé stárnutí), když jsou vzorky vystaveny intenzivnějším vlivům okolního prostředí.

Cílem předložené bakalářské práce je analýza a vyhodnocení vlivu atmosférického stárnutí na vlastnosti biopolymerů, který bude porovnán se změnami u standardního syntetického polymeru z fosilních zdrojů. Výsledky tak umožní posoudit odolnost vybraných biopolymerů vůči vlivům okolního prostředí, což je významné hledisko ovlivňující jejich životnost a potenciální využití pro některé aplikace. V první řadě budou vzorky vybraných biopolymerů vystaveny umělému stárnutí v komoře sluneční simulace. Následně podstoupí mechanické testy, při nichž budou stanoveny změny jejich vlastností při tahovém, ohybovém a rázovém namáhání. Dále bude stanoven objemový index toku taveniny a

teplota měknutí dle Vicata. Měření indexu toku taveniny je technologická zkouška, která měří tekutost taveniny za stanovených podmínek. Tekutost taveniny vypovídá o molekulové struktuře polymeru. Lze tedy očekávat, že se změnou chemické struktury polymeru (v důsledku jeho stárnutí) dojde také ke změně tokových vlastností taveniny. Teplota měknutí dle Vicata je teplotní mez, při které polymer změkne a začíná se již samovolně deformovat. Její hodnota značí horní mez teplotního rozsahu použitelnosti materiálu. V závěrečné části práce budou změny vlastností biopolymerů vyhodnoceny a diskutovány.

2 Teoretická část

S ohledem na zadání a řešenou problematiku bakalářské práce se její teoretická část zabývá charakteristikou biopolymerů a atmosférickým stárnutím plastů včetně metod jeho hodnocení.

2.1 Biopolymery

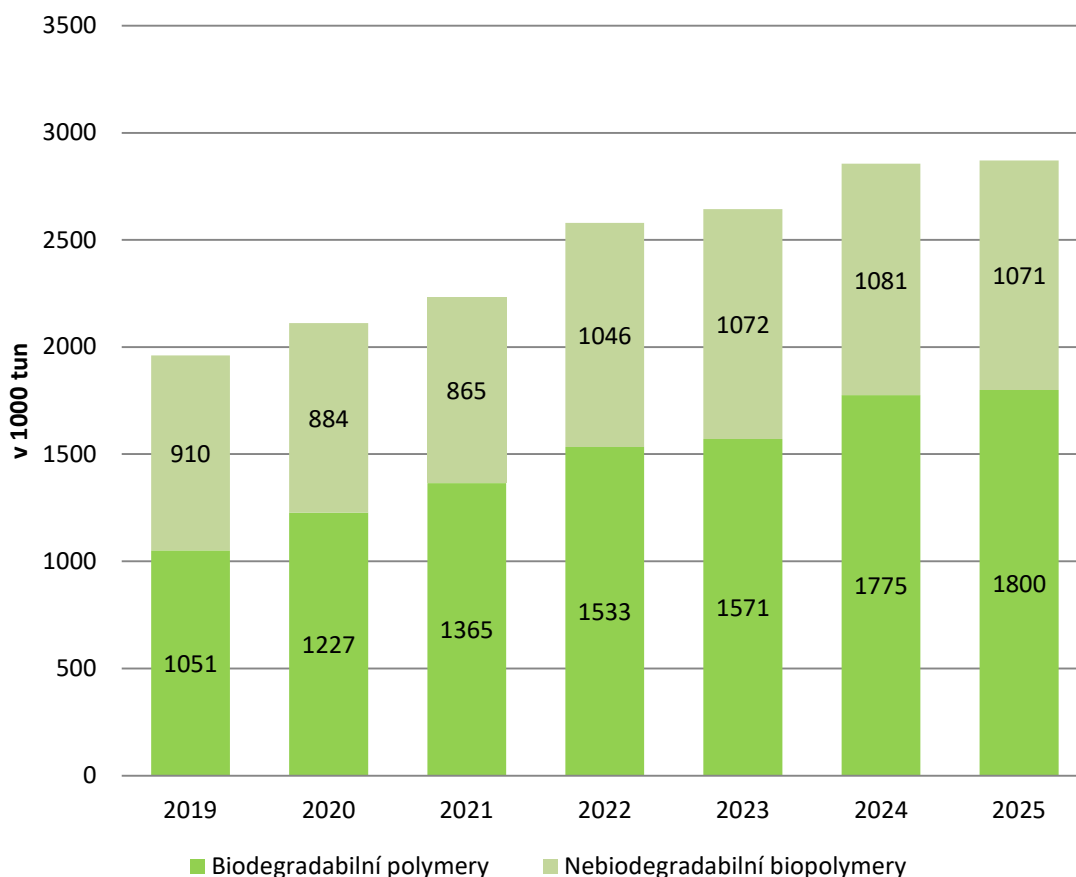
Biopolymery jsou organické látky s vysokou molární hmotností, které pocházejí z biologického zdroje, nebo mohou být syntetizovány z biomolekul (monomerů), které se nachází v přírodě, avšak jejich velikost nevykazuje parametry makromolekulárních látek. Od syntetických polymerů vyrobených z ropy a zemního plynu se liší chemickou stavbou makromolekul, v nichž je vždy obsažen kyslík nebo dusík umožňující jejich biologický rozklad. Biopolymery mohou být produkovány živými organismy, mezi tyto biopolymery patří polysacharidy, bílkoviny a polyestery. Příkladem biopolymerů, které jsou syntetizovány z biomolekul, jsou například kyselina polylactonová (PLA) a kyselina polyglykolová (PGA), které jsou vyrobeny z monomerní kyseliny mléčné a kyseliny glykolové vyráběné fermentací cukrů a škrobů, např. z kukuřice nebo cukrové třtiny. Biopolymery, u kterých dochází k rozkladu v důsledku působení mikroorganismů, jsou označovány za biodegradovatelné. [2]

Biodegradací se tedy rozumí rozklad materiálu působením bakterií, hub, řas a jiných biologických činitelů, které obsahují enzymy urychlující rozkladné reakce. Je-li při biodegradaci přítomen kyslík (např. při průmyslovém kompostování), jedná se o aerobní biodegradaci a při rozkladu dochází ke vzniku oxidu uhličitého. V opačném případě jde o anaerobní biodegradaci (např. skládkování), kde místo oxidu uhličitého vzniká methan. Mohou však nastat i případy, při kterých vznikají oba plyny. Vedle nich se uhlikaté sloučeniny přeměňují na zbytkovou biomasu. [2, 3]

Biodegradace má dvě fáze, rozpad řetězce a mineralizaci. Rozpad vede ke změně mechanických vlastností materiálu, dochází ke křehnutí, změně barvy a rozpadu na nízkomolekulární fragmenty. Při mineralizaci dochází k přeměně uhlikatých sloučenin na anorganické sloučeniny. Biologická rozložitelnost plastů má smysl jen v případě, že se tak děje v relevantním časovém horizontu. Dobu biologického rozkladu materiálu ovlivňuje prostředí, ve kterém se vyskytuje. Ovlivněna je zejména teplotou, vlhkostí, pH, přístupem mikroorganismů, kyslíku apod. Pokud jsou podmínky velmi nepříznivé, mikroorganismy odumírají a proces biodegradace se prakticky zastaví. [2] Například u kyseliny polylactonové

je v podmínkách kompostu míra rozložení po šesti měsících srovnatelná s mírou rozložení po několika letech v běžných pokojových podmínkách. [4]

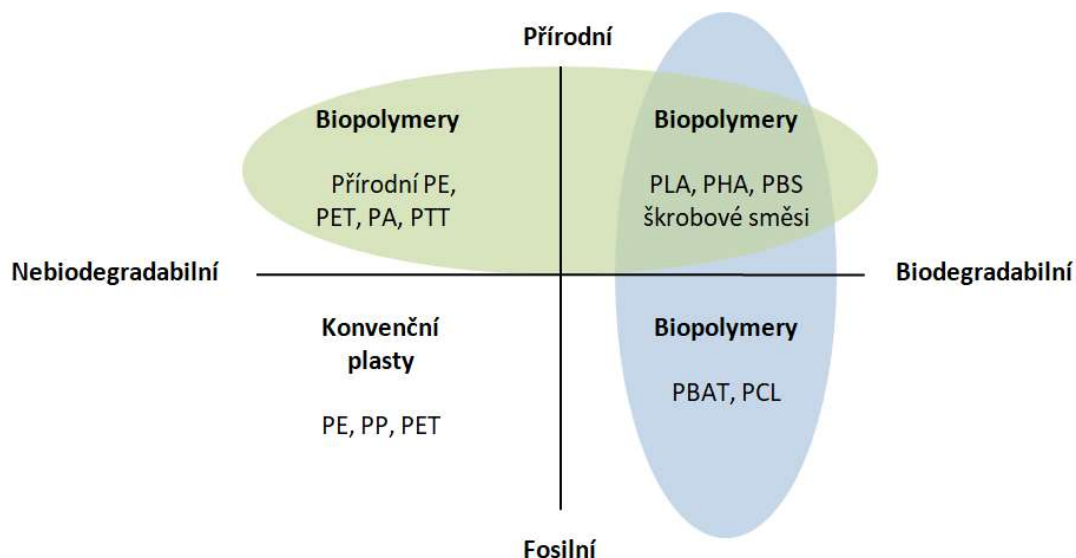
Biopolymery, které nejsou biodegradabilní, nemají pro životní prostředí jinou přidanou hodnotu než to, že se pro jejich výrobu nespotřebovává ropa. To je jeden z důvodů, proč se neočekává významný nárůst jejich produkce v Evropě v příštích čtyřech letech, viz obr. 1. [1] Mezi biodegradovatelné polymery patří také makromolekulární látky, jejichž zdrojem jsou monomery získané z ropných surovin, které však nepatří mezi biopolymery. Jedná se například o polyvinylalkohol (PVAL) nebo polykaprolakton (PCL). Mezi biodegradovatelné polymery bývají někdy nesprávně zařazovány tzv. oxo-rozložitelné plasty. Jedná se o běžné plasty, které jsou modifikovány speciálními aditivy, které umožňují jejich degradaci v důsledku fotochemické oxidace a rozkládají materiály na velmi malé části a nakonec se z nich stávají mikroplasty, které nepodléhají požadované mineralizaci. Evropská komise proto zakázala od roku 2021 prodej produktů z oxo-rozložitelných plastů. [5, 6]



Obr. 1 Vývoj celosvětové produkce biopolymerů s prognózou do roku 2025 [1]

2.2 Základní druhy biopolymerů

Základní rozdělení biopolymerů je poměrně snadné, lze je rozdělit podle schopnosti biodegradace a podle surovin, ze kterých jsou vyrobeny. Na obr. 2 je uvedeno několik příkladů z každé skupiny. Mezi biopolymery s největším průmyslovým využitím patří především polymery na bázi škrobu, kyselina polyléčná (PLA) a polyhydroxyalkanoáty (PHA).



Obr. 2 Rozdělení biopolymerů podle biodegradace a původu [7]

2.2.1 Polymery na bázi škrobu

Škrob je přirozeně se vyskytující polysacharid, který slouží jako zásoba energie rostlin. Běžně se vyskytuje v zemědělných plodinách, jako jsou brambory, kukuřice a rýže. Chemicky vzato se jedná o směs z amylozy a amylopektinu. Poměr těchto dvou složek se liší podle druhu škrobu. Obvykle se jejich hmotnostní podíl pohybuje okolo 20 % až 30 % amylozy a 70 % až 80 % amylopektinu. [8] Amylóza je lineární polysacharid a amylopektin je velmi rozvětvený glukózový řetězec, jejich poměr ovlivňuje výsledné vlastnosti škrobu. V čisté formě je křehký a silně hydrofilní (navlhavý). Po přidání plastifikátorů za zvýšené teploty a tlaku (např. vody s glycerinem nebo polyethylenglykolem) se škrob stává termoplastickým a lze zpracovávat běžnými technologiemi pro termoplasty, jako je např. vstřikování, vytlačování nebo odlévání. [2] Významnou výhodou škrobu je jeho nízká cena. Mezi jeho nevýhody patří nízká pevnost

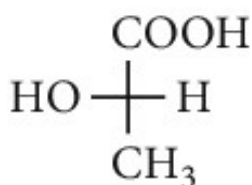
a nízká odolnost vůči vodě. Proto se v technické praxi mísí často s jinými biodegradovatelnými plasty, např. polyvinylalkoholem (PVAL). [2]

2.2.2 Kyselina polymléčná

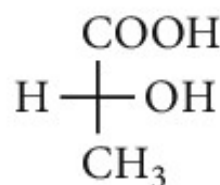
Kyselina polymléčná (PLA) vzniká chemickou reakcí z kyseliny mléčné (LA). Jedná se o α -hydroxykyselinu. To znamená, že v řetězci má jak funkční karboxylovou skupinu (-COOH), tak hydroxylovou skupinu (-OH) navázanou na atomu uhlíku sousedícím s karboxylovou skupinou. [9] Kyselina polymléčná je termoplastický biopolymer který je biodegradabilní. Její chemický vzorec je $(C_3H_4O_2)_n$. Patří do skupiny alifatických polyesterů. Kyselina mléčná je chirální, její prostorové rozložení tedy není symetrické, viz obr. 3. To se projevuje směrem stáčení polarizovaného světla, které na látku dopadá. Získat tak lze dva typy izomerů: pravotočivé (D) a levotočivé (L). Kyselina mléčná se tedy vyskytuje ve dvou enantiomerech, jako kyselina D-mléčná a kyselina L-mléčná. Vzájemný poměr těchto izomerů při výrobě polymeru ovlivňuje např. stupeň krystalinity, mechanické vlastnosti a jeho teplotní odolnost. Teplota tání (T_m) i teplota skelného přechodu (T_g) klesají s rostoucím obsahem D izomeru. [10] Příklady teplotních vlastností kyseliny polymléčné (PLA) je uveden v tab. 1.

Tab. 1 Přejchodové teploty (T_g) a (T_m) polymeru PLA [11]

Poměr L/D izomerů v PLA	T_g [°C]	T_m [°C]
100/0	63	178
95/5	59	164
90/10	56	150
85/15	56	140
80/20	56	125



L-kyselina mléčná



D-kyselina mléčná

Obr. 3 Optická izomerie kyseliny mléčné (Fischerova projekce) [12]

Opticky čisté kyseliny polymléčné: kyselina poly(L-mléčná) (PLLA) a kyselina poly(D-mléčná) (PDLA) jsou semikrystalické polymery v závislosti na termodynamických podmínkách chlazení. Kyselina polymléčná může být tedy z hlediska nadmolekulární struktury v amorfní i semikrystalické podobě s obsahem krystalické fáze až 40 % (v závislosti na optické čistotě, podmínkách chlazení a dalších aditivech). Amorfní PLA se v přírodě rozkládá podstatně rychleji než semikrystalická. Teplota skelného přechodu se pohybuje okolo 55 °C a teplota viskózního toku, popř. teplota tání je přibližně 160 °C. [13]

V technické praxi existuje velké množství aplikačních možností kyseliny polymléčné. Používá se v medicíně a tkáňovém inženýrství. Jedná se o netoxický a biokompatibilní polymer. Díky těmto vlastnostem je možné jej použít třeba jako implantát, který se v těle postupem času rozloží, viz obr. 4. [14] Dále se používá v obalovém průmyslu na výrobu fólií, lahví, kelímků apod. [4] Významnou aplikací je 3D tisk, kde společně s akrylonitril-butadien-styrenem (ABS) patří mezi nejrozšířenější polymery, příklad vytištěných dílů je uveden na obr. 5. Mezi příklady využití v automobilovém průmyslu patří potahy sedadel, stropu a např. podlahové koberečky v modelu Mazda Premacy nebo kryt rezervy a polstrování výplně dveří u Toyoty. [15] Aplikační použití je limitováno stupněm krystalinity, nízkou teplotou skelného přechodu a nízkou rázovou houževnatostí. Pro zvýšení houževnatosti je velmi často modifikována organickými změkčovadly. [16] Výhodou PLA je, že se zpracovává běžnými technologiemi zpracování syntetických polymerů, tj. vstřikováním, vytlačováním, tvarováním a vyfukováním. [2] To je výhodné, protože je možné použít stejné stroje, jako pro zpracování konvenčních plastů. Uplatnění nalézá také při výrobě vláken a nanovláken, např. technologií zvlákňování. [17]



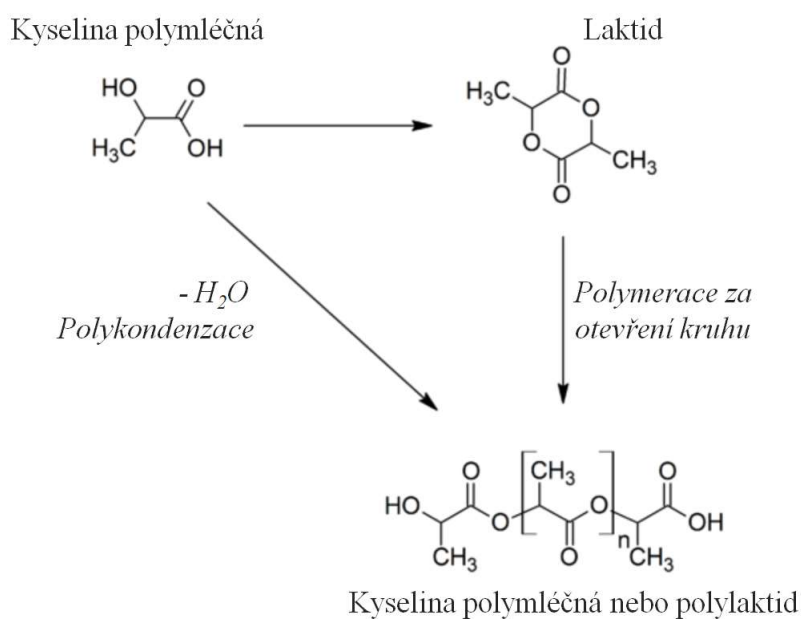
Obr. 4 Zdravotnické implantáty z PLA [11]



Obr. 5 Díly robota vyrobené z PLA [18]

Existuje několik procesů jak syntetizovat PLA. Nejsnazší je polykondenzace, ovšem tímto způsobem nelze získat molekuly PLA o vysoké molární hmotnosti. Navíc při tomto

procesu vzniká voda a je potřeba ji odvádět. [19] Častěji používanou metodou je polymerace za otevření kruhu v přítomnosti katalyzátoru. Jako vstupní surovina do tohoto procesu není použita kyselina mléčná, ale její cyklický diester laktid. Z hlediska syntézy se výsledný polymer označuje jako kyselina polymléčná nebo jako polylaktid, viz obr. 6. Dnes však běžně dochází k záměně tohoto názvosloví, tudíž způsob syntézy z označení polymeru nelze jednoznačně určit. Protože laktid se skládá ze dvou molekul kyseliny mléčné, existují tři jeho druhy, podle toho, jestli vzniká z kyseliny L-mléčné, kyseliny D-mléčné, nebo obou. Před polymerizací prochází laktid ještě obvykle čištěním. K polymeraci za otevření kruhu dochází za přítomnosti katalyzátorů obsahující cín a titan. [20] Tyto katalyzátory v PLA zůstávají i po ukončení reakce a je nutné je stabilizovat, aby se zabránilo jejich další účasti na reakcích. Při tomto způsobu přípravy PLA nevznikají vedlejší produkty, jako je voda u polykondenzace a získá se PLA s vysokou molární hmotností. [19, 20]



Obr. 6 Syntéza kyseliny polymléčné [20]

2.2.3 Polyhydroxyalkanoáty

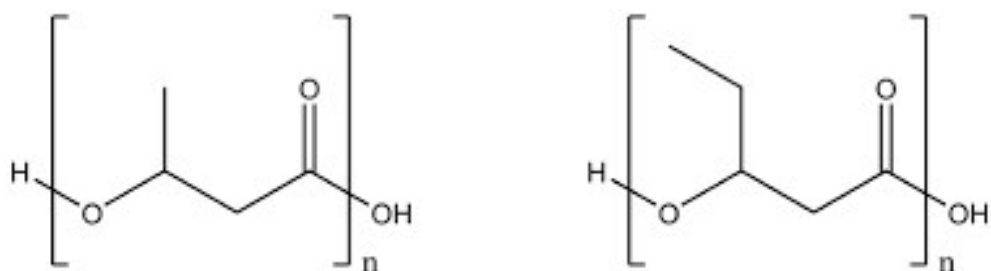
Polyhydroxyalkanoáty (PHA) jsou alifatické polyestery tvořené v přírodě celou řadou mikroorganismů, jako zásobní zdroj uhlíku a energie. Produkovány mohou být ve formě homopolymerů a kopolymerů. Základní stavební jednotkou (monomerem) homopolymeru je kyselina 3-hydroxybutanová, v případě kopolymeru obsahuje kromě kyseliny

3-hydroxybutanové například také 3-hydroxyvalerát. Mezi nejznámější polyhydroxyalkanoáty patří tedy polyhydroxybutyrát (PHB), polyhydroxyvalerát (PHV) a v případě jejich kopolymer polyhydroxybutyrát-valerát (PHBV). Tyto biopolymery jsou biodegradabilní, a to jak v aerobním tak anaerobním prostředí. Biodegradabilita PHA závisí hlavně na stupni krystalinity a jeho typu. Kopolymery se rozpadají rychleji než homopolymery. [4] Polyhydroxyalkanoáty mají široké spektrum využití, protože jejich biodegradabilitu i mechanické vlastnosti lze ovlivňovat míšením s jinými typy polymerů. V lidské tkáni jsou PHA imunologicky inertní, je tedy možné je v medicíně použít k výrobě implantátů. [13]

Polyhydroxyalkanoáty se vyrábí pěstováním bakterií ve vhodném prostředí s dostatečným přísunem živin, aby se rychle množily. Když je dosaženo požadovaného množství bakterií, je změněno složení živin tak, aby bakterie začaly vytvářet PHA. Syntéza PHA většinou nastává v prostředí s nedostatkem fosforu, dusíku, kyslíku anebo s přebytkem uhlíku. Podle druhu bakterii jsou produkovány homopolymery nebo kopolymery. [21]

V porovnání s konvenčními plasty probíhá v dnešní době výroba polyhydroxyalkanoátů stále v malých objemech. Výroba v bioreaktorech je navíc technologicky složitá a nákladná. Mají-li být z ekonomického hlediska PHA konkurence schopné běžným plastům, je potřeba navýšit jejich výrobní kapacity. Mezi jejich přednosti patří, že je lze zpracovávat jako běžné plasty vstřikováním, vytlačováním a tvarováním. [4, 13]

Polyhydroxybutyrát (PHB) je tuhý, křehký a odolný absorpci vlhkosti z atmosféry. Svými mechanickými vlastnostmi se podobá polypropylenu (PP). Na rozdíl od něj je však biologicky rozložitelný v rozumném časovém horizontu. [22] Zatímco rozpad PHB (například v prostředí skládky) trvá řádově měsíce, u PP lze uvažovat o desítkách let až staletích. [23] Jedná se o semikrystalický polymer s vysokým stupněm krystalinity. [21] Mezi jeho nevýhody patří špatná teplotní stabilita a obtížné zpracování, neboť se poblíž své teploty tání rozkládá. Polyhydroxyvalerát (PHV) je podobný polyhydroxybutyrátu (PHB), ale má nižší stupeň krystalinity a je ohebnější. Polyhydroxybutyrát-valerát je lépe zpracovatelný než PHB. Také má vysoký stupeň krystalinity, ale není tak křehký jako PHB. Jeho mechanické vlastnosti, zejména pevnost, tažnost a pružnost jsou ovlivněny obsahem polyhydroxyvalerátu. [13, 21] Molekulová struktura PHB a PHV je zobrazena na obr. 7.



Obr. 7 Molekulová struktura PHB (vlevo) a PHV (vpravo) [24]

2.3 Atmosférické stárnutí polymerů

Atmosférické stárnutí polymerů je proces nevratných chemických změn projevující se postupnou změnou jejich strukturních a užitných vlastností za působení klimatických jevů. K těmto změnám dochází u polymerů vlivem času, světelného záření, teploty, kyslíku, ozonu, vody, chemických látek a biologických činitelů. Stárnutí se na polymerech projevuje také změnou barvy, ztrátou lesku či průhlednosti a povrchovým praskáním dílu (erozí), které se projeví poklesem jeho mechanických vlastností. [25] Tyto degradační procesy mají na molekulární úrovni tři základní mechanismy: depolymeraci, destrukci a síťování. Vznikat mohou také nové funkční skupiny. Při depolymeraci dochází k rozkladu polymerů většinou na výchozí monomery beze změny chemického složení. Tomuto ději podléhá poměrně malé množství polymerů (např. PMMA, PTFE, PS). Destrukce způsobuje štěpení řetězců na různých místech a tím výrazný pokles molekulové hmotnosti, doprovázené často odštěpováním nízkomolekulárních produktů, např. chlorovodíku (HCl) u PVC, vody u PVAL nebo kyseliny octové u PVAc. Při síťování dochází k tvorbě příčných chemických vazeb mezi makromolekulami polymeru, zvyšuje se tak molekulová hmotnost. [26]

Chování polymerů při atmosférickém stárnutí lze bezpečně posoudit zkouškou přirozeného atmosférického stárnutí. Zkouška je prováděna na různých místech s různými atmosférickými podmínkami, jako například poušť, tropický deštný les nebo tundra. Státy Arizona a Florida patří díky svému podnebí mezi obvyklá místa pro testování přirozeného povětrnostního stárnutí. [27, 28] Expoziční stanice v klimatické zóně, viz příklad na obr. 8, je umístěna na přírodním podkladu s mírným porostem, na nezastíněném místě bez zástavby a průmyslových podniků a v dostatečné vzdálenosti od stromů. Zkoušky se zpravidla zahajují na jaře (v březnu) a trvají po dobu jednoho roku až pěti let. V případě

simulace vnitřního klima (např. v autě nebo v budovách) se tyto zkoušky provádí při nepřímém vystavení vzorků slunečnímu záření, kdy je jeho spektrální distribuce modifikována sklem. [26]



Obr. 8 Expoziční stanice pro přímé přirozené stárnutí polymerů [29]

Protože zkoušky přirozeného atmosférického stárnutí trvají velmi dlouho, je možné použít prostředky, které tento proces urychlí. Fungují především na principu zesílení hlavních faktorů stárnutí. Při přímém vystavení slunečnímu záření lze proces urychlit soustavou Fresnelových zrcadel, viz obr. 9, které zajistí intenzivní osvit dílů a díly jsou pravidelně sprchovány deionizovanou vodou. Používají se ale také zkoušky umělého atmosférického stárnutí v simulačních komorách, které urychlují a napodobují procesy probíhající při přirozeném stárnutí polymerů. Atmosférické stárnutí je především fotooxidačním procesem, proto jsou v těchto simulačních komorách používány světelné zdroje (xenonové lampy, fluorescenční UV lampy nebo metalhalogenidové výbojky), které se spektrálně a energeticky co nejvíce blíží slunečnímu záření a po dobu životnosti zářiče (po dobu zkušební metody) jsou neměnné. Umělé zdroje trpí úbytkem intenzity záření podmíněným jejich stárnutím. [26]



Obr. 9 Expoziční stanice pro zesílené intenzivní stárnutí polymerů použitím Fresnelových zrcadel dle ISO 877-3 [26]

Komory vybavené jednou nebo více xenonovými lampami pro simulaci slunečního záření se nazývají xenotesty, viz obr. 10. Xenotesty lze pro zkoušky atmosférického stárnutí použít pouze s vhodnými filtry, které odstraní jednak krátké vlny UV záření a dále vlny kratší než 310 nm, které odpovídají simulaci denního světla procházejícího oknem, i vlny IČ záření, které by způsobily nežádoucí ohřev vzorků. [26] Komory s fluorescenční UV lampou, které dokážou simulovat nejen světlo, ale také teplo a vlhko, jsou nazývány veterometry. Fluorescenční lampy vyzařují poměrně malé množství viditelného a IČ záření ve srovnání s xenonovými lampami. Dle typu fluorescenčních lamp lze simulovat přímé sluneční záření nebo záření za okenním sklem. [26] Při umělém stárnutí se nedoporučuje využívat záření s příliš nízkou vlnovou délkou, neboť by mohlo vyvolat reakce, ke kterým by za normálních okolností nedošlo. Ke stejnému problému může dojít i v případech, kdy je stárnutí urychleno zvýšením teploty. [30, 31] Metody vystavení polymerů laboratorním zdrojům světla jsou popsány např. v mezinárodním standardu ČSN EN ISO 4892, resp. ČSN EN ISO 4892-2 pro zdroje světla na bázi xenonových lamp nebo ČSN EN ISO 4892-3 pro fluorescenční UV lampy. Atmosférické stárnutí plastů je hodnoceno také pomocí solárních klimatických komor (např. s metalhalogenidovými výbojkami) simulující sluneční záření na úrovni zemského povrchu, které umožní ozařování vzorků v komoře při specifikované teplotě a vlhkosti, přičemž umožňují i jejich orosení. Možné metody jsou uvedeny např. v mezinárodním předpisu ČSN EN 60068-2-5, nebo v normě DIN 75220

a dalších. Spektrální rozdělení záření metalhalogenidových zářičů odpovídá předpisu IEC 68, tj. spektrálnímu záření umělého globálního záření.

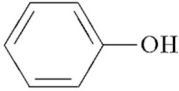


Obr. 10 Xenotest Beta+ FD [32]

Velmi významný vliv na stárnutí polymerů má sluneční záření a to nejen ve viditelném spektru, ale především v oblasti ultrafialového záření, které má vlnovou délku (λ) menší než 0.4 μm . Ve slunečním svitu je podíl UV záření cca 6 %. [31] Fotodegradace se účastní pouze světlo, které materiál absorbuje, nikoliv záření které materiálem prostoupí nebo se odrazí. [33] Fotony ultrafialového záření rozbíjejí atomové vazby v makromolekule polymeru, která se štěpí na menší části, jež reagují s atmosférickým kyslíkem. Tento jev se nazývá *fotooxidace*. [25] Reakce polymeru s kyslíkem neprobíhá rovnoměrně v celém objemu materiálu. Začíná na povrchu a s postupem času proniká do hloubky. Do hloubky se kyslík dostává buď díky prasklince na povrchu nebo difúzí. Pouhou difúzí se ovšem kyslík nedostane příliš hluboko předtím, než je spotřebován reakcí. K degradaci dochází tedy zejména v povrchové vrstvě materiálu. Kyslík mění chemickou strukturu polymerů, dochází k větvení a síťování makromolekul. V důsledku toho materiál křehne a ztrácí pružnost. [30]

Ultrafialové záření má vyšší vlnovou frekvenci než viditelné světlo a fotony UV záření tak mají vyšší energii. Každá atomová vazba absorbuje jiné vlnové délky světla. Různé polymery jsou tedy náchylné na jiné vlnové délky, viz tab. 2 a tab. 3. [33]

Tab. 2 Vlnové délky absorbované chemickými vazbami [33]

Vazba	Absorbované vlnové délky
C = O	$\lambda = 0.87 \mu\text{m}$; $0.28 \mu\text{m}$ až $0.32 \mu\text{m}$
C – C	$\lambda = 0.195 \mu\text{m}$; 0.23 až $0.25 \mu\text{m}$
	$\lambda = 0.23 \mu\text{m}$

Tab. 3 Účinné vlnové délky [33]

Polymer	Účinná vlnová délka
Polystyren	$0.318 \mu\text{m}$; $0.34 \mu\text{m}$
Polyester	$0.32 \mu\text{m}$
Polyethylen	$0.3 \mu\text{m}$
Polyvinylchlorid	0.31 až $0.37 \mu\text{m}$
Polykarbonát	0.28 až $0.305 \mu\text{m}$; 0.33 až $0.36 \mu\text{m}$
Polyamid	0.25 až $0.31 \mu\text{m}$

Naprostá většina polymerů nedokáže působení UV záření dlouhodobě odolat. Běžné polymery je potřeba před zářením chránit pomocí UV stabilizátorů, nejčastěji pomocí sazí. Saze jsou tvořeny mikroskopickými částicemi uhlíku a působí jako ochranná vrstva proti UV paprskům. [25] Další látky, které chrání před fotooxidací jsou UV absorbery (např. substituované deriváty o-hydroxybenzofenonu či o-benzotriazolu), zhasiče excitovaných stavů (např. různé cheláty niklu) nebo lapače radikálů. Pro polyolefiny jsou nejvýznamnějšími UV stabilizátory stíněné aminy, známé pod zkratkou HALS (hindered amine light stabilizers), které během degradačního procesu oxidují na nitroxidy. HALS působí jako lapače radikálů, které snižují produkci hydroperoxidů (nejvýznamnějších strůjců degradačních procesů), čímž následně po jejich rozpadu vznikne méně radikálů. [34]

Polymery vystavené slunečnímu svitu jsou také významně zahřívány. Ohřev je způsoben především infračerveným světlem o vlnové délce větší než $0.8 \mu\text{m}$, nikoliv ultrafialovým

světlem. Infračervené světlo tvoří přibližně 42 % slunečního záření. [31] Černé polymery při této teplotě mohou na přímém slunci dosahovat teplot až 80 °C. K tepelné degradaci polymerů nedochází, ale protože zvýšená teplota urychluje chemické reakce, ovlivňuje tak ostatní projevy stárnutí. [25] Teplota dále urychluje uvolňování některých příměsí z plastu, jako jsou změkčovadla, stabilizátory atd. Pokud dojde k úniku stabilizátorů, které plast chrání před oxidací, negativně to ovlivní jeho životnost.

3 Experimentální část

Experimentální část bakalářské práce se zabývá výběrem (bio)polymerních materiálů a přípravou zkušebních těles pro experimentální výzkum hodnocení vlivu atmosférického stárnutí na jejich základní mechanické, tokové a teplotní charakteristiky. V rámci experimentální studie jsou hodnoceny pevnostní vlastnosti při tahovém, ohybovém a rázovém namáhání. Vliv stárnutí je dále posuzován z hlediska tokových vlastností po opětovném roztavení materiálu a z hlediska tvarové stálosti výstřiků metodou stanovení měknutí dle Vicata. Uvedené vlastnosti jsou posuzovány s vlastnostmi standardního syntetického polymeru na bázi polypropylenu, který je záměrně modifikován UV stabilizátorem, sazemi.

3.1 Charakteristika použitých materiálů

Pro experimentální výzkum byly zvoleny tři typy biopolymerů, které odpovídají z hlediska své struktury biopolymerům s velkým aplikačním potenciálem v technickém průmyslu. Materiálové listy jsou uvedeny v přílohách 1 – 4. Prvním je kyselina poly(L-mléčná) (PLLA) s obchodním označením Luminy L130 od firmy Total Corbion PLA Ltd. Jedná se o PLLA se stereochemickou čistotou > 99 % L – izomeru. Polymer je vhodný pro vstřikování a zvlákňování. Při vstřikování taveniny materiálu do formy o teplotě 20 °C – 30 °C odpovídá amorfnní nadmolekulární struktuře, při vstřikování do formy o teplotě 90 °C – 100 °C vykazuje krystalický podíl, viz příloha 1. Teplota temperačního média formy byla nastavena na 20 °C, výsledná nemolekulární struktura byla tudíž amorfnní. [35]

Druhým materiálem je polyhydroxyalkanoát (PHA) s obchodním označením NaturePlast PHI 002 od firmy Natureplast. Konkrétně se jedná o polyhydroxybutyrát-valerát (PHBV), který je vhodný pro vstřikování a tvarování za tepla. [26]

Třetím biopolymerem je směs PLA/PHB obchodního označení Nonoilen IM 3056-2 od firmy Panara s.r.o. Jedná se o směs s příměsí 3 % sazí, které poskytují UV stabilizaci a dalších aditiv a změkčovadel na bázi esterů kyseliny citrónové. Obsah sazí byl zjištěn na základě gravimetrické analýzy. Materiál Nonoilen byl vybrán jako zástupce směsi biopolymerů. Množství sazí ve směsi bylo ověřeno termogravimetrií (TG) na zařízení TGA2, viz příloha 6.

Pro porovnání s konvenčními syntetickými polymery z fosilních zdrojů byl k experimentálnímu měření použit polypropylen (PP) obchodního označení Mosten GB005 od firmy ORLEN Unipetrol a.s. dodatečně aditivovaný 3 % sazí mísením se 7.5 % černého masterbatche PLASBLAK PE 2648 na bázi polyethylenové matrice od výrobce CS CABOT, spol. s r.o., materiálový list je uveden v příloze 5. Množství sazí bylo ověřeno termogravimetrií (TG) na zařízení TGA2, viz příloha 7. Polypropylen byl zvolen z toho důvodu, že biopolymery PLA, PHBV a PLA/PHB jsou ve vybraných aplikacích prezentovány jako vhodná alternativa k polypropylenů. Dodatečná aktivace polypropylenů sazími umožní kvalitnější porovnání výsledků s biopolymerem Nonoilen.

3.2 Výroba zkušebních těles vstřikováním

Před zpracováním byly všechny materiály nejprve sušeny ve vakuové sušárně Binder VD 53 po dobu 12 hodin při teplotě 80 °C, aby při vstřikování nedocházelo k povrchovým vadám nebo hydrolytickému rozpadu materiálu. Následně byla vytvořena směs granulátů polypropylenů Mosten GB 005 a masterbatche PLASBLAK PE 2648 a z této směsi a z biopolymerů byla vstřikováním vyrobena víceúčelová zkušební tělesa typu 1A, viz obr. 11, odpovídající mezinárodnímu standardu ČSN EN ISO 3167. Zkušební tělesa byla vyrobena na hydraulickém vstřikovacím stroji Arburg Allrounder 270S 400–100, viz obr. 12, dle ČSN EN ISO 294-1 a za technologických podmínek uvedených v tab. 4.



Obr. 11 Zkušební tělesa, zleva PP, PHBV, PLLA, PLA/PHB



Obr. 12 Vstřikovací stroj Arburg Allrounder 270S 400–100 [36]

Tab. 4 Technologické podmínky vstřikování zkušebních těles

Veličina	Jednotka	PP	PLA/PHB	PLA	PHBV
Teplota taveniny	°C	230	180	200	160
Teplota temperačního média	°C	40	60	20	60
Vstřikovací rychlost	cm ³ /s	25	25	25	25
Dotlak	MPa	48	40	80	90
Doba dotlaku	s	40	40	40	40
Doba cyklu	s	60	60	60	60
Uzavírací síla	kN	400	400	400	400
Obvodová rychlost šneku	m/min	25	25	25	25
Zpětný tlak	MPa	2	2	4	4

3.3 Atmosférické stárnutí zkušebních těles

Pro posouzení vlivu atmosférického (klimatického) stárnutí na užité vlastnosti (bio)polymerů byla zkušební tělesa vystavena umělému stárnutí podle normy DIN 75220. Tato norma je určena pro hodnocení stárnutí polymerních konstrukčních dílů vozidel v zařízeních simulace slunečního světla. Norma zahrnuje dlouhodobé zkoušky za konstantních klimatických podmínek a cyklické zkoušky. V rámci experimentálního výzkumu byly provedeny oba typy. Jedna sada vzorků byla tedy stárnutá dlouhodobou zkouškou za konstantních klimatických ozařovacích podmínek odpovídající vnějšímu dennímu prostředí po dobu 240 hodin. Podmínky stárnutí jsou uvedeny v tab. 5. Během měření byla s expozičními podmínkami sledována a zaznamenána také teplota černého standardu, která dosahovala hodnoty 78 °C. Teplota černého standardu nebyla používána k řízení max. teploty na povrchu vzorku, zaznamenáván byl pouze její průběh v souladu s DIN 75220.

Tab. 5 Podmínky dlouhodobé zkoušky stárnutí za vnějších podmínek simulující den

Veličina	Jednotka	Dlouhodobá zkouška
Teplota vzduchu ve zkušební skříni	°C	42±3
Relativní vlhkost vzduchu	%	65±5
Intenzita záření	W/m ²	1000 ± 100

Druhá sada zkušebních těles byla stárnutá cyklickou zkouškou. Ta se sestává z patnácti po sobě následně prováděných cyklů v suchém klimatu simulující vnější prostředí a z deseti následně prováděných cyklů ve vnějším vlhkém klimatu. Cyklus suchého klimatu simuluje

přibližně suché horké arizonské klima, trvá 24 hodin a sestává se z dvou denních a dvou nočních klima, kdy denní klima trvá 8 h a noční klima trvá 3.5 h. Cyklus vlhkého klimatu trvá 24 h a simuluje přibližně vlhké teplo floridského klimatu během dne a chladné alpské klima v noci. Tato zkouška trvala 25 dní. Podmínky stárnutí jsou uvedeny v tab. 6.

Tab. 6 Cyklická zkouška stárnutí kombinující suché a vlhké klima za vnějších podmínek

Veličina	Jednotka	Cyklus suchého klimatu		Cyklus vlhkého klimatu	
		Denní klima	Noční klima	Denní klima	Noční klima
Teplota ve zkušební skříni	°C	42 ± 3	10 ± 3	42 ± 3	-10 ± 3
Relativní vlhkost vzduchu	%	< 30	> 55	> 60	Kondenzace je možná
Intenzita záření	W/m ²	1000 ± 100	-	1000 ± 100	-

Obě zkoušky probíhaly v solární klimatické skříni SUN 3600 Vötsch (viz obr. 13). Ozařovací modul byl vybaven dvěma metalhalogenidovými zářiči o výkonu 4 kW a o intenzitě záření 400 až 1150 W/m² na celé ploše. Měření intenzity záření mezi 280 – 3000 nm vlnové délky bylo prováděno pyranometrem. Zkušební tělíska umístěná v solární klimatické skříni jsou zobrazena na obr. 14.



Obr. 13 Solární klimatická skříň SUN 3600 Vötsch



Obr. 14 Zkušební tělíska umístěná v solární klimatické skříni

3.4 Stanovení tahových vlastností

Tahová zkouška se používá k vyhodnocování chování zkušebních těles při jednoosém namáhání tahovou silou a pro stanovení meze pevnosti v tahu (σ_m), modulu pružnosti v tahu (E_t) a dalších tahových charakteristik ze závislostí napětí v tahu a poměrného prodloužení. Podstatou tahové zkoušky je protahování tělesa ve směru své hlavní podélné osy konstantní zkušební rychlostí do jeho porušení. Během zkoušky se měří zatížení působící na zkušební těleso a prodloužení. Měření tahových vlastností před a po atmosférickém (klimatickém) stárnutí bylo provedeno dle normy ČSN EN ISO 527-1/2. Vstříkovaná víceúčelová zkušební tělesa typu 1A byla přímo určena na tahovou zkoušku a nebylo potřeba je dále upravovat. Od každého materiálu bylo vyrobeno min. 10 zkušebních těles pro hodnocení tahových vlastností. Všechny testy byly provedené na trhacím zařízení TiraTest 2300 (viz obr. 15) s průtahoměrem MFX 500-B. Zkušební tělesa byla upnuta do čelistí trhacího zařízení tak, aby podélná osa tělesa byla shodná s osou stroje, a aby nedošlo k jejich vyklouznutí. Pro měření modulu pružnosti v tahu (E_t) byla použita rychlost zkoušení 1 mm/min, pro stanovením meze pevnosti v tahu (σ_m), poměrného prodloužení při přetržení (ϵ_b) a jmenovitého poměrného prodloužení při přetržení (ϵ_{tb}) rychlost 50mm/min dle ČSN EN ISO 527. Průměrné hodnoty naměřených tahových hodnot jsou uvedeny v tab. 7. Dílčí výsledky jsou uvedeny v příloze 8 až v příloze 10. Pro PHBV je uváděno poměrné prodloužení při přetržení (ϵ_b), protože nemá patrnou mez kluzu, pro ostatní polymery je uváděno jmenovité poměrné prodloužení při přetržení (ϵ_{tb}).



Obr. 15 Trhací zařízení TiraTest 2300

Tab. 7 Výsledky tahových vlastností

Bez stárnutí	PHBV	PLLA	PHB/PLA	PP
E_t [MPa]	4189 ± 51	3611 ± 18	2690 ± 42	1178 ± 72
σ_m [MPa]	40.1 ± 1.5	71.4 ± 0.4	41.0 ± 0.4	32.1 ± 0.3
ε_b^* , ε_{tb}^{**} [%]	1.4 ± 0.1	5.7 ± 1.3	7.9 ± 1.4	278.2 ± 120.0
Po dlouhodobém stárnutí	PHBV	PLLA	PHB/PLA	PP
E_t [MPa]	4962 ± 232	3450 ± 369	2772 ± 267	1508 ± 60
σ_m [MPa]	42.7 ± 1.6	77.2 ± 0.1	37.0 ± 1.6	34.4 ± 0.3
ε_b^* , ε_{tb}^{**} [%]	1.1 ± 0.1	4.0 ± 0.4	4.6 ± 1.3	92.3 ± 16.9
Po cyklickém stárnutí	PHBV	PLLA	PHB/PLA	PP
E_t [MPa]	4818 ± 60	3343 ± 288	2658 ± 106	1442 ± 52
σ_m [MPa]	42.8 ± 0.6	76.9 ± 1.1	36.0 ± 1.4	34.2 ± 0.4
ε_b^* , ε_{tb}^{**} [%]	1.2 ± 0.1	3.3 ± 0.2	3.3 ± 1.6	49.5 ± 27.4

* pro materiál PHBV, ** pro materiály PP, PLLA a PHBV

3.5 Stanovení ohybových vlastností

Pro stanovení ohybových vlastností byla zvolena zkouška tříbodovým ohybem dle ČSN EN ISO 178. Při ohybové zkoušce dochází k zatěžování zkušební tělesa obdélníkového průřezu umístěného na dvou podporách. Zatěžování trnem bylo provedeno uprostřed rozpětí podpor tak dlouho, dokud nedošlo k porušení tělesa na jeho vnějším povrchu, nebo dokud deformace nedosáhla maximální hodnoty 5 %, podle toho, který případ nastal dříve. Zkouška byla provedena na zařízení Hounsfield H10KT, viz obr. 16, se snímací hlavou v rozsahu 500 N.



Obr. 16 Trhací zařízení Hounsfield H10KT

Pro zkoušku byla použita zkušební tělesa o délce $l = (80 \pm 2)$ mm, šířce $b = (10.0 \pm 0.2)$ mm a tloušťce $h = (4.0 \pm 0.2)$ mm, zvolena byla zkušební rychlost 2 mm/min. Pro každou zkoušku byla použita sada šesti těles. Zkušební tělesa byla mechanicky obrobena ze střední části víceúčelového zkušební tělesa typu 1A. Hodnota meze pevnosti v ohybu (σ_{fM}) byla odečtena z grafu jako nejvyšší hodnota dosaženého napětí před ukončením zkoušky. Modul pružnosti v ohybu (E_f) byl vypočten z hodnot napětí pro deformace $\varepsilon_{f1} = 0.05$ % a $\varepsilon_{f2} = 0.25$ dle rovnice (1).

$$E_f = \frac{\sigma_{f2} - \sigma_{f1}}{\varepsilon_{f2} - \varepsilon_{f1}} \quad (1)$$

Kde značí: σ_{f1} – ohybové napětí naměřené při deformaci $\varepsilon_1 = 0.05$ % [MPa],
 σ_{f2} – ohybové napětí naměřené při deformaci $\varepsilon_2 = 0.25$ % [MPa].

Hodnoty středních hodnot a výběrových směrodatných odchylek pevnosti v ohybu a modulu pružnosti v ohybu jsou zaznamenány v tab. 8. Dílčí výsledky jsou uvedeny v příloze 11 až v příloze 13.

Tab. 8 *Výsledky ohybových vlastností*

Před stárnutím	PHBV	PLLA	PHB/PLA	PP
E_f [MPa]	4377 ± 109	3510 ± 84	2590 ± 147	1538 ± 47.4
σ_{fM} [MPa]	65.4 ± 0.7	108.6 ± 0.6	59.4 ± 0.5	43.5 ± 0.1
Po dlouhodobém stárnutí	PHBV	PLLA	PHB/PLA	PP
E_f [MPa]	4832 ± 75	3528 ± 47	2680 ± 63	1590 ± 28
σ_{fM} [MPa]	64.1 ± 0.7	115.1 ± 0.9	54.8 ± 0.9	46.5 ± 0.5
Po dlouhodobém stárnutí	PHBV	PLLA	PHB/PLA	PP
E_f [MPa]	4832 ± 75	3528 ± 47	2680 ± 63	1590 ± 28
σ_{fM} [MPa]	64.1 ± 0.7	115.1 ± 0.9	54.8 ± 0.9	46.5 ± 0.5

3.6 Stanovení rázové houževnatosti

Stanovení rázové houževnatosti bylo provedeno metodou Charpy dle normy ČSN EN ISO 179-1. Zkušební těleso bylo umístěno na podpěrách a přeraženo úderem rázového kyvadla, přičemž směr rázu byl veden středem vzdálenosti mezi podpěrami. Těleso bylo ohýbáno vysokou, nominálně konstantní rychlostí. Zkouška byla provedena na zařízení Resil Ceast 5.5, viz obr. 18, s 5 J kyvadlem pro materiály PLA, PHA a PLA/PHB. Směr rázu byl veden na širší stranu zkušebního tělesa (metoda ISO 179-1/1fU). Pro PP bylo použito rázové kyvadlo Zwick HIT50P, viz obr. 17, s kyvadlem o nominální energii 50 J a směr rázu byl veden na užší stranu (metoda ISO 179-1/1eU).



Obr. 17 Rázové kladivo Resil Ceast 5.5



Obr. 18 Rázové kladivo Zwick HIT50P [37]

Ke zkoušce byla použita tělesa typu 1 o délce $l = (80 \pm 2)$ mm, šířce $b = (10.0 \pm 0.2)$ mm a tloušťce $h = (4.0 \pm 0.2)$ mm zhotovená mechanickým obrobením ze střední části víceúčelových zkušebních těles. Podpěry byly od sebe vzdáleny 62 mm. Před provedením zkoušky byla provedena kalibrace zařízení a byly stanoveny ztráty třením. Rázová houževnatost Charpy (a_{cU}) byla vypočtena z rovnice (2)

$$a_{cU} = \frac{E_c}{h \cdot b} \cdot 10^3 \quad (2)$$

Kde značí: E_c – korigovanou energii potřebnou k přeražení tělesa [J],
 h – tloušťku tělesa [mm],
 b – šířku tělesa [mm],
 a_{cU} – rázová houževnatost Charpy [kJ/m^2].

Výsledné hodnoty rázové houževnatosti včetně směrodatných odchylek naměřených hodnot jsou uvedeny v tab. 9. Pro každou sadu bylo použito nejméně 10 vzorků. Záznamy z měření jsou uvedeny v příloze 14.

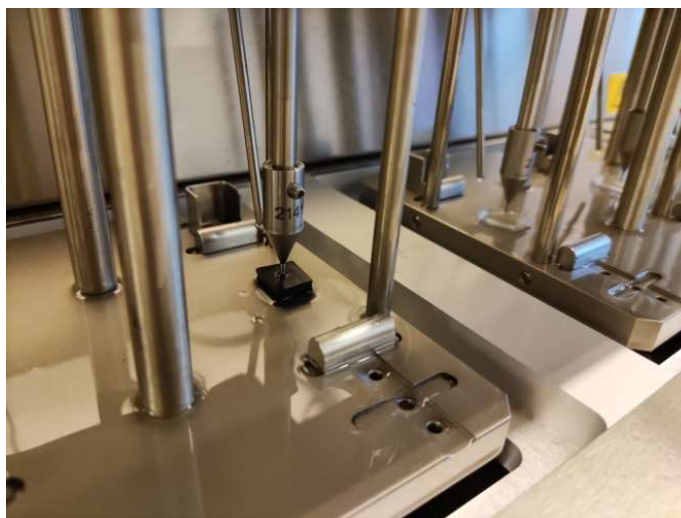
Tab. 9 Výsledky rázové houževnatosti Charpy

a_{cU} [kJ/m ²]	PHBV	PLLA	PHB/PLA	PP
Před stárnutím	7.3 ± 0.7	18.2 ± 1.0	10.6 ± 1.6	96.6 ± 20.6
Po dlouhodobém stárnutí	4.7 ± 0.6	24.2 ± 2.4	23.1 ± 8.2	98.3 ± 28.8
Po cyklickém stárnutí	5.3 ± 0.7	25.6 ± 3.4	40.9 ± 7.3	107.3 ± 38.7

3.7 Stanovení teploty měknutí podle Vicata

Teplotu měknutí dle Vicata lze uvažovat jako orientační hodnotu horní meze teplotního rozsahu použitelnosti termoplastu. Princip této metody spočívá v měření teploty, při které zkušební jehla s plochým hrotem o ploše 1 mm² pronikne do hloubky vzorku 1 mm při definovaném zatížení a při zvolené rychlosti zvyšování teploty. Teplota zkušebního tělesa měřená co možná nejbliže místu vtlačení jehly, při níž hloubka vtlačení jehly pod povrch dosáhne 1 mm, se označuje jako VST (Vicatův stupeň).

Během experimentálního měření byla tělesa umístěna do lázně silikonového oleje, kde byla zatěžována 10 N a zahřívána rychlostí 120 °C/h. Zkušební tělesa byla obrobena z těles typu 1A, jejichž tloušťka byla 4 mm (viz obr. 19). V každé sadě byly měřeny tři vzorky, průměrné hodnoty včetně výběrových směrodatných odchylek jsou uvedeny v tab. 10. Záznam dílčích hodnot je uveden příloze 15. Měření bylo provedeno dle normy ČSN EN ISO 306 na zařízení HDT/VicatA.



Obr. 19 Měření teploty dle Vicata

Tab. 10 Výsledky Vicatova stupně

VST [°C]	PHBV	PLLA	PHB/PLA	PP
Před stárnutím	163.1 ± 0.4	63.1 ± 0.2	142.6 ± 0.4	154.6 ± 0.4
Po dlouhodobém stárnutí	161.2 ± 0.4	63.0 ± 0.3	135.8 ± 0.3	155.0 ± 0.2
Po cyklickém stárnutí	161.3 ± 1.2	62.1 ± 0.2	137.3 ± 1.8	154.9 ± 0.4

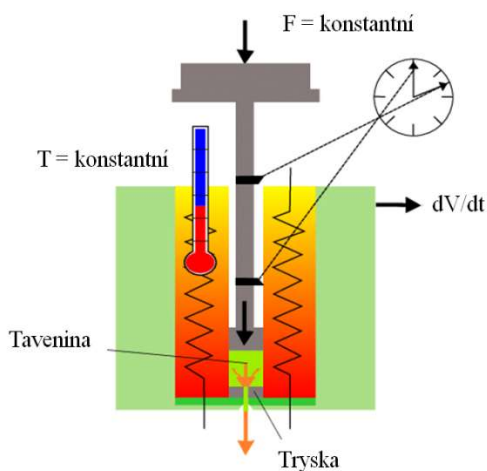
3.8 Stanovení indexu toku taveniny

Viskozita a tekutost taveniny polymeru je ovlivňována několika faktory, především chemickou a molekulovou strukturou. Zejména velikost makromolekul má na viskozitu významný vliv. Se snižující se délkou makromolekul se zvyšuje tekutost taveniny. Stanovením tekutosti taveniny polymeru lze tedy nepřímo hodnotit vliv stárnutí a degradaci polymeru. Z tohoto důvodu byla k měření vybrána metoda stanovení indexu toku taveniny, jako jeden z parametrů pro vyhodnocování vlivu atmosférického stárnutí na vlastnosti biopolymerů.

Index toku taveniny se stanovuje vytlačení roztaveného materiálu z válce kapilárního plastometru s tryskou o jmenovité délce 8 mm a průměru 2.095 mm, při zatížení 2.16 kg a o teplotě specifikované pro daný materiál, viz tab. 10. Index toku může být hmotnostní v jednotkách g/10 min nebo objemový v jednotkách cm³/10 min. V rámci experimentálního měření byl stanoven objemový index toku taveniny (MVR), kdy se zaznamenávala doba, za kterou píst urazil vzdálenost 30 mm. Princip je znázorněn na obr. 20. Měření bylo provedeno dle normy ČSN EN ISO 1133-1 na kapilárním výtlačném plastometru Ceast, viz obr. 21. Objemový index toku taveniny byl stanoven dle rovnice (3). Před samotným měřením byl materiál vysušen ve vakuové sušárně Binder VD 53 po dobu 12 hodin při teplotě 80 °C tak, aby zbytková vlhkost byla < 0.01 %. Ověření zbytkové vlhkosti polymerů bylo provedeno termogravimetricky pomocí halogenového analyzátoru HX 204 Mettler Toledo při teplotě 110 °C. Výsledné průměrné hodnoty MVR se směrodatnými odchylkami jsou uvedeny v tab. 11, dílčí výsledky jsou v příloze 16.

Tab. 10 Teplota a zatížení jednotlivých materiálů

	PHBV	PLLA	PHB/PLA	PP
Teplota taveniny [°C]	190	190	190	230



Obr. 20 Schéma měření MVR [38]



Obr. 21 Kapilární výtlačný plastometr Ceast [34]

$$MVR = \frac{A \cdot 600 \cdot l'}{t} \quad (3)$$

Kde značí: A - průměrnou plochu průřezu válce a hlavy pístu (0.711 cm²),
 l' - stanovenou vzdálenost, kterou urazí píst [cm],
 t - stanovenou dobu měření [s],
 600 - faktor pro převod cm²/s na cm²/10 min.

Tab. 11 Výsledky objemového indexu toku taveniny

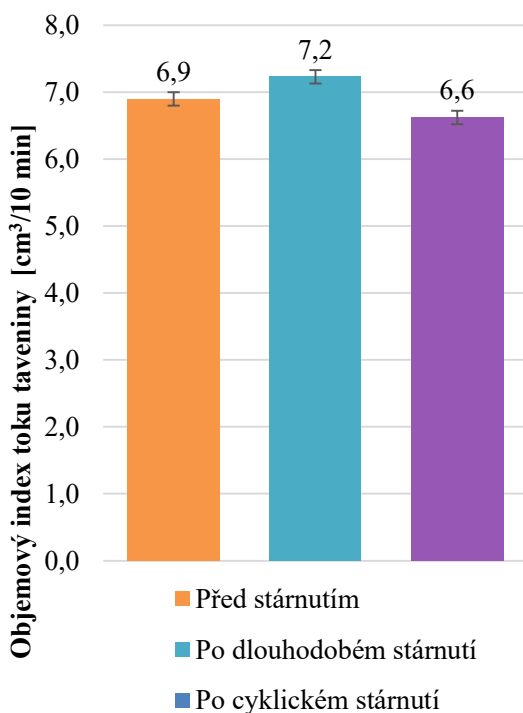
MVR [cm ³ /10 min]	PHVB	PLLA	PHB/PLA	PP
Před stárnutím	62.3 ± 1.8	9.7 ± 0.08	80.3 ± 0.7	6.9 ± 0.1
Po dlouhodobém stárnutí	62.9 ± 2.4	11.9 ± 0.1	185.5 ± 3.0	7.2 ± 0.1
Po cyklickém stárnutí	69.0 ± 1.1	13.2 ± 0.1	174.8 ± 4.0	6.6 ± 0.1

4 Vyhodnocení a diskuze výsledků

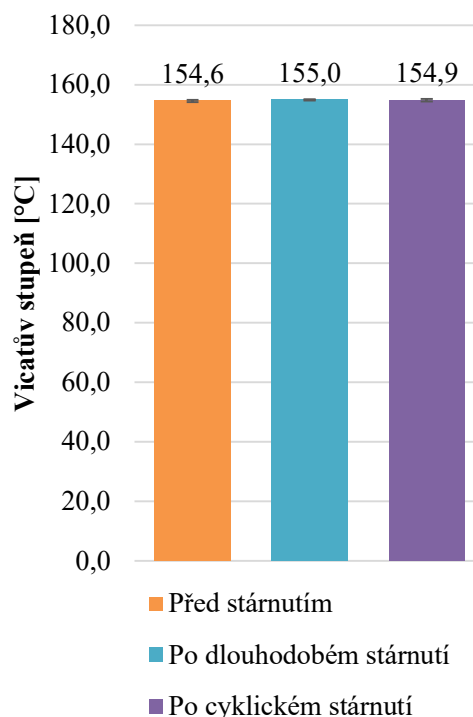
Tato kapitola bakalářské práce se zabývá hodnocením a diskusí vlastností zkoušených biopolymerů před vystavením a po vystavení atmosférickému stárnutí. Jsou zde hodnoceny a diskutovány změny tokových, teplotních a mechanických vlastností, které jsou porovnávány s vlastnostmi syntetického polypropylenu Mosten GB 005 aditivovaného 3 % sazí.

4.1 Vliv stárnutí na vlastnosti syntetického PP Mosten GB 005

Vyhodnocení vlivu klimatických podmínek na atmosférické stárnutí bylo provedeno stanovením objemového indexu toku taveniny, viz obr. 22. Na jeho základě lze konstatovat, že atmosférické stárnutí nemělo negativní vliv na tekutost polypropylenu stabilizovaného sazími. Nedochozí zde k degradaci polymeru, která by se projevila chemickými změnami v jeho struktuře, např. štěpením řetězců, jejich větvením, síťováním, apod. Při štěpení řetězců by se zvyšovala tekutost taveniny, při síťování molekul by se naopak tekutost taveniny snižovala. Snižování molekulové hmotnosti by nasvědčovalo i snížení Vicatova stupně, který ovšem zůstal beze změny, viz obr. 23.

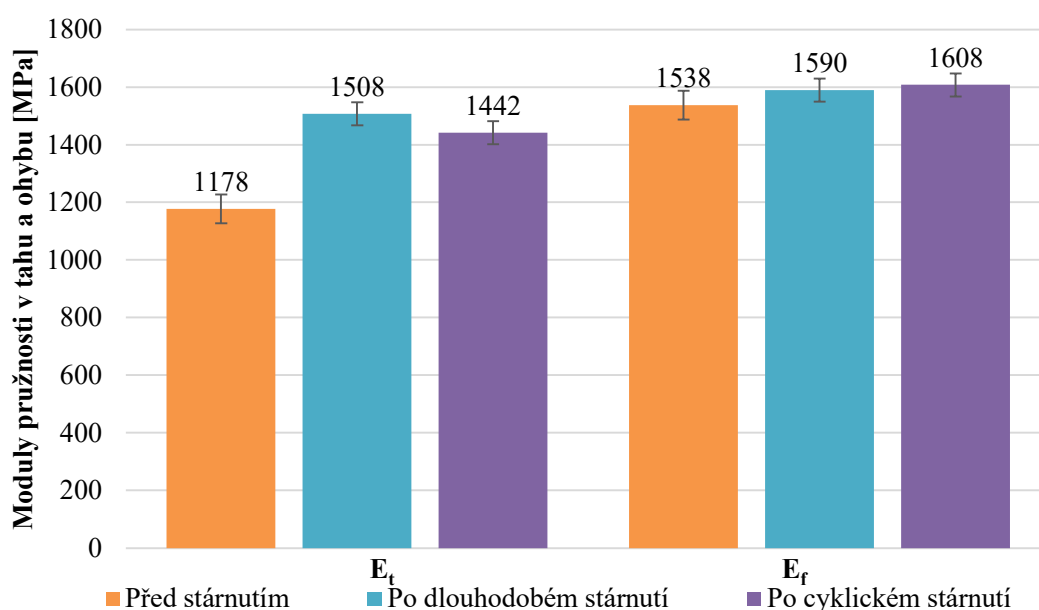


Obr. 22 Vliv stárnutí na objemový index toku taveniny PP

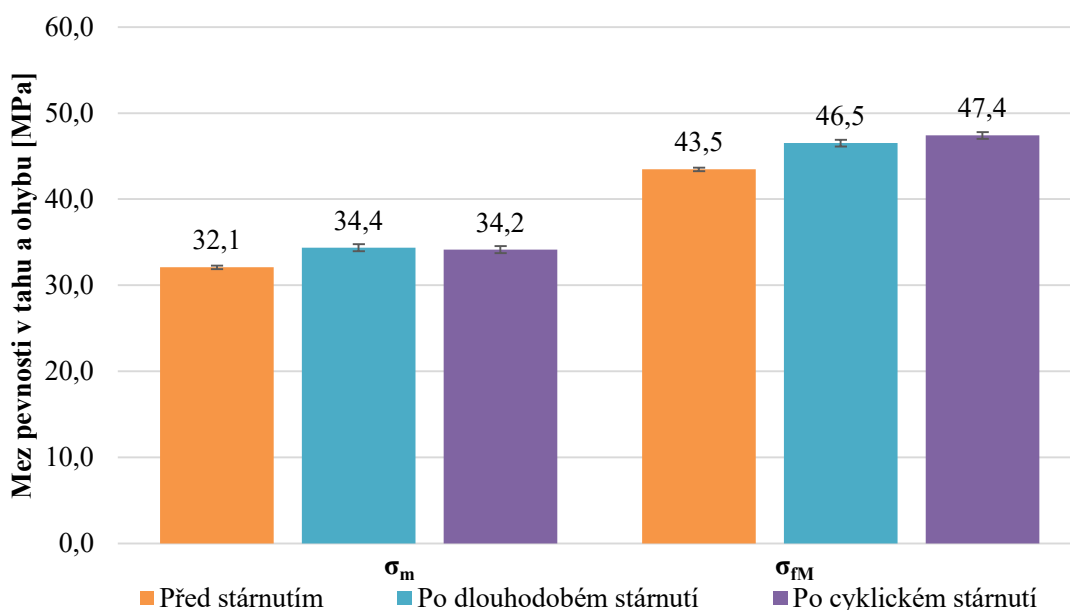


Obr. 23 Vliv stárnutí na Vicatův stupeň PP

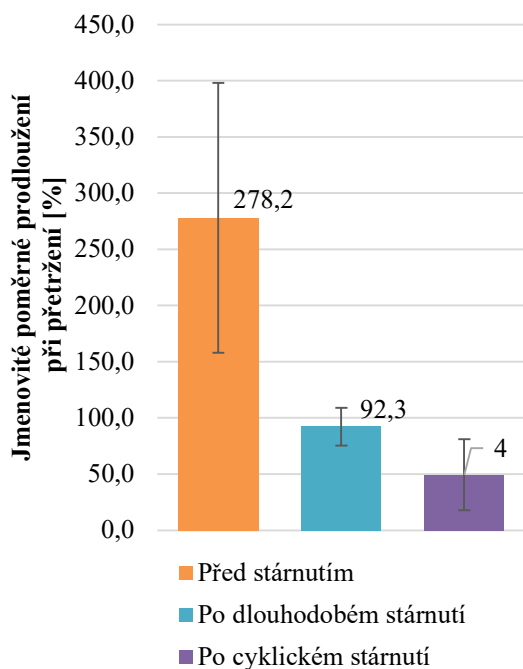
Při srovnání změn mechanických vlastností lze konstatovat, že klimatickým stárnutím se u polypropylenu zvyšuje tuhost a pevnost, naopak se snižuje jeho celková tažnost, viz obr. 24 až obr. 26. K největším změnám dochází zejména při měření modulu pružnosti v tahu, kde v důsledku dlouhodobého stárnutí byl zaznamenán nárůst o 28 %, pevnosti v tahu a ohybu (nárůst až o 9 %) a celkové tažnosti, která u dlouhodobého stárnutí poklesla 3krát a u cyklického stárnutí 5.5krát. Změny rázové houževnatosti Charpy jsou s ohledem na rozptyl měřených hodnot statisticky nevýznamné, viz obr. 27.



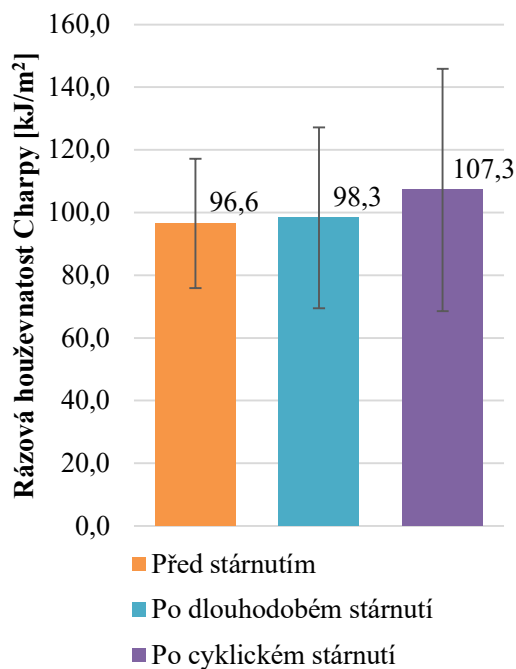
Obr. 24 Vliv stárnutí na modul pružnosti v tahu (E_t) a v ohybu (E_f) PP



Obr. 25 Vliv stárnutí na mez pevnosti v tahu (σ_m) a v ohybu (σ_{fM}) PP



Obr. 26 Vliv stárnutí na jmenovité poměrné prodloužení při přetržení PP



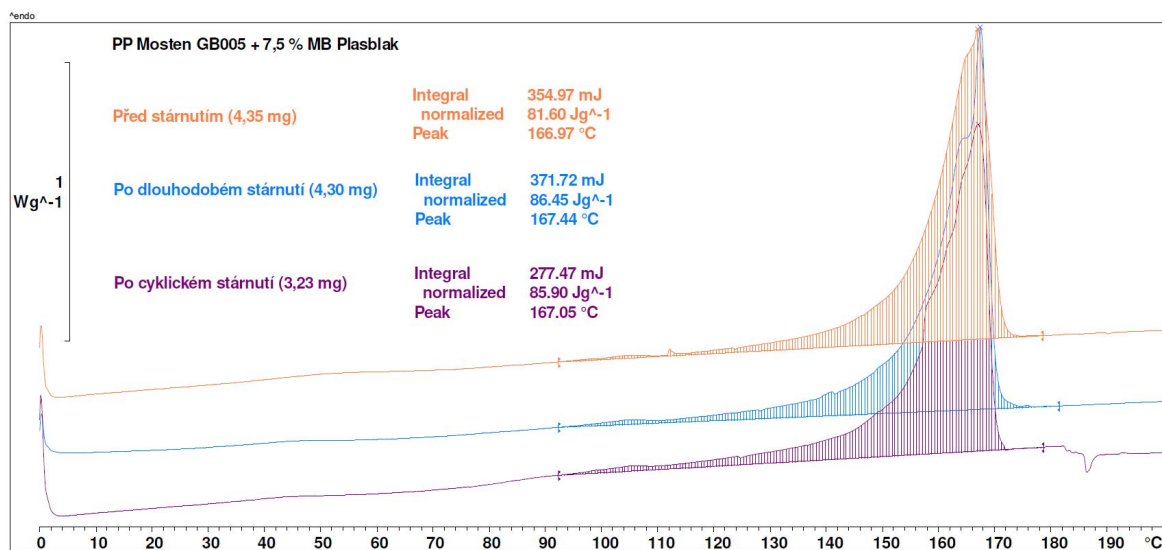
Obr. 27 Vliv stárnutí na rázovou houževnatost Charpy PP

Nárůst pevnosti a modulu pružnosti v tahu i ohybu, jakož i pokles celkové tažnosti může souviset s fyzikální změnou struktury polypropylenu v důsledku jeho dodatečné krystalizace, která mohla být způsobena ohřevem vzorku během atmosférického stárnutí. Polypropylenové vzorky byly díky sazím zbarveny do černa a v důsledku infračervené složky záření dosahovala jejich povrchová teplota hodnoty 78 °C (měřeno černým standardem BST). Pro potvrzení této teze byly vzorky polypropylenu (před i po atmosférickém stárnutí) podrobeny termické analýze metodou diferenciální snímací kalorimetrie na zařízení DSC1/700.

Při této analýze byl studovaný vzorek zalisovaný v hliníkové pánvičce zahříván spolu s referenčním vzorkem (vzduchem, resp. prázdnou pánvičkou) konstantní rychlostí 10° C/min v teplotním rozsahu 0 °C až 200 °C v inertní atmosféře dusíku s rychlostí průtoku plynu 50 ml/min. Podstata analýzy vychází z měření tepla spotřebovaného nebo uvolněného fázovou přeměnou při zachování nulového teplotního rozdílu mezi studovaným a referenčním vzorkem. Při fázové přeměně dochází k zvyšování rozdílu tepelného toku spotřebovaného nebo uvolněného ve fázi teplotního programu. V rámci experimentu byly vzorky vystaveny pouze ohřevu a sledována byla endotermní oblast tání krystalitů. Z naměřené DSC křivky (závislosti změny tepelného toku na teplotě) byla integrací části křivky v oblasti tání stanovena změna entalpie tání krystalické fáze

polymeru (tepelné energie spotřebované při roztavení krystalické struktury materiálu) před stárnutím a po stárnutí, jejíž hodnota je přímo úměrná stupni krystalinity. Čím vyšší je entalpie tání krystalické fáze, tím vyšší je stupeň krystalinity (podíl krystalické fáze) v polymeru.

DSC křivky pro polypropylen v závislosti na podmínkách stárnutí jsou uvedeny na obr. 28. Z naměřených křivek vyplývá, že vzorky po stárnutí vykazují vyšší hodnoty změny entalpie tání a tedy vyšší krystalinitu v důsledku ohřevu materiálu během stárnutí. Vzorek polypropylenu před stárnutím dosahuje změny entalpie tání 81.6 J/g, u vzorků po dlouhodobém a cyklickém stárnutí dle DIN 75 220 byly zaznamenány hodnoty 85.9 J/g a 86.4 J/g tedy nárůst cca o 5 % až 6 %. Měření tak potvrzuje tezi, že nárůst meze pevnosti, modulu pružnosti, a pokles celkové tažnosti je způsoben fyzikálními pochody při stárnutí polypropylenu v důsledku dodatečných změn jeho nadmolekulární struktury (dodatečné krystalizace).



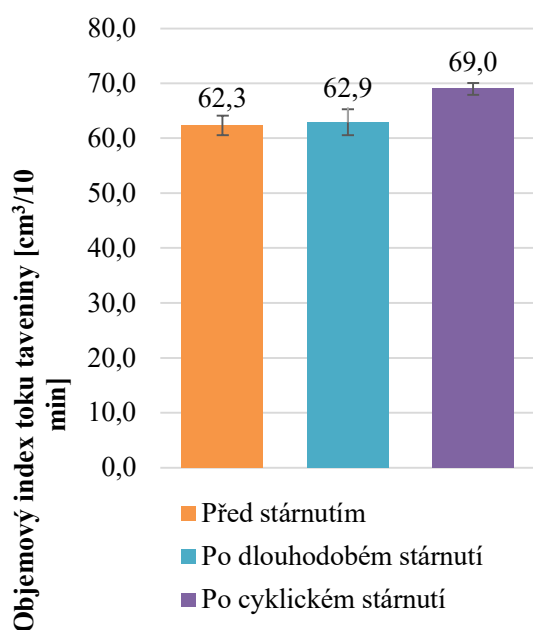
Obr. 28 Výsledky DSC analýzy pro PP (10 °C/min)

4.2 Vliv stárnutí na vlastnosti PHBV PHI 002

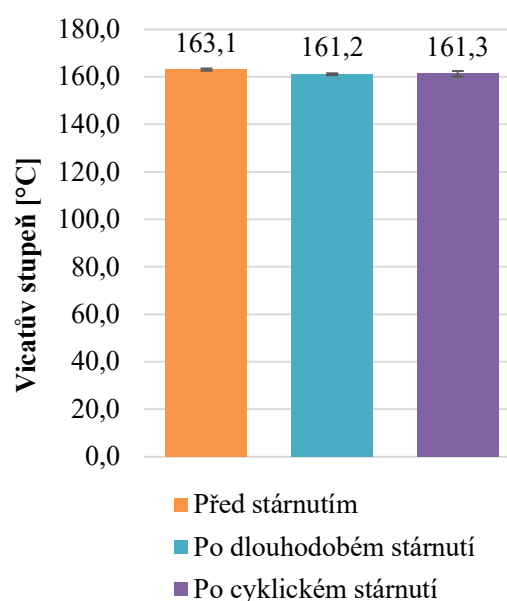
Ověření míry atmosférického stárnutí prostřednictvím objemového indexu toku taveniny ukazuje na poměrně dobrou stabilitu materiálu PHBV, neboť ke změně tekutosti taveniny došlo pouze u vzorků, které byly vystaveny cyklickému stárnutí, kdy byl zaznamenán nárůst objemového indexu toku taveniny o 9 %, viz obr. 29. Může to být způsobeno nižší povrchovou teplotou polymeru (PHBV vzorky na rozdíl od PP jsou béžové barvy),

případně jeho vyšším krystalickým podílem (59.4 %), neboť prioritně dochází k degradaci v amorfní fázi polymeru. [39] Stupeň krystalinity PHBV výstřiku před stárnutím (59.4 %) byl stanoven z DSC křivky. Pro jeho výpočet byla použita hodnota entalpie tání 100 % krystalického PHBV dle Souzy [40] 146 J/g. Mírný pokles Vicatova stupně o cca 2 °C, viz obr. 30, vypovídá o mírných změnách ve struktuře polymeru, které však nebyly prokázány měřeními jeho mechanických vlastností v důsledku fyzikálních změn, které atmosférické stárnutí způsobilo (viz odstavec dále).

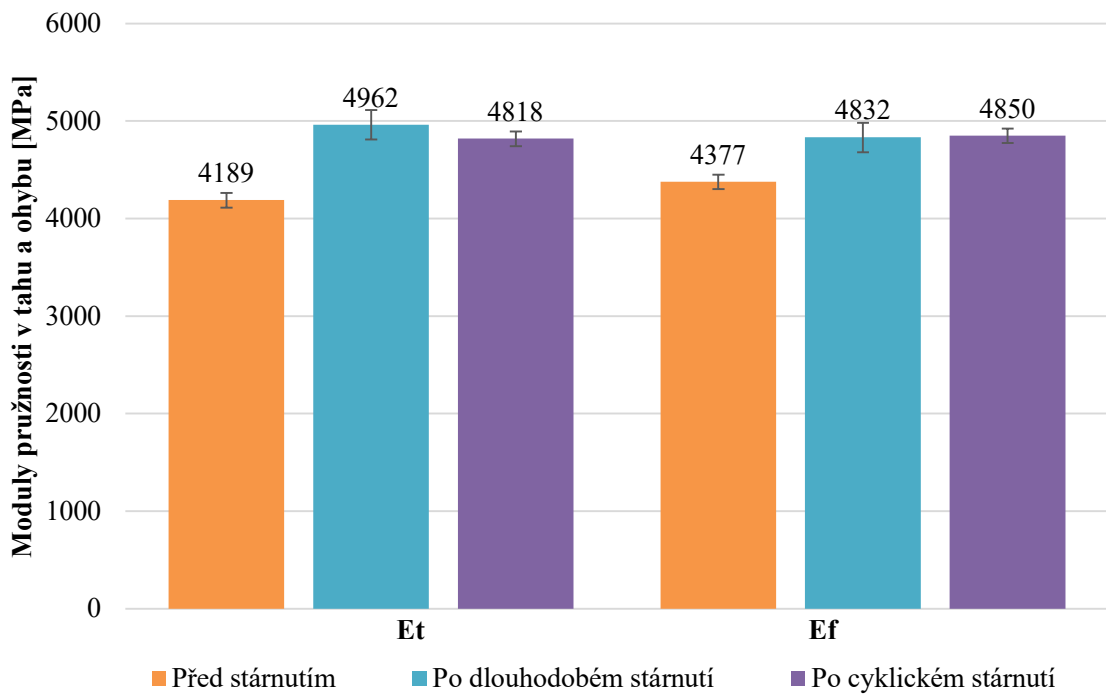
Z hlediska mechanických vlastností (viz obr. 31 až obr. 34) lze konstatovat, že v důsledku atmosférického stárnutí se u výstřiků zvyšuje především modul pružnosti v tahu (až o 19 %) a modul pružnosti v ohybu (až o 11 %). Zaznamenán je také mírný nárůst meze pevnosti v tahu o 7 %, pokles celkové tažnosti a především rázové houževnatosti výstřiků až o 36 %. Změna mechanických vlastností je způsobena především v důsledku fyzikálních pochodů při stárnutí, jak dokládají výsledky DSC analýzy (viz obr. 35), z níž je opět patrné, že u biopolymeru PHBV došlo k dodatečné změně nadmolekulární struktury, hodnocené na základě změn měrné entalpie tání. U biopolymeru PHBV před stárnutím byla naměřena změna entalpie tání 86.7 J/g, což odpovídá stupni krystalinity 59.4 %, a 88.4 J/g, resp. 90.1 J/g po atmosférickém stárnutí, což odpovídá stupni krystalinity 60.5 %, resp. 61.7 %.



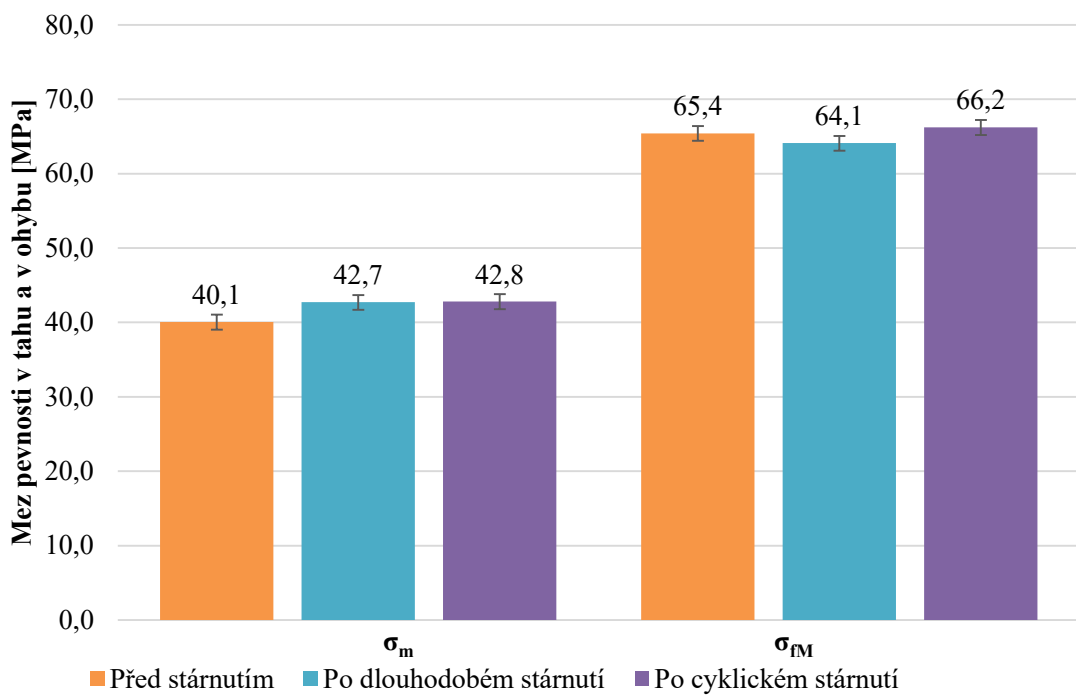
Obr. 29 Vliv stárnutí na objemový index toku taveniny PHBV



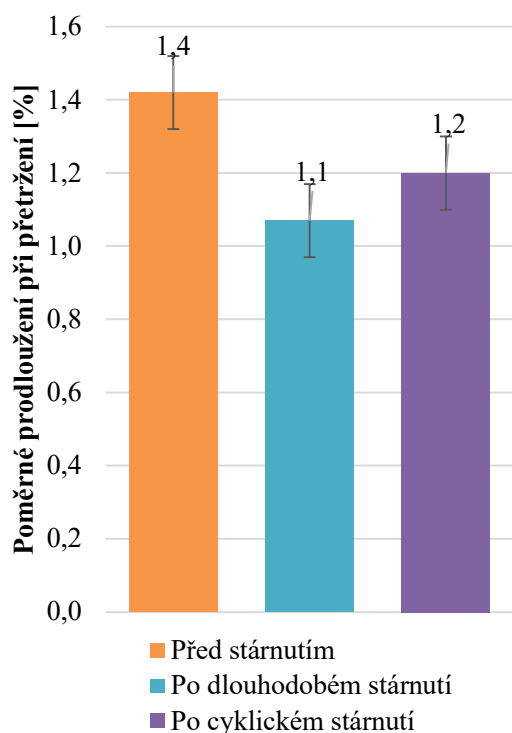
Obr. 30 Vliv stárnutí na Vicatův stupeň PHBV



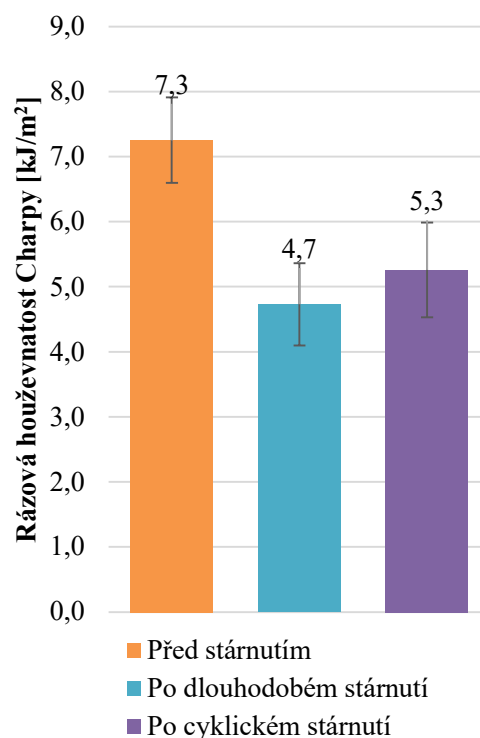
Obr. 31 Vliv stárnutí na modul pružnosti v tahu (E_t) a v ohybu (E_f) PHBV



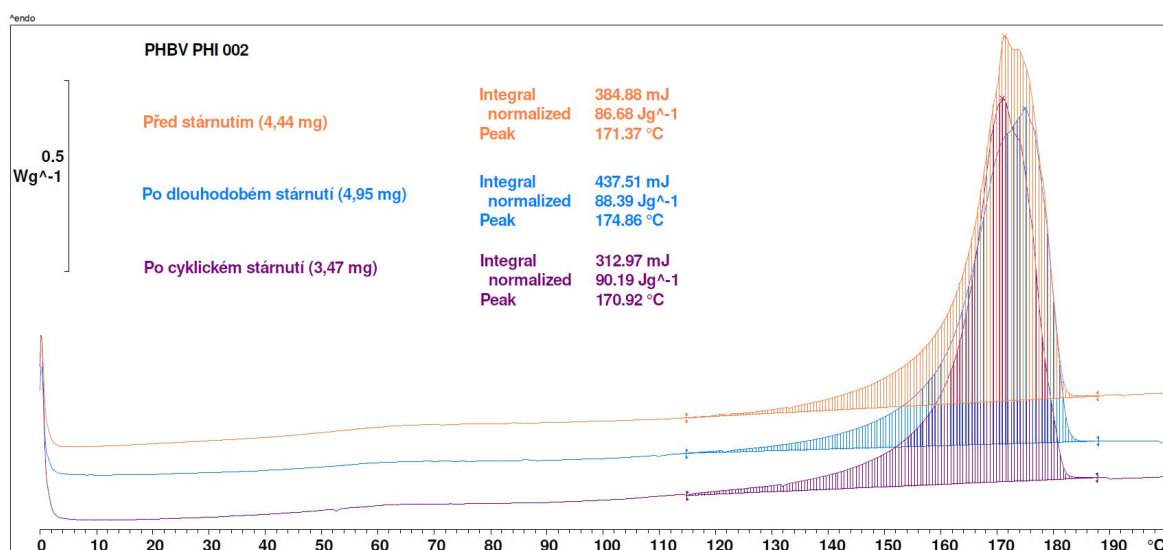
Obr. 32 Vliv stárnutí na mez pevnosti v tahu (σ_m) a v ohybu (σ_{fM}) PHBV



Obr. 33 Vliv stárnutí na poměrné prodloužení při přetržení PHBV



Obr. 34 Vliv stárnutí na rázovou houževnatost Charpy PHBV



Obr. 35 Výsledky DSC analýzy pro PHBV (10 °C/min)

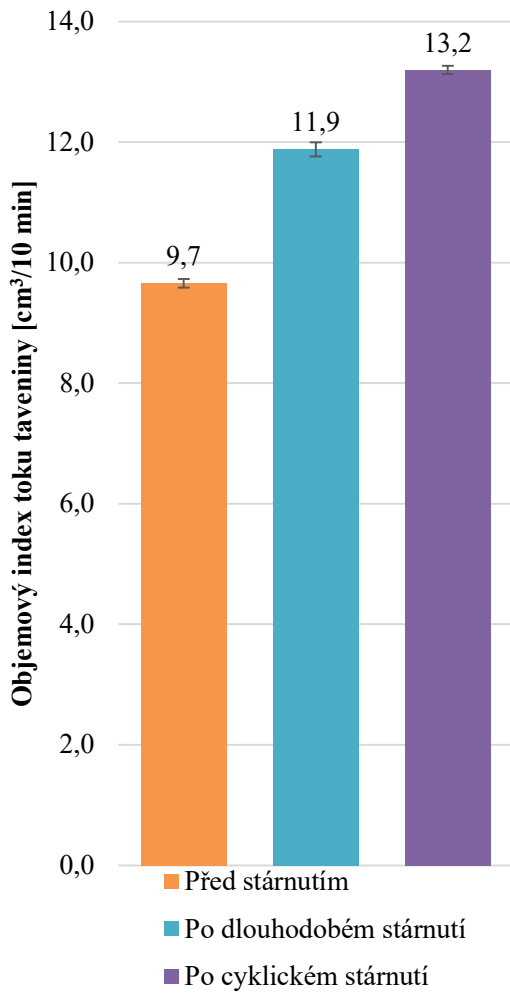
4.3 Vliv stárnutí na vlastnosti PLLA Luminy L130

Stanovené hodnoty objemového indexu toku taveniny PLLA v závislosti na klimatických podmínkách stárnutí, viz obr. 36, potvrzují změnu chemické struktury materiálu. V případě cyklického stárnutí byl zaznamenán nárůst indexu toku taveniny o 36 %, který by mohl

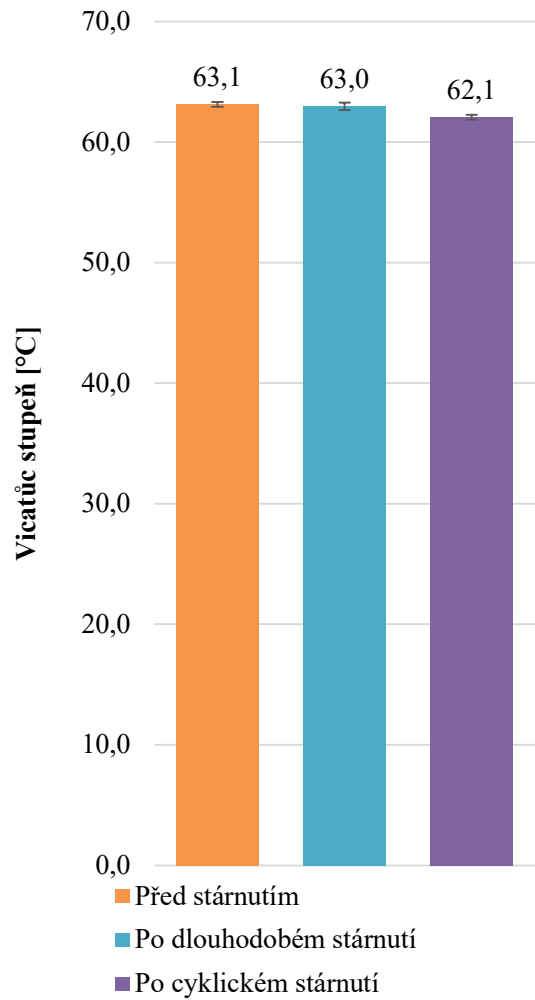
souviset s chemickými procesy, zejména se štěpením řetězců a zkracováním jejich molekulové hmotnosti. Výstřiky z PLLA vykazují jen velmi malý stupeň krystalinity: cca 11 % (stanoveno z DSC křivky, při entalpii tání 100 % krystalické PLLA odpovídající 106 J/g, jak uvádí Sarasua [41]) a z optického hlediska jsou čiré, jejich povrchová teplota v solární klimatické skříní dosahovala proto nejnižší teploty ze všech studovaných vzorků.

Z DSC křivek, které byly měřeny pro potřeby diskuse, vyplývá, že u PLLA dochází vlivem stárnutí k dodatečné změně stupně krystalinity. Neboť u PLLA nastávají při DSC analýze (ve fázi ohřevu) sekundární děje, je stupeň krystalinity přímo úměrný hodnotě, která je dána rozdílem změny entalpie tání, změny entalpie sekundární krystalizace a změny entalpie rekrystalizace před roztavením, viz obr. 38. Tento rozdíl entalpií činí u PLLA před stárnutím 11.6 J/g, pro PLLA po dlouhodobém stárnutí dosahuje hodnoty 13.2 % a pro PLLA po cyklickém stárnutí hodnoty 13.6 J/g. Z DSC záznamů je rovněž zjevné, že u dílů po atmosférickém stárnutí se mění oblast sekundární (dodatečné) krystalizace při jejich opětovném ohřevu, resp. že nastává při nižších teplotách. Střední hodnota teploty sekundární krystalizace je u stárnutých výstřiků 93.5 °C, což je cca o 9 °C níže než u PLLA před atmosférickým stárnutím. Pro vnitřní rotace makromolekuly okamžiku jejich začleňování do stávajících krystalických útvarů tak vyžaduje PLLA po stárnutí nižší kinetickou energii a lze se domnívat, že je to způsobeno v důsledku jejich štěpení během klimatického stárnutí, neboť kratší řetězce (s nižší molekulovou hmotností) vykazují vyšší pohyblivost (konformační děje). Ze změny objemového indexu toku taveniny a z DSC analýzy je tak patrné, že během stárnutí dochází nejen k fyzikálním pochodům, ale pravděpodobně i k chemickým reakcím, které ovlivňují molekulovou strukturu PLLA. Svědčí o tom také změny mechanických vlastností PLLA výstřiků v průběhu atmosférického stárnutí, viz obr. 39 až obr. 41. Byl zaznamenán pokles modulu pružnosti (až o 7 %) při současném poklesu celkové tažnosti (až o 40 %) a nárůst pevnosti v průběhu atmosférického stárnutí (o cca 7 %). Změna teploty měknutí dle Vicata je statisticky nevýznamná a měření neprokázalo, že by stárnutí PLLA mělo negativní vliv na teplotu tvarové stálosti výstřiků, která je u polymerů s převládajícím amorfním podílem dána především teplotou skelného přechodu, viz obr. 37 a obr. 38.

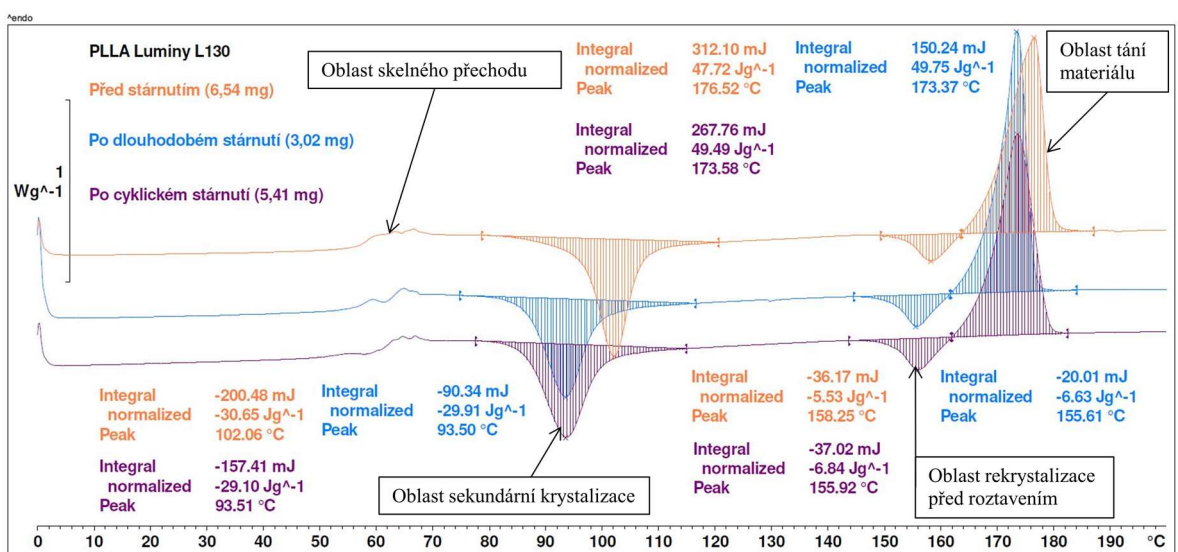
Pro diskusi změny rázové houževnatosti Charpy, viz obr. 42, by bylo vhodné v navazující studii provést detailnější rozbor struktury kyseliny poly(L-mléčné).



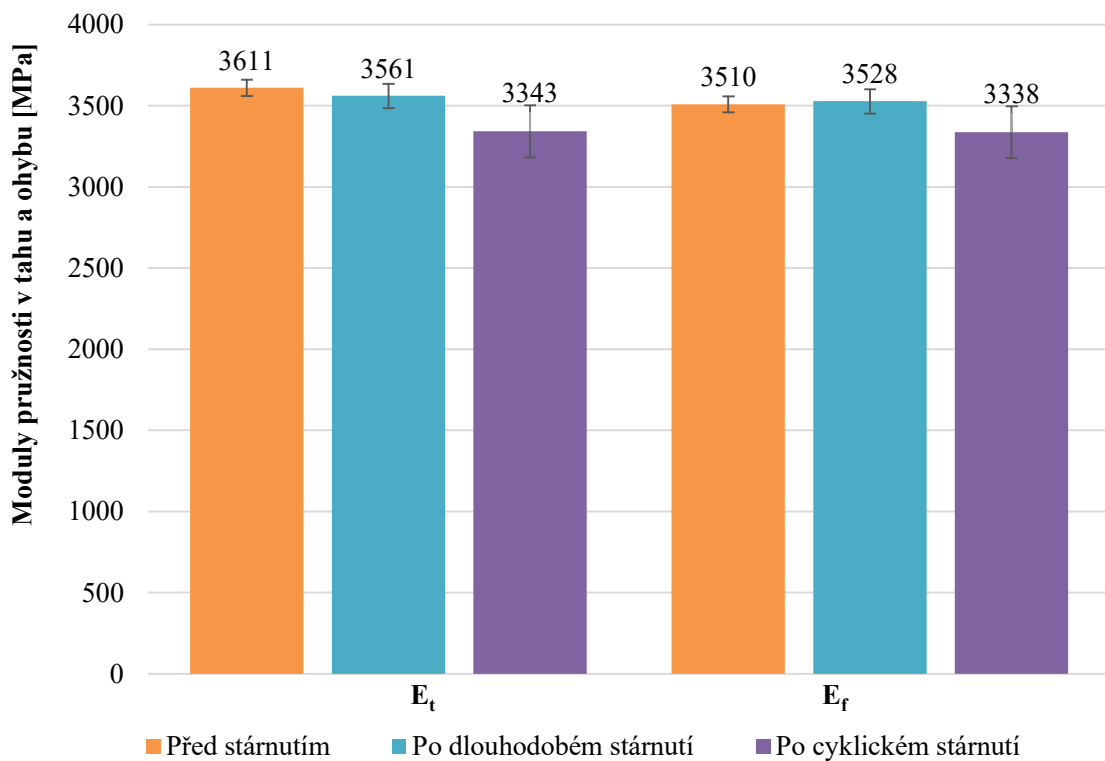
Obr. 36 Vliv stárnutí na objemový index toku taveniny PLLA



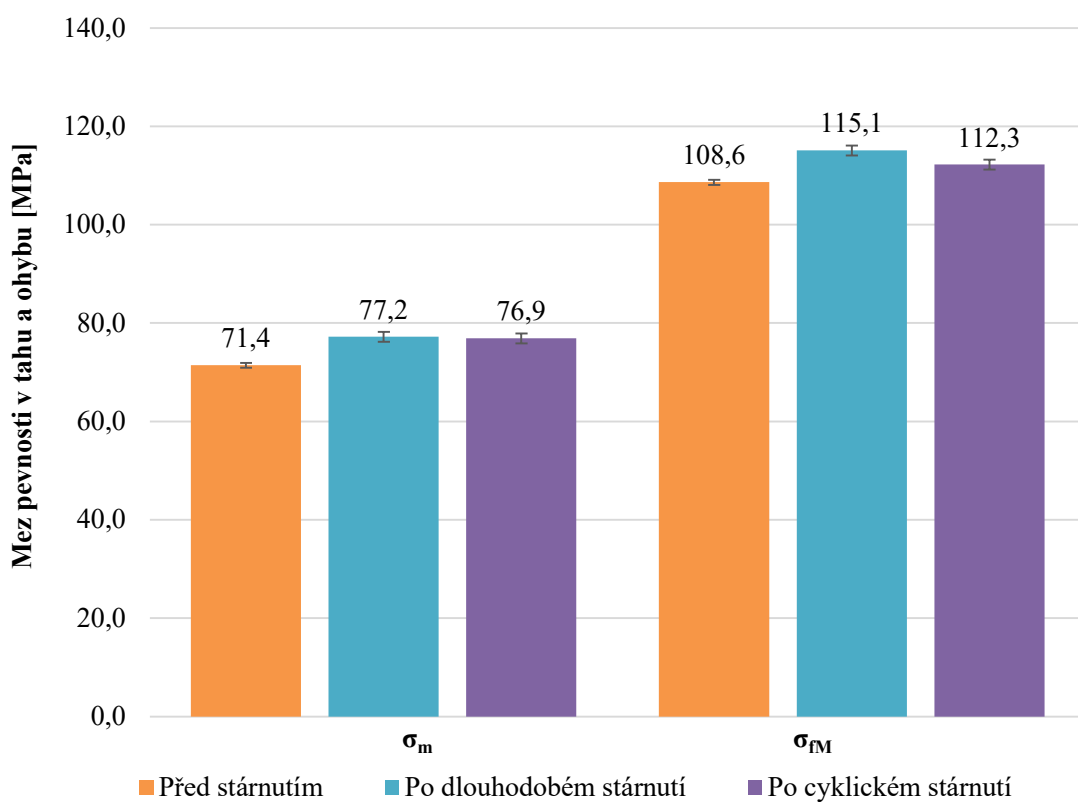
Obr. 37 Vliv stárnutí na Vicatův stupeň PLLA



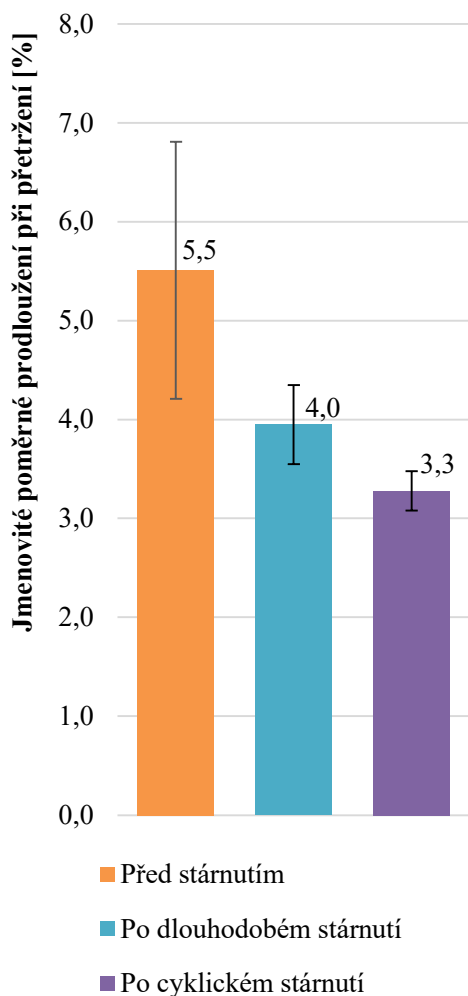
Obr. 38 Výsledky DSC analýzy pro PLLA (10 °C/min)



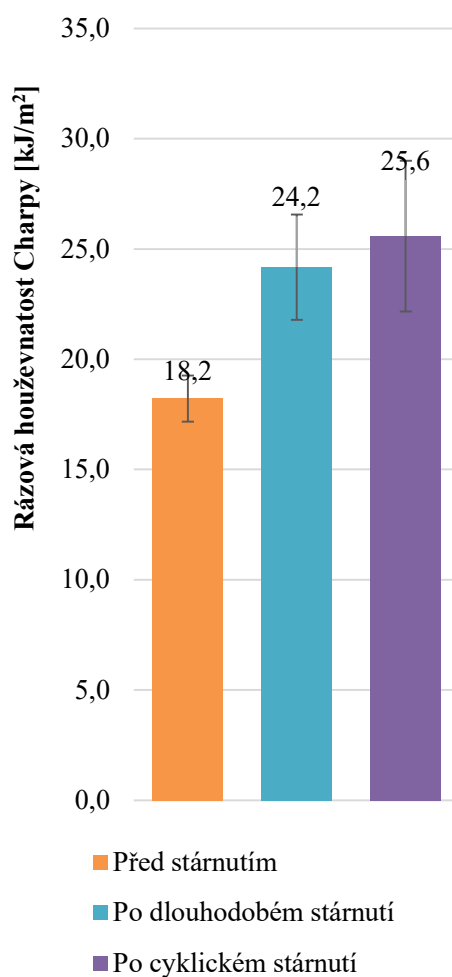
Obr. 39 Vliv stárnutí na modul pružnosti v tahu (E_t) a v ohybu (E_f) PLLA



Obr. 40 Vliv stárnutí na mez pevnosti v tahu (σ_m) a v ohybu (σ_{fM}) PLLA



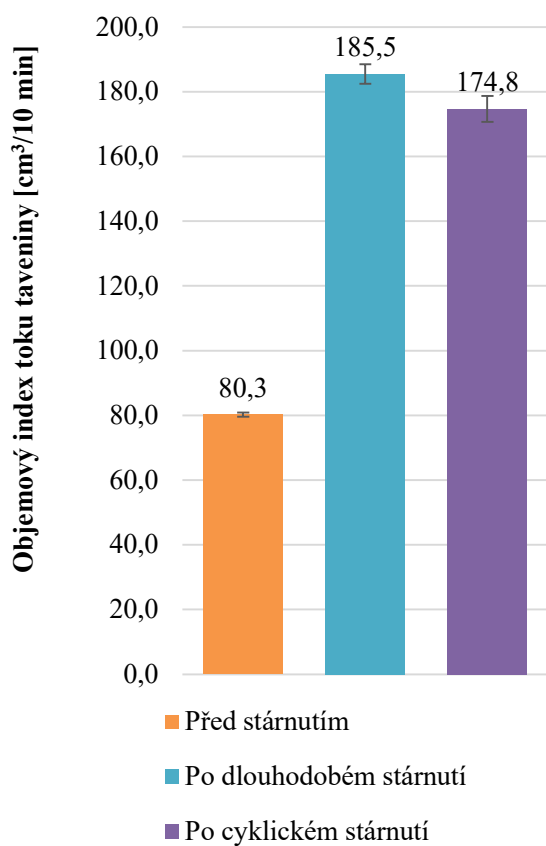
Obr. 41 Vliv stárnutí na poměrné jmenovité prodloužení při přetržení PLLA



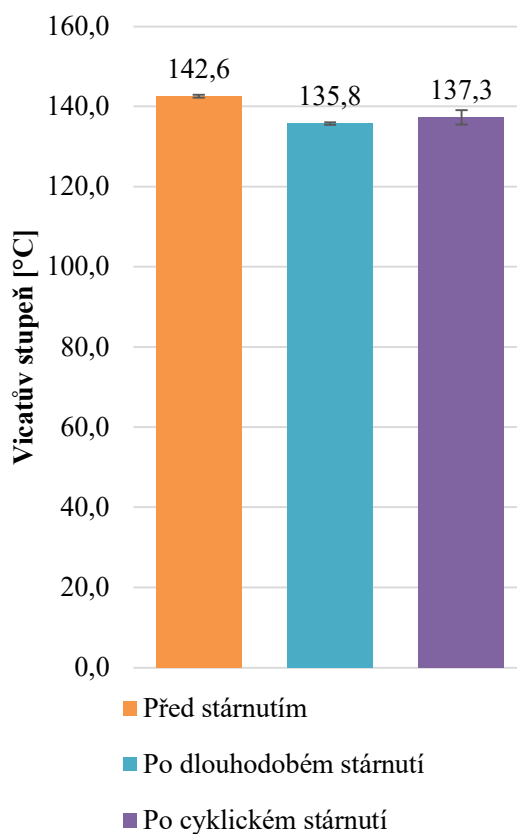
Obr. 42 Vliv stárnutí na rázovou houževnatost Charpy PLLA

4.4 Vliv stárnutí na vlastnosti PLA/PHB Nonoilen

Vliv atmosférického stárnutí na chemickou strukturu směsi biopolymerů PLA/PHB byl hodnocen opět na základě změny objemového indexu toku taveniny a Vicatova stupně, viz obr. 43 a obr. 44. V tomto případě je změna tekutosti taveniny nejvýraznější ze všech zkoumaných (bio)polymerů. Po dlouhodobém stárnutí došlo k nárůstu o 131 %, po cyklickém stárnutí o 117 %. Zaznamenán byl také výrazný pokles Vicatova stupně, u dlouhodobého stárnutí o 6.8 °C a u cyklického stárnutí o 5.3 °C. Tyto výsledky nebyly očekávané, neboť směs PLA/PHB je stabilizována 3 % sazí. Protože je PLA/PHB černé barvy, došlo v důsledku působení infračervené složky záření v solární klimatické skříni k nárůstu jeho povrchové teploty až na hodnotu 78 °C.



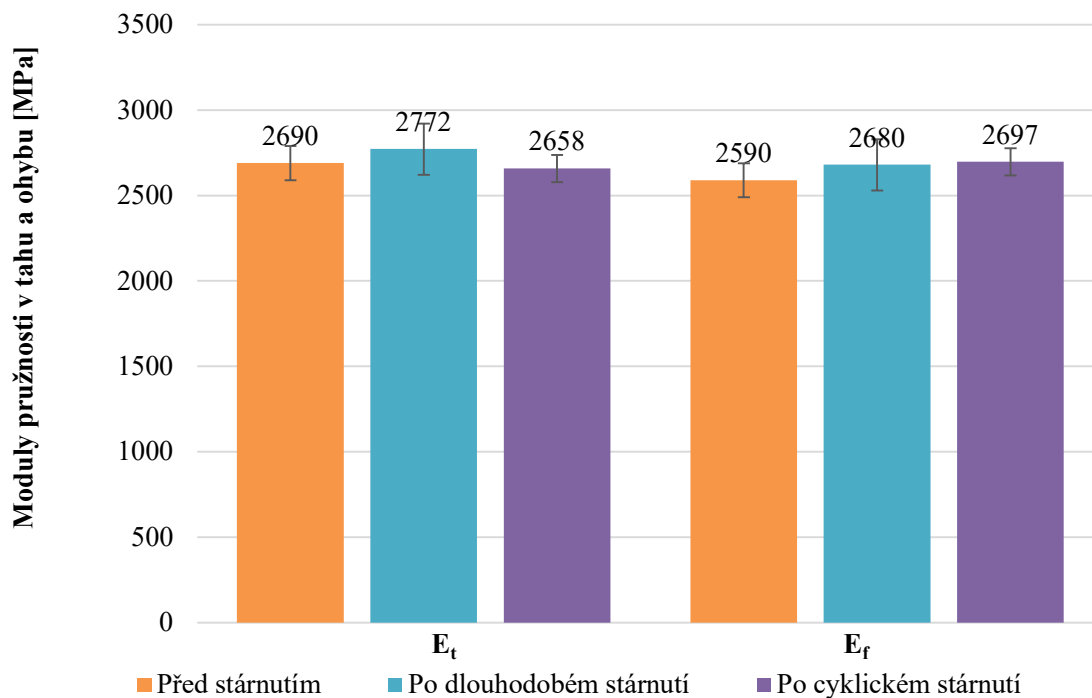
Obr. 43 Vliv stárnutí na objemový index toku PLA/PHB



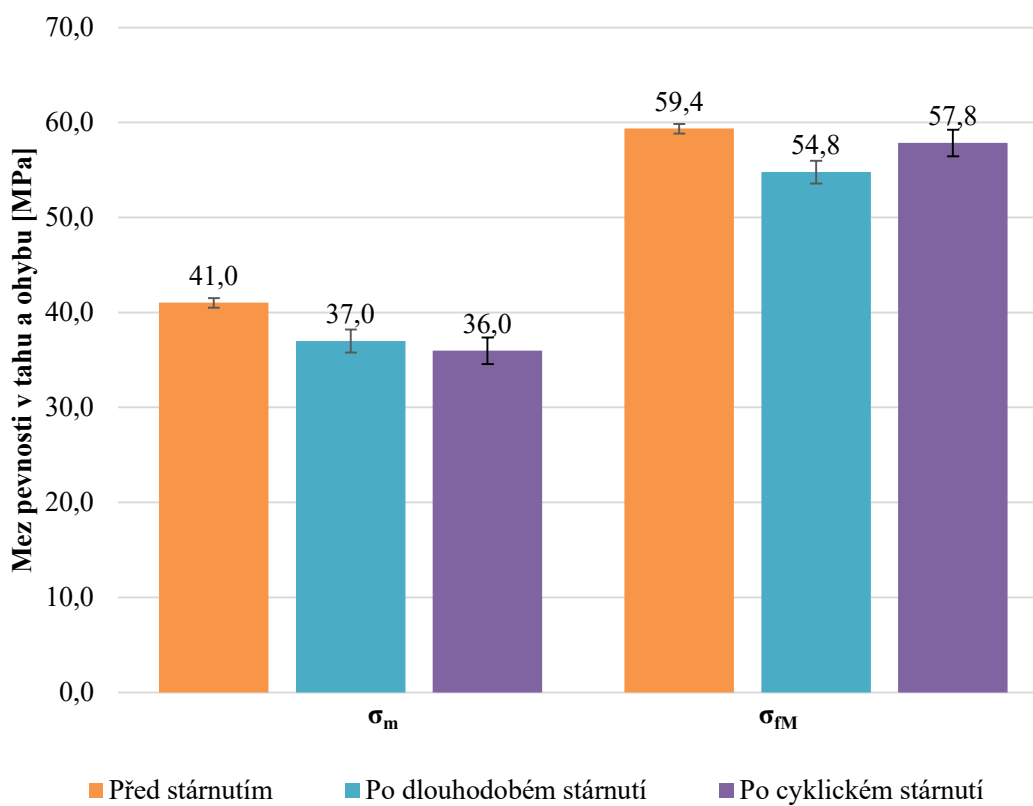
Obr. 44 Vliv stárnutí na Vicatův stupeň PLA/PHB

Z výsledků DSC analýzy lze jednoznačně uvést, že v důsledku atmosférického stárnutí došlo k dodatečné krystalizaci biopolymeru. Vyplývá to z hodnot změny entalpie tání a změny sekundární krystalizace, která u biopolymeru po atmosférickém stárnutí vymizela, resp. byla realizována během stárnutí (jeho ohřevu) v solární klimatické skříni, jak je patrné z obr. 49.

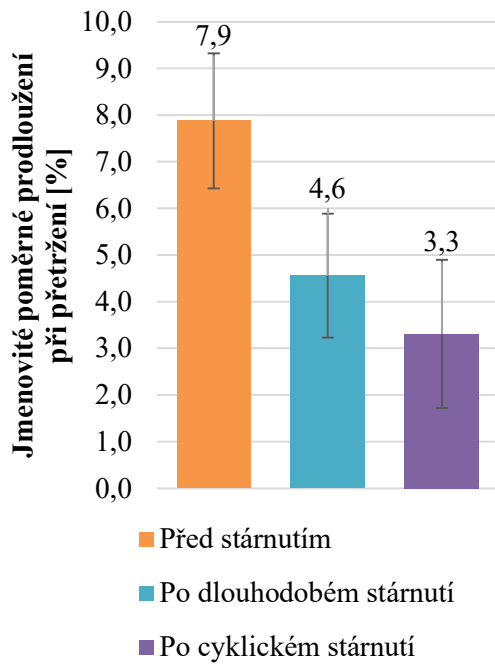
Výsledky objemového indexu toku taveniny, Vicatova stupně a DSC analýzy poukazují na skutečnost, že u biopolymeru PLA/PHB dochází během atmosférického stárnutí k fyzikálním a chemickým reakcím současně. Tyto pochody mají za následek nárůst rázové houževnatosti (až 4krát), pokles pevnosti (o 12 %) a tažnosti výstřiků (2,4krát) vystavených zejména cyklickému stárnutí, viz obr. 46 až obr. 48, které střídá horké a suché arizonské klima s vlhkým floridským klimatem a chladnou alpskou nocí. Tuhost výstřiků, resp. modul pružnosti v tahu a ohybu se vzhledem k rozptylu měřených hodnot na zvolených podmínkách atmosférického stárnutí nemění, viz obr. 45.



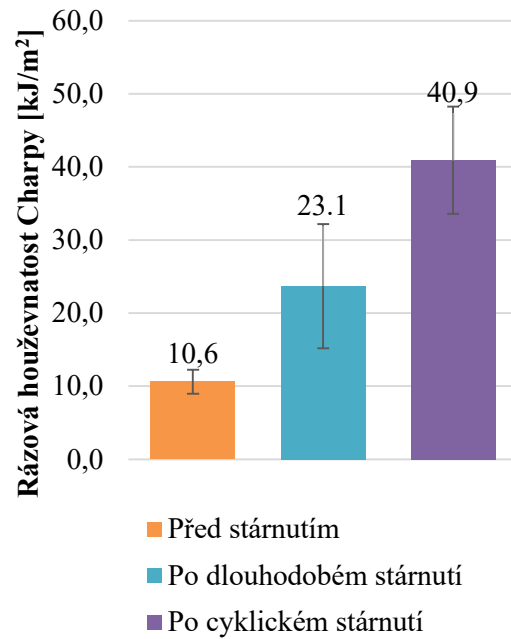
Obr. 45 Vliv stárnutí na modul pružnosti v tahu (E_t) a v ohybu (E_f) PLA/PHB



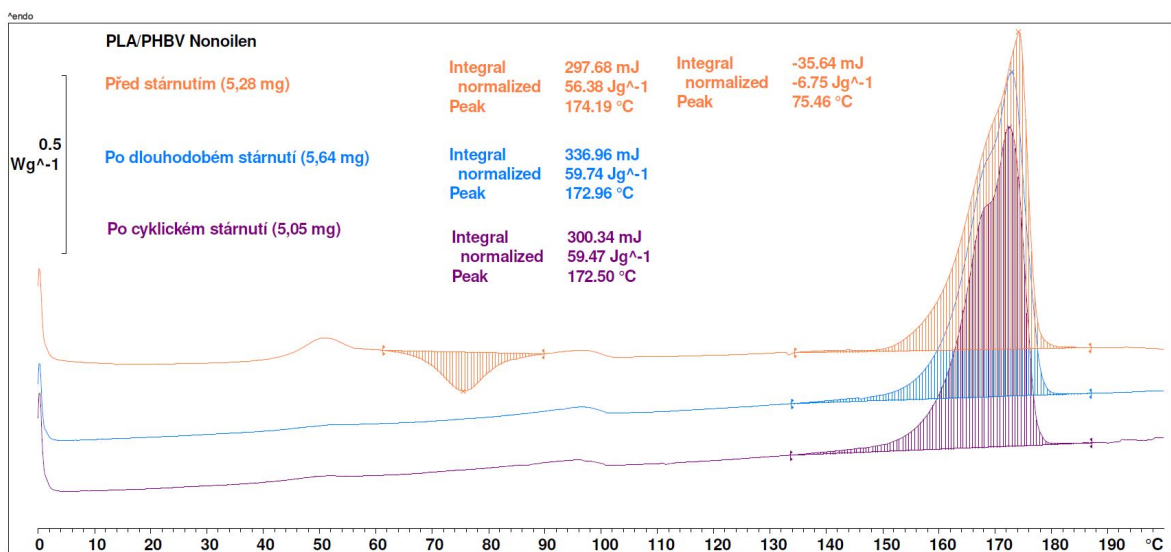
Obr. 46 Vliv stárnutí na mez pevnosti v tahu (σ_m) a v ohybu (σ_{fM}) PLA/PHB



Obr. 47 Vliv stárnutí na poměrné jmenovité prodloužení při přetržení PLA/PHB



Obr. 48 Vliv stárnutí na rázovou houževnatost Charpy



Obr. 49 Výsledky DSC analýzy pro PLA/PHB (10 °C/min)

5 Závěr

Předmětem bakalářské práce bylo analyzovat a vyhodnotit vliv atmosférického stárnutí na vlastnosti vybraných biopolymerů. Pro porovnání s biopolymerem byl také testován syntetický polypropylen (PP) s přísadou UV stabilizátoru. K analýze polymerních vzorků byly použity experimentální techniky běžně užívané v průmyslové praxi, které umožnily stanovit strukturní, mechanické a tepelné vlastnosti (bio)polymerů před a po atmosférickém stárnutí.

Chemická struktura a tvarová stálost za působení teploty nebyly u stabilizovaného polypropylenu (PP) atmosférickým stárnutím ovlivněny. V důsledku působení zvýšených teplot v solární klimatické skříni ovšem došlo k jeho dokrystalizaci a tím k mírnému zvýšení pevnosti, tuhosti a poklesu celkové tažnosti. Vlivem atmosférického stárnutí tedy došlo u polypropylenu ke zlepšení některých mechanických vlastností. Srovnatelný vliv atmosférického stárnutí jako u stabilizovaného polypropylenu byl zaznamenán u polyhydroxybutyrát-valerátu (PHBV), kdy zůstal objemový index toku taveniny a Vicatův stupeň bez významné změny a zaznamenán byl nárůst tuhosti, pokles celkové tažnosti a rázové houževnatosti výstřiku. Tyto změny mechanických vlastností byly způsobeny dodatečnou krystalizací během stárnutí. Změna tuhosti a celkové tažnosti je však u PHBV nižší než u PP, což je dáno světlou barvou PHBV, resp. jeho nižší povrchovou teplotou během atmosférického stárnutí, které nezpůsobuje tak velké fyzikální procesy jako u PP. Skutečnost, že PHBV je ovlivněn obdobně jako stabilizovaný polypropylen, vypovídá o jeho výborné odolnosti vůči atmosférickému stárnutí. Kyselina poly(L-mléčná) (PLLA) vykazovala z hlediska chemické struktury nižší stálost než PP a PHBV. U tohoto biopolymeru došlo vlivem stárnutí ke štěpení řetězců makromolekul, což mělo za následek zvýšení tekutosti taveniny a pokles tuhosti výstřiků. Zvýšila se ovšem pevnost a klesla tažnost, což může být důsledkem dodatečného zvýšení stupně krystalinity během stárnutí, případně dalších strukturních změn, které by bylo vhodné analyzovat v navazující studii. Vlivem atmosférického stárnutí zde došlo současně ke dvěma jevům (pravděpodobně ke zkracování makromolekul a nárůstu stupně krystalinity), které se u změn pevnosti a tuhosti projevují protichůdně. V případě směsi PLA/PHB došlo navzdory očekávání k nejzjačňšímu zhoršení tepelných a tokových vlastností, což je projevem chemického rozkladu makromolekul polymeru. Stejně jako u ostatních polymerů i zde došlo během stárnutí k dokrystalizaci, což zapříčinilo, že nedošlo k poklesu tuhosti. Byl ovšem zaznamenán pokles tažnosti a meze pevnosti v tahu v důsledku chemických změn ve

strukturu biopolymeru. Tento biopolymer je ze všech zkoumaných materiálů nejméně odolný vůči vlivům atmosférického stárnutí.

Pro navazující studie je doporučeno navázat na získané poznatky a podrobit vzorky z biopolymerů před stárnutím a po stárnutí dlouhodobému cyklickému zatěžování. To může být náchylnější na strukturální změny materiálu v důsledku jeho stárnutí, na rozdíl od běžného statického zatěžování.

Použitá literatura

- [1] EUBIO. Market. *European Bioplastics e.V.* [online]. [vid. 2021-05-28]. Dostupné z: <https://www.european-bioplastics.org/market/>
- [2] BĚHÁLEK, Luboš a Jiří HABR. *Moderní plasty a vláknové kompozity, Díl 1. Vstřikování plastů: materiály a technologie.* Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2019.
- [3] RUJNIĆ-SOKELE, Maja a Ana PILIPOVIĆ. *Waste Management & Research: The Journal for a Sustainable Circular Economy* [online]. 2017, 132–140. ISSN 0734-242X, 1096-3669. Dostupné z: doi:10.1177/0734242X16683272
- [4] HAVSTAD, Maja Rujnić. In: *Plastic Waste and Recycling* [online]. B.m.: Elsevier, 2020 [vid. 2021-02-03], s. 97–129. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-817880-5.00005-0
- [5] THOMAS, Noreen L., Jane CLARKE, Andrew R. MCLAUCHLIN a Stuart G. PATRICK. Oxodegradable plastics: degradation, environmental impact and recycling. *Proceedings of the Institution of Civil Engineers - Waste and Resource Management* [online]. 2012, 133–140. ISSN 1747-6526, 1747-6534. Dostupné z: doi:10.1680/warm.11.00014
- [6] *Parlament schválil zákaz jednorázových plastů od roku 2021* [online]. 27. březen 2019 [vid. 2021-05-30]. Dostupné z: <https://www.europarl.europa.eu/news/cs/press-room/20190321IPR32111/parlament-schvalil-zakaz-jednorazovych-plastu-od-roku-2021>
- [7] *Bioplastics & Degradables | Plastics New Zealand* [online]. [vid. 2021-05-30]. Dostupné z: <https://www.plastics.org.nz/environment/bioplastics-degradables>
- [8] GONZÁLEZ, R.M. a M.P. VILLANUEVA. In: *Multifunctional and Nanoreinforced Polymers for Food Packaging.* B.m.: Elsevier, 2011, s. 527–570. ISBN 978-1-84569-738-9.
- [9] *Hydroxykyseliny - Wikiwand* [online]. [vid. 2021-05-30]. Dostupné z: <https://www.wikiwand.com/cs/Hydroxykyseliny>
- [10] CRANK, M. a M. PATEL. *Techno-economic feasibility of large-scale production of bio-based polymers in Europe.* [online]. 11. červenec 2011 [vid. 2021-02-19]. Dostupné z: <http://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/b4155bd6-b0af-4a3d-9653-511c71ef19e9>
- [11] HENTON, David E., Patrick GRUBER, Jim LUNT a J RANDALL. *Polylactic acid technology. Natural fibers, biopolymers, and biocomposites.* 2005.
- [12] *LACTIC ACID* [online]. [vid. 2021-05-31]. Dostupné z: <https://smakbo.github.io/tugas-labkom-2018-faristsany/definisi.html>
- [13] ROSS, Gareth, Sukunya ROSS a Brian J. TIGHE. Bioplastics. In: *Brydson's Plastics Materials* [online]. B.m.: Elsevier, 2017 [vid. 2021-02-20], s. 631–652. ISBN 978-0-323-35824-8. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-323-35824-8.00023-2

- [14] DA SILVA, Dana, Maya KADURI, Maria POLEY, Omer ADIR, Nitzan KRINSKY, Janna SHAINSKY-ROITMAN a Avi SCHROEDER. Biocompatibility, biodegradation and excretion of polylactic acid (PLA) in medical implants and theranostic systems. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2018, **340**, 9–14. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2018.01.010
- [15] BARETT, Axel. History of Bioplastics in the Automotive Industry. *Bioplastics News* [online]. 26. listopad 2019 [vid. 2021-05-13]. Dostupné z: <https://bioplasticsnews.com/2019/11/26/history-bioplastics-automotive-car-industry/>
- [16] MAIZA, Mounira, Mohamed Tahar BENANIBA, Guilhem QUINTARD a Valerie MASSARDIER-NAGEOTTE. Biobased additive plasticizing Polylactic acid (PLA). *Polímeros* [online]. 2015, **25**(6), 581–590. ISSN 0104-1428. Dostupné z: doi:10.1590/0104-1428.1986
- [17] PETRÁŠ, David, Dušan KIMMER, Karel SOUKUP a Petr KLUSOŇ. *BEZPEČNÁ NANOVLÁKNA* [online]. [vid. 2021-05-31]. Dostupné z: <https://docplayer.cz/16292717-Bezpecna-nanovlakna-david-petras-a-dusan-kimmer-a-karel-soukup-b-a-petr-kluson-b-obsah-2-nanovlakno-a-jeho-formy-1-uvod.html>
- [18] DOSTÁLOVÁ, Zuzana. Tým z Hradce vyrábí robota z polymléčné kyseliny. Uchází se o výhru deseti milionů dolarů. *Universitas, magazín vysokých škol* [online]. [vid. 2021-05-31]. Dostupné z: <https://www.universitas.cz/aktuality/5534-tym-z-uhk-je-jediny-ceskym-ucastnikem-v-mezinarodni-soutezi-vyrabi-robota-jmenem-fim-bot>
- [19] HAMAD, K., M. KASEEM, H. W. YANG, F. DERI a Y. G. KO. Properties and medical applications of polylactic acid: A review. *Express Polymer Letters* [online]. 2015, **9**(5), 435–455. ISSN 1788618X. Dostupné z: doi:10.3144/expresspolymlett.2015.42
- [20] VOUYIOUKA, Stamatina, Pavlos THEODOULOU, Antonia SYMEONIDOU, Constantine D. PAPASPYRIDES a Rudolf PFAENDNER. Solid state polymerization of poly(lactic acid): Some fundamental parameters. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2013, **98**(12), 2473–2481. ISSN 0141-3910. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymdegradstab.2013.06.012
- [21] LEMOS MACHADO ABREU, Ana Sofia, Isabel Gonçalves DE MOURA, Arsénio Vasconcelos DE SÁ a Ana Vera ALVES MACHADO. 10 - Biodegradable polymernanocomposites for packaging applications. In: Alexandru Mihai GRUMEZESCU, ed. *Food Packaging* [online]. B.m.: Academic Press, 2017 [vid. 2021-02-16], s. 329–363. ISBN 978-0-12-804302-8. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-804302-8.00010-8
- [22] GUTIERREZ-WING, Maria T., Benjamin E. STEVENS, Chandra S. THEEGALA, Ioan I. NEGULESCU a Kelly A. RUSCH. Anaerobic Biodegradation of Polyhydroxybutyrate in Municipal Sewage Sludge. *Journal of Environmental Engineering* [online]. 2010, **136**(7), 709–718. ISSN 0733-9372, 1943-7870. Dostupné z: doi:10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000208

- [23] LEBLANC, Rick. Polypropylene Recycling - An Introduction. *The Balance Small Business* [online]. [vid. 2021-06-01]. Dostupné z: <https://www.thebalancesmb.com/an-overview-of-polypropylene-recycling-2877863>
- [24] SPEKREIJSE, Jurjen. *Biobased chemicals from polyhydroxybutyrate*. B.m., 2016. b.n.
- [25] BĚHÁLEK, Luboš. *Stárnutí polymerů* [online]. [vid. 2021-06-01]. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/16.html>
- [26] BĚHÁLEK, Luboš. *Polymery 2*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, (skripta v tisku).
- [27] *Outdoor Exposure Testing - Florida || Q-Lab* [online]. [vid. 2021-06-01]. Dostupné z: <https://www.q-lab.com/test-services/florida.aspx>
- [28] *Phoenix, Arizona Testing Site | Atlas* [online]. 2020 [vid. 2021-02-21]. Dostupné z: <https://www.atlas-mts.com/products/accelerated-weathering-test-services/natural-weathering/natural-weathering-testing-sites/north-american-sites/arizona-benchmark-testing-site>
- [29] *Direct Weathering Testing | Atlas* [online]. [vid. 2021-06-11]. Dostupné z: <https://www.atlas-mts.com/products/accelerated-weathering-test-services/natural-weathering/static-weathering-testing/directweathering>
- [30] WHITE, Jim R. Polymer ageing: physics, chemistry or engineering? Time to reflect. *Comptes Rendus Chimie* [online]. 2006, **9**(11), Modification, dégradation et stabilisation des polymères, 1396–1408. ISSN 1631-0748. Dostupné z: doi:10.1016/j.crci.2006.07.008
- [31] KOCKOTT, Dieter. Natural and artificial weathering of polymers. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 1989, **25**(2–4), 181–208. ISSN 01413910. Dostupné z: doi:10.1016/S0141-3910(89)81007-9
- [32] *Xenotest Beta+ FD | Xenon Instrument | - Atlas* [online]. [vid. 2021-06-01]. Dostupné z: <https://www.atlas-mts.com/products/standard-instruments/xenon-arc-weathering-test/xenotest/beta-fd>
- [33] *Znehodnocování vyvolané slunečním zářením* [online]. Dostupné z: https://moodle.fel.cvut.cz/pluginfile.php/125593/mod_resource/content/1/Fotodegradace.pdf
- [34] PODEŠVA, Jiří a Jana KOVÁŘOVÁ. *Možnosti přípravy makromolekulárních antidegradantů pro polymery*. Praha: Ústav makromolekulární chemie. 2012.
- [35] *Download Center - Luminy® PLA documentation, certificates & statements* [online]. [vid. 2021-05-30]. Dostupné z: <https://www.total-corbion.com/downloads/>
- [36] *Configuration* [online]. [vid. 2021-06-03]. Dostupné z: <https://www.arburg.com/apps/configuration/>

- [37] *Laboratoř zkoušení polymerů - Katedra strojírenské technologie* [online]. [vid. 2021-06-06]. Dostupné z: <http://www.ksp.tul.cz/laborator-zkouseni-plastu>
- [38] Fig. 1. Melt volume rate determination [22]. *ResearchGate* [online]. [vid. 2021-06-07]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/figure/Melt-volume-rate-determination-22_fig1_279208891
- [39] SHAH, Aamer Ali, Fariha HASAN, Abdul HAMEED a Safia AHMED. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnology Advances* [online]. 2008, **26**(3), 246–265. ISSN 0734-9750. Dostupné z: doi:10.1016/j.biotechadv.2007.12.005
- [40] SOUZA JUNIOR, Osvaldo F., Lucas H. STAFFA, Lidiane C. COSTA a Marcelo A. CHINELATTO. Thermal and Rheological Behavior of Binary Blends of Poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and Poly(ethylene-co-vinyl acetate) with Different Vinyl Acetate Content. *Macromolecular Symposia* [online]. 2019, **383**(1), 1800020. ISSN 10221360. Dostupné z: doi:10.1002/masy.201800020
- [41] SARASUA, Jose-Ramon, Robert E. PRUD'HOMME, Muriel WISNIEWSKI, Alain LE BORGNE a Nicolas SPASSKY. Crystallization and Melting Behavior of Polylactides. *Macromolecules* [online]. 1998, **31**(12), 3895–3905. ISSN 0024-9297, 1520-5835. Dostupné z: doi:10.1021/ma971545p

Seznam příloh

- Příloha 1** Materiálový list PLLA Luminy L130
- Příloha 2** Materiálový list PHBV PHI 002
- Příloha 3** Materiálový list PP Mosten GB 005
- Příloha 4** Materiálový list PLA/PHB Nonoilen
- Příloha 5** Materiálový list masterbatche Plasblak PE 2648 černý
- Příloha 6** Termogravimetrická křivka PLA/PHB Nonoilen
- Příloha 7** Termogravimetrická křivka masterbatche Plasblak PE 2648 černý
- Příloha 8** Výsledky měření tahových vlastností před stárnutím
- Příloha 9** Výsledky měření tahových vlastností po dlouhodobém stárnutí
- Příloha 10** Výsledky měření tahových vlastností po cyklickém stárnutí
- Příloha 11** Výsledky měření ohybových vlastností před stárnutím
- Příloha 12** Výsledky měření ohybových vlastností po dlouhodobém stárnutí
- Příloha 13** Výsledky měření ohybových vlastností po cyklickém stárnutí
- Příloha 14** Výsledky měření rázové houževnatosti Charpy
- Příloha 15** Výsledky měření teploty měknutí dle Vicata
- Příloha 16** Výsledky měření objemového indexu toku taveniny

Přílohy

Příloha 1 Materiálový list PLLA Luminy L130



Product Data

rev.no. 4/K002

Print date 22-Dec-2016

Luminy® L130

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.

Physical properties	Density (literature value)	1.24 g/cm ³
	Melt flow index (ISO 1133-A at 210°C/2.16kg)	24 g/10 min
	Melt flow index (ISO 1133-A at 190°C/2.16kg)	10 g/10 min
	Stereochemical purity (Corbion method)	min. 99 % L-isomer)
	Appearance (visual)	crystalline white pellets
	Residual monomer (Corbion method)	max. 0.3 %
	Water / moisture (Coulometric Karl-Fisher)	max. 400 ppm
	Melting temperature T _m (DSC)	175 °C
	Glass transition temp. T _g (DSC)	55-60 °C
	<i>Typical properties, not to be interpreted as specifications</i>	

Mechanical properties	Tensile modulus (ISO 527-1)	3500 MPa
	Tensile strength (ISO 527-1)	50 MPa
	Elongation at break (ISO 527-1)	max. 5 %
	Charpy notched impact, 23°C (ISO 179-1eA)	max. 5 kJ/m ²
	Heat deflection temp., amorphous (ISO 75-1)	55-60 °C ¹⁾
	Heat deflection temp., crystalline (ISO 75-1)	100-110 °C
	<i>Typical properties, not to be interpreted as specifications</i>	

Processing information and 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.

Startup and shutdown

1. The equipment needs to be well cleaned and purged to prevent cross contamination.
 2. 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.
 3. At the completion of the run it is recommended to purge the system using a purging compound again.
- After completion of the run, PLA must be removed from the whole system. PLA can degrade into lactic acid causing corrosion of the equipment.

Luminy® L130

Recommended injection molding temperature settings	Throat	20-40 °C
	Feed zone	155-175 °C
	Compression zone	180-220 °C
	Metering zone	180-220 °C
	Nozzle	180-220 °C
	Tmelt	180-220 °C
	Tmold, amorphous	20-30 °C
	Tmold, crystalline	90-100 °C
	Back pressure (Bar, specific)	50-100 bar
	Screw speed	as slow as possible
	<i>Typical settings may require optimization</i>	

Moisture and pre-drying It is recommended to dry Luminy L130 from the packaging for 4-6 hours at 100°C. Drying of semi-crystalline 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.

Storage conditions It is recommended to store PLA polymers in its closed, original moisture-barrier packaging at temperatures below 50°C. Storage in direct sunlight should be avoided. The supplied PLA homopolymer pellets are typically semi-crystalline, unless otherwise stated.

Packaging Luminy L130 is available in 700 kg aluminum-lined octabins.

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.
Corbion PLA polymers are in compliance with the EN-13432 standard. Corbion PLA has been certified compostable by Vincotte (OK Compost S478) and by European Bioplastics (Seedling).

Food contact status Corbion 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. Given the composition of the PLA polymers they can be considered suitable for use in food contact applications.
Regarding lactic acid, it should be taken into account that it is to be considered as a dual use substance according Regulation 10/2011, since lactic acid is approved as a food additive (additive number E270). For lactic acid there are no Specific Migration Limits set in Regulation 10/2011. The regulation does include an overall migration limit of 10 mg/dm² of 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 Corbion'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.

Příloha 1 Materiálový list PLLA Luminy L130



Product Data

rev.no. 4/K002

Print date 22-Dec-2016

Luminy® L130

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

NaturePlast PHI 002

Polyhydroxyalkanoate

NaturePlast

PROSPECTOR®

www.udp.prospector.com

Technical Data

Product Description

PHAs are thermoplastic polyesters produced using annually renewable biomass like maize or different sugars obtained from agricultural activities. In time, ongoing developments in industrialisation will allow producing these polymers from waste material or by-products from various industries.

Properties

- 100% biobased
- Biodegradable in different environments and industrially compostable
- Rigid
- Opaque
- Food safe

Applications

Process

- Primarily injection moulding
- Thermofforming

Markets

- Horticulture / agriculture
- Rigid packaging: containers, pots, boxes
- Regular consumption goods
- Fishkeeping / fish farming

General

Material Status	• Commercial, Active
Literature ¹	• Technical Datasheet (English)
Availability	• Europe • North America
Features	• Biodegradable • Food Contact Acceptable • Compostable • Good Rigidity • Renewable Resource Content
Uses	• Agricultural Applications • Fishing Applications • Consumer Applications • Lawn and Garden Equipment • Rigid Packaging
Appearance	• Opaque
Processing Method	• Injection Molding

	Nominal Value Unit	Test Method
Physical		
Density	1.25 g/cm ³	ISO 1183
Melt Mass-Flow Rate (MFR) (190°C/2.16 kg)	15 to 30 g/10 min	ISO 1133
Mechanical		
Tensile Modulus	4200 MPa	ISO 527-1
Tensile Strain (Break)	4.0 %	ISO 527-2
Impact		
Charpy Unnotched Impact Strength	5.0 kJ/m ²	ISO 179
Thermal		
Hear Deflection Temperature		ISO 75-2/B
0.45 MPa, Unannealed	134 °C	

Notes

¹ These links provide you with access to supplier literature. We work hard to keep them up to date; however you may find the most current literature from the supplier.

² Typical properties: these are not to be construed as specifications.

UL®



UL and the UL logo are trademarks of UL LLC © 2021. All Rights Reserved.
UL Prospector | 800-769-4668 or 837-742-6227 | www.udp.prospector.com

The information presented here was acquired by UL from the producer of the product or material or original information provider. However, UL assumes no responsibility or liability for the accuracy of the information contained on this website and strongly encourages that upon first product or material selection information is obtained with the manufacturer. This website provides links to other websites owned by third parties. The content of such third party sites is not within our control, and we cannot and will not take responsibility for the information or content.

Form No. 125-12528-01
Document Created: Monday, June 21, 2021
Added to Prospector: September 2020
Last Updated: 01/10/2019

Příloha 2 Materiálový list PHBV PHI 002

NaturePlast PHI 002

Polyhydroxyalkanoate
NaturePlast

PROSPECTOR®

www.ulprospector.com

Where to Buy

Supplier

NaturePlast

France

Telephone: +33-2-31-380-1111

Web: <http://www.natureplast.eu/>

Distributor

Please contact the supplier to find a distributor for NaturePlast PHI 002.



PP MOSTEN® GB 005

TECHNICKÝ LIST

HOMOPOLYMER PRO TERMOFORMING, VSTŘIKOVÁNÍ A PÁSKY

MFR (230/2,16): 5 g/10 min

Mosten GB 005 je polypropylen vyráběný v Unipetrolu RPA technologií INNOVENE™ PP.

Charakteristika

- AGF stabilizace
- bezftalátový
- splňuje EN 71-3,9 Bezpečnost hraček
- splňuje Evropský lékopis B (Ph. Eur. B, 3.1.3)

Mezinárodní označení

ISO 19069-PP-H,G,16-05-045

Aplikace

- tvarované obaly pro balení potravin
- technické díly
- síťe
- monoaxiálně orientované pásy
- motouzy

Materiálové vlastnosti (typické hodnoty, netvoří specifikaci daného typu)

Parameter	Zkušební metoda	Jednotka	Hodnota
REOLOGICKÉ VLASTNOSTI			
Index toku taveniny (230 °C/2,16 kg)	ISO 1133-1	g/10 min	5
Výrobní smrtělní podélně	ISO 294-3,4	%	1,8
Výrobní smrtělní napříč			2,0
MECHANICKÉ VLASTNOSTI			
Modul pružnosti v ohybu	ISO 178	MPa	1600
Modul pružnosti v tahu	ISO 527-1,2	MPa	1500
Napětí na mezi kluzu		MPa	34
Prodloužení na mezi kluzu		%	9
Celková tažnost		%	250
Křipový modul v tahu (5 MPa)	ISO 899-1	MPa	1000
			400
Vrubová houževnatost Charpy 23 °C	ISO 179-1	kJ/m ²	4
TEPLOTNÍ VLASTNOSTI			
Teplota tání (DSC)	ISO 11357-1, 3	°C	168 - 172
Teplota měknutí dle Vicata (VST)	ISO 306	°C	155
HDT (1,8 MPa)	ISO 75-1,2	°C	55
OSTATNÍ VLASTNOSTI			
Tvrdość Shore D	ISO 868	-	65

Zpracovatelské podmínky (thermoforming)

Parametr	Doporučená hodnota	Jednotka
Teplota taveniny	200 - 260	°C
Délka řneku	≥ 25d *	-
Teplota chladicího válce	1. válec 40 - 80	°C
	2. válec 50 - 80	°C
	3. válec 40 - 70	°C

*Průměr řneku

PP MOSTEN®

TECHNICKÝ LIST

Vzhledové vlastnosti

PP Mosten neobsahuje žádné mechanické nečistoty, je dodáván v podobě přírodního granulátu. Typické rozmezí sypané hmotnosti PP Mosten je (450 - 500) kg/m³.

Teplotní vlastnosti

PP Mosten se vyznačuje dobrými tepelně-izolačními vlastnostmi. Oblast teplot tání krystalického podílu homopolymerní je (160 - 168) °C, kopolymerů (125 - 168) °C. Teplota skelného přechodu T_g homopolymerní je cca -10 °C. Se snižující se teplotou klesá houževnatost materiálu a pod teplotou -20 °C je materiál již značně křehký. V oblasti záporných teplot je vhodnější použít kopolymeru, které mají obecně teplotu skelného přechodu T_g posunutou k výrazně nižším hodnotám než homopolymerní. V oblasti vysokých teplot lze PP Mosten používat trvale do 100 °C, tepelně stabilizované typy do 105 °C. Stupeň tepelné stability všech typů PP Mosten je takový, že při obvyklém způsobu zpracování nedochází k významné degradaci materiálu.

Fyzikálně-chemické vlastnosti

PP Mosten je díky svému nepolárnímu charakteru v širokém rozsahu teplot a koncentrací chemicky velmi stálý vůči roztokům anorganických solí, kyselin a zásad. Neodolává pouze oxidačním činidlům (např. koncentrovaná kyselina dusičná, oleum, halogeny), v halogenovaných aromatických uhlovodících a v některých rozpouštědlech za zvýšených teplot bobtná. Navlhavost a nasákavost PP Mosten je velmi malá (0,2 %). Sorpce vody se týká pouze povrchu materiálu, je ho proto použit v prostředí s proměnnou relativní vlhkostí, aniž by docházelo k rozměrovým změnám výrobků či změnám mechanických vlastností.

Při zpracování PP Mosten může působit obtíže vlhkost, zkondenzovaná při přenosu materiálu z prostředí chladnějšího do prostředí teplejšího. Při teplotách skladování nižších než 20 °C se doporučuje kondicionovat materiál min. 24 h před vlastním zpracováním ve výrobní hale.

Zdravotní nezávadnost

PP Mosten splňuje požadavky těchto nařízení a předpisů, v platném znění:

- Zákona č. 152/1995 Sb.;
- Vyhlášky MZ ČR č. 38/2001 Sb.;
- Nařízení Evropského Parlamentu (EP) a Rady (ES) č. 1935/2004;
- Nařízení EP a Rady (ES) č. 1907/2006 (REACH) - při výrobě tohoto typu PP Mosten nebyly použity žádné ftaláty;
- Nařízení Komise (EU) č. 10/2011, v platném znění.

Požární a bezpečnostně-technické charakteristiky

PP Mosten není podle nařízení EP a Rady (ES) č. 1272/2008 (CLP) klasifikován jako nebezpečná látka ani nespĺňuje žádnou z dalších podmínek uvedených v čl. 31 nařízení EP a Rady (ES) č. 1907/2006 (REACH), a proto se na něj nevztahuje povinnost poskytovat příjemci bezpečnostní list. Povinné informace o produktu podle čl. 33 nařízení EP a Rady (ES) č. 1907/2006 (REACH) a další údaje jsou uvedeny ve „sdělení“ výrobce. Dokument je k dispozici na www.unipetrolrpa.cz nebo na vyžádání.

Skladování a manipulace

PP Mosten se dodává v polyetylenových pytlích (>PE-LD<) o hmotnosti 25 kg. Pytle se ukládají v počtu 55 kusů na paletách, fixovaných smršťovací fólií (>PE-LD<). Fólie chrání výrobek proti poškození a zvyšuje jeho životnost. Ložené palety jsou určeny ke srolování do 2 vrstev, výjimečně do 3 vrstev. PP Mosten může být alternativně dodáván volně ložený v autocisternách. Jiný způsob balení nebo dopravy je možný po dohodě s odběratelem.

PP Mosten je skladován v suchém, větraném, zastřešeném skladu, jehož prostory jsou chráněny před přímými účinky slunečního záření. Doporučené rozmezí teplot ve skladu je -20 °C až +50 °C. Vzdálenost od zdroje tepla je nejméně 1 m.

Doporučená doba skladování PP Mosten v uzavřených obalech za stanovených podmínek skladování je až 1 rok. Při delším skladování je vhodné ověřit vlastnosti materiálu před jeho zpracováním.

Obaly

Obaly, použité výrobcem pro balení materiálu PP Mosten splňují požadavky §3 a 4 zákona č. 477/2001 Sb, o obalech, v platném znění. Obaly jsou navrženy a vyrobeny podle technických předpisů pro hmotnost a objem výrobků, pro které jsou určeny.

Materiál obalů neobsahuje klasifikované nebezpečné látky. Součet obsahu těžkých kovů v obalu (olovo, kadmium, rtuť a šestimocného chromu) nepřekračuje limitní hodnotu 100 ppm.

Doporučené zařazení dle Katalogu odpadů: č. 15 01 02 (plastové obaly), č. 15 01 03 (dřevěné palety).

Doporučené způsoby využívání odpadů: materiálové využití, energetické využití.

Pokyny pro nakládání s odpadem ze zpracování PE

Výrobky z PP Mosten a neznečištěný odpad, který vzniká při jeho zpracování, lze recyklovat a dále zpracovat na technické výrobky. V souladu s ČSN 77 0052-2 a ČSN EN ISO 11469 se pro polypropylen používá druhová materiálová značka >PP<. Materiálové značení na výrobcích z polypropylenu usnadňuje identifikaci materiálu při sběru, třídění, využívání či odstraňování uživatelského odpadu.

PP Mosten z produkce Unipetrol RPA neobsahuje olovo, kadmium, rtuť ani šestimocný chrom, přičemž součet koncentrací těchto těžkých kovů nepřesahuje limitní hodnotu 100 ppm. Odpad z PP Mosten zařazuje původce odpadu dle platné legislativy.

Doporučené zařazení podle Katalogu odpadů - č. 07 02 13.

Doporučené způsoby využívání odpadů: materiálové využití, energetické využití.

NONOILEN® IM 3056-2

TECHNICAL DATASHEET

Basic description

NONOILEN® is thermoplastic material based on biodegradable polymer blends made of renewable raw materials. NONOILEN®, produced by PANARA s.r.o., undergoes biodegradation under various natural conditions (e.g. in home compost, industrial compost, soil, sea water) according to material composition.

Application segment

NONOILEN® IM 3056-2 is optimised for injection moulding technology.

Physical form

Cylindrical pellets

Composition

Major components	PLA, PHB polymers
Minor components	Biodegradable plasticiser(s), nucleating and release additives

Material properties (typical values, do not perform a specification of given grade)

Parameter		Test method	Unit	Value
Rheological properties				
Melt flow rate MFR	180°C, 2.16 kg	ISO 1133	g/10min	5,8
Melt volume rate MVR	180°C, 2.16 kg	ISO 1133	cm ³ /10min	5,5
Melt flow rate MFR	190°C, 2.16 kg	ISO 1133	g/10min	12,6
Melt volume rate MVR	190°C, 2.16 kg	ISO 1133	cm ³ /10min	12,0
Melt density	180°C	ISO 1133	g/cm ³	1,06
Melt density	190°C	ISO 1133	g/cm ³	1,05
Mechanical properties				
Density at 23°C		ISO 1183	g/cm ³	1,2
Tensile strength		ISO 527	MPa	38,6
Tensile strength at break			MPa	31,2
Elongation at break			%	7,7
Young modulus			GPa	1,9
Charpy impact strength	23°C	ISO 179	kJ/m ²	25,6
	23°C notched		kJ/m ²	2,4
Hardness		ISO 868	Shore D	71

Parameter	Test method	Unit	Value
Thermal properties			
Glass transition temperature	DSC	°C	N/A
Melting point Tm1	DSC	°C	173
Melting point Tm2	DSC	°C	N/A
Crystallisation temperature	DSC	°C	106
Heat deflection temperature	ISO 75, B	°C	119
Vicat softening point VST	ISO 306, A/50	°C	150
Properties after accelerated physical ageing (conditioning 1 hour at 100°C)			
Tensile strength	ISO 527	MPa	N/A
Tensile strength at break	ISO 527	MPa	N/A
Elongation at break	ISO 527	%	N/A
Young modulus	ISO 527	GPa	N/A
Charpy impact strength	ISO 179	23°C	kJ/m ²
		23°C notched	kJ/m ²
Hardness	ISO 868	Shore D	N/A
Barrier properties			
Permeation of N ₂			N/A
Permeation of O ₂			N/A
Permeation of CO ₂			N/A
Permeation of H ₂ O vapour			N/A
Biodegradation			
Degree of disintegration after 90 days incubation	ISO 20200	58°C (thermophilic)	%
		25°C (mesophilic)	%
Time to 100% disintegration	ISO 20200	58°C (thermophilic)	days
		25°C (mesophilic)	days

Storage and handling

NONOILEN® is delivered in 20kg barrier bags. The original package should be stored at humidity up to 60% and temperature in range 10 – 30°C. Pellets are pre-dried. Before processing, drying for 1 hour at 70°C is recommended. The moisture content should be below 1000 ppm (0,1%).

Processing conditions

Melt temperature should not exceed 200°C, optimally it should range from 160 to 180°C on the nozzle. Mould temperature in range between 30 -70°C is recommended according to material composition and product geometry. Cooling time in the mould typically varied from 20-50s according to material composition, wall thickness and other process parameters.

Special additives

Colour masterbatches and other additive masterbatches can be used for processing as well as other properties modification. The Clariant masterbatches for NONOILEN® are recommended.

UTILITY BLACK MASTERBATCH FOR FILM,
EXTRUSION AND COMPOUNDING
APPLICATIONS



PLASBLAK® PE2648



PLASBLAK® PE2648 is a utility black masterbatch offering the following excellent performance benefits:

- high level of opacity (see graph)
- high tinting strength
- excellent gloss levels

PLASBLAK® PE2648 is designed to provide good pigmentation in film applications. Typical end products are garbage bags, consumer packaging, builders and agricultural film. This product is also recommended for applications requiring the pigmentation of recycled material.

This product is suitable for use in a wide range of plastics that come into contact with food. For more details regarding the food contact compliance in various European countries, please refer to the relevant Food Contact Statement that you can obtain through your usual Cabot representative.

METHOD OF ADDITION

PLASBLAK® PE2648 is designed for ease of dilution and homogeneous mixing and is therefore suitable for direct addition using automatic dosing units or by pre-blending.

ADDITION RATE

The amount of masterbatch added depends on the performance requirements of the final application. Typical addition rates vary from 2% to 4% masterbatch.



Cabot Corporation
www.cabot-corp.com/plastics

Příloha 5 Materiálový list masterbatche Plasblak PE 2648 černý

PLASBLAK® PE2648

UTILITY BLACK MASTERBATCH FOR
FILM, EXTRUSION AND COMPOUNDING
APPLICATIONS

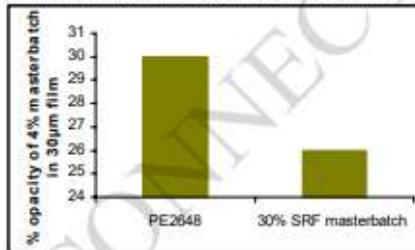


PHYSICAL PROPERTIES

PROPERTY	VALUE	TEST METHOD (*)
Carrier	polyethylene	
Pigment	carbon black	
Compatibility	LDPE, LLDPE, HDPE, PP, ethylene copolymers	
Density @ 23°C	1630 kg/m ³	CTM E023
MFI 10 kg/190°C	11 g/10 min	CTM E005 (ISO 1133)

(*) Tests are performed according to Cabot Test Methods (CTM) based on international Standards. Quoted test results should not be used for specification purposes but are typical test values intended for guidance only.

COMPARISON OF OPACIFYING PROPERTIES



It has been designed to offer a superior level of performance compared to other utility black masterbatches.

PACKAGING

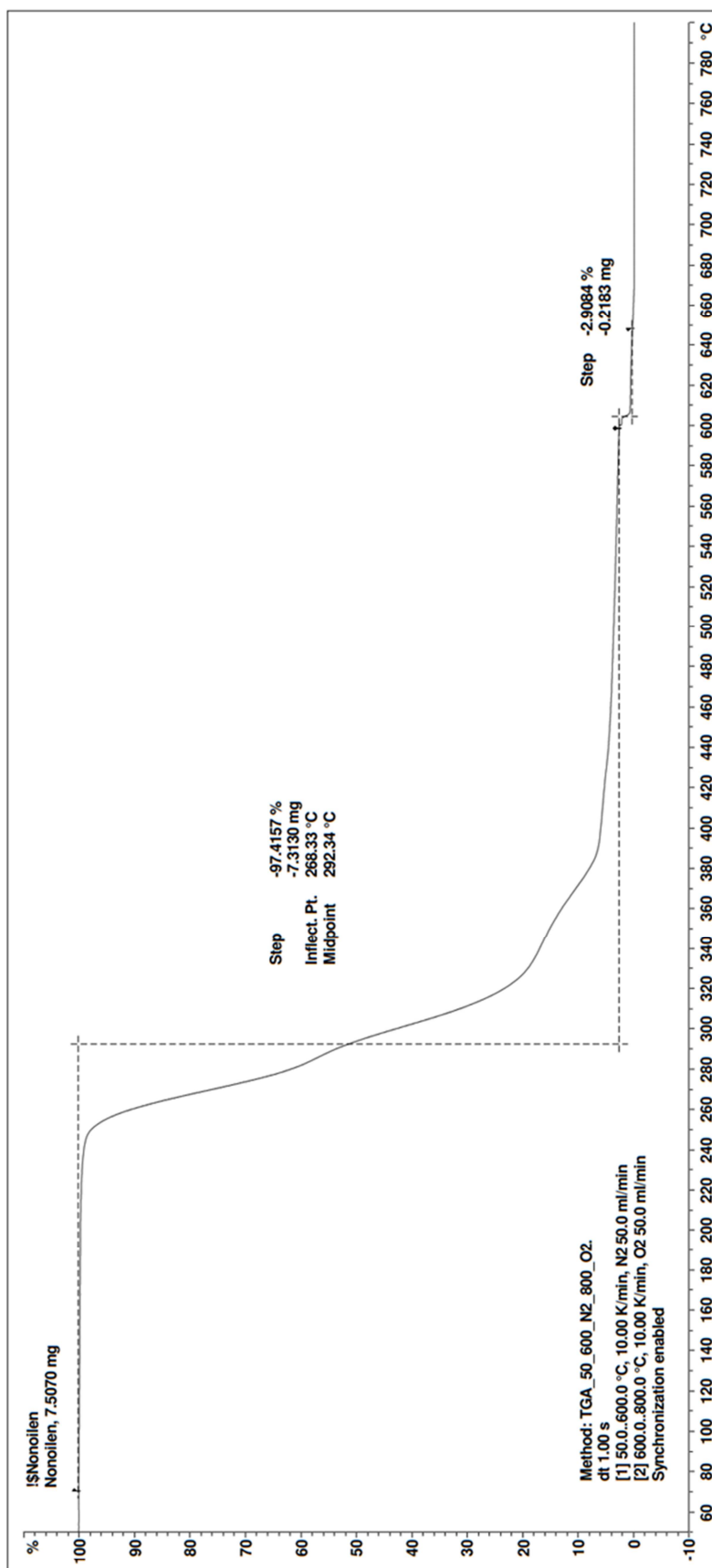
PLASBLAK® PE2648 is supplied in regular pellet form packed in 25 kg bags. It should be stored in a dry place. Recommended storage life: up to 1 year provided it is stored as directed.

This information is provided as a convenience and for informational purposes only. No guarantee or warranty as to this information, or any product to which it relates, is given or implied. This information may contain inaccuracies, errors or omissions and CABOT DISCLAIMS ALL WARRANTIES EXPRESS OR IMPLIED, INCLUDING MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE AS TO (i) SUCH INFORMATION, (ii) ANY PRODUCT OR (iii) INTELLECTUAL PROPERTY INFRINGEMENT. In no event shall Cabot be responsible for, and Cabot does not accept and hereby disclaims liability for, any damages whatsoever in connection with the use of or reliance on this information or any product to which it relates.

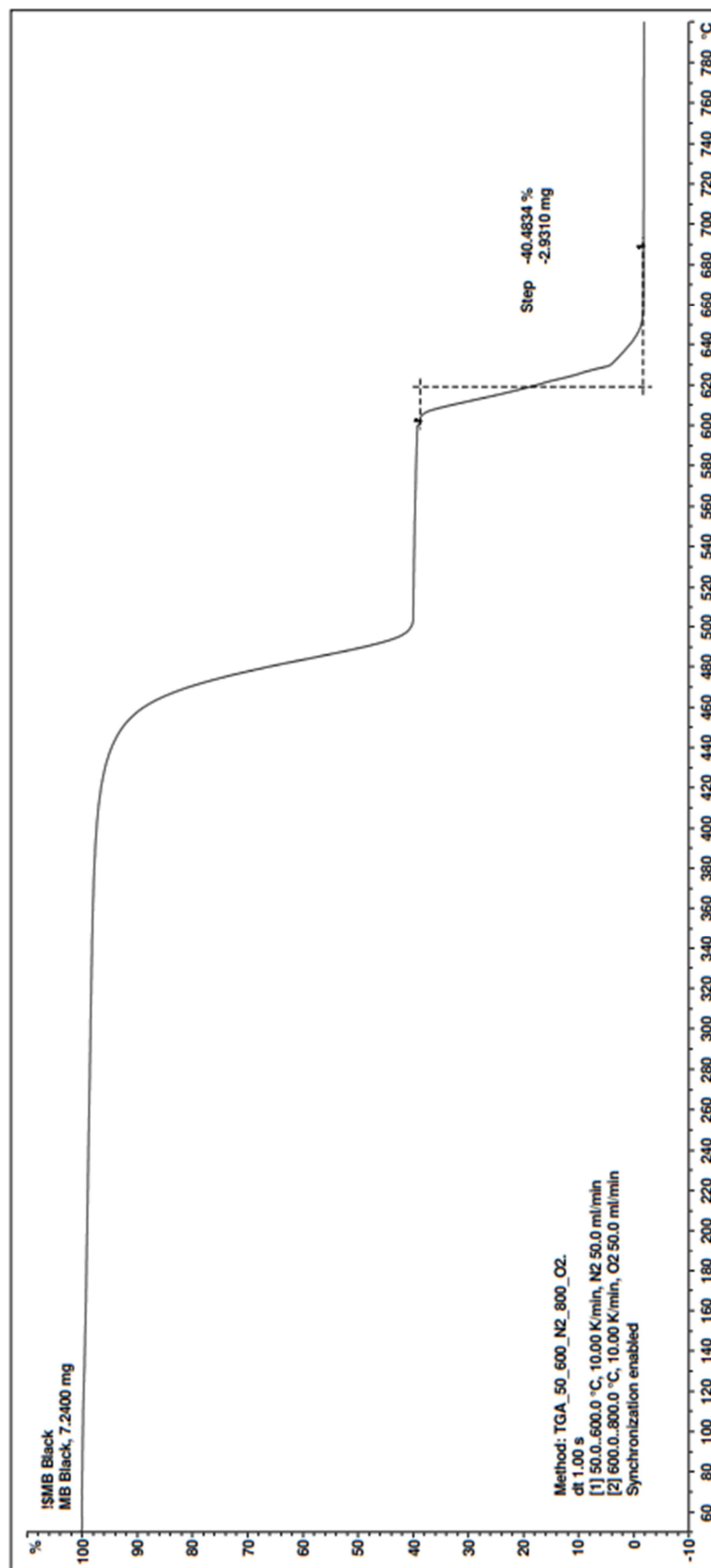
HEAD OFFICE Cabot BCCO Interleuvenlaan 15 I B-2001 Litzven - Belgium Tel: +32 16 39 24 00 Fax: +32 16 39 24 44	Cabot Plastics Belgium S.A. Rue Pivochamp 78 B-4800 Pepinster - Belgium Tel: +32 07 29 27 11 Fax: +32 07 46 98 80	Cabot Plastics Deutschland Tel: (0800) 182 40 86 Fax: (0800) 182 40 87 c/o Cabot Plastics Belgium S.A. (see address above)	Cabot Plastics Hong Kong Ltd 12 Des Voeux Street Tai Po Industrial Estate / NT Hong Kong SAR - P.R.C. Tel: +852 2666 2666 Fax: +852 2666 0907
SALES OFFICES Cabot Plastics Ltd Galle Street Dagenfield SK16 4RU - England Tel: +44 181 934 4500 Fax: +44 181 934 4501	Cabot Latin America Division Rua do Paraíso, 146 - 5th floor Paraíba CEP 04103-000 - São Paulo SP - Brazil Tel: +55 11 21 44 64 00 Fax: +55 11 32 53 00 51 Tel.: (800) 182 920 (Customer Service)	Cabot Italiana S.p.A Zona Industriale, 4 I-38055 Grigno (TN) - Italia Tel: +39 0461 775 211 Fax: +39 0461 785 148	Tel: +86 21 5175 8800 Fax: +86 21 5434 5332

PLASBLAK®, PLASWITES®, PLASGREYS®, PLASADO®, CABLEC® and CABOT® are trademarks of Cabot Corporation © Cabot Corporation, MA, U.S.A. All rights reserved. 2007

Příloha 6 Termogravimetrická křivka PLA/PHB Nonoilen



Příloha 7 Termogravimetrická křivka masterbatche Plasblak PE 2648 černý



Příloha 8 Výsledky měření tahových vlastností před stárnutím

Před stárnutím	PHI 002			PLLA Luminy L130			PHBV/PLA			PP Mosten GB 005 + Masterbatch (7.5 %)		
	vzorek	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ϵ_b [%]	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ϵ_{tb} [%]	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ϵ_{tb} [%]	E_t [MPa]	σ_m [MPa]
1	4277	41.6	1.4	3629	71.8	6.1	2736	41.4	7.2	1230	32.1	91.3
2	4143	40.2	1.5	3602	71.3	4.5	2648	40.8	8.2	1257	32.5	12.7*
3	4171	40.1	1.4	3583	71.4	6.5	2702	41.8	6.7	1264	32.6	400.6
4	4237	40.3	1.4	3590	70.8	5.6	2682	41.2	6.3	1189	31.8	287.5
5	4237	39.6	1.3	3615	71.7	2.6	2702	41.2	8.5	1230	32.4	13.6*
6	4196	40.6	1.6	3640	71.9	6.1	2774	41.2	7.4	1189	31.8	379.1
7	4124	40.7	1.5	3596	71.1	7.5	2636	40.3	7.6	1054	31.8	212.9
8	4183	40.8	1.5	3629	71.4	5.3	2655	40.5	9.2	1114	31.9	399.6
9	4198	40.5	1.5	3615	71.0	5.3	2682	41.0	11.1	1094	32.4	136.7
10	4124	36.2	1.1	3607	71.8	5.6	2682	40.8	6.6	1155	31.7	317.6
Průměrná hodnota	4189	40.1	1.4	3611	71.4	5.5	2690	41.0	7.9	1178	32.1	278.2
Výběrová směrodatná odchylka	51	1.5	0.1	18	0.4	1.3	42	0.4	1.4	72	0.3	120.0

* Tyto vzorky byly vyloučeny z měření jmenovitého poměrného prodloužení při přetržení, protože nesplňují podmínky ISO 527

Příloha 9 Výsledky měření tahových vlastností po dlouhodobém stárnutí

Po dlouhodobém stárnutí	PHI 002			PLLA Luminy L130			PHBV/PLA			PP Mosten GB 005 + Masterbatch (7.5 %)		
	vzorek	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ϵ_b [%]	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ϵ_{tb} [%]	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ϵ_{tb} [%]	E_t [MPa]	σ_m [MPa]
1	5116	44.5	1.2	3664	77.4	4.5	2817	37.2	4.9	1230	32.1	15.4*
2	4502	44.1	1.3	3548	78.1	4.0	2903	37.7	4.8	1257	32.5	102.8
3	4849	39.5	0.9	3613	75.7	3.5	3228	32.7	1.9	1264	32.6	85.6
4	5234	42.2	0.9	2448	76.7	3.6	2686	38.0	5.6	1189	31.8	19.9*
5	5006	44.5	1.2	3300	77.2	3.6	2978	35.8	2.3	1230	32.4	111.8
6	5227	42.8	1.0	3658	78.4	4.3	2886	37.6	5.3	1189	31.8	11.6*
7	4689	43.5	1.1	3513	77.7	3.9	2340	37.7	5.1	1054	31.8	21.1*
8	5004	42.9	1.1	3649	78.1	4.2	2369	37.8	5.2	1114	31.9	73.1
9	4919	41.2	1.0	3479	75.5	3.5	2795	37.6	4.9	1094	32.4	116.4
10	5075	42.0	1.0	3625	77.5	4.4	2717	37.9	5.6	1155	31.7	85.3
11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1473	34.3	16.6*
12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1436	34.4	92.8
13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1530	33.7	70.7
Průměrná hodnota	4962	42.7	1.1	3561	77.2	4.0	2772	37.0	4.6	1508	34.4	92.3
Výběrová směrodatná odchylka	232	1.6	0.1	369	1.0	0.4	267	1.6	1.3	58	0.3	16.9

* Tyto vzorky byly vyloučeny z měření jmenovitého poměrného prodloužení při přetržení, protože nesplňují podmínky ISO 527

Příloha 10 Výsledky měření tahových vlastností po cyklickém stárnutí

Po cyklickém stárnutí	PHI 002			PLLA Luminy L130			PHBV/PLA			PP Mosten GB 005 + Masterbatch (7.5 %)		
	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ϵ_b [%]	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ϵ_{tb} [%]	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ϵ_{tb} [%]	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ϵ_{tb} [%]
1	4857	42.0	1.1	3459	77.9	3.2	2757	34.9	2.1	1434	33.5	77.0
2	4824	43.2	1.2	3533	76.7	3.2	2638	36.5	2.5	1468	34.6	20.9
3	4830	44.0	1.3	3227	77.3	3.5	2771	36.4	2.3	1481	34.1	16.0*
4	4756	42.7	1.2	3071	77.3	3.0	2657	35.9	2.3	1305	33.9	12.4*
5	4864	42.5	1.1	3590	76.4	3.3	2572	37.3	5.5	1434	33.9	23.3
6	4764	42.1	1.2	3646	75.5	3.3	2771	33.4	1.8	1427	34.5	10.0*
7	4925	42.9	1.2	3652	77.4	3.1	2764	34.1	1.8	1468	34.9	16.1*
8	4716	42.8	1.2	3402	78.9	3.8	2473	37.2	5.4	1487	34.2	48.2
9	4817	42.4	1.2	2984	75.1	3.2	2546	36.9	5.4	1453	34.2	11.7*
10	4830	43.5	1.3	2865	76.5	3.2	2631	37.1	4.0	1461	33.7	76.7
Průměrná hodnota	4818	42.8	1.2	3343	76.9	3.3	2658	36.0	3.3	1442	34.2	49.2
Výběrová směrodatná odchylka	60	0.6	0.1	288	1.1	0.2	106	1.4	1.6	52	0.4	27.4

* Tyto vzorky byly vyloučeny z měření jmenovitého poměrného prodloužení při přetržení, protože nesplňují podmínky ISO 527

Příloha 11 Výsledky měření ohybových vlastností před stárnutím

Před stárnutím	PHI 002		PLLA Luminy L130		PHBV/PLA		PP Mosten GB 005 + Masterbatch (7.5 %)	
	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	E_t [MPa]	σ_m [MPa]
1	4406	64.8	3547	108.9	2315	59.1	1510	43.4
2	4476	65.5	3595	108.9	2595	59.1	1530	43.6
3	4406	64.8	3483	107.8	2560	58.9	1552	43.5
4	4406	66.7	3354	109.2	2675	60.1	1598	43.5
5	4161	65.2	3531	109.1	2665	59.2	1573	43.3
6	4406	65.6	3547	107.9	2731	59.7	1465	43.6
Průměrná hodnota	4377	65.4	3510	108.6	2590	59.4	1538	43.5
Výběrová směrodatná odchylka	109	0.7	84	0.6	148	0.5	47	0.1

Příloha 12 Výsledky měření ohybových vlastností po dlouhodobém stárnutí

Po dlouhodobém stárnutí	PHI 002		PLLA Luminy L130		PHBV/PLA		PP Mosten GB 005 + Masterbatch (7.5 %)	
	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	E_t [MPa]	σ_m [MPa]
1	4861	63.7	3539	115.7	2665	54.4	1560	46.3
2	4861	64.1	3537	114.2	2752	55.3	1602	47.1
3	4861	63.0	3600	115.4	2720	53.2	1585	46.2
4	4896	64.7	3477	113.9	2578	55.5	1560	45.8
5	4686	64.4	3537	115.3	2720	54.8	1632	47.0
6	4826	64.7	3476	116.2	2647	55.5	1602	46.7
Průměrná hodnota	4832	64.1	3528	115.1	2680	54.8	1590	46.5
Výběrová směrodatná odchylka	75	0.7	47	0.9	63	0.9	28	0.5

Příloha 13 Výsledky měření ohybových vlastností po cyklickém stárnutí

Po cyklickém stárnutí	PHI 002		PLLA Luminy L130		PHBV/PLA		PP Mosten GB 005 + Masterbatch (7.5 %)	
vzorek	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	E_t [MPa]	σ_m [MPa]
1	4725	63.1	3338	111.6	2755	58.0	1642	48.1
2	4795	68.5	3461	113.5	2685	59.5	1644	47.2
3	4905	66.6	3338	111.3	2655	59.2	1558	46.9
4	5010	67.2	3338	112.9	2789	56.2	1612	47.8
5	4830	66.6	3338	111.8	2581	56.1	1586	47.2
6	4835	65.4	3215	112.4	2720	58.0	1608	47.4
Průměrná hodnota	4850	66.2	3338	112.3	2697	57.8	1608	47.4
Výběrová směrodatná odchylka	98	1.8	78	0.8	74	1.4	33	0.4

Příloha 14 Výsledky měření rázové houževnatosti Charpy

Před stárnutím				
	PHI 002	PLLA Luminy L130	PHBV/PLA	PP Mosten GB 005 + Masterbatch (7.5 %)
vzorek	a_{cu}[KJ/m²]	a_{cu}[KJ/m²]	a_{cu}[KJ/m²]	a_{cu}[KJ/m²]
1	8.5	19.3	8.7	113.4
2	7.1	18.1	10.6	118.8
3	7.9	16.1	12.2	83.6
4	6.2	18.6	13.3	108.0
5	6.6	17.2	11.9	82.1
6	7.0	18.0	11.5	114.8
7	7.7	17.9	8.7	53.4
8	7.2	18.3	10.9	83.6
9	7.4	19.7	10.0	109.7
10	7.0	18.9	8.6	98.1
Průměrná hodnota	7.3	18.2	10.6	96.6
Výběrová směrodatná odchylka	<i>0.7</i>	<i>1.0</i>	<i>1.6</i>	<i>20.6</i>
Po dlouhodobém stárnutí				
vzorek	a_{cu}[KJ/m²]	a_{cu}[KJ/m²]	a_{cu}[KJ/m²]	a_{cu}[KJ/m²]
1	4.8	26.5	23.4*	116.0
2	5.6	24.3	28.0	107.4
3	5.2	22.3	19.1	29.1
4	5.4	19.6	23.5	126.8
5	4.8	24.9	10.0	90.9
6	3.9	24.0	23.4	102.2
7	5.0	21.6	9.2	83.7
8	4.0	27.1	31.9	109.9
9	3.8	25.0	31.9	129.3
10	4.7	26.5	30.0	87.9
Průměrná hodnota	4.7	24.2	23.1	98.3
Výběrová směrodatná odchylka	<i>0.6</i>	<i>2.4</i>	<i>8.2</i>	<i>28.8</i>
Po cyklickém stárnutí				
vzorek	a_{cu}[KJ/m²]	a_{cu}[KJ/m²]	a_{cu}[KJ/m²]	a_{cu}[KJ/m²]
1	4.5	26.0	32.4	55.8
2	5.1	21.8	43.1	93.3
3	4.6	24.5	42.8	142.0
4	7.0	26.2	31.4	122.2
5	4.7	28.2	43.3	149.4
6	5.4	28.3	33.6	63.4
7	5.4	19.1	35.1	75.9
8	5.4	30.6	52.0	77.4
9	4.9	27.5	49.3	130.8
10	5.6	23.6	46.4	162.6
Průměrná hodnota	5.3	25.6	40.9	107.3
Výběrová směrodatná odchylka	<i>0.7</i>	<i>3.4</i>	<i>7.3</i>	<i>38.7</i>

Příloha 15 Výsledky měření teploty měknutí dle Vicata

Materiál	Podmínky	Vzorek			VST [°C]	
		1	2	3	Průměrná hodnota	Výběrová směrodatná odchylka
PP Mosten GB 005 + Masterbatch (7,5 %)	Před stárnutím	154.8	154.1	154.8	154.6	0.4
	Po dlouhodobém stárnutí	154.8	154.9	155.2	155.0	0.2
	Po cyklickém stárnutí	155.1	154.4	155.1	154.9	0.4
PLLA Luminy L130	Před stárnutím	63.3	63.0	63.1	63.1	0.2
	Po dlouhodobém stárnutí	63.2	63.0	62.7	63.0	0.3
	Po cyklickém stárnutí	62.1	61.9	62.2	62.1	0.2
PHI 002	Před stárnutím	162.6	163.3	163.4	163.1	0.4
	Po dlouhodobém stárnutí	160.8	161.6	161.1	161.2	0.4
	Po cyklickém stárnutí	161.1	160.3	162.6	161.3	1.2
PHBV/PLA	Před stárnutím	142.5	143.0	142.3	142.6	0.4
	Po dlouhodobém stárnutí	135.4	135.9	136.0	135.8	0.3
	Po cyklickém stárnutí	138.7	135.3	137.9	137.3	1.8

Příloha 16 Výsledky měření objemového indexu toku taveniny

Před stárnutím				
	PHI 002	PLLA Luminy L130	PHBV/PLA	PP Mosten GB 005 + Masterbatch (7.5 %)
vzorek	MVR [cm ³ /10min]	MVR [cm ³ /10min]	MVR [cm ³ /10min]	MVR [cm ³ /10min]
1	59.047	9.607	80.620	6.735
2	63.714	9.510	80.037	6.866
3	60.490	9.657	81.918	6.934
4	60.551	9.706	80.199	6.919
5	62.076	9.693	80.179	7.111
6	63.491	9.753	79.779	7.106
7	64.159	9.725	80.199	6.868
8	63.711	9.594	79.979	6.822
9	64.027	9.684	80.338	6.895
10	62.194	9.665	79.416	6.743
Průměrná hodnota	62.3	9.7	80.3	6.9
Výběrová směrodatná odchylka	<i>1.8</i>	<i>0.1</i>	<i>0.7</i>	<i>0.1</i>
Po dlouhodobém stárnutí				
	PHI 002	PLLA Luminy L130	PHBV/PLA	PP Mosten GB 005 + Masterbatch (7.5 %)
vzorek	MVR [cm ³ /10min]	MVR [cm ³ /10min]	MVR [cm ³ /10min]	MVR [cm ³ /10min]
1	58.613	11.631	188.671	7.166
2	63.838	12.079	186.675	7.131
3	66.969	11.832	188.892	7.203
4	60.376	11.920	189.907	7.163
5	60.954	11.910	186.772	7.190
6	62.622	11.930	183.036	7.298
7	63.807	11.907	182.854	7.282
8	63.714	11.935	181.422	7.280
9	64.029	11.899	183.993	7.251
10	64.285	11.781	182.724	7.332
Průměrná hodnota	62.9	11.9	185.5	7.2
Výběrová směrodatná odchylka	<i>2.4</i>	<i>0.1</i>	<i>3.0</i>	<i>0.1</i>
Po cyklickém stárnutí				
	PHI 002	PLLA Luminy L130	PHBV/PLA	PP Mosten GB 005 + Masterbatch (7.5 %)
vzorek	MVR [cm ³ /10min]	MVR [cm ³ /10min]	MVR [cm ³ /10min]	MVR [cm ³ /10min]
1	67.057	13.108	181.167	6.552
2	67.684	13.086	178.355	6.534
3	67.818	13.131	177.413	6.566
4	70.021	13.237	178.270	6.656
5	69.709	13.190	175.996	6.641
6	69.407	13.220	172.212	6.671
7	69.039	13.248	171.579	6.672
8	69.281	13.231	173.109	6.631
9	69.901	13.298	169.390	6.678
10	70.078	13.241	170.055	6.650
Průměrná hodnota	69.0	13.2	174.8	6.6
Výběrová směrodatná odchylka	<i>1.1</i>	<i>0.1</i>	<i>4.0</i>	<i>0.1</i>