



Bakalářská práce

Vlastnosti polymerních směsí PLA/PHA

Studijní program:

B0715A270008 Strojírenství

Autor práce:

Albert Weis

Vedoucí práce:

Ing. Luboš Běhálek, Ph.D.

Katedra strojírenské technologie

Konzultant práce:

Ing. Jan Novák

Katedra strojírenské technologie

Liberec 2023



Zadání bakalářské práce

Vlastnosti polymerních směsí PLA/PHA

<i>Jméno a příjmení:</i>	Albert Weis
<i>Osobní číslo:</i>	S20000134
<i>Studijní program:</i>	B0715A270008 Strojírenství
<i>Zadávací katedra:</i>	Katedra strojírenské technologie
<i>Akademický rok:</i>	2022/2023

Zásady pro vypracování:

1. Literární rešerše zaměřená na výrobu, strukturu a vlastnosti bioplastů PLA a PHA.
2. Výběr vhodných bioplastů pro přípravu polymerní směsi PLA/PHA.
3. Kompaundace směsi, výroba vzorků s různým poměrem PLA a PHA ve směsi.
4. Analýza fyzikálních vlastností polymerních směsí.
5. Diskuse dosažených výsledků a závěr.

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

Seznam odborné literatury:

- [1] THOMAS, Sabu, Neethu NINAN, Sneha MOHAN a Elizabeth FRANCIS, eds. *Natural polymers, biopolymers, biomaterials, and their composites, blends, and IPNS*. New York: Apple Academic Press, 2012. ISBN 978-1-4665-5939-4.
- [2] DI LORENZO, Maria Laura a René ANDROSCH, eds. *Synthesis, structure and properties of poly(lactic acid)*. Cham: Springer, 2018. ISBN 978-3-319-64229-1.
- [3] KROISOVÁ, Dora. *Biodegradovatelné polymery – úvod do problematiky*. Liberec: TU v Liberci, 2009. ISBN 978-80-7372-468-9.
- [4] DI LORENZO, Maria Laura a René ANDROSCH, eds. *Industrial applications of poly(lactic acid)*. Cham: Springer, 2018. ISBN 978-3-319-75458-1.
- [5] ROY, Ipsita a P. M. VISAKH. *Polyhydroxyalkanoate (PHA) based blends, composites and nanocomposites*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2015. RSC green chemistry series, 30. ISBN 978-1-84973-946-7.

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

Konzultant práce: Ing. Jan Novák
Katedra strojírenské technologie

Datum zadání práce: 30. listopadu 2022

Předpokládaný termín odevzdání: 30. května 2024

L.S.

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

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

Prohlášení

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

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

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

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

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

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

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

26. května 2023

Albert Weis

Název Bakalářské práce

Vlastnosti polymerních směsí PLA/PHA

Anotace

Tato bakalářská práce se zabývá základní studií biopolymerních směsí kyseliny poly-L-mléčné (PLLA) a polyhydroxybutyrát-valerátu (PHBV). Pro tvorbu směsí byly vybrány PHBV typu PHI002 a dva typy PLLA pod obchodním označením Luminy L130 se semikrystalickou strukturou a Luminy LX175 s amorfni strukturou. Biopolymerní směsi byly vyrobeny v hmotnostních poměrech PLLA/PHBV (75/25) a (50/50). Ze směsí byla vyrobena zkušební tělesa a pro zvýšení aplikačního potenciálu také fólie. Zkušební vzorky byly podrobeny měření mechanických vlastností v tahu, ohybu, při rázovém namáhání a také měření teplotní odolnosti dle Vicata. Z měření vyplývá, že dochází k poklesu pevnosti v závislosti na poměru přidaného PHBV, zatímco ostatní měřené vlastnosti, jako je tuhost a teplotní odolnost, vykazují nárůst, který byl zaznamenán ale až od 50% koncentrace PHBV ve směsi. Z výsledků měření je patrná omezená mísitelnost použitých typů PLLA a PHBV.

Klíčová slova:

biopolymery, kyselina polymléčná, polyhydroxybutyrát-valerát, biopolymerní směsi

Title of bachelor thesis

Properties of PLA/PHA polymer blends

Annotation

This bachelor thesis deals with the basic study of poly-L-lactic acid (PLLA) and polyhydroxybutyrate-valerate (PHBV) biopolymer blends. PHBV type PHI002 and two types of PLLA under the trade name Luminy L130 with semi-crystalline structure and Luminy LX175 with amorphous structure were selected for the blends. The biopolymer blends were produced in PLLA/PHBV weight ratios of (75/25) and (50/50). The blends were used to fabricate test bodies and also films to increase the application potential. The test specimens were subjected to tensile, flexural, and impact mechanical property measurements as well as Vicat thermal resistance measurements. The measurements show that there is a decrease in strength as a function of the proportion of PHBV added, while the other properties measured, such as stiffness and temperature resistance, show an increase, which was observed but only from 50% PHBV concentration in the mixture. The limited miscibility of the PLLA and PHBV types used is evident from the measurement results.

Keywords:

biopolymers, polylactid acid, polyhydroxybutyrate – valerate, biopolymer blend

Poděkování

V první řadě bych rád poděkoval vedoucímu bakalářské práce panu Ing. Luboši Běhálkovi, Ph.D., za odborné vedení, poskytnutí cenných rad, věnovaný čas a ochotu. Rovněž bych rád poděkoval panu Ing. Janu Novákovi a to nejen za odborné rady a pomoc při přípravě vzorků. V poslední řadě bych rád chtěl poděkovat blízkým přátelům a především rodině za podporu během studia.

Obsah

Seznam použitých zkratk a symbolů	9
1 Úvod	11
2 Teoretická část	12
2.1 Polymery	12
2.2 Bioplasty	12
2.3 Kyselina polymléčná	14
2.4 Polyhydroxyalkanoáty	16
2.5 Polymerní směsi	19
3 Experimentální část	22
3.1 Charakteristika materiálů	22
3.2 Příprava materiálových směsí a zkušebních těles	23
3.2.1 Zkušební fólie	23
3.2.2 Vstřikovaná zkušební tělesa	24
3.3 Stanovení ohybových vlastností	25
3.4 Stanovení tahových vlastností	26
3.4.1 Tahové vlastnosti vstřikovaných těles	27
3.4.2 Tahové vlastnosti fólií	28
3.5 Stanovení rázových vlastností	29
3.4 Stanovení teplotní odolnosti dle Vicata	30
4 Vyhodnocení výsledků a diskuze	32
4.1 Vyhodnocení ohybových vlastností	32
4.2 Vyhodnocení tahových vlastností	33
4.3 Vyhodnocení rázových vlastností	37
4.4 Vyhodnocení teplotní odolnosti dle Vicata	37
5 Závěr	39
Seznam použité literatury	41
Seznam příloh	45

Seznam použitých zkratk a symbolů

Označení	Význam	Jednotka
E_c	Korigovaná energie potřebná pro přetržení	[J]
E_f	Modul pružnosti v ohybu	[MPa]
E_t	Modul pružnosti v ohybu	[MPa]
MFR	hmotnostní index toku taveniny	[g/10min]
T_g	Teplota skelného přechodu	[°C]
T_m	Teplota tání	[°C]
VST	Teplota měknutí dle Vicata	[°C]
a_{cU}	Rázová houževnatost	[kJ/m ²]
b	Šířka zkušebního tělesa	[mm]
h	Tloušťka zkušebního tělesa	[mm]
$\epsilon_{0,05}$	ohybová deformace (0,05%)	[%]
$\epsilon_{0,25}$	ohybová deformace (0,25%)	[%]
ϵ_b	Poměrné prodloužení při přetržení	[%]
$\sigma_{0,05}$	napětí v tahu při poměrném prodloužení $\epsilon_{0,05}$	[MPa]
$\sigma_{0,25}$	napětí v tahu při poměrném prodloužení $\epsilon_{0,25}$	[MPa]
σ_{fM}	Pevnost v ohybu	[MPa]
σ_m	Pevnost v tahu	[MPa]
ABS	akrylonitril-butadien-styren	
FDM	Fused Deposition Modeling	
P3HB	Poly-3-hydroxybutyrát	
P3HBV	Poly(3-hydroxybutyrát-ko-3-hydroxyvalerát)	
P4HB	Poly-4-hydroxybutyrát	
PAN	polyakrylonitril	
PDLA	Kyselina poly-D-mléčná	
PDLLA	Kyselina poly-LD-mléčná	
PE	Polyethylen	
PET	Polyethylentereftalát	
PHA	Polyhydroxyalkanoát	
PHB	Polyhydroxybutyrát	
PHBV	polyhydroxybutyrát-valerát	
PHV	Polyhydroxyvalerát	
PLA	Kyselina polymléčná	

PLLA	Kyselina poly-L-mléčná
PP	Polypropylen

1 Úvod

Polymerní materiály se začaly využívat již před tisíci lety, a to počínaje přírodním kaučukem. Ale až s příchodem modifikací a syntézy se polymery začaly využívat ve větším množství díky zlepšení svých vlastností [1]. Polymery, lépe řečeno plasty se tak začaly nahrazovat do té doby používané materiály, ať už z hlediska finančních, či konstrukčních výhod, které přináší. Plasty jsou využívány v mnoha aplikacích, jako např. v automobilovém a leteckém průmyslu, medicínské technice nebo jako spotřební a obalový materiál. Právě využití plastů na jednorázové produkty, nebo produkty s omezenou životností a obaly výrobků vede k velkému podílu plastu v odpadu. Proto je v dnešní době snaha o vracení plastů zpět do výroby a tím snížit objem plastového odpadu. Recyklace nepřináší kýžený výsledek, vzhledem k faktu, že se recykluje méně než 10 % vyrobeného plastu [2]. Cílem těchto kroků je také snížit spotřebu fosilních zdrojů, ze kterých je v dnešní době vyráběna většina používaných plastů. Proto se v posledních letech věnuje výzkum polymerních materiálů především polymerům, které jsou vyrobeny z obnovitelných zdrojů a jsou rozložitelné. Tyto materiály se nazývají tzv. biopolymery a jsou především tvořeny látkami, které produkují živočichové, rostliny nebo mikroorganismy, případně jsou syntetizovány z biomolekul. Masovému využití biopolymerů brání v dnešní době především cena a horší mechanické vlastnosti, jako např. křehkost, tepelná odolnost aj. Pro zlepšení jejich vlastností je možné tvořit polymerní směsi s jinými biopolymery, pro zachování jejich biodegradabilních a environmentálních vlastností [3].

Cílem modifikace kyseliny polymléčné s polyhydroxyalkanoátem je zvýšení její tepelné odolnosti v důsledku ovlivnění morfologie struktury makromolekul. Pro tento účel budou po konzultaci s vedoucím bakalářské práce vybrány vhodné typy biopolymerů, které jsou používány ve výzkumu na katedře strojírenské technologie. Připraveny budou polymerní směsi v určitém poměru složek, z nichž se vstříkáním a případně vytlačováním vyrobí zkušební tělesa. Na takto připravených vzorcích budou hodnoceny pevnostní a rázové charakteristiky dle mezinárodních standardů a sledovaná bude také teplotní odolnost materiálových struktur metodou Vicat. Pevnostní charakteristiky budou sledovány při tahovém a ohybovém namáhání.

2 Teoretická část

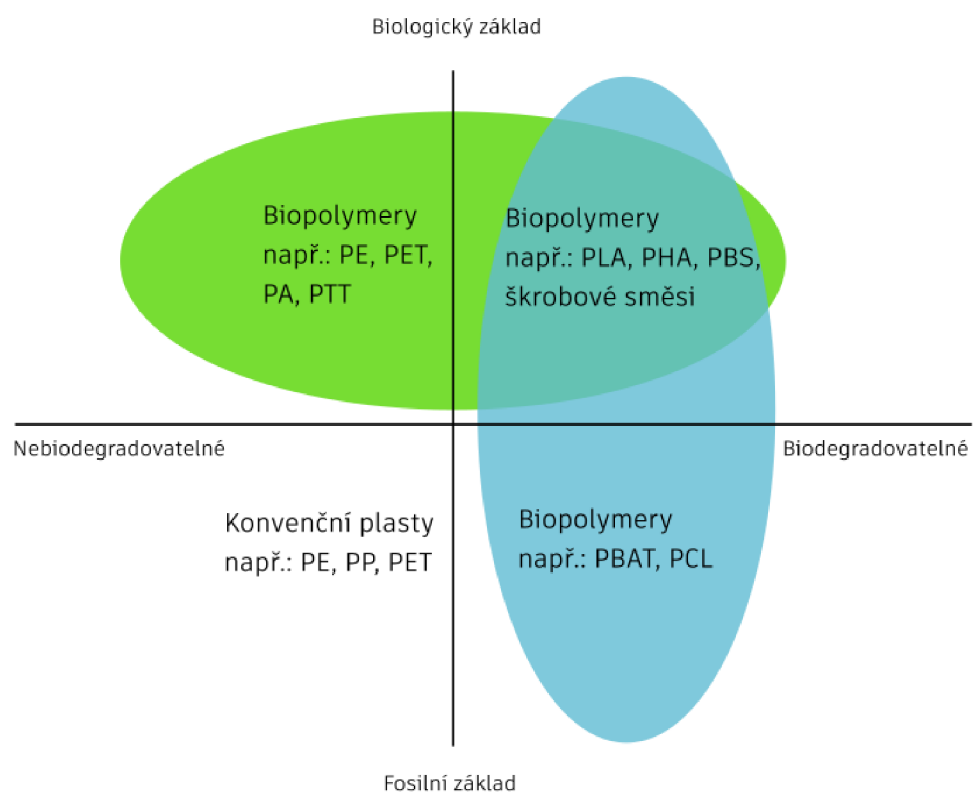
2.1 Polymery

Polymery jsou makromolekulární látky, to znamená, že jsou tvořeny dlouhými řetězci molekul jednoho nebo více druhů, které se opakují. Tyto látky jsou povětšinou organického původu, ať už přírodního nebo syntetického. To, zda se jedná o makromolekulární látku, je určováno podle její molární hmotnosti. Makromolekulární látky jsou takové, které mají molární hmotnost vyšší než 10^3 g/mol, pro polymery potom vyšší než 10^4 g/mol [4]. Procesy, jimiž jsou polymery syntetizovány, jsou polymerace, polykondenzace a polyadice. Těmito polyreakcemi se spojují jednotlivé mery (základní opakující se segmenty) do makromolekulárního řetězce. Schopnost monomeru tvořit polymer je dána tím, že musí obsahovat nejméně dvě funkční skupiny, které umožní reakci. Délka řetězců, uspořádání, počet bočních řetězců a základní mer mají vliv na výsledné fyzikální a chemické vlastnosti polymeru. Pokud je tvořen jedním typem meru, jedná se o homopolymer. Pokud se při reakci kombinují dva a více typů monomerů, je výsledný produkt označován jako kopolymer. Tento způsob zpracování je využíván k řízenému upravování vlastností výsledného polymeru. Pro další modifikace vlastností, jež jsou vyžadovány pro různé aplikace, se mohou přidávat různá plniva, např. pro stabilizaci polymeru před UV zářením, úpravu barevnosti, zlepšení fyzikálních a mechanických vlastností, tvarové stálosti, tribologických vlastností apod. Poměrně často se používají také polymerní směsi a kompozity s polymerní maticí.

2.2 Bioplasty

Plasty jsou v dnešním průmyslu nedílnou součástí. V mnoha odvětvích jsou již nenahraditelné díky svým vlastnostem a snadné automatizaci výroby. Zejména obalový materiál a produkty k jednorázovému použití tvoří velkou část odpadu. Tento odpad potom často končí nejen na skládkách, ale také v životním prostředí. Dvě třetiny veškerých vyrobených obalů (včetně papírových a skleněných) jsou určeny pro balení potravin. Obalový průmysl je největším spotřebitelem plastů ze všech odvětví [5]. Většina dnes používaných plastů se vyrábí z neobnovitelných zdrojů (především z ropy), které se v přírodě rozkládají až 1000 let [6]. Recyklace plastů je progresivní možnost, jak využít plastového odpadu. Problematika recyklace plastů spočívá ve velkém množství typů plastů, které je třeba oddělovat a zpracovávat rozdílnými způsoby. Další možností nakládání s plastovým odpadem je jeho spalování za účelem získávání tepelné energie. Spalování ropných plastů však sebou nese úskalí ve formě nežádoucí produkce skleníkových a toxických plynů [5]. Kvůli opravdu dlouhému času rozkladu konvenčních plastů,

ale také snaze se oprostit od závislosti na fosilních surovinách, se začínají stále více využívat bioplasty. Bioplasty jsou vítanou alternativou díky své obnovitelnosti. Slovo bioplast označuje více skupin polymerů, které mohou příponu bio mít z více důvodů. Základní rozdělení je patrné z obr. 2.1. Plasty, které jsou biodegradovatelné, mohou být na biologickém nebo fosilním základě. Obě tyto skupiny podléhají rozkladu, většinou na vodu, zbytkovou biomasu a oxid uhličitý nebo methan. Plyn, na který se rozloží, je určen podmínkami při rozkladu (přítomností kyslíku). V případě přítomnosti kyslíku se biopolymery rozkládají na oxid uhličitý, vodu a zbytkovou biomasu, pokud není kyslík při rozkladu přítomen, dochází k rozkladu na methan, vodu a zbytkovou biomasu [7, 8].



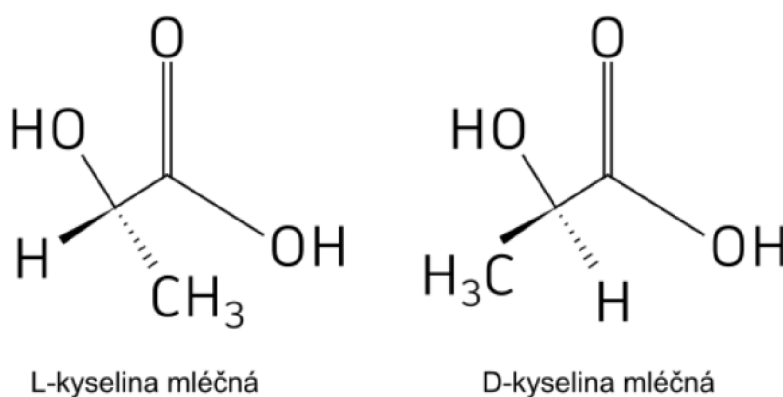
Obr. 2.1 Schéma rozdělení biopolymerů [9]

Biopolymery se dále dělí na ty, které jsou přírodního původu a vytvářejí je organismy a skupinu tzv. syntetických biopolymerů, které jsou syntetizovány z látek, jež se v přírodě vyskytují, ale nemají polymerní charakter. Skupina, která je tvořena organismy, ať už rostlinami, živočichy nebo mikroorganismy produkují jeden nebo více ze tří polymerů: polysacharidy, proteiny nebo polyestery, které jsou produkovány mikroorganismy [7]. Mezi polysacharidy patří škrob, lignin a celulóza, kterou tvoří tři čtvrtě rostlinné hmoty na Zemi [7, 10]. Proteiny plní různé funkce ve všech živých organismech: stavební (kolagen, keratin), skladovací, ochranné a další. Jsou dále děleny na živočišné (keratin, kolagen a želatina) a rostlinné, které se nachází v bramborách, sóji

a jiných plodinách. Mikroorganismy produkují polyestery jako zásobní zdroj energie. Mezi tyto polymery se řadí např. polyhydroxyalkanoát (PHA) [7, 11]. Skupina syntetických bioplastů má také původ v živých organismech, ale ty produkují pouze monomerní složku. Mezi tyto látky patří kyselina mléčná, triglyceroly a různé aminokyseliny, které se následně syntetizují na biopolymer [7].

2.3 Kyselina polymléčná

Polylactic acid (PLA) neboli kyselina polymléčná je termoplastický biopolyester. Tento polymer vykazuje semikrystalickou strukturu, v případě rychlého ochlazení převládá struktura amorfni. Je netoxický, křehký a tuhý, tyto vlastnosti se dají ovlivnit pomocí aditiv [7, 8]. Kyselina polymléčná obsahuje ve své struktuře asymetrický uhlík, který zapříčiňuje různou optickou aktivitu. Existuje ve formě dvou stereoisomerů L(-) a D(+) viz obr. 2.2. Znaménka označují směr otáčení polarizovaného světla, přičemž L(-) stáčí rovinu polarizovaného světla směrem vlevo a D(+) naopak směrem vpravo [8]. Kyselina poly-L-mléčná (PLLA) a kyselina poly-D-mléčná (PDLA) jsou opticky aktivní, semikrystalické materiály. Běžně se nedají vyrobit 100% čisté L- ani D- materiály a vždy jsou obsaženy v materiálu obě v nějakém poměru. Kombinací těchto dvou kyselin 1:1 se získává kyselina poly-DL-mléčná (PDLLA), která je amorfni a opticky inaktivní [12]. Pro technickou praxi se nejčastěji využívá PLLA díky lepším mechanickým vlastnostem [13]. Obsažený L-laktid zvyšuje teplotu tání a teplotu skelného přechodu.



Obr. 2.2 Struktura L- a D- mléčné kyseliny

Kyselina polymléčná se v průmyslu vyrábí především dvěma metodami, chemickou syntézou přes laktonitril nebo fermentačním procesem. Kyselina mléčná potřebná k jeho výrobě se získává fermentací cukrů nebo škrobů obsažených v kukuřici, bramborách, cukrové třtině a jiných zemědělských plodinách. Škroby obsažené v plodinách se štěpí na molekuly glukózy. Získaná glukóza je za pomoci bakterií mléčného kvašení fermentována na kyselinu mléčnou [14].

Při chemické výrobě kyseliny mléčné je vstupní surovinou laktonitril. Laktonitril je vedlejším produktem při výrobě akrylonitrilu, což je surovina pro výrobu akrylonitril-butadien-styrenu (ABS) a polyakrylonitrilu (PAN). Laktonitril je pomocí hydrolyzy s kyselinou sírovou nebo kyselinou chlorovodíkovou přeměněn na kyselinu polymléčnou a příslušnou sůl. Pro odstranění soli z roztoku se kyselina polymléčná naváže na methanol za vzniku methylalkanátu, jež je následně z roztoku destilován. Získaný methylalkanát je poté hydrolyzován vodou na kyselinu mléčnou a methanol [15]. Po získání kyseliny mléčné, jedním ze způsobů výše popsaných, následuje samotná polymerace, jež může probíhat různými způsoby. Jeden ze způsobů je přímá polykondenzace, při které je vedlejším produktem voda a nastává problém s jejím odstraněním. Polykondenzací je dosahováno malé molární hmotnosti vzniklé kyseliny polymléčné, což je důvod proč se tato metoda využívá v omezené míře. Výhodnější a také více využívanou metodou je tzv. polymerizace otevřením laktidového cyklu. Pro tvorbu polymeru je nejprve nutné vytvořit z monomeru kyseliny mléčné dimer, který obsahuje zmíněný kruh. Vzniklý materiál je následně při zvýšené teplotě (140 – 180) °C katalyticky přeměněn na polymer za přítomnosti katalytických činidel. Katalytická činidla jsou důležitá pro otevření kruhu, používají se katalyzátory na bázi alkalických kovů nebo petal-alkoxydů [14].

Fyzikální vlastnosti PLA jsou dány strukturou a teplotou skelného přechodu (T_g) zejména u amorfní formy PLA. Při teplotách vyšších než je teplota skelného přechodu (T_g) dochází k výraznému snížení pevnosti a modulu pružnosti. Teplota skelného přechodu (T_g) se pohybuje okolo 60 °C a teplota tání (T_m), která je v rozmezí okolo (120 – 180) °C jsou závislé na poměru PLLA a PDLA, jak je zřejmé z tab. 1 [16]. Teplota skelného přechodu se dá zvýšit smícháním s jinými polymery, které ji mají vyšší. Pokud je požadována biodegradabilita kopolymeru, je vhodné využít jiného bioplastu. Hustota PLA se pohybuje v rozmezí od (1,25 – 1,36) g/m³ v závislosti na poměru L- a D-laktidů a krystalinitě [17]. Pevnost v tahu je (28-70) MPa, poměrné prodloužení při přetržení 26 %. Modul pružnosti (E_t) je potom od (1,2 – 3) GPa [18]. Jedná se o křehký plast. Do PLA jsou přidávána také aditiva pro zrychlení a usnadnění jejího biologického rozkladu.

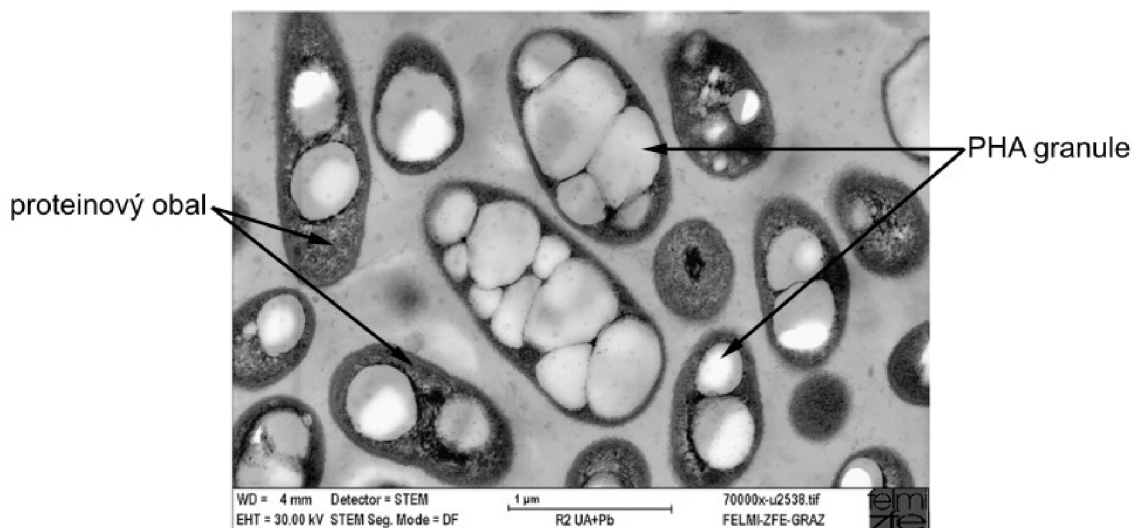
Tab. 1 Změna tepelných vlastností v závislosti na poměru PLLA a PDLA [12]

Polymer PLLA/PDLA	Teplota skelného přechodu [°C]	Teplota tání [°C]
100 % PLLA	63	178
95 % PLLA + 5 % PDLA	59	164
90 % PLLA + 10 % PDLA	56	150
85 % PLLA + 15 % PDLA	56	140
80 % PLLA + 20 % PDLA	56	125

Pro medicínské aplikace se také snižuje relativně velká hydrofobie, kterou tento materiál disponuje. Lépe tak přilne ke tkáním a snižuje riziko zánětu [19]. Pro některé aplikace je také potřeba zavést reaktivní skupiny pro chemické vázání léčiv. Mechanické vlastnosti jsou dosti podobné s polyethylentereftalátem (PET), jelikož pevnost a modul pružnosti jsou velmi blízké. K výrobě PLA je však zapotřebí o 36 % méně energie a o 44 % menší produkce oxidu uhličitého [9]. Produkce a využití PLA v průmyslu s postupem času roste. Využívá se především pro nákupní tašky, kelímky a láhve obalového průmyslu [9]. Tyto produkty jsou většinou určeny k jednorázovému použití, což vede k větší šanci těchto produktů se dostat do životního prostředí. PLA tak právem nahrazuje konvenční plasty díky své rozložitelnosti a netoxicitě. Další zajímavou vlastností je průhlednost, která je pro obaly často podstatná, pro zákazníky, kteří tak mohou zkontrolovat stav produktu při koupi, zejména pokud jde o potraviny [9]. Nevýhodou je naopak nákladnost výroby a omezená molekulová hmotnost. PLA proti konvenčním plastům vykazuje horší bariérové vlastnosti, kdy je propustnost plynů větší a propustnost par až pětkrát větší [20]. Horší bariérové vlastnosti jsou nepříznivé, pokud jsou potraviny baleny v ochranné atmosféře, která tak uniká. Naopak propustnost může být výhodou u potravin, které samy produkují páry a potřebují je odvětrávat [21]. S biodegradabilitou se nese obtíž s trvanlivostí plastů, kdy plasty na bázi ropy mají mnohem větší životnost. To opět přispívá k aplikačnímu využití na jednorázové produkty a obaly [14]. Moderní technologií zpracování je 3D tisk, kde se PLA používá často hlavně u technologie FDM. Tato metoda spočívá v roztavení struny a nanášení ve vrstvách pomocí tiskové hlavy. Pro 3D tisk je PLA výhodná, jelikož při jejím zahřívání nedochází k odpařování škodlivých výparů a tak je vhodná i pro hobby domácí použití [22]. Zároveň vytištěné díly vykazují vcelku dobré mechanické vlastnosti, kde ovšem záleží na směru namáhání vůči vrstvám. PLA je snadno zpracovatelná na strojích pro konvenční plasty. Je možno z ní vyrobit na standardních strojích výlisky, folie, či vlákna, která se využívají pro obalový průmysl nebo medicínské účely [19].

2.4 Polyhydroxyalkanoáty

Polyhydroxyalkanoáty (PHA) jsou polymery, jež vytvářejí mikroorganismy jako zásobní látku v případě, pokud mají nadbytek uhlíku, viz obr. 2.3. Příkladem jsou bakterie z čeledi Halobacteriaceae, které jsou z řádu Archea a je známo více než 90 rodů. Zejména rody *Bacillus megaterium* a *Pseudomonas* produkují biopolymer s příznivými vlastnostmi. Bakterie se za účelem větší molekulové hmotnosti, aktivních skupin, či jiných požadavků geneticky modifikují a vznikají geneticky modifikované organismy (GMO), které produkují polymer s požadovanými vlastnostmi [5, 23].

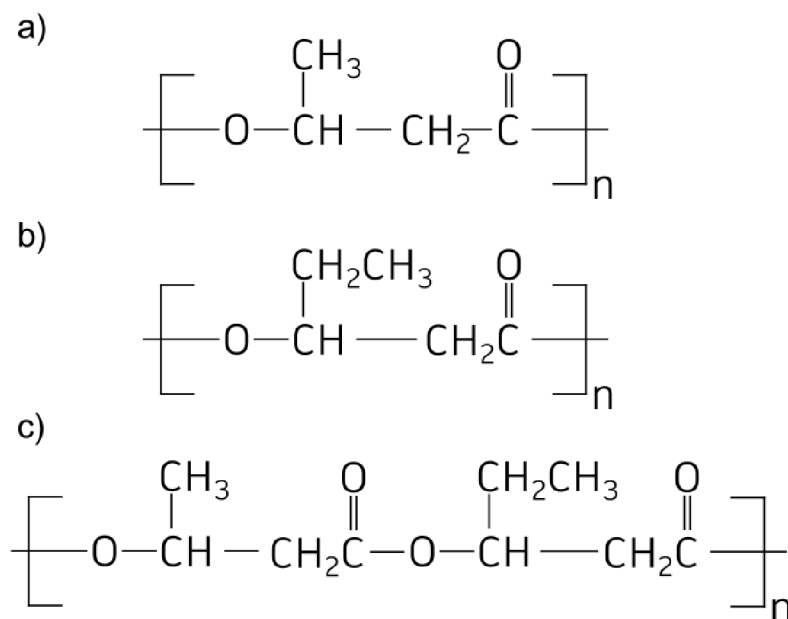


Obr. 2. 3 Elektronový snímek PHA granule uvnitř bakterií [24]

Průmyslová výroba může být realizována za pomoci různých druhů mikroorganismů v kombinaci s různými zdroji uhlíku. Jako zdroje uhlíku se nabízí využívat vhodné odpadní látky z průmyslu. Běžně se využívají látky, které obsahují sacharidy, potažmo škroby syntetizované plodinami (brambory, rýže, cukrová třtina aj.). Mezi další vhodné látky se dá zařadit odpad z produkce biodieselu (glycerol a odpadní oleje), nebo odpadní vody z papírenského průmyslu, které obsahují organické látky. Tyto suroviny je často potřeba upravit před samotnou výrobou PHA. Mezi ekonomicky a ekologicky nejvýhodnější zdroje uhlíku se potom řadí použité rostlinné oleje a živočišné tuky. Tyto materiály jsou odpadem při přípravě jídla a je obtížná jejich likvidace. Z ekonomického hlediska je výhodná jeho cena, jakožto odpadu. Tento způsob je však výhodný pouze při zajištění dostatečného objemu potřebného k efektivní průmyslové výrobě PHA [19, 20]. Výroba PHA se uskutečňuje ve dvou krocích upstreamu, což je kultivace bakterií, a downstreamu neboli získávání výsledného produktu. V prvním kroku se volí vhodné bakterie a jim přizpůsobené kultivační prostředí. Pro úspěšnou výrobu je třeba zajistit vhodný poměr uhlíkové suroviny a zdroje dusíku, pH, podíl stopových prvků a dávkování živin. Výnosnost PHA se zvyšuje uvedením bakterií do stresových situací například změnou teploty nebo přidáním solí [25, 26]. Dalším krokem výroby je separace suroviny neboli downstream. Je nutné narušit buněčnou stěnu bakterií a uvolní tak PHA granule. Lze jej provádět různými způsoby, mechanickým, biologickým nebo chemickým. Chemický způsob se využívá v současnosti nejčastěji. PHA se rozpouští v chloroformu, methanolu nebo v jiném vhodném ketonu. Následně se rozpouštědla odpařují a provádí se čištění. Tento postup zajišťuje velmi dobrou čistotu, avšak nejedná se o neekologičtější metodu vzhledem k objemu používaných rozpouštědel. Biologická metoda spočívá ve schopnosti enzymů trávit proteiny a fosfolipidy, jimiž je tvořen obal PHA

granulí. Následným procesem je filtrace od zbytku buněk, což opět vede k dobré čistotě produktu. V poslední řadě pro porušení struktury se dá využít zvýšené teploty, vibrací, případně mletí. Následně je opět zapotřebí odfiltrovat požadované granule PHA od buněk bakterie. Různé metody se používají i v závislosti na získávaném polymeru [26–29].

Výsledné polyhydroxyalkanoáty se rozdělují podle počtu atomů uhlíku obsažených v základních monomerech do tří základních skupin. PHA mohou být tvořeny krátkými monomerními řetězci, které obsahují (3-5) atomů uhlíku a jsou označovány jako (scl-PHA), předpona scl- znamená krátkou délkou řetězce (short chain length). Pokud jsou PHA složeny z monomerů obsahujících (6-14) uhlíků, jsou označovány předponou mcl-, neboli střední délkou řetězce (medium chain length). Polyhydroxyalkanoáty, jejichž monomery se skládají z dlouhých řetězců uhlíku (long chain length), jsou označovány (lcl-PHA) [26, 28]. Nejrozšířenější PHA spadá do skupiny scl-PHA a jedná se o poly-3-hydroxybutyrát (P3HB). Dalšími významnými zástupci jsou poly-4-hydroxybutyrát (P4HB) a polyhydroxyvalerát (PHV). Tyto polymery mohou tvořit i kopolymery například kombinací P3HB a PHV, kdy vzniká poly(hydroxybutyrát-ko-hydroxyvalerát) (PHBV), viz obr. 2.4.



Obr. 2. 4 Schéma znázornění konstitučních jednotek makromolekulárního řetězce polyhydroxyalkanoátů a) PHB, b) PHV, c) kopolymer PHBV [7]

Poly-3-hydroxybutyrát je stereoregulární což zapříčiňuje jeho vysokou krystalinitu, s čímž souvisí jeho tvrdost a křehkost. Vlastnosti se mnohou lišit v závislosti na molární hmotnosti a skladbě monomerních jednotek. Jak je zřejmé z tab. 2, kopolymer PHBV má značně menší teplotou tání

a zároveň vyšší tažnost a houževnatost. Teplota degradace PHB není příliš vzdálená od teploty tání, která se pohybuje okolo 200 °C, což může být problémem při zpracování [26].

Tab. 2 Srovnání vybraných vlastností PHB, PHBV a PP [24]

Mechanická vlastnost	PHB	PHBV ^a	PP
Teplota tání [°C]	179	145	170
Pevnost v tahu [MPa]	40	32	34,5
Modul pružnosti [GPa]	3,5	102	1,7
Tažnost [%]	6	50	100-600
Hustota [kg/m ³]	1200	1150	900

^a Složení 80 % PHB a 20 % PHV

Vzhledem k obtížné výrobě, která je v současnosti stále nákladná, se tyto materiály využívají především pro medicínské aplikace díky biokompatibilitě, kterou disponují. Dále se využívají zejména jako antibakteriální stehy, kapsle pro dlouhodobé uvolňování léčiv a dočasné implantáty [26, 30]. Pokud jde o uplatnění mimo biomedicínský průmysl, pak jde především o výrobky s krátkou životností, jako jsou obaly potravin, jednorázové nádoby aj. V některých případech PHA nahrazuje polyethylen (PE), jako například mulčovací fólie. Tyto fólie by potom mohly být na konci sezóny kompostovány a tím snížit podíl odpadu [30].

Biodegradace PHA je vlastností, která je vnímána jako přednost před plasty na ropné bázi. Biologická rozložitelnost PHA na rozdíl od některých bioplastů nevyžaduje speciální podmínky přístupu vzduchu. Je možné jej rozkládat tepelnou degradací či enzymatickou hydrolýzou aerobně nebo anaerobně. Enzymatická hydrolýza je ve své podstatě opačný proces výroby PHA, kdy bakterie, jež produkují PHA, jsou schopné produkovat také intracelulární depolymerázy. Extracelulární depolymerázy jsou potom produkovány jinými bakteriemi, jež se živí PHA z odumřelých buněk [31].

2.5 Polymerní směsi

Vytváření polymerních směsí je jeden ze způsobů, jak docílit lepších vlastností polymerů. Směs se tvoří ze dvou, či více polymerů, které se svými hlavními vlastnostmi kompenzují nedostatky jiného polymeru. Při vytváření polymerních směsí je snahou získat vlastnosti lepší než mají jednotlivé složky, tento jev se nazývá synergie. Do směsí dvou a více polymerů se potom může přidávat tzv. kompatibilizátor, který zlepšuje mísitelnost jednotlivých složek [32]. Lze také přidávat další aditiva, která dodávají vlastnosti, jež dané polymery nemají, nebo jen v omezené míře. Aditiva mohou mít vliv na požadované užité vlastnosti, např. mechanické vlastnosti, teplotní odolnost, zpracovatelnost aj. Podle požadované výsledné vlastnosti se přidávají, plniva, stabilizátory, nadouvadla, změkčovadla, pigmenty atd.

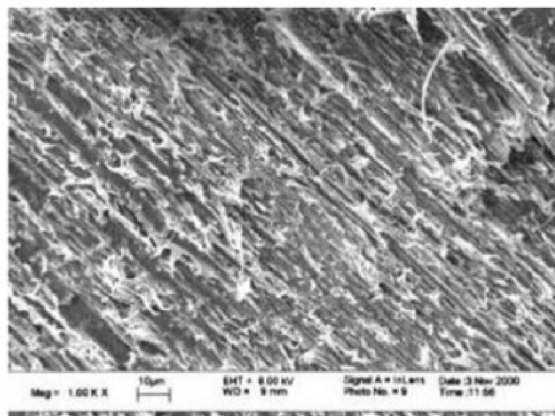
Příprava polymerní směsi spočívá v promíchání jednotlivých směsí na co nejvíce homogenní materiál. Ve skutečnosti však většinou vzniká heterogenní, nebo mikroheterogenní směs. Mísení polymerních směsí může probíhat mechanicky nebo chemicky. Chemické míchání lze realizovat pomocí ko-rozpouštědel, ve kterých se rozpustí jednotlivé složky směsi, nebo lze využít monomeru jako rozpouštědla pro jinou složku směsi. Z takto vzniklých roztoků se následně syntetizují požadované polymery. Mechanický způsob mísení je možné realizovat v pevném nebo kapalném skupenství, přesněji plastickém stavu. Vytváření směsí v pevném skupenství probíhá většinou v bubnových nebo sudových míchačkách, kde jsou promíchávány prášky, případně granule, jednotlivých složek směsi. Nejčastěji je využíváno míchání v plastickém stavu, kdy jsou složky směsi míseny v šnekovém extrudéru, kdy díky smykovému namáhání dochází k rozprostření jednotlivých složek v celém objemu směsi. Lze využít jednošnekový extrudér, který je vybaven vhodným typem šneku v kombinaci s přídatnými statickými prvky, pro zvýšení smykového namáhání směsi. Lepší homogenity směsi je dosahováno v dvoušnekovém extrudéru, kde díky pohybu dvou šneků dochází k vysokému smykovému namáhání [32, 33].

Mísitelnost je závislá především na struktuře, polaritě, molární hmotnosti a krystalinitě. Je větší pravděpodobnost, že se budou lépe mísit polymery s polaritou a strukturou k sobě blízkou. Lépe se také mísí polymery s podobnou molární hmotností, obecně by se dalo říct, že s rostoucí molekulovou hmotností se snižuje mísitelnost. Krystalinita jednotlivých polymerů znamená, že již každý z nich obsahuje více fází, pokud krystalizují ve směsi, vznikají vzájemně neprovázané krystalické složky. Existuje vzácný případ, kdy dochází k vytvoření ko-krystalizační fáze, což je společná fáze obou složek. Mezi další faktory ovlivňující mísitelnost polymerních směsí patří interakce mezi jednotlivými složkami. Řadí se mezi ně např. disperzní síly, vodíkové můstky, přenosy nábojů, dipólové interakce aj. Veškeré tyto interakce zamezují mísitelnosti. Pro některé směsi také může platit, že jsou mísitelné jen v konkrétním poměru a za určité teploty [34].

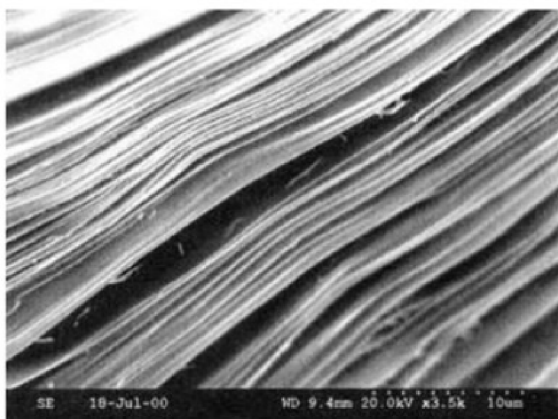
Pokud jsou polymery mísitelné, lze výsledné mechanické vlastnosti odhadnout váženým průměrem obou složek. V případě nemísitelných směsí má morfologie velký vliv na mechanické vlastnosti výsledné směsi [35]. Většina používaných polymerů je nemísitelná, díky jejich vysoké molekulové hmotnosti. Nemísitelné polymery tvoří vícefázové struktury směsi, kde výsledné vlastnosti jsou dány především morfologií [36]. Morfologie je ovlivněna reologickými vlastnostmi, povrchovým napětím a podmínkami zpracování. Podle zastoupení jednotlivých složek a typu zpracování mohou vznikat různé struktury směsi. Struktury se dělí podle tvaru jednotlivých složek na částicovou, vláknitou, lamelovou a ko-kontinuální, viz obr. 2.5.



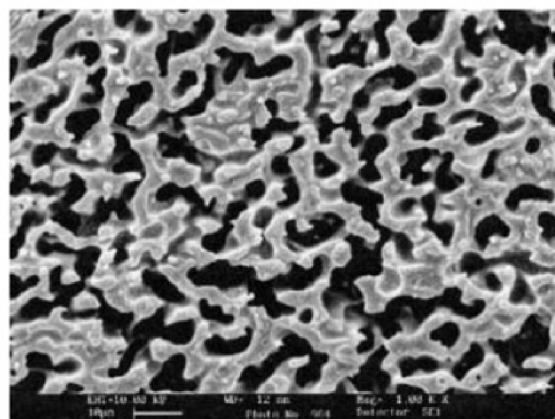
a) částicová striktura



b) vláknitá striktura



c) lamelová striktura



d) ko-kontinuální striktura

Obr. 2.5 Typy morfologie nemísitelných kopolymerních směsí [36]

Ko-kontinuální fáze je možná při koncentracích, kdy jsou obě složky schopné udržet určitý stupeň kontinuity. V této struktuře polymerní směsi koexistují fáze s vnitřní strukturou jednotlivých složek spojitě v celém objemu. Tato struktura vede ke zlepšení výsledných vlastností směsi. Ko-kontinuální strukturu lze při výrobě docílit více způsoby, jedním ze způsobů je mísením nemísitelných polymerů v tavenině. Při výrobě se mícháním nemísitelných polymerů nejprve vytvoří podlouhlá vlákna, která se po dlouhé době míchání začínají rozpadat na kapičky. Aby se rozpadu na kapičky zabránilo a umožnila se výroba ko-kontinuální struktury, lze přidat malé množství kompatibilizátoru, který snižuje mezifázové napětí [37].

3 Experimentální část

Experimentální část bakalářské práce se zabývá studii základních fyzikálních vlastností polymerních směsí na bázi kyseliny polymléčné a polyhydroxyalkanoátu. Vybrány byly kyselina poly(L-mléčná) (PLLA) Luminy L130, Luminy LX175 a polyhydroxybutyrát-ko-valerát (PHBV) PHI002. Pro ověření jejich aplikačního potenciálu probíhala experimentální studie vlastností materiálových systémů na vytlačovaných fóliích (zkušebních tělesech typu 2 dle ČSN EN ISO 527-3) a vstřikovaných zkušebních tělesech 1A dle ČSN EN ISO 527, resp. víceúčelových zkušebních tělesech typu A dle ČSN EN ISO 3167. Pozornost byla věnována zejména vlivu hmotnostního zastoupení jednotlivých složek na mechanické (tahové, rázové, ohybové) vlastnosti polymerních směsí a jejich teplotní odolnost.

3.1 Charakteristika materiálů

Kyselina poly-L-mléčná Luminy L130 se stereochemickou čistotou $\geq 99\%$ (L-isomerů) je homopolymer s vysokou teplotou tání ($175\text{ }^{\circ}\text{C}$) a střední tekutostí (MFR = $10\text{ g}/10\text{ min}$ při teplotě $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ a zatížení $2,16\text{ kg}$), který je vhodný pro technologii vstřikování a zvláknování (Total Corbion, Nizozemsko). Vyznačuje se zvýšenou rychlostí krystalizace, která však významně závisí na zpracovatelských podmínkách, resp. na teplotě formy. Při vstřikování do formy o teplotě ($20 - 30$) $^{\circ}\text{C}$ převládá amorfní podíl, krystalické struktury je dosahováno při vstřikování do formy o teplotě ($90 - 100$) $^{\circ}\text{C}$ [38]. Polymer se vyznačuje střední hodnotou molekulové hmotnosti $170\ 000\text{ g/mol}$ [39].

Kyselina poly-L-mléčná Luminy LX175 (Total Corbion, Nizozemsko) je naopak amorfní polymer s vysokou viskozitou, resp. s nízkou tekutostí (MFR = $3\text{ g}/10\text{ min}$ při teplotě $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ a zatížení $2,16\text{ kg}$) a teplotou tání ($155\text{ }^{\circ}\text{C}$), který je vhodný pro zpracování technologií vytlačování, tvarování nebo zvláknování [40]. Biopolymer obsahuje 4% kyseliny D-mléčné (stereochemická čistota je 96%) a dosahuje střední hodnoty molekulové hmotnosti $163\ 000\text{ g/mol}$ [41]. Oba dva polymery kyseliny poly-L-mléčné se vyznačují teplotou skelného přechodu $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, která je rozhodující pro jejich tvarovou stálost za působení teploty [40, 42]

Poly(3-hydroxybutyrát-ko-3-hydroxyvalerát) PHI 002 (NaturePlast, Francie) je semikrystalický polyester s teplotou tání $170\text{ }^{\circ}\text{C}$, teplotou skelného přechodu $5\text{ }^{\circ}\text{C}$, střední hodnotou molekulové hmotnosti $274\ 800\text{ g/mol}$ a tekutostí MFR = ($15 - 30$) $\text{g}/10\text{ min}$ (za podmínek $190\text{ }^{\circ}\text{C}/2,16\text{ kg}$). Jedná se o biologicky odbouratelný polymer v různých prostředích včetně průmyslového kompostování, který je předurčen pro zpracování technologiemi vstřikování a tvarování [38, 39].

3.2 Příprava materiálových směsí a zkušebních těles

Pro experimentální výzkum bylo připraveno celkem sedm polymerních struktur a směsí PLLA a PHBV v různých hmotnostních poměrech, tj. L130, L130/PHI002 (75/25), L130/PHI002 (50/50), LX175, LX175/PHI002 (75/25), LX175/PHI002 (50/50) a PHI002. Kompaundace směsí probíhala na granulační lince skládající se z dvoušnekového extrudéru Collin ZK 25E (Collin Lab and Pilot Solutions, Německo) a granulační jednotky ECON EWT10 (Econ GmbH, Rakousko). Z důvodu aplikace vodního chlazení byl vyrobený granulát před dalším zpracováním sušen ve vakuové sušárně Maguire LPD22 (Maguire, Pennsylvania, USA) po dobu 6 hodin při 80 °C. Takto připravené materiálové směsi byly následně použity pro vytlačování fólií a vstřikování zkušebních těles.

3.2.1 Zkušební fólie

Výroba zkušebních fólií probíhala na laboratorním mikrokompaundéru MC 15 HT (Xplore Instruments BV, Nizozemsko) viz obr. 3.1, uvnitř kterého byly soufázové kónické šneky o celkové délce 336 mm, průměru (22 - 9) mm a míchací délce 172 mm. Pro extruzi fólií bylo dále využito přídatného zařízení CFL 50 (Xplore Instruments BV, Nizozemsko), sestávajícího se z chladicího kalibračního válce a odtahovací jednotky.



Obr. 3.1 Mikrokompaundér Xplore MC 15 HT s přídatným zařízením CFL 50 při výrobě fólie

Vysušený materiál byl z násypky automaticky dávkován do pracovní komory, kde byl plastifikován a homogenizován. Díky vertikálnímu umístění komory bylo zajištěno odplynění. Pracovní komora zařízení umožňuje teplotní nastavení ve třech zónách, přičemž při výrobě byla nastavena konstantní teplota 200 °C a rychlost otáčení šneků 100 ot./min. Následně plastifikovaný materiál kontinuálně tekla skrz štěrbinovou vytlačovací hlavu o šířce 0,4 mm. Teplota vytlačovací hlavy byla nastavena na 210 °C. Vytlačovaná fólie byla chlazená stlačeným vzduchem, odtahována a navíjena na navíjecí válec.

3.2.2 Vstřikovaná zkušební tělesa

Pro širší ověření mechanických vlastností vytvořených polymerních směsí byla vstřikováním zhotovena víceúčelová zkušební tělesa typu A dle ČSN EN ISO 3167 a ČSN EN ISO 294-1, která kromě tahových vlastností umožňovala stanovit a hodnotit také jejich ohybové vlastnosti, rázovou houževnatost a tvarovou stálost za působení zvýšené teploty (stanovením teploty měknutí dle Vicata). Vstřikování bylo realizováno na hydraulickém vstřikovacím stroji Arburg Allrounder 520 S 1600-290 (Arburg, Německo) za procesních podmínek uvedených v tab. 3. Vstřikovací forma byla temperována pomocí temperačního média: vody cirkulující v temperačních kanálech tvarových částí obou polovin formy ISO typu A dle ČSN EN ISO 294-1. Forma obsahuje dvě tvarové dutiny a užívá rozváděcích kanálů tvaru T s kuželovým vtokem a štěrbinovým ústím vtoku, jehož výška je 2/3 výšky tvarové dutiny a šířka se rovná šířce tvarové dutiny v místě vtokového ústí. Výstřiky splňují rozměry zkušební tělesa A, které je specifikováno v ČSN EN ISO 3167. Po vyjmutí z formy a před zkoušením užitných vlastností byla zkušební tělesa kondicionována společně s vytlačovanými fóliemi při teplotě 35 °C a relativní vlhkosti 60 % po dobu 10 dnů v klimatické komoře (Teseco, Česká republika).

Vzhledem ke skutečnosti, že užitné vlastnosti plastů jsou kromě jejich chemické a molekulové struktury předurčeny uspořádáním makromolekul na nadmolekulární úrovni, byl pomocí metody diferenční snímací kalorimetrie dle ČSN EN ISO 11357 stanoven stupeň krystalinity výstřiků, který charakterizuje krystalický podíl ve struktuře biopolymerů. Výsledná hodnota stupně krystalinity je odrazem kinetických podmínek ve fázi chlazení (teploty formy) během procesu vstřikování. Výstřiky z PLLA Luminy L130 se vyznačují stupněm krystalinity 8 %, u výstřiků PLLA Luminy LX175 byl naměřen krystalický podíl 1 % (tato hodnota může být statistickou chybou vlivem metodických faktorů ověřování entalpií tání a sekundární krystalizace, materiál je v amorfním stavu) a u výstřiků z PHI 002 byla naměřena hodnota stupně krystalinity 62 %. Výsledky korespondují s převládající nebo plně materiálovou charakteristikou použitých biopolymerů, kdy materiály PLLA

Luminy LX175 a L130 představují biopolymery s převládající nebo amorfnní strukturou a materiál PHI 002 biopolymer se semikrystalickou strukturou.

Tab. 3 Procesní parametry vstřikování

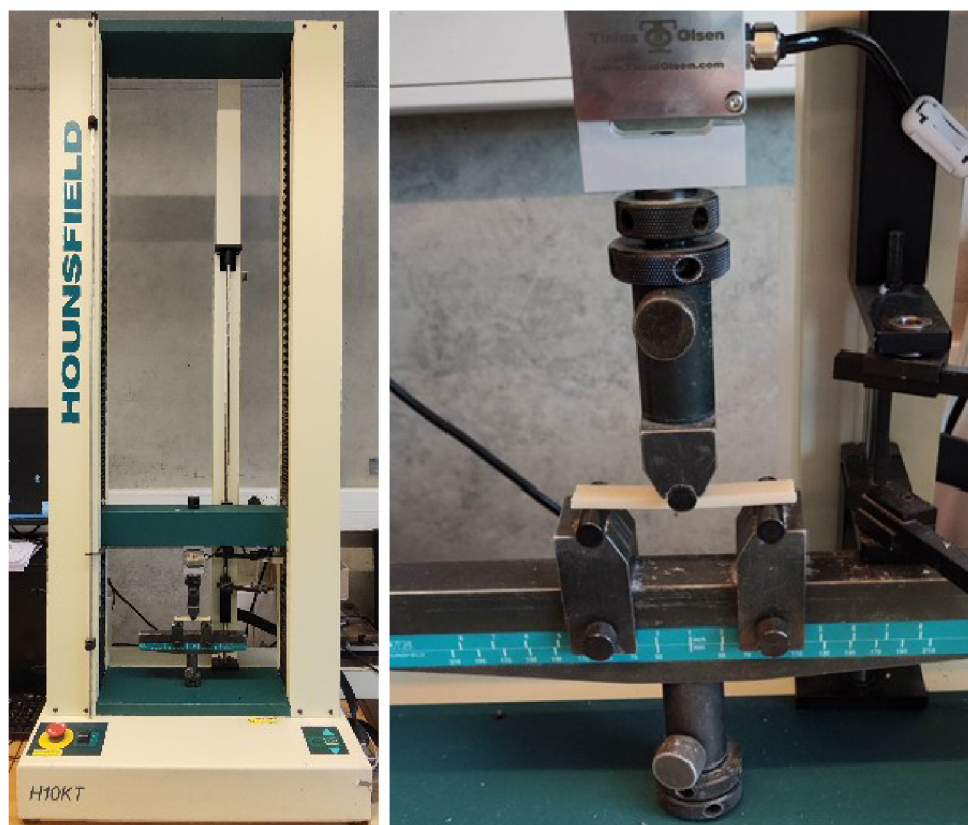
Procesní parametry	Hodnoty
Teplotní profil šneku při vstřikování PLLA [°C]	140-160-180-180-185
Teplotní profil šneku při vstřikování PHBV [°C]	170-175-180-185-190
Teplota formy [°C]	40
Rychlost vstřikování [cm ³ /s]	25
Objem taveniny [cm ³]	36
Zpětný tlak [MPa]	3
Obvodová rychlost šneku při plastifikaci [m/min]	25
Velikost dotlaku [MPa]	80
Doba dotlaku [s]	15
Doba cyklu [s]	60
Průměr šneku [mm]	30
Uzavírací síla [kN]	400

3.3 Stanovení ohybových vlastností

Zkoušky ohybových vlastností polymerních směsí probíhaly v souladu s normou pro tříbodový ohyb ČSN EN ISO 178. Výsledkem ohybové zkoušky je závislost napětí na deformaci, z které se pomocí rovnice (1) stanoví modul pružnosti v ohybu (E_f). Zkouška byla provedena na zkušebním zařízení HOUNSFIELD H10KT (Tinius Olsen, Ltd., Anglie), viz obr. 3.2. Postup zkoušky spočíval v tom, že trn působil na zkušební těleso o rozměrech (80 x 10 x 4) mm rychlostí 2 mm/min, které bylo mechanicky obrobena z víceúčelového zkušebního tělesa. Tělesa byla umístěna na podporách o rozteči 64 mm a snímací hlava zaznamenala závislost síly na dráze. Měření bylo prováděno na sedmi vzorcích. Výsledky měření včetně směrodatných odchylek se nachází v tab. 4.

$$E_f = \frac{\sigma_{0,25} - \sigma_{0,05}}{\varepsilon_{0,25} - \varepsilon_{0,05}} \cdot 100 \quad (1)$$

Kde značí:	E_f	modul pružnosti v ohybu	[MPa]
	$\varepsilon_{0,25}$	ohybová deformace (0,25%)	[%]
	$\varepsilon_{0,05}$	ohybová deformace (0,05%)	[%]
	$\sigma_{0,05}$	napětí v ohybu při deformaci $\varepsilon_{0,05}$	[MPa]
	$\sigma_{0,25}$	napětí v ohybu při deformaci $\varepsilon_{0,25}$	[MPa]



Obr. 3.2 Měření ohybových vlastností na stroji HOUNSFIELD

Tab. 4 Výsledné hodnoty ohybových vlastností polymerních směsí PLA a PHA

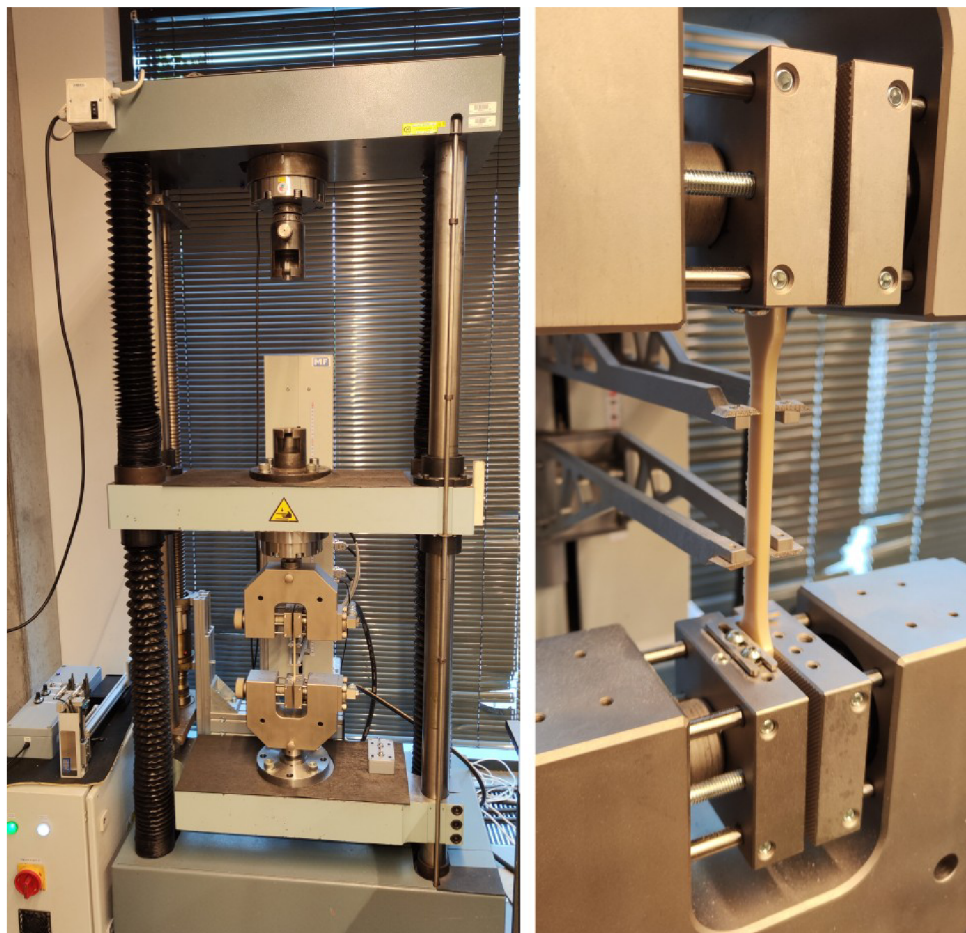
Materiál	σ_{fM} [MPa]	E_f [MPa]
L130	$107,2 \pm 0,5$	3385 ± 76
L130/PHI002 (75/25)	$91,9 \pm 0,5$	3421 ± 35
L130/PHI002 (750/50)	$88,0 \pm 1,3$	3972 ± 50
LX175	$106,6 \pm 0,7$	3402 ± 41
LX175/PHI002 (75/25)	$90,4 \pm 0,1$	3446 ± 35
LX175/PHI002 (50/50)	$77,2 \pm 2,9$	3843 ± 20
PHI002	$60,0 \pm 0,5$	4275 ± 33

3.4 Stanovení tahových vlastností

Tahové vlastnosti byly stanoveny pro díly, resp. zkušební vzorky ve tvaru fólií o tloušťce $(0,28 \pm 0,08)$ mm a vstříkovaná zkušební tělesa typu A (dle ČSN EN ISO 3167) o tloušťce $(4,0 \pm 0,2)$ mm.

3.4.1 Tahové vlastnosti vstřikovaných těles

Při měření tahových vlastností byla zjištěna pevnost v tahu (σ_m), modul pružnosti v tahu (E_t) a poměrné prodloužení při přetržení (ϵ_b). Zkouška byla provedena na zařízení TiraTest 2300 (Tira GmbH, Německo), viz obr. 3.3, v souladu s normou ČSN EN ISO 527 – 1,2. Pro měření poměrného prodloužení byl použit průtahoměr MFX 500-B (MF Mess- & Feinwerktechnik GmbH, Německo), který se při předpětí 2 N přiložil ke zkušebnímu vzorku. Předpětí slouží k eliminaci nelineární náběhové části grafické závislosti napětí-poměrné prodloužení. Počáteční měřená délka byla nastavena na 50 mm. Modul pružnosti byl stanoven při konstantní rychlosti 1 mm/min z oblasti deformací nižších 0,3 %, následně byla zkušební rychlost zvýšena na 5 mm/min a zkušební těleso bylo pro získání hodnot (σ_m) a (ϵ_b) zatěžováno až do svého porušení. Přehled naměřených hodnot je uveden v tab. 5. Modul pružnosti byl určen jako sečna křivky napětí-poměrné prodloužení, obdobně jako modul pružnosti v ohybu.



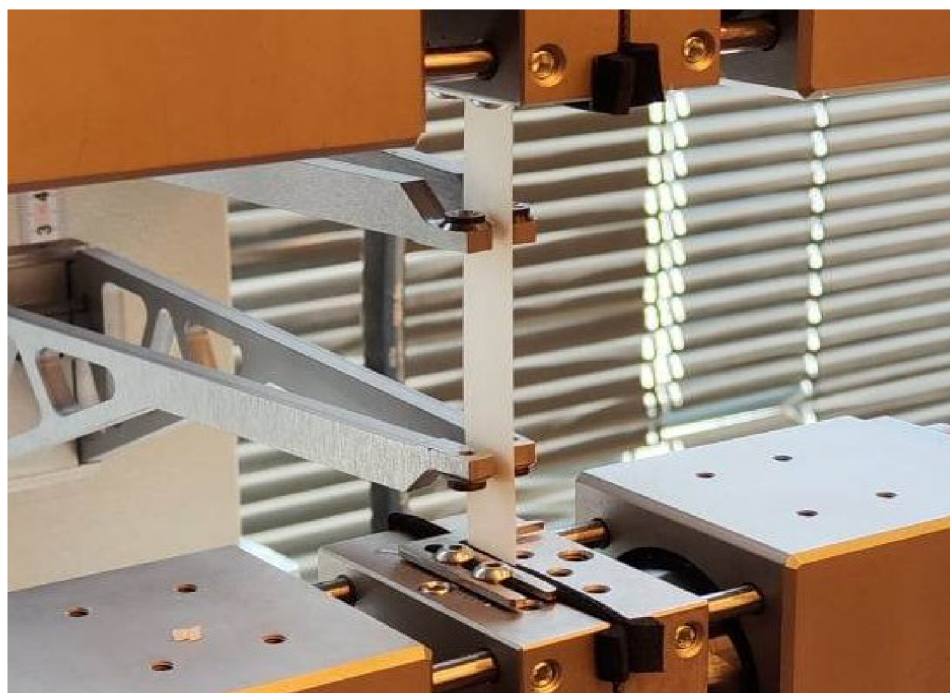
Obr. 3. 3 Měření vlastností v tahu na stroji TiraTest 2300 s průtahoměrem MFX 500-B

Tab. 5 Výsledné hodnoty tahových vlastností vstřikovaných zkušebních těles

Materiál	σ_m [MPa]	E_t [MPa]	ϵ_b [%]
L130	63,9 ± 1,0	3606 ± 13	5,4 ± 1,2
L130/PHI002(75/25)	50,4 ± 0,7	3359 ± 41	9,6 ± 9,8
L130/PHI002(50/50)	45,5 ± 1,3	3632 ± 36	2,5 ± 1,1
LX175	63,0 ± 0,7	3599 ± 13	6,8 ± 2,0
LX175/PHI002(75/25)	51,0 ± 0,4	3418 ± 41	5,1 ± 1,5
LX175/PHI002(50/50)	47,6 ± 0,5	3864 ± 36	2,0 ± 0,2
PHI002	36,0 ± 0,4	4108 ± 26	1,4 ± 0,1

3.4.2 Tahové vlastnosti fólií

Tahové vlastnosti fólií byly prováděny na totožném stroji dle normy ČSN EN ISO 527 – 3. Zkušební tělesa typu 2 o délce (150 ± 2) mm a šířce (15 ± 0,5) mm byla pomocí přípravku, přesné šablony a skalpelu vyřezávána z vyrobených fólií. Tloušťka zkušebních těles odpovídala tloušťce vyrobených fólií a každý vzorek byl změřen pomocí mikrometru. Vzorky byly vkládány mezi čelisti trhacího zařízení, do kterých byla vložena polyuretanová vložka pro zamezení předčasného přetržení v čelistech, viz obr. 3.4. Průtahoměr se přikládal po dosažení předpětí 5 N pro eliminaci náběhové části grafu. Modul pružnosti v tahu byl opět určován za konstantní rychlosti 1 mm/min, pevnost v tahu a poměrné prodloužení při rychlosti 5 mm/min. Pro každý materiál bylo zkoušeno 10 vzorků. Výsledné hodnoty jsou zaznamenány v tab. 6.



Obr. 3.4 Měření tahových vlastností fólií na stroji TiraTest 2300 s průtahoměrem MFX 500-B

Tab. 6 Výsledné hodnoty tahových vlastností zkušebních folií

Materiál	σ_m [MPa]	E_t [MPa]	ϵ_b [%]
L130	51,9 ± 1,7	3192 ± 44	4,3 ± 1,5
L130/PHI002(75/25)	43,7 ± 2,7	3455 ± 86	16,3 ± 9,7
L130/PHI002(50/50)	41,5 ± 1,7	3914 ± 131	2,0 ± 0,6
LX175	48,1 ± 2,8	3214 ± 203	4,4 ± 1,1
LX175/PHI002(75/25)	42,3 ± 2,3	3378 ± 321	11,7 ± 5,3
LX175/PHI002(50/50)	38,8 ± 1,1	3728 ± 123	8,6 ± 4,7
PHI002	28,3 ± 2,9	4260 ± 296	0,6 ± 0,1

3.5 Stanovení rázových vlastností

Rázové vlastnosti studovaných polymerních směsí byly posuzovány dle normy ČSN EN ISO 179-1 metodou Charpy. Výstupem rázové zkoušky je rázová houževnatost (a_{CU}), jež se stanovuje dle rovnice (2). Zkouška byla provedena na zařízení Resil Ceast 5.5 (Instron, Norwood, USA) s kyvadlem o energii 5 J, viz obr. 3.5. Zkouška spočívá v přeražení zkušebního tělesa o rozměrech (80 x 10 x 4) mm umístěného mezi dvěma podporami nárazem zkušebního kyvadla. Těleso je umístěno vodorovně pod osou otáčení kyvadla kolmo k jeho trajektorii tak, aby náraz probíhal na užší stranu zkušebního tělesa. Ve všech případech došlo k úplnému přeražení typu C. Korigovaná energie potřebná k přeražení vzorku, byla zaznamenávána zařízením. Průměry výsledných hodnot včetně směrodatných odchylek jsou uvedeny v tab. 7.



Obr. 3. 5 Rázové kladivo Resil Ceast 5.5

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

kde značí:	a_{cU}	rázová houževnatost Charpy	[kJ/m ²]
	E_c	korigovaná energie spotřebovaná pro přeražení tělesa	[J]
	h	tloušťka zkušebního tělesa	[mm]
	b	šířka zkušebního tělesa	[mm]

Tab. 7 Výsledky hodnoty rázové houževnatosti Charpy směsí PLA a PHA

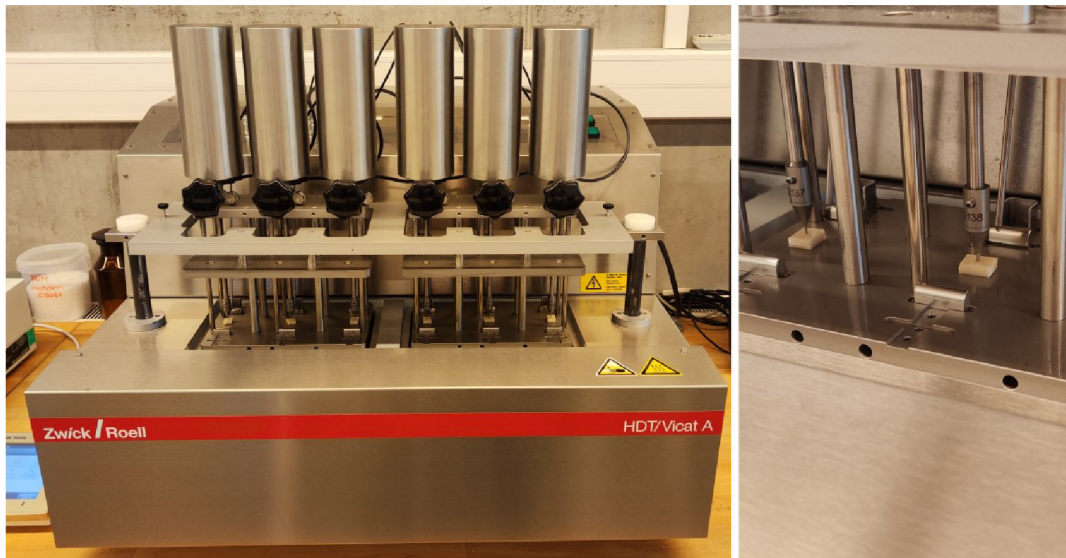
Materiál	a_{cU} [kJ/m ²]
L130	17,8 ± 0,4
L130/PHI002 (75/25)	22,3 ± 0,6
L130/PHI002 (50/50)	11,8 ± 0,6
LX175	16,9 ± 0,7
LX175/PHI002 (75/25)	15,6 ± 0,5
LX175/PHI002 (50/50)	10,8 ± 1,1
PHI002	5,6 ± 0,3

3.6 Stanovení teploty měknutí dle Vicata

Teplota měknutí dle Vicata, tzv. Vicatův stupeň (VST) vyjadřuje teplotní mez tvarové stálosti polymerů za zvyšující se teploty a je odrazem jejich chemického složení, molekulové a nadmolekulární struktury. Pro její stanovení byla použita metoda B120 dle ČSN EN ISO 306, při které je používáno zatížení 50 N a rychlost ohřevu 120 K/h. Zkouška spočívá ve vtlačování standardizované jehly s plochým hrotem o ploše 1 mm² do povrchu zkušebního tělesa konstantním zatížením za současného ohřívání vzorku. Výsledkem měření je teplota, při které dojde k průniku jehly do hloubky 1 mm pod povrch zkušebního tělesa. Zkušební vzorky jsou ponořeny v temperační lázni, která je tvořena silikonovým olejem. Pro přesnost měření se teplota snímá co nejbližší vtlačované jehle. Vzorky o rozměrech (10 x 10 x 4) mm (mechanicky obrobene z víceúčelových těles) byly vloženy do zařízení HDT/Vicat A (ZwickRoell, Německo), viz obr. 3.7. Po dvou minutách temperace vzorků při 25 °C se přitlačí jehla se závažím a po pěti minutách zatížení se vynuluje úchylkoměr a začne se zahřívat lázeň. Měřicí zařízení automaticky zaznamenává závislost posuvu na teplotě. Pro každou polymerní směs byly měřeny tři vzorky. Výsledky měření včetně směrodatných odchylek jsou uvedeny v tab. 8.

Tab. 8 Výsledné hodnoty VST polymerních směsí PLA / PHA

Materiál	VST [°C]
L130	60,4 ± 0,2
L130/PHI002 (75/25)	59,1 ± 0,2
L130/PHI002 (50/50)	71,3 ± 0,9
LX175	59,8 ± 0,4
LX175/PHI002 (75/25)	58,2 ± 0,1
LX175/PHI002 (50/50)	70,8 ± 0,7
PHI002	133,7 ± 0,4



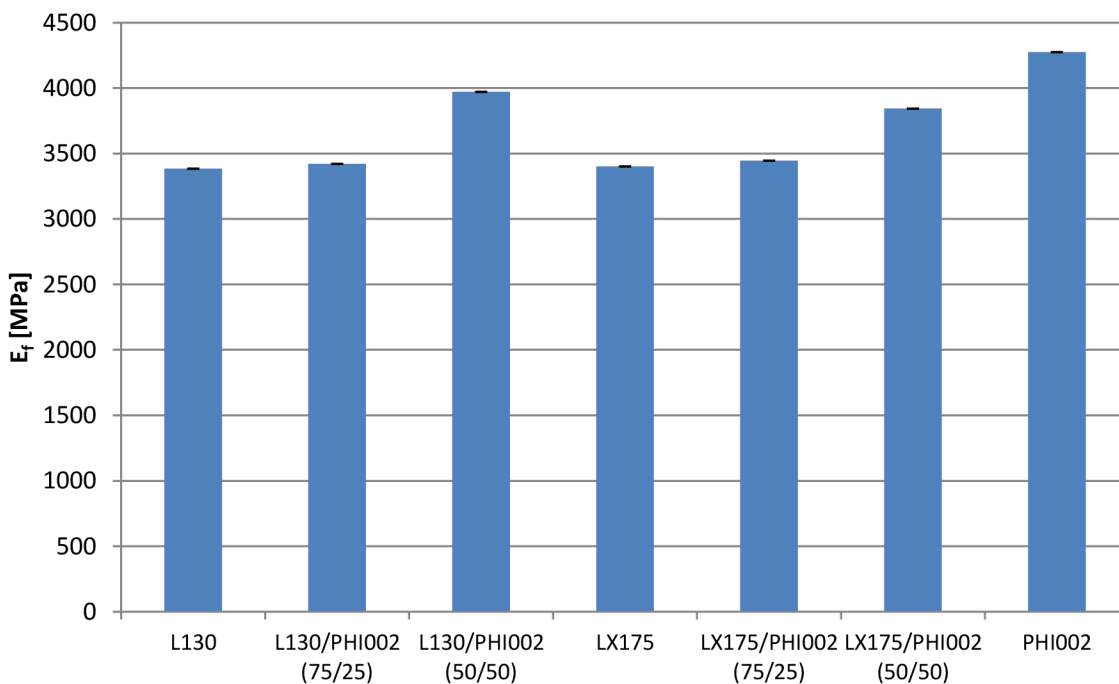
Obr. 3.7 Měření teploty měknutí na stroji HDT/Vicat A

4 Vyhodnocení výsledků a diskuze

Tato část bakalářské práce se zabývá vyhodnocením fyzikálních vlastností polymerních směsí PLLA/PHBV, v závislosti na množství PHBV PHI002 v biopolymerech PLLA Luminy L130 a Luminy LX175. Vyhodnocení probíhalo z naměřených hodnot, viz příloha 4 až příloha 8.

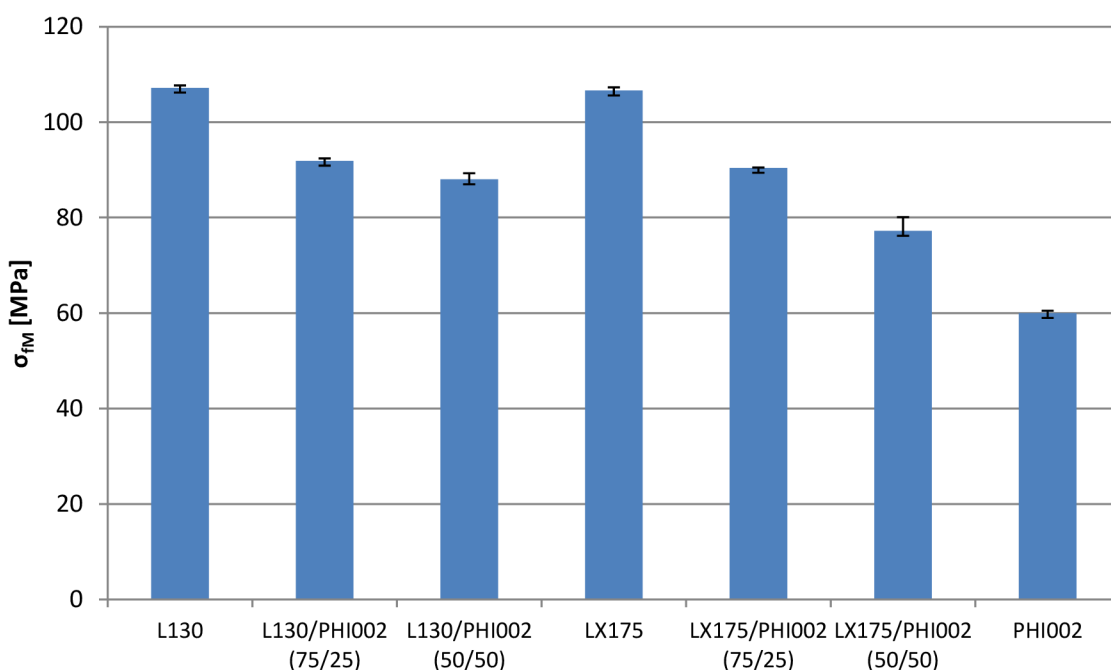
4.1 Vyhodnocení ohybových vlastností

Na základě výsledků provedeného měření ohybových vlastností lze konstatovat, že v obou případech PLLA (Luminy L130 i Luminy LX175) se zvyšujícím se hmotnostním poměrem PHBV PHI002 (vyšším než 25 %) roste modul pružnosti, viz obr. 4.1. Tento průběh byl očekávaný vzhledem k rozdílům ohybových modulů jednotlivých materiálů, kdy obě PLLA mají takřka totožné hodnoty ($E_f = 3390$ MPa), zatímco PHI 002 má modul pružnosti o 26 % vyšší ($E_f = 4270$ MPa). Obě směsi PLLA po přidání 25 % PHI002 vykazovaly konstantní tuhost materiálu. U směsi L130/PHI002 (50/50) došlo k nárůstu modulu pružnosti o 17 %, zatímco u směsi LX175/PHI002 (50/50) došlo ke změně o 13 % (v porovnání s 100% PLLA). U směsi 75/25 lze předpokládat, že tvorba morfologie struktury od jednotlivých složek je vzájemně omezována, na rozdíl od směsí 50/50, což ovlivňuje hodnotu modulu pružnosti. Modul pružnosti v ohybu souvisí významně s nadmolekulární strukturou v povrchové vrstvě výstřiku a je patrné, že směs semikristalických biopolymerů vykazuje vyšší hodnoty.



Obr. 4. 1 Porovnání modulu pružnosti v ohybu PLLA, PHBV a polymerních směsí PLLA/PHBV

Z grafické závislosti (viz obr. 4.2) je patrné, že zatímco na modul pružnosti směsí PLLA nemělo 25% zastoupení PHI002 vliv, pevnost v ohybu se pro směs L130/PHA002 (75/25) snížila o 14 % a u směsi LX175/PHI002 (75/25) došlo k obdobnému snížení o 15 % (v porovnání se 100% PLLA). Je patrné, že pro obě PLLA se hodnoty změnily takřka stejnou měrou, avšak při zvýšené koncentraci PHBV PHI002 na 50 %, došlo již k rozdílnému poklesu pro každý typ PLLA. U směsi L130/PHI002 (50/50) se pevnost snížila o 18 % proti L130, zatímco u LX175/PHI002 (50/50) došlo k poklesu o 28 % vůči čisté LX175. Je možné usoudit, že rozdílné reakce jednotlivých typů PLLA jsou dány stupněm mísitelnosti jednotlivých složek, který ovlivní strukturu a uspořádání amorfních / krystalických fází, tj. celkovou morfologii polymerní směsi a tím i její konečné užité vlastnosti.

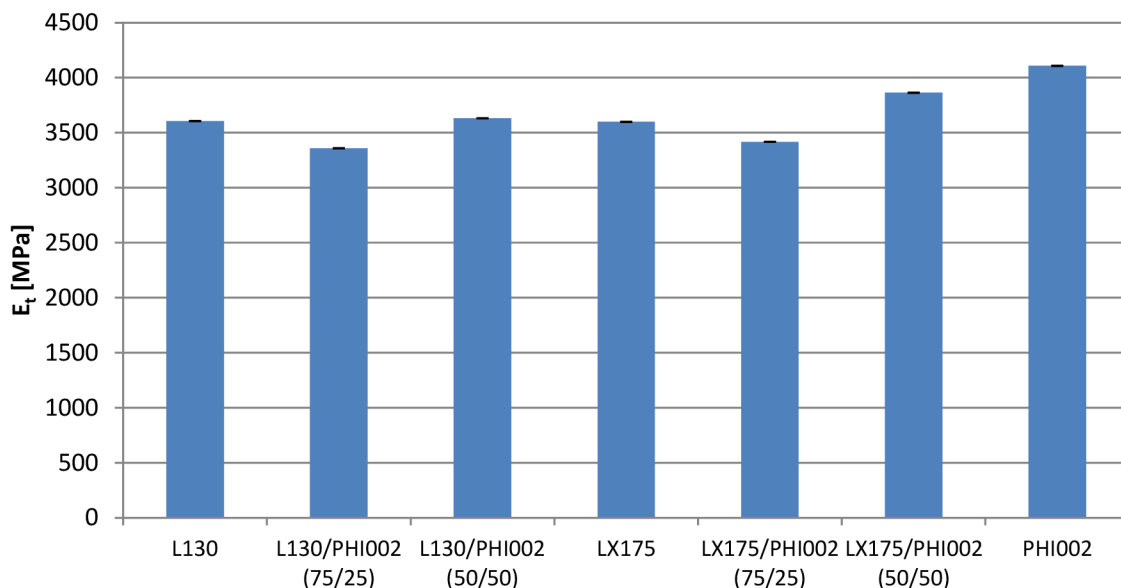


Obr. 4. 2 Porovnání pevnosti v ohybu PLLA, PHBV a polymerních směsí PLLA/PHBV

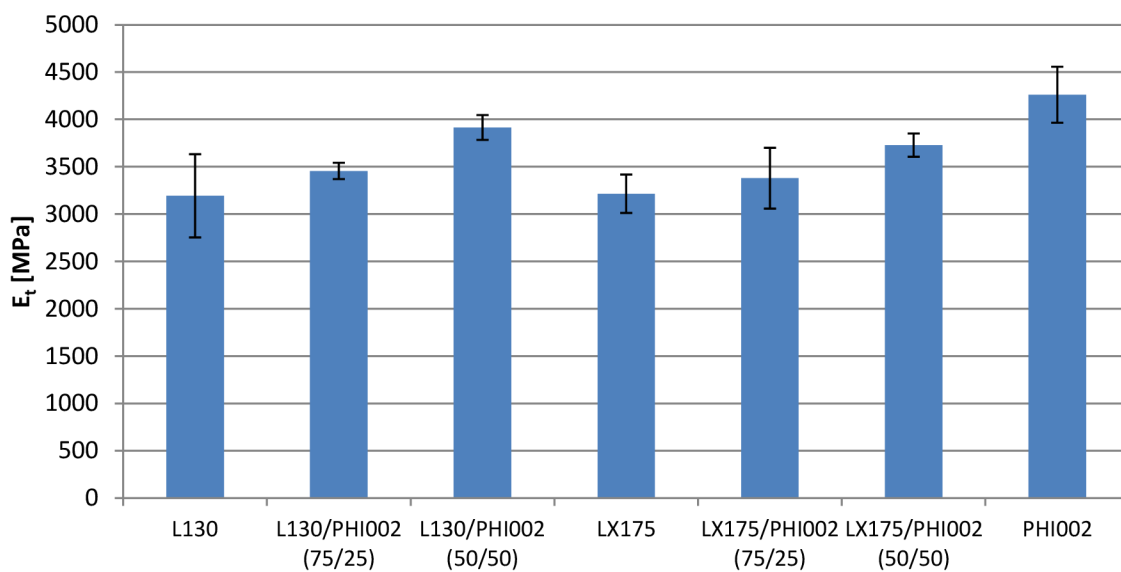
4.2 Vyhodnocení tahových vlastností

Tahové vlastnosti byly měřeny na vstříkovaných zkušebních tělesech i foliích. Vyhodnocovány byly pevnost v tahu (σ_m), modul pružnosti v tahu (E_t) a poměrné prodloužení při přetržení (ϵ_b). Výsledky měření modulu pružnosti (E_t) na zkušebních tělesech (viz obr. 4.3) ukazují, že při 25% koncentraci PHBV PHI002 ve směsích PLLA, došlo k mírnému poklesu tuhosti o 7 % v případě biopolymeru Luminy L130, a o 5% v případě Luminy LX175. U fólií (viz obr. 4.4) se tento jev neprojevil, což je dáno vyššími hodnotami směrodatných odchylek. Vyšší rozptyl hodnot modulu pružnosti u fólií je dán nehomogenitou jejich tloušťky. Pro směsi, které obsahovaly 50 % PHBV

PHI002 se modul pružnosti u většiny vzorků dle očekávání zvýšil. U fólií L130/PHI002 (50/50) došlo k zvýšení tuhosti o téměř 23 % z hodnoty 3192 MPa pro PLLA Luminy L130 na hodnotu 3914 MPa pro polymerní směs.



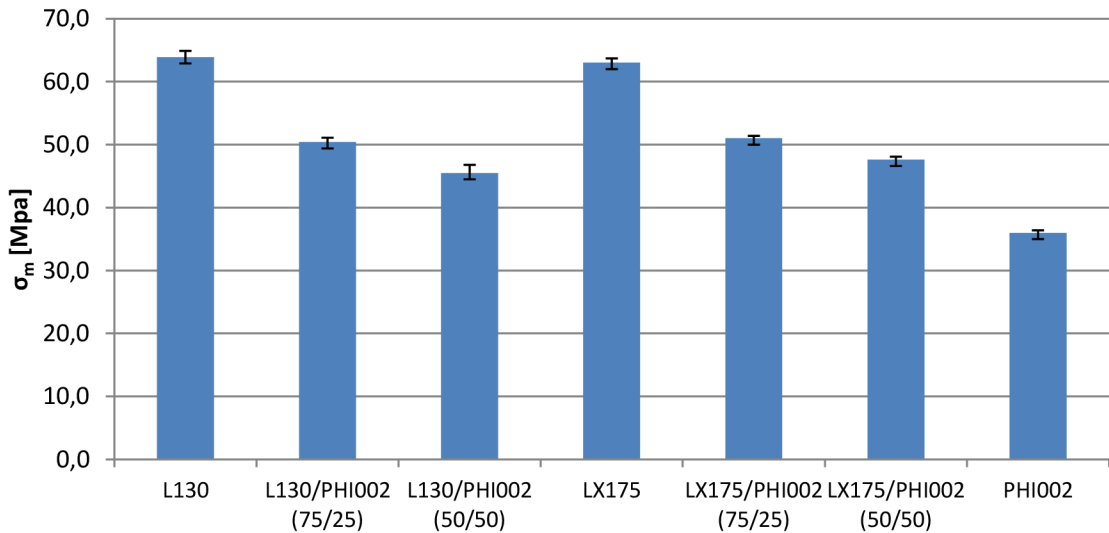
Obr. 4. 3 Porovnání modulu pružnosti v tahu PLLA, PHBV a směsí PLLA/PHBV u vstřikovaných zkušebních těles



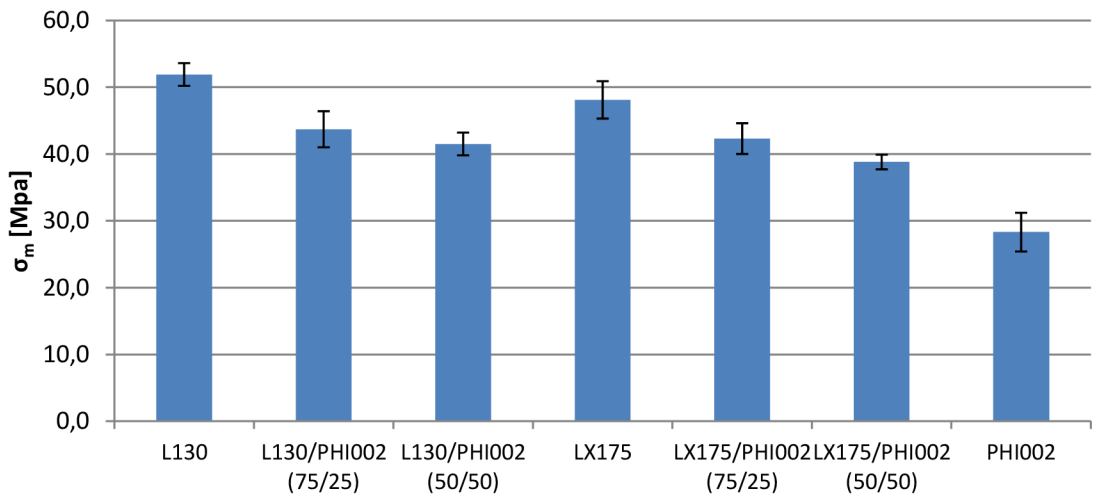
Obr. 4. 4 Porovnání modulu pružnosti v tahu PLLA, PHBV a směsí PLLA/PHBV u fólií

Další vlastností, která byla vyhodnocena u tahové zkoušky, je pevnost v tahu (σ_m), jejíž výsledky jsou graficky zobrazeny na obr. 4.5 a obr. 4.6. Pevnost polymerních směsí poklesla (v porovnání s čistými PLLA), v případě výstřiků L130/PHI002 (75/25) o 21 % a v případě směsi LX175/PHI002 (75/25) o 19 %, což je obdobná změna. Přidáním dalších 25 % PHBV PHI002 již nedošlo k tak

výraznému poklesu. Naměřen byl pokles pevnosti v tahu vstřikovaných těles o 10 % u L130/PHI002 (50/50), a u směsi LX175/PHI002 (50/50) došlo k poklesu o 7 % v porovnání s 25% koncentrací PHBV PHI002.



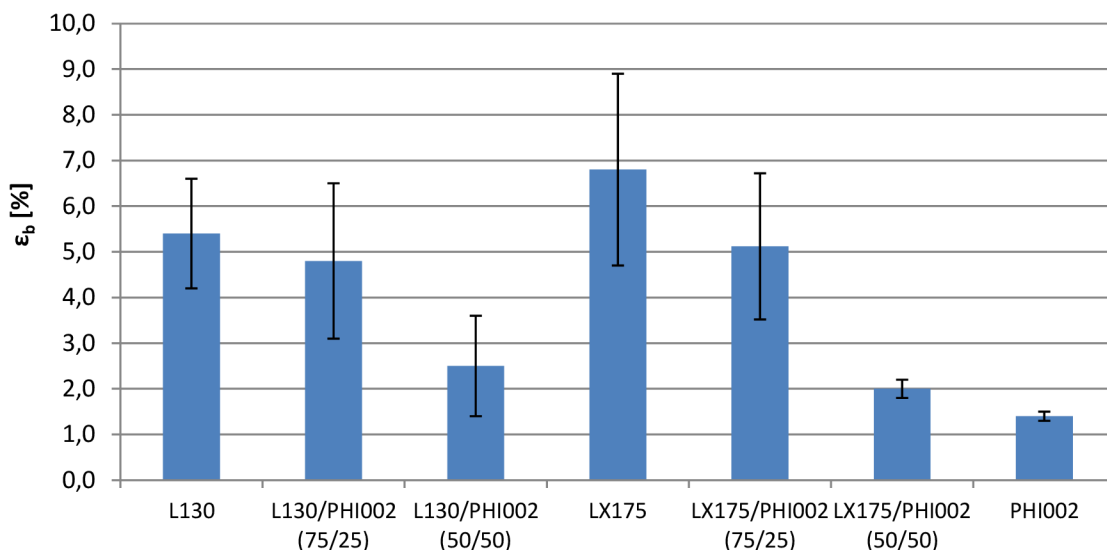
Obr. 4. 5 Porovnání meze pevnosti v tahu PLLA, PHBV a směsí PLLA/PHBV u vstřikovaných zkušebních těles



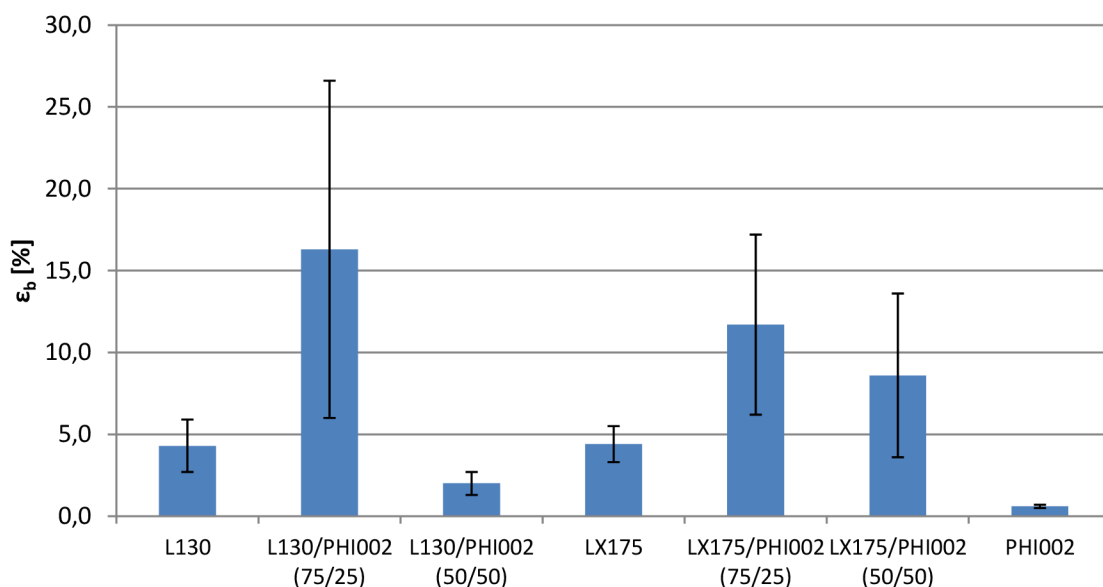
Obr. 4. 6 Porovnání meze pevnosti v tahu PLLA, PHBV a směsí PLLA/PHBV u fólií

Poslední vyhodnocovaná veličina při zkoušce tahem bylo poměrné prodloužení při přetržení (ϵ_b). Jak je patrné z grafického znázornění výsledků pro vstřikovaná zkušební tělesa (viz obr. 4.7), přidáním 25 % PHBV PHI002 nemělo v rámci směrodatných odchylek vliv na celkovou tažnost. U vstřikovaných směsí 50/50 došlo k poklesu celkového poměrného prodloužení, neboť PHBV se proti PLLA vyznačuje vyšší tuhostí, křehkostí a nižší tažností. V porovnání s čistou PLLA se u směsi L130/PHI002 (50/50) snížila hodnota poměrného prodloužení o 54 % a u LX175/PHI002 (50/50) došlo k poklesu o 71%. V případě fólií (viz obr. 4.8) došlo u směsi L130/PHI002 (75/25)

v porovnání s L130 k čtyřnásobnému nárůstu celkového poměrného prodloužení. Směs L130/PHI002 (50/50) snížila svou celkovou tažnost na polovinu. Pro biopolymerní směsi s Luminy LX175 došlo v rámci směrodatných odchylek u směsi (75/25) k stejnému nárůstu na 2,5 násobek hodnoty celkového prodloužení LX175. Tyto anomálie u směsí PLLA/PHBV (75/25) mohou být dány nehomogenitou vzorků, což by potvrzoval i rozptyl naměřených hodnot. Neboť u vstřikovaných dílů dochází k očekávanému poklesu s ohledem na nižší tažnost PHI002. Jinou z možných příčin by byl neočekávaný synergický efekt materiálů.



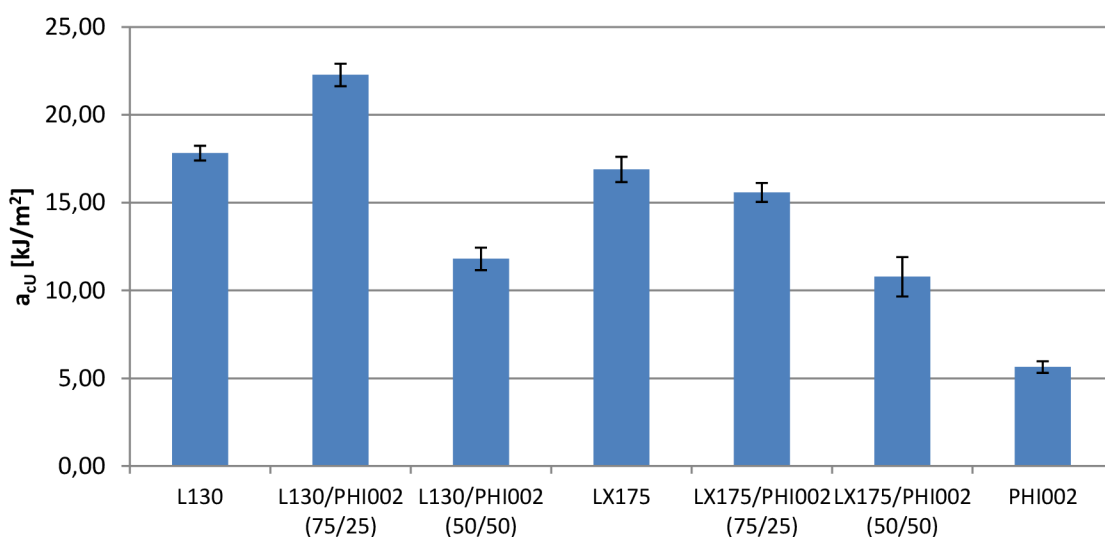
Obr. 4. 7 Porovnání poměrného prodloužení při přetržení PLLA, PHBV a směsí PLLA/PHBV u vstřikovaných zkušebních těles



Obr. 4. 8 Porovnání poměrného prodloužení při přetržení PLLA, PHBV a směsí PLLA/PHBV u fólií

4.3 Vyhodnocení rázových vlastností

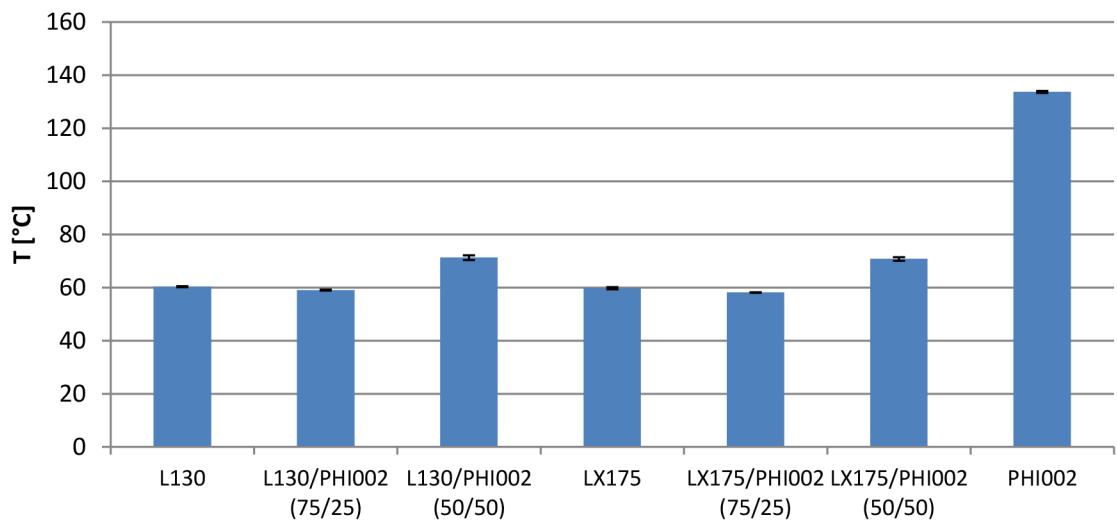
Poslední hodnocenou mechanickou vlastností byla rázová houževnatost (a_{cu}), jež byla stanovena metodou Charpy. Z výsledné grafické závislosti (viz obr. 4.9) je patrný synergický efekt polymerní směsi L130/PHI002 (75/25), kde se rázová houževnatost zvýšila o 25 % v porovnání s L130. Pro směs L130/PHI002 (50/50) se již hodnoty pohybují v rozmezí dílčích složek a došlo k poklesu rázové houževnatosti o 34 % v porovnání s L130. Pro biopolymerní směsi, kde bylo použito amorfní PLLA Luminy LX175, se oba zkoumané poměry pohybují mezi hodnotami jednotlivých složek, kdy pro LX175/PHI002 (75/25) byl naměřen 8% pokles rázové houževnatosti v porovnání s LX175. Druhý zkoumaný poměr LX175/PHI002 (50/50) vykazuje střední hodnotu výsledků o 36 % nižší než LX175.



Obr. 4. 9 Porovnání rázové houževnatosti PLLA, PHBV a směsí PLLA/PHBV

4.4 Vyhodnocení teplotní odolnosti dle Vicata

Poslední měřenou vlastností byla teplotní odolnost dle Vicata (VST), jejíž výsledky jsou graficky znázorněny na obr. 4.10. Z měření vyplývá, že i přes vysoký rozdíl teplotní stálosti čistých biopolymerů, kde PHBV PHI002 dosahuje více než dvakrát vyšších hodnot, se tvorbou polymerních směsí nepodařilo docílit vyššího nárůstu VST, neboť u směsí 50/50 došlo k nárůstu pouze o 11 °C (tj. o 18 %) a u směsí 75/25 odpovídají hodnoty VST hodnotám biopolymerů PLLA (L130 a LX175), což je také v korelaci se změnou tuhosti vzorků při ohybovém namáhání u polymerních směsí. Také výsledky této zkoušky naznačují omezenou mísitelnost PLLA a PHBV.



Obr. 4. 10 Porovnání tepelné odolnosti PLLA, PHBV a směsí PLLA/PHBV

5 Závěr

Cílem bakalářské práce bylo vyhodnotit změny fyzikálních vlastností u polymerních směsí PLA/PHA v závislosti na jejich hmotnostních poměrech. K experimentální studii byl použit polyhydroxy-alkanoát na bázi PHBV s obchodním označením PHI002 a dva typy kyseliny polymléčné PLLA s obchodním označením Luminy LX175 s amorfni strukturou a Luminy L130 se semikrystalickou strukturou. Všechny tři typy biopolymerů jsou používány na katedře strojírenské technologie při přípravě biokompozitních struktur s přírodním odpadním plnivem. Směsi v hmotnostních poměrech PLLA/PHBV (75/25) a (50/50) byly podrobeny měření tahových, ohybových a rázových vlastností, stanovována byla také teplotní odolnost dle Vicata. Hlavním cílem modifikace PLLA biopolymerem PHBV bylo zvýšení krystalického podílu ve směsi, který by pozitivně ovlivnil jinak omezenou teplotní stálost PLLA.

Experimentální studie prokázala zvýšení tuhosti polymerních směsí PLLA/PHBV při 50% koncentraci PHBV. Při koncentraci 25 % je tuhost směsí takřka srovnatelná s biopolymerem PLLA a to i s ohledem na vyšší rozptyl měřených hodnot u polymerních fólií. Naopak při hodnocení pevnostních charakteristik je patrné, že v důsledku nižší pevnosti PHBV klesá pevnost polymerní směsi, k této změna dochází již při 25 % PHBV ve směsi. Rovněž poměrné prodloužení při přetržení, resp. celková tažnost klesá se zvyšujícím se poměrem PHBV. S ohledem na rozptyl měřených hodnot je tato změna prokazatelná od 50% koncentrace PHBV ve směsi s PLLA. U vytlačovaných fólií došlo u směsí PLLA/PHBV v poměru 75/25 k nečekanému nárůstu tažnosti. K ověření příčiny bude vhodné u fólií rozšířit počet měřených vzorků a vyvrátit tak vliv případné nehomogenity materiálu nebo tloušťky fólií. V případě rázové houževnatosti vykazují polymerní směsi s vyšším podílem PHBV nižší odolnost rázovému namáhání. Jedinou výjimkou je směs PLLA Luminy L130/PHI 002 v koncentraci 75/25, kde došlo k nárůstu. Zda se jedná o synergický efekt, nebo vliv morfologické struktury, by měla prokázat navazující studie bakalářské práce. Poslední sledovanou veličinou byla teplotní odolnost. Závěry z tohoto měření ukazují, že nárůst teplotní odolnosti PLLA v důsledku její modifikace PHBV byl zaznamenán až při 50% koncentraci PHBV. Tato změna je však oproti očekávání velmi nízká. Nárůst teploty o 11 °C odpovídá 18 %, zatímco rozdíl teplotní odolnosti dle Vicata u PLLA a PHBV činí 123 %. Tyto závěry korelují se změnou modulu pružnosti v ohybu a změnou morfologické struktury v povrchové vrstvě výstřiku, kdy byl zaznamenán nárůst tuhosti také až v případě 50% koncentrace PHBV ve směsi PLLA.

Z výsledků užitečných vlastností směsí PLLA/PHBV se lze domnívat, že tyto materiály vykazují omezenou mísitelnost a v navazující studii, např. v rámci magisterského studia, bych navrhoval se zaměřit na studium intermolekulárních interakcí a tvorbu krystalické struktury (morfologie)

u směsí PLA/PHA, resp. PLLA/PHBV včetně možností jejich ovlivnění vhodnými kompatibilizačními činidly.

Seznam použité literatury

- [1] RÜCKER, Tomáš. Biodegradabilní polymerní kompozity na bázi PLA, PHBV a celulókových vláken [online]. 2021 [vid. 2023-03-02]. Dostupné z: <https://dspace.tul.cz/handle/15240/160689>
- [2] JUNG, Hyuni, Giyoung SHIN, Hojung KWAK, Lam Tan HAO, Jonggeon JEGAL, Hyo Jeong KIM, Hyeonyeol JEON, Jeyoung PARK a Dongyeop X OH. Review of polymer technologies for improving the recycling and upcycling efficiency of plastic waste. *Chemosphere*. 2023, 138089. ISSN 0045-6535.
- [3] PETŘÍKOVÁ, Aneta. *Směsi PLA/PHB a jejich bariérové vlastnosti* [online]. B.m., 2021. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Dostupné z: <http://digilib.k.utb.cz/handle/10563/47201>
- [4] BĚHÁLEK, Luboš, Pavel BRDLÍK, Martin BORŮVKA a Irena LENFELDOVÁ. Úvod do technologií zpracování plastů [online]. 2019 [vid. 2023-03-31]. Dostupné z: <https://dspace.tul.cz/handle/15240/157842>
- [5] BOEY, Jet Yin, Lydia MOHAMAD, Yong Sen KHOK, Guan Seng TAY a Siti BAIDURAH. A review of the applications and biodegradation of polyhydroxyalkanoates and poly (lactic acid) and its composites. *Polymers*. 2021, 13(10), 1544. ISSN 2073-4360.
- [6] DA SILVA, Thais Ferreira, Fernanda MENEZES, Larissa Stieven MONTAGNA, Ana Paula LEMES a Fabio Roberto PASSADOR. Effect of lignin as accelerator of the biodegradation process of poly (lactic acid)/lignin composites. *Materials Science and Engineering: B*. 2019, 251, 114441. ISSN 0921-5107.
- [7] KROISOVÁ, Dora. *Biodegradovatelné polymery-úvod do problematiky*. B.m.: Technická univerzita v Liberci, 2009. ISBN 80-7372-468-5.
- [8] KRAMSOVÁ, Alžběta. *Abrazivní opotřebení bioplastů s odpadním přírodním plnivem* [online]. B.m., 2021. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci. Dostupné z: <https://dspace.tul.cz/handle/15240/166699>
- [9] NCUBE, Lindani Koketso, Albert Uchenna UDE, Enoch Nifise OGUNMUYIWA, Rozli ZULKIFLI a Isaac Nongwe BEAS. Environmental impact of food packaging materials: A review of contemporary development from conventional plastics to polylactic acid based materials. *Materials*. 2020, 13(21), 4994. ISSN 1996-1944.
- [10] POLETTO, Matheus, Heitor L ORNAGHI JUNIOR a Ademir J ZATTERA. Native cellulose: structure, characterization and thermal properties. *Materials*. 2014, 7(9), 6105–6119. ISSN 1996-1944.
- [11] TAN, Giin-Yu Amy, Chia-Lung CHEN, Ling LI, Liya GE, Lin WANG, Indah Mutiara Ningtyas RAZAAD, Yanhong LI, Lei ZHAO, Yu MO a Jing-Yuan WANG. Start a research on biopolymer polyhydroxyalkanoate (PHA): a review. *Polymers*. 2014, 6(3), 706–754. ISSN 2073-4360.
- [12] QUYNH, Tran Minh, Hiroshi MITOMO, Naogutsu NAGASAWA, Yuki WADA, Fumio YOSHII a Masao TAMADA. Properties of crosslinked polylactides (PLLA & PDLA) by radiation and its biodegradability. *European Polymer Journal*. 2007, 43(5), 1779–1785. ISSN 0014-3057.

- [13] HLOŽEK, Jiří. *Vliv změkčovadel na mechanické vlastnosti PLA*. Univerzitní knihovna Technické univerzity v Liberci, signatura, 2020. Bakalářská práce. Technická univerzita v Liberci.
- [14] ŘEZNIČEK, Pavel. *Modifikace vlastností biopolymerů* [online]. B.m., 2017. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Dostupné z: <http://digilib.k.utb.cz/handle/10563/40736>
- [15] KUCHARCZYK, Pavel. *Kyselina mléčná a syntéza polylaktidu* [online]. B.m., 2008. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Dostupné z: <http://digilib.k.utb.cz/handle/10563/7183>
- [16] BABU, Ramesh P, Kevin O'CONNOR a Ramakrishna SEERAM. Current progress on bio-based polymers and their future trends. *Progress in biomaterials*. 2013, 2, 1–16. ISSN 2194-0509.
- [17] AURAS, Rafael, Bruce HARTE a Susan SELKE. An overview of polylactides as packaging materials. *Macromolecular bioscience*. 2004, 4(9), 835–864. ISSN 1616-5187.
- [18] SANDANAMSAMY, L, WSW HARUN, I ISHAK, FRM ROMLAY, K KADIRGAMA, D RAMASAMY, SRA IDRIS a F TSUMORI. A comprehensive review on fused deposition modelling of polylactic acid. *Progress in Additive Manufacturing*. 2022, 1–25. ISSN 2363-9512.
- [19] FARAH, Shady, Daniel G ANDERSON a Robert LANGER. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications—A comprehensive review. *Advanced drug delivery reviews*. 2016, 107, 367–392. ISSN 0169-409X.
- [20] IVONKOVIC, A, Karlo ZELJKO, Stanislava TALIC a M LASIC. Biodegradable packaging in the food industry. *J. Food Saf. Food Qual.* 2017, 68(2), 26–38.
- [21] KAMTHAI, Suthaphat a Rathanawan MAGARAPHAN. Development of an active polylactic acid (PLA) packaging film by adding bleached bagasse carboxymethyl cellulose (CMCB) for mango storage life extension. *Packaging Technology and Science*. 2019, 32(2), 103–116. ISSN 0894-3214.
- [22] CABREIRA, Vinicius a Ruth Marlene Campomanes SANTANA. Effect of infill pattern in Fused Filament Fabrication (FFF) 3D Printing on materials performance. *Matéria (Rio de Janeiro)*. 2020, 25. ISSN 1517-7076.
- [23] SEN, Khok Yong a Siti BAIDURAH. Renewable biomass feedstocks for production of sustainable biodegradable polymer. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. 2021, 27, 100412. ISSN 2452-2236.
- [24] KOLLER, Martin, Ilona GASSER, Florian SCHMID a Gabriele BERG. Linking ecology with economy: Insights into polyhydroxyalkanoate-producing microorganisms. *Engineering in life sciences*. 2011, 11(3), 222–237. ISSN 1618-0240.
- [25] KUNASUNDARI, B a K SUDESH. Isolation and recovery of microbial polyhydroxyalkanoates. *Express Polymer Letters*. 2011, 5(7). ISSN 1788-618X.
- [26] ZAPLETAL, M a J TREJBAL. Izolace polyhydroxyalkanoátů z mikrobiální biomasy. *Chemické listy*. 2016, 110(12), 860–867. ISSN 1213-7103.

- [27] YOUSUF, Rawa G. *Novel polyhydroxybutyrate (PHB) production using a waste date seed feedstock*. B.m.: The University of Manchester (United Kingdom), 2018. ISBN 1-08-336782-X.
- [28] ROY, Ipsita a PM VISAKH. *Polyhydroxyalkanoate (PHA) based blends, composites and nanocomposites*. B.m.: Royal Society of Chemistry, 2014. ISBN 1-84973-946-3.
- [29] DEL OSO, M Saavedra, Miguel MAURICIO-IGLESIAS a A HOSPIDO. Evaluation and optimization of the environmental performance of PHA downstream processing. *Chemical Engineering Journal*. 2021, 412, 127687. ISSN 1385-8947.
- [30] MEEREBOER, Kjeld W, Manjusri MISRA a Amar K MOHANTY. Review of recent advances in the biodegradability of polyhydroxyalkanoate (PHA) bioplastics and their composites. *Green Chemistry*. 2020, 22(17), 5519–5558.
- [31] MUHAMMADI, SHABINA, Muhammad AFZAL a Shafqat HAMEED. Bacterial polyhydroxyalkanoates-eco-friendly next generation plastic: production, biocompatibility, biodegradation, physical properties and applications. *Green Chemistry Letters and Reviews*. 2015, 8(3–4), 56–77. ISSN 1751-8253.
- [32] ŘEZÁČ, Michal. *Krystalizace v polymerních směsích* [online]. B.m., 2007. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Dostupné z: <http://digilib.k.utb.cz/handle/10563/3139>
- [33] OLŠAN, PRÁCE JAKUB. *PŘÍPRAVA POLYMERNÍ SMĚSI POLYPROPYLENU S POLYAMIDEM 6* [online]. B.m., nedatováno. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Dostupné z: <https://core.ac.uk/download/pdf/30279081.pdf>
- [34] BAŘÁK, Marián. *Příprava a charakterizace částečně biorozložitelných polymerních směsí na bázi polylaktidu*. 2011.
- [35] OTGONZUL, Onon. *Bioactive polymeric systems for food and medical packaging applications*. *Dizertační práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Zlín*. 2010.
- [36] BAŠE, Roman. *Optimalizace struktury směsí biodegradovatelných polymerů*. B.m., 2020. Bakalářská práce. Technická univerzita v Liberci.
- [37] SVOBODA, Lukáš. *Vývoj vodivých polymerních materiálů aplikovatelných v průmyslové výrobě* [online]. B.m., 2022. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/10563/51768>
- [38] *Materiálový list Natureplast PHI 002* [online]. Dostupné z: <https://omnexus.specialchem.com/product/t-natureplast-natureplast-phi-002>
- [39] BĚHÁLEK, Luboš, Jan NOVÁK, Pavel BRDLÍK, Martin BORŮVKA, Jiří HABR a Petr LENFELD. Physical Properties and Non-Isothermal Crystallisation Kinetics of Primary Mechanically Recycled Poly (l-lactic acid) and Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate). *Polymers*. 2021, 13(19), 3396. ISSN 2073-4360.
- [40] *Materiálový list Luminy LX175* [online]. Dostupné z: <https://www.totalenergies-corbion.com/media/03xnhcab/pds-luminy-lx175-20220722.pdf>

- [41] COLTELLI, Maria-Beatrice, Alice BERTOLINI, Laura ALIOTTA, Vito GIGANTE, Alessandro VANNOZZI a Andrea LAZZERI. Chain extension of poly (Lactic acid)(pla)-based blends and composites containing bran with biobased compounds for controlling their processability and recyclability. *Polymers*. 2021, 13(18), 3050. ISSN 2073-4360.
- [42] *Materiálový list Luminy L130 [online]. Dostupné z: <https://www.totalenergies-corbion.com/media/yvmdsjgr/pds-luminy-l130-190507.pdf>*
- [43] ČSN EN ISO 527-1 (640604) Plasty - Stanovení tahových vlastností - Část 1: Obecné principy.
- [44] ČSN EN ISO 527-2. Plasty – Stanovení tahových vlastností – Část 2: Zkušební podmínky pro tvářené plasty. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2012, 16 s. Třídící znak 64 0604.
- [45] ČSN EN ISO 527-3. Plasty – Stanovení tahových vlastností – Část 3: Zkušební podmínky pro fólie a desky. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2018, Třídící znak 64 0604.
- [48] ČSN EN ISO 178. Plasty – Stanovení ohybových vlastností – Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2010, 24 s. Třídící znak 64 0607.
- [49] ČSN EN ISO 179-1. Plasty – Stanovení rázové houževnatosti metodou Charpy – Část 1: Neinstrumentovaná rázová zkouška. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2010, 24 s. Třídící znak 64 0612.
- [50] ČSN EN ISO 306. *Plasty – Termoplasty – Stanovení teploty měknutí podle Vicata (VST)*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2014, 24 s. Třídící znak 64 052
- [51] ČSN EN ISO 11357: Plasty - *Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC)*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2017.

Seznam příloh

Příloha 1 Materiálový list Luminy L130

Příloha 2 Materiálový list Luminy LX175

Příloha 3 Materiálový list Natureplast PHI 002

Příloha 4 Záznam ohybových vlastností

Příloha 5 Záznam tahových vlastností vstřikovaných těles

Příloha 6 Záznam tahových vlastností u fólií

Příloha 7 Záznam měření rázových vlastností

Příloha 8 Záznam měření teplotní odolnosti

Product Data Sheet

Luminy® L130

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

PRODUCT DATA SHEET
 LUMINY® L130

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

DESCRIPTION

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

TYPICAL PROPERTIES¹

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

¹ Typical properties, not to be interpreted as specifications

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

PROCESSING INFORMATION & RECOMMENDATIONS

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

Start-up and shutdown

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

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



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

TCP-PDS-LUMINY L130-07/0972-EN-190507

Product Data Sheet

Luminy® L130

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

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

MOISTURE & PRE-DRYING

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

PACKAGING & STORAGE CONDITIONS

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

COMPOSTABILITY

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



BIOBASED CONTENT

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



FOOD CONTACT STATUS

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

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

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



TCP-PDS-LUMINY(L130)-V7/0972-EN-19/607

Product Data Sheet

Luminy® L130

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

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

NOTICE REGARDING USE RESTRICTIONS

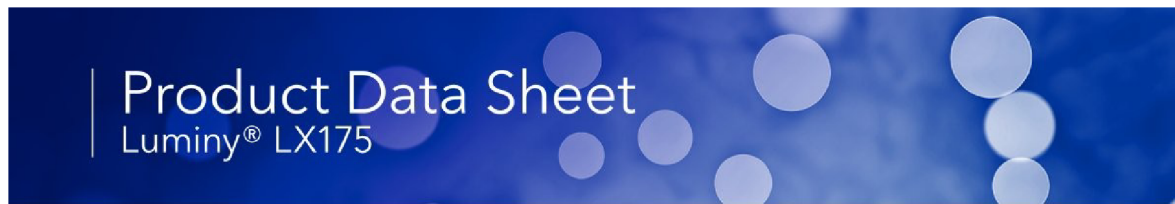
Unless specifically agreed to in writing, Total Corbion PLA will not knowingly market any product into any of the following commercial or developmental applications: (1) bottles or preforms, unless specific arrangements on recycling and end-of-life are in place, (2) microbeads used in personal care products,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



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

TCP-PDS-LUMINY(L130)-7/0972-EN-196507

Příloha 2 Materiálový list Luminy LX175



Revision date 15 July 2022
Page 1 of 3
Date previous version 01 Sep 2017
Version & language 6/0975 - EN
Product availability Global
Product status Commercial

PRODUCT DATA SHEET
LUMINY® LX175

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

DESCRIPTION

PLA is a biobased polymer derived from natural resources and offers a significant reduction in carbon footprint compared to oil-based plastics. Luminy® LX175 is a high viscosity, low flow, amorphous, transparent PLA resin suitable for film extrusion, thermoforming or fiber spinning.

TYPICAL PROPERTIES¹

Physical properties	Method	Typical value
Density	Literature value	1.24 g/cm ³
Melt flow index	ISO 1133-A (210°C/2.16kg)	6 g/10 min
Melt flow index	ISO 1133-A (190°C/2.16kg)	3 g/10 min
Stereochemical purity	TotalEnergies Corbion method	96% (L-isomer)
Appearance	Visual	Crystalline white pellets
Residual monomer	TotalEnergies Corbion method	≤ 0.3%
Water / moisture	Coulometric Karl-Fischer	≤ 400 ppm
Melting temperature	DSC	155°C
Glass transition temperature	DSC	60°C
Mechanical properties	Method	Typical value
Tensile modulus	ISO 527-1	3500 MPa
Tensile strength	ISO 527-1	45 MPa
Elongation at break	ISO 527-1	≤ 5%
Charpy notched impact, 23°C	ISO 179-1eA	≤ 5 kJ/m ²
Heat deflection temp., amorphous ²	ISO 75-1	60°C

¹ Typical properties, not to be interpreted as specifications
² HDT B: 0.45MPa flatwise. HDT depends on processing conditions.

PROCESSING INFORMATION & RECOMMENDATIONS

Standard PLA can be processed on conventional extrusion equipment and can be used as neat resin or as part of a compound to further optimize overall material properties. It is recommended to use a general purpose screw with L/D ratios between 24 and 32. Pre-drying of the resin is recommended.

Processing recommendations	
Predrying	4-6 hours at 85°C
Feed zone	20-40°C
Melt zone	170-190°C
Mixing & conveying	190-210°C
Die head temperature	190-210°C

Typical settings, may require optimization

Start-up and shutdown

- Purge the system with a polyolefin or a purging compound (e.g. Dyna-Purge, Clean LDPE) at its recommended temperature settings.
- Reset the temperature settings to the recommended PLA temperature profile.
- Purge with PLA resin or PLA compound until stable processing is obtained free of contaminants.
- Reset the temperature settings to the recommended purging compound temperature profile.
- Purge with a polyolefin or a purging compound for 5 times the average residence time.

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



© Copyright 2022 TotalEnergies Corbion. All rights reserved. No part of this publication may be copied, downloaded, reproduced, stored in a retrieval system or transmitted in any form by any means, electronic, mechanical, photocopied, recorded or otherwise, without permission of the publisher. No representation or warranty is made as to the truth or accuracy of any data, information or opinions contained herein or as to their suitability for any purpose, condition or application. None of the data, information or opinions herein may be relied upon for any purpose or reason. TotalEnergies Corbion disclaims any liability, damages, losses or other consequences suffered or incurred in connection with the use of the data, information or opinions contained herein. In addition, nothing contained herein shall be construed as a recommendation to use any products in conflict with existing patents covering any material or its use. TotalEnergies is a trademark owned and registered by TotalEnergies SE, used under license by TotalEnergies Corbion BV. CORBION is a trademark owned and registered by CORBION N.V. used under license by TotalEnergies Corbion BV.

TCP-POS-LUMINY LX175-6/0975-EN-220715

Product Data Sheet

Luminy® LX175

Revision date 15 July 2022
Page 2 of 3
Version & language 6/0975 - EN

MOISTURE & PRE-DRYING

It is recommended to dry Luminy® LX175 from the packaging for 4-6 hours at 85°C. Drying of standard PLA can be performed in a desiccant hot air dryer, with a dew point of -40°C or less. It is recommended to reduce the moisture content before melt processing to a level less than 250ppm and preferably less than 100 ppm, measured by e.g. Karl-Fischer or Brabender aquatrac method. Predrying is in particular important prior to injection molding, film and sheet production. Moisture causes hydrolysis of the PLA polymer during melt processing, resulting in reduced mechanical performance in the final part.

PACKAGING & STORAGE CONDITIONS

Luminy® LX175 is available in 1250 kg form-stable aluminum-lined big bags and 25 kg sample bags (moisture level not guaranteed for sample bags). It is recommended to store PLA polymer in its closed, original moisture-barrier packaging at temperatures below 50°C. Storage in direct sunlight should be avoided. The supplied PLA polymer pellets are typically semi-crystalline, unless otherwise stated.

COMPOSTABILITY

Composting of organic waste helps to divert organic waste from landfill or incineration. Composting is a biological process in which organic wastes are degraded by microorganisms into carbon dioxide, water and humus, a soil nutrient. Luminy® PLA polymers are in compliance with the EN-13432 standard. Luminy® LX175 has been certified compostable by TUV Austria (OK Compost S478) and by European Bioplastics (Seedling 7W2030) up to a thickness of 3.5 mm. As the compostability of the end product is also dependent on the geometry of product, it is the responsibility of the manufacturer of the end product to ensure compliance with the regulations.



BIODEBASED CONTENT

Luminy® LX175 has a biobased content of 100% (confidence level 1) and a biobased carbon content of 100% according to EN16785-1 under certificate number DIC-00001. Luminy® LX175 is certified 100% biobased according to ASTM D6866 under the USDA Biopreferred program.



FOOD CONTACT STATUS

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

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



© Copyright 2022 TotalEnergies Corbion. All rights reserved. No part of this publication may be copied, downloaded, reproduced, stored in a retrieval system or transmitted in any form by any means, electronic, mechanical, photocopying, recorded or otherwise, without permission of the publisher. No representation or warranty is made as to the truth or accuracy of any data, information or opinions contained herein or as to their suitability for any purpose, condition or application. None of the data, information or opinions herein may be relied upon for any purpose or reason. TotalEnergies Corbion disclaims any liability, damages, losses or other consequences suffered or incurred in connection with the use of the data, information or opinions contained herein. In addition, nothing contained herein shall be construed as a recommendation to use any products in conflict with existing patents covering any material or its use. TotalEnergies is a trademark owned and registered by TotalEnergies SE, used under license by TotalEnergies Corbion BV. CORBION is a trademark owned and registered by CORBION N.V., used under license by TotalEnergies Corbion BV.

TCP-PDS-LUMINY LX175-16/0975-EN-220715

Product Data Sheet

Luminy® LX175

Revision date 15 July 2022
Page 3 of 3
Version & language 6/0975 - EN

NOTICE REGARDING USE RESTRICTIONS


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



© Copyright 2022 TotalEnergies Corbion. All rights reserved. No part of this publication may be copied, downloaded, reproduced, stored in a retrieval system or transmitted in any form by any means, electronic, mechanical, photocopying, recorded or otherwise, without permission of the publisher. No representation or warranty is made as to the truth or accuracy of any data, information or opinions contained herein or as to their suitability for any purpose, condition or application. None of the data, information or opinions herein may be relied upon for any purpose or reason. TotalEnergies Corbion disclaims any liability, damages, losses or other consequences suffered or incurred in connection with the use of the data, information or opinions contained herein. In addition, nothing contained herein shall be construed as a recommendation to use any products in conflict with existing patents covering any material or its use. TotalEnergies is a trademark owned and registered by TotalEnergies SE, used under license by TotalEnergies Corbion BV. CORBION is a trademark owned and registered by CORBION N.V. used under license by TotalEnergies Corbion BV.

TCP-PDS-LUMINY LX175-16/0975-EN-220715

Příloha 3 Materiálový list Natureplast PHI 002

[View online product page](#)

Natureplast PHI 002

Technical DataSheet | Supplied by Natureplast

Natureplast PHI 002 by Natureplast is an opaque, thermoplastic resin of poly (hydroxy alkanate) made from renewable vegetable resources. It is specifically developed for injection molding. It is 100% bio-based, biodegradable and food safe. It could be used on conventional injection molding equipments. Natureplast PHI 002 is suggested for use in horticulture/agriculture, rigid packaging: containers, pots, boxes, regular consumption goods and fishkeeping/fish farming products.

Product Type	PHA (Polyhydroxyalkanoate)
Appearance	Opaque
Product Status	COMMERCIAL
Applications/ Recommended for	Agriculture Households products/ Consumer Goods Packaging Cutlery, Caps, Technical pieces Injection molding - thermoplastics
Food contact approval	Yes
Biodegradable	Yes
Bio Based	Yes
Bio Based Content (%)	100
Key Features	Biodegradable Food Contact Acceptable Opaque Renewable Resource Content Rigidity, High

Natureplast PHI 002 Properties

Thermal	Value & Unit	Test Condition	Test Method
Melting Point	145 - 155 °C		

Last edited September 22, 2022<http://omnexus.specialchem.com>1

Deflection Temperature at 1.8 MPa (264 psi)	72.5 °C		ISO 75-2
----------------------------------------------------	---------	--	----------

Mechanical	Value & Unit	Test Condition	Test Method
-------------------	--------------	----------------	-------------

Tensile Modulus	2950 MPa		ISO 527
------------------------	----------	--	---------

Impact Strength, Unnotched Charpy	4.8 kJ/m ²		ISO 179
------------------------------------------	-----------------------	--	---------

Tensile Strength at Break	35 MPa		ISO 527
----------------------------------	--------	--	---------

Elongation at Break	2.0 %		ISO 527
----------------------------	-------	--	---------

Physical	Value & Unit	Test Condition	Test Method
-----------------	--------------	----------------	-------------

Degradation Temperature	200 °C		
--------------------------------	--------	--	--

Melt Mass-Flow Rate (MFR or MFI = Melt Flow Index or MI = Melt Index)	15 - 30 g/10 min	190°C, 2.16 kg	ISO 1133
------------------------------------------------------------------------------	------------------	----------------	----------

Density	120 - 130 g/cm ³		ISO 1183
----------------	-----------------------------	--	----------

Natureplast PHI 002 Processing Guidelines

Injection Molding	Value & Unit	Test Condition	Test Method
--------------------------	--------------	----------------	-------------

Suggested Max Moisture	0.025 %		
-------------------------------	---------	--	--

Material Temperature	160 °C		
-----------------------------	--------	--	--

Drying Temperature	40 °C		
---------------------------	-------	--	--

Convey Section 160 °C

Drying Time 4 hr

Compression Section 165 °C

Feed Throat 21 °C

Nozzle Temperature 170 °C

Screw Speed 50 rpm

Mold Temperature 20 - 25 °C

Back Pressure > 85 bar

Příloha 4 Záznam ohybových vlastností

Luminy LX175			Luminy LX175/PHI002 (75/25)		Luminy LX175/PHI002 (50/50)	
vzorek	σ_{fM} [MPa]	E_f [MPa]	σ_{fM} [MPa]	E_f [MPa]	σ_{fM} [MPa]	E_f [MPa]
1	107,4	3439	90,5	3439	78,8	3859
2	106,8	3328	90,4	3438	79,9	3862
3	106,7	3438	90,7	3493	74,3	3819
4	105,7	3384	90,3	3438	78,9	3819
5	106	3438	90,5	3493	77,5	3819
6	107,6	3383	90,2	3383	71,6	3861
7	105,9	3398	90,5	3438	79,7	3859
\bar{x}	106,6	3401	90,4	3446	77,2	3843
σ	0,7	38	0,1	35	2,9	20

Luminy L130			Luminy L130/PHI002 (75/25)		Luminy L130/PHI002 (50/50)	
vzorek	σ_{fM} [MPa]	E_f [MPa]	σ_{fM} [MPa]	E_f [MPa]	σ_{fM} [MPa]	E_f [MPa]
1	106,6	52800	92,7	3468	89,1	4045
2	107,5	52750	92,3	3468	88,6	3990
3	107,9	52450	92,3	3413	88,5	3990
4	107,1	51550	91,4	3413	89,2	3986
5	106,7	50850	91,6	3358	85,4	3986
6	108	51000	91,7	3413	88	3876
7	106,8	49900	91,4	3413	86,9	3932
\bar{x}	107,2	51614	91,9	3421	88	3972
σ	0,5	1021	0,5	35	1,3	50

PHI002		
vzorek	σ_{fM} [MPa]	E_f [MPa]
1	60,1	29550
2	59,9	28950
3	59,3	28150
4	60,7	28350
5	60,1	27550
6	59,4	26700
7	60,5	26750
\bar{x}	60	28000
σ	0,5	993

Příloha 5 Záznam tahových vlastností vstřikovaných těles

Luminy LX175			
vzorek	σ_m [MPa]	E_t [MPa]	ϵ_b [%]
1	3596	61,5	9,9
2	3604	62,2	8,3
3	3588	63,3	8,8
4	3592	63,2	2,6
5	3589	62,6	6,6
6	3576	63,4	5,9
7	3621	62,7	7,1
8	3596	63,5	7,8
9	3610	63,4	6,6
10	3617	63,7	4,6
\bar{x}	3599	63,0	6,8
σ	13	0,7	2,0

Luminy LX175/PHI002 (75/25)			
vzorek	σ_m [MPa]	E_t [MPa]	ϵ_b [%]
1	3463	51,500	4,480
2	3414	50,700	7,570
3	3422	50,600	5,670
4	3458	51,800	6,760
5	3456	51,100	4,590
6	3456	51,400	4,740
7	3399	51,000	3,440
8	3412	50,900	5,690
9	3338	50,700	2,060
10	3358	50,500	6,240
\bar{x}	3418	51,000	5,120
σ	41	0,4	1,5

Luminy LX175/PHI002 (50/50)			
vzorek	σ_m [MPa]	E_t [MPa]	ϵ_b [%]
1	3815	48,0	2,3
2	3878	48,5	1,9
3	3895	48,1	2,0
4	3801	47,2	2,0
5	3879	47,4	2,5
6	3883	46,6	2,0
7	3894	47,8	1,7
8	3828	47,1	1,9
9	3916	47,6	1,9
10	3850	47,5	1,8
\bar{x}	3864,000	47,6	2,0
σ	36	0,5	0,2

Luminy L130			
vzorek	σ_m [MPa]	E_t [MPa]	ϵ_b [%]
1	3621	65,0	3,6
2	3637	64,5	4,5
3	3621	63,9	4,7
4	3600	64,3	6,1
5	3552	65,0	5,2
6	3515	63,0	5,3
7	3639	64,5	5,1
8	3622	63,7	5,7
9	3634	63,8	5,6
10	3620	61,5	8,3
\bar{x}	3606	63,9	5,4
σ	39	1,0	1,2

Luminy L130/PHI002 (75/25)			
vzorek	σ_m [MPa]	E_t [MPa]	ϵ_b [%]
1	3368	51,6	3,2
2	3222	50,4	4,6
3	3384	48,6	5,0
4	3385	50,9	5,7
5	3422	50,6	5,6
6	3346	50,4	3,0
7	3392	50,6	6,8
8	3374	50,8	7,2
9	3315	49,8	1,8
10	3378	50,7	5,0
\bar{x}	3359	50,4	4,8
σ	53	0,7	1,6

Luminy L130/PHI002 (50/50)			
vzorek	σ_m [MPa]	E_t [MPa]	ϵ_b [%]
1	3658	45,3	2,6
2	3577	43,6	1,6
3	3578	46,7	5,1
4	3282	46,9	3,2
5	3676	46,1	1,6
6	3705	43,9	1,7
7	3722	46,7	2,9
8	3712	45,9	2,6
9	3731	46,6	3,0
10	3675	43,7	1,2
\bar{x}	3632	45,5	2,5
σ	127	1,3	1,1

PHI002			
vzorek	σ_m [MPa]	E_t [MPa]	ϵ_b [%]
1	4155	36,5	1,3
2	4102	36,2	1,5
3	4159	36,6	1,3
4	4149	36,3	1,5
5	4099	35,9	1,3
6	4101	35,7	1,4
7	4082	35,6	1,2
8	4087	35,5	1,5
9	4087	35,6	1,3
10	4103	36,1	1,4
\bar{x}	4112	36,0	1,4
σ	28	0,4	0,1

Příloha 6 Záznam tahových vlastností u fólií

Luminy LX175			
vzorek	σ_m [MPa]	E_t [MPa]	ϵ_b [%]
1	3397	50	5,37
2	2839	44	3,22
3	3349	52,1	4,8
4	2914	43,5	6,3
5	3314	49	4,9
6	3200	49,1	4,21
7	3232	47,5	2,93
8	3244	48,4	5,31
9	3112	45,4	3,53
10	3543	51,5	3,08
\bar{x}	3214	48,1	4,4
σ	203	2,8	1,1

Luminy LX175/PHI002 (75/25)			
vzorek	σ_m [MPa]	E_t [MPa]	ϵ_b [%]
1	3206	41,9	18,92
2	4156	43,7	12,04
3	3458	42,7	2,97
4	2896	36,7	13,6
5	3176	39,5	21,33
6	3473	43,8	11,5
7	3501	44,5	4,81
8	3097	44,3	10,62
9	3473	43,8	10,76
10	3347	42,4	10,52
\bar{x}	3378	42,300	11,710
σ	321	2,3	5,3

Luminy LX175/PHI002 (50/50)			
vzorek	σ_m [MPa]	E_t [MPa]	ϵ_b [%]
1	3504	37	16,57
2	3675	38,6	6,99
3	3761	39	2,14
4	3561	38,3	14,57
5	3770	38,9	8,05
6	3804	39,8	13,45
7	3749	38,6	3,8
8	3863	39	2,98
9	3665	37,7	8,24
10	3927	41,5	8,93
\bar{x}	3728	38,8	8,6
σ	123	1,1	4,7

Luminy L130			
vzorek	σ_m [MPa]	E_t [MPa]	ϵ_b [%]
1	3811	53,4	2,3
2	3179	51,6	5,32
3	2600	50,7	5,37
4	3210	48,9	5,92
5	3324	52,2	5,51
6	3309	52,7	2,21
7	2198	49,8	4,75
8	3510	55,1	5,13
9	3341	53,1	4,49
10	3440	51,7	1,72
\bar{x}	3192	51,9	4,3
σ	440	1,7	1,5

Luminy L130/PHI002 (75/25)			
vzorek	σ_m [MPa]	E_t [MPa]	ϵ_b [%]
1	3398	44,6	12,45
2	3350	44,6	24,91
3	3570	45,3	7,23
4	3347	45	30,32
5	3481	44,3	24,21
6	3400	43,4	7,29
7	3507	44,7	13,89
8	3549	44,7	7,58
9	3570	35,8	4,11
10	3378	44,5	30,63
x	3455	43,7	16,3
σ	86	2,7	9,7

Luminy L130/PHI002 (50/50)			
vzorek	σ_m [MPa]	E_t [MPa]	ϵ_b [%]
1	3851	41,4	2,57
2	3991	41,4	1,72
3	3747	39,3	2,6
4	3724	40,5	2,57
5	4061	44,5	2,59
6	3842	42,2	2,6
7	3872	39,1	0,96
8	3960	42,2	1,71
9	4172	44,2	1,64
10	3917	40,5	1,03
x	3914	41,5	2,0
σ	131	1,7	0,6

PHI002			
vzorek	σ_m [MPa]	E_t [MPa]	ϵ_b [%]
1	4106	25,5	0,54
2	3853	25,3	0,66
3	4214	31	0,79
4	4081	29,2	0,72
5	4006	24,9	0,38
6	4030	23,7	0,42
7	4368	30,4	0,79
8	4835	32,1	0,66
9	4454	29,7	0,66
10	4654	31,2	0,67
x	4260	28,3	0,6
σ	296	2,9	0,1

Příloha 7 Záznam měření rázových vlastností

Luminy LX175				Luminy LX175/PHI002 (75/25)			Luminy LX175/PHI002 (50/50)		
vzorek	Ec [J]	Stav	A _{cu} [kJ/m ²]	Ec [J]	Stav	A _{cu} [kJ/m ²]	Ec [J]	Stav	A _{cu} [kJ/m ²]
1	0,732	C	17,5	0,661	C	15,8	0,437	C	10,5
2	0,670	C	16,0	0,661	C	15,8	0,356	C	8,6
3	0,747	C	17,8	0,680	C	16,3	0,441	C	10,6
4	0,725	C	17,3	0,651	C	15,6	0,524	C	12,6
5	0,730	C	17,4	0,627	C	15,0	0,474	C	11,4
6	0,672	C	16,0	0,611	C	14,6	0,455	C	11,0
7	0,680	C	16,2	0,670	C	16,0	0,447	C	10,8
\bar{x}	0,708		16,9	0,652		15,6	0,448		10,8
σ	0,030		0,7	0,023		0,5	0,046		1,1

Luminy L130				Luminy L130/PHI002 (75/25)			Luminy L130/PHI002 (50/50)		
vzorek	Ec [J]	Stav	A _{cu} [kJ/m ²]	Ec [J]	Stav	A _{cu} [kJ/m ²]	Ec [J]	Stav	A _{cu} [kJ/m ²]
1	0,782	C	18,4	0,936	C	22,1	0,514	C	12,4
2	0,771	C	18,1	0,931	C	22,0	0,488	C	11,8
3	0,736	C	17,3	0,936	C	22,1	0,514	C	12,4
4	0,773	C	18,2	1,008	C	23,8	0,506	C	12,2
5	0,736	C	17,3	0,920	C	21,7	0,500	C	12,1
6	0,745	C	17,5	0,931	C	22,0	0,434	C	10,5
7	0,767	C	18,0	0,936	C	22,1	0,471	C	11,4
\bar{x}	0,759		17,8	0,943		22,3	0,490		11,8
σ	0,018		0,4	0,027		0,6	0,027		0,6

PHI002			
vzorek	Ec [J]	Stav	A _{cu} [kJ/m ²]
1	0,237	C	5,8
2	0,229	C	5,6
3	0,220	C	5,4
4	0,232	C	5,7
5	0,200	C	4,9
6	0,244	C	6,0
7	0,237	C	5,8
\bar{x}	0,228		5,6
σ	0,014		0,3

Příloha 8 Záznam měření teplotní odolnosti

Materiál	1. měření [°C]	2. měření [°C]	3. měření [°C]	σ [°C]	\bar{x} [°C]
LX175	60,2	59,3	60	59,8	0,4
LX175/PHI002(75/25)	58,3	58,3	58	58,2	0,1
LX175/PHI002(50/50)	71,7	70,8	70	70,8	0,7
L130	60,6	60,3	60,2	60,4	0,2
L130/PHI002(75/25)	59,3	58,9	59	59,1	0,2
L130/PHI002(50/50)	72,2	71,6	70	71,3	0,9
PHI002	133,3	134,3	133,5	133,7	0,4