



Struktura a vlastnosti biopolymeru PLA s nanokrystaly celulózy povrchově upravených ligninem a modifikátorem houževnatosti

Diplomová práce

Studijní program: N2301 – Strojní inženýrství
Studijní obor: 2301T048 – Strojírenská technologie a materiály
Autor práce: **Bc. Petr Brych**
Vedoucí práce: Ing. Luboš Běhálek, Ph.D.



ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Petr Brych**
Osobní číslo: **S16000285**
Studijní program: **N2301 Strojní inženýrství**
Studijní obor: **Strojírenská technologie a materiály**
Název tématu: **Struktura a vlastnosti biopolymeru PLA s nanokrystaly celulózy povrchově upravených ligninem a modifikátorem houževnatosti**
Zadávací katedra: **Katedra strojírenské technologie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Vypracování literární rešerše na dané téma.
2. Příprava vzorků na bázi PLA, nanokrystalů celulózy povrchově upravených ligninem a organického modifikátoru houževnatosti.
3. Studium nadmolekulární struktury.
4. Analýza mechanických a termických vlastností.
5. Vyhodnocení experimentálně získaných dat, diskuse výsledků, závěr.

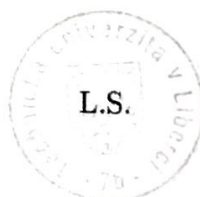
Rozsah grafických prací: **grafy, tabulky**
Rozsah pracovní zprávy: **cca 50 stran textu**
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**
Seznam odborné literatury:

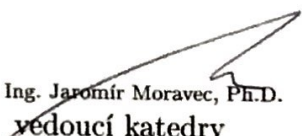
- [1] GAO, Fengge. *Advances in polymer nanocomposites: types and applications*. Sawston, Cambridge, Woodhead publishing Ltd, 2012, 651 p. ISBN 1845699408.
[2] KALIA Susheel. *Cellulose fibers: bio- and nano-polymer composites; green chemistry and technology*. Berlin: Springer, 2011. ISBN 9783642173691.
[3] KALIA, Susheel et al. *Cellulose-Based Bio- and Nanocomposites: A Review*. International Journal of Polymer Science. 2011, pp 1-35. ISSN 1687-9422.
[4] DUFRESNE, Alain, THOMAS Sabu, POTHAN Laly A. *Biopolymer nanocomposites: processing, properties, and applications*. Hoboken, New Jersey: John Wiley and Sons, 2013. ISBN 978-1-118-21835-8.
[5] JIMÉNEZ, Alfonso, PELTZER Mercedes, RUSECKAITE Roxana. *Poly(lactic acid) science and technology: processing, properties, additives and applications*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2015. RSC polymer chemistry series, 12. ISBN 978-1-84973-879-8.
[6] HEITNER, Cyril, DIMMEL Don, SCHMIDT John A. *Lignin and lignans: advances in chemistry*. Boca Raton: Taylor & Francis, c2010. ISBN 978-1-57444-486-5.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Luboš Běhálek, Ph.D.**
Katedra strojírenské technologie
Konzultant diplomové práce: **Ing. Martin Borůvka**
Katedra strojírenské technologie

Datum zadání diplomové práce: **31. října 2017**
Termín odevzdání diplomové práce: **31. ledna 2019**


prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld
děkan




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

V Liberci dne 1. listopadu 2017

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

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

Diplomovou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé diplomové práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum:

Podpis:

Název diplomové práce

Struktura a vlastnosti biopolymeru PLA s nanokrystaly celulózy povrchově upravených ligninem a modifikátorem houževnatosti

Structure and properties of PLA biopolymer with lignin-treated cellulose nanocrystals and toughness modifier

Anotace

Diplomová práce se zabývá hodnocením strukturních a užitných vlastností nanokompozitů na bázi biopolymeru PLA s nanokrystaly celulózy o obsahu (1 ÷ 3) hm. % povrchově upravených ligninem s a bez přídavku modifikátoru houževnatosti. Hodnocen je průběh krystalizace materiálu, výsledný obsah krystalického podílu (stupeň krystalinity), morfologie, mechanické charakteristiky při zatěžování v tahu a ohybu, ale také jeho dynamické a rázové vlastnosti.

Klíčová slova:

kyselina polymléčná (PLA), lignin, nanokrystaly celulózy, biokompozity, nanokompozity

Annotation

This diploma thesis deals with evaluation of structural and utility properties of nanocomposites based on PLA biopolymer with nanocrystalline cellulose content (1 ÷ 3) wt. % of surface-treated lignins with no added modifier of toughness. The course of crystallization of the material, the resulting content of crystalline content, morphology, mechanical properties during tensile and flexural loading, as well as its dynamic and impact properties are evaluated.

Key words:

polylactic acid (PLA), lignin, cellulose nanocrystals, biocomposites, nanocomposites

Poděkování

Děkuji vedoucímu diplomové práce panu Ing. Luboši Běhálkovi, Ph.D. a panu Ing. Martinu Borůvkovi za cenné rady, připomínky, trpělivost a čas, který mi věnovali během tvorby této práce. Dále děkuji rodičům za psychickou a finanční podporu během celého studia. V neposlední řadě děkuji přítelkyni Lucii za podporu a trpělivost během psaní této práce i celého studia.

Petr Brych

Diplomová práce vznikla na základě finanční podpory projektu studentské grantové soutěže SGS 21122 ze strany Technické univerzity v Liberci v rámci podpory specifického vysokoškolského výzkumu.

OBSAH:

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK:	9
1 ÚVOD.....	12
2 TEORETICKÁ ČÁST	15
2.1 KOMPOZITNÍ MATERIÁLY	15
2.2 BOKOMPOZITNÍ MATERIÁLY	18
2.2.1 PŘÍRODNÍ VLÁKNA ROSTLINÉHO PŮVODU	19
2.2.2 ADHEZE MEZI MATRICÍ A VLÁKNEM	22
2.3 BIODEGRADOVATELNÉ POLYMERY.....	23
2.3.1 BIOPOLYMERY.....	24
2.3.2 SPECIÁLNÍ BIOPOLYMERY	24
2.3.3 SYNTETICKÉ BIODEGRADOVATELNÉ POLYMERY	25
2.3.4 DEGRADACE POLYMERŮ	26
2.4 KYSELINA MLÉČNÁ (LA).....	27
2.5 KYSELINA POLYMLÉČNÁ (PLA).....	28
2.5.1 VÝROBA PLA	29
2.5.2 VLASTNOSTI PLA	30
2.5.2.1 MECHANICKÉ VLASTNOSTI PLA.....	30
2.5.2.2 TEPELNÉ VLASTNOSTI PLA	30
2.6 CELULÓZA	31
2.7 LIGNIN.....	33
2.8 MODIFIKACE PLA	34
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	35
3.1 CHARAKTERISTIKA KOMPOZITŮ	35
3.2 PŘÍPRAVA KOMPOZITŮ	36
3.3 VÝROBA ZKUŠEBNÍCH TĚLES VSTŘIKOVÁNÍM	38
3.4 PŘEHLED ZKUŠEBNÍCH METOD.....	39

3.5 ZKOUŠKA OHYBEM	40
3.5.1 PEVNOST V OHYBU	40
3.5.2 MODUL PRUŽNOSTI V OHYBU.....	42
3.6 ZKOUŠKA TAHEM	43
3.6.1 PEVNOST V TAHU	43
3.6.2 MODUL PRUŽNOSTI V TAHU.....	44
3.7 ZKOUŠKA RÁZOVÉ HOUŽEVNATOSTI.....	46
3.8 DIFERENCIÁLNÍ SNÍMACÍ KALORIMETRIE	48
3.9 DYNAMICKO-MECHANICKÁ ANALÝZA.....	51
4 VYHODNOCENÍ A DISKUZE VÝSLEDKŮ	55
4.1 VYHODNOCENÍ OHYBOVÝCH VLASTNOSTÍ.....	55
4.2 VYHODNOCENÍ TAHOVÝCH VLASTNOSTÍ.....	57
4.3 VYHODNOCENÍ RÁZOVÉ HOUŽEVNATOSTI.....	59
4.4 VYHODNOCENÍ DSC ANALÝZY	60
4.5 VYHODNOCENÍ DYNAMICKO-MECHANICKÉ ANALÝZY.....	65
4.5.1 VYHODNOCENÍ ELASTICKÉHO MODULU PRUŽNOSTI.....	65
4.5.2 VYHODNOCENÍ IMAGINÁRNÍHO MODULU PRUŽNOSTI.....	67
4.5.3 VYHODNOCENÍ KOMPLEXNÍHO MODULU PRUŽNOSTI.....	68
4.6 MORFOLOGIE	69
5 ZÁVĚR.....	75
SEZNAM LITERATURY	77
SEZNAM PŘÍLOH	

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK:

Označení	Jednotka	Význam
E'	[MPa]	Elastický modul pružnosti
E''	[MPa]	Imaginární modul pružnosti
E^*	[MPa]	Komplexní modul pružnosti
E_c	[J]	Korigovaná energie potřebná k přeražení tělesa
E_f	[MPa]	Modul pružnosti v ohybu
E_t	[MPa]	Modul pružnosti v tahu
M_w	[g·mol ⁻¹]	Hmotnostně střední molární hmotnost
M_n	[g·mol ⁻¹]	Číselně střední molární hmotnost
$T_{p,cc}$	[°C]	Teplota studené (sekundární) krystalizace
T_g	[°C]	Teplota zesklnění
$T_{p,c}$	[°C]	Teplota primární krystalizace
$T_{p,m}$	[°C]	Teplota tání
W_m	[-]	Hmotnostní podíl PLA
a_{cu}	[kJ·m ⁻²]	Rázová houževnatost Charpy
b	[mm]	Šířka vzorku
h	[mm]	Tloušťka vzorku
l	[mm]	Délka vzorku
n		Počet prvků výběru
s		Směrodatná odchylka
\bar{x}		Střední hodnota výběru
x_i		Dílčí hodnota i-tého prvku výběru
Δc_p	[J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹]	Změna měrné tepelné kapacity
$\Delta E'$	[%]	Procentuální změna elastického modulu pružnosti
ΔH_c	[J·g ⁻¹]	Změna měrné entalpie krystalizace

ΔH_{cc}	[J·g ⁻¹]	Změna měrné entalpie studené (sekundární) krystalizace
ΔH_m	[J·g ⁻¹]	Změna měrné entalpie tání
ΔH_m^0	[J·g ⁻¹]	Změna měrné entalpie tání plně krystalické fáze PLA
σ_{fM}	[MPa]	Pevnost v ohybu
σ_m	[MPa]	Pevnost v tahu
χ_c	[%]	Stupeň krystalinity
δ	[-]	Ztrátový úhel
$\tan\delta$	[-]	Mechanický ztrátový činitel
ε	[%]	Poměrné prodloužení
ρ	[g·cm ⁻³]	Hustota
CNC		Nanokrystaly celulózy
CNC-L		Nanokrystaly celulózy povrchově upravené ligninem
CNF		Nanofibrily celulózy
LA		Kyselina mléčná
PA		Polyamid
PAN		Polyakrylonitril
PBAT		Polybutylen adipát tereftalát
PBS		Polybutylen sukcinát
PCL		Polykaprolakton
PE		Polyethylen
PET		Polyethylentereftalát
PEG		Polyethylenglykol
PGA		Kyselina polyglykolová
PHA		Polyhydroxyalkanoát
PLA		Kyselina polymléčná
PDLA		Poly-D kyselina mléčná

PLLA	Poly-L kyselina mléčná
PP	Polypropylen
PS	Polystyren
PTT	Polytrimethylentereftalát
PVA	Polyvinylalkohol
TDPA	Totally Degradable Plastic Additives
$C_3H_6O_3$	Vzorec kyseliny mléčné
$Ca_3(PO_3)_2$	Fosforečnan vápenatý
$CaCO_3$	Uhličitan vápenatý
CaF_2	Kazivec
$CaMg(CO_3)_2$	Dolomit
CO_2	Oxid uhličitý
H_2O	Voda
H_2SO_4	Kyselina sírová
H_3BO_3	Kyselina boritá
SiO_2	Oxid křemičitý
DMA	Dynamo-mechanická analýza
DSC	Diferenciální snímací kalorimetrie
SEM	Rastrovací elektronový mikroskop
TEM	Transmisní elektronový mikroskop

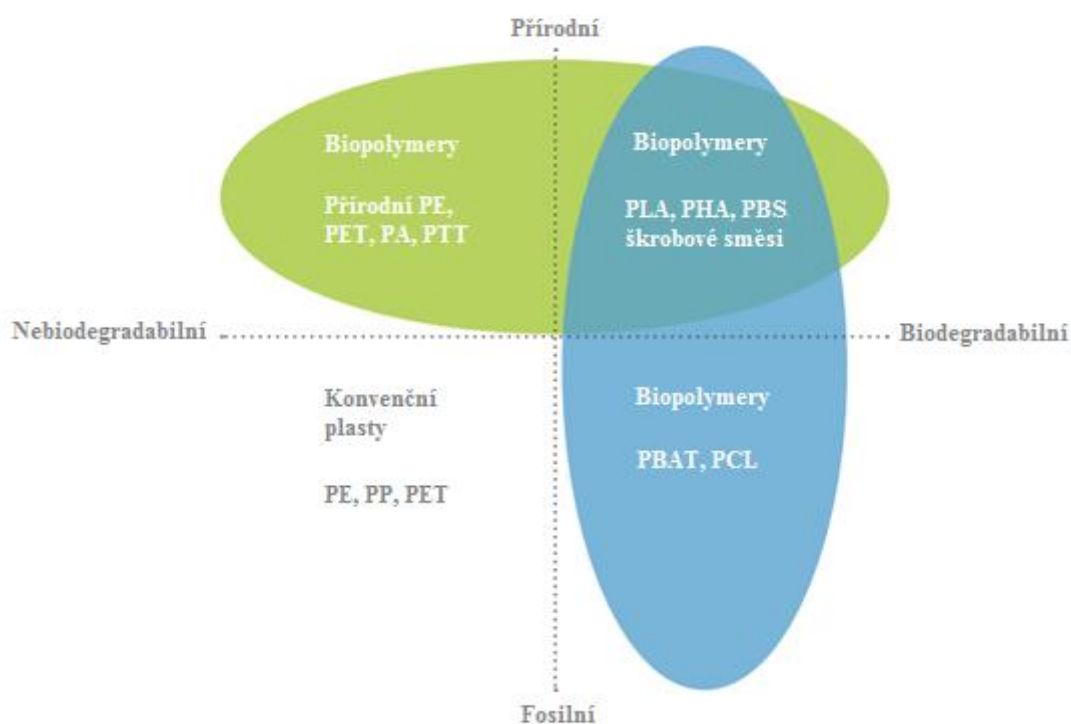
1 ÚVOD

Technologický pokrok (především v druhé polovině dvacátého století) byl výrazně ovlivněn rozvojem možností v oblasti vývoje a výroby polymerních materiálů, které postupně pronikly snad do všech oblastí a v současné době jsou již nepostradatelnými materiály. Důvodem je hlavně široké rozmezí jejich užitných vlastností, proto jsou používány v různých odvětvích lidské činnosti, jako je např. automobilový průmysl, stavebnictví, letectví, obalová technika a zdravotnictví. Ve většině těchto oborů je snahou nahradit stávající materiály, např. některé druhy kovů, sklo anebo kůži, polymery. Důvodem je jejich nízká hustota, odolnost proti korozi, dobré izolační vlastnosti, výborná zpracovatelnost apod. Polymerní materiály lze dělit dle několika hledisek, např. podle původu na syntetické, jejichž surovinovým zdrojem je ropa nebo zemní plyn a přírodní, neboli biopolymery. V celosvětové spotřebě plastů výrazně převládají syntetické polymery nad těmi přírodními. Je to způsobeno zejména poměrně nízkými náklady na jejich průmyslovou výrobu a zpracování. Nicméně syntetické polymery přes řadu výhod mají také své nevýhody. Jednou z nich je biologická nerozložitelnost. Při současné produkci syntetických polymerů a jejich nevhodné recyklaci vzniká velké množství plastového odpadu, které často končí mimo recyklační cyklus a působí jako ekologická zátěž pro životní prostředí (díky nevhodnému odpadovému hospodářství). Dle nedávných výzkumů obsahují všechny pláže světa mikrofragmenty polymerních materiálů. Životnost syntetických polymerů se odhaduje na stovky až tisíce let a v hlubinách oceánů je pravděpodobně mnohem delší. Plastový odpad představuje problém také pro řadu živočichů, kteří ho mohou pozřít nebo v něm být uvězněni a následně uhynout. Výroba syntetických polymerních materiálů vyžaduje surovinové zdroje založené především na fosilních palivech, které patří k neobnovitelným energetickým zdrojům. Zejména z ekologických důvodů a vzhledem k udržitelnému vývoji lidské společnosti se v posledních letech projevuje snaha přecházet na obnovitelné materiály, biopolymery.

U biopolymerů dochází k vytváření makromolekul přírodní cestou, nejčastěji kondenzací nízkomolekulárních látek. Příkladem může být celulóza nebo polyhydroxyalkanoáty (PHA) [1, 2, 3]. Nicméně termín biopolymery je velice široký a lze jím označit také např. biodegradovatelné polymery fosilního původu nebo nebiodegradovatelné polymery připravované syntetickou cestou z přírodních

nízkomolekulárních látek (viz obr. 1.1). Mezi biodegradovatelné polymery fosilního původu patří např. polyvinylalkohol (PVA) nebo polykaprolakton (PCL) [1, 2, 3].

V případě synteticky vyráběných biodegradovatelných biopolymerů, jako je např. kyselina polymléčná (PLA), dochází ke vzniku polymeru nejprve fermentací přírodních nízkomolekulárních látek (glukózy, škrobu atd.) za vzniku kyseliny mléčné (LA), která se následně polymeruje. Z přírodních nízkomolekulárních látek lze však vyrobit i polymery jako je bio-polyethylen (bio-PE) nebo bio-polyamid (bio-PA), které mají totožnou strukturu jako jejich syntetické protějšky a jsou stejně tak biologicky nerozložitelné [1, 2, 3].



Obr. 1.1: Rozdělení polymerů dle původu [4]

Vlastnostmi se některé biopolymery postupně přibližují komoditním syntetickým polymerům a jejich výroba se v posledních desetiletích výrazně zvyšuje. Uplatnění nacházejí v medicíně, zemědělství, hygienických potřebách, obalové technice a postupně si nachází cestu i do aplikací v automobilovém průmyslu. Přestože se jejich cena díky intenzivnímu výzkumu postupně snižuje, stále nedokáží plně konkurovat syntetickým polymerům.

Pro maximální využití stávajících biopolymerů je nezbytné určit jejich použití pro konkrétní aplikace a následně je modifikovat použitím vhodných aditiv. Jednou z možností je využití tzv. biokompozitů. V případě použití matrice i výztuže

z obnovitelných zdrojů vznikají tzv. „zelené kompozity“ [1, 2, 3]. U „zelených kompozitů“ se matrice skládá z biopolymerů, např. na bázi PLA, škrobu nebo PHA. Výztuž tvoří např. len, kokos, celulóza nebo dřevo. Z toho důvodu jsou „zelené kompozity“ zcela biodegradovatelné. V případě použití přírodního plniva v nanorozměrech se jedná o tzv. „zelené nanokompozity“. Za takové plnivo lze považovat nanokrystaly celulózy (CNC), které se získávají chemickou extrakcí z mikrofibril celulózy [1, 2, 3].

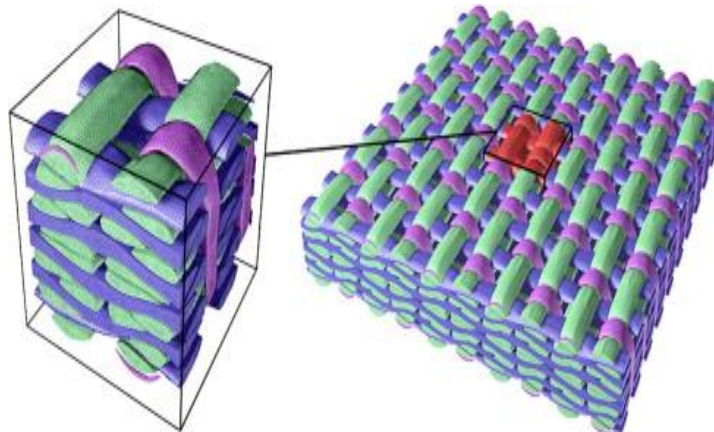
Cílem této diplomové práce je zvyšování užitečných vlastností PLA biopolymeru směřující k jeho využití v širším spektru lidské činnosti. Důraz je kladen především na udržitelnost použitých materiálových zdrojů a jejich plnohodnotnou biodegradovatelnost. Experimentální výzkum se zabývá možnostmi modifikace PLA matrice aditivou na bázi nanokrystalů celulózy povlakovaných ligninem a bio-modifikátorem houževnatosti. Nanokrystaly celulózy díky svým rozměrům, velkému aspektivnímu poměru i vynikajícím mechanickým vlastnostem mají dobré předpoklady pro zvýšení pevnostních charakteristik kompozitů. Modifikátory houževnatosti se používají jako aditiva pro zvýšení houževnatosti jinak velmi křehkých PLA polymerů. Hodnoceny budou základní užitečné vlastnosti nanokompozitního systému při statickém a dynamickém zatěžování, struktura a morfologie materiálu pomocí diferenciální snímací kalorimetrie (DSC) a skenovací elektronové mikroskopie (SEM).

2 TEORETICKÁ ČÁST

V souladu se zadáním diplomové práce a s ohledem na cíl experimentálního výzkumu se teoretická (rešeršní) část práce zabývá úvodem do kompozitních systémů a biopolymerních materiálů. Vzhledem k použitému kompozitnímu systému při výzkumné činnosti je v této kapitole charakterizován biopolymer PLA, celulóza jako plnivo a lignin, který je použit k její povrchové úpravě.

2.1 KOMPOZITNÍ MATERIÁLY

Kompozitní materiály se skládají ze dvou nebo více fází, které jsou chemicky a fyzikálně odlišné. Homogenní spojitá fáze se nazývá matrice a nespojitá fáze se nazývá výztuž. Pro dosažení požadovaných vlastností kompozitních materiálů je důležitá vhodná volba výztuže, matrice a případně dalších aditiv. Velký význam má pak také objemový nebo hmotnostní poměr jednotlivých složek, interakce mezi nimi a kvalita mezifázového rozhraní. Dle struktury výztuže se kompozity dělí na částicové, vláknové nebo deskové. Mezi nejčastěji používaná vlákna se řadí vlákna uhlíková, kovová, aramidová nebo skleněná. Dobré mechanické vlastnosti vláknového kompozitu ve všech směrech (izotropii) zajišťuje třídimenzionální výztuž (viz obr. 2.1). Pro výrobu tohoto typu výztuže se například používají speciální tkací stroje [5, 6].



Obr. 2.1: Třídimenzionální výztuž kompozitního materiálu [7]

Kompozitní materiály se kvůli svým vlastnostem používají stále častěji jako náhrada kovových materiálů. Využití nachází především v dopravním průmyslu, ozbrojených složkách (neprůstřelné vesty) nebo ve sportovních potřebách. Žádané jsou hlavně z důvodu snížení jejich hmotnosti při zachování požadované pevnosti a tuhosti.

Snížením hmotnosti dílů lze u transportních prostředků dosáhnout např. nižší spotřeby paliva a vyšší palivové účinnosti [5, 6].

Materiály ve formě vláken jsou jako konstrukční materiály používány zřídka. Velké využití nacházejí ale jako výztuž v kompozitních systémech. Vlákná používaná ve vláknových kompozitech lze dělit podle několika hledisek. První rozdělení je na vlákna organická a anorganická. Dle délky vláken je lze rozdělit na krátká, (do 3 mm) a dlouhá (10÷ 16) mm. Další rozdělení je dle druhu materiálu vláken, např. na vlákna přírodní, skleněná, aramidová nebo uhlíková (viz obr. 2.2). Přírodní vláknům je věnován prostor v kap. 2.2 [6, 8, 9].



Obr. 2.2: *Vláknenná výztuž ve formě rovingu*
zleva: sklená vlákna, aramidová vlákna a uhlíková vlákna [10, 11, 12]

Podle použitého druhu vlákna a interakce s maticí se liší i celkové vlastnosti kompozitu. Skleněná vlákna mají průměr (3 ÷ 24) μm s pravidelným kruhovým průřezem. Tato vlákna jsou izotropní, což znamená, že mají stejné vlastnosti v podélném i příčném směru. Kompozity se skleněnými vlákny se používají v automobilovém, leteckém a chemickém průmyslu i ve stavebnictví. Uhlíková vlákna mají oproti skleněným vláknům několikanásobně větší tuhost a pevnost. Nevýhodou je ovšem jejich nízká tažnost. Uhlíková vlákna nacházejí uplatnění v především v leteckém a automobilovém průmyslu [6, 8, 9].

Dalším typem vláken jsou vlákna aramidová. Tato vlákna mají velmi nízkou měrnou hmotnost ($1,45 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) a mají výbornou pevnost v tahu. Používají se proto pro konstrukce, které nejsou namáhané ohybem nebo tlakem. Nevýhodou těchto vláken je jejich navlhavost. Vlhkost ovlivňuje mimo jiné mechanické vlastnosti vlákna, proto je nutné je před použitím kondiciovat na určitý stupeň vlhkosti. Kompozity s aramidovými vlákny odolávají vysokým teplotám a používají se např. na protipožární obleky [6, 8, 9].

Nevýhodou kompozitních materiálů, je jejich složitá recyklace. Z důvodu rostoucí poptávky po kompozitních materiálech a přísnější legislativy je nutné řešit možnosti recyklace těchto materiálů. Možnosti účinných způsobů recyklace těchto materiálů jsou dlouhodobě předmětem intenzivního výzkumu. Hlavním problémem jejich recyklace leží v jejich heterogenní struktuře. Mezi současné technologické recyklační procesy patří zejména mechanické procesy, pyrolýza a solvolýza. Nejpoužívanějším recyklačním procesem je mletí. Pyrolýza v současnosti dosáhla dokonce komerčního využití v průmyslu. Solvolýza je postup získání monomerů materiálu způsobem opačným k polykondenzaci. Bylo však zjištěno, že katalyzátory nebo rozpouštědla používané při solvolýze mohou být toxické a obtížně likvidovatelné [6, 8]. Z toho důvodu je třeba vyhodnotit různé technologie z hlediska jejich účinnosti, vlivu na životní prostředí a možnosti dalšího využití recyklovaných materiálů v technologickém oběhu. Recyklace kompozitních materiálů tak bude v budoucnu hrát důležitou roli. Jednotlivá průmyslová odvětví budou hledat možnost recyklace svých výrobků v souladu s právními předpisy. To znamená hledat vhodnou technologii pro jejich recyklaci. Jedním z přístupů, které mohou alespoň pro vybrané aplikace přispět k řešení problematiky plastového odpadu je vývoj, výroba a použití tzv. „zelených kompozitů“, které jsou zcela biodegradovatelné [6, 9].

Další nevýhodou tradičních kompozitních materiálů vláknových plniv je energetická náročnost výroby vláken. Výroba tradičních vláken, jako jsou např. uhlíková, skelná nebo aramidová vlákna, je energeticky velice náročná. Výroba uhlíkových vláken se provádí nejčastěji pomocí polyakrylonitrilu (PAN), který se používá jako prekurzor. Vlákna PAN jsou dloužena pro získání maximální orientace molekul ve směru osy vlákna. Ke stabilizaci vláken dochází jejich zahříváním na teplotu (200 ÷ 300) °C při napětí za přístupu vzduchu. Při tomto procesu dochází k cyklizaci nitrilových skupin a PAN se mění na polymer s žebříčkovitou strukturou. Tato struktura se karbonizací při teplotách do 1600 °C v inertní atmosféře mění na grafitickou. To představuje výraznou energetickou zátěž. Aramidová vlákna se vyrábí spřádáním vysoko viskozního 20% roztoku polyfenylentereftalamidu v koncentrované kyselině sírové (H₂SO₄). Jednotlivá vlákna se spojují a následně opakovaně neutralizují a propírají. Nevýhodou použití koncentrované (H₂SO₄) jsou její dehydratační a oxidační účinky [6, 8].

Výroba skleněných vláken probíhá tažením z trysek. Trysky jsou vyrobeny z platinové slitiny a jejich počet se pohybuje od 200 do 4000. Výstupní vlákna se kalibrují na rotujícím navíjecím zařízení na předepsaný průměr. Současně dochází k jejich prodloužení až na 40 000 násobek původní délky. Pro výrobu skleněných vláken se používá křemičitý písek (SiO_2), vápenec (CaCO_3), dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), křemík (CaF_2) a kyselina boritá (H_3BO_3). Tyto suroviny se roztaví při teplotě přibližně 1400 °C a několik dní se čerí. Nevýhodou je vysoká tavící teplota a dlouhá doba čerení materiálu [6, 8, 9].

2.2 BIODOMPOZITNÍ MATERIÁLY

Biokompozit je biopolymer vyztužen přírodními vlákny, případně částicovým plnivem nebo jiným biopolymerem. V případě, že matrice i výtuz jsou biodegradabilní, hovoříme o tzv. „zelených kompozitech“. Tyto kompozity, které využívají biodegradovatelné materiály, nachází bohužel minimální využití. U aplikací, kde nejsou vyžadovány vynikající mechanické vlastnosti, jako je např. obalová technika, je překážkou jejich vyšší cena. Naopak zájem o biopolymery vyztužené přírodními vlákny narůstá. Hlavním důvodem je, že některé mechanické vlastnosti jsou oproti nevyztuženým biopolymerům výrazně lepší. Vyztužením pomocí přírodních vláken (např. na bázi celulózy, kokosu, konopí apod.) dochází ke zvýšení pevnosti v tahu nebo pevnosti v ohybu. Díky lepším mechanickým vlastnostem se zvyšují i aplikační možnosti těchto materiálů, např. v automobilovém průmyslu (viz obr. 2.3). Další výhodou přírodních vláken je, že zvyšují tvarovou stálost za tepla, která je pro např. pro PLA limitující. Velkou výhodou těchto materiálů je původ z obnovitelných zdrojů a jejich biologická odbouratelnost. Používáním těchto materiálů by mohlo dojít ke snížení ekologické zátěže a závislosti člověka na neobnovitelných zdrojích [6, 13].



Obr. 2.3: Příklad biokompozitu s PLA matricí v interiérových dílech automobilu [14]

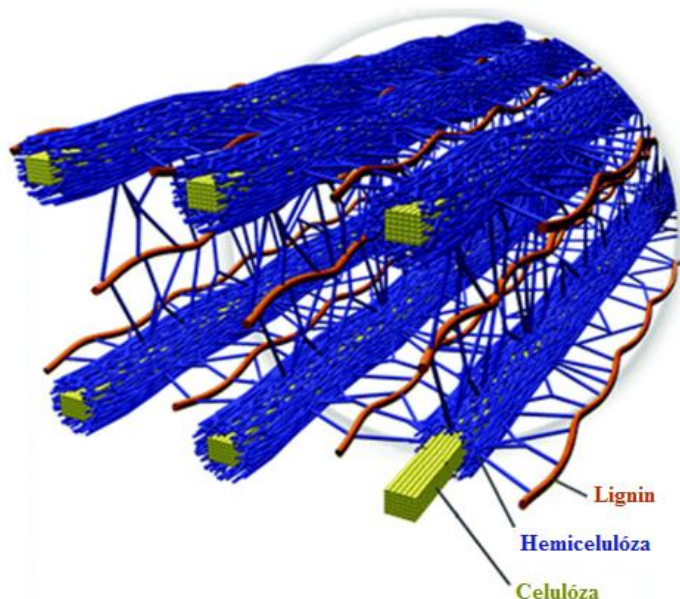
2.2.1 PŘÍRODNÍ VLÁKNA ROSTLINNÉHO PŮVODU

Vlákna rostlinného původu jsou vlastně buněčné stěny. Díky své složitosti, jsou sama o sobě kompozitem. Vyskytují se jako součást semen, ve stoncích nebo listech rostlin, viz tab. 1 [15].

Tab. 1: Příklady původu některých druhů vláken [15, 16]

Vlákna ze semene	Bavlna	Kapok	Kokos
Vlákna z listu	Len	Konopí	Juta
Vlákna ze stonku	Sisal	Banán	Abaka

Rostlinná vlákna jsou tvořena celulózą, hemicelulózą, ligninem, vosky a dalšími sloučeninami jako je např. popel. Poměr těchto složek se liší dle druhu vlákna, viz tab. 2. A na poměru závisí mechanické vlastnosti, zpracovatelnost a další vlastnosti vláken. Lignin působí antibakteriálně a pomáhá proti napadení rostliny bakteriemi a houbami. Přispívá také k soudržnosti vlákna. Krystalická struktura celulózy je chráněna vrstvou, kterou tvoří lignin a hemicelulóza (viz obr. 2.4). Významná je také přítomnost anorganických prvků jako je např. hořčík (Mg), draslík (K), vápník (Ca) a sodík (Na). Tyto prvky mají vliv na růst rostliny. Celulóza kvůli vysoké pevnosti v tahu má značný vliv na celkové mechanické vlastnosti vláken. Lignin určuje pevnost a tvrdost vláken [15, 16].



Obr. 2.4: Schéma uspořádání rostlinného vlákna [17]

Tab. 2: Obsah složek v některých přírodních vláknech [18]

			Obsah chemických složek [hmot. %]						
			Celulóza	Hemicelulóza	Lignin	Pektin	Vosky a tuky	popel	Vodou rozpustitelné složky
Jednoděložné rostliny	Vlákna ze stonků	Len	60 - 81	14 - 21	2 - 5	0,9 - 3,8	1,3 - 1,7	1,5 - 2,0	4 - 11
		Konopí	57 - 92	6 - 22	2,8 - 13	0,8 - 2,5	0,7 - 0,8	0,7 - 3,1	0,8 - 2,1
		Juta	51 - 84	14 - 24	5 - 14	0,2 - 4,5	0,4 - 0,8	0,2 - 0,7	0,5 - 2
		Kopřiva	53 - 86	10 - 11	0,5 - 0,7	0,9 - 4,8	3 - 4	1 - 2	2 - 8
		Ramie	68 - 85	3 - 17	0,5 - 1,0	1,9 - 2,1	0,3 - 0,5	0,3 - 0,6	4 - 6
		Kenaf	39 - 72	20 - 21	9 - 19	2 - 3	-	2 - 5	-
		dřevo	45 - 50	21 - 30	27 - 30	0 - 7	1 - 10	1 - 2	5,5 - 6,4
	Vlákna ze semen	Bavlna	82 - 96	2 - 6	0 - 1,6	0 - 7	0,5 - 0,6	0,8 - 2	0,4 - 1
	Vlákna z plodů	Kapok	13 - 43	30 - 35	15 - 21	-	-	-	-
Dvouděložné rostliny	Vlákna z plodů	Kokos	32 - 53	0,2 - 0,3	40 - 45	3 - 4	-	-	4,5 - 5,5
	Vlákna z listů	Sisal	43 - 88	10 - 15	4 - 14	0,5 - 10	0,2 - 2	-	1,2 - 6
		Ananas	80 - 83	16 - 19	5 - 13	2 - 3	-	-	3 - 4
		Abacá	56 - 68	19 - 25	5 - 13	0,5 - 1	0,2 - 3	3 - 3,5	1,2 - 1,4
		Banán	50 - 68	6 - 30	5 - 18	3 - 5	10 - 11	1,1 - 1,2	2,3 - 2,4
		henequen	60 - 78	4 - 28	8 - 13	3 - 4	0,4 - 0,5	-	-
	Vlákna ze stonků	Bambus	26 - 43	15 - 30	21 - 31	-	-	-	-
		Rýžová tráva	28 - 70	-	12 - 16	-	-	15 - 20	9 - 14
		Obilná tráva	29 - 51	15 - 31	12 - 25	-	-	4,5 - 9	-
		Pšeničná tráva	38 - 45	15 - 31	12 - 20	-	-	-	-
Ostatní	Třtina	Cukrová třtina	32 - 55	16 - 30	19 - 34	9 - 10	-	1,1 - 5,1	0,7 - 3,5

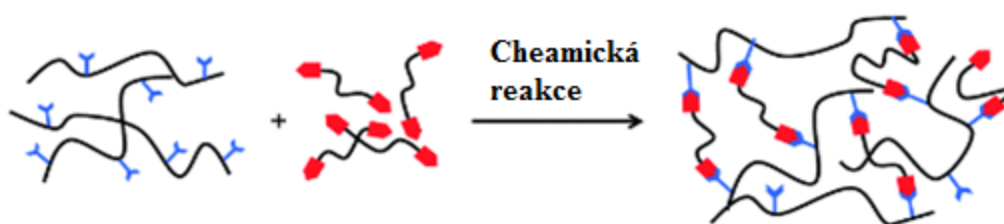
Stejně, jako se liší podíl chemických složek jednotlivých rostlinných vláken, liší se i jejich mechanické vlastnosti. Mechanické vlastnosti přírodních vláken ovlivňuje hlavně velikost svazku, délka vláken, vazby mezi vlákny, mikrofibrilární úhel a také orientace vláken ve svazcích. Mikrofibrilární úhel je úhel mezi osou vlákna a semikrystalickými fibrilami. V tab. 3 jsou uvedeny některé fyzikální a mechanické vlastnosti vybraných přírodních vláken [15, 16].

Tab. 3: Vybrané vlastnosti některých přírodních vláken [18]

			Hustota [g/cm ³]	Porezita [%]	Krystalinita hemicelulózy [%]	Stupeň polymerace vlákna	Pevnost v tahu [MPa]	Modul pružnosti v tahu [GPa]
Jednoděložné rostliny	Vlákna ze stonků	Len	1,42 – 1,52	10 - 11	-	2300 – 8000	343 – 1500	8 – 100
		Konopí	1,4 – 1,6	-	85 – 90	2200 – 3000	310 – 1110	5 – 90
		Juta	1,3 -,1,5	14 – 15	78 - 82	1900 – 3000	187 – 800	3 – 64
		Ramie	1,5 – 1,6	7,5 – 8	-	2100 – 6500	290 – 1060	5 – 128
		Kenaf	1,2 – 1,4	-	-	-	180 – 1191	22 – 128
		dřevo	1,5 – 2,0	-	-	-	1000 -1100	35 – 40
	Vlákna ze semen	Bavlna	1,5 – 1,6	-	-	5000 - 8000	220 – 840	4,5 – 12,6
Vlákna z plodů	Kapok	1,47 – 1,56	-	40 – 50	-	45 – 93	1,7 – 4	
Dvouděložné rostliny	Vlákna z plodů	Kokos	1,15 – 1,50	-	40 – 45	-	95 - 270	2,5 – 6
	Vlákna z listů	Sisal	1 – 1,5	17	55 – 70	2000 – 3000	80 – 855	9 – 38
		Ananas	0,8 – 1,6	-	55 – 75	-	170 – 1627	6,2 – 82,5
		Abacá	1,4 – 1,5	17 – 21	-	-	12 – 980	12 – 72
		Banán	1,3 – 1,35	35 - 53	-	-	430 - 914	7,7 – 42,5
Vlákna ze stonků	Bambus	0,6 – 1,5	-	-	-	140 – 1000	11 – 89	
Ostatní	Třtina	Cukrová třtina	0,45 – 1,25	-	40 - 50	-	20 - 290	2,7 – 17,5

2.2.2 ADHEZE MEZI MATRICÍ A VLÁKNEM

Adheze mezi matricí a vláknem (kompatibilita) předurčuje výsledné vlastnosti a kvalitu kompozitního systému. Adheze (přilnavost) je schopnost, která umožňuje přenos tečných sil ve styku dvou povrchů bez relativního pohybu. Dosažení maximální adheze mezi matricí a vláknem je velice důležité. Matrice v kompozitním materiálu musí umožnit přenos vnějších napětí do výztuže (vlákna). Nositelem napětí u vláknových polymerních kompozitů jsou vlákna, která mají až o dva řády vyšší pevnost a tuhost než matrice. Z tohoto důvodu se při namáhání deformují v porovnání s matricí mnohem méně. Při namáhání vznikají mezi matricí a vláknem smykové síly, které při špatné adhezi vedou k poškození kompozitního materiálu. V případě dokonalé adheze přechází veškeré napětí na vlákna a matrice zůstává v podstatě bez napětí. Vzájemnou adhezi dvou materiálů ovlivňuje několik faktorů. Významným faktorem je povrchová energie matrice a vláken. Při vysokém povrchovém napětí (např. u uhlíkových vláken $70 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$), lze předpokládat dobré smáčení s epoxidovou pryskyřicí, která má povrchové napětí $43 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$. Na adhezi má vliv také druh vazby mezi matricí a výztuží. Při těsném kontaktu dvou materiálů vznikají Van der Waalsovy síly. Významnější typ vazby se však projeví při difúzi volných konců molekulárních řetězců. V takovém případě vznikají spletnice, které mají výrazný vliv na pevnost vazby. Nejběžnější chemickou vazbou je vazba kovalentní, která vzniká při chemické reakci mezi dvěma materiály (provázání materiálů dochází pomocí chemické vazby), viz obr. 2.5 [19, 20, 21].



Obr. 2.5: *Provázání materiálů pomocí chemické reakce* [22]

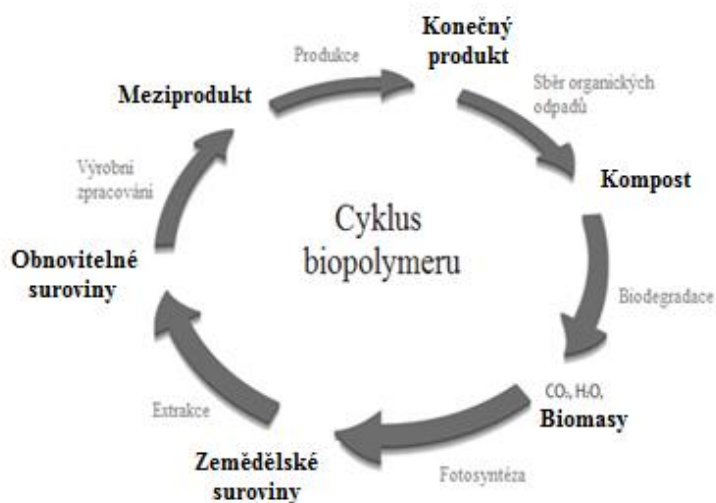
U některých biokompozitních materiálů je poměrně těžké vytvořit dobrou mezifázovou adhezi. Hlavní problémem je značně rozdílná povrchová energie mezi přírodními vlákny a biopolymerní matricí. Toho lze dosáhnout dvěma způsoby. První možností je fyzikální povrchová úprava vláken, kdy se mění strukturní a povrchové

vlastnosti vláken. Pro fyzikální povrchovou úpravu vláken se používá např. úprava plazmatem nebo koronovým výbojem [19, 20].

Druhou možností je chemická povrchová úprava. Do chemických úprav patří např. silanová úprava, alkalická úprava (acetylace) nebo modifikace maleinanhydridem. Důvodem těchto modifikací je zvyšování vazebného účinku a z toho vyplývající zvýšení mechanických vlastností kompozitu. Realizace vazby probíhá nejčastěji pomocí hydroxylových skupin (-OH) z přírodních vláken. Chemická úprava povrchu je v případě kompozitu PLA s přírodními vlákny nejúčinnější způsob, protože mezi vlákny a maticí vzniká kovalentní nebo iontová vazba. Nejčastěji používaná chemická modifikace kompozitu PLA s přírodními vlákny je alkalická úprava [19, 20].

2.3 BIODEGRADOVATELNÉ POLYMERY

Biodegradovatelné polymery jsou polymery, u kterých dochází působením mikroorganismů k degradaci a následnému rozkladu (viz kap. 2.3.4). Proto jsou biopolymery rozložitelné a jsou součástí přírodních cyklů (viz obr. 2.6). Biopolymery jsou vysokomolekulární organické látky, vytvářené biochemickými reakcemi rostlin, zvířat nebo mikroorganismů. U rostlin se jedná např. o celulózu nebo škrob. Mikroorganismy vytváří např. PHA a zvířata chitin a proteiny. Existuje několik přístupů, které mohou v principu vést k získání biodegradovatelného polymeru. Jsou to přírodní zdroje, úprava chemické struktury konvenčního polymeru, nebo jeho aktivace. Biodegradovatelné polymery lze rozdělit na biopolymery, speciální biopolymery a syntetické biodegradovatelné polymery [23, 24].



Obr. 2.6: Cyklus biopolymeru [25]

2.3.1 BIOPOLYMERY

Jedním z rozdílů mezi biopolymerem a polymerem je ve stavbě základního polymerního řetězce. Biopolymery oproti syntetickým polymerům většinou obsahují kyslík nebo dusík. Díky těmto prvkům je materiálům umožněn biologický rozklad. Biopolymery jsou proto rozložitelné a jsou součástí přírodních cyklů. Mezi základní biopolymery patří polysacharidy a proteiny [23, 24].

Do polysacharidů patří lignin, škrob, chitin, hemicelulóza, celulóza a další. Polysacharidy tvoří asi 75% organické hmoty na Zemi a nejběžnějším biopolymerem vyskytujícím se na zemském povrchu tvoří celulóza. Během jednoho roku je vytvořeno přibližně 1,5 miliardy tun tohoto polysacharidu. Obdobné množství je rozloženo v přírodních cyklech. Druhým nejběžněji se vyskytujícím polysacharidem je škrob. Vyskytuje se v kukuřici, obilí, rýži a dalších plodinách. Z těchto surovin je získáván mechanickou cestou, kdy dojde k jejich rozdrčení a poté jsou škrobová zrna separována vypíráním. Škrob nachází využití hlavně v potravinářském, farmaceutickém a textilním průmyslu [23, 24].

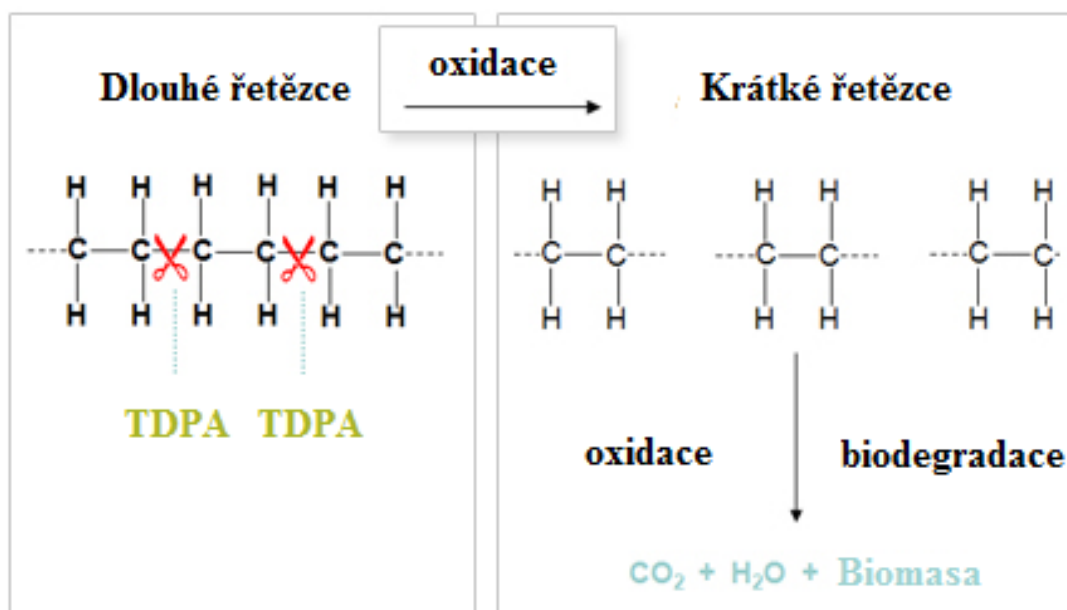
Druhou skupinou biopolymerů jsou proteiny, které jsou základem všech živých organismů. Jsou to vysokomolekulární látky, které jsou tvořené kombinacemi všech známých aminokyselin. Existuje velké množství proteinů a každý má v organismu určitou funkci. Patří sem funkce stavební, transportní, zajišťující pohyb a další. Proteiny lze rozdělit do dvou skupin. Do skupiny živočišných proteinů patří např. keratin, kolagen a želatina. Kolagen je nerozpustný ve vodě a vyznačuje se poměrně dobrou tuhostí. Želatina je získávána z kolagenu a její fyzikálně chemické lze velmi dobře upravovat. Druhou skupinu tvoří rostlinné proteiny, které lze získávat z brambor nebo sóji [23, 24].

2.3.2 SPECIÁLNÍ BIOPOLYMERY

Speciální biopolymery syntetizovány z přírodních biomolekul. To znamená, že vznikají polymerací z v přírodě se vyskytujícími monomerů. Tyto materiály mají vlastnosti biopolymerů, ale nejsou produktem živých organismů. Nejdůležitější vlastnost těchto polymerů je jejich biodegradovatelnost. Patří sem např. kyselina polymléčná (PLA) nebo kyselina polyglykolová (PGA) [26].

2.3.3 SYNTETICKÉ BIODEGRADOVATELNÉ POLYMERY

Do syntetických biodegradovatelných polymerů patří např. alifatické polyestery, aromatické polyestery nebo oxo-biodegradovatelné polyolefiny. Do skupiny alifatických polyesterů patří např. polykaprolakton (PCL). Ten může být připravován polykondenzací diolů a dikarboxylových kyselin nebo řetězovou polymerací. Polyolefiny jako je polyethylen (PE) a polypropylen (PP) jsou díky polaritě a chemickému složení považovány za nerozložitelné avšak pomocí vhodných zcela rozložitelných aditiv pro plasty (z anglického TDPA) se z nich stávají oxo-biodegradovatelné polyolefiny a jsou modifikovány tak, že podléhají oxidačním reakcím v přírodním prostředí. Tím dochází k vytváření produktů (krátké řetězce), které jsou schopny mikroorganismy asimilovat (viz obr. 2.7). Vlastnosti synteticky biodegradovatelných polymerů jsou závislé na druhu monomeru, iniciátoru, podmínkách procesu a na druhu přísad. Od těchto faktorů se odvíjí přechodové teploty, krystalinita a molekulová hmotnost. Při použití vhodného procesu je možné vytvořit např. vysokomolekulární materiál, který je vhodný pro medicínské aplikace. Většina těchto materiálů je hydrofilních. To znamená, že v mnoha případech hydrolyze. Hydrolyza je proces, při kterém jsou polymerní řetězce kráceny (depolymerizace) na oligomery až monomery v přítomnosti vody. Proto je třeba věnovat u některých materiálů pozornost vysušení a vyloučení vlhkosti z materiálu před jejich zpracováním a zabránit tak jejich následné degradaci [26, 27].

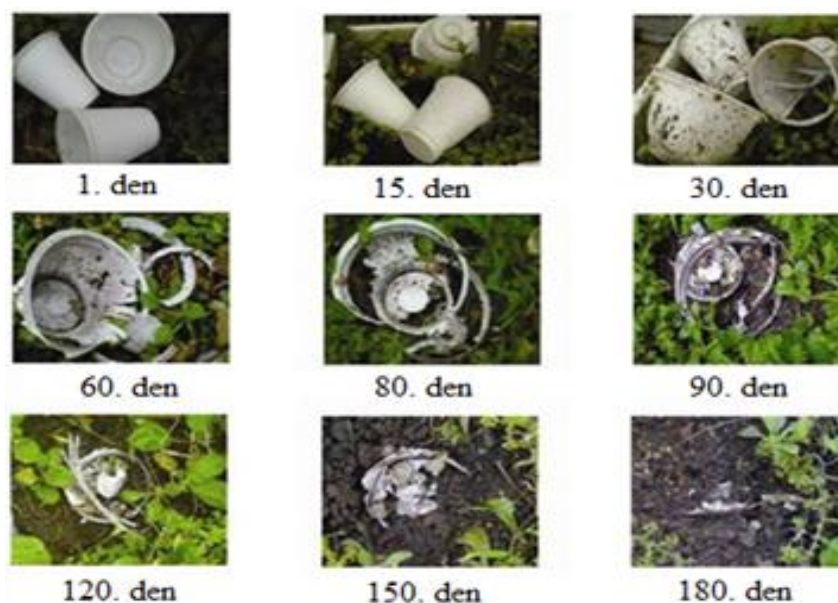


Obr. 2.7: Vznik krátkých řetězců pomocí TDPA [28]

2.3.4 DEGRADACE POLYMERŮ

Degradace polymerů označuje soubor nevratných negativních změn mechanických, fyzikálních, chemických vlastností či vzhledu. Existuje několik forem degradace polymerů, mezi které lze zahrnout hydrolýzu, oxidaci, chemodegradaci, fotodegradaci, termodegradaci či biodegradaci [26].

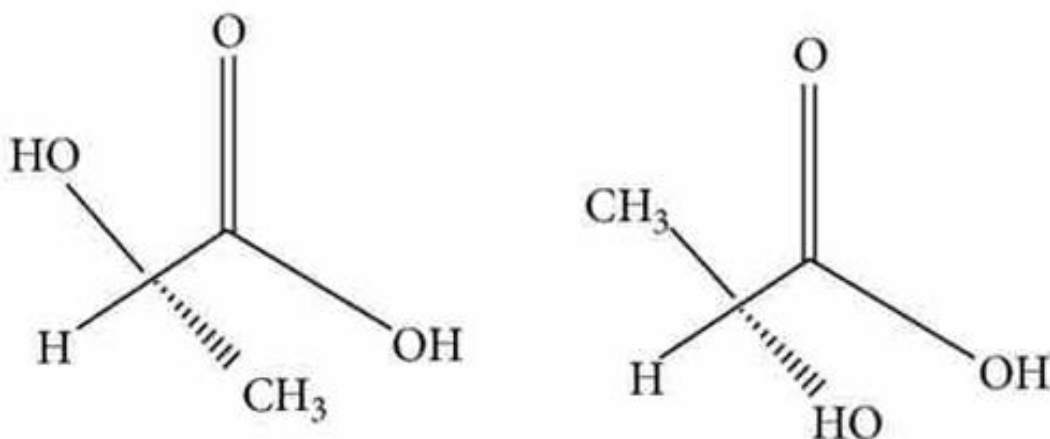
Degradace biopolymerů, neboli biodegradace je proces, při kterém dochází ke změně struktury a vlastností biopolymeru (viz obr. 2.8). Biodegradaci lze rozdělit na dvě fáze. První fází je desintegrace, kdy materiál křehne, ztrácí mechanické vlastnosti, mění barvu a velmi často se rozpadne na menší fragmenty. Poté následuje druhá fáze, která se označuje jako mineralizace. Při mineralizaci dochází k přeměně fragmentů na částičky o velikosti molekul. Tyto částice jsou pomocí mikroorganismů přeměněny na biomasu. Celý proces je ovlivněn několika faktory, které určují jeho délku. Jedná se o vzdušnou vlhkost, molekulovou hmotnost polymeru, teplotu prostředí, přítomnost mikroorganismů a přístup kyslíku (aerobní degradace). Velmi často se na biodegradaci polymerů podílejí plísně. Při vyšší teplotě a vlhkosti dochází k rychlejšímu průběhu rozkladu. Biodegradace může být zrychlena také přítomností polysacharidů. Při zvýšení krystalinity nebo molekulové hmotnosti biopolymeru naopak dochází ke zpomalení procesu degradace. Výslednými produkty rozkladu biopolymeru je voda, oxid uhličitý a zbytková biomasa (při anaerobní degradaci, bez přístupu kyslíku, jsou konečnými produkty metan, voda a zbytková biomasa) [26, 29].



Obr. 2.8: Příklad degradace biopolymeru [26]

2.4 KYSELINA MLÉČNÁ (LA)

Kyselina mléčná neboli laktidová, jejíž strukturní vzorec je $C_3H_6O_3$, je monomerní stavební blok PLA. Vyrábí se z cukru získaného z rostlinných zdrojů (např. kukuřice nebo cukrová třtina) chemickou syntézou. Kyselina mléčná patří do skupiny karboxylových kyselin. Ve své molekule má asymetrický uhlík, označován jako chirální centrum. To má za následek její optickou aktivitu. Kyselinu mléčnou tvoří dva optické izomery. Jedná se o L-izomer a D-izomer. Podle druhu izomeru je rozlišována kyselina L-mléčná a D-mléčná (viz obr. 2.9). Kyselina L-mléčná otáčí rovinou polarizovaného světla ve směru hodinových ručiček, proto se její L-izomer označuje jako pravotočivý. U D-kyseliny mléčné je to naopak, proto je D-izomer levotočivý. Kyselina mléčná vyrobená chemickou cestou je opticky neaktivní směs obsahující 50 % L-kyseliny mléčné a 50 % D-kyseliny mléčné. Výrobou pomocí bakteriální fermentace vzniká výhradně kyselina L-mléčná. Její obsah je většinou 99,5 % L-kyseliny mléčné a 0,5 % D-kyseliny mléčné [30, 31].



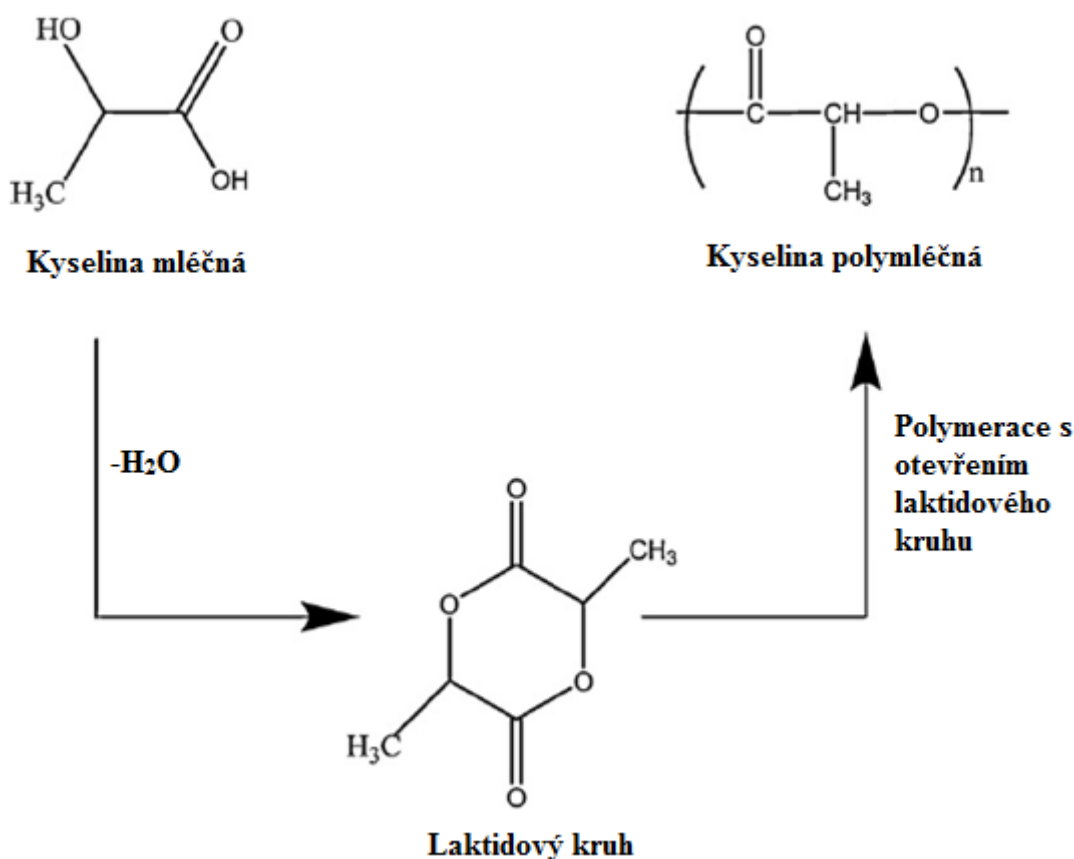
Obr. 2.9: Strukturní jednotka kyseliny L-mléčné (vlevo) a kyseliny D-mléčné (vpravo) [30]

2.5 KYSELINA POLYMLÉČNÁ (PLA)

Kyselina polylactonová (PLA) je lineární alifatický, biologicky odbouratelný a obnovitelný termoplastický polyester. Poprvé PLA syntetizoval v roce 1845 Theophile – Jules Pelouze kondenzací LA. Přesto, že byla PLA známá mnoho desítek let, kvůli vysoké ceně bylo její použití minimální. Používala se pouze na biomedicínské aplikace (např. implantáty nebo bioresorbovatelné stehy). Dalším omezením té doby byla možnost vyrobit PLA s nízkou molekulovou hmotností. Za začátek rozsáhlého používání PLA lze považovat devadesátá léta dvacátého století, kdy se podařilo vyvinout polymeraci PLA s vysokou molekulovou hmotností. Některé vlastnosti PLA jsou srovnatelné s běžně používanými termoplasty. Jedná se např. o PP, PS a PET. [29] Hlavní výhody PLA lze rozdělit do čtyř bodů. Prvním bodem je fakt, že PLA je biologicky odbouratelná, recyklovatelná a kompostovatelná. Rostliny, ze kterých se vyrábí PLA, při svém růstu spotřebovávají oxid uhličitý. Druhým bodem je její biokompatibilita. Při biomedicínských aplikacích nevyvolává toxické nebo karcinogenní účinky. Třetím bodem je její tepelná zpracovatelnost, která je oproti jiným biopolymerům, jako je např. PHA nebo polyethylenglykol (PEG), výrazně lepší. PLA zpracovávají např. technologií vytlačování, vyfukování nebo vstřikování. Posledním bodem je úspora energie při zpracování. Potřebná energie na její zpracování je o (25 až 55) % menší, než u syntetických polymerů. PLA má však i své nevýhody. Jednou z nevýhod je její nízká houževnatost. PLA je velmi křehký materiál, který má hodnotu prodloužení při přetržení menší než 10%. Tato vlastnost omezuje rozsah její použitelnosti. Křehkost PLA lze modifikovat několika způsoby, mezi které patří kopolymerace, přidání modifikátoru houževnatosti a další. Kopolymerací kyseliny mléčné, např. s hydroxylovými kyselinami, polyethylenglykolem (PEG) nebo aminokyselinami se může výrazně zlepšit pevnost a houževnatost [32].

2.5.1 VÝROBA PLA

Kyselinu polymléčnou lze vyrobit třemi 3 způsoby. Pro výrobu PLA s nízkou molekulovou hmotností se používá přímá kondenzace kyseliny mléčné. Nízká molekulová hmotnost způsobuje bohužel nevyhovující mechanické vlastnosti polymeru. Polymerací kyseliny mléčné v roztoku xylenu je dosaženo dostatečně vysoké molekulové hmotnosti. Avšak dnes nejvíce používaným způsobem je (tzv. ring opening polymerace) založený na otevírání a řetězení laktidového kruhu kyseliny mléčné. Nejprve dojde ke kondenzaci kyseliny mléčné pomocí rozpouštědel ve vakuu. Tím dojde k vytvoření laktidového kruhu. Následuje polymerace, při které dochází k otevření laktidového kruhu (viz obr. 2.10). Tímto způsobem vzniká PLA s molekulovou hmotností (M_w) až 600 000 kg/mol. Výsledné vlastnosti PLA jsou závislé na optické aktivitě použité kyseliny mléčné (zastoupení optických izomerů). Z toho důvodu se pro komerční výrobu PLA používá polymerace s otevřením laktidového kruhu [30, 32].



Obr. 2.10: Princip otevírání laktidového kruhu kyseliny mléčné [29]

2.5.2 VLASTNOSTI PLA

Jak již bylo naznačeno, vlastnosti PLA vychází ze zpracovatelských teplot, molekulové hmotnosti a z poměru D a L izomerů. Optická čistota polymeru má významný vliv na teplotu tání, rychlost krystalizace a stupeň krystalinity. V závislosti na tomto poměru a technologických podmínkách může být PLA tedy semikrystalický nebo zcela amorfní polymer. Pro běžné aplikace se využívá čistý L izomer, který má označení PLLA. Tento izomer je schopný krystalizace. Téměř totožné vlastnosti jako PLLA má i čistý D izomer s označením PDLA. Přesto se téměř nepoužívá, protože kyselina L-mléčná je dostupnější. Kombinace D a L izomerů jsou díky rychlejší degradaci žádané hlavně pro výzkumné účely a v medicínálních aplikacích. PLA v amorfním stavu má dobré optické a bariérové vlastnosti. Hustota PLA je závislá na stupni krystalinity. V amorfním stavu má hustotu přibližně $1,25 \text{ g.cm}^{-3}$. Hustota krystalické PLA se pohybuje v rozmezí $(1,37 \div 1,49) \text{ g.cm}^{-3}$. Kromě optické čistoty jsou pro stupeň krystalinity důležité rovněž podmínky zpracování, tvorba krystalů vyžaduje poměrně dlouhou dobu a proto je nutné zajistit pro přípravu semikrystalické PLA pomalé chlazení [33, 34, 35].

2.5.2.1 MECHANICKÉ VLASTNOSTI PLA

Mechanické vlastnosti PLA se dle některých parametrů mohou výrazně lišit. Nejvíce jsou závislé na molekulové hmotnosti. Např. při pětinasobném zvýšení molekulové hmotnosti naroste pevnost v tahu o 20%. PLA je poměrně křehký polymer s nízkou tažností. Modul pružnosti v tahu je v rozmezí od (3000 do 4000) MPa [34, 35].

2.5.2.2 TEPELNÉ VLASTNOSTI PLA

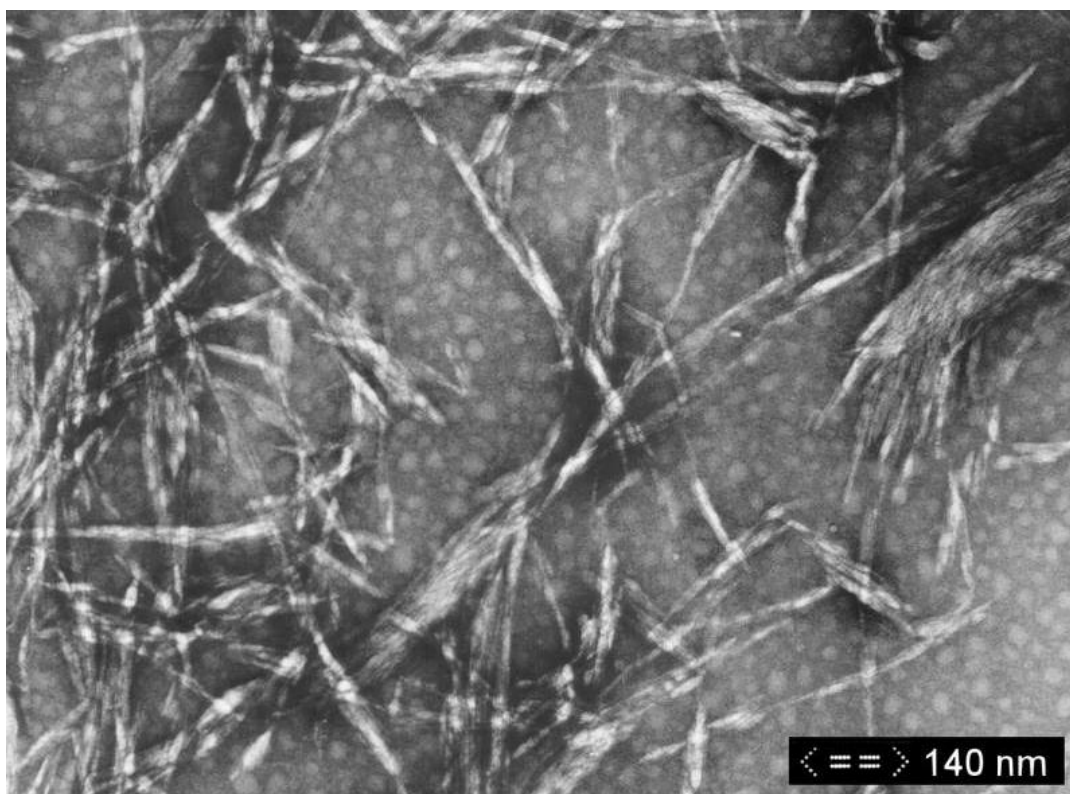
Tepelné vlastnosti PLA jsou stejně jako mechanické vlastnosti závislé na optické čistotě, stupni krystalinity a molekulové hmotnosti. V závislosti na těchto parametrech se teplota zesklnění (T_g) pohybuje v rozmezí (50 až 60) °C. Dle typu PLA se liší také teplota tání ($T_{p,m}$), která leží mezi (130 až 230) °C. Obě teploty klesají s rostoucím obsahem D izomeru. V tab. 4 jsou zobrazeny přechodové teploty PLA v závislosti na poměru L/D izomerů [36].

Tab. 4: Přejíchodové teploty T_g a $T_{p,m}$ polymeru PLA [36]

Poměr L/D izomerů v PLA	T_g [°C]	$T_{p,m}$ [°C]
100/0	63	178
95/5	59	164
90/10	56	150
85/15	56	140
80/20	56	125

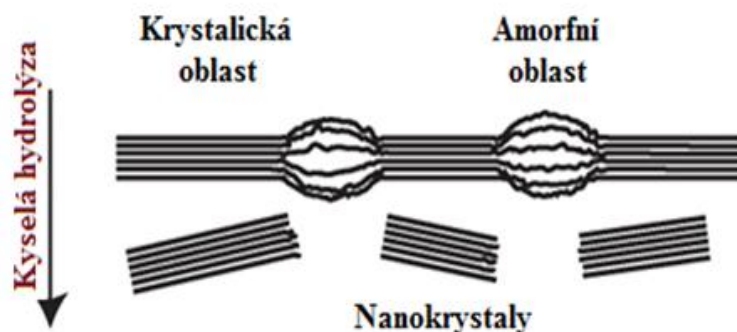
2.6 CELULÓZA

Jedná se nejrozšířenější biopolymer ze skupiny polysacharidů. Celulóza je lineární, syndioataktický a polydisperzní biopolymer, který v buněčných stěnách rostlin vytváří tenké a tuhé mikrofibrily. Tyto mikrofibrily mají v přírodních vláknech vyztužující funkci. Z důvodu evolučních mechanismů se celulóza v přírodě nevyskytuje samostatně, ale ve spojení s dalšími látkami jako je lignin, pektiny nebo vosky. Tyto mikrofibrily jsou tvořeny jak krystalickými, tak amorfními oblastmi. Krystalické oblasti převládají nad amorfními a jsou označovány jako nanokrystaly celulózy (L- CNC), viz obr. 2.11.



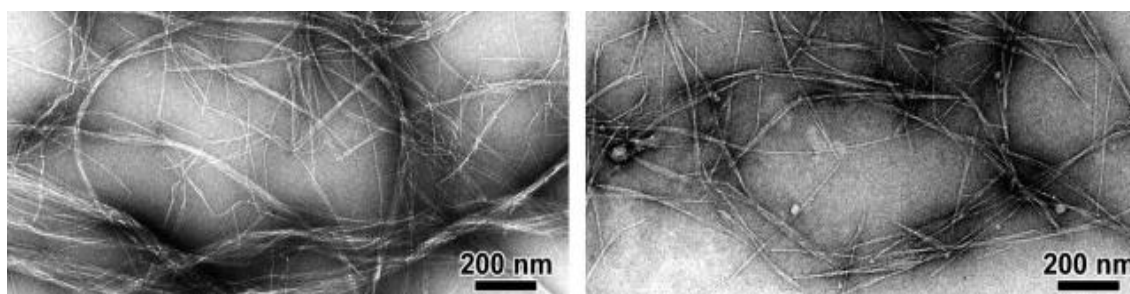
Obr. 2.11: Nanokrystaly celulózy (TEM) [39]

Chemickou extrakcí (kyselou hydrolyzou) si získávají celulóзовé nanokrystaly (CNC), viz obr. 2.12. Tento proces uvolňuje vysoce krystalické a pevné nanočástice, které jsou kratší než celulóзовé nanofibrily. CNC mají vysokou axiální tuhost (~ 150 GPa), pevnost v tahu ($\sim 7,5$ GPa) a nízký koeficient teplotní roztažnosti ($\sim 1 \text{ ppm}\cdot\text{K}^{-1}$) [37, 38].



Obr. 2.12: Chemická extrakce pro získání celulóзовých nanokrystalů [40]

Celulóзовé nanofibrily (CNF) jsou složeny z celulóзовých nanovláken (viz obr. 2.13). Tato vlákna lze izolovat působením velkého tlaku, teploty a vysoké rychlosti účinku homogenizace, mletí či mikrofluidizace. CNF vykazuje vlastnosti některých kapalin a gelů, které jsou viskózní, ale tečou při např. při míchání nebo stlačování [37, 38].

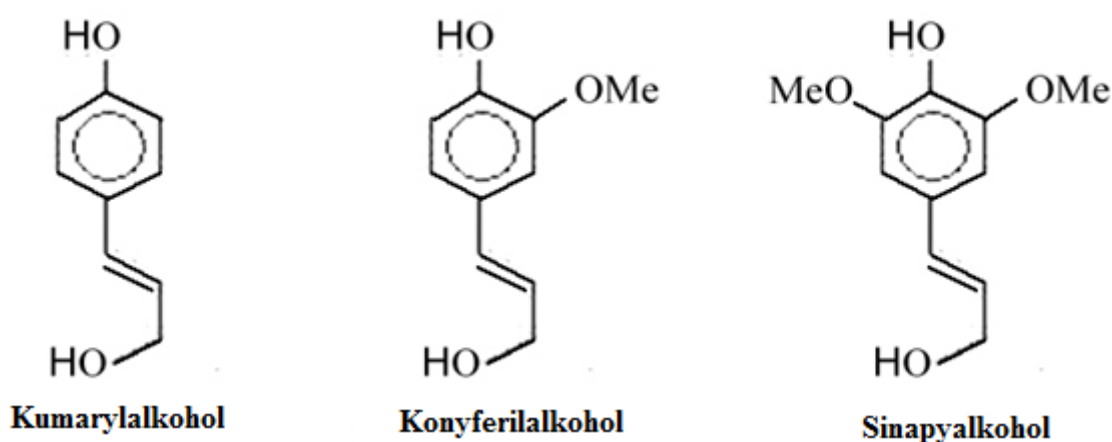


Obr. 2.13: Celulóзовé nanofibrily (TEM) [41]

Problémem při zpracování nanokrystalů je jejich nehomogenní disperze a distribuce v polymerní matrici. Důvodem je přítomnost hydroxylových skupin, které způsobují tvorbu shluků a provázaných sítí nanokrystalů. Proti vytváření shluků nanokrystalů celulózy a k podpoře jejich distribuce v matrici se jejich povrch modifikuje hydrofobními sloučeninami. Nanocelulóza se používá např. při výrobě papíru či lepenky, kde zvyšuje pevnost vazeb, čímž dochází ke zvýšení pevnosti. Dále nachází uplatnění ve farmaceutickém, lékařském nebo kosmetickém průmyslu [37, 38].

2.7 LIGNIN

Lignin je po celulóze druhý nejrozšířenější organickou sloučeninou na Zemi. Je důležitou součástí buněčných stěn rostlin. U dřeva způsobuje dřevnatění jeho buněčných stěn. Obsah ligninu určuje především pevnost v tlaku dřeva a jeho výhřevnost. Lignin plní hydrofobní funkci. Je to jediný biopolymer v rostlinných buňkách, který není složen ze sacharidových monomerů. Jedná se o vysokomolekulární amorfni látku a její monomerní jednotky jsou tvořeny fenypropanoidy. Fenypropanoidy jsou např. konyferilalkohol, sinapyalkohol a kumarylalkohol (viz obr. 2.14). Dle jednotlivých druhů rostlin se poměr těchto složek liší [42, 43].



Obr. 2.14: Fenypropanoidy – zleva: kumarylalkohol, konyferilalkohol, sinapyalkohol

[44]

Lignin je přírodní látka a k jeho syntéze dochází přímo v buněčné stěně. Dochází k vytváření prekurzorů v Golgiho komplexu. Golgiho komplex se skládá z buněčných váčků, a jsou v něm upravovány a transportovány bílkoviny. Po vytvoření prekurzorů dochází k jejich přenosu ven z protoplastu. Zde jsou aktivovány peroxidem vodíku a vytvářejí vazby mezi sebou a ostatními složkami buněčné stěny [42, 43].

Lignin je možno získávat z několika zdrojů jako je např. juta, bavlna a konopí. Vzhledem k použitému zdroji se liší i jeho fyzikální a chemické vlastnosti. Například lignosulfáty s vysokým obsahem sulfonových kyselin mají dobré vazebné a emulgační vlastnosti. Lignin je možné použít v různých oblastech lidské činnosti např. jako emulgátor, barvivo nebo disperzní činidlo [42, 43].

2.8 MODIFIKACE PLA

V současnosti již existuje několik možností modifikací PLA. Pro modifikaci vlastností se používají např. změkčovadla, modifikátory houževnatosti, nukleační činidla nebo lze měnit poměr L/D kyseliny mléčné, který má na vlastnosti také vliv. Změkčovadla jsou organické kapaliny, s vysokým bodem varu. Při jejich použití dochází ke zvýšení ohebnosti, rázové houževnatosti či tekutosti taveniny. Nevýhodou jejich použití je snížení některých mechanických vlastností (např. meze pevnosti). Principem změkčovadel je oddálení makromolekul, čímž dojde ke snížení sil působících mezi nimi. Nukleační činidla vytvářejí v polymeru větší počet sférolitů. Použitím nukleacích činidel dochází ke zlepšení mechanických a optických vlastností. Je důležité, aby nukleační činidlo dobře dispergovalo s polymerem. Špatná dispergace nukleačního činidla vede k nerovnoměrné krystalické struktuře a tím i ke snížení mechanických i optických vlastností. Další možností úpravy vlastností je použití modifikátorů houževnatosti. Do biologicky neodbouratelných modifikátorů houževnatosti patří např. nízkohustotní polyethylen (PE-LD). Do biologicky odbouratelných modifikátorů lze zařadit např. PCL, PHA a jeho kopolymery. Vlastnosti směsi PLA/PLC jsou závislé na hmotnostním obsahu PCL. Bylo zjištěno, že při obsahu 20% PCL ve směsi došlo k nárůstu prodloužení při přetržení o 1,6 %. Další možností pro zlepšení mechanických vlastností je použití organických či anorganických plniv. Např. směs PLA a jílu vykazuje zlepšení Youngova modulu pružnosti. Směs PLA a fosforečnanu vápenatého $\text{Ca}_3(\text{PO}_3)_2$ vykazuje podobné vlastnosti. Další směsi může PLA tvořit s některými oxidy kovů, jako je např. oxid hlinitý [30, 45, 46].

PLA lze modifikovat také pouze povrchově. Povrchová úprava PLA je významná hlavně pro spotřebitelské a biomedicínské aplikace. Metody modifikace povrchu lze rozdělit na nestálé a trvalé. Do nestálých metod lze zařadit např. povlakování nebo úpravu povrchu pomocí plazmy. Trvalé metody jsou chemická konjugace, filtrace v plynné lázni, filtrace v kapalně fázi a další [30].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Cílem experimentální části diplomové práce bylo zjistit strukturní a užitné vlastnosti kompozitu na bázi PLA s nanokrystaly celulózy povrchově upravené ligninem při jejich obsahu ($1 \div 3$) hm. % v polymerní matici s a bez přidavku biomodifikátoru houževnatosti. Experimentální část obsahuje popis výroby kompozitu s následnou výrobou vstřikovaných těles, popis experimentálních měření, diskuzi a zhodnocení získaných výsledků.

3.1 CHARAKTERISTIKA KOMPOZITŮ

Pro experimentální výzkum a přípravu bio-kompozitu byl na základě dosavadní výzkumné činnosti na katedře strojírenské technologie v oblasti biopolymerů použit materiál PLA obchodního označení Ingeo™ 3251D od firmy Nature Works LLC (USA). Jedná se o PLA s ($1,4 \pm 0,2$) mol % D – izomeru, hmotnostně střední molární hmotností $M_w = 83\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ a poměrem středních molárních hmotností stanovených hmotnostně (M_w) a číselně (M_n) $M_w/M_n = 1,6$. Materiál obchodního označení Ingeo™ 3251D je lubrikován a má větší index toku taveniny, než ostatní šarže polymerů Ingeo. Jeho primární aplikací je vstřikování tenkostěnných dílů. Typické materiálové vlastnosti jsou uvedeny v příloze P1.



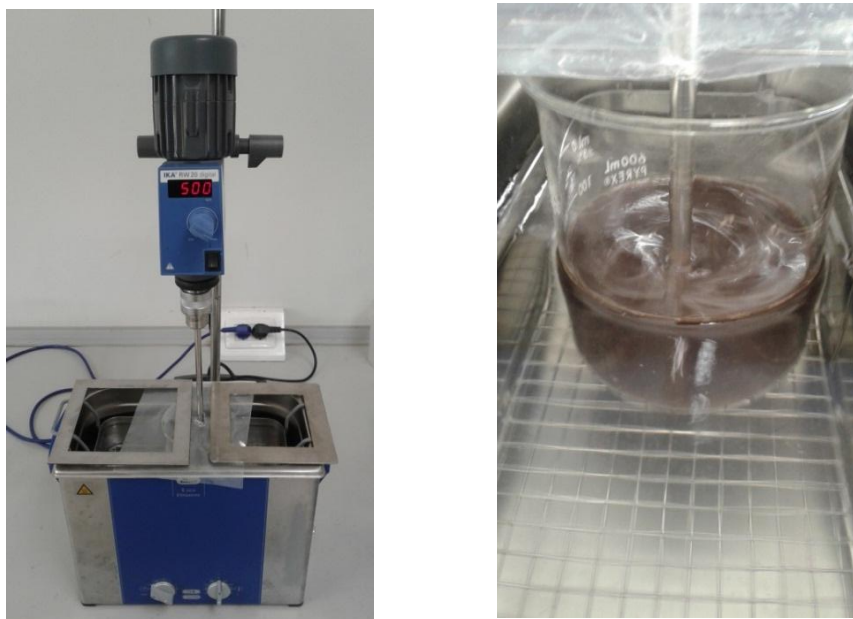
Obr. 3.1: Nanokrystaly celulózy povrchově upravené ligninem
vlevo: sprejově vysušený prášek, vpravo: SEM snímek nanokrystalů (L-CNC)

Za účelem modifikace vlastností PLA a v souladu s udržitelností a plnohodnotnou biodegradovatelností všech složek bio-kompozitů, byla vybrána heterogenní nukleární aditiva ve formě nanokrystalů celulózy povrchově upravených ligninem (L-CNC) obchodního označení BioPlus-L™ Crystals. Jedná se o sprejově vysušené

aglomeráty L-CNC. Jednotlivé nanokrystaly mají průměrnou šířku ($4 \div 5$) nm a délku ($50 \div 500$) nm (viz obr. 3.1). Nanokrystaly celulózy byly zakoupeny od firmy American Process Inc. (USA). Další použité aditivum, které splňuje výše uvedené cíle je organický modifikátor houževnatosti (MH) s označením MOC 006, který je vyvíjen firmou NaturePlast (Francie) a dodáván ve formě masterbatche s nosičem na bázi PLA. Jeho typické materiálové vlastnosti jsou uvedeny v příloze P2.

3.2 PŘÍPRAVA KOMPOZITŮ

Pro lepší dávkování a disperzi práškových nanokrystalů celulózy v PLA matrici o malých koncentracích byl připraven koncentrovaný masterbatch PLA/L-CNC, který byl při vstřikování kompozitních vzorků následně dávkován k matrici PLA tak, aby byly získány kompozitní vzorky s ($1 \div 3$) hm. % L-CNC. Před přípravou masterbatche byl granulát PLA sušen v horkovzdušné sušárně při teplotě $55\text{ }^{\circ}\text{C}$, aby se zabránilo hydrolytickému rozkladu při jeho zpracování, sušen byl také prášek L-CNC za podmínek: $70\text{ }^{\circ}\text{C}/12$ hod.



Obr. 3.2: Sestava zařízení pro přípravu masterbatche - vlevo: ultrazvuková lázeň, vpravo: detail míchání pro dispergaci jednotlivých L-CNC

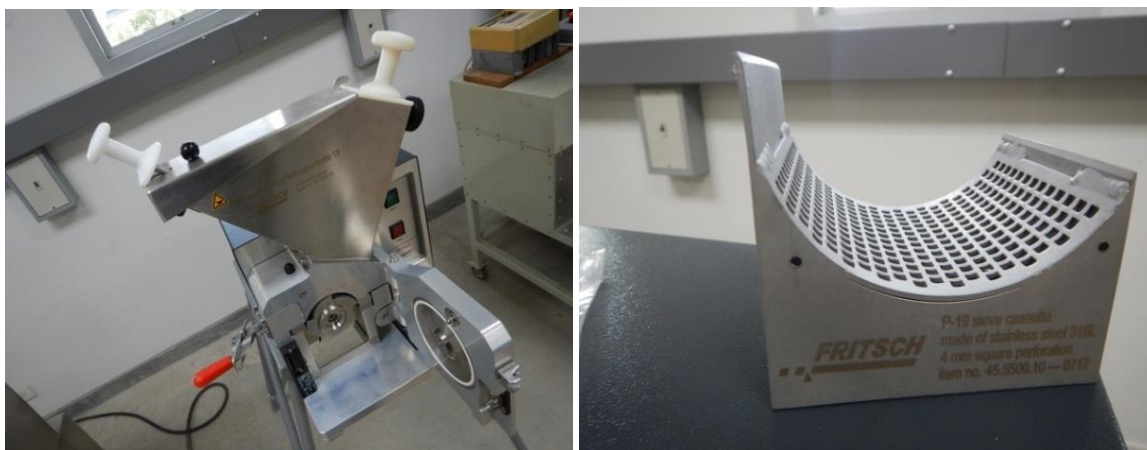
Prvním krokem při přípravě PLA masterbatchů (MB) je předdisperze L-CNC prášků tak, aby se co nejvíce osamostatnily (dispergovaly) jednotlivé nanokrystaly celulózy. Pro tento účel byl připraven roztok PLA v chloroformu, k němuž byl následně přidáván L-CNC prášek. Nejprve se navázilo požadované množství materiálu PLA, které bylo rozpuštěno v chloroformu. Nádoba s roztokem byla umístěna do sestavy

zařízení tvořené ultrazvukovou lázní Elma P300H (Elma) a mechanickým hřídelovým míchadlem RW 20 digital (Ika). Hřídelové míchadlo bylo umístěno nad ultrazvukovou lázní (viz obr. 3.2). Materiál PLA byl v rozpouštědle vystaven současně působení mechanické energie od ultrazvukového měniče a od otáčejících se lopatek míchadla tak, aby došlo k urychlení jeho rozpouštění. Pro dosažení maximální dispergace jednotlivých nanokrystalů celulózy a odstranění aglomerací probíhal proces míchání a ultrasonického působení po dobu 1 hodiny. Zbytkový chloroform se nechal umístěním roztoku do vakuové sušičky VDB3 (BINDER) vytěkat při teplotě 60°C po dobu 12 hod.

Druhý krok přípravy MB byl proveden za účelem dalšího zvyšování disperze L-CNC v PLA pomocí hnětiče CT Internal Mixer MX 75 (CHAREON TUT). Hnětič se skládá ze dvou míchacích elementů: vyhřívané tavicí komora uzavírací desky (viz obr. 3.3). Prvním krokem byla temperace tavicí komory na teplotu 170 °C a nastavení otáček rotorů na hodnotu 50 ot. \cdot min⁻¹. Následovalo dávkování čistého PLA granulátu do tavicí komory hnětiče, kde byl ponechán po dobu 2 minut. Následně byla přidána před-disperze PLA/L-CNC z prvního kroku tak, aby vznikly směsi o požadovaných koncentracích PLA/L-CNC, které byly v další fázi přípravy kompozitních dílů dávkovány k čistému PLA na vstřikovací stroji pro dosažení koncentrace (1 ÷ 3) hm. % L-CNC v PLA matrici. Vzorky byly intenzivně hněteny přibližně 10 minut, dokud se neustálil točivý moment rotorů. Čistý materiál PLA byl připraven stejným způsobem, aby měl stejnou procesní historii. Výsledná směs a materiál PLA byly v konečné fázi rozemlety pomocí střížného mlýnu p-19 (FRITSCH), viz obr. 3.4.



Obr. 3.3: Hnětací zařízení pro přípravu masterbatche – zleva: hnětič, míchací elementy, detail otevřené míchací komory po disperzi L-CNC v PLA matrici



Obr. 3.4: Střížný mlýn p-19 (FRITSCH)

3.3 VÝROBA ZKUŠEBNÍCH TĚLES VSTŘIKOVÁNÍM

Z připraveného (vysušeného) masterbatche a polymeru PLA byla vstřikováním zhotovena víceúčelová zkušební tělesa typu A (dle ISO 3167) pro hodnocení základních užitečných vlastností kompozitu s (1 ÷ 3) hm. % nanokrystalů celulózy bez a s přidavkem modifikátoru houževnatosti, který byl dávkován ke směsi během její plastifikace tak, aby množství masterbatche, jehož je modifikátor houževnatosti součástí, bylo v kompozitním systému 6 hm. % (viz tab. 5). Zkušební tělesa byla vstřikována na vstřikovací stroji Arburg 270S 400 – 100 za podmínek uvedených v tab. 6.

Tab. 5: Složení zkušebních kompozitních vzorků

PLA	100 % PLA	PLA/MH	94 % PLA / 6 % MH
PLA/L – CNC 1%	99 % PLA / 1 % L - CNC	PLA/MH/L-CNC 1%	93 % PLA / 6 % MH / 1 % L-CNC
PLA/L – CNC 2%	98 % PLA / 2 % L - CNC	PLA/MH/L-CNC 2%	92 % PLA / 6 % MH / 2 % L-CNC
PLA/L – CNC 3%	97 % PLA / 3 % L - CNC	PLA/MH/L-CNC 3%	91 % PLA / 6 % MH / 3 % L-CNC

Tab. 6: Technologické parametry vstřikování

Vstřikovací rychlost	[cm ³ ·s ⁻¹]	35
Dotlak	[MPa]	50
Doba dotlaku	[s]	40
Zpětný tlak	[MPa]	0,5
Doba cyklu	[s]	60
Obvodová rychlost šneku	[m·min ⁻¹]	12
Teplota formy	[°C]	25
Teplota topných pásem	[°C]	165 - 190

3.4 PŘEHLED ZKUŠEBNÍCH METOD

Užitné vlastnosti kompozitních vzorků byly stanoveny při statickém zatěžování v tahu a ohybu, při rázovém namáhání a při jejich dynamicko-mechanickém zatěžování v tříbodovém ohybu. Strukturní vlastnosti jsou hodnoceny na základě výsledků DSC analýzy a elektronové mikroskopie. Měření mechanických, tepelných a strukturních vlastností (viz tab. 7) bylo provedeno v souladu s mezinárodními předpisy.

Tab. 7: Přehled použitých metod měření

Vlastnosti	Zvolená metoda	Předpis	Měřená vlastnost
Mechanické	Zkouška tahem	ISO 527	Pevnost v tahu
			Modul pružnosti v tahu
	Zkouška ohybem	ISO 178	Pevnost v ohybu
			Modul pružnosti v ohybu
	Zkouška rázem	ISO 179-1	Rázová houževnatost
	Tepelné	DSC	ISO 11357
Teplota krystalizace			
Entalpie tání a krystalizace			
Strukturní	DSC	ISO 11357	Stupeň krystalinity
	SEM		Morfologie

Po každém měření byla vypočítána střední hodnota (\bar{x}) a směrodatná odchylka (s), viz rovnice (1) a (2).

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^n x_i \quad (1)$$

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n x_i^2 - \bar{x}^2} \quad (2)$$

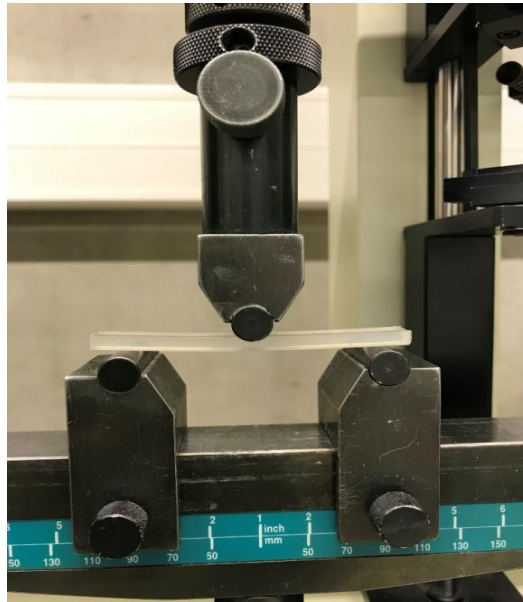
Kde je: \bar{x} – střední hodnota výběru,

x_i – dílčí hodnota i -tého prvku výběru,

n – počet prvků výběru.

3.5 ZKOUŠKA OHYBEM

Podstatou ohybové zkoušky je zatěžování zkušební tělesa obdelníkového průřezu umístěného na dvou podporách trnem, působí uprostřed podpěr konstantní rychlostí tak dlouho, dokud se zkušební těleso nezlomí na svém vnějším povrchu nebo dokud deformace maximální hodnoty nedosáhne 5 %, podle toho, který případ nastane dříve. Jedná se o tzv. Tříbodový ohyb, viz obr. 3.1



Obr. 3.1: *Uspořádání zkoušky tříbodového ohybu*

3.5.1 PEVNOST V OHYBU

Stanovení pevnosti v ohybu (σ_{FM}) bylo provedeno v souladu s předpisem ISO 178. Zkušební vzorky typu 1 (viz obr. 3.2) o délce $l = (80 \pm 2)$ mm, šířce $b = (10,0 \pm 0,2)$ mm a tloušťce $h = (4,0 \pm 0,2)$ mm byly zatěžovány rychlostí $2 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Měření probíhalo na stroji Hounsfield H10KT. Hodnota pevnosti v ohybu (σ_{FM}) byla odečtena z grafu jako nejvyšší hodnota napětí před porušením vzorku. V případě, že vzorek nebyl porušen, bylo odečteno nejvyšší naměřené napětí.



Obr. 3.2: *Zkušební vzorek 1 podle normy ISO 178 pro zkoušku ohybem*

Pro zjištění pevnosti v ohybu čistého polymeru PLA bylo testováno minimálně 10 vzorků. Z těchto měření byla následně vypočítána střední hodnota a směrodatná odchylka. Tyto hodnoty byly zaznamenány do tab. 8. Stejným způsobem se postupovalo u vzorků s různým hmotnostním obsahem L-CNC.

Tab. 8: Střední hodnoty σ_{FM} včetně směrodatných odchylek pro PLA/L-CNC

Vzorek	\bar{x} [MPa]	s [MPa]
PLA	87,9	0,9
PLA/L – CNC 1%	88,9	0,7
PLA/L – CNC 2%	90,5	1,5
PLA/L – CNC 3%	88,3	0,6

Obdobně se postupovalo při zjišťování meze pevnosti v ohybu u vzorků s přidavkem modifikátoru houževnatosti, tedy PLA/MH/L-CNC. Výsledné střední hodnoty meze pevnosti v ohybu jsou v závislosti na množství L-CNC jsou uvedeny v tab. 9.

Tab. 9: Střední hodnoty σ_{FM} včetně směrodatných odchylek pro PLA/MH/L-CNC

Vzorek	\bar{x} [MPa]	s [MPa]
PLA/MH	87,1	3,2
PLA/MH/L – CNC 1%	86,9	1,4
PLA/MH/L – CNC 2%	85,3	1,9
PLA/MH/L – CNC 3%	83,9	1,1

3.5.2 MODUL PRUŽNOSTI V OHYBU

Pro výpočet modulu pružnosti v ohybu (E_f) byly z deformačních křivek odečteny hodnoty napětí, odpovídající deformaci $\varepsilon_{f1} = 0,05 \%$ a $\varepsilon_{f2} = 0,25 \%$, z nichž byl následně dle rovnice (3) vypočten modul pružnosti v ohybu.

$$E_f = \frac{\sigma_{f2} - \sigma_{f1}}{\varepsilon_{f2} - \varepsilon_{f1}} \cdot 100 \quad (3)$$

Kde je: E_f – modul pružnosti v ohybu [MPa],

σ_{f1} – ohybové napětí naměřené při hodnotě $\varepsilon_{f1} = 0,05 \%$ [MPa],

σ_{f2} – ohybové napětí naměřené při hodnotě $\varepsilon_{f2} = 0,25 \%$ [MPa].

Střední hodnoty modulu pružnosti v ohybu pro PLA/L-CNC byly zaznamenány do tab. 10 a pro PLA/MH/L-CNC tab. 11.

Tab. 10: Střední hodnoty E_f včetně směrodatných odchylek pro PLA/L-CNC

Vzorek	\bar{x} [MPa]	s [MPa]
PLA	2858	39
PLA/L – CNC 1%	2894	33
PLA/L – CNC 2%	2922	24
PLA/L – CNC 3%	2949	20

Tab. 11: Střední hodnoty E_f včetně směrodatných odchylek pro PLA/MH/L-CNC

Vzorek	\bar{x} [MPa]	s [MPa]
PLA/MH	2612	16
PLA/MH/L – CNC 1%	2634	41
PLA/MH/L – CNC 2%	2652	28
PLA/MH/L – CNC 3%	2640	24

3.6 ZKOUŠKA TAHEM

Podstatou tahové zkoušky je protahování zkušební tělesa ve směru hlavní osy konstantní rychlostí do porušení nebo do dosažení předem zvolené hodnoty napětí v tahu nebo poměrného prodloužení. Během zkoušky se měří zatížení působící na zkušební těleso a prodloužení. U plastů neexistuje pojem plastická deformace, proto se uvažuje deformace celková.

3.6.1 PEVNOST V TAHU

Při stanovení pevnosti v tahu (σ_m) bylo víceúčelové zkušební těleso typu A namáháno jednoosým tahovým zatížením do přetržení rychlostí zkoušení $5 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. Zkouška byla prováděna dle předpisu ISO 527. Zkoušeno bylo 10 vzorků pro každý hmotnostní obsah L-CNC v kompozitním systému. Z naměřených deformačních křivek byly stanoveny hodnoty meze pevnosti, z nichž byly vypočítány střední hodnoty, které jsou uvedeny v tab. 12 pro PLA/L-CNC a v tab. 13 pro PLA/MH/L-CNC.

Tab. 12: Střední hodnoty σ_m včetně směrodatných odchylek pro PLA/L-CNC

Vzorek	\bar{x} [MPa]	s [MPa]
PLA	65	0,3
PLA/L – CNC 1%	62,1	0,4
PLA/L – CNC 2%	61,5	0,2
PLA/L – CNC 3%	61,1	0,4

Tab. 13: Střední hodnoty σ_m včetně směrodatných odchylek pro PLA/MH/L-CNC

Vzorek	\bar{x} [MPa]	s [MPa]
PLA/MH	63,8	0,4
PLA/MH/L – CNC 1%	64,3	0,3
PLA/MH/L – CNC 2%	63,2	0,4
PLA/MH/L – CNC 3%	61,3	0,4

3.6.2 MODUL PRUŽNOSTI V TAHU

Pro získání modulu pružnosti v tahu (E_t) byla provedena tahová zkouška s rychlostí zatěžování těles $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ odpovídající předpisu ISO 527. Počet vzorků byl stejný jako při zjišťování pevnosti v tahu. K měření byl použit průtahoměr Epsilon – model 3542 s počáteční délkou měření 50 mm a vzorky typu A (viz obr. 3.3). Modul pružnosti v tahu byl stanoven dle rovnice (4) na základě hodnot napětí v tahu při poměrném prodloužení $\varepsilon_1 = 0,05 \%$ a $\varepsilon_2 = 0,25 \%$.

$$E_t = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \cdot 100 \quad (4)$$

Kde je: E_t – modul pružnosti v tahu [MPa],

σ_1 – tahové napětí naměřené při hodnotě $\varepsilon_{t1} = 0,05 \%$ [MPa],

σ_2 – tahové napětí naměřené při hodnotě $\varepsilon_{t2} = 0,25 \%$ [MPa].



Obr. 3.3: Vzorky typu 1A dle normy ISO 527, zleva: hm. obsah L-CNC 0%, 1%, 2% a 3%

Získané výsledky jsou zaznamenány v tab. 14 pro PLA/L-CNC a v tab. 15 pro PLA/MH/L-CNC.

Tab. 14: Střední hodnoty E_t včetně směrodatných odchylek pro PLA/L-CNC

Vzorek	\bar{x} [MPa]	s [MPa]
PLA	3771	43
PLA/L – CNC 1%	3727	155
PLA/L – CNC 2%	3865	58
PLA/L – CNC 3%	3892	41

Tab. 15: Střední hodnoty E_t včetně směrodatných odchylek pro PLA/MH/L-CNC

Vzorek	\bar{x} [MPa]	s [MPa]
PLA/MH	3661	42
PLA/MH/L – CNC 1%	3701	75
PLA/MH/L – CNC 2%	3697	63
PLA/MH/L – CNC 3%	3753	48

3.7 ZKOUŠKA RÁZOVÉ HOUŽEVNATOSTI

Zkouška rázové houževnatosti byla provedena na rázovém kladivu Resil Ceast 5.5 (viz obr. 3.4) metodou Charpy dle předpisu ISO 179-1. Zkouška se používá pro zjištění houževnatosti či křehkosti zkušebních těles za normou definovaných podmínek. Zkušební těleso s délkou $l = (80 \pm 2)$ mm, šířkou $b = (10,0 \pm 0,2)$ mm a tloušťkou ($h = 4,0 \pm 0,2$) mm bylo volně uloženo na dvou podpěrách. Tyto podpěry byly od sebe vzdáleny 64 mm. Před provedením zkoušky bylo třeba provést kalibraci a korekci zařízení na odpor vzduchu. Po přeražení vzorku (směr rázu na užší stranu) byla zaznamenána energie potřebná pro přeražení tělesa. Rázová houževnatost (a_{cu}) byla následně vypočtena z rovnice (5).



Obr. 3.4: Rázové kladivo Charpy

$$a_{cu} = \frac{E_c}{h \cdot b} \cdot 10^3 \quad (5)$$

Kde je: a_{cu} – rázová houževnatost Charpy [kJ·m⁻²],

E_c – korigovaná energie potřebná k přeražení tělesa [J],

h – tloušťka zkušebního tělesa [mm],

b – šířka zkušebního tělesa [mm].

Výsledné průměrné hodnoty rázové houževnatosti (stanovené min. Z 10 vzorků) jsou zaznamenány v tab. 14 pro PLA/L-CNC a tab. 15 pro PLA/MH/L-CNC.

Tab. 16: Střední hodnoty a_{cu} včetně směrodatných odchylek pro PLA/L-CNC

Vzorek	\bar{x} [kJ·m ⁻²]	\bar{x} [kJ·m ⁻²]
PLA	17,5	0,5
PLA/L – CNC 1%	17,7	3,0
PLA/L – CNC 2%	19,8	2,1
PLA/L – CNC 3%	19,1	1,7

Tab. 17: Střední hodnoty a_{cu} včetně směrodatných odchylek pro PLA/MH/L-CNC

Vzorek	\bar{x} [kJ·m ⁻²]	\bar{x} [kJ·m ⁻²]
PLA/MH	21,0	1,6
PLA/MH/L – CNC 1%	20,8	2,7
PLA/MH/L – CNC 2%	21,2	2,8
PLA/MH/L – CNC 3%	21,4	2,6

3.8 DIFERENCIÁLNÍ SNÍMACÍ KALORIMETRIE

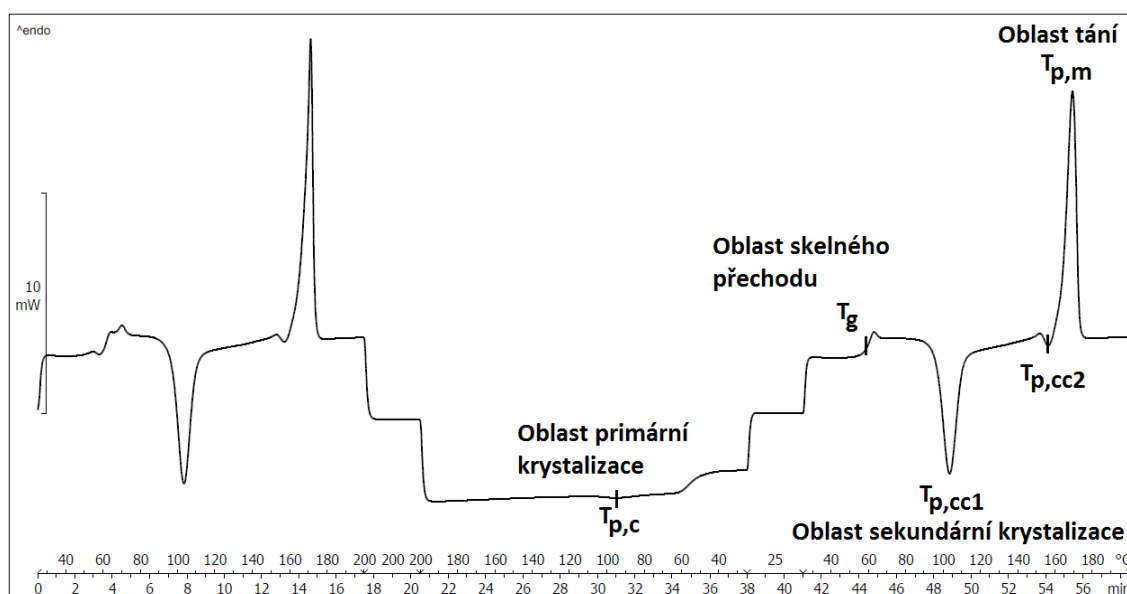
Pro stanovení tepelných vlastností, resp. studium strukturních změn testovaných kompozitních vzorků byla použita diferenciální snímací kalorimetrie (DSC). Diferenciální snímací kalorimetrie je jedna z nejpoužívanějších termických analýz, při které je studovaný vzorek (společně s referenčním vzorkem) ohříván a chlazen v průběhu definovaného teplotního programu. Metoda je určena pro identifikaci a charakterizaci materiálů. Identifikace materiálu vychází z teplot fázových přeměn. Při fázové přeměně dochází k rozdílu teplot mezi zkoumaným a referenčním vzorkem. Tento rozdíl teplot stačí přístroj okamžitě kompenzovat. Tímto způsobem lze posuzovat např. teplotu tání, teplotu zeskenění, druh krystalizace a měrnou tepelnou kapacitu materiálu. Na základě entalpie tání (tepelné energie spotřebované při roztavení krystalické struktury materiálu) lze stanovit také jeho stupeň krystalinity, jehož velikost je přímo úměrná právě entalpii tání. Fyzikální vlastnosti materiálu je vhodné určovat až z druhého měření po roztavení a následném ochlazení materiálu, které odstraní tepelnou historii vzorku v důsledku jeho zpracování.

Experimentální měření probíhalo na diferenciálním snímacím kalorimetru DSC1/700 (viz obr. 3.5). Ze středu víceúčelových zkušebních těles (po průřezu jejich tloušťky) byly pomocí rotačního mikrotomu Leica RM2255 odebrány vzorky s hmotností (10 ± 1) mg. Snahou bylo odebírat vzorky vždy ze stejného místa za účelem zvýšení přesnosti měření. Takto připravený vzorek byl vložen do hliníkové kapsle, která byla následně umístěna do měřící cely DSC kalorimetru. Měření probíhalo v inertní atmosféře dusíku s průtokem $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Úkolem inertní atmosféry je zabránit oxidaci vzorků a odvést plynné produkty, které se uvolňují při jeho zahřívání plastu.



Obr. 3.5: Diferenciální snímací kalorimetr DSC1/700 [47]

Průběh měření byl rozložen na 5 fází (viz obr. 3.6). V první fázi došlo k ohřevu vzorků z teploty 25 °C na teplotu 200 °C (pro odstranění jejich tepelné historie v důsledku vstřikování). Následoval izotermický ohřev při teplotě 200 °C po dobu 3 minut. Poté následovala fáze chlazení z teploty 200 °C na teplotu 25°C, z níž jsou hodnoceny průběhy primární krystalizace materiálů. Ve čtvrté fázi došlo opět k izotermickému ohřevu při teplotě 25 °C po dobu 3 minut. V poslední, páté fázi proběhl opětovný ohřev vzorků z teploty 25 °C na teplotu 200 °C, který umožnil sledovat strukturní změny materiálu v důsledku studené krystalizace a tání materiálu. Z fáze chlazení (fáze 3) a fáze druhého ohřevu po odstranění tepelné historie materiálu v důsledku jeho zpracování (fáze 5) byly stanoveny termické vlastnosti kompozitního materiálu umožňující jeho strukturní charakteristiku, viz tab. 18.



Obr. 3.6: Průběh teplotního programu při DSC analýze

Tab. 18: Parametry zjišťované při DSC

Teplota zeskenění	T_g
Změna měrné tepelné kapacity v oblasti T_g	Δc_p
Teplota tání	$T_{p,m}$
Změna měrné entalpie tání	ΔH_m
Teplota primární krystalizace z taveniny	$T_{p,c}$
Změna měrné entalpie krystalizace	ΔH_c
Teplota sekundární(studené) krystalizace	$T_{p,cc1}, T_{p,cc2}$
Entalpie sekundární(studené) krystalizace	$\Delta H_{cc1}, \Delta H_{cc2}$

Teplota zesklennění (T_g) a teplota tání ($T_{p,m}$) je dána typem polymerní matrice, nikoliv množstvím přidaného nanoplniva a jejich hodnocení není proto v průběhu experimentu diskutováno, hodnoty jsou konstantní ($T_{p,m} \sim 169 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_g \sim 60 \text{ }^\circ\text{C}$) a jsou součástí vyhodnocení DSC termografů v příloze P3 a P4. Rychlost ohřevu a chlazení vzorků byla vole standardně, tj. $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Krystalický obsah ve struktuře materiálu (v závislosti na množství nanokrystalů celulózy v PLA matrici) byl stanoven dle rovnice (6). Výsledné hodnoty termických vlastností (podstatné pro hodnocení strukturních změn materiálu jsou uvedeny v tab. 19 a tab. 20.

$$\chi_C = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^0 \cdot W_m} \cdot 100 \quad (6)$$

Kde je: χ_C – stupeň krystalinity [%],

ΔH_m – změna měrné entalpie tání [$\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$],

ΔH_{cc} – změna měrné entalpie studené krystalizace [$\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$],

ΔH_m^0 – změna entalpie tání plně krystalického PLA [$\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$],

W_m – hmotnostní podíl PLA v kompozitu [-].

Hodnota měrné entalpie tání plně krystalického PLA (ΔH_m^0) byla převzata z literárních zdrojů [48] a odpovídá hodnotě $93 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$.

Tab. 19: Termické a strukturní vlastnosti kompozitů PLA/L-CNC

Materiál	$T_{p,c}$ [$^\circ\text{C}$]	ΔH_c [$\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$]	$T_{p,cc1}$ [$^\circ\text{C}$]	$T_{p,cc2}$ [$^\circ\text{C}$]	ΔH_{cc1} [$\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$]	ΔH_{cc2} [$\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$]	ΔH_m [$\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$]	χ_c [%]	Δc_p [$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]
PLA/L	97,1	-0,3	106,1	156,7	-34,2	-0,2	38,5	4,4	0,50
PLA/L - CNC 1%	93,7	-1,2	102,1	155,7	-30,0	-1,8	40,4	9,2	0,48
PLA/L - CNC 2%	94,0	-1,5	102,8	156,1	-30,5	-1,6	40,5	9,2	0,48
PLA/L - CNC 3%	94,0	-1,6	101,1	155,1	-30,0	-2,3	40,4	8,9	0,48

Tab. 20: Termické a strukturní vlastnosti kompozitů PLA/MH/L-CNC

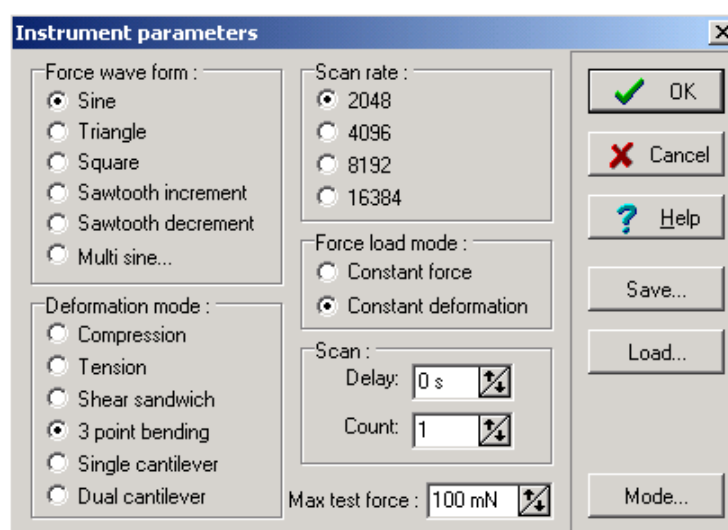
Materiál	$T_{p,c}$ [$^\circ\text{C}$]	ΔH_c [$\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$]	$T_{p,cc1}$ [$^\circ\text{C}$]	$T_{p,cc2}$ [$^\circ\text{C}$]	ΔH_{cc1} [$\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$]	ΔH_{cc2} [$\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$]	ΔH_m [$\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$]	χ_c [%]	Δc_p [$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]
PLA/MH	93,1	-0,5	109,0	-	-33,1	-	40,6	8,1	0,48
PLA/MH/L - CNC 1%	93,3	-0,8	106,6	-	-32,1	-	39,9	8,5	0,47
PLA/MH/L - CNC 2%	93,5	-0,7	107,6	-	-33,3	-	40,0	7,4	0,45
PLA/MH/L - CNC 3%	93,8	-0,8	107,0	-	-32,1	-	39,4	8,1	0,44

3.9 DYNAMICKO-MECHANICKÁ ANALÝZA

Dynamicko-mechanická analýza (DMA) slouží ke zjišťování fyzikálně mechanických vlastností materiálů při dynamických podmínkách, jako je např. funkce doby namáhání, teploty, amplitudy deformace, frekvence či napětí. Studium dynamicko-mechanických charakteristik polymerů a jejich kompozitů doplňuje poznatky o viskoelasticitě polymerních systémů, a současně přispívá k hlubšímu pochopení souvislosti mezi strukturou a jejich mechanickými vlastnostmi. Dlouhodobé účinky dynamického působení jsou přitom odlišné od účinků zatěžování statického. Přístroj zatěžuje zkoumané těleso cyklickým napětím. Těleso lze namáhat tahem, tlakem, smykem, ohybem nebo jako vetknutý nosník. Průběh napětí může mít např. sinusový, trojúhelníkový nebo čtvercový průběh. Při měření se stanovují základní charakteristiky materiálu jako je komplexní modul pružnosti (E^*), který je tvořen složkami elastického modulu pružnosti (E'), který nazývaného také jako soufázový dynamický modul (je ve fázi s deformací) a imaginárního modulu pružnosti (E''), který je označován jako ztrátový dynamický modul (je zpožděn o úhel δ). Ztrátový modul charakterizuje mechanické ztráty a určuje množství energie, které se přemění v teplo v průběhu jedné periody deformace. Podíl ztrátového a elastického modulu vyjadřuje mechanické tlumení namáhaného vzorku a je označován jako ztrátový činitel ($\tan \delta$). Dynamicko-mechanické charakteristiky se stanovují z amplitud, fázového posunu (δ) oscilujícího napětí a deformace. DMA analýzou lze zjistit také např. teplotu skelného přechodu (T_g), teplotu tání ($T_{p,m}$), teplotu měknutí, teplotní stabilitu materiálu, křipové vlastnosti a relaxaci napětí, to však nebylo předmětem a cílem této diplomové práce [49].

Měření dynamicko-mechanických vlastností kompozitních struktur bylo provedeno ve spolupráci s katedrou materiálového inženýrství Fakulty textilní na zkušebních tělesech o rozměrech $(50 \pm 2) \times (10 \pm 0,2) \times (4 \pm 0,2)$ mm tříbodovým ohybem, konstantní frekvencí 1 Hz, v rozmezí teplot $(25 \div 70)$ °C. Měření probíhalo na zařízení DMA DX04T. Výsledky zkoušky byly zpracovány pomocí programu DMAgrapher.

Před vlastní zkouškou bylo nutné zvolit a do programu DMAgrapher zadat parametry měření. Nejprve byly zadány rozměry vzorku, způsob zatěžování a průběh deformace. Zvolen byl konstantní sinusový deformační průběh při namáhání tříbodovým ohybem (viz obr. 3.8). Následně byla definována frekvence zatěžování (1 Hz), teplotní mód, maximální deformační amplituda (0,1 mm) a maximální limitní síla (100 mN). Posledním bodem bylo nastavení teplotního rozsahu měření, který probíhal od teploty okolí do teploty 71 °C při rychlosti ohřevu 3 °C·min⁻¹. Po zkontrolování všech zadaných hodnot a nastavení výchozí nulové polohy bylo zahájeno měření (pro každý kompozitní systém byly testovány 3 vzorky).



Obr. 3.8: Příklad nastavování parametrů DMA

Cílem zkoušky bylo zjistit hodnoty elastického modulu pružnosti (E'), imaginárního modulu pružnosti (E'') a komplexního modulu pružnosti (E^*) při teplotách 30 °C, 50 °C a 60 °C. Teplota 50 °C odpovídá počátku oblasti skelného přechodu (viz DSC termogramy v příloze P3 a P4), teplota 60 °C je střední hodnotou teploty zesklenní. Z důvodu předpokládaných změn vlastností v oblasti skleného přechodu polymeru byly zvoleny právě tyto dvě teploty. Díky propojení přístroje s PC, bylo možné sledovat výsledné hodnoty již při průběhu zkoušky (viz příklady na obr. 3.9 a obr. 3.10). Po ukončení měření byly výsledné hodnoty zpracovány do tabulek v závislosti na typu materiálu, resp. typu a množství aditiv kompozitního systému. Hodnoty elastického modulu pružnosti jsou zobrazeny v tab. 21, hodnoty imaginárního modulu pružnosti v tab. 22 a v tab. 23 jsou uvedeny hodnoty komplexního modulu pružnosti.

Tab. 21: Průměrné hodnoty elastického modulu pružnosti E' při různých teplotách

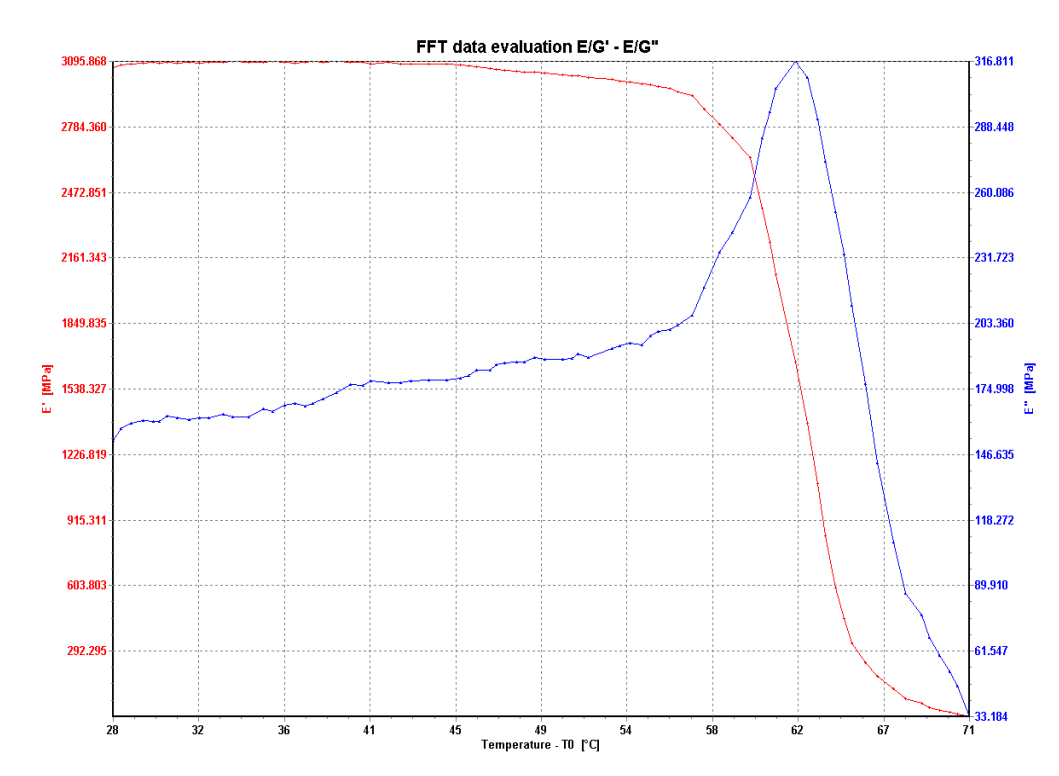
Elastický modul pružnosti E' [MPa]	30 [°C]	50 [°C]	60 [°C]
PLA	3043	2957	1189
PLA/L-CNC 1%	2867	2762	1106
PLA/L-CNC 2%	2928	2861	1127
PLA/L-CNC 3%	2988	2900	1244
PLA/MH	3824	3648	1961
PLA/MH/L-CNC 1%	2894	2772	1417
PLA/MH/L-CNC 2%	2866	2746	1150
PLA/MH/L-CNC 3%	2746	2855	1152

Tab. 22: Průměrné hodnoty imaginárního modulu pružnosti E'' při různých teplotách

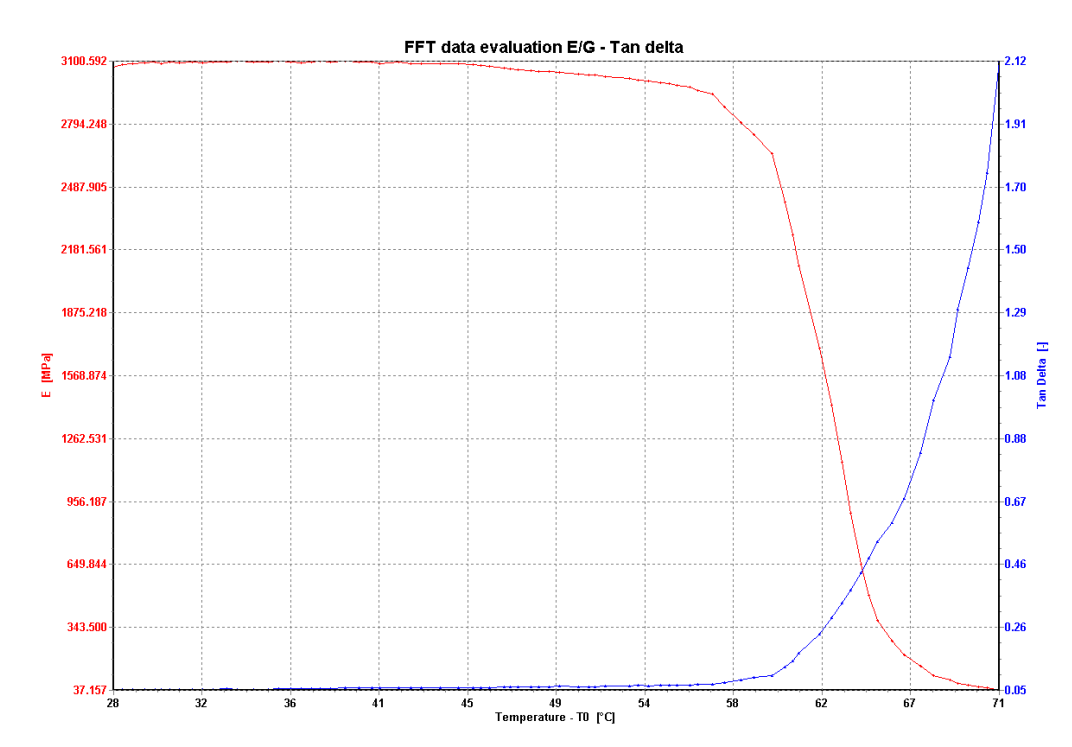
Imaginární modul pružnosti E'' [MPa]	30 [°C]	50 [°C]	60 [°C]
PLA	187	205	220
PLA/L-CNC 1%	151	205	220
PLA/L-CNC 2%	173	212	179
PLA/L-CNC 3%	169	222	222
PLA/MH	225	232	320
PLA/MH/L-CNC 1%	183	202	436
PLA/MH/L-CNC 2%	179	185	133
PLA/MH/L-CNC 3%	167	217	108

Tab. 23: Průměrné hodnoty komplexního modulu pružnosti E^* při různých teplotách

Komplexní modul pružnosti E^* [MPa]	30 [°C]	50 [°C]	60 [°C]
PLA	3050	2965	1203
PLA/L-CNC 1%	2871	2770	1072
PLA/L-CNC 2%	2933	2870	1167
PLA/L-CNC 3%	2994	2909	1285
PLA/MH	3830	3656	2004
PLA/MH/L-CNC 1%	2900	2779	1148
PLA/MH/L-CNC 2%	2873	2753	1187
PLA/MH/L-CNC 3%	3002	2863	1193



Obr. 3.9: Závislost elastického modulu pružnosti (E') a imaginárního modulu pružnosti (E'') na teplotě u čistého polymeru PLA

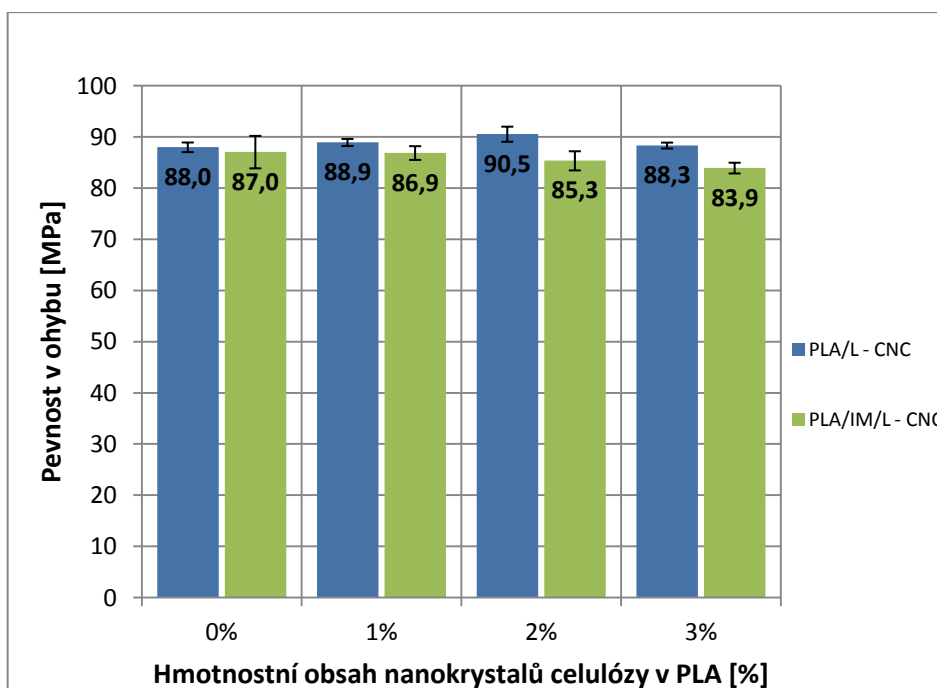


Obr. 3.10: Závislost komplexního modulu pružnosti (E^*) na teplotě u čistého polymeru PLA

4 VYHODNOCENÍ A DISKUZE VÝSLEDKŮ

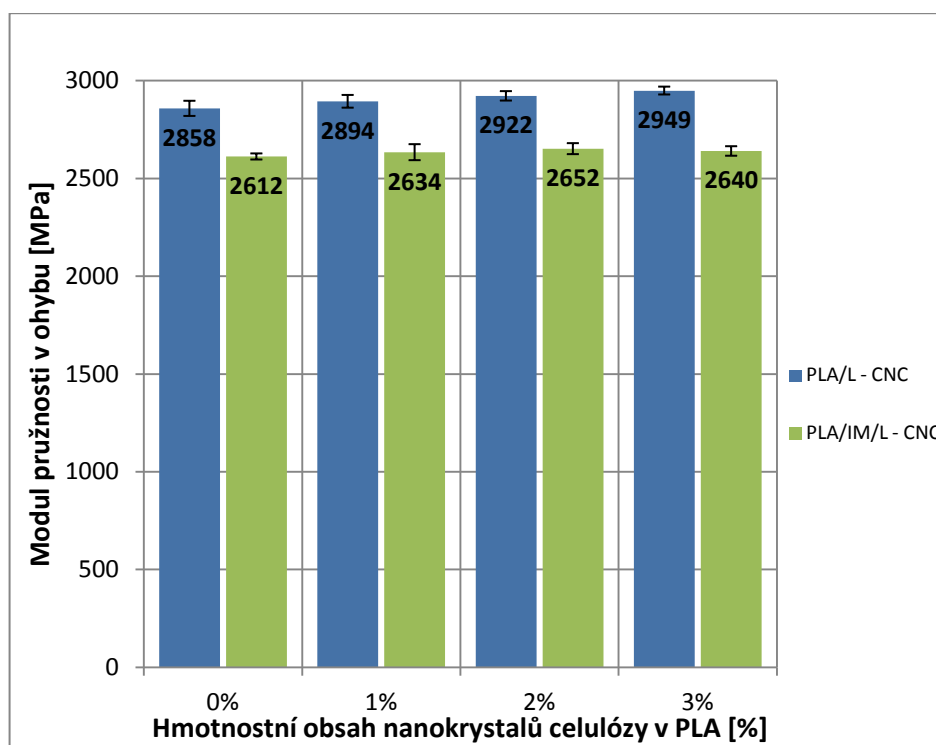
4.1 VYHODNOCENÍ OHYBOVÝCH VLASTNOSTÍ

Pro vyhodnocení naměřených hodnot ohybových vlastností byla vytvořena jejich grafická závislost na hmotnostním obsahu nanokrystalů celulózy v PLA matrici s a bez modifikátoru houževnatosti, viz obr. 4.1 a obr. 4.2. Z výsledků pevnosti v ohybu lze konstatovat, že s rostoucím hmotnostním obsahem L-CNC nedochází u nemodifikovaného polymeru PLA k nárůstu pevnosti v ohybu. U vzorků PLA s modifikátorem houževnatosti byl zaznamenán náznak snižování pevnosti v ohybu s rostoucím hmotnostním obsahem L-CNC, avšak vzhledem k rozptylům měřených hodnot, které jsou vyjádřeny směrodatnými odchylkami, je statisticky nevýznamný. Přidáním nanokrystalů celulózy do biopolymeru PLA nedošlo k očekávanému zvýšení pevnosti v ohybu, tak jak uvádí poznatky z literární rešerše (mikrofibrily celulózy se vyznačují vyšší pevností, než vykazuje samotná PLA matrice). Toto je způsobeno nevhodnou dispergací nanoplniva v matrici PLA (tvoří se aglomeráty), tak jak ukazují strukturní snímky morfologie kompozitů získané elektronovou mikroskopií, viz kap. 4.6. Přidáním 6 hm. % masterbatche s modifikátorem houževnatosti klesá pevnost v ohybu, zejména při obsahu (2 ÷ 3) hm. % L-CNC (cca až o 5%). Pokles pevnosti v ohybu je způsoben snížením mezimolekulárních sil mezi řetězci polymeru.



Obr. 4.1: Pevnost v ohybu kompozitů PLA/L-CNC a PLA/IM/L-CNC

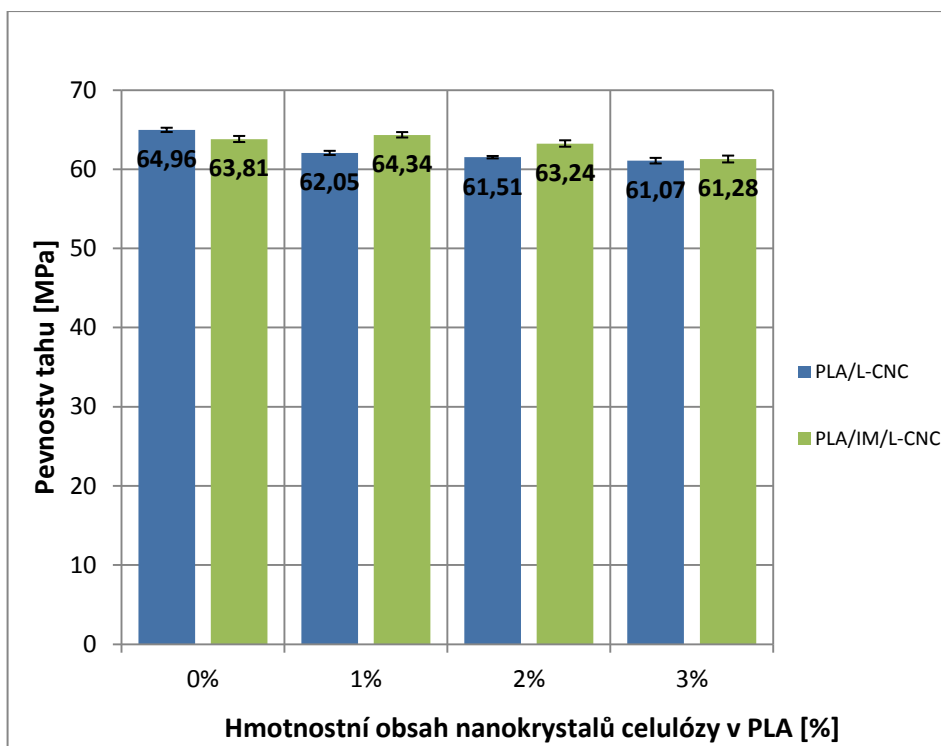
Z grafické závislosti modulu pružnosti, viz obr. 4.2, lze konstatovat, že přidáním nanokrystalů celulózy do polymerní matrice PLA dochází k mírnému nárůstu modulu pružnosti, který je však max. 3,2 % (v případě 3 hm. % L-CNC v matrici PLA). Oproti očekávání je tato změna na hranici statistické významnosti a lze předpokládat, že je ovlivněna opět nedostatečnou dispergací nanoplňiva v polymerní matrici. U kompozitu PLA s přidavkem modifikátoru houževnatosti a nanokrystalů celulózy nebylo zaznamenáno žádných změn modulů pružnosti v ohybu vlivem zvýšeného obsahu nanokrystalů celulózy v polymerní matrici. Modifikátor houževnatosti potlačuje možný pozitivní vliv L-CNC. Pokles ohybového modulu pružnosti přidáním modifikátoru houževnatosti (cca o 10 %) je očekávaný a je způsoben poklesem mezimolekulárních sil v důsledku zvýšení vzdálenosti mezi řetězci makromolekul.



Obr. 4.2: Modul pružnosti v ohybu kompozitů PLA/L-CNC a PLA/MH/L-CNC

4.2 VYHODNOCENÍ TAHOVÝCH VLASTNOSTÍ

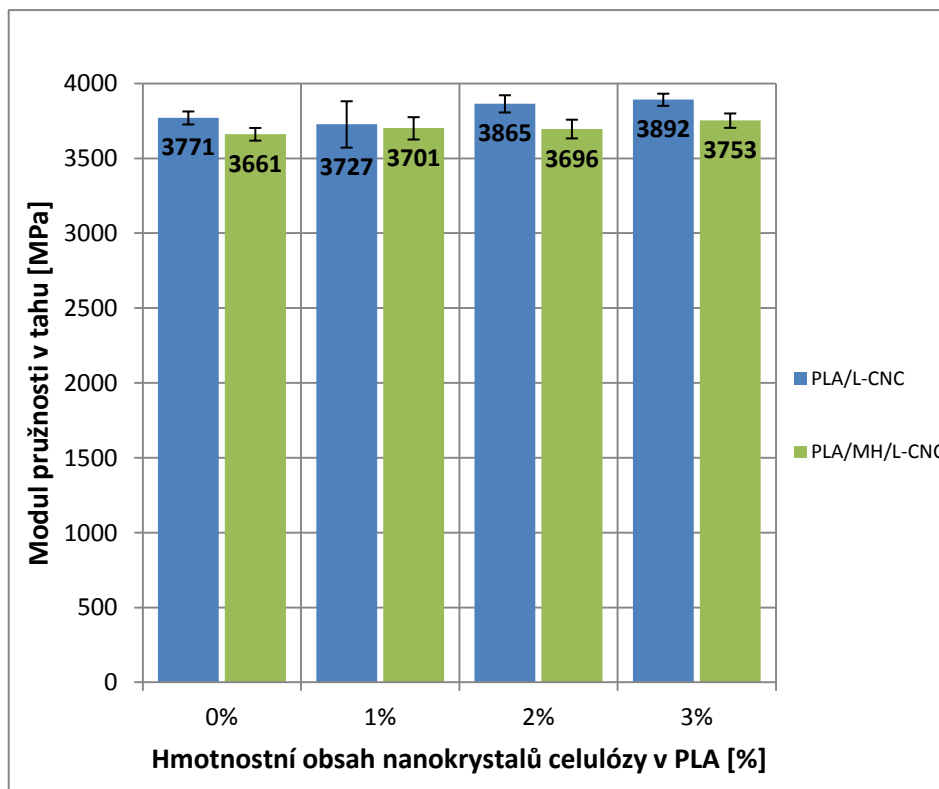
Naměřené tahové vlastnosti kompozitních vzorků v závislosti na přidavku L-CNC a modifikátoru houževnatosti, zaznamenané v tab. 12 a tab. 13, jsou graficky znázorněny na obr. 4.3 a obr. 4.4. Z výsledků pevnosti v tahu lze konstatovat, že oproti očekávání dochází u kompozitních systémů se zvyšujícím se přidavkem nanokrystalů celulózy v biopolymerní matrici PLA k jejímu poklesu. Jak ukazují mikroskopické snímky v kap. 4.6 je to způsobeno pravděpodobně špatnou dispergací nanoplňiva - vytvářejí se shluky nanokrystalů celulózy a v jejich místech je zaznamenáno navíc velmi špatné mezifázové rozhraní v důsledku nízké adheze plniva k polymerní matrici, které vede k předčasnému porušení kompozitu. Vliv modifikátoru houževnatosti na pevnost v tahu (při obsahu 6 hm. % masterbatche s MH) je minimální. U kompozitu s modifikátorem houževnatosti je nepatrná změna pevnosti v tahu zaznamenána až při vyšším obsahu L-CNC, což pravděpodobně vedlo také k větší aglomeraci nanoplňiva v polymerní matrici s následkem předčasného porušení dílu.



Obr 4.3: Pevnost v tahu kompozitů PLA/L-CNC a PLA/MH/L-CNC

Z naměřených hodnot modulu pružnosti v tahu u kompozitů PLA/L-CNC a PLA/MH/L-CNC lze konstatovat, že s rostoucím hmotnostním obsahem L-CNC dochází u kompozitního systému bez modifikátoru houževnatosti k mírnému nárůstu

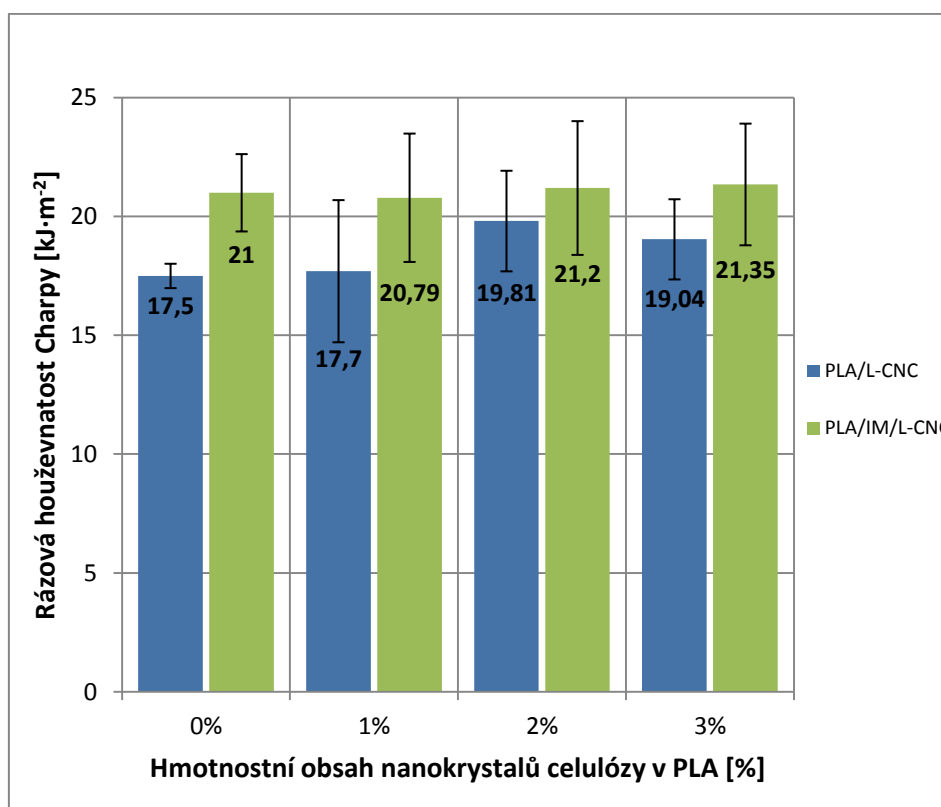
modulu pružnosti (cca. 3% při obsahu nanokrystalů celulózy v PLA matrici 3 hm. %). S ohledem na rozptyl měřených hodnot, praktické využití a také faktory ovlivňující výsledky měření, je tato změna statisticky nevýznamná. U kompozitů s modifikátorem houževnatosti je modul pružnosti nezávislý na obsahu L-CNC. Rovněž přidavkem modifikátoru houževnatosti nebylo zaznamenáno očekávaného poklesu modulu pružnosti v tahu. Změna, která nepřevyšuje 4 % je s ohledem na rozptyl měřených hodnot zanedbatelná. Minimální změny tahových vlastností (pevnosti v tahu i modulu pružnosti v tahu) vlivem modifikátoru houževnatosti lze přisuzovat aditivaci PLA u výrobce. Polymer PLA obchodního označení Ingeo™ 3251D je pro zlepšení zpracovatelnosti aditivován lubrikanty (jejich množství a chemické složení podléhá obchodnímu tajemství) a lze se domnívat, že přidáním 6 hm. % masterbatche s modifikátorem houževnatosti nedochází již k dalšímu významnému zvýšení houževnatosti a snížení tuhosti kompozitních dílů, na kterém se podílí více, či méně také přidaný lubrikant. Tuto úvahu podporují také výsledky rázové houževnatosti diskutované v kap. 4.3.



Obr 4.4: Modul pružnosti v tahu kompozitů PLA/L-CNC a PLA/MH/L-CNC

4.3 VYHODNOCENÍ RÁZOVÉ HOUŽEVNATOSTI

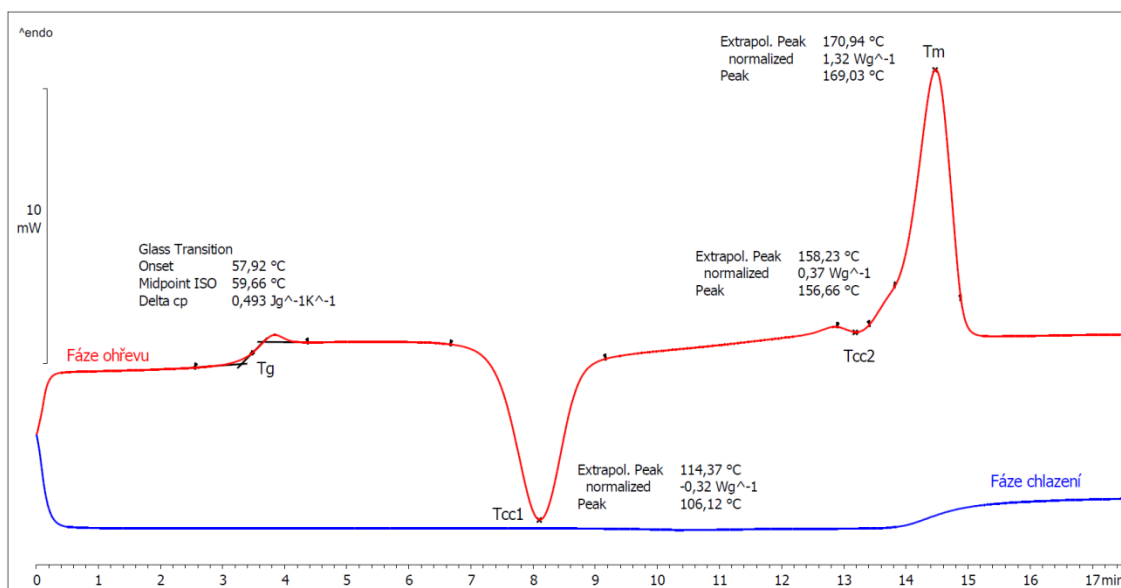
Výsledky rázové houževnatosti Charpy závislosti na obsahu nanokrystalů celulózy a modifikátoru houževnatosti v PLA matrici jsou zaznamenány graficky na obr. 4.5. Z naměřených výsledků lze konstatovat, že nanokrystal celulózy při obsahu do 3 hm. % nemají vliv na výslednou rázovou houževnatost. Přestože přidávkem 3 hm. % L-CNC k matrici PLA dochází k zvýšení středních hodnot rázové houževnatosti o 9 %, je tato změna potlačena vyšším rozptylem měřených hodnot, který je odrazem nehomogenity materiálu v důsledku špatné aglomerace nanoplňiva v polymeru, viz kap. 4.6. Přidávkem modifikátoru houževnatosti k PLA polymeru došlo k zvýšení hodnot rázové houževnatosti Charpy o 20 %, avšak naměřené hodnoty jsou zatíženy značným rozptylem. U kompozitů s přidávkem nanokrystalů celulózy jsou rozdíly rázové houževnatosti výrazně menší a navíc vzhledem k rozptylu měřených hodnot statisticky nevýznamné.



Obr 4.5: Rázová houževnatost Charpy kompozitů PLA/L-CNC a PLA/IM/L-CNC

4.4 VYHODNOCENÍ DSC ANALÝZY

První část vyhodnocení DSC analýzy je provedeno pro kompozitní systém na bázi PLA s nanokrystaly celulózy (PLA/L-CNC) bez přidaného modifikátoru houževnatosti, viz termické vlastnosti uvedené v tab. 19. Polymer PLA obchodního označení Ingeo™ 3251D se vyznačuje velmi malou primární krystalizací (obr. 4.6 a záznam DSC termogramu v příloze P5), která nastává při střední teplotě $T_{p,c} = 97,1 \text{ }^\circ\text{C}$ s energií potřebnou pro tvorbu krystalitů (měrnou entalpií krystalizace) $\Delta H_c = 0,3 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, viz tab. 19. Tato skutečnost má za následek dodatečnou (sekundární, studenou) krystalizaci materiálu ve fázi jeho následného ohřevu, která nastává při střední teplotě $106,1 \text{ }^\circ\text{C}$ (pík teploty studené krystalizace $T_{p,cc1}$, viz tab. 19, obr. 4.6 a DSC termogram v příloze P4). Kromě toho dochází u polymeru PLA také k tzv. studené krystalizaci před roztavením a to při střední hodnotě teploty $T_{p,cc2} = 156,7 \text{ }^\circ\text{C}$, teprve následně dochází k tavení materiálu a rozbourání jeho krystalické struktury, která více než ve fázi primární krystalizace z taveniny nastala v oblasti sekundární, studené krystalizace při dodatečném ohřevu materiálu.

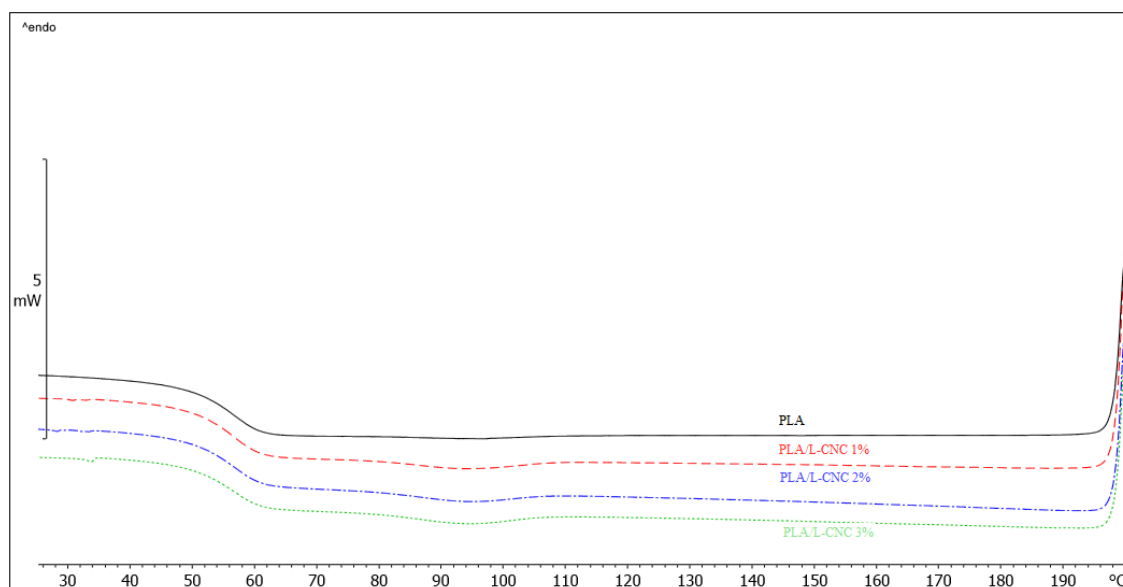


Obr. 4.6: DSC termogram polymeru PLA (fáze chlazení a druhého ohřevu)

Hlavním cílem DSC analýzy bylo studium změny krystalické struktury kompozitního systému, resp. polymerní matrice PLA, v důsledku plnění nanokrystaly celulózy (L-CNC). Výsledný obsah krystalického podílu ve struktuře kompozitu (stupeň krystalinity) je přímo úměrný měrné entalpii tání (ΔH_m) snížené o hodnoty entalpických přeměn studené krystalizace (ΔH_{cc1} a ΔH_{cc2}), které jsou důsledkem dodatečné

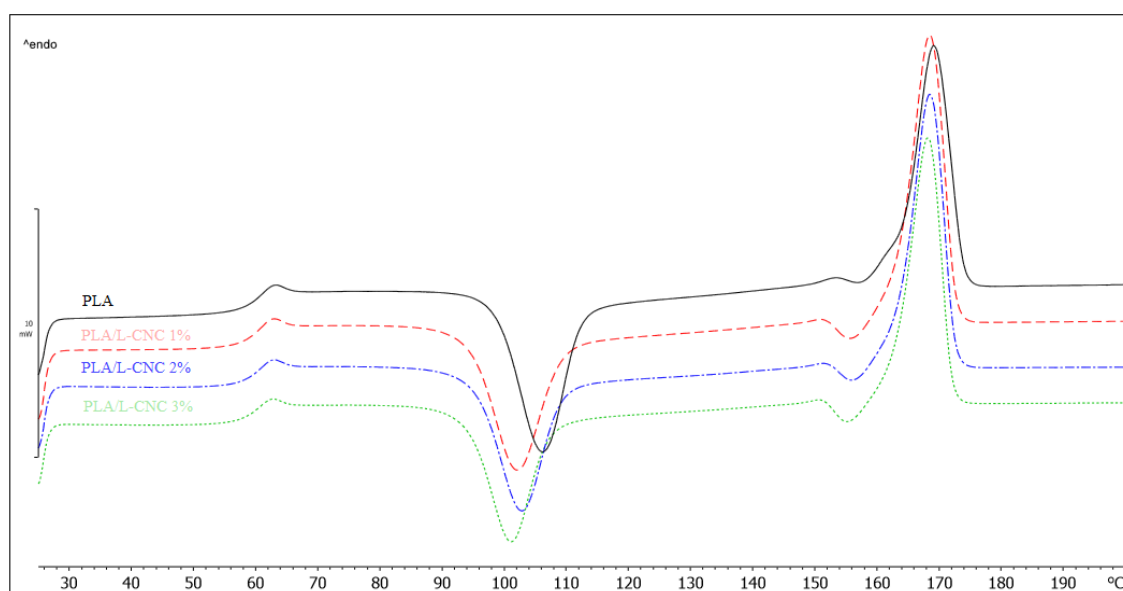
krystalizace při ohřevu materiálu. Z naměřených výsledků (viz tab. 19) vyplývá, že samotná PLA matrice vykazuje stupeň krystalinity 4,4 %, přidáním nanokrystalů celulózy byl zaznamenán jeho nárůst na hodnotu cca. 9 %, přičemž s dalším rostoucím obsahem plniva (až 3 hm. %) již nebyl zaznamenán další růst. Z výsledků lze konstatovat, že nanokrystaly celulózy působí obdobně jako nukleační činidla a zvyšují krystalizaci polymeru. Tyto závěry jsou podpořeny dalšími změnami termických vlastností studovaných kompozitních systémů. Dle rešeršních poznatků je zřejmé, že při zvyšování stupně krystalinity materiálu, dochází ke snižování změny měrné tepelné kapacity v oblasti teploty skelného přechodu (Δc_p), která je odrazem amorfního podílu ve struktuře materiálu. Změna měrné tepelné kapacity u polymeru PLA a kompozitů s nanokrystaly celulózy (PLA/L-CNC) má skutečně klesající tendenci, viz tab. 19 a potvrzuje tak závěry související s růstem stupně krystalinity kompozitu.

Změna stupně krystalinity (χ_c) souvisí se změnou primární krystalizace materiálu. Z DSC termogramů uvedených v příloze P5 a z výsledků termických vlastností zaznamenaných v tab. 19 je zřejmé, že vzorky s vyšším obsahem nanokrystalů celulózy (L-CNC) krystalizují lépe, než čistý polymer (vyznačují se vyšší hodnotou změny měrné entalpie krystalizace ΔH_c), viz přehled DSC termogramů ve fázi chlazení taveniny na obr. 4.7.



Obr. 4.7: Průběh DSC křivek PLA/L-CNC ve fázi chlazení (primární krystalizace materiálu)

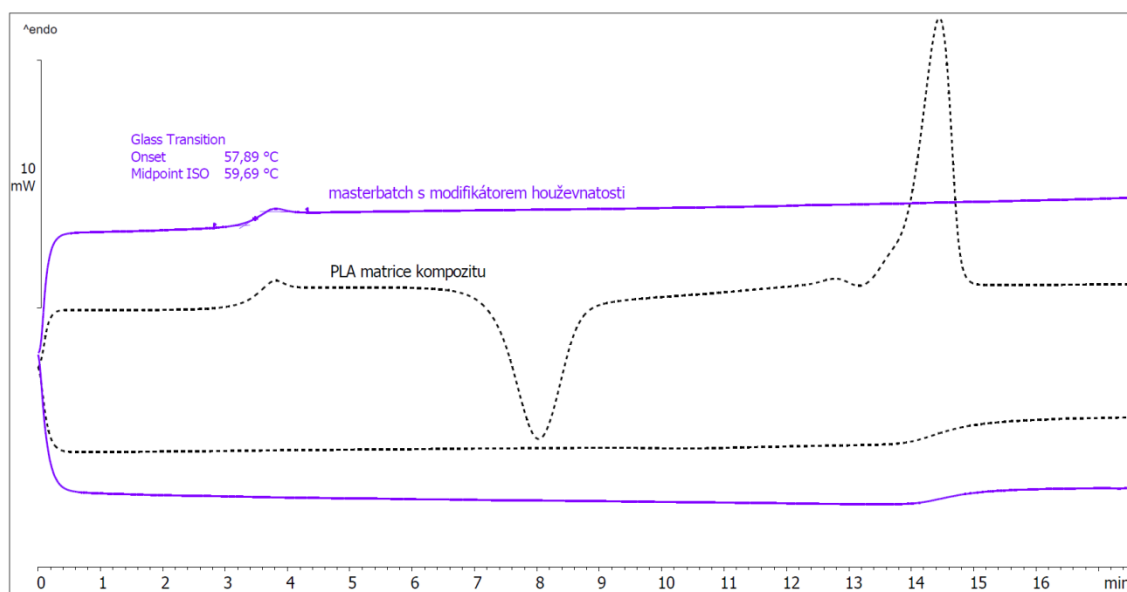
Z naměřených termických vlastností je dále zřetelné, že přidáním nanokrystalů celulózy krystalizuje materiálový systém při teplotě cca. 94 °C, zatímco čistý polymer PLA krystalizuje již při teplotě 97 °C. Toto je způsobeno snižující se hmotností polymerní matrice v kompozitním systému na úkor zvyšování obsahu nanokrystalů celulózy. Obdobně lze vysvětlit posun střední hodnoty studené krystalizace ($T_{p,cc1}$) u kompozitních materiálů směrem k nižším hodnotám na rozdíl od samotné PLA matrice, viz obr. 4.8. Kompozitní vzorky (na úkor obsahu plniva) obsahují méně polymeru a při jejich ohřevu tak ve fázi dodatečné (studené) krystalizace dochází k posunu hodnoty její střední teploty v důsledku uvolnění menšího množství tepla (ΔH_{cc1}) pro uskutečnění sekundární krystalizace.



Obr. 4.8: Průběh DSC křivek PLA/L-CNC ve fázi druhého ohřevu (studené krystalizace a tání materiálu)

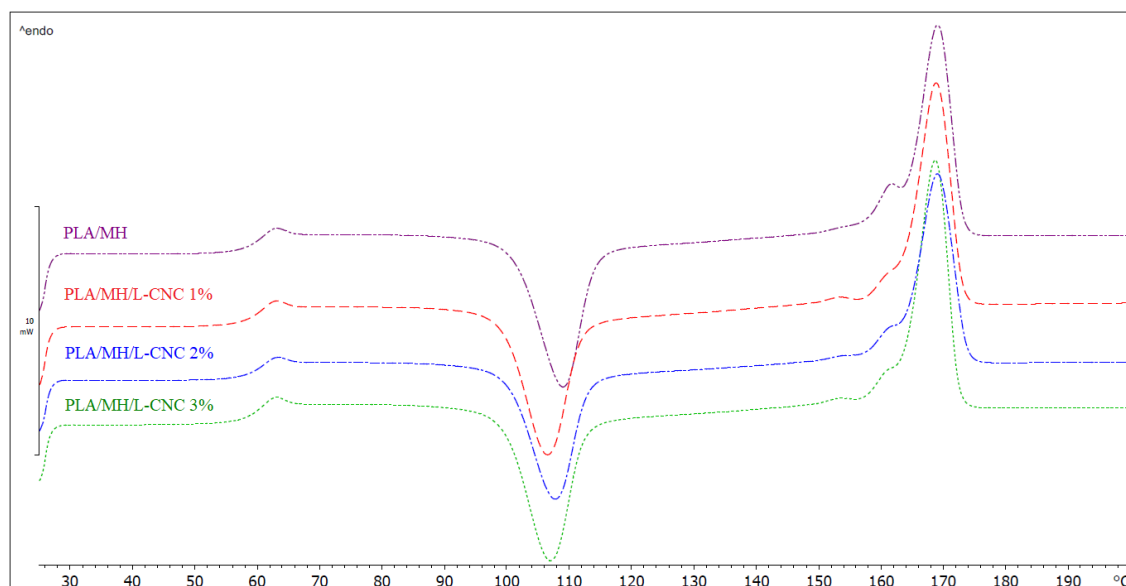
Druhá část vyhodnocení DSC analýzy se zabývá strukturními změnami kompozitního materiálu na základě přidání masterbatche s modifikátorem houževnatosti k polymerní matici. Na obr. 4.9 je uveden DSC záznam samotného masterbatche v porovnání s PLA maticí kompozitu. Z DSC termogramu je zřejmé, že polymerní nosič masterbatche je na bázi zcela amorfního PLA, pravděpodobně v důsledku jiného poměru D a L isomerů (nevykazuje oblast primární krystalizace, ani oblast tání krystalitů, vykazuje pouze teplotu skelného přechodu). Vzhledem k této skutečnosti byl předpoklad, že PLA nosič masterbatche nebude ovlivňovat krystalizaci PLA matrice, přesto, jak ukazují výsledky z DSC analýzy, je u materiálu PLA/MH (matrice PLA s přidavkem modifikátoru houževnatosti) vyšší hodnota stupně krystalinity ($\chi_c = 8,1\%$),

než je tomu u samotného PLA, kde byl naměřen stupeň krystalinity 4,4 %, viz tab. 19 a tab. 20. Vzhledem k tomu, že polymerní nosič masterbatche s modifikátorem houževnatosti není schopen krystalizace, lze konstatovat, že tento nárůst je ovlivněn modifikátorem houževnatosti, který působí jako nukleační zárodky podporující krystalizační schopnost směsi PLA/HM (chemické složení i typ organického modifikátoru houževnatosti je obchodním tajemstvím dodavatele, které se nepodařilo analyzovat). Přídavkem nanokrystalů celulózy již nedocházelo k ovlivnění nadmolekulární struktury kompozitního systému, obdobně jako u kompozitů bez přídavku modifikátoru houževnatosti. U kompozitů PLA/MH/L-CNC je tedy nejvyšší změny v obsahu krystalického podílu ve struktuře materiálu zaznamenáno pouze přídavkem modifikátoru houževnatosti a to z důvodu uvedeného výše. Pokles stupně krystalinity u kompozitu PLA/MH/L-CNC 2% (viz tab. 20) lze vysvětlit nehomogenitou vzorku, která při tak malém množství materiálu, který je při termické analýze používán, není neobvyklá. Svoji roli hrají také metodické faktory spojené s přípravou vzorků a vyhodnocováním DSC termogramů, které je zatíženo systematickou chybou při určování inflexních bodů (počátků a konců) fázových přeměn.



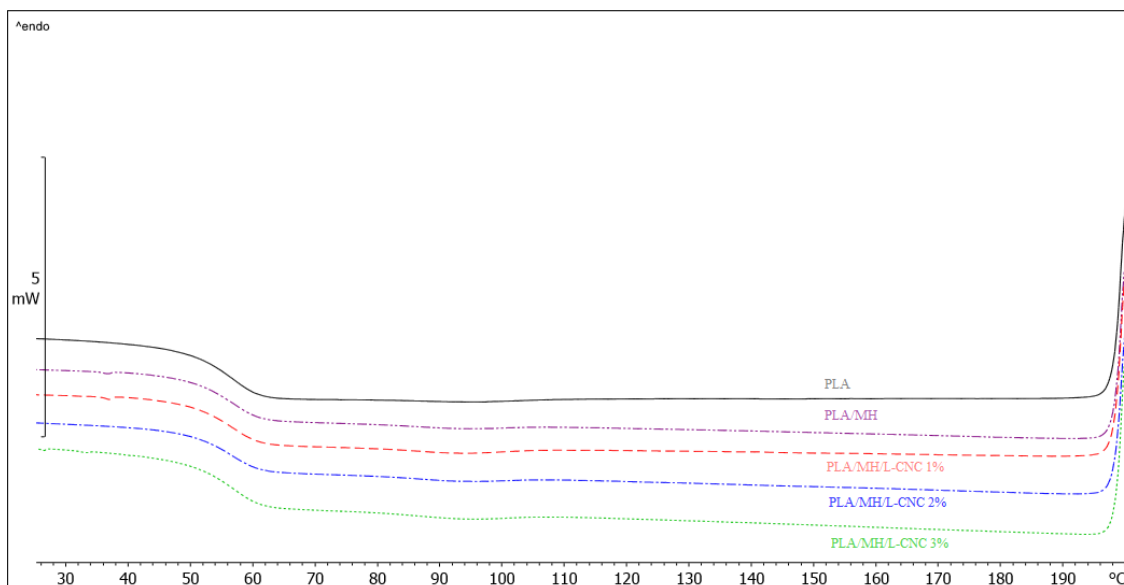
Obr. 4.9: Průběh DSC křivek masterbatche s modifikátorem houževnatosti a matrice PLA (fáze chlazení a fáze druhého ohřevu)

Rovněž termické vlastnosti kompozitů PLA/MH/L-CNC, jako je měrná tepelná kapacita (Δc_p) a střední teplota studené krystalizace ($T_{p,cc1}$), oproti PLA matici s modifikátorem houževnatosti (PLA/MH) klesají s přidáním nanoplňiva a to v důsledku strukturních změn a nižšího hmotnostního obsahu PLA v kompozitním systému, viz obr. 4.10. Průběh primární krystalizace (teplota $T_{p,c}$ a měrná entalpie ΔH_c) je u kompozitů s modifikátorem houževnatosti nezávislý na obsahu nanoplňiva, neboť jak již bylo uvedeno, změnu krystalizace u tohoto kompozitu zajistil přídavek modifikátoru houževnatosti. Ze stejného důvodu dochází i ke shodné studené krystalizaci ve fázi ohřevu kompozitního materiálu (hodnoty měrných entalpií studených krystalizací ΔH_{cc1} se nemění, neboť materiály nevykazují ani rozdíly v primární krystalizaci, tedy v hodnotách entalpií ΔH_c mezi kompozitním systémem PLA/MH/L-CNC a materiálem PLA/MH, viz tab. 20 a obr. 4.11).



Obr. 4.10: Průběh DSC křivek PLA/MH/L-CNC ve fázi druhého ohřevu (studené krystalizace a tání materiálu)

U kompozitů PLA/MH/L-CNC nebyla detekována studená krystalizace těsně před roztavením materiálu. Tyto sekundární děje (před roztavením polymeru) jsou odrazem jeho molekulové struktury. Potlačení studené krystalizace před roztavením je způsobeno jiným typem polymerního nosiče masterbatche obsahující modifikátor houževnatosti, který tuto přeměnu, právě v důsledku jiné stavby a uspořádání makromolekul, nevykazuje. Tyto rozdíly v kompozitních systémech nejsou tedy způsobeny přidavkem nanokrystalů celulózy.



Obr. 4.11: Průběh DSC křivek PLA/MH/L-CNC ve fázi chlazení (primární krystalizace materiálu)

4.5 VYHODNOCENÍ DYNAMICKO-MECHANICKÉ ANALÝZY

V rámci experimentálního měření byly pro každý materiál, resp. kompozitní systém analyzovány dynamicko-mechanické vlastnosti jako průměr ze tří vzorků, viz tab. 21 až tab. 23.

4.5.1 VYHODNOCENÍ ELASTICKÉHO MODULU PRUŽNOSTI

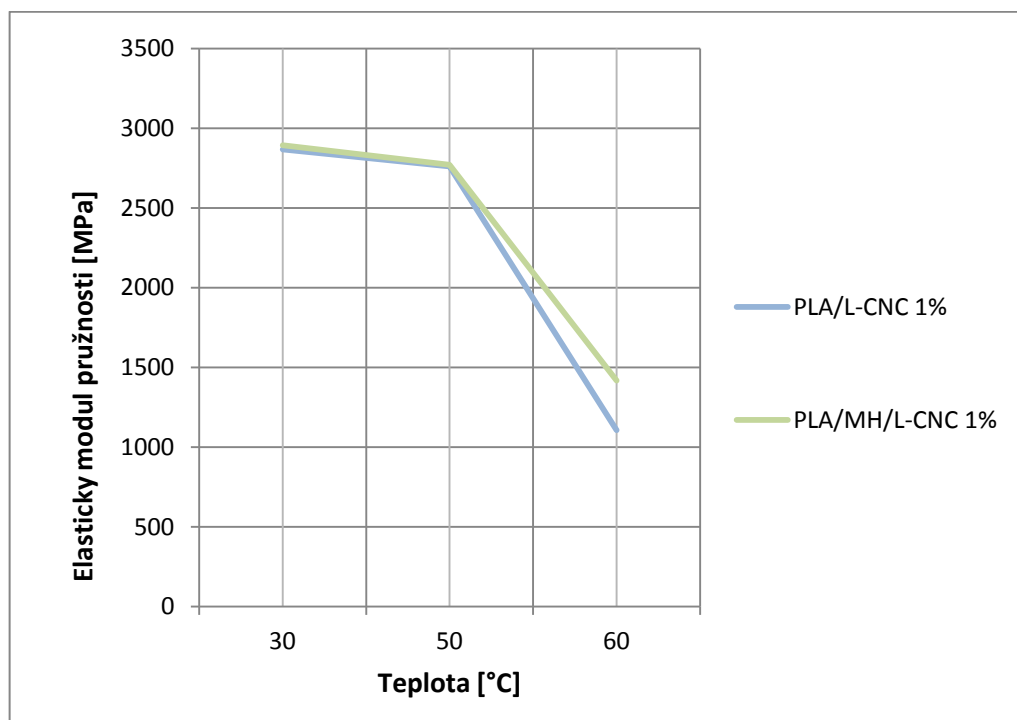
Elastický modul pružnosti (E') představuje elastickou (reálnou) složku kompozitního materiálu a jeho schopnost akumulovat energii. Hodnota elastického modulu pružnosti se dle očekávání snižuje se zvyšující se teplotou, viz tab. 24 a obr. 4.12. Z experimentálního výzkumu je zřejmé, že při teplotě 30 °C (pod teplotou skelného přechodu) dosahuje vyšší hodnoty elastického modulu pružnosti polymer s přidavkem modifikátoru houževnatosti (cca o 26 %), který také vykazuje vyšší stupeň krystalinity ($\chi_c = 8,1 \%$), než samotná polymerní matrice PLA ($\chi_c = 4,4 \%$). Rovněž z rešeršních podkladů obecně vyplývá, že elastický modul pružnosti stoupá se zvyšujícím se stupněm krystalinity [50]. Přidavkem nanokrystalů celulózy dochází ke snižování elastického modulu pružnosti, zejména u kompozitního systému s modifikátorem houževnatosti, kde byl zaznamenán pokles při teplotě 30 °C až o 28 %, zatímco u kompozitů bez modifikátoru houževnatosti dosahoval max. 6 %, což je statisticky nevýznamné.

Změna elastického modulu pružnosti mezi teplotou 30 °C a 60 °C ($\Delta E'$) se u kompozitů bez modifikátoru houževnatosti s rostoucím obsahem nanokrystalů celulózy nemění, u kompozitů s modifikátorem houževnatosti dochází k jejímu růstu, viz tab. 24.

Tab. 24: Průměrné hodnoty elastického modulu pružnosti (E') při 30 °C a 60 °C

	$E'_{30\text{ °C}}$ [MPa]	$E'_{60\text{ °C}}$ [MPa]	$\Delta E'$ [%]
PLA	3043	1189	61
PLA/L-CNC 1 %	2867	1106	61
PLA/L-CNC 2 %	2928	1127	61
PLA/L-CNC 3 %	2988	1244	58
PLA/MH	3824	1961	49
PLA/L-CNC 1 %	2894	1417	51
PLA/L-CNC 2 %	2866	1150	60
PLA/L-CNC 3 %	2746	1152	58

Z grafické závislosti elastického modulu pružnosti na teplotě (viz příklad na obr. 4.12) je zřejmé, že při teplotě počátku skelného přechodu, která odpovídá cca 50 °C (viz DSC termogramy v příloze P4), dochází ke skokové změně, která je typická pro tuto oblast.

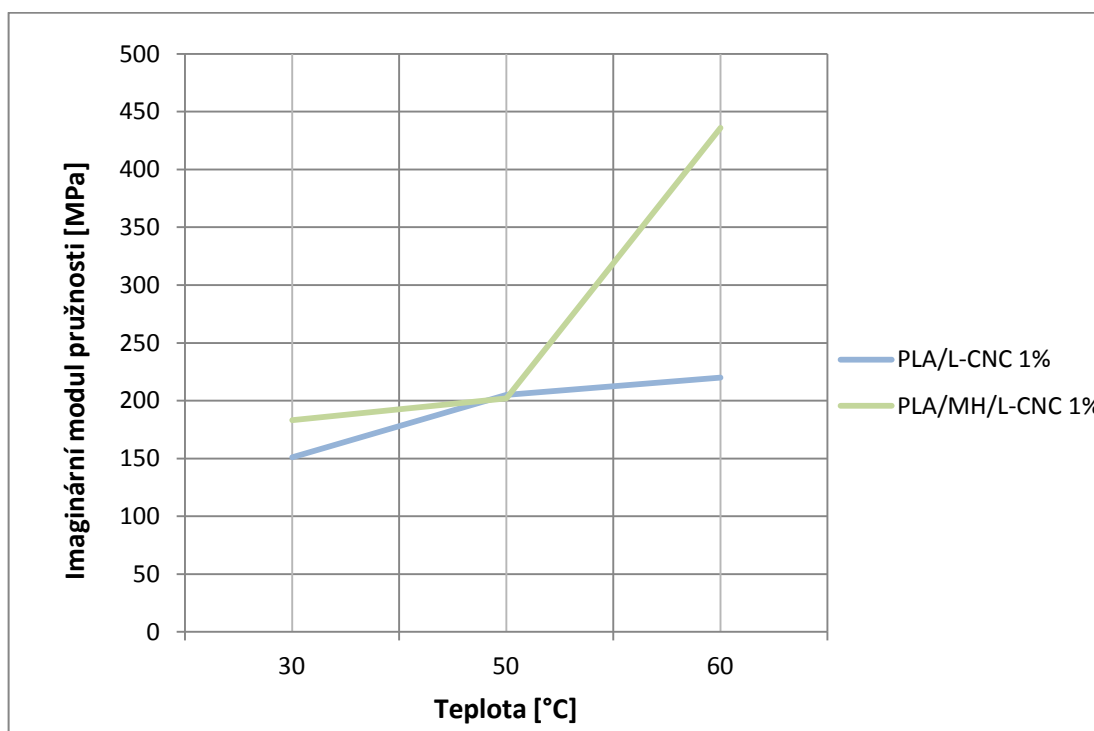


Obr. 4.12: Průběh elastického modulu pružnosti (E') v závislosti na teplotě

4.5.2 VYHODNOCENÍ IMAGINÁRNÍHO MODULU PRUŽNOSTI

Imaginární modul pružnosti (E'') představuje útlumovou (viskozitní) část materiálu, charakterizuje mechanické ztráty a určuje množství energie, které se přemění v teplo během jedné periody deformace. Z tab. 22 je zřejmé, že imaginární (ztrátový) modul pružnosti se s teplotou zvyšuje (viz také příklad na obr. 4.13). V intenzivní oblasti skelného přechodu (při teplotě 60 °C) dochází u některých kompozitních vzorků ke ztrátě tohoto trendu, který může být ovlivněn skokovými změnami v oblasti skelného přechodu, viz tab. 22.

Z naměřených výsledků je dále patrné, že při teplotě 30 °C (pod teplotou skelného přechodu) snižují nanokrystaly celulózy mechanické ztráty kompozitu při jeho dynamickém zatěžování (imaginární modul pružnosti se zmenšuje), zejména u kompozitů s modifikátorem houževnatosti, kde je zaznamenán pokles ztrát oproti směsi PLA/MH až o 26 % (v případě 3 hm. % L-CNC), zatímco u kompozitu PLA/L-CNC 3% a matrice PLA činí pokles ztrát cca 10 %. Rozdíl změn ztrátového modulu mezi kompozitními systémy bez a s modifikátorem houževnatosti je ovlivněn jeho přítomností, neboť přidáním modifikátoru houževnatosti k PLA matici došlo k nárůstu mechanických ztrát materiálu o 20 %.



Obr. 4.13: Průběh imaginárního modulu pružnosti (E'') v závislosti na teplotě

Z poměru imaginárního (E'') a elastického modulu pružnosti (E') byl vypočítán ztrátový činitel ($\tan \delta$), při teplotách 30 °C, 50 °C a 60 °C, viz tab. 25. Dle předpokladu dochází s rostoucí teplotou k jeho nárůstu, který poukazuje na zvyšující se mechanické tlumení materiálu za zvýšené teploty. Z posouzení jednotlivých kompozitních systémů lze konstatovat, že přídavek nanokrystalů celulózy v oblasti pod teplotou skelného přechodu ($T < 50$ °C) nemá vliv na mechanické tlumení materiálu.

Tab. 25: Průměrné hodnoty ztrátového činitele ($\tan \delta$) v závislosti na teplotě

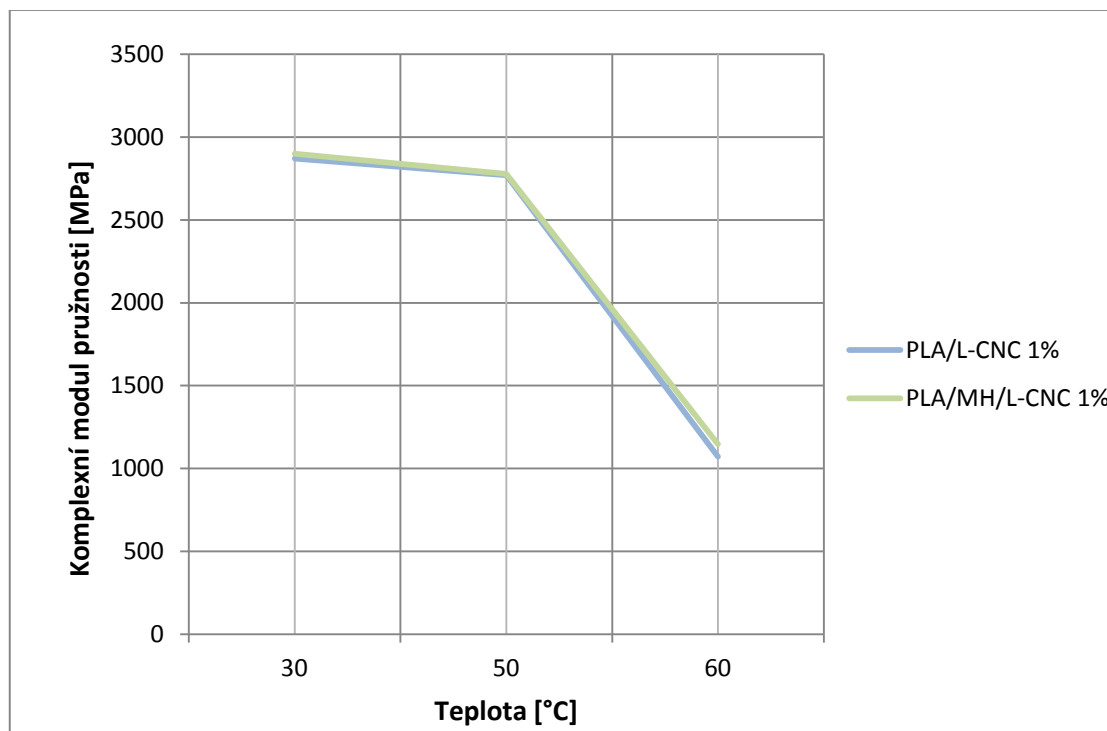
	Tan $\delta_{30\text{ °C}}$	Tan $\delta_{50\text{ °C}}$	Tan $\delta_{60\text{ °C}}$
PLA	0,06	0,07	0,20
PLA/L-CNC 1 %	0,05	0,07	0,20
PLA/L-CNC 2 %	0,06	0,07	0,16
PLA/L-CNC 3 %	0,06	0,08	0,18
PLA/MH	0,06	0,06	0,16
PLA/L-CNC 1 %	0,06	0,07	0,30
PLA/L-CNC 2 %	0,06	0,07	0,12
PLA/L-CNC 3 %	0,06	0,08	0,09

4.5.3 VYHODNOCENÍ KOMPLEXNÍHO MODULU PRUŽNOSTI

Komplexní modul pružnosti (E^*) představuje součet elastického modulu pružnosti (E') a imaginárního (ztrátového) modulu pružnosti (E''). S rostoucí teplotou dochází k jeho poklesu, zejména při překročení teploty skelného přechodu (viz příklad na obr. 4.14). Přidáním nanokrystalů celulózy k polymerní matici PLA nedošlo ke změně komplexního modulu pružnosti (rozdíl nepřesahuje 2 %). V případě matrice s modifikátorem houževnatosti (PLA/HM) a kompozitního systému PLA/HM/L-CNC komplexní modul pružnosti klesá. U kompozitu s 3 hm. % L-CNC je tento pokles 22 % a to jak při teplotě 30 °C (pod teplotou zesklenní), tak i při teplotě 50 °C, tj. počátku oblasti skelného přechodu (při teplotě 60 °C je tato změna až 40 %, neboť v oblasti skelného přechodu dochází k značným skokovým změnám vlastností polymerních systémů), viz tab. 23.

Z naměřených výsledků komplexního modulu pružnosti vyplývá, že největších rozdílů je způsobeno přidavkem modifikátoru houževnatosti (obdobně jako při

stanovení elastického a imaginárního modulu pružnosti), např. při teplotě 30 °C vykazuje směs PLA/MH o cca 26 % vyšší komplexní modul pružnosti než čistý polymer PLA, zatímco kompozitní systémy s nanokrystaly celulózy (při stejném jejich obsahu) bez a s modifikátorem houževnatosti vykazují obdobný komplexní modul pružnosti (účinek modifikátoru houževnatosti je zcela potlačen).



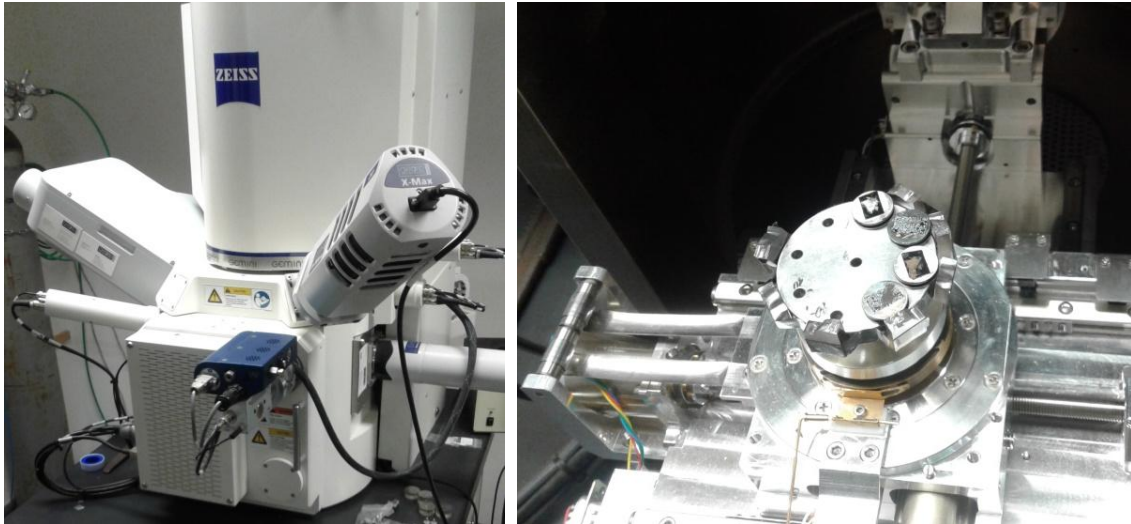
Obr. 4.14: Průběh komplexního modulu pružnosti (E^*) v závislosti na teplotě

4.6 MORFOLOGIE

Užité vlastnosti kompozitního materiálu jsou ovlivněny nejen typem matrice a plniva, včetně jeho tvaru, množství a rozložení v matrici, ale také mezifázovým rozhraním (adhezí plniva a matrice). Vzhledem k naměřeným výsledkům mechanických vlastností kompozitních systémů, kdy přidáním nanokrystalů celulózy do polymeru PLA nedošlo k očekávanému zvýšení pevnosti a modulu pružnosti v tahu a ohybu (v případě tahové pevnosti dochází naopak k jejímu poklesu) a nárůst středních hodnot rázové houževnatosti je potlačen vysokým rozptylem měřených hodnot, byla struktura kompozitů podrobena mikroskopické analýze jejich morfologické struktury.

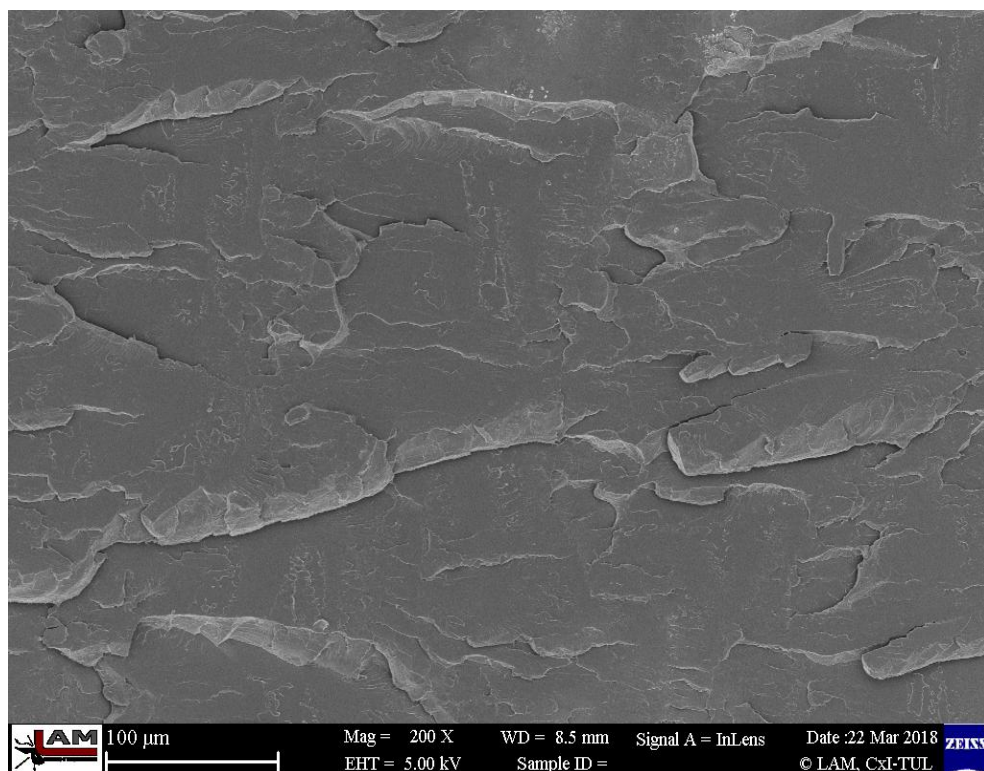
Mikroskopická analýza byla provedena ve spolupráci s Laboratoří analytických metod Ústavu pro nanomateriály, pokročilé technologie a inovace při TUL na skenovacím elektronovém mikroskopu Carl Zeiss Ultra Plus (viz obr. 4.15). Vzorky pro

mikroskopickou analýzu byly temperovány za bodu mrazu, následně přeraženy na rázovém kladivu a před mikroskopickým studiem lomových ploch byly tyto pokoveny platinou v přístroji Quorum Q150R ES.

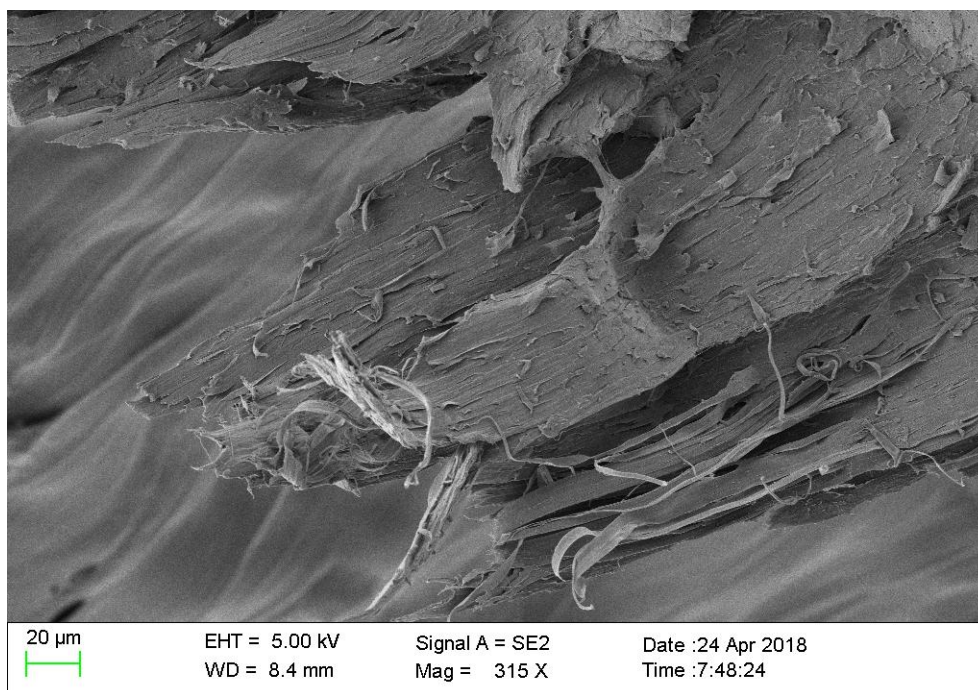


Obr. 4.15: Elektronový mikroskop Carl Zeiss Ultra Plus

U čistého polymeru PLA lze pozorovat křehký lom, který je typický pro jeho amorfni podobu, viz obr. 4.16, u materiálu s modifikátorem houževnatosti (PLA/MH) naopak houževnatý lom, viz obr. 4.17.

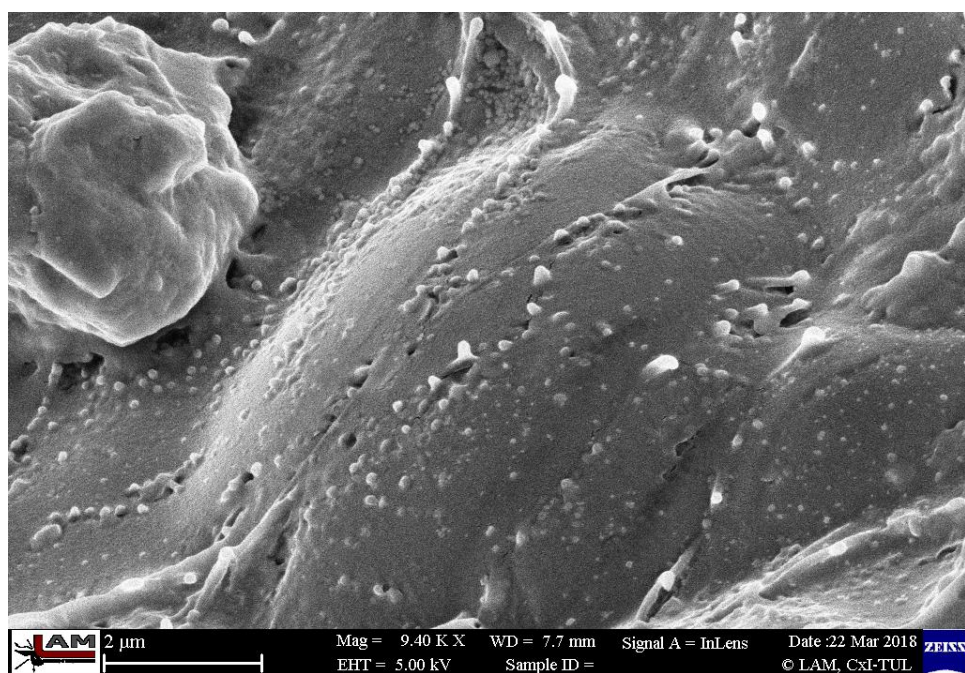


Obr. 4.16: Mikroskopický snímek lomové plochy PLA matrice (SEM)



Obr. 4.17: Mikroskopický snímek lomové plochy PLA/MH (SEM)

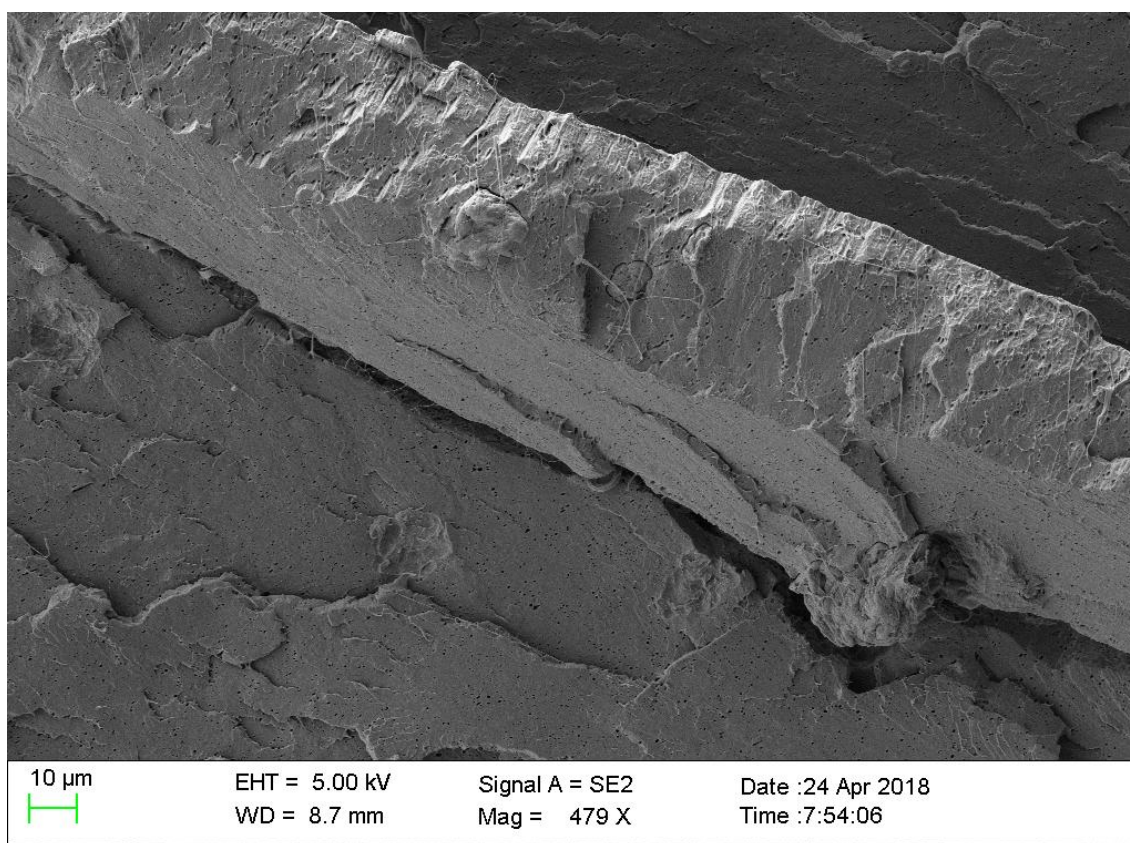
Mikroskopické snímky lomových ploch kompozitů s nanokrystalů celulózy, viz obr. 4.18 až obr. 4.20 znázorňují rozložení nanokrystalů L-CNC v matrici, přičemž jejich rozložení není zcela rovnoměrné, ale ve struktuře jsou také patrné shluky L-CNC s velmi špatnou adhezí k matrici, které negativně ovlivnily výsledky hodnocení užitečných vlastností materiálů.



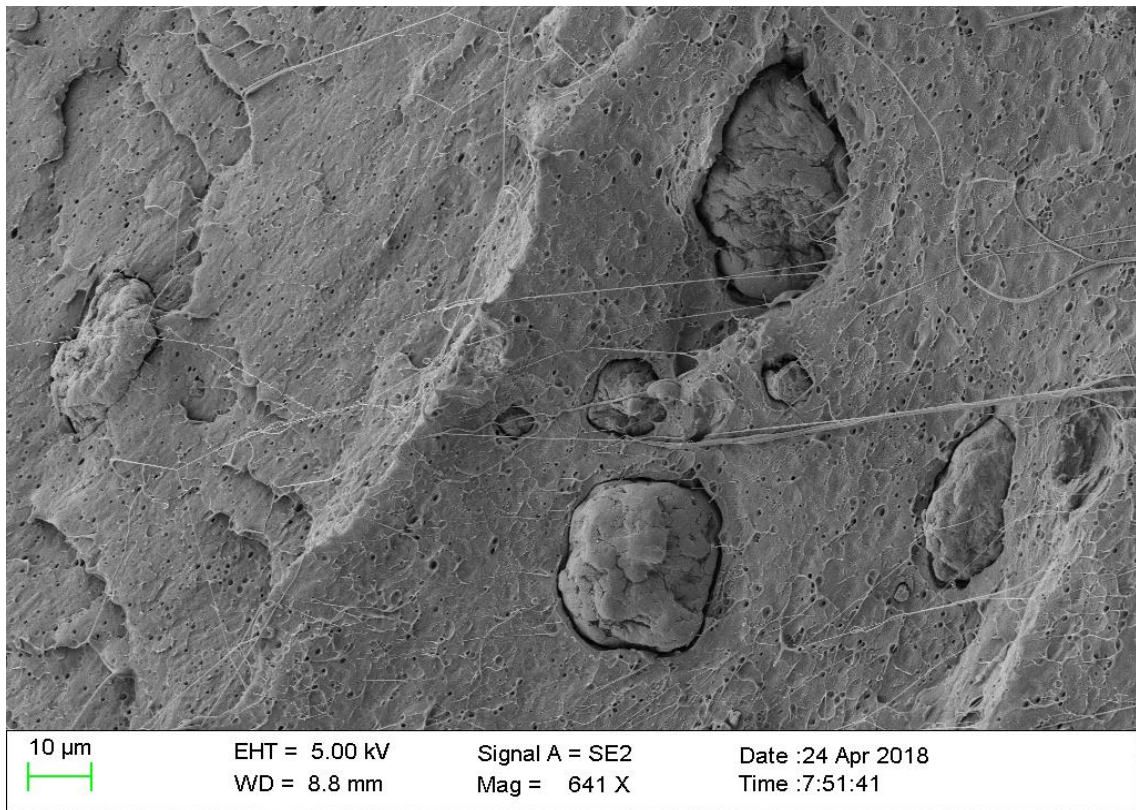
Obr. 4.18: Mikroskopický snímek lomové plochy PLA/L-CNC 1% (SEM)

U vzorků lomových ploch kompozitů obsahující modifikátor houževnatosti jsou patrné vnitřní dutinky, které lze vysvětlit rozkladnou reakcí masterbatche s modifikátorem houževnatosti, jejímž výsledkem je „mikrobuněčná struktura“, viz obr. 4.19 a obr. 4.20. Dutiny nepřesahují velikost 1 μm (velikost je pod kritickou velikostí vady), viz obr. 4.21 a na základě zkušeností s technologiemi mikrobuněčného vstřikování lze předpokládat, že negativně neovlivňují pokles pevnosti, tuhosti a rázové houževnatosti materiálu.

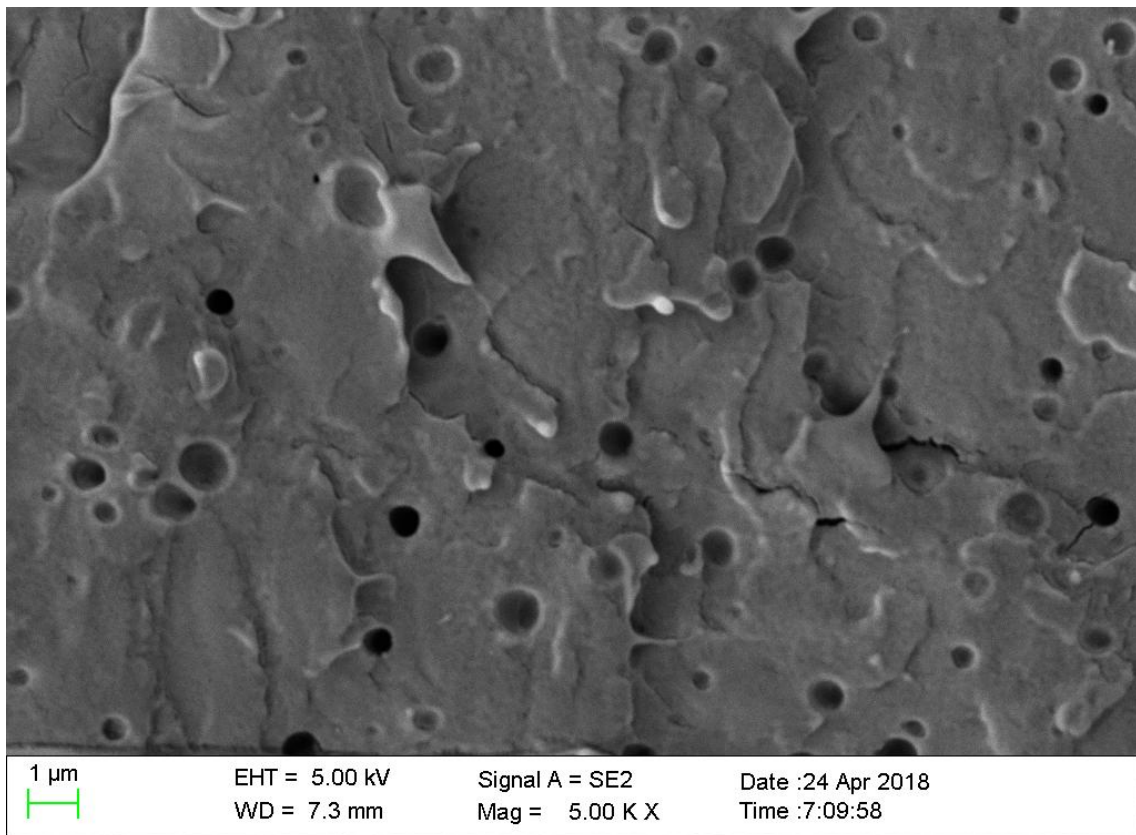
Rozkladnou reakci masterbatche s modifikátorem houževnatosti potvrzuje jeho termická analýza metodou DSC ve fázi prvního ohřevu, kde je patrná endotermní reakce v oblasti teplot (137 \div 162) $^{\circ}\text{C}$ s teplotou maxima 152 $^{\circ}\text{C}$, která se již neopakuje při druhém ohřevu masterbatche, viz obr. 4.22.



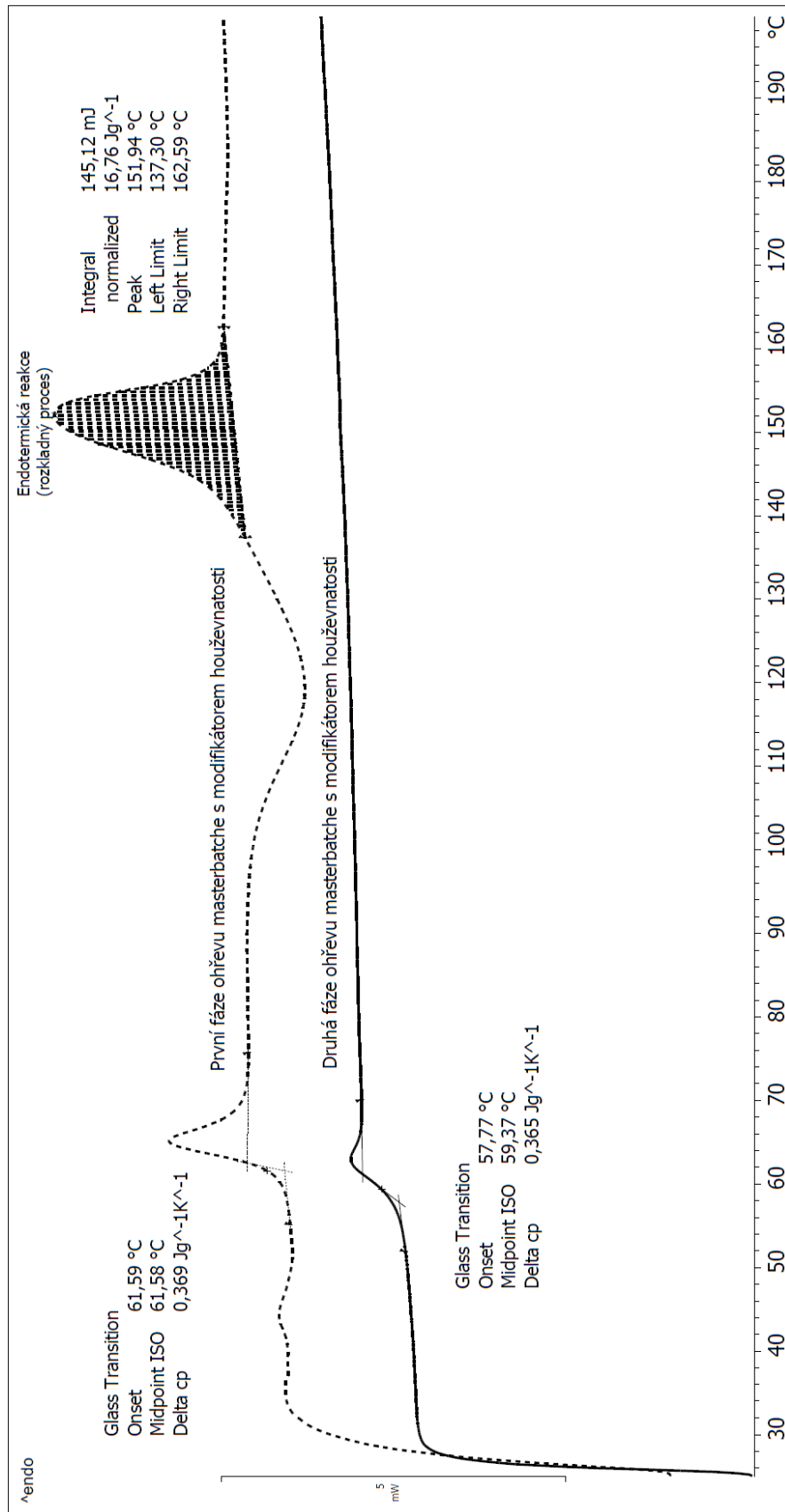
Obr. 4.19: Mikroskopický snímek lomové plochy PLA/MH/L-CNC 3% (SEM)



Obr. 4.20: Mikroskopický snímek lomové plochy PLA/MH/L-CNC 3% (SEM)



Obr. 4.21: Mikroskopický snímek lomové plochy PLA/MH (SEM)



Obr. 4.22: DSC termogram masterbatche s modifikátorem houževnatosti (fáze prvního a druhého ohřevu)

5 ZÁVĚR

Biokompozitní materiály přitahují v posledních letech stále více pozornosti, největší ambice pro oblast širokého spektra využití mají biokompozity PLA s výztuží na bázi rostlinných plniv. Vzhledem k náročnosti přípravy a zpracování však stále zaostávají za kompozity na syntetické bázi. I přes to nabízí široký potenciál a přispívají k rozšíření nové generace „zelených kompozitů“.

Cílem diplomové práce bylo zjistit užité vlastnosti kompozitu s PLA maticí a výztuží tvořenou nanokrystaly celulózy povrchově upravených ligninem s obsahem $(1 \div 3)$ hm. % a s nebo bez přídavku modifikátoru houževnatosti. Předpokladem bylo, že nanokrystaly celulózy povrchově upravené ligninem uplatní své vynikající vlastnosti a přispějí ke zlepšení užitečných vlastností (pevnostních a rázových charakteristik) polymeru PLA, resp. kompozitního systému. V některých případech byla zaznamenána tendence ke zlepšení užitečných vlastností kompozitů (modulu pružnosti v tahu a ohybu i rázové houževnatosti), avšak kvůli velkému rozptylu měřených hodnot není jednoznačně prokazatelná a ze statistického hlediska je nevýznamná. Obdobně je tomu také u dynamicko-mechanických charakteristik, kdy účinek nanokrystalů celulózy v PLA maticí má menší efekt než bylo očekáváno. Snímky lomových ploch z elektronové mikroskopie prokázaly, že v kompozitním materiálu dochází k aglomeraci nanokrystalů celulózy vytvářející jejich shluky. Špatná dispergace nanokrystalů celulózy v PLA maticí a vytvořené shluky mají za následek předčasné porušení materiálu, čímž nedochází k uplatnění pevnostních vlastností L-CNC. Pro lepší dispergaci plniva a zabránění vytváření jeho shluků by bylo vhodné se v následném výzkumu zaměřit na způsob kompaundace kompozitního materiálu, který by přispěl k uspokojivým výsledkům rozložení plniva v maticí.

Přidáním masterbatche s modifikátorem houževnatosti došlo při statickém zatěžování kompozitních vzorků k potlačení „vyztužujícího“ účinku nanokrystalů celulózy, při dynamickém zatěžování jsou výsledné materiálové charakteristiky kompozitů s nanokrystaly celulózy naopak na přítomnosti modifikátoru houževnatosti téměř nezávislé. Při řešení další výzkumné činnosti, navazující na tuto úvodní studii, by bylo vhodné se zabývat také studiem dynamicko-mechanických vlastností kompozitů v závislosti na frekvenci zatěžování.

Z výsledků stanovení stupně krystalinity kompozitního systému (v důsledku přidání nanokrystalů celulózy k PLA maticí) lze jednoznačně konstatovat, že L-CNC

působí jako nukleační zárodky v polymerní matrici a zvyšují stupeň krystalinity materiálu, jehož změna se bohužel vzhledem k špatnému rozložení nanoplňiva v matrici neprojevila v nárůstu pevnostních charakteristik. Rozdíly v množství nanoplňiva neměly vliv na zvýšení stupně krystalinity materiálu.

I přes to, že v této diplomové práci nedošlo k výrazným změnám užitečných vlastností kompozitů s nanokrystaly celulózy (v důsledku nevhodné kompaundace materiálových složek), mají tyto velký potenciál a bylo by vhodné je dále testovat. Díky přírodnímu původu, biologické rozložitelnosti, netoxicitě a unikátním mechanickým vlastnostem si nanokrystaly celulózy jistě najdou místo pro účelné využití a přispějí k rozvoji lidské společnosti a používání biopolymerních materiálů a kompozitů.

SEZNAM LITERATURY

- [1] VERMOUZEK, Michal. *Renovace plastových součástí svařováním*. 2010, Brno. Bakalářská práce. Mendlova univerzita, Argonomická fakulta. Vedoucí práce Ing. Jiří Votava, Ph.D.
- [2] STEIDL, J.: Plasty a kompozity naplňují materiálové požadavky moderního strojírenství. *MM průmyslové spektrum*, č. 1,2,2005, ISSN 1212-2572.
- [3] JANOVEC, J., CEJP, J., STEIDL, J.: *Perspektivní materiály*. 3. vyd. Praha: ČVUT, 2005.
- [4] Obrázek: Rozdělení polymerů některých dle původu [online]. [cit 2018-05-11]. Dostupné z: http://www.plastics.org.nz/images/PNZ_Images/Environmental/Bio_Based_Model.jpg
- [5] LOUDA P., ODEHNALOVÁ D.: *Nauka o materiálu II – kompozity*. Studijní materiály k předmětu Nauka o materiálu II. Liberec: KMT TU v Liberci. Dostupné z: http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt_bakalari/NOM2/NOM2.htm
- [6] EHRENSTEIN, Gottfried W. *Polymerní kompozitní materiály*. V ČR 1. vyd. Praha: Scientia, 2009. ISBN 978-80-86960-29-6.
- [7] Obrázek: Třidimenzionální výztuž kompozitního materiálu [online]. [cit 2018-04-30]. Dostupné z: <https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S0965997813000987-gr3.jpg>
- [8] RYBICKA J., TIWARI A., LEEKE G. A.: Technology readiness level assessment of composites recycling technologies. *Journal of Cleaner Production*, 112, 2016. S.1001-1012. ISSN 0959-6526.
- [9] OLIVEUX G., DANDY L. O., LEEKE G. A.: Current status of recycling of fibre reinforced polymers: Review of technologies, reuse and resulting properties. *Progress in Materials Science*. 72, 2015. S. 61-99. ISSN 0079-6425.
- [10] Obrázek: Vlákenná výztuž ve formě rovingu [online]. [cit 2018-04-30]. Dostupné z: <http://www.haufler.com/en/images/pictures/aramid/glasfilamentgewebe.jpg>
- [11] Obrázek: Vlákenná výztuž ve formě rovingu [online]. [cit 2018-04-30]. Dostupné z: <http://5.imimg.com/data5/HH/VV/MY-2843255/aramid-fabric-250x250.jpg>
- [12] Obrázek: Vlákenná výztuž ve formě rovingu [online]. [cit 2018-04-30]. Dostupné z: http://mnpctech.com/images/detailed/1/carbonfiber_gunmetal_titanium_mnpctech.com2.jpg?t=1377623360

- [13] NETRAVALI A. N., CHABBA S.: Composites get greener. *Materials today*. 6, 2003. S. 23–29. ISSN 13697021.
- [14] Obrázek: Příklad aplikace biokompozitního materiálu na interiérové díly v automobilu [online]. [cit 2018-04-22]. Dostupné z: <https://www.plasticstoday.com/sites/default/files/Corbion%20roechling-part.jpg>
- [15] SCHNEGELSBERG, Günter. *Handbuch der Faser: Theorie und Systematik der Faser*. Frankfurt am Main: Deutscher Fachverlag, 1999. ISBN 3871506249.
- [16] LEHNINGER, Albert L., David L. NELSON a Michael M. COX. *Lehninger principles of biochemistry*. 5th ed. New York: W.H. Freeman, c2008. ISBN isbn07-167-7108-x.
- [17] Obrázek: Schéma uspořádání rostlinného vlákna [online]. [cit 2018-04-23]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/profile/Alex_Impola/publication/315339733/figure/fig2/AS:473220898922497@1489836062185/Spatial-arrangement-of-cellulose-hemicellulose-and-lignin-in-cell-wall-23.png
- [18] BOBEK, Jiří. *Výzkum technologie zpracování kompozitů se syntetickou termoplastickou maticí a vlákny rostlinného a živočišného původu ve vztahu k mechanickým vlastnostem*. Liberec, 2012. Disertační práce. Technická univerzita v Liberci.
- [19] EDITED BY R.E. SHALIN. *Polymer Matrix Composites*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1995. ISBN 9789401105156.
- [20] MENCZEL, J. D., PRIME, R. B.: *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*. New York, NY: John Wiley & Sons, 2014. ISBN 978-0-471-76917-0.
- [21] NEJEPSA, R., ŠÍBA, J.: *Kolejová vozidla II, 1. Část*. ČVUT Praha, 1986.
- [22] Obrázek: Provázání materiálů pomocí chemické reakce [online]. [cit 2018-04-23]. Dostupné z: http://pubs.rsc.org/services/images/RSCpubs.ePlatform.Service.FreeContent.ImageService.svc/ImageService/Articleimage/2015/CS/c4cs00332b/c4cs00332b-f2_hi-res.gif
- [23] AVÉROUS, L., POLLET, E.: *Biodegradable Polymers*. 2012. S. 13-39. ISSN 1865-3529, 1865-3537.
- [24] VROMAN, I., TIGHZERT, L.: *Biodegradable Polymers*. *Materials*. 2, 2009. S. 307-344. ISSN 1996-1944.
- [25] Obrázek: Cyklus biopolymeru [online]. [cit 2018-04-22]. Dostupné z: <http://www.harmlesspackaging.co.uk/img/harmless-how-it-works.jpg>

- [26] KROISOVÁ, Dora. *Biodegradovatelné polymery - úvod do problematiky*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2009. ISBN 978-80-7372-468-9.
- [27] ALBERTSSON, Ann-Christine. *Degradable aliphatic polyesters*. New York: Springer, c2002. ISBN 3-540-42249-8.
- [28] Obrázek:Vznik krátkých řetězců pomocí TDPA [online]. [cit 2018-05-16]. Dostupné z:<http://www.ecopolyuae.com/images/d2w-c-1.jpg>
- [29] KYRIKOU, I., & BRIASSOULIS, D.: *Biodegradation of Agricultural Plastic Films: A Critical Review*. Journal of Polymers and the Environment.2007. 15, 125-150. ISSN 1566-2543.
- [30] RASAL, R. M., JANORKAR, A. V., HIRT, D. E.: Poly(lactic acid) modifications. *Progress in Polymer Science*. 35, 2010. S. 338-356. ISSN 0079-6700.
- [31] SVOBODA, Jiří. *Organická chemie I*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005. ISBN 80-7080-561-7.
- [32] REN, J.: *Modification of PLA*. 2011. ISBN 978-3-642-17595-4.
- [33] AURAS, Rafael. *Poly(lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications/ edited by Rafael Auras [et al.]*. Hoboken, N.J.: Wiley, 2010. ISBN 978-0-470-29366-9.
- [34] ENGELBERG, I., KOHN, J. Physico/mechanical properties of degradable polymers used in medical applications: A comparative study. *Biomaterials*, 1991, 12, s. 292 – 304.
- [35] AHMED, J., VARSHNEY, S.: Polylactides—Chemistry, Properties and Green Packaging Technology: A Review. *International Journal of Food Properties*. 14, 2011. S. 37-58. ISSN 1094-2912.
- [36] HENTON, D., GRUBER, P., LUNT, J., RANDALL, J. Polylactic acid technology. *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites*. 2005, s. 527- 578.
- [37] YU H.-Y., ET AL.: Green nanocomposites based on functionalized cellulose nanocrystals: A study on the relationship between interfacial interaction and property enhancement. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. 2, 2014. S. 875-886.
- [38] DUFRESNE, A.: Nanocellulose: a new agelessbionanomaterial. *Materials Today*. 16, 2013. S. 220-227. ISSN 1369-7021.
- [39] Obrázek: Nanokrystaly celulózy (TEM) [online]. [cit 2018-05-20] Dostupné z: http://www.smem.uni-bayreuth.de/en/samples_gallery/Transmission-Electron-Microscopy- TEM /Colloidal-Samples/cellulose/cellulose_3.jpg

- [40] Obrázek: Chemická extrakce pro získání celulóзовých nanokrystalů [online]. [cit 2018-05-02]. Dostupné z: <https://journal.lib.uoguelph.ca/index.php/surg/article/viewFile/1132/1656/5886>
- [41] Obrázek: Celulóзовé nanofibrily (TEM)[online]. [cit 2018-05-20]. Dostupné z: <https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S014486170800444X-gr5.jpg>
- [42] RONG, M. Z., ZHANG, M. Q., LIU, Y., YANG, G. C., ZENG, H. M.: The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced epoxy composites. *Composites Science and Technology*, 61, 10, 2001. S. 1437-1447. ISSN 0266-3538.
- [43] WATKINS, D., NURUDDIN M., HOSUR, M., TCHERBI-NARTEH, A., JEELANI, S.: Extraction and characterization of lignin from different biomass resources. *Journal of Materials Research and Technology*. 4, 2015. S. 26-32. ISSN 2238-7854.
- [44] Obrázek: Fenylypropanoidy [online]. [cit 2018-05-01]. Dostupné z: <http://www.pulppapermill.com/wp-content/uploads/monomers-for-lignin-structure.jpg>
- [45] LIBSTER, D., ASERIN, A., GARTI, N.: *Polym. Adv. Technol.* (2007), 18, 685.
- [46] BĚHÁLEK, Luboš. *Polymery* [online]. 17. www.publi.cz, 2015 [cit. 2017-03-01]. ISBN 978-80-88058-68-7. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/Cover.htm>
- [47] Obrázek: Diferenciální snímací kalorimetr DSC1/700 [online]. [cit 2018-05-09]. Dostupné z: <http://www.ksp.tul.cz/content/files/images/PAGES/p1.jpg>
- [48] LIZUNDIA E., VILAS J. L., LEÓN L. M.: Crystallization, structural relaxation and thermal degradation in Poly(l-lactide)/cellulose nanocrystal renewable nanocomposites. *Carbohydr. Polym.*, vol. 123, (2015), 256–265.
- [49] MACOUN, D.: Diplomová práce: *Vliv technologických parametrů vstřikování na relaxaci napětí v plastových dílech*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2010.
- [50] MEINARD, P. Kevin, *Dynamic mechanical analysis: A Practical Introduction*. CRC Press, 2008. ISBN 9781420053128.

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha P1: PLA materiálové vlastnosti PLA Ingeo™ 3251D

Příloha P2: Materiálové vlastnosti modifikátoru houževnatosti MOC 006

Příloha P3: Průběh DSC křivek PLA/L-CNC při ohřevu

Příloha P4: Průběh DSC křivek PLA/MH/L-CNC při ohřevu

Příloha P5: Průběh DSC křivek PLA/L-CNC při chlazení

Příloha P6: Průběh DSC křivek PLA/MH/L-CNC při chlazení

Příloha P1: PLA materiálové vlastnosti PLA Ingeo™ 3251D



Ingeo™ Biopolymer 3251D Technical Data Sheet

Injection Molding Process Guide

Ingeo biopolymer 3251D is designed for injection molding applications. This polymer grade has a higher melt flow capability than other Ingeo resin grades currently in the marketplace. The higher flow capability allows for easier molding of thin-walled parts. It is designed for injection molding applications, both clear and opaque, requiring high gloss, UV resistance and stiffness.

Processing Information

Ingeo biopolymer 3251D can be processed on conventional injection molding equipment. The material is stable in the molten state, provided that the drying procedures are followed. Mold flow is highly dependent on melt temperature. In order to control melt temperature, it is recommended to balance screw speed, back pressure, and process temperature. Injection speed should be medium to fast.

Process Details

Startup and Shutdown

Ingeo biopolymer 3251D is not compatible with a wide variety of other resins, and special purging sequences should be followed:

1. Clean extruder and bring temperatures to steady state with low viscosity, general purpose polystyrene or polypropylene.
2. Vacuum out hopper system to avoid contamination.
3. Introduce Ingeo biopolymer into the extruder at the operating conditions used in step one.
4. Once Ingeo biopolymer has purged, reduce barrel temperatures to desired set points.
5. At shutdown, purge machine with high viscosity polystyrene or polypropylene.

Typical Material & Application Properties		
Physical Properties	Ingeo 3251D	ASTM Method
Specific Gravity	1.24	D792
MFR, g/10 min (210°C, 2.16kg)	80	D1238
MFR, g/10 min (190°C, 2.16kg)	35	D1238
Relative Viscosity	2.5	
Crystalline Melt Temperature (°C)	155-170	D3418
Glass Transition Temperature (°C)	55-60	D3418
Clarity	Transparent	
Mechanical Properties		
Tensile Yield Strength, psi (MPa)	9,000 (62)	D638
Tensile Elongation, %	3.5	D638
Notched Izod Impact, ft-lb/in (J/m)	0.3 (18)	D256
Flexural Strength (MPa)	15,700 (108)	D790
Notched Izod Impact, ft-lb/in (J/m)	0.3 (18)	D256
Heat Distortion Temperature (°C)	55	E2092

Note: These are starting points and may need to be optimized.

Processing Temperature Profile		
Melt Temp.	370-410°F	188-210°C
Feed Throat	70°F	20°C
Feed Temp.	330-350°F	166-177°C
Compression Section	360-380°F	182-193°C
Metering Section	370-400°F	188-205°C
Nozzle	370-400°F	188-205°C
Mold	75°F	25°C
Screw Speed	100-200 rpm	
Back Pressure	50-100 psi	
Mold Shrinkage	.004 in/in. +/- .001	

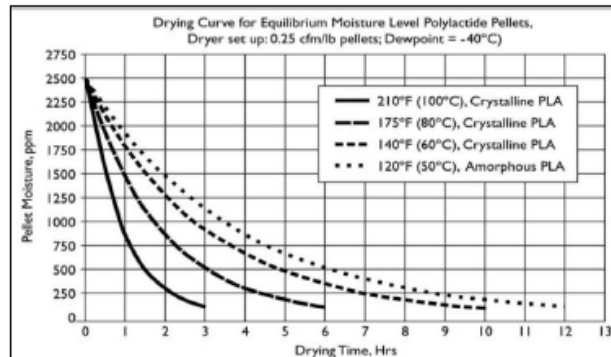
Příloha P1: PLA materiálové vlastnosti PLA Ingeo™ 3251D

Ingeo Biopolymer 3251D Technical Data Sheet

Drying

Inline drying is recommended for Ingeo biopolymers. A moisture content of less than 0.010% (100 ppm) is recommended to prevent viscosity degradation. Polymer is supplied in foil-lined boxes or bags dried to <250 ppm. The resin should not be exposed to atmospheric conditions after drying. Keep the package sealed until ready to use and promptly dry and reseal any unused material. The drying curves for both amorphous and crystalline resins are shown to the right.

Note: Amorphous polymer must be dried below 120F (50C).



Food Packaging Status

U.S. Status

On January 3, 2002 FCN 000178 submitted by NatureWorks LLC to FDA became effective. This effective notification is part of list currently maintained on FDA's website at

<http://www.fda.gov/food/ingredientspackaginglabeling/packagingfcs/notifications/default.htm>

This grade of Ingeo biopolymer may therefore be used in food packaging materials and, as such, is a permitted component of such materials pursuant to section 201(s) of the Federal, Drug, and Cosmetic Act, and Parts 182, 184, and 186 of the Food Additive Regulations. All additives and adjuncts contained in the referenced Ingeo biopolymer formulation meet the applicable sections of the Federal Food, Drug, and Cosmetic Act. The finished polymer is approved for all food types and B-H use conditions. We urge all of our customers to perform GMP (Good Manufacturing Procedures) when constructing a package so that it is suitable for the end use.

European Status

This grade of Ingeo biopolymer complies with Plastics Regulation 10/2011 as amended. No SML's for the above referenced grade exist in Plastics Regulation 10/2011 as amended. NatureWorks LLC would like to draw your attention to the fact that the EU- Plastics Regulation 10/2011, which applies to all EU-Member States, includes a limit of 10 mg/dm² of the overall migration from finished plastic articles into food. In accordance with Plastics Regulation 10/2011 the migration should be measured on finished articles placed into contact with the foodstuff or appropriate food simulants for a period and at a temperature which are chosen by reference to the contact conditions in actual use, according to the rules laid down in Plastics Regulation 10/2011.

Please note that it is the responsibility of both the manufacturers of finished food contact articles as well as the industrial food packers to make sure that these articles in their actual use are in compliance with the imposed specific and overall migration requirements.

This grade as supplied meets European Parliament and Council Directive 94/82/EC of 20 December 1994 on packaging and packaging waste heavy metal content as described in Article 11.

Should you need further clarification, contact NatureWorks LLC.

Bulk Storage Recommendations

The resin silos recommended and used by NatureWorks LLC are designed to maintain dry air in the silo and to be isolated from the outside air. This design would be in contrast to an open, vented to atmosphere system that we understand to be a typical polystyrene resin silo. Key features that are added to a typical (example: polystyrene) resin silo to achieve this objective include a cyclone and rotary valve loading system and some pressure vessel relief valves. The dry air put to the system is sized to the resin flow rate out of the silo. Not too much dry air would be needed and there may be excess instrument air (-30°F dew point) available in the plant to meet the needs for dry air. Our estimate is 10 scfm for a 20,000 lb/hr rate resin usage. Typically, resin manufacturers specify aluminum or stainless steel silos for their own use and avoid epoxy-lined steel.

Příloha P1: PLA materiálové vlastnosti PLA Ingeo™ 3251D

Ingeo Biopolymer 3251D Technical Data Sheet

Safety and Handling Considerations

Safety Data Sheets (SDS) for Ingeo biopolymers are available from NatureWorks. SDS's are provided to help customers satisfy their own handling, safety, and disposal needs, and those that may be required by locally applicable health and safety regulations. SDS's are updated regularly; therefore, please request and review the most current SDS's before handling or using any product.

The following comments apply only to Ingeo biopolymers; additives and processing aids used in fabrication and other materials used in finishing steps have their own safe-use profile and must be investigated separately.

Hazards and Handling Precautions

Ingeo biopolymers have a very low degree of toxicity and, under normal conditions of use, should pose no unusual problems from incidental ingestion or eye and skin contact. However, caution is advised when handling, storing, using, or disposing of these resins, and good housekeeping and controlling of dusts are necessary for safe handling of product. Pellets or beads may present a slipping hazard.

No other precautions other than clean, body-covering clothing should be needed for handling Ingeo biopolymers. Use gloves with insulation for thermal protection when exposure to the melt is localized. Workers should be protected from the possibility of contact with molten resin during fabrication.

Handling and fabrication of resins can result in the generation of vapors and dusts that may cause irritation to eyes and the upper respiratory tract. In dusty atmospheres, use an approved dust respirator.

Good general ventilation of the polymer processing area is recommended. At temperatures exceeding the polymer melt temperature (typically 175°C), polymer can release fumes, which may contain fragments of the polymer, creating a potential to irritate eyes and mucous membranes. Good general ventilation should be sufficient for most conditions. Local exhaust ventilation is recommended for melt operations. Use safety glasses (or goggles) to prevent exposure to particles, which could cause mechanical injury to the eye. If vapor exposure causes eye discomfort, improve localized fume exhausting methods or use a full-face respirator.

The primary thermal decomposition product of PLA is acetaldehyde, a material also produced during the thermal degradation of PET. Thermal decomposition products also include carbon monoxide and hexanal, all of which exist as gases at normal room conditions. These species are highly flammable, easily ignited by spark or flame, and can also

auto ignite. For polyesters such as PLA, thermal decomposition producing flammable vapors containing acetaldehyde and carbon monoxide can occur in almost any process equipment maintaining PLA at high temperature over longer residence times than typically experienced in extruders, fiber spinning lines, injection molding machines, accumulators, pipe lines and adapters. As a rough guideline based upon some practical experience, significant decomposition of PLA will occur if polymer residues are held at temperatures above the melting point for prolonged periods, e.g., in excess of 24 hours at 175°C, although this will vary significantly with temperature.

Combustibility

Ingeo biopolymers will burn. Clear to white smoke is produced when product burns. Toxic fumes are released under conditions of incomplete combustion. Do not permit dust to accumulate. Dust layers can be ignited by spontaneous combustion or other ignition sources. When suspended in air, dust can pose an explosion hazard. Firefighters should wear positive-pressure, self-contained breathing apparatuses and full protective equipment. Water or water fog is the preferred extinguishing medium. Foam, alcohol-resistant foam, carbon dioxide or dry chemicals may also be used. Soak thoroughly with water to cool and prevent re-ignition.

Disposal

DO NOT DUMP INTO ANY SEWERS, ON THE GROUND, OR INTO ANY BODY OF WATER. For unused or uncontaminated material, the preferred option is to recycle into the process otherwise, send to an incinerator or other thermal destruction device. For used or contaminated material, the disposal options remain the same, although additional evaluation is required. Disposal must be in compliance with Federal, State/Provincial, and local laws and regulations.

Environmental Concerns

Generally speaking, lost pellets, while undesirable, are benign in terms of their physical environmental impact, but if ingested by wildlife, they may mechanically cause adverse effects. Spills should be minimized, and they should be cleaned up when they happen. Plastics should not be discarded into the environment.

Product Stewardship

NatureWorks has a fundamental duty to all those that use our products, and for the environment in which we live. This duty is the basis for our Product Stewardship philosophy, by which we assess the health and environmental information on our products and their intended use, and then take

Příloha P1: *PLA materiálové vlastnosti PLA Ingeo™ 3251D*

Ingeo Biopolymer 3251D Technical Data Sheet

appropriate steps to protect the environment and the health of our employees and the public.

standpoint of human health and environmental quality. To help ensure our products are not used in ways for which they were not intended or tested, our personnel will assist customers in dealing with ecological and product safety considerations. Your sales representative can arrange the proper contacts. NatureWorks literature should be consulted prior to the use of the company's products.

Customer Notice

NatureWorks encourages its customers and potential users of its products to review their applications from the

NOTICE:

No freedom from infringement of any patent owned by NatureWorks LLC or others is to be inferred. No information in this publication can be considered a suggestion to infringe patents.

The technical information, recommendations and other statements contained in this document are based upon tests or experience that NatureWorks believes are reliable, but the accuracy or completeness of such information is not guaranteed. Many factors beyond NatureWorks control can affect the use and performance of a NatureWorks product in a particular application, including the conditions under which the product is used and the time and environmental conditions in which the product is expected to perform. Since these factors are uniquely within the user's knowledge or control, it is essential that the user evaluate the NatureWorks product to determine whether it is fit for a particular purpose and suitable for the user's method of application. In addition, because use conditions are outside of NatureWorks control and applicable laws may differ from one location to another and may change with time, Customer is solely responsible for determining whether products and the information in this document are appropriate for Customer's use and for ensuring that Customer's workplace, use and disposal practices are in compliance with applicable laws and regulations. NatureWorks LLC assumes no obligation or liability for the information in this document.

NATUREWORKS MAKES NO WARRANTY, EXPRESS OR IMPLIED, REGARDING THE INFORMATION CONTAINED HEREIN OR ITS PRODUCTS, INCLUDING BUT NOT LIMITED TO ANY WARRANTY AS TO ACCURACY OR COMPLETENESS OF INFORMATION, OR ANY IMPLIED WARRANTY OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE.

NOTICE REGARDING PROHIBITED USE RESTRICTIONS: Unless specifically agreed to in writing by NatureWorks, NatureWorks LLC will not knowingly sell or sample any product into any of the following commercial or developmental applications (i) components of or packaging for tobacco products, (ii) components of products intended for human or animal consumption, (iii) any application that is intended for any internal contact with human body fluids or body tissues, (iv) as a critical component in any medical device that supports or sustains human life, (v) in any product that is designed specifically for ingestion or internal use by pregnant women, (vi) in any application designed specifically to promote or interfere with human reproduction, (vii) in microbeads, including those used in personal care/cosmetic applications, or (viii) to manufacture bottles or bottle pre-forms in North America.

For additional information please contact NatureWorks via our [website](#) on the tab called [FAQ's](#) or by clicking [here](#).

 NatureWorks
15305 Minnetonka Blvd., Minnetonka, MN 55345

Příloha P2: Materiálové vlastnosti modifikátoru houževnatosti MOC 006



Technical data sheet

NATUREPLAST MOC 006

Impact modifier masterbatch

Injection moulding, extrusion
and thermoforming

General properties

MOC 006 impact modifier masterbatch has been especially developed in order to improve cutting and impact properties of PLA material for its main application (extrusion, injection moulding and thermoforming).

Properties	Unit	Indication / Value
Polymer Carrier		PLA
Additives		Organic impact modifier, Colorants
Glass Transition Temperature (DSC)	°C	approx. 50
Density at 20°C	g/cm ³	approx. 1.25
Bulk density	kg/m ³	approx. 750
Surface moisture	%	max. 0.5
Form of delivery		3.2 mm long, amorphous, semi-opaque, violet, cylindrical pellets
Method of packaging		Predried in 25 kg alu-coated PE-bags

Parameter	Machine setting
Processing temperatures	Corresponding with raw material supplier's processing conditions
Melt viscosity	No essential changes expected
Drying	Generally a dehumidified air dryer with a dew point of - 40 °C is recommended: Masterbatch: 8 Hours @ max. 50 °C Material conveyor with dried air is recommended
Dosage	2 - 4% to reduce crack formation during cutting min. 4% to increase impact properties The ideal dosage needs to be determined by trials
Storage	In dry area and at room temperature Reseal opened bags

NaturePlast

11 rue Arago ; 14123 IFS ; France / Tel : (+33)2 31 83 50 87 / Fax : (+33)2 31 84 70 98 / www.natureplast.eu
SAS au capital de 174 666 € APE : 4690Z / SIRET : 493 442 891 00047 / TVA : FR 45 49 344 2891

Příloha P2: Materiálové vlastnosti modifikátoru houževnatosti MOC 006



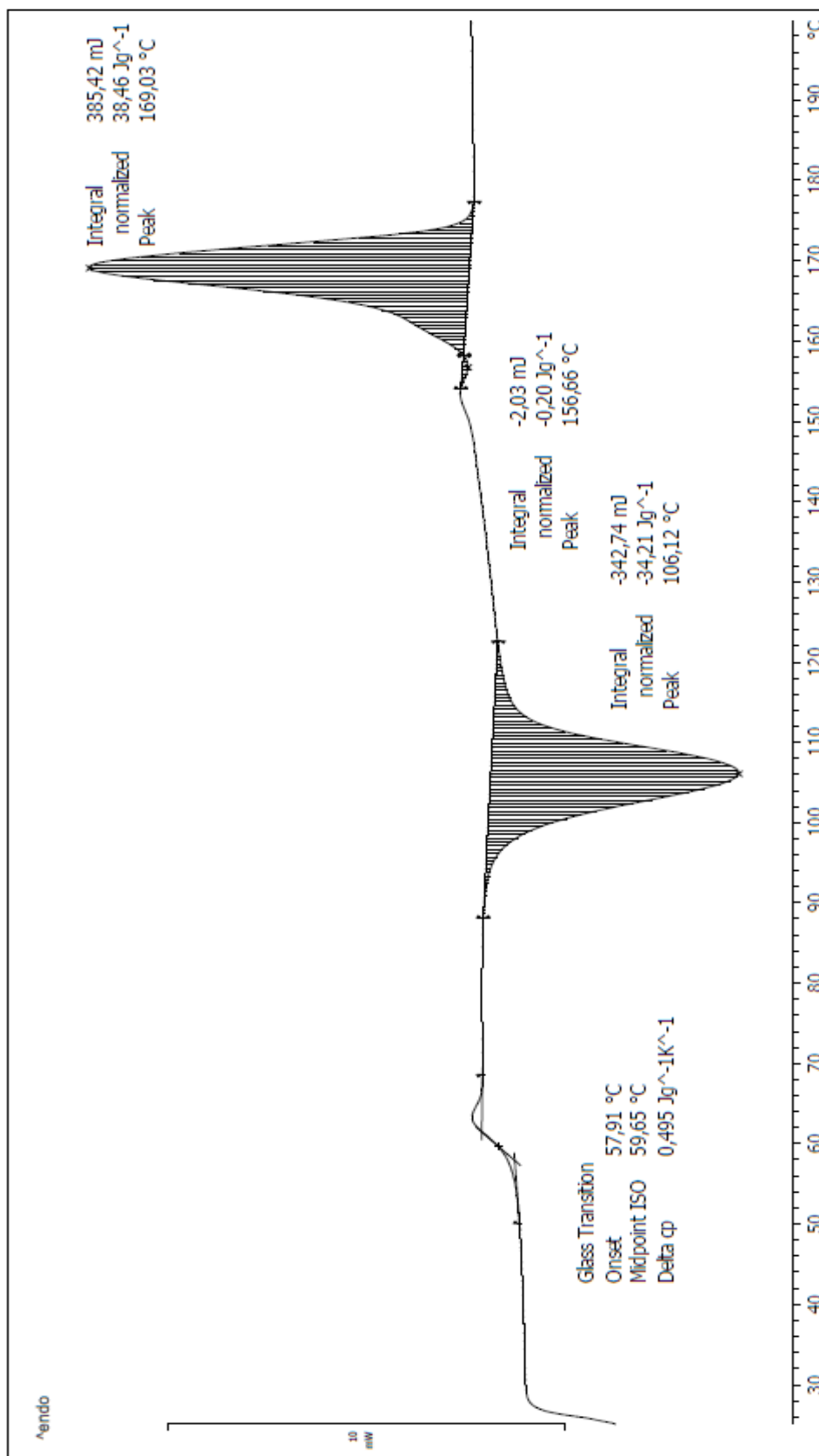
Application	Properties
Film, sheet	Prevents formation of cracks during processing of transparent, colored PLA, mono-, coex-film and sheet for thermoforming and cut sheet application
Injection molding	To improve impact properties of injection molded parts
Color	Neutral
Haze (ASTM 1003) @ 8% dosage in 800 micron thick monolayer PLA film	< 15% (based on single lab result)
Compostability DIN EN 13432	Certificates are available upon request
Food Packaging Compliance	Certificates are available upon request

Information which is contained in this document is correct and exact at our best knowledge and at the date of publication. Before using this material, customers and users must verify the adequacy between the material and its final utilization. The Natureplast Company can not be held responsible concerning the manipulation, the utilization and the treatment of this product.

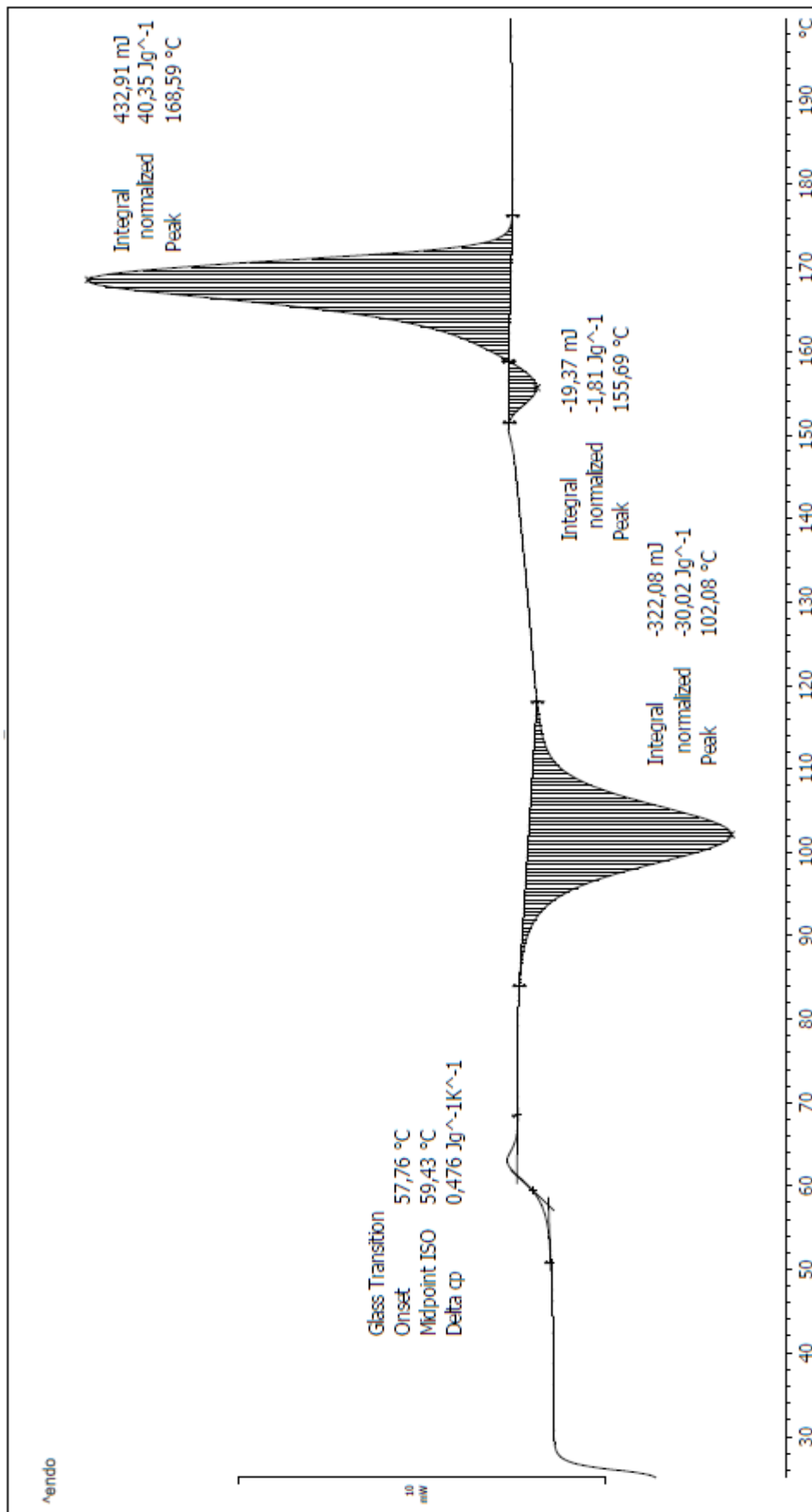
NaturePlast

11 rue Arago ; 14123 IFS ; France / Tel : (+33)2 31 83 50 87 / Fax : (+33)2 31 84 70 98 / www.natureplast.eu
SAS au capital de 174 666 € APE : 4690Z / SIRET : 493 442 891 00047 / TVA : FR 45 49 344 2891

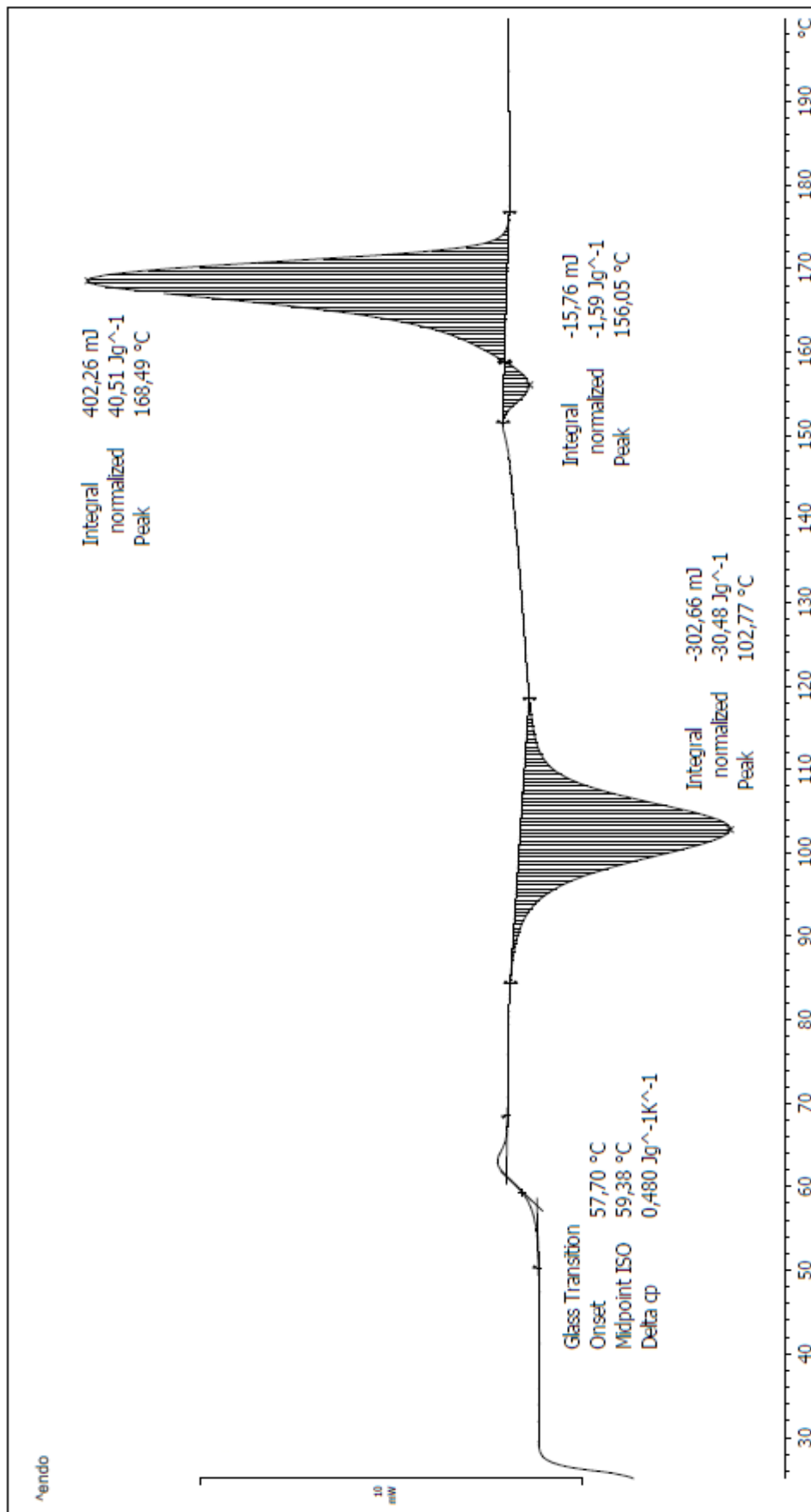
Příloha P3: Průběh DSC křivek PLA/L-CNC při ohřevu



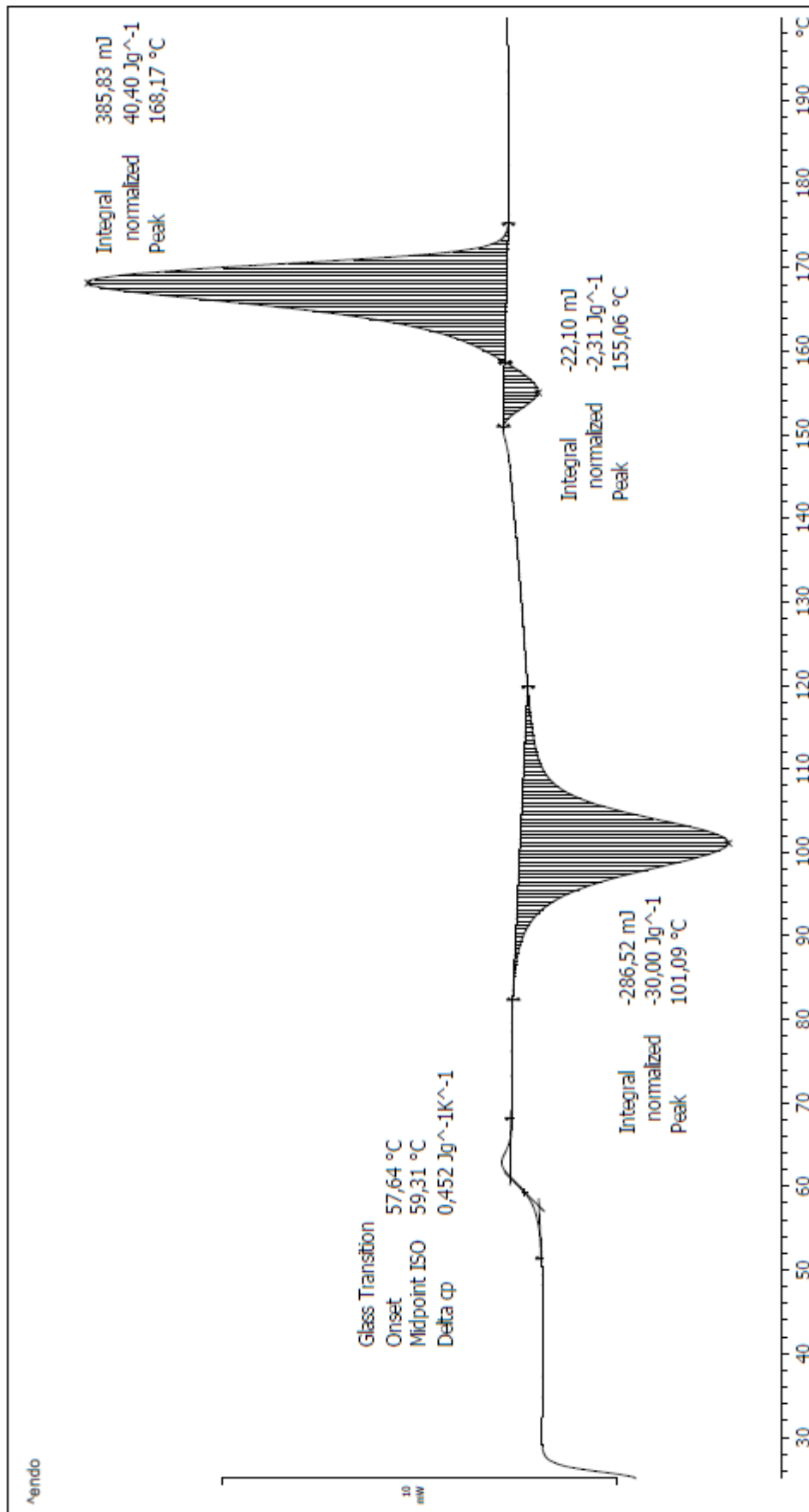
Obr. P3.1: Průběh DSC křivky PLA při ohřevu



Obr. P3.2: Průběh DSC křivky PLA/L-CNC 1% při ohřevu

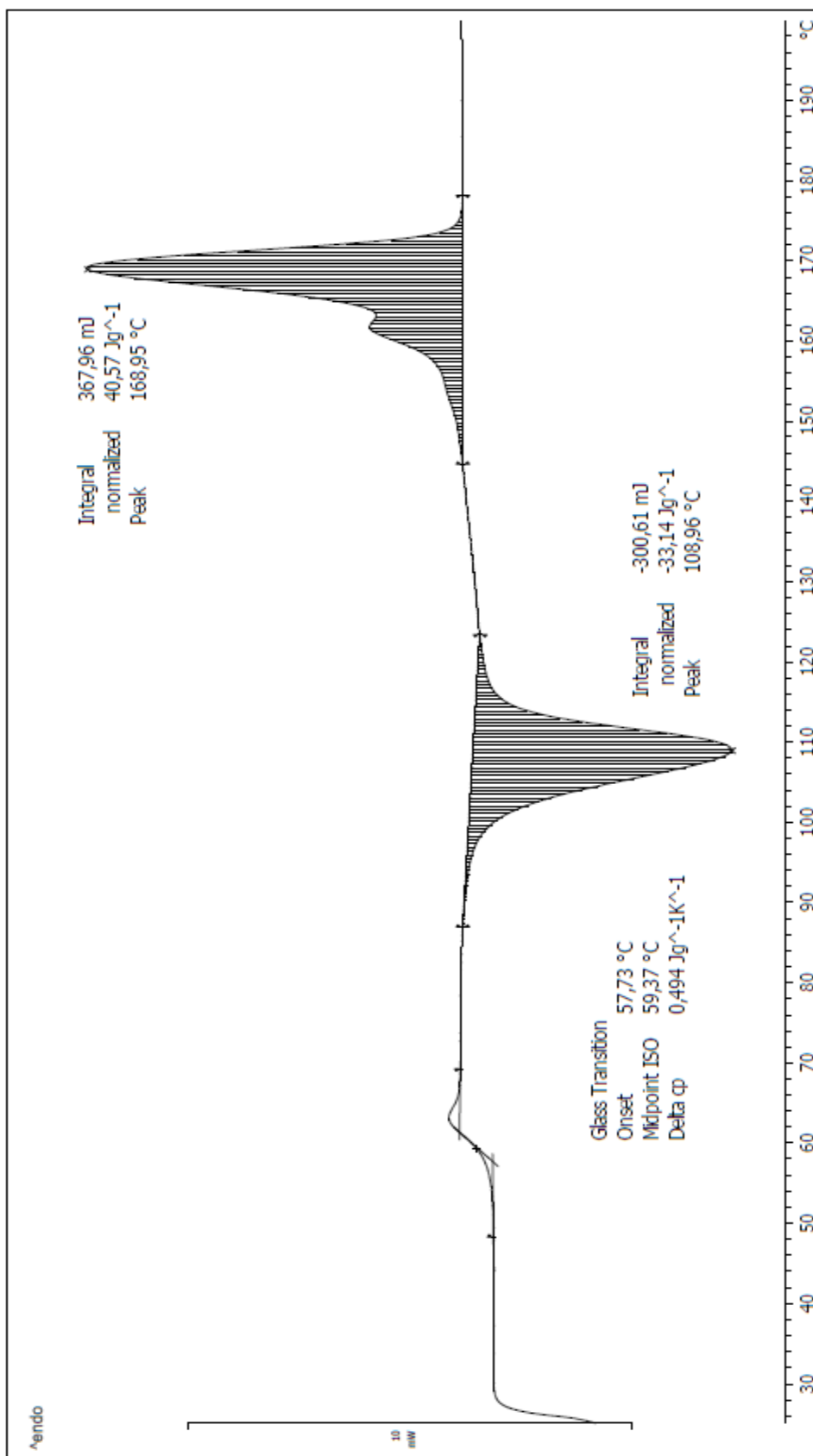


Obř. P3.3: Průběh DSC křivky PLA/L-CNC 2% při ohřevu

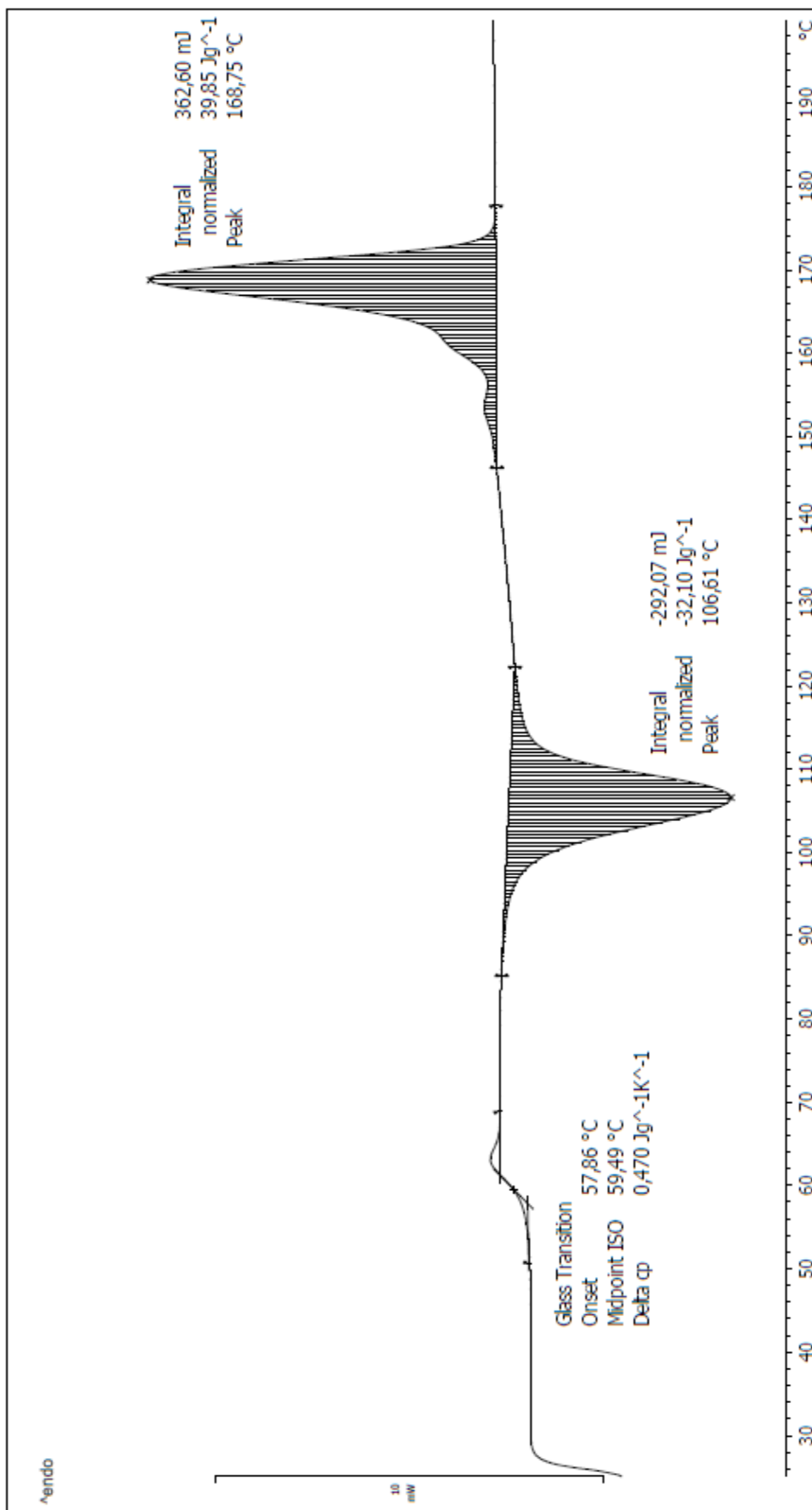


Obř. P3.4: Průběh DSC křivky PLA/L-CNC 3% při ohřevu

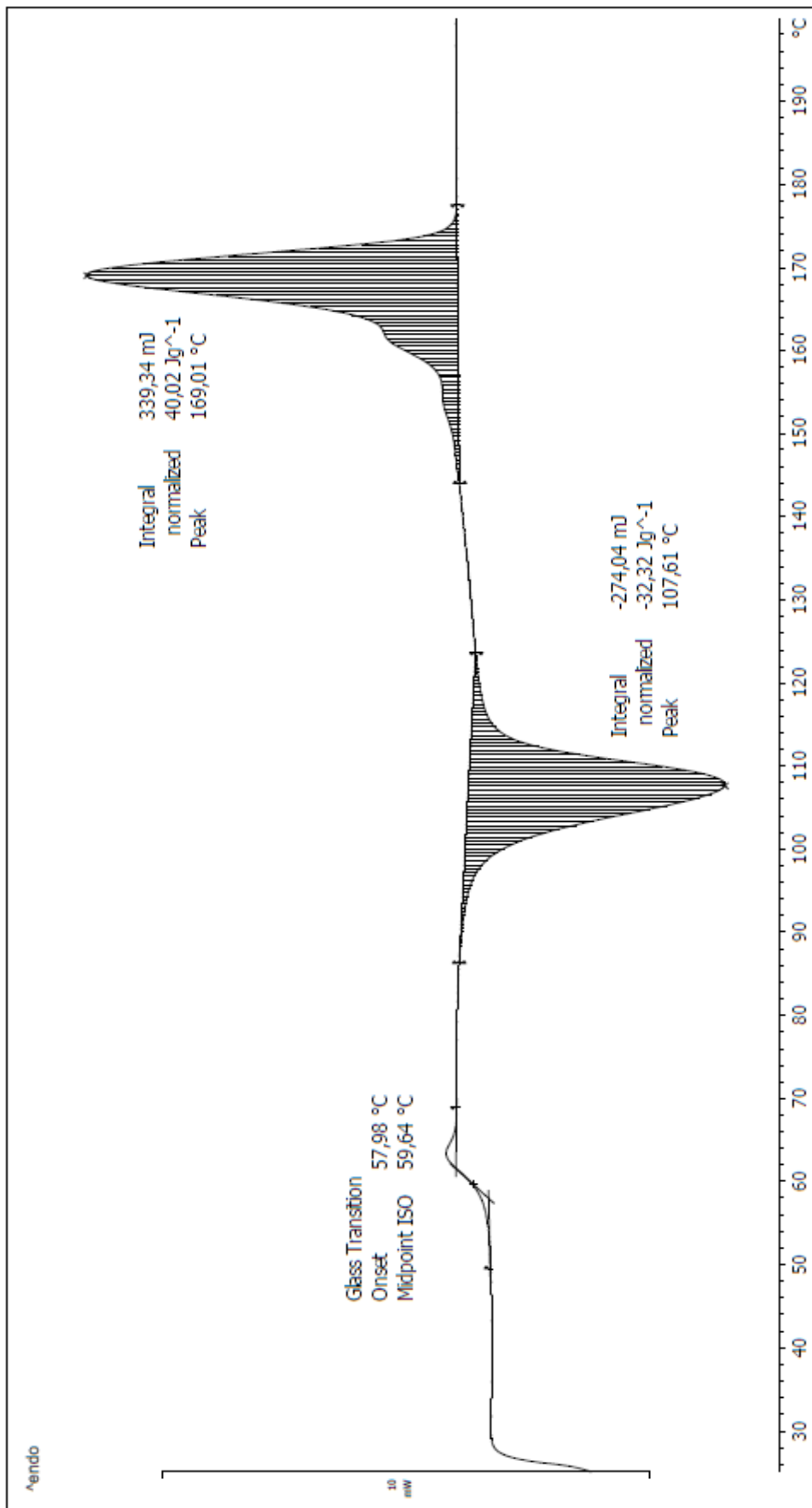
Příloha P4: Průběh DSC křivek PLA/MH/L-CNC při sekundárním ohřevu



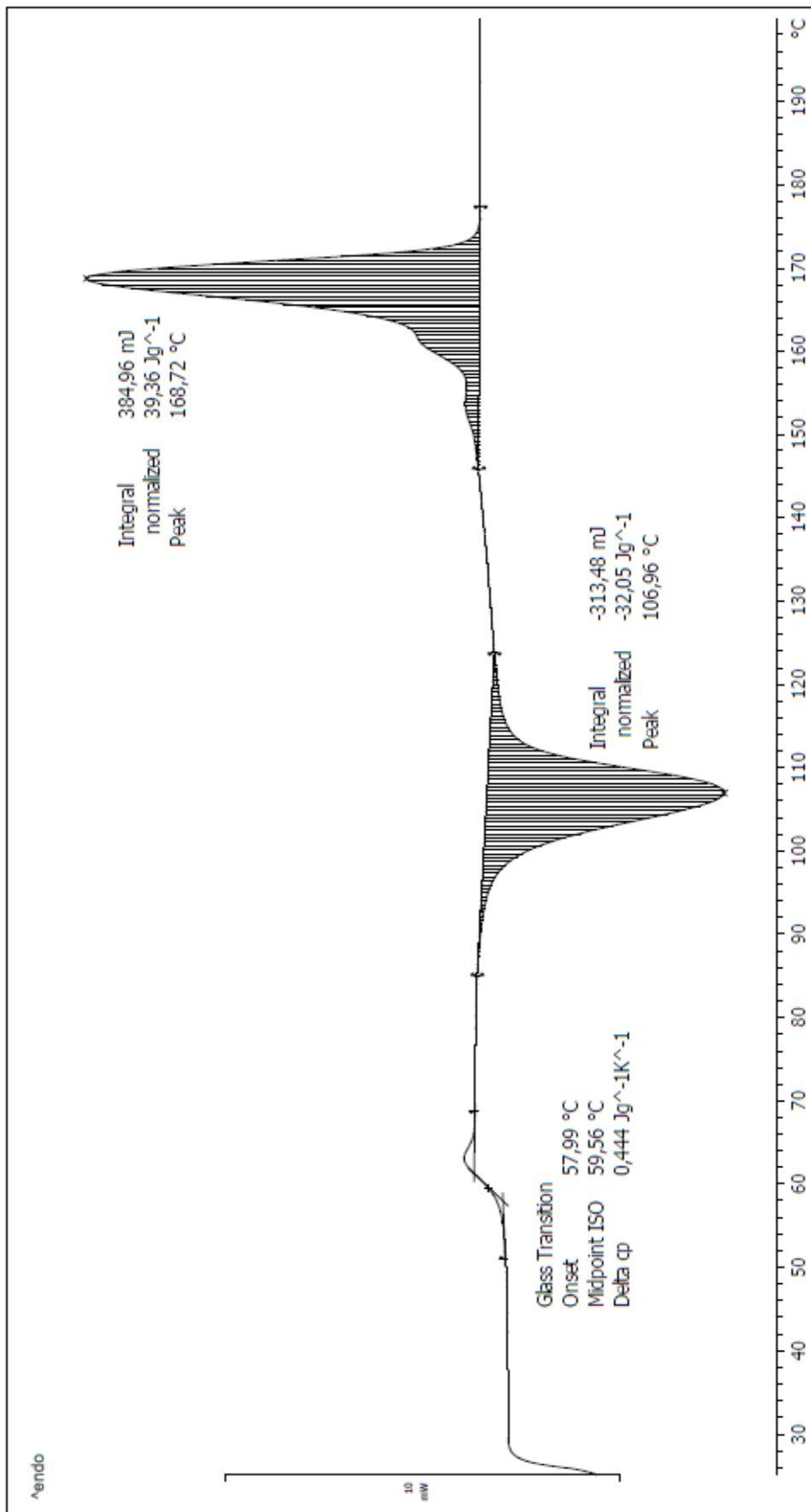
Obr. P4.1: Průběh DSC křivky PLA/MH při ohřevu



Obr. P4.2: Průběh DSC křivky PLA/MH/L-CNC 1% při ohřevu

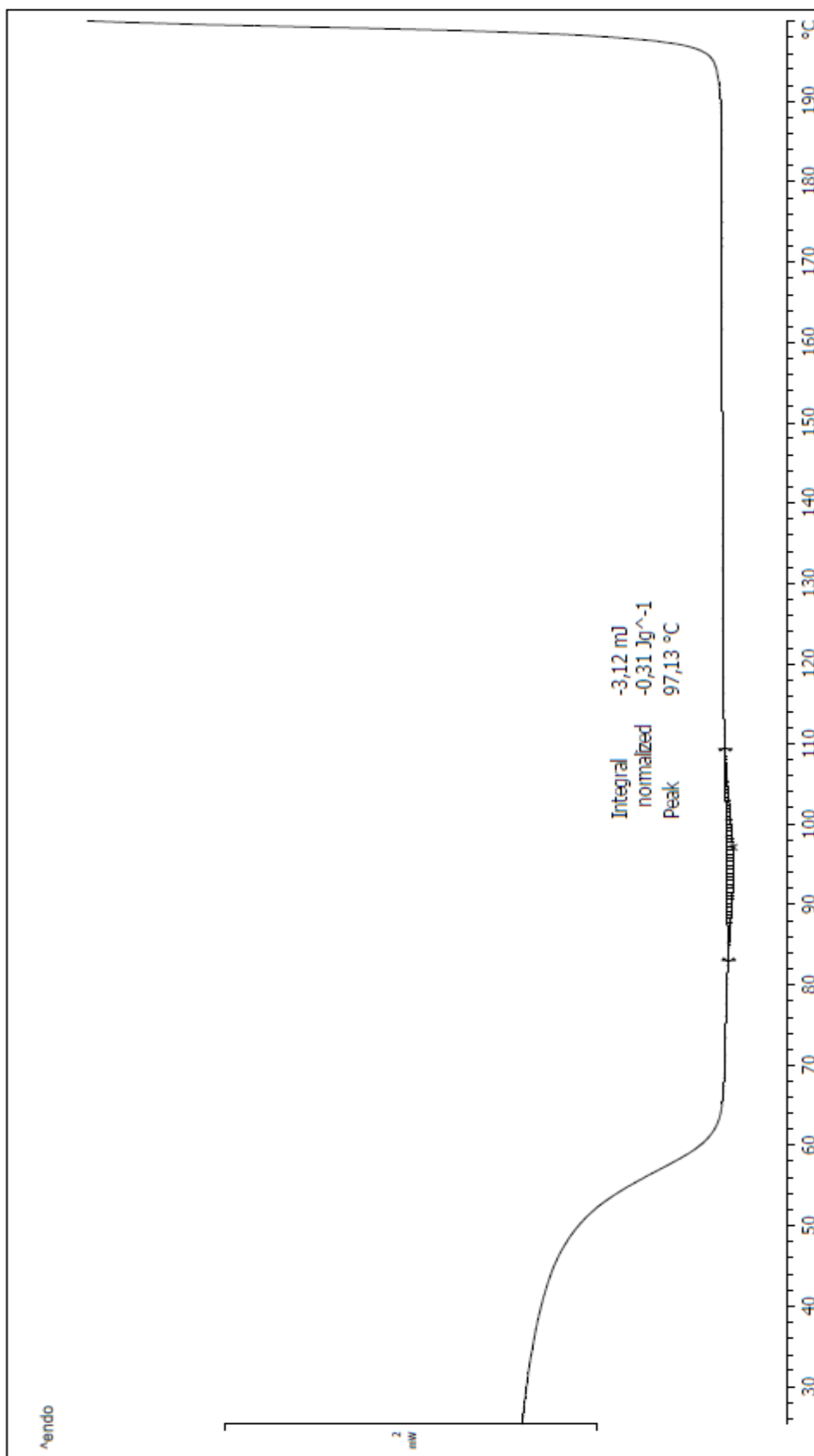


Obr. P4.3: Průběh DSC křivky PLA/MH/L-CNC 2% při ohřevu

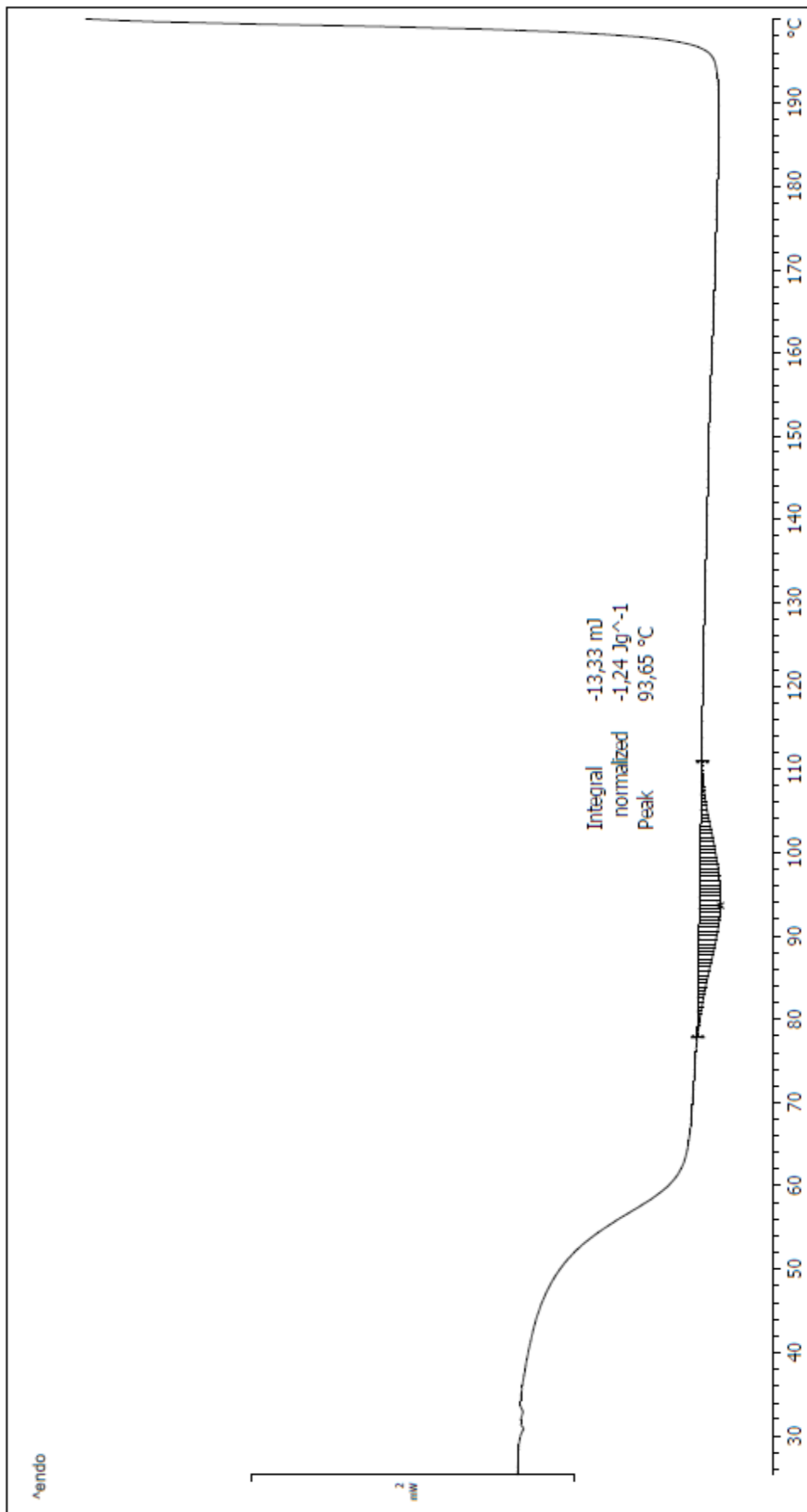


Obr. P4.4: Průběh DSC křivky PLA/MH/L-CNC 3% při ohřevu

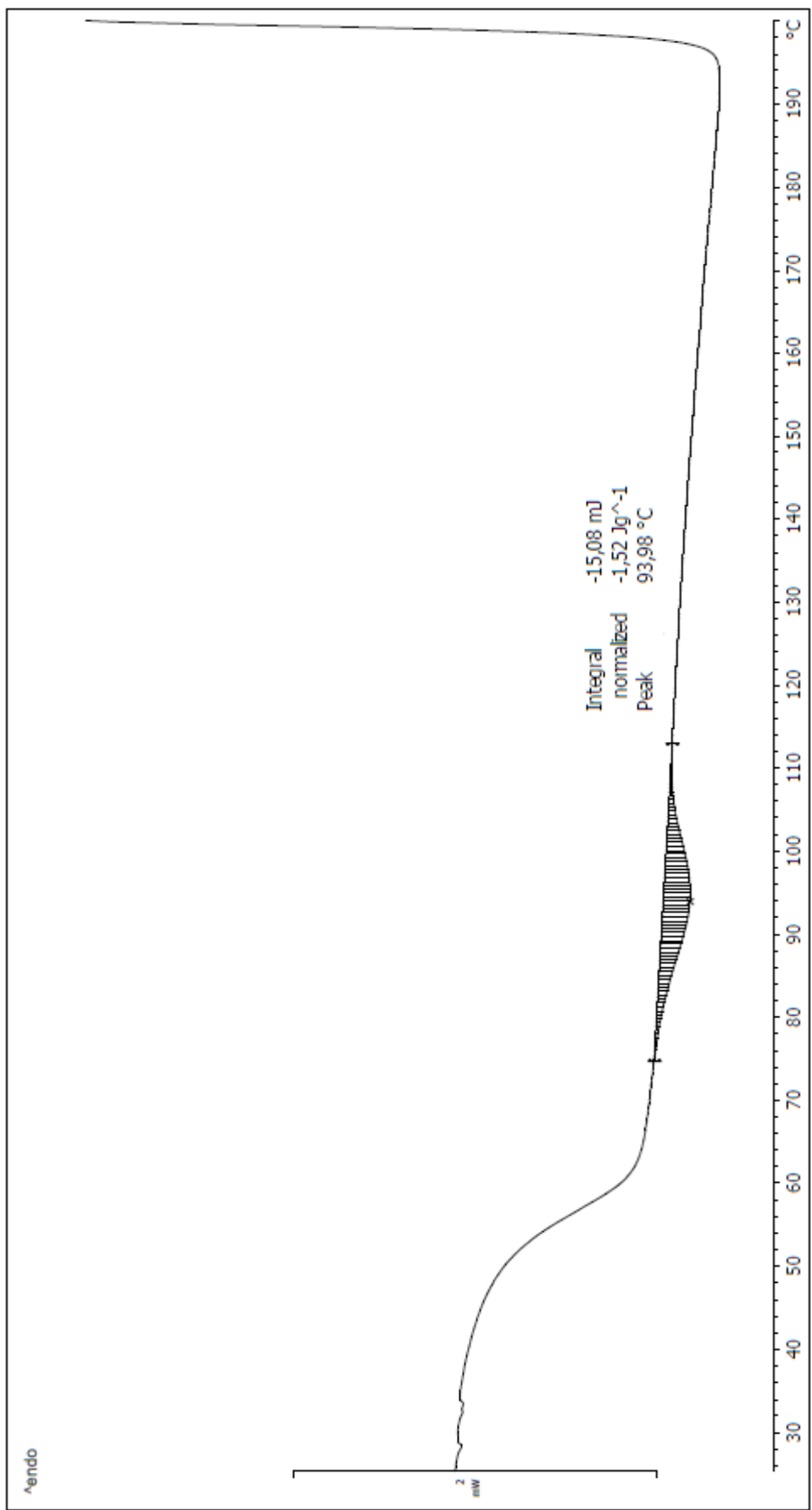
Příloha P5: Průběh DSC křivek PLA/L-CNC při chlazení



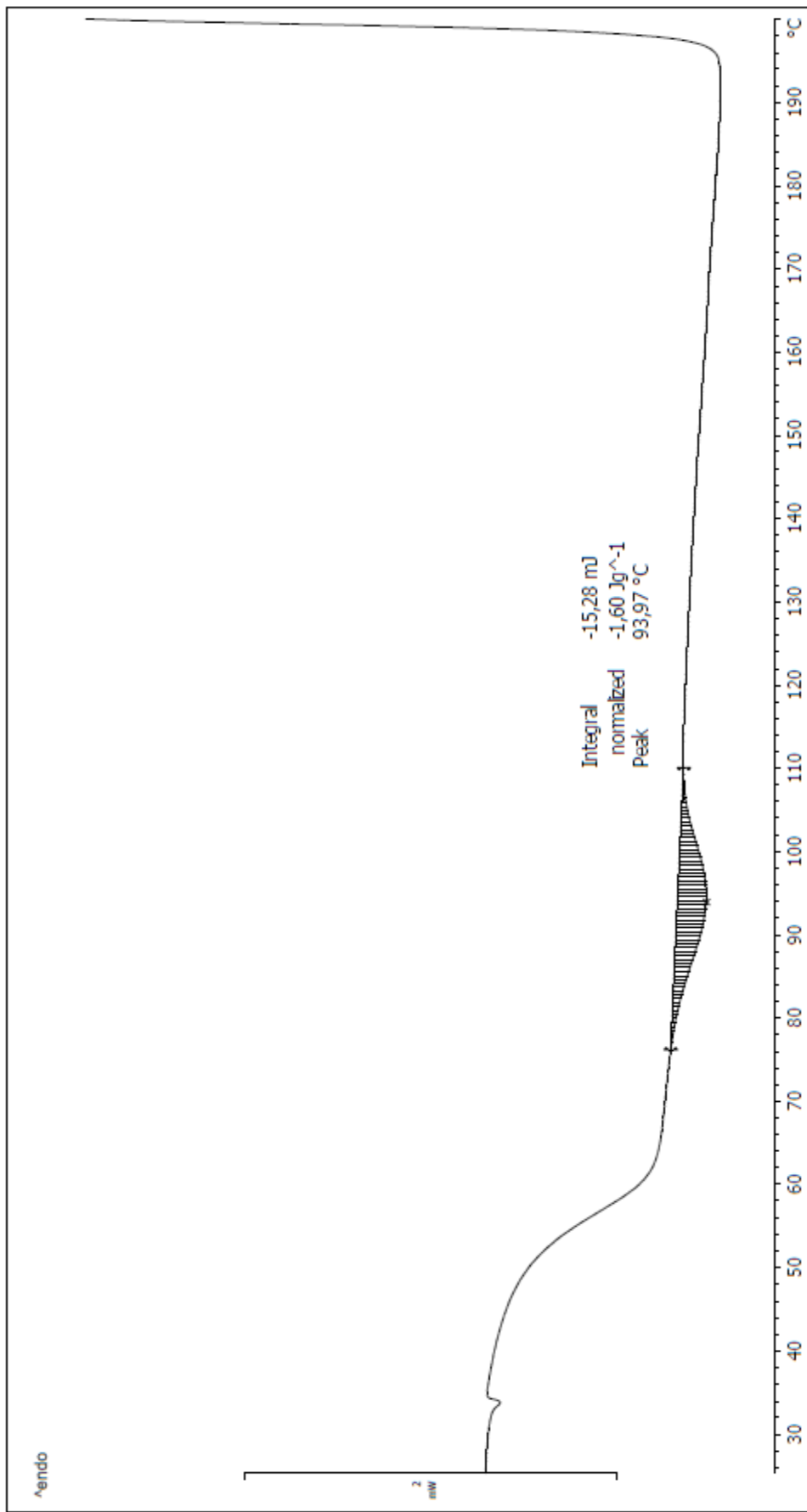
Obr. P5.1: Průběh DSC křivky PLA při chlazení



Obr. P5.2: Průběh DSC křivky PLA/L-CNC 1% při chlazení

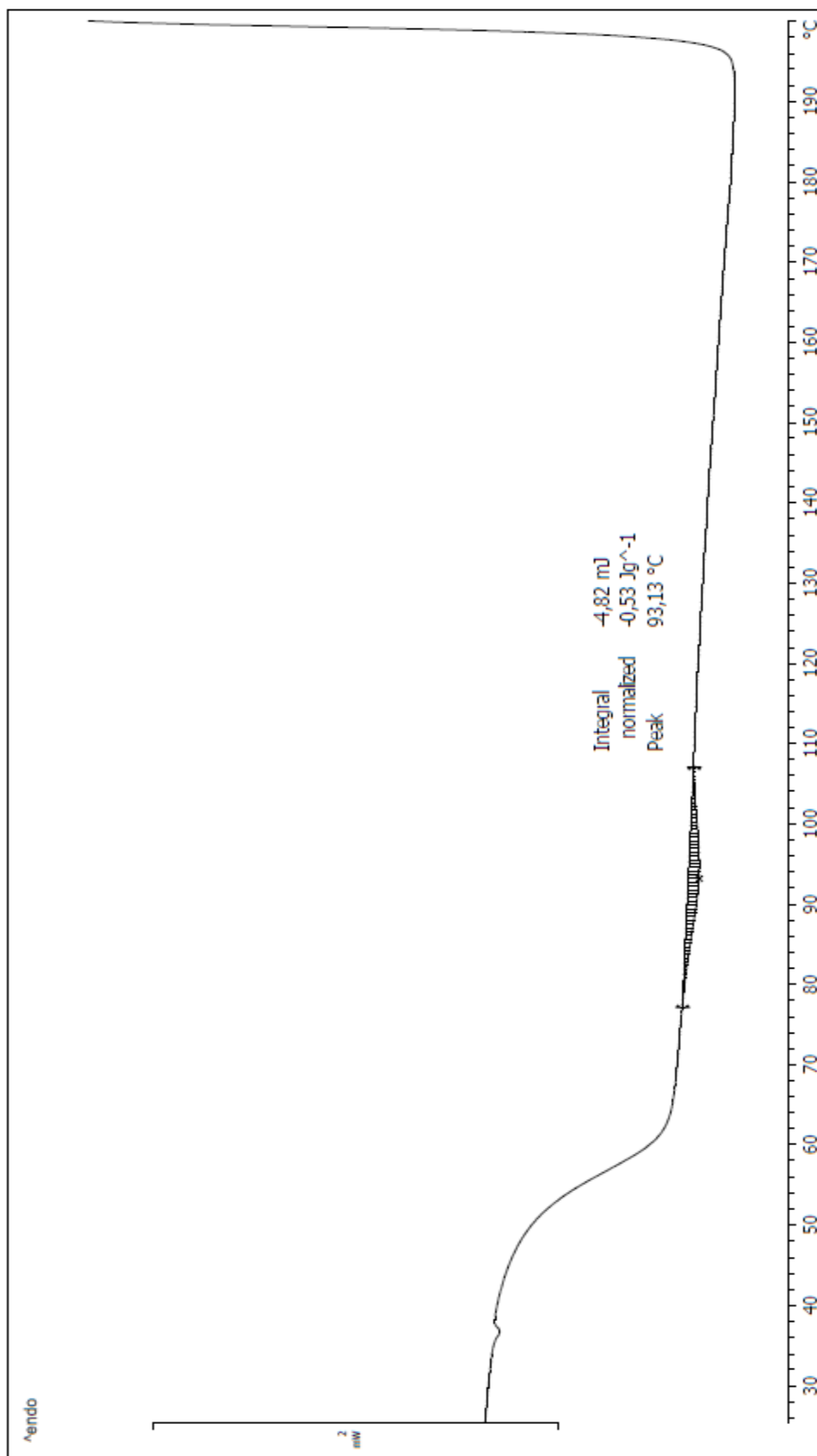


Obr. P5.3: Průběh DSC křivky PLA/L-CNC 2% při chlazení

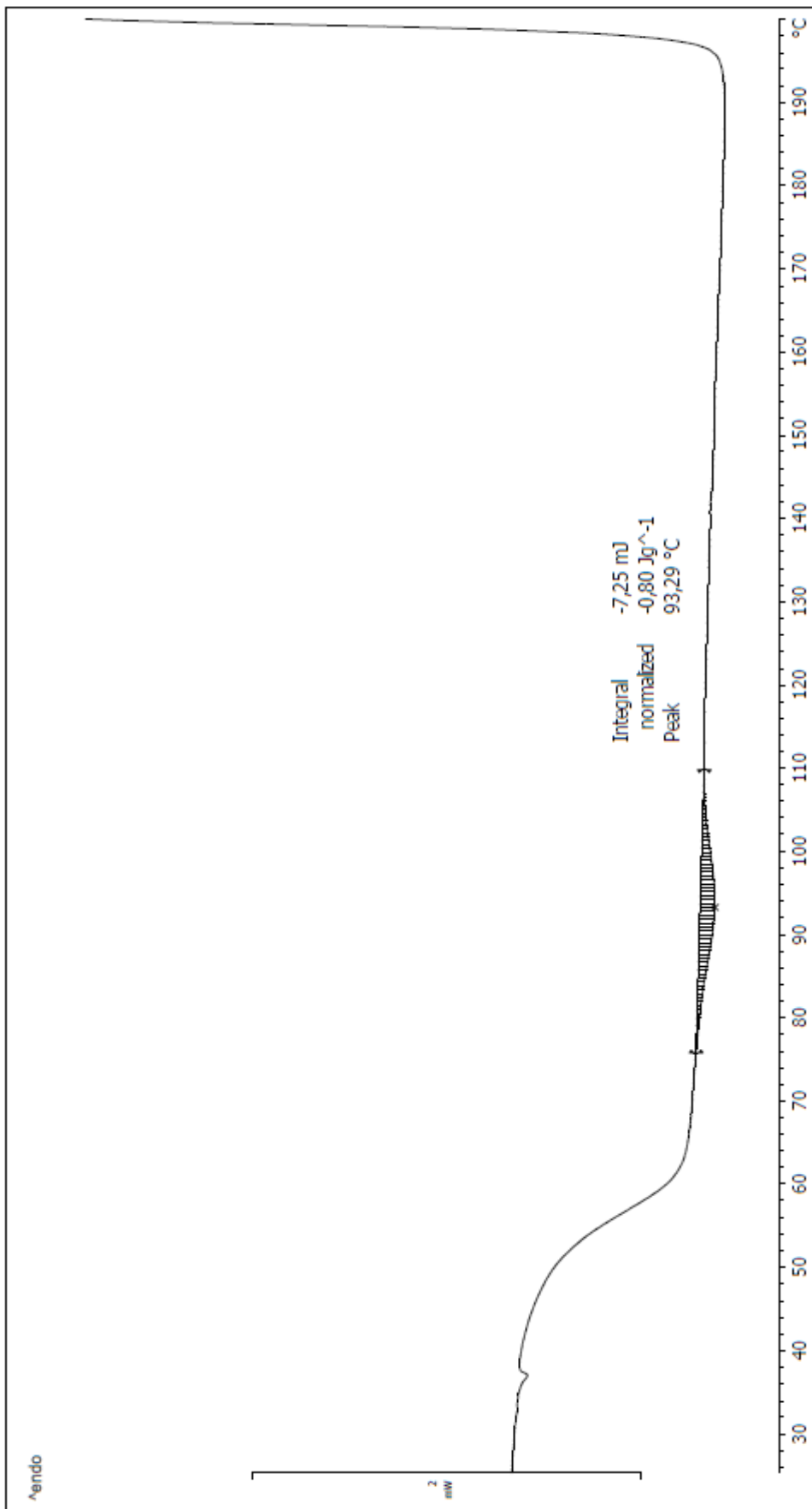


Obr. P5.4: Průběh DSC křivky PLA/L-CNC 3% při chlazení

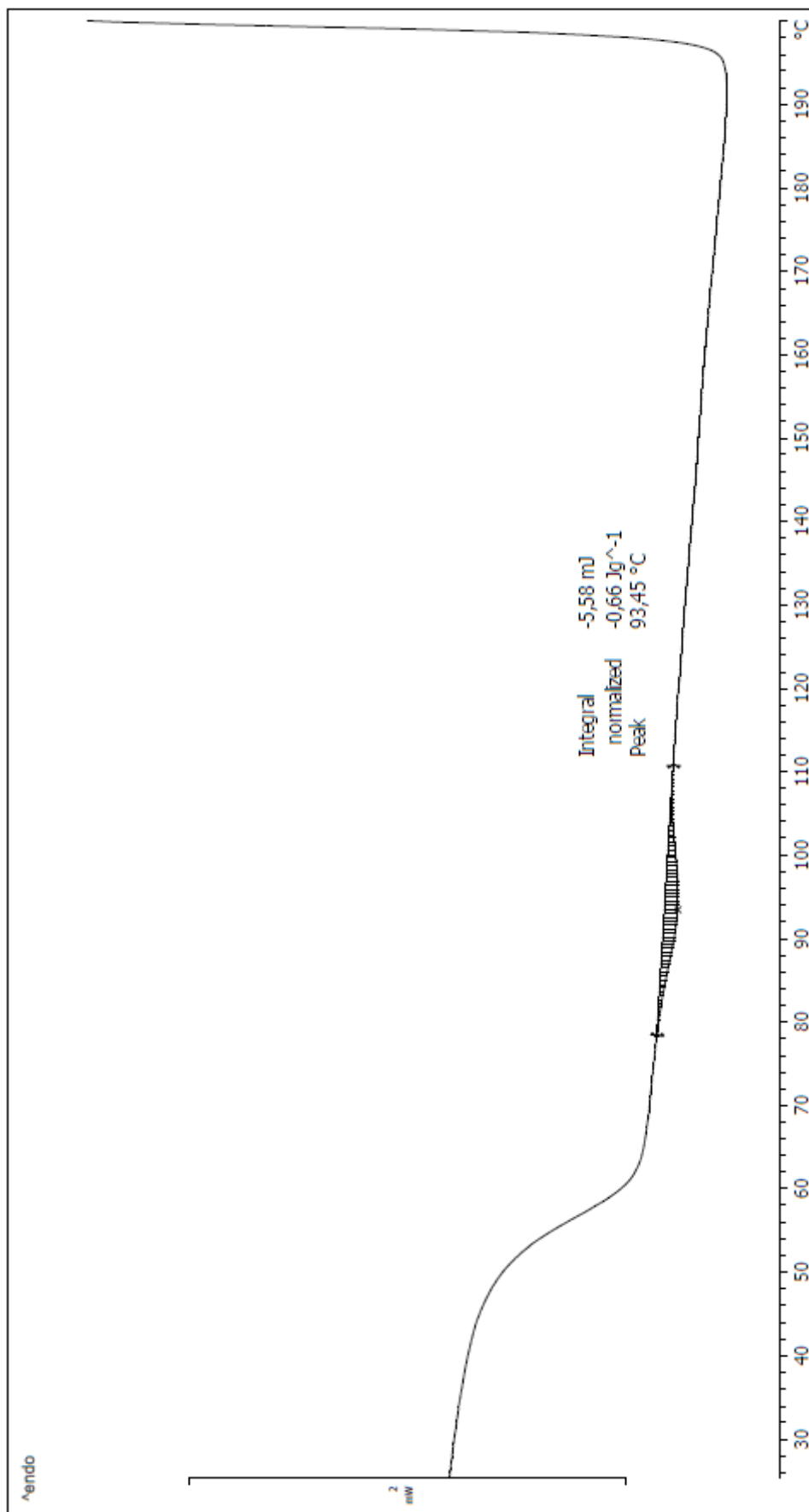
Příloha P6: Průběh DSC křivek PLA/MH/L-CNC při chlazení



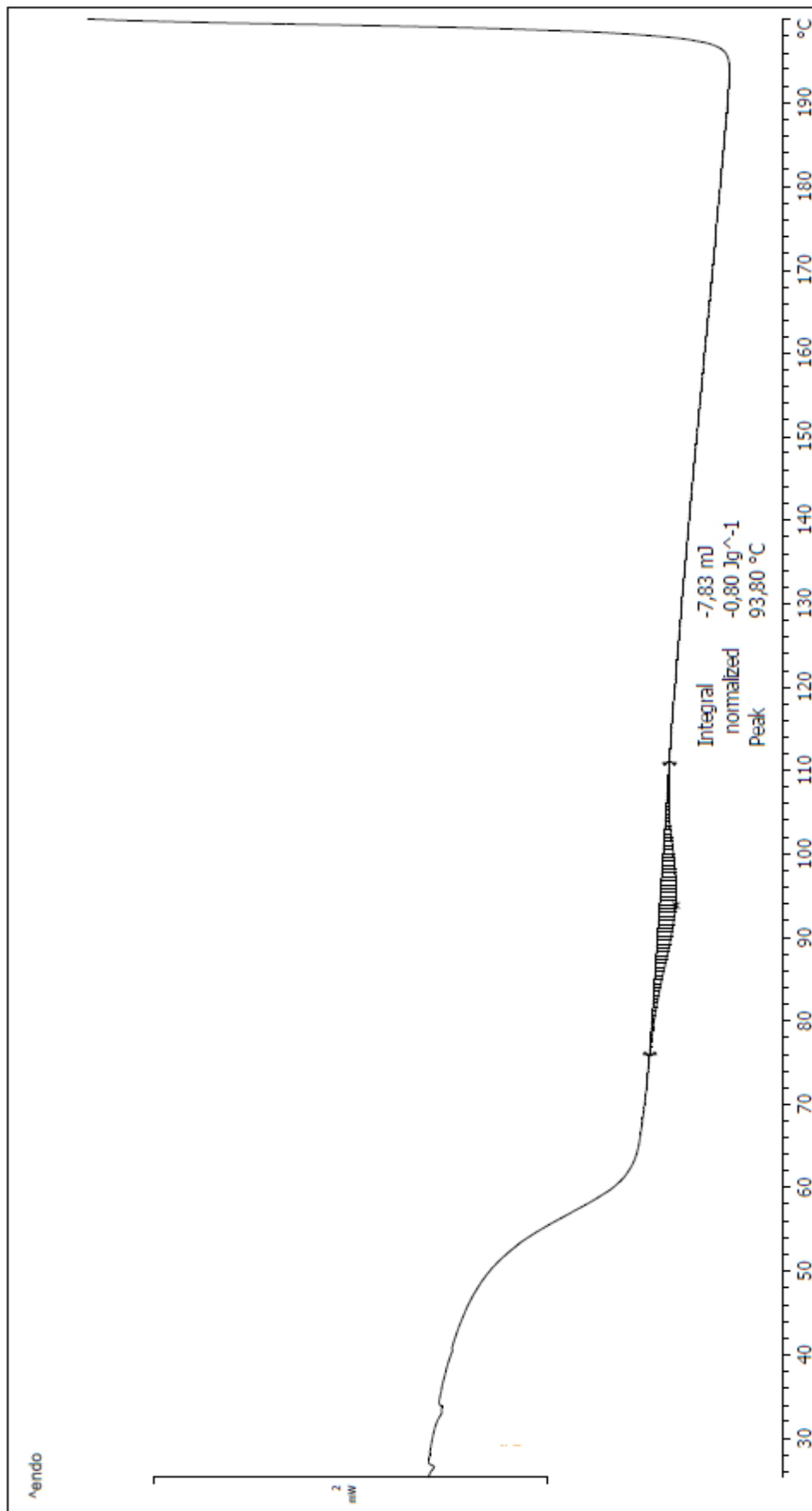
Obr. P6.1: Průběh DSC křivky PLA/MH při chlazení



Obr. P6.2: Průběh DSC křivky PLA/MH/L-CNC 1% při chlazení



Obr. P6.3: Průběh DSC křivky PLA/MH/L-CNC 2% při chlazení



Obr. P6.4: Průběh DSC křivky PLA/MH/L-CNC 3% při chlazení