

# Příprava a hodnocení vlastností strukturovaných bionanokompozitů pro obnovu kostní tkáně

## Bakalářská práce

*Studijní program:*

B2301 Strojní inženýrství

*Studijní obor:*

Strojní inženýrství

*Autor práce:*

**Čeněk Čermák**

*Vedoucí práce:*

Ing. Martin Borůvka, Ph.D.

Katedra strojírenské technologie

*Konzultant práce:*

Ing. Luboš Běhálek, Ph.D.

Katedra strojírenské technologie



## Zadání bakalářské práce

# Příprava a hodnocení vlastností strukturovaných bionanokompozitů pro obnovu kostní tkáně

*Jméno a příjmení:* Čeněk Čermák  
*Osobní číslo:* S1600041  
*Studijní program:* B2301 Strojní inženýrství  
*Studijní obor:* Strojní inženýrství  
*Zadávací katedra:* Katedra strojírenské technologie  
*Akademický rok:* 2019/2020

### Zásady pro vypracování:

1. Rešerše na dané téma (biopolymery a jejich využití v biomedicíně, vývoj biomateriálů pro obnovu kostní tkáně, příprava a využití nano hydroxyapatitu v kompozitních aplikacích)
2. Návrh přípravy strukturovaného biokompozitního systému na bázi PLA biopolymeru s nano hydroxyapatitem
3. Realizace výroby zkušebních vzorků
4. Studium morfologie a kinetiky krystalizace
5. Hodnocení mechanických vlastností
6. Zhodnocení a diskuse dosažených výsledků

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

tabulky, grafy  
cca 30 stran  
tištěná/elektronická  
Čeština



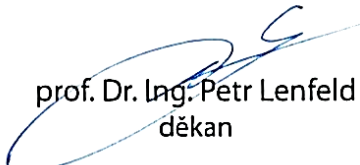
### Seznam odborné literatury:

- [1] Mucalo, Michael, ed. *Hydroxyapatite (HAp) for biomedical applications*. Elsevier, 2015.
- [2] Ambrosio, Luigi, ed. *Biomedical composites*. Woodhead Publishing, 2017.
- [3] Depan, Dilip. *Biodegradable polymeric nanocomposites: advances in biomedical applications*. CRC Press, 2015.
- [4] Jiménez, Alfonso, Mercedes Peltzer, and Roxana Ruseckaite, eds. *Poly (lactic acid) science and technology: processing, properties, additives and applications*. No. 12. Royal Society of Chemistry, 2014.

Vedoucí práce: Ing. Martin Borůvka, Ph.D.  
Katedra strojírenské technologie

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

Datum zadání práce: 31. října 2019  
Předpokládaný termín odevzdání: 30. dubna 2021

  
prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld  
děkan



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

## Prohlášení

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

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

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

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

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

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

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

9. července 2020

Čeněk Čermák



## **Příprava a hodnocení vlastností strukturovaných bionanokompozitů pro obnovu kostní tkáně**

### **Preparation and properties evaluation of structured bionanocomposites for bone tissue renewal**

#### **Anotace**

Tato bakalářská práce se zabývá studiem termo-mechanických vlastností nanokompozitů s biopolymerní matricí na bázi PLLA a asymetrickou směsí PLLA/PDLA, které byly modifikovány nano hydroxyapatitem (HA) o různých hmotnostních poměrech (1, 5, 10, 15 %). Teoretická část se zabývá biopolymery, polylaktidem (PLA), hydroxyapatitem (HA) a bionanokompozity. Experimentální část se zabývá výrobou zkušebních vzorků, testováním a vyhodnocením. Výroba byla provedena kompaundací s následným vstřikováním do studené (50 °C) a teplé (100 °C) formy. U zkušebních těles byly hodnoceny přechodové teploty a krystalizace, tahové a dynamicko-mechanické vlastnosti, rázová houževnatost a morfologie. V závěru bylo provedeno hodnocení výsledků a následně doporučen další výzkum.

**Klíčová slova:** biopolymery, kyselina polymléčná, hydroxyapatit, PLA stereokomplex, bionanokompozity.

#### **Abstract**

This bachelor thesis deals with the study of thermo-mechanical properties of nanocomposites with a biopolymer matrix based on PLLA and asymmetric PLLA/PDLA blends which were modified with nano hydroxyapatite (HA) with a different weight ratios (1, 5, 10, 15 %). The theoretical part deals with biopolymers, polylactide (PLA), hydroxyapatite (HA), and bionanocomposites. The experimental part deals with the production of test samples, testing, and evaluation. The production was performed by compounding, followed by injection into cold (50 °C) and warm (100 °C) molds. Transition temperatures and crystallization, tensile and dynamic-mechanical properties, impact toughness, and morphology were evaluated for the test specimens. In the end, an evaluation of the results was performed and further research was subsequently recommended.

**Key words:** biopolymers, polylactic acid, hydroxyapatite, PLA stereocomplex, bionanocomposites.

## **Poděkování**

Tímto bych rád poděkoval vedoucímu bakalářské práce Ing. Martinu Borůvkovi, Ph D. za ochodu, odbornou pomoc, rady a cenné připomínky během mé práce. Zároveň chci poděkovat Ing. Luboši Běhálkovi, Ph D. za jeho odbornou pomoc a rady při vyhodnocení výsledků. Také děkuji katedře materiálového inženýrství, fakulty textilní TU v Liberci a Ing. Mirce Pechočiakové, Ph D. za poskytnutí vybavení pro realizaci dynamicko-mechanických analýz. V neposlední řadě také děkuji mým rodičům paní Romaně Čermákové a panu Čeňku Čermákovi za intenzivní podporu v průběhu mého studia.

Tato práce byla podpořena Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy ČR a Evropskou unií - Evropskými strukturálními a investičními fondy v rámci Operačního programu Výzkum, vývoj a vzdělávání - projekt Hybridní materiály pro hierarchické struktury (HyHi, registrační číslo CZ.02.1.01/0.0/0.0/16\_019/0000843).

## Obsah

Seznam použitých zkratk a symbolů.....	7
Úvod.....	9
1 Teoretická část .....	10
1.1 Biopolymery.....	10
1.1.1 Základní charakteristika.....	11
1.1.2 Základní rozdělení .....	11
1.1.3 Environmentální aspekty .....	13
1.1.4 Způsoby degradace .....	14
1.1.5 Bioresorpce .....	15
1.2 PLA (polylaktid) .....	16
1.2.1 Základní charakteristika.....	16
1.2.2 Výroba PLA.....	17
1.2.3 Způsob zpracování .....	20
1.2.4 Využití PLA.....	20
1.3 HA (hydroxyapatit) .....	21
1.3.1 Základní charakteristika.....	21
1.3.2 Výroba .....	23
1.3.3 Medicínské využití.....	24
1.4 Bionanokompozity (BNC) .....	25
1.4.1 Základní charakteristika.....	25
1.4.2 Aplikace bionanokompozitů .....	26
2 Experimentální část.....	27
2.1 Charakteristika použitého materiálu .....	27
2.2 Proces výroby vzorků.....	28
2.2.1 Kompaundace polymeru PLA s minerálem HA .....	28
2.2.2 Vstřikování zkušebních těles .....	30
2.3 Průběh experimentálního měření .....	32
2.3.1 Tahová zkouška .....	32
2.3.2 Zkouška rázové houževnatosti.....	34
2.3.3 Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC).....	36
2.3.4 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM).....	41
2.3.5 Dynamicko-mechanická analýza (DMA) .....	42
2.4 Vyhodnocení a diskuze výsledků.....	44
2.4.1 Statická zkouška tahem.....	44
2.4.2 Zkouška rázové houževnatosti.....	46
2.4.3 Přechodové teploty a krystalizace.....	46
2.4.4 Morfologie lomových ploch .....	51
2.4.5 Dynamicko-mechanické vlastnosti .....	57
3 Závěr.....	63
3.1 Seznam literatury .....	66
3.2 Seznam příloh.....	71

## Seznam použitých zkratek a symbolů

bio-PDO	bio-propandiol
bio-PP	bio-polypropylen
BNC	bionanokompozity
CNT	uhlíkové nanotrubičky
CO <sub>2</sub>	oxid uhličitý
DMA	dynamicko-mechanická analýza
DSC	diferenciální snímací kalorimetrie
FFT	Rychlá Fourierova transformace
H <sub>2</sub> O	voda
HA	hydroxyapatit
HAP	hydroxyapatit
nHA	nanohydroxyapatit
PA	polyamid
PBAT	polybutylen adiapát tereftalát
PBS	polybutylen sukcinát
PCL	polykaprolakton
PDLA	poly(D-laktid)
pDNA	plazmid DNA
PE	polyetylen
PET	polyetylen-tereftalát
pH	vodíkový exponent
PHA	polyhydroxyalkanoát
PLLA	poly(L-laktid)
PP	polypropylen
PTT	polytrimetylentereftalát
ROP	polymerizace s otevřením kruhu
SCPLA	stereokomplex PLA
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
SF	studená forma
TEM	transmisní elektronová mikroskopie
TF	teplá forma
WAXD	širokouhlá rentgenová difrakce

$a_{cU}$	rázová houževnatost dle Charpyho	[kJ/m <sup>2</sup> ]
$b$	šířka zkušebního tělesa	[mm]
$\Delta H_{(h+sc)m}^0$	entalpie tání 100% krystalického a SC polymeru	[J/g]
$\Delta H_{cc}$	změna měrné entalpie při studené krystalizaci	[J/g]
$\Delta H_{hm}$	změna měrné entalpie tání homokrystalitů	[J/g]
$\Delta H_{mc}$	změna měrné entalpie krystalizace z taveniny	[J/g]
$\Delta H_{rc}$	změna měrné entalpie při rekrystalizaci	[J/g]
$\Delta H_{scm}$	změna měrné entalpie tání SC krystalitu	[J/g]
$E'$	elastický modul pružnosti	[MPa]
$E''$	imaginární modul pružnosti	[MPa]
$E_c$	korigovaná energie	[J]
$E_t$	modul pružnosti v tahu	[MPa]
$\varepsilon_{tb}$	poměrné jmenovité prodloužení	[%]
$\sigma_b$	mez pevnosti v tahu při přetržení tělesa	[MPa]
$\sigma_m$	mez pevnosti v tahu	[MPa]
$h$	tloušťka zkušebního tělesa	[mm]
$\tan(\delta)$	ztrátový součinitel	[-]
$T_{cc}$	teplota studené krystalizace	[°C]
$T_g$	teplota skelného přechodu	[°C]
$T_{hm}$	teplota tání homokrystalitu	[°C]
$T_{mc}$	teplota krystalizace z taveniny	[°C]
$T_{rc}$	teplota rekrystalizace	[°C]
$T_{scm}$	teplota tání stereokomplexu	[°C]
$X_c$	stupeň krystalinity	[%]
$X_h$	relativní množství $\alpha$ -krystalů	[%]
$X_{sc}$	Relativní množství $\eta$ -krystalů	[%]

## Úvod

Člověk zachází s planetou jako by mu patřila, jako by oplývala nekonečnými zásobami nevyčerpatelných surovinových zdrojů, jež mu budou sloužit věčně. Opak je však pravdou, lidstvo neuváženě vyčerpává neobnovitelné nerostné zdroje a zatěžuje ekonomicky a ekologicky budoucí generace. Ropa a zemní plyn slouží jako surovinový základ pro výroby syntetických polymerů, které přinesly nejen technologický pokrok, ale i nechtěné environmentální problémy. Tento stav je z hlediska narůstající populace dlouhodobě neudržitelný a je potřeba hledat nové možnosti, jak zachovat životní prostředí nejen pro budoucí generace, ale pro všechny formy života na této planetě.

Jednou z možných odpovědí na tuto složitou situaci je využití biopolymerů vyráběných z obnovitelných zdrojů. Tyto polymery jsou často biologicky rozložitelné a je možné je zařadit velmi lehce do dalšího procesu při výrobě nových, respektive nahrazování stávajících produktů. Biopolymery mohou mít tedy příznivé účinky na životní prostředí a mohou být velmi dobře využitelné pro velké množství průmyslových odvětví. Mimo tradičního využití na jednoúčelové obaly je potenciál těchto materiálů spatřován především v medicínských aplikacích. Biopolymery a jejich kompozity mohou sloužit jako biokompatibilní implantáty pro náhradu tvrdých tkání, jako tkáňově nosiče při regeneraci měkkých tkání nebo jako systém pro transport léků v lidském těle. Hlavní výhodou je skvělé akceptování lidským organismem, což se pozitivně promítá při rekonvalescenci a regeneraci poranění.

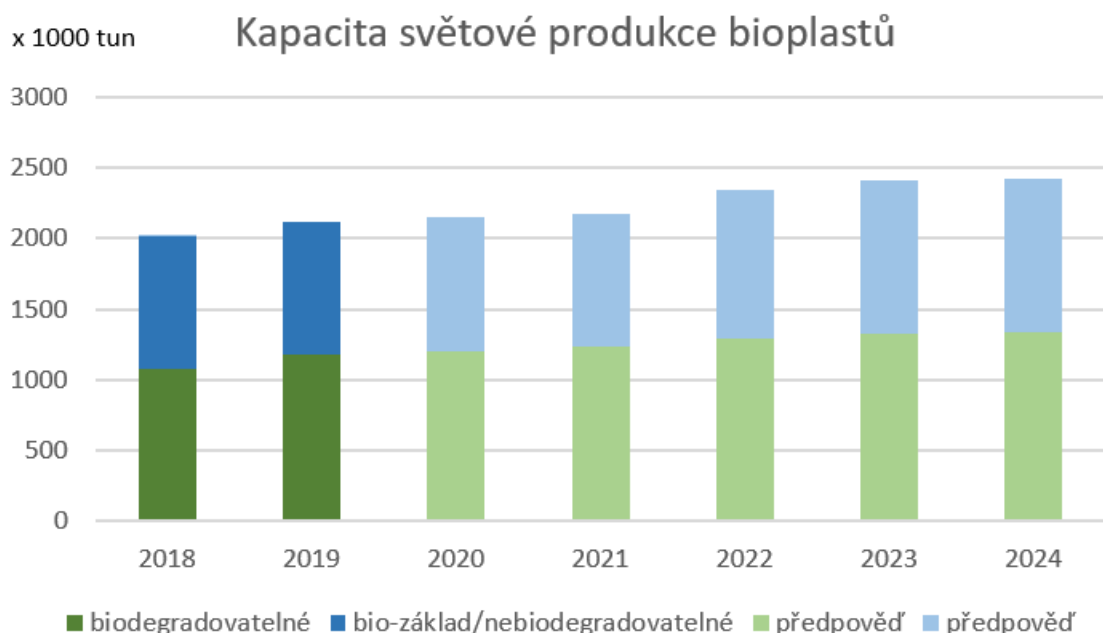
Cílem této práce je výzkum přípravy nanokompozitních materiálů s potenciálním využitím při obnově kostních tkání. Práce hodnotí vliv přidaných aditiv a technologických podmínek přípravy na výsledné termo-mechanické vlastnosti a strukturu připravených vzorků. Nanokompozity na bázi poly(L-laktidu) (PLLA) matrice byly modifikovány pomocí hydroxyapatitu (HA) a poly(D-laktidu) (PDLA).



# 1 Teoretická část

## 1.1 Biopolymery

Jednou z hlavních výhod, zároveň ale i pomyslnou Achillovou patou současných syntetických polymerů, chceme-li plastů, je jejich dlouhá životnost a špatná rozložitelnost. Tyto vlastnosti společně s nedořešenou recyklací a skládkováním, vytváří dlouhodobě neudržitelnou situaci, jež není v souladu s ekonomickými a ekologickými představami a požadavky moderní společnosti. Jedním z možných řešení je využití plastů založených pocházejících z obnovitelných surovin, tzv. biopolymerů. Průmyslově vyráběné biopolymery jsou stále poměrně novou technologií, nicméně investice do jejich výzkumu a jejich potenciál neustále roste (viz obr. 1.1). V současné době představují bioplasty asi jedno procento z více než 359 milionů tun ročně vyrobených plastů. Nicméně s rostoucí poptávkou, sofistikovanějšími biopolymery a jejich aplikacemi trh s bioplasty neustále roste a diverzifikuje se. Zásadní výhodou biopolymerů je využívání obnovitelných zdrojů pro jejich výrobu a dále pak poměrně snadný způsob rozkladu (oproti syntetickým polymerům) a opětovné zařazení do látkové výměny naší planety [1].



Obr. 1.1 Kapacita světové produkce biopolymerů [1]

### **1.1.1 Základní charakteristika**

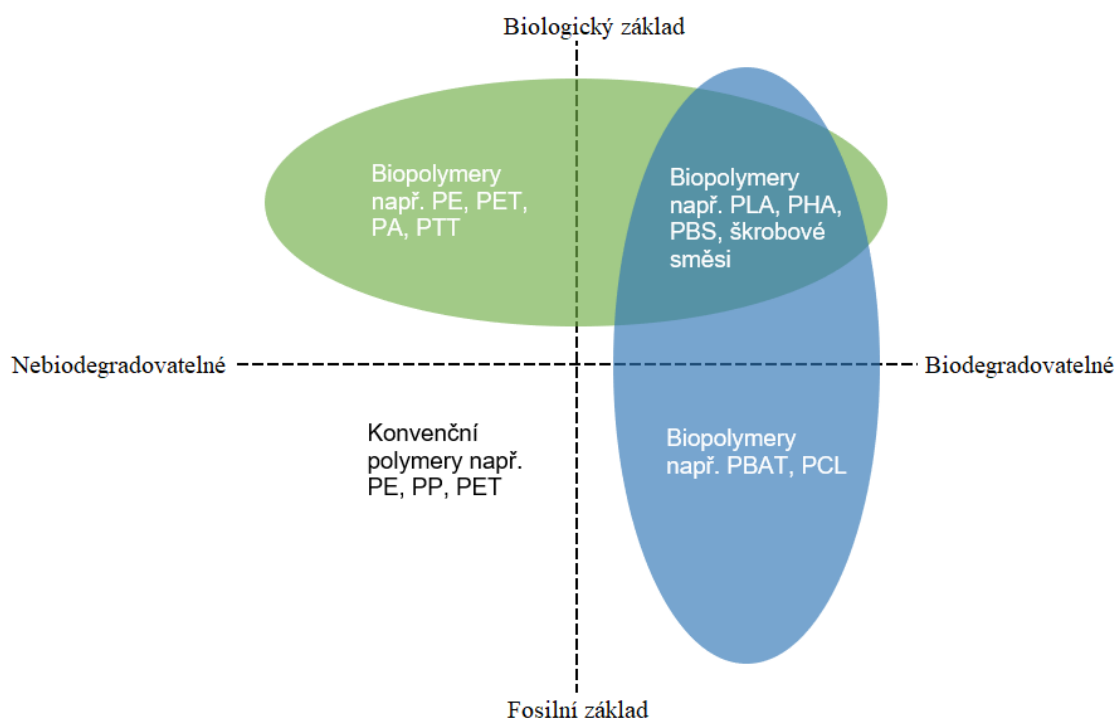
Obecně je možné definovat biopolymery jako vysokomolekulární látky, které vznikají a jsou tvořeny živými organismy. Mezi takové látky řadíme například polysacharidy, proteiny nukleové kyseliny a další. Polymery jsou obecně tvořeny opakující se základní strukturní jednotkou, jež je nazývána monomer. Syntézou monomerů pomocí jednoduchých chemických reakcí (tzv. polyreakce) vznikají makromolekulární látky, tzv. polymery. Výhodou biopolymerů je především jejich obnovitelnost a biologická rozložitelnost. Biopolymery mají podobné vlastnosti a využití jako syntetické polymery, jen s tím rozdílem, že skoro vždy obsahují také kyslík či dusík v makromolekulárním řetězci [2].

V současnosti jsou biopolymery považovány za možnou náhradu tradičních plastů, jež jsou vyráběny z fosilních zdrojů, jako je ropa, uhlí a zemní plyn. Jejich primární využití bylo doposud spatřováno především jako náhrady jednoúčelových obalů. Mezi tyto patří především potravinářské obaly, jako jsou různé kelímky, mističky, láhve, ochranné fólie a mnohé další. Využitelnost biopolymerů nicméně není limitována pouze na tyto aplikace. Jedním z oborů s vysokým potenciálem využití těchto materiálů je medicína. Díky možnosti vytvořit prakticky jakýkoliv předmět s rozličnými tvary a strukturami je možné využít vlastností těchto materiálů v chirurgii, ortopedii nebo také stomatologii. Tyto materiály jsou díky své struktuře velmi snadno přijatelné pro lidský organismus (biokompatibilita) a zároveň je velké množství těchto materiálů dobře biologicky vstřebatelný (bioresorpce), což urychluje například hojení zlomenin či pomáhá při aplikaci řízeného uvolňování léčiv. Díky intenzivnímu výzkumu, využitelnost těchto materiálů neustále roste a nové aplikační možnosti pak otvírají cestu k udržitelným materiálům s lepším ekologickým profilem [3].

### **1.1.2 Základní rozdělení**

Biopolymery jsou vysokomolekulární látky biologického charakteru, jež jsou produkovány živými organismy, převážně tedy rostlinami, zvířaty či mikroorganismy. Díky přítomnosti dusík a kyslík v makromolekulárním řetězci jsou oproti tradičním syntetickým polymerům náchylnější k biologickému a hydrolytickému štěpení a dříve tak degradují [2]. Biopolymery je možné rozdělit do dvou základních skupin (viz obr. 1.2). První skupina se skládá z biodegradovatelných biopolymerů a druhá skupina se skládá z nebiodegradovatelných biopolymerů. V alternativním rozdělení je možné biopolymery rozdělit též do dvou skupin na základě původu materiálu.

První skupinou jsou biopolymery na biologickém základě (z obnovitelných surovin) a druhou skupinou jsou biodegradovatelné polymery fosilního původu [4].



Obr. 1.2 Rozdělení biopolymerů [5]

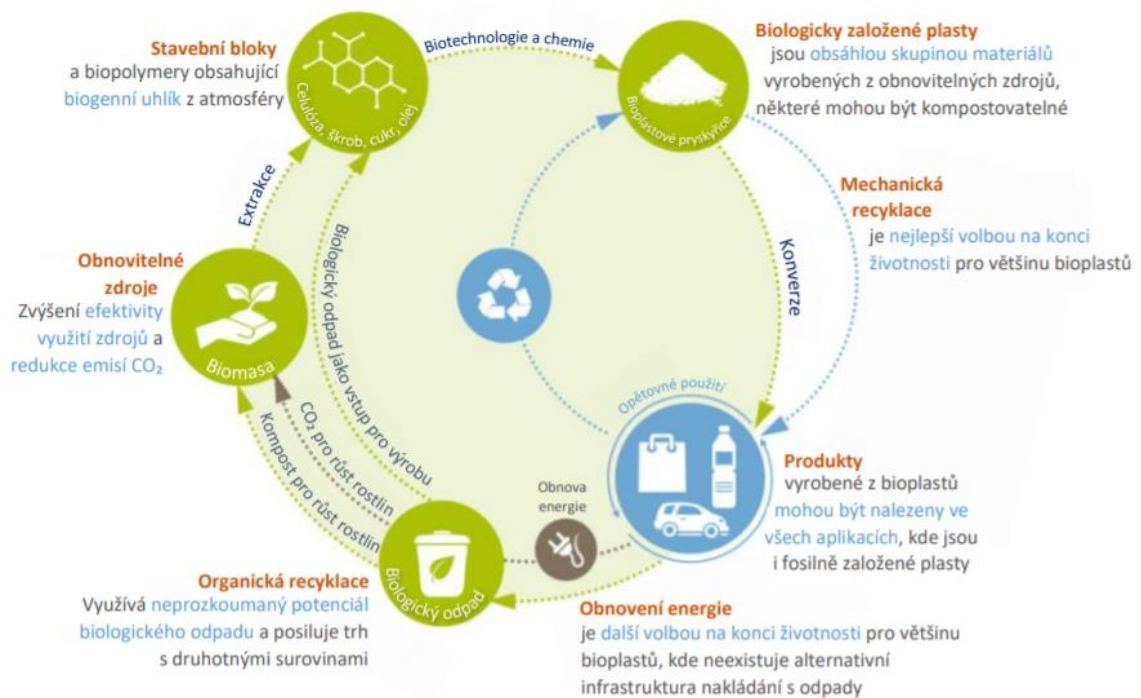
**Biodegradovatelné polymery na biologickém základě.** Biopolymery této skupiny mohou být produkovány mikroorganismy, zvířaty, rostlinami, nebo cestou chemické syntézy biologických stavebních bloků (monomerů). Do této skupiny patří syntetické polymery pocházející z obnovitelných zdrojů, jako je vysokomolekulární kyselina polymléčná, jež je značena jako PLA. Dále pak mikroorganismy produkováná skupina biopolymerů označovaná jako polyhydroxyalkanoáty (PHA). Největší zastoupení v této skupině mají nicméně v přírodě běžně vyskytující se polymery jako jsou polysacharidy (celulóza, škroba, atd.), proteiny a nukleové kyseliny [4].

**Nebiodegradovatelné polymery na biologickém základě.** Jedná se o druhou skupinu biopolymerů, jež jsou produkovány z obnovitelných zdrojů a jsou biologicky nerozložitelné. Tato skupina obsahuje biopolymery vyskytující se v přírodě jako je přírodní kaučuk a syntetické polymery z obnovitelných zdrojů jako jsou polyamidy z ricinového oleje, bio-polypropylen (bio-PP) a polyestery založené na bio-propandiolu (bio-PDO) [4].

**Biodegradovatelné biopolymery na fosilním základě.** Biopolymery této skupiny jsou produkovány z fosilních zdrojů, jako jsou alifatické polyestery vyrobené z ropy nebo zemního plynu. Patří sem například polykaprolakton (PCL) a polybutylen sukcinát (PBS) [4].

### 1.1.3 Environmentální aspekty

Jednou z hlavních výhod biopolymerů v ekologickém spektru je možnost vytváření cíleného designu pro dané aplikace, které mohou zahrnovat jak recyklaci, tak cílenou degradaci. Možnost recyklace je důležitá z hlediska šetření nerostných surovin, ochrany a uchování životního prostředí pro další generace. Základem pro výstavbu biopolymerů je polymerace z obnovitelných surovin. Prvním krokem je sklizeň surového materiálu v podobě zemědělského produktu, ze kterého se po sérii úprav vytváří granulát, jenž je následně přeměněn na výsledný produkt (viz obr 1.3). Po použití a vyhození je možné produkt recyklovat nebo průmyslově kompostovat. Při kompostování se díky biodegradaci rozkládá poměrně rychle na oxid uhličitý, kyslík a biomasu (aerobní podmínky). Celý proces rozkladu mají na starosti patřičné mikroorganismy, jako jsou houby, mikroby, řasy a jiné, někdy se o tento proces zapřičiňují také živočichové, jako jsou například hlodavci [6].



Obr. 1.3 Ekonomie životního cyklu biopolymeru [7]

Při rozkladu dochází k tzv. mineralizaci, což je první fáze celého procesu rozložení. Druhá fáze probíhá za přispění rostlinné fotosyntézy, díky slunečnímu záření, jež slouží jako energetický zdroj pro tento proces [6].

Pro širší zavedení biopolymerů do praxe a běžného života je důležité přiblížit se užitnými vlastnostmi konvenčním plastů. Mezi tyto patří mechanické vlastnosti jako je pevnost, tuhost nebo rázová odolnost, dále pak jejich hustota a tepelná odolnost, v neposlední řadě pak estetické vlastnosti, mezi které patří například transparentnost daných výrobků. Zatímco klasické plasty jako je polyetylen-tereftalát (PET) jsou využívány pro svou pevnost a nízkou cenu, jejich hlavní nevýhodou je jejich obtížná rozložitelnost, což je pro environmentální podmínky nepříznivé. Na druhé straně například plasty vyrobené z PLA mají velmi dobré mechanické a bariérové vlastnosti, nicméně pomalu krystalizují a mají nízkou tepelnou a rázovou odolnost. Biopolymery je tak nutné upravovat, aby splňovaly požadované vlastnosti [8].

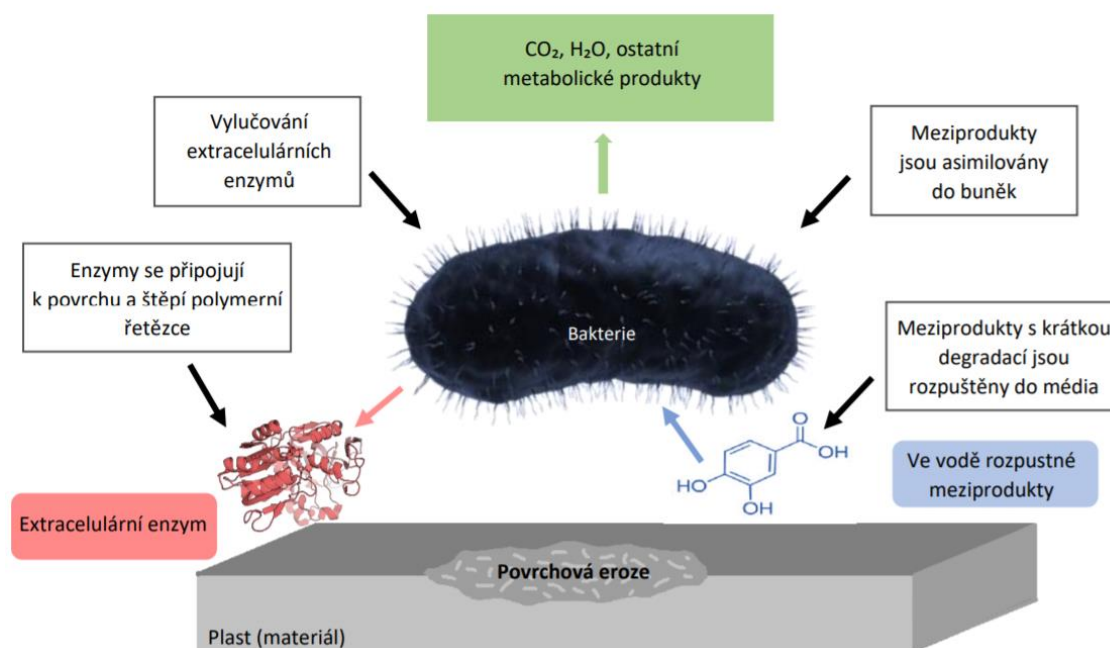
Biopolymery mohou změnit světový názor na využívání plastů a zejména zapracovat na vytvoření šetrnějších přístupů k našemu životnímu prostředí. Plasty z biomasy mohou oproti konvenčním polymerům snížit energetickou náročnost výroby a emisí CO<sub>2</sub>, alternativně se mohou mimo energetického využití odpadu a recyklace také průmyslově kompostovat. Vzhledem ke konečnému množství fosilních suroviny mohou právě výrobky z biopolymerů posunout udržitelnost lidského vývoje o kousek blíže [2].

Přestože se může zdát, že biopolymery a jejich využití jsou bezproblémové, je nutné vzít v úvahu i ostatní aspekty, jež mohou ovlivňovat životní prostředí. Výroba velkého množství biologického materiálu bez použití chemie, stejně tak jako jeho následná kompostace je v dnešních dnech stále poměrně náročná, a to nejen z ekologického, ale také z ekonomického hlediska. Do celkového potenciálu těchto výrobků musí být započítán celý proces vzniku výsledného produktu, což obsahuje například hnojení, energie využitá pro sběr, pohonné hmoty a podobně. Přesto je otázka využití biopolymerů stále více aktuální a neustále se hledají cesty, jak proces co nejvíce přiblížit environmentální rovnováze [8].

#### **1.1.4 Způsoby degradace**

Jak již bylo několikrát řečeno, jednou z výhod biopolymerů je jejich biologická rozložitelnost (biodegradovatelnost), což je dáno speciální chemickou stavbou, jež umožňuje hydrolytické či oxidační štěpení příslušných makromolekul.

Degradace je nezvratný děj, při kterém se mění struktura a vlastnosti polymerů prostřednictvím rozkladu. Biodegradace je zapříčiněna primárně díky působení biologických vlivů na patříčiny materiál, ale také díky působení chemických a fyzikálních vlivů tak, jak je tomu u klasických plastů. Ve většině případů se rozklad děje právě kombinací výše zmíněných vlivů. Mezi základní rozkladné procesy patří chemodegradace, fotodegradace, oxidace, termická degradace a biodegradace (viz obr. 1.4) [9].



Obr. 1.4 Obecný mechanismus biodegradace plastu za aerobních podmínek [10]

### 1.1.5 Bioresorpce

Bioresorbovatelné polymery mohou být jak na přírodním, tak syntetickém základu. Přírodně založené biopolymery pocházejí z obnovitelných zdrojů, vynikají velmi nízkou toxicitou a nejčastěji mají funkci stavebních, nebo zásobních látek v rostlinách a živočiších. Těmito prvky jsou celulóza, chitosan, přírodní kaučuk, nebo kyselina hyaluronová. Synteticky založené biopolymery nalézají své uplatnění ve farmaceutickém průmyslu jako nosiče léčiv a fixační pomůcky při zlomeninách v traumatologii. Využití syntetických biopolymerů bylo poprvé uplatněno v 60. letech 19. století ve formě implantátů.

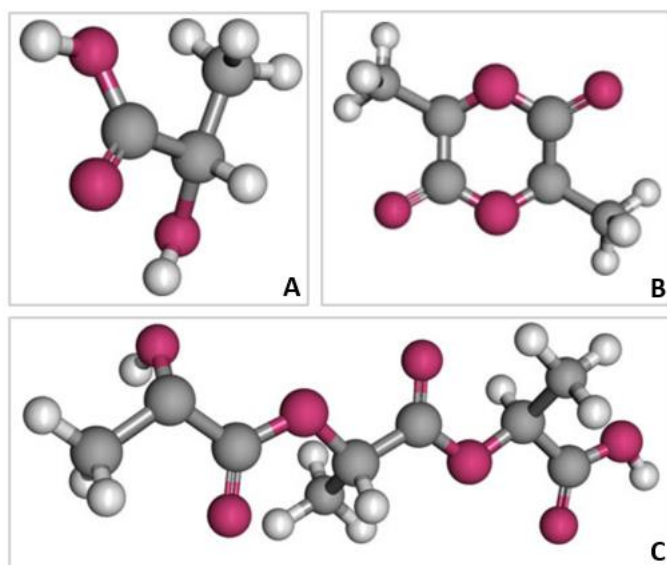


Mechanismus bioresorpce biopolymerů se z pravidla dělí do dvou fází. V první fázi dochází hydrolytickou, nebo enzymatickou cestou ke štěpení makromolekul na kratší segmenty. V druhé fázi dochází k metabolizování, či vyloučení takto vzniklých monomerů z těla (např.: kyseliny mléčné, kyseliny sebakové a kyseliny glykolové). Mezi základní modely patří povrchová a objemová degradace [11].

## 1.2 PLA (polylaktid)

### 1.2.1 Základní charakteristika

PLA patří do rodiny synteticky vyráběných alifatických polyesterů. Při ideálních podmínkách se podíl krystalických fází pohybuje maximálně na hranici 40 procent. Čím více krystalických fází pak PLA obsahuje, tím hůře se biopolymer rozkládá. S nejvyšším podílem krystalických fází může být rozložitelnost až několik let a s nejnižším obsahem (zcela amorfní) to může být několik týdnů. To vše platí při ideálních environmentálních podmínkách jako je teplota, vlhkost, provzdušnění atd. Základním strukturním útvarem PLA je monomer kyseliny mléčné (viz obrázek č. 1.5), který se vyskytuje ve dvou izomerních formách (L a D). Komerční PLA je nejčastěji vyráběn jako kopolymer kyseliny L-mléčné a kyseliny D-mléčné, čímž je dosaženo požadovaných vlastností. Přestože byla kyselina mléčná izolována již v roce 1780, až v druhé polovině 20. století bylo o PLA uvažováno pro použití v různých oborech a odvětvích lidské činnosti, které mimo jiných zahrnovali také medicínské využití [12].



Obr. 1.5 Postup výroby PLA: A) kyselina mléčná, B) laktid, C) PLA [13]

V současnosti PLA vzbuzuje zájem velkých společností, a to zejména díky jeho klesající ceně, podobným mechanickým vlastnostem, jako je tomu u tradičních plastů, a také z důvodu jeho kompostovatelnosti a bioresorbovatelnosti. Proto je možné považovat PLA jako jednu z alternativ při nahrazení komoditních polymerů. Jeho používáním dojde k nárůstu možností udržitelného rozvoje, menšího množství odpadu na skládkách a také ekologičtější zacházení s plasty. Ty budou moci být součástí určitého koloběhu pěstování, kompostování, výroby, užití, rozkladu tohoto produktu a znovupoužití rozložených látek. Jednou z jeho hlavních výhod je jeho kompatibilita s živou tkání a je tak ideálním kandidátem pro ortopedii, chirurgii a další medicínská odvětví [14].

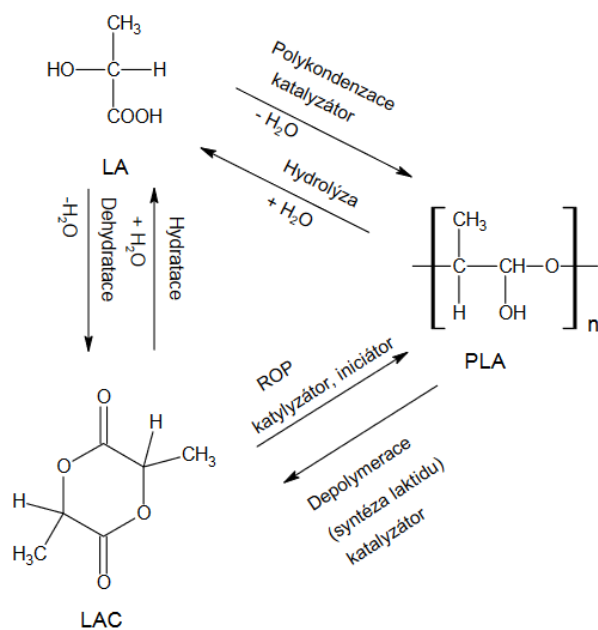
Kompozitní materiály stavějící na základech PLA jsou v současnosti nejnadějnější variantou pro nahrazení materiálů z klasických petrochemických zásob. Zefektivnění procesu výrobní technologie je zásadní věcí v širším uplatnění biodegradovatelných látek. Právě tyto metody a postupy zlepši jak mechanické, tak ostatní fyzikální vlastnosti a zároveň také sníží pořizovací cenu PLA, jež bude mít větší uplatnění a mnohem vyšší poptávku. Jednou z nevýhod širokého využití je jeho relativně vysoká křehkost a pomalá krystalizace, zejména oproti komoditním polymerům, jako je polyetylen nebo polypropylen [15].

### **1.2.2 Výroba PLA**

Výroba PLA probíhá nejčastěji dvěma způsoby. První metodou je přímá kondenzační polymerace kyseliny mléčné, kde výsledný produkt nazýváme kyselina polymléčná. Druhou metodou je polymerace s otevřením laktidového kruhu (tzv. Ring-Opening Polymerization), výsledný produkt této reakce nazýváme polylaktid. Je důležité zmínit, že z chemického hlediska se jedná o identické látky, a jsou proto souhrnně označovány jako PLA [16].

První metoda, polykondenzace (viz obr. č. 1.6), je finančně velmi příznivá, je však nutné počítat s tím, že se při ní jen velmi těžko a za specifických podmínek dosahuje příznivých vysokých molekulových hmotností. Zásadní překážkou je obtížnost procesu oddestilování přítomné vody, jež vzniká jako vedlejší produkt této reakce. Pro výrobu PLA s vysokou molekulovou hmotností je nutné vyvinout vysokých teplot (200 °C), nízkého tlaku, přidat vhodný katalyzátor, dále je potřebný dlouhý reakční čas a zejména azeotropické rozpouštědlo, jež je hlavním faktorem při procesu oddestilování vody. Při této metodě je možné dosáhnout molekulární hmotnosti polymeru až

1105 g.mol<sup>-1</sup>. Hlavní nevýhodou je dlouhá doba celého procesu a snížení čistoty polymeru díky vysokým teplotám, které ovlivňují výsledné vlastnosti vzniklého biopolymeru. V neposlední řadě je nutné se vypořádat s přítomností rozpouštědla a myslet na jeho recyklaci, jež opět přináší celou řadu dalších ekonomicky a ekologicky náročných činností. V současné době se neustále posouvají možnosti výroby PLA pomocí polykondenzace a to zejména v případě vysokomolekulárních variant. Takové vysokomolekulární PLA je možné připravit například za pomoci spojování makromolekul, jež vznikají procesem polykondenzace, za využití dvou i více nízkomolekulárních látek, jako jsou bisepoxidy, dianhydridy či diisokyanáty. Tento postup ovšem může narušit mechanické a fyzické vlastnosti polymeru, díky vysokým teplotám, navíc mohou vznikat karcinogenní látky, což manipulaci s takovými polymery značně znevažuje [16].



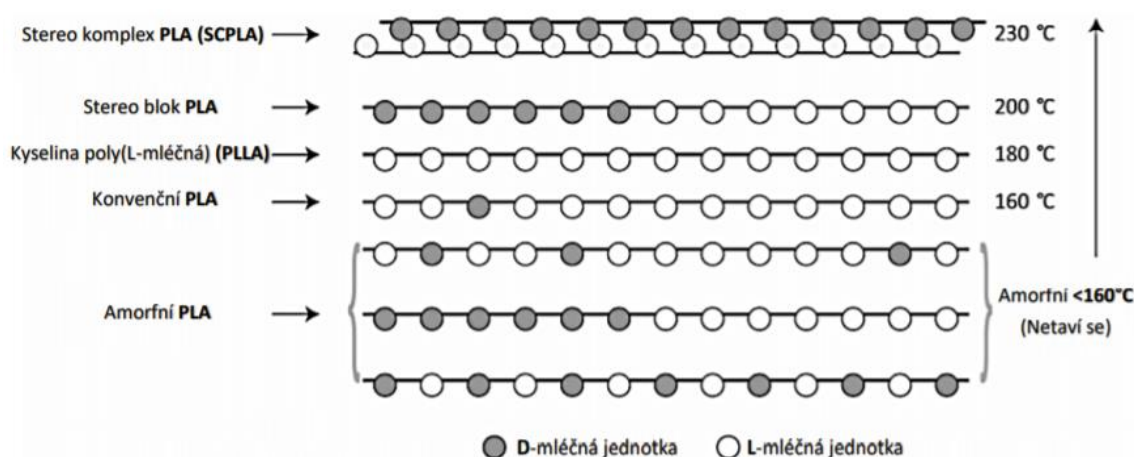
Obr. 1.6 Výroba PLA pomocí polykondenzace [16]

Druhá metoda výroby PLA využívá monomer laktidu (dimer), jako základní složku, kdy při polymeraci s otevřením kruhu dochází k otevření laktidového cyklu, následovaný polymerací. Celý proces je poté rozdělen do tří samostatných, ale na sebe navazujících fází. První fází je příprava laktidu, kdy se vodný roztok kyseliny mléčné prostřednictvím polymerace převádí na nízkomolekulární PLA, při teplotách nižších než 180 °C, bez přítomnosti rozpouštědla. Poté se zvednutím teploty, snížením tlaku a přidáním katalyzátoru, kterým je nejčastěji sloučeniny zinku, hliníku či titanu,

depolymerizuje dané PLA, čímž dojde ke vzniku laktidu díky intramolekulární transesterifikaci, který se podle teploty, doby polykondenzace a přidaného katalyzátoru může vyskytovat ve třech verzích. Obdobně jako tomu je u kyseliny mléčné, tedy na L-laktid, D-laktid nebo DL-laktid. Pro dokončení první fáze je potřebné očistit laktidu od kyseliny, oligomerů a nečistot vznikajících v rámci vakuové destilace. Přechází se na druhou fázi, kterou je samotná polymerace, jež při procesu zpracování a výroby. Výhodou kyseliny polymléčné je její schopnost chemické úpravy zpět na monomer, z kterého je možné opětovně vyrobit plnohodnotný polymer a znovu jej tak využít [17].

Velkou výhodou PLA jsou právě jeho mechanické vlastnosti, které jsou srovnatelné s klasickými komoditními polymery fosilního typu, zatímco si zachovává svou největší výhodu, a to je jeho biodegradovatelnost. Rázová pevnost je oproti ostatním mechanickým vlastnostem horší, zejména u jeho amorfni formy [6].

Hustota PLA je  $1.25\text{g}\cdot\text{cm}^3$  a oproti PET ( $1.34\text{g}\cdot\text{cm}^3$ ) je o něco nižší. Přesto je tato hustota větší než u mnohých syntetických polymerů. PLA je možné považovat za vysoce transparentní, při nižším stupni krystalinity jsou optické vlastnosti na velmi dobré úrovni. Veškeré fyzikální vlastnosti závisí na procesu výroby a také množství zastoupení L- a D-isomeru v řetězci výsledného polymeru (viz obr. 1.7). Čím více je L-isomer zastoupený, tím vyšší má schopnost krystalizovat. Výjimkou je stereokomplex PLA (směs PLLA a PDLA homopolymerů), který krystalizuje do jiné krystalické soustavy. Při normálních teplotách je PLA tuhý, teplota skelného přechodu se pohybuje na hranici  $60\text{ }^\circ\text{C}$ , zatímco teplota tání se pohybuje mezi  $160$  až  $170\text{ }^\circ\text{C}$  [15].



Obr. 1.7 Schéma s různými stereoizomerní formy PLA a jejich teploty tání [4]

### 1.2.3 Způsob zpracování

Zpracování PLA je možné dokončit tradičními přístroji a technikami, jež se využívají i v případě tradičních termoplastů. Nejčastěji se PLA zpracovává pomocí vytlačování na potřebné a velmi žádané fólie, ale je možné zavést také metody vstřikování do forem, lisování či vyfukovacím vytlačováním. PLA je možné přetvořit z taveniny či použitím roztoku do v medicíně hojně využívaných vláken. Před konečným zpracováním, je nutné polymer řádně vysušit. Pro zpracování do fólií se využívá teplota na hranici do 160 °C, zatímco pro ostatní výše jmenované metody se jedná o teploty okolo hranice 200 °C. V rámci zlepšení jednotlivých vlastností PLA je možné přidat aditivum, jehož přidáním dochází ke zlepšení požadovaných vlastností. Nejčastěji využívaná aditiva patří nízkomolekulární látky organického či neorganického původu. Mezi ty nejčastější patří antistatika, organické pigmenty, nukleární činidla či různá změkčovadla. V případě medicínského použití, se hojně využívají hydroxyketony, jež zvyšují nejen biokompatibilitu produktu, ale také urychlují rekonvalescenci kostní tkáně [17].

### 1.2.4 Využití PLA

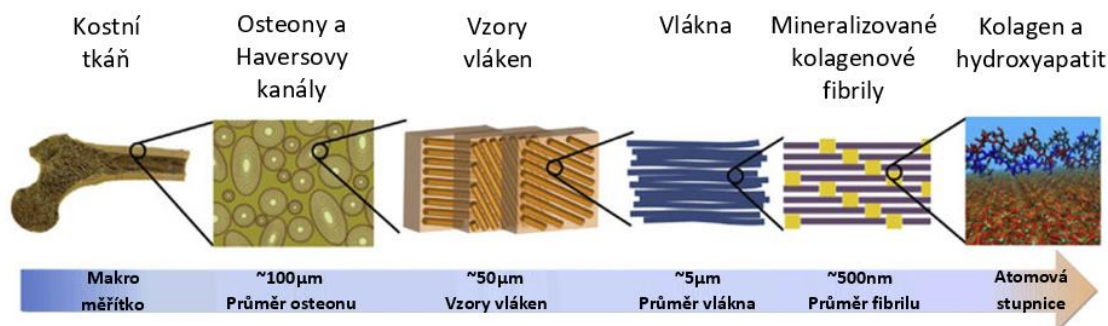
Pomocí PLA je možné nahradit klasické termoplasty díky jeho podobným fyzikálním a mechanickým vlastnostem. Hlavní výhodou je možné najít ve snadné výrobě z obnovitelných zdrojů bohatých na cukry, kam je možné zařadit cukrovou třtinu, tapioku nebo kukuřici. Současné využití PLA polymerů je možné spatřovat zejména ve formě jednoúčelových obalů pro balení potravin. PLA je možné přetvořit na fólie pro balení sýrů a uzenin, používá se také ve formě tvarovaných vaniček pro různé saláty a další za studena balené potraviny. Jejich využitelnost je možná také ve formě kompostovatelných příborů a tácků. Kromě těchto variant je také možné využít polylaktidy v lékařství [15].

V lékařství je možné PLA využít zejména díky jeho dobré vstřebatelnosti lidským organismem. Z PLA je tak možné vyrobit stehy, což je v praxi využíváno již od počátku 70. let, kdy došlo k nástupu látky zvané VICRYL (kopolymer glykolidu a L-laktidu). Tato látka je poté využívána ve formě samovstřebatelných nití užívaných zejména při sešívání vnitřních orgánů a cév lidského těla. V současné době je na podobné bázi prodáváno více výrobků, jež mají stejné vlastnosti a využití. PLA se využívá také v ortopedii, kde slouží jako náhrada stále více užívaných kovových implantátů při zlomeninách kostí, které se ovšem musí po určitém čase z těla vyndat, zatímco

bioresorbovatelný materiál přispívá k přirozenému hojení kostí, urychlení regenerace a minimalizaci vzniku nežádoucích imunologických reakcí organismu. Výhodou materiálu je jeho snadná manipulovatelnost a možnost výroby velkého množství rozličných tvarů pro potřeby upevnění kostí [18].

### 1.3 HA (hydroxyapatit)

Hydroxyapatit (ve zkratce HA, respektive HAP) je nepoužívanější formou fosforečnanu vápenatého, jež se využívá jako porézní povlakový materiál na řadě kovových implantátů v ortopedii, dále ve formě kostní výplně, nebo jako systém zavádění a dodávání léků. Jedná se o minerál, který je přirozenou formou vápníku a fosforu se vzorcem  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Jedná se o neorganickou složku, která se běžně vyskytuje v lidské tkáni, zejména v kostech (viz obr 1.8) a zubech [19].



Obr. 1.8 Hierarchická struktura kosti [20]

#### 1.3.1 Základní charakteristika

Jak již bylo řečeno, hydroxyapatit je jedním z nejpoužívanějších materiálů pro výrobu pórovitých kostních výplní a povlakování jednotlivých kostních implantátů. Hydroxyapatit, stejně jako ostatní formy fosforečnanu vápenatého mají obdobné chemické vlastnosti, mezi něž patří afinita k vodě, nízká stabilita při vysokých teplotách a vysoká rozpustnost v kyselých rozpouštědlech. Tyto vlastnosti ho předurčují k využití v chemickém průmyslu a biomedicínských aplikacích. Právě hydroxyapatit je látka, jež je nejvíce podobná struktuře lidských kostí a kostní hmoty. Proto je skvělým kandidátem pro biomateriál, který má přímou vazbu na lidské kosti. Hydroxyapatit je skvělým materiálem pro biomedicínu i z důvodu jeho stability v rámci pH, jež je nejbližší k pH lidské krve. V neutrálním pH je jen velmi těžko rozpustný, naopak v kyselém prostředí je jeho rozpustnost vysoká. Ve volné přírodě se vyskytuje ve formě krystalu s různým zbarvením, nejčastěji však s barvou žlutou, zelenou či hnědou [21].



Chemické složení je velmi podobné lidským tkáním a je s lidskými kostmi skvěle biokompatibilní. Podle jednotlivých testů a výzkumů bylo popsáno a prokázáno, že se krystaly hydroxyapatitu ve formě tyčinek jehlicovitého tvaru specificky vážou na povrch kolagenových vláken. Bylo pozorováno, že jednotlivé krystaly hydroxyapatitu se hierarchicky uspořádávají po celé délce kolagenového vlákna, kdy se vytváří ideální nukleační síť pro obnovu kostní tkáně [21].

Díky tomu, že chemické složení fosforečnanu vápenatého v kostním tkanivu tvoří až 70 % váhy lidských kostí a je základem zubní skloviny, patří hydroxyapatit s velmi silnou afinitou k původní kostní tkáni k jednomu z nejefektivnějších osteokonduktivních materiálů. Hydroxyapatit je tak skvělým příkladem pro klinické využití při urychlené rekonvalescenci pacienta. Hydroxyapatit je tak možné využít v rámci chirurgie, ortopedie a dalších lékařských oblastí. V některých aplikacích tak může fungovat jako efektivní kostní náhrada, oproti náhradám z kovu či slitiny. Naproti tomu, i když je chemická složka prakticky totožná s kostní tkání, je bioaktivita v lidském těle a také mechanická odolnost materiálu poměrně nižší, než je tomu u minerální složky, jež je obsažena v lidských kostech. Na druhé straně je v současné době možné tyto vlastnosti, schopnosti a bioaktivitu uměle zvýšit, a to formou spékání, kdy dohází k zahuštění výsledného produktu nebo využití vzniklého keramického materiálu v prášku s přidavkem nanočástic, které zvětšují povrchovou plochu materiálu. Hydroxyapatit se vyznačuje osteokonduktivními a osteoindukčními vlastnostmi a je tak schopný urychlovat tvorbu nové kostní tkáně a urychlovat její obnovu vytvořením strukturální podpory pro osteocyty a osteoblasty [22].

Potenciál hydroxyapatitu je spatřován zejména v jeho nanokrystalickém stavu, jenž může mít za následek efektivnější přenos léčivých látek a dlouhodobější možnosti distribučního systému v poškozené části lidské tkáně, tím se zvyšuje jeho bioaktivita. Pro zvýšení daných vlastností a možností pro výrobu dentálních náhrad a implantátů je potřeba přidat dalších chemických látek, kdy se hydroxyapatit kombinuje nejčastěji s jiným biopolymerem či polymerem a jinými sloučeninami. Velmi dobrých výsledků bylo dosaženo při kombinaci hydroxyapatitu s chitosanem. Tato kombinace dále zlepšuje biologickou vstřebatelnost pro produkty potřebné k implantaci kostních náhrad do lidského těla. Hydroxyapatit tak představuje velké možnosti pro medicínu a může být, při správném výzkumu a kombinaci, velmi prospěšný [23].

### 1.3.2 Výroba

V současné době existuje několik metod, kterými je možné získat hydroxyapatit. Tyto metody je možné je rozdělit do dvou základních skupin, a to na reakce v pevné fázi a mokré chemické metody, jež je dále možné rozdělit na hydrotermální syntézu, SOL-GEL proces a chemickou precipitaci [24].

Oproti mokrým chemickým metodám, je syntéza v pevné fázi velmi minoritní a není tolik používána. Základem této syntézy je zahřívání heterogenní směsi pevných látek prostřednictvím stechiometrických poměrů při použití poměrně vysokých teplot, kdy dochází ke vzniku termodynamicky stabilnějších výsledných produktů, které obsahují požadované látky a složení. Mezi tuto syntézu je možné zařadit například reakci s použitím hydrogenfosforečnanu vápenatého a uhličitanu vápenatého, zahřívávaného na teplotu 1300 °C po dobu 7 hodin. Takto je možné získat velké množství stechiometrického, čistého, stabilního a krystalického hydroxyapatitu [24].

**Hydrotermální syntéza** umožňuje získání krystalických prášků, jež se vyznačují vysokou homogenitou. Tento výsledek je zapříčiněn vysokou teplotou a tlakem, který je aplikován ve vodných roztocích, k čemuž se využívají vápenaté sloučeniny a fosforečnany. Typickým příkladem této syntézy je reakce polyfosforečnanu sodného a hydroxidu vápenatého. Tato reakce probíhá po dobu 4 hodin při teplotách pohybujících se kolem 120 °C. Výsledkem jsou nanokrystaly HA o velikosti 150 nanometrů. Celý proces se dá ještě vylepšit ve výsledných vlastnostech vzniklého HA tím, že je přidán polyfenol. Po přidání polyfenolu bylo pozorováno navýšení homogenity, bioaktivity a antibakteriálních vlastností, dále se zvýšila stabilita uvolňování a adsorpce léčiv [24].

**Metoda SOL-GEL** je hojně využívána pro svou vysokou flexibilitu. Nabízí rozličné chemické procesy, kterými je možné připravit velkou škálu strukturálních materiálů požadované velikosti, pohybujících se od monomerů až po nejmenší částice. SOL-GEL technika zahrnuje přeměnu monomeru v koloidní suspensi pevných částic, zvaných sol. Tato metoda dokáže produkovat mikrostruktury HA, které jsou většinou mixem krystalů o velikosti nanometrů či mikrometrů, přičemž tyto krystaly jsou poté mnohem snadněji akceptovány těly pacientů. Je možné vytvořit prášek, sklo, či kompozitní materiály, jež se vyznačují velkou čistotou a homogenitou. Nejdříve dojde k vytvoření solu, následně hydrolyzou či alkoholýzou při kondenzaci dochází k transformaci tohoto solu na gel. Tento gel je následně vysušen a vzniká amorfni

xerogel, který je následně za využití kalcinace při vysokých teplotách, přeměněn na krystalický materiál [24].

**Chemická precipitace** používá princip pevného produktu v roztoku. Nejtypičtějším představitelem této syntézy je reakce tetrahydrátu dusičnanu vápenatého ve spojení s dihydrogenfosforečnanem amonným ve vodném prostředí. Výsledkem je krystalický fosforečnan vápenatý, jež se za využití kalcinace při teplotě 1100 °C přeměňuje na krystalický HA o velmi dobré homogenitě a velikosti pohybující se v rozmezí 20 - 48 nanometrů [25].

### 1.3.3 Medicínské využití

HA má veliký potenciál pro biomedicínskou aplikaci, což je využitelné zejména v oblasti ortopedie a ortodontie, jako materiál pro kosti a protézy. Dále je možné počítat s využitím HA pro kontrolované vypouštění léčiv, jako systém pro transport léčiv do organismu, ale také jako potah pro kovové implantáty ve formě kostních náhrad, šroubů, štěpů, kostního cementu či zubních implantátů.

První velkou oblastí využití hydroxyapatitu je systém pro transport léčiv v lidském organismu. HA je možné využít pro vypouštění různých proteinů, léčiv či antibiotik do lidské tkáně. Velký prostor využití je spatřován v léčích proti rakovině či osteoporóze. V roce 2017 došlo k výzkumu a výrobě HA, jež byl doplněn lidokainem, hydrochloridem a alginátem sodným. Výsledkem bylo hybridní složení, které mělo antibakteriální účinky a kontrolované vypouštění anestetik pro určenou a potřebnou dobu. Stejně výsledky byly pozorovány u kompozitů tvořených HA a biokompatibilním polymerem, jako je například kolagen, chitosan a další [26].

Druhým využitím hydroxyapatitu je povlakování implantátů, které následně navyšuje biokompatibilitu s kostní tkání. Kovové implantáty jsou nejčastěji vyhotoveny z titanu a jeho komponentů. Díky jeho mechanickým vlastnostem, vysoké pevnosti a chemické stabilitě v reakci s tělními tekutinami. Na druhou stranu postrádají dobrou biokompatibilitu a osteointegraci. Právě tento hlavní problém může být vyřešen v rámci pokrytí materiálu bioaktivním materiálem, k čemuž může být ideální právě HA, jenž je schopný se velmi dobře přichytit na kost, čímž se snižuje degradabilita implantátu, čímž se zároveň navyšuje osteointegrace a růst nové tkáně. Výhodou HA je to, že dokáže přijímat i minerály napodobující materiál kostí. Přidáním takových minerálů, biologicky aktivních iontů, do HA, může navýšit schopnost biologické aktivity daného implantátu. Metody pro pokrývání implantátů hydroxyapatitem je hned několik, například se jedná

o plasmové sprejování, elektroforézní povlakování, pokrývání pulzním laserem, metodou SOL-GEL a mnoha dalšími. Právě technika výroby a pokrývání implantátů je důležitým aspektem, který dále ovlivňuje vlastnosti a biokompatibilitu pokrytí, stejně jako tuhost fáze, chemické složení a krystalitu. V celku je možné potvrdit, že pokrývání implantátů pomocí HA dokáže zvýšit biokompatibilitu materiálu, urychluje vznik nové tkáně, odbourává problém s toxicitou a infekcí, jež tradičně při obnově kostní tkáně vznikají [27].

Velkou budoucností hydroxyapatitu je poté možnost tvorby kloubních náhrad, jež mohou přispět k minimalizaci nebezpečí vzniku infekce, nádorů a dalších problémů spojených s odmítnutím nové tkáně. Hydroxyapatit je možné využít dále jako kostní a zubní náhrady ve formě kostních štěpů, zubních protézy a mnoha dalších [27].

## **1.4 Bionanokompozity (BNC)**

### **1.4.1 Základní charakteristika**

Pod pojmem nanokompozit je možné si představit širokou paletu materiálů, vyrobených z výrazně odlišných složek. Funkční nanostruktura je klíčovým faktorem při vývoji nových vlastností těchto materiálů. V případě, že nanokompozitní materiál obsahuje biopolymer zastupující většinu základní matrice, je možné hovořit o materiálu, kterému se říká bionanokompozit [28].

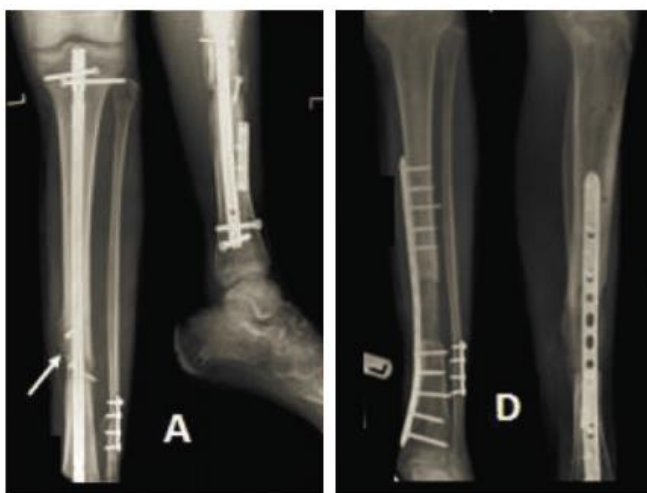
Kompozit je obecně tvořen dvěma a více materiály s odlišnými vlastnostmi, které při správné kombinaci a poměru působí synergicky. Jednotlivé materiály se doplňují, eliminují své nedostatky a vylepšují vlastnosti výsledného kompozitu. Termínem bionanokompozit můžeme označovat například biopolymery s jednou ze složek, která má rozměr menší než 100 nanometrů. Mezi základní komponenty bionanokompozitu patří biomateriál a nanočástice. Biomateriál je získáván přírodní cestou z rostlin, zvířat i mikroorganismů. Oproti člověku jsou živé organismy produkovat nanokompozity s úžasnými vlastnostmi a bezchybným uspořádáním organických a anorganických komponent. Slonovina, kosti či sklovina v zubech obratlovců jsou jen malý výčet těchto přírodních nanokompozitů.

Nanokompozity získané z biopolymerů oplývají celou řadou vlastností, jako je vylepšené mechanické vlastnosti nebo teplotní odolnost. Biopolymery, které mohou nahradit konvenční polymery, jsou například celulóza, lignin, PLA či chitin. Tyto biopolymery mohou být dále vylepšeny přidáním dalších látek, jež vlastnosti dále posílí. Mezi takové látky patří například nanojíly, nanofibrily celulózy nebo uhlíkové

nanočástice. Bionanokompozity mají využití v celé řadě oblastí, jako je elektronika, medicína, obalový průmysl, ovšem některé vedlejší efekty, jako je nízká viskozita, křehkost a další omezuje použití těchto bionanokompozitů v rozličných oblastech [29].

#### 1.4.2 Aplikace bionanokompozitů

Nanokompozity, jež jsou biokompatibilní, biodegradabilní a nezatěžují přírodu tak, jak je tomu u konvenčních polymerů, mohou zastupovat velké množství produktů a oblastí. Patří sem například elektrotechnika, obalový průmysl a biomedicína. Bionanokompozity je možné využít v diagnostice při testování lidské tkáně na výskyt rakoviny a skrytých tumorů, je možné z nich vyrábět různé implantáty, velmi dobře poslouží jako systém pro transport léčiv a potřebných látek. Bionanokompozity obsahující biomateriál typu chitosanu je možné využít v rámci tkáňového inženýrství, sestavení náhrad pro kosti a klouby, při tkáňové regeneraci, ale také genové terapii. Bionanokompozity se dají využít na vylepšení vybavení a oblečení, jež bude mít antibakteriální účinky, například pro dětské plenky, pro odstranění infekcí a zarudnutí kůže a mnohé další. Polymerní nanokompozity jsou použitelné také pro transport protirakovinotvorných látek do daného místa určení, transferu pDNA a dalších látek. Výhodou je možnost přesného určení a zaměření léků, s postupným vypouštěním. Bionanokompozity jsou využitelné také v rámci náhrady kožních a svalových tkání, pro dialýzu ledvin, fixaci tvrdých tkání (viz obr. 1.9) mnohého dalšího [30].



Obr. 1.9 Ukázka aplikace bionanokompozitů v lékařské praxi [20]

## 2 Experimentální část

Experimentální část bakalářské práce se zabývá návrhem přípravy PLLA biokompozitních systémů s aditivou na bázi nano hydroxyapatitu (HA) a PDLA homopolymeru. Realizována byla příprava a výroba zkušebních vzorků. Studovány byly statické tahové a dynamicko-mechanické vlastnosti, rázová odolnost, morfologie, krystalizace a tepelné charakteristiky připravených materiálů.

### 2.1 Charakteristika použitého materiálu

V rámci experimentálního výzkumu bylo připraveno několik nanokompozitních struktur, které se liší procentuálním obsahem hydroxyapatitu (HA) obsaženého v polymerní matici tvořené homopolymery L-laktidu a D-laktidu kyseliny polymléčné. Pro tento výzkum byly použity biopolymery s obchodním označením LUMINI<sup>®</sup> L130 se stereochemickou čistotou  $\geq 99$  % (L-izomeru) a LUMINI<sup>®</sup> D070 se stereochemickou čistotou  $\geq 99$  % (D-izomeru). Dle výrobce se jedná o biopolymery vhodné ke zpracování tradičními metodami vstřikování a vytlačování. Vlastnosti použitých biopolymerů jsou uvedené v tab. 4.1.

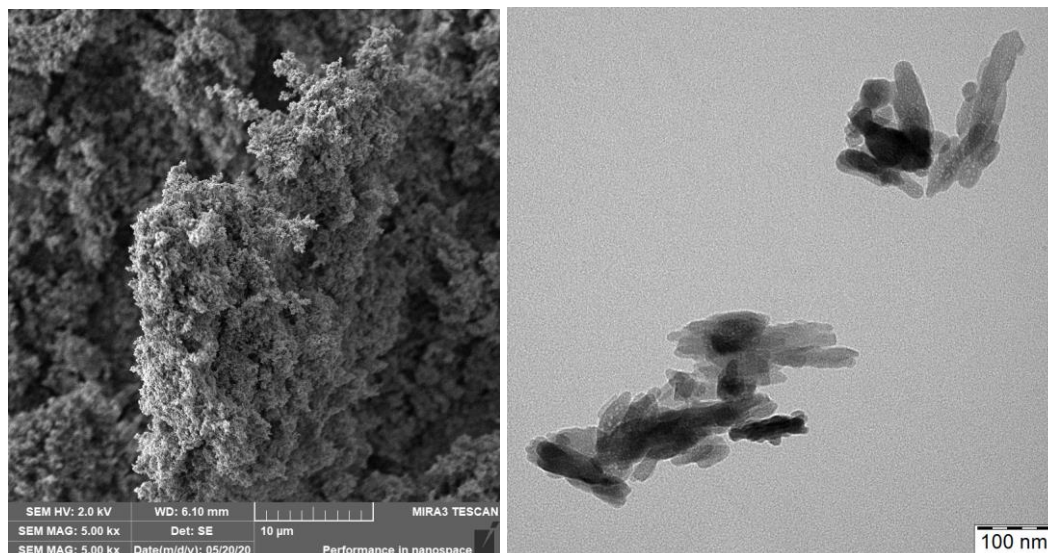
Tab. 4.1. Vlastnosti biopolymerů LUMINI<sup>®</sup> L130 a LUMINI<sup>®</sup> D070

Vlastnosti	LUMINI <sup>®</sup> L130	LUMINI <sup>®</sup> D070
Hustota [g/cm <sup>3</sup> ]	1,24	1,24
Index toku taveniny [g/10 min]	23	20
Stereochemická čistota [%]	$\geq 99$	$\geq 99$
Teplota tání [°C]	175	175
Teplota skelného přechodu [°C]	60	60
Modul pevnosti v tahu [MPa]	3500	3500
Pevnost v tahu [MPa]	50	50
Jmenovité prodloužení při přetržení [%]	$\leq 5$	$\leq 5$

Osteokundktivním plnivem pro výzkumnou část práce byl zvolen hydroxyapatit ve formě nanoprášku (nHA) s obchodním značením CA-PATOH-018-NP od firmy AMERICAN ELEMENTS. Materiál má stereochemickou čistotou 98 % a vlastnosti poskytnuté výrobcem jsou zobrazeny v tab. 4.2. V této práci se dále pro zjednodušení terminologie pracuje se zkratkou (HA).

Tab. 4.2. Vlastnosti materiálu AMERICAN ELEMENTS<sup>®</sup> CA-PATOH-018-NP

Vlastnosti	CA-PATOH-018-NP
Molekulová hmotnost [g/mol]	502,31
Maximální obsah kovových nečistot [%]	2
Teplota tání [°C]	1100



Obr. 2.0 SEM (vlevo) a TEM (vpravo) snímky HA

## 2.2 Proces výroby vzorků

Výroba zkušebních těles s nanokompozitní strukturou pro zkoušky mechanických vlastností probíhala v laboratorních podmínkách katedry strojírenské technologie na mikrokompaundéru MC15 HT (obr. 2.1) a vstřikovacím lisu IM 12 (obr. 2.2) od firmy Xplore. Všechny použité materiály byly před vlastním použitím sušeny při teplotě 50 °C v laboratorní vakuové sušárně Binder VDB3 po dobu 24 hodin.

### 2.2.1 Kompaundace polymeru PLA s minerálem HA

Kompaundace probíhala na stroji MC15HT (viz obr. 2.1 a obr 2.3), kde byl biopolymer PLLA ve formě granulátu pomocí automatického šnekového dopravníku dodáván do pracovní komory přes vodou chlazenou násypku. Při tomto procesu byl současně dodáván hydroxyapatit ve formě prášku v hmotnostních poměrech (1, 5, 10, 15 %) a biopolymer PDLA v 5 % hmotnostním poměru.



Obr. 2.1 Mikrokompaundér MC15 HT (Xplore) [31]



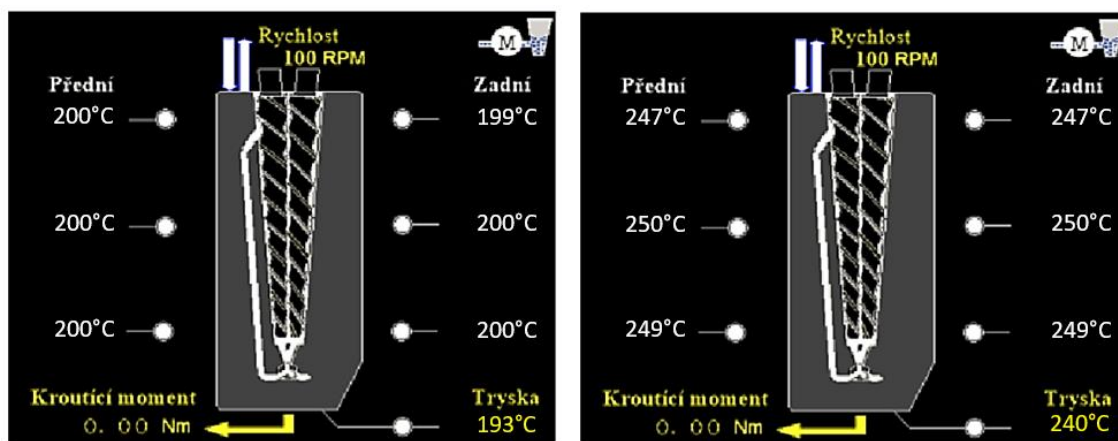
Obr. 2.2 Vstřikovací lis IM12 (Xplore) [32]

- 1) vyhřívaná komora a forma, 2) přítlačný píst, 3) komora vstřikovacího lisu

Takto vzniklá kombinace materiálů byla pomocí dvojice šneků dopravována do pracovní komory, kde došlo k postupné plastifikaci a rovnoměrné distribuci hydroxyapatitu v základní biopolymerní matrici. Stroj má možnost nastavení teplot ve 3 částech komory (horní, střední, dolní), pracovní komora je složena ze dvou částí (přední a zadní), to znamená, že je možné nastavit teplotu na celkem 7 místech. V místě výstupu taveniny z komory se nachází 7. vyhřívaná oblast. Použitý teplotní profil v komoře je uveden na obr. 2.3. Rovnoměrná distribuce byla možná díky vestavěnému



recirkulačnímu kanálu, který umožňoval společně s dvojicí šneků (otáčky šneků byly nastaveny na konstantní hodnotu 100 ot/min) neustálé proudění taveniny. Po ustálení hodnoty krouticího momentu, došlo k přepnutí recirkulačního ventilu a vytlačení zhomogenizované taveniny do vyhřívané komory vstřikovacího lisu (viz obr. 2.2).



Obr 2.3. Použité teplotní profily stroje Xplore MC15 HT pro vzorky neobsahující PDLA (vlevo), pro vzorky obsahující PDLA (vpravo)

## 2.2.2 Vstřikování zkušebních těles

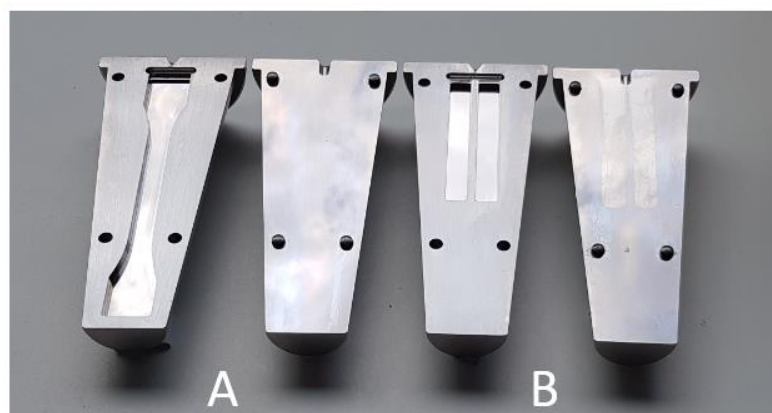
Vyhřívaná komora byla po naplnění taveninou z mikrokompaundéru vložena do vstřikovacího lisu Xplore IM12, uvedeného na obr. 2.2, který za pomoci pneumatického pístu komoru přitlačil k připravené formě a vstříknul taveninu do dutiny formy pro zhotovení normalizovaných zkušebních těles. Komora vstřikovacího lisu byla vyhřáta na stálou teplotu 200 °C (v případě asymetrických směsí PLLA/5PDLA na teplotu 240°C), která odpovídala teplotě na výstupu z mikrokompaundéru. Proces vstřikování lze rozdělit do dvou částí, první je vstřikování do studené formy (50 °C) a druhá je vstřikování do teplé formy (100 °C). Procesy se liší pouze v teplotě formy a v době, po které došlo k vyjmutí formy ze stroje a odformování zkušebních těles (viz obr. 2.4). Parametry vstřikovacích cyklů jsou uvedeny v tab. 4.3. Při vstřikování byly použity formy umožňující výrobu normalizovaných tahových těles typu B dle normy ČSN EN ISO 178 a zkušebních těles o rozměrech (80x10x4) mm dle normy ČSN EN ISO 180. Použité formy na vstřikování zkušebních těles jsou znázorněny na obrázku 2.5. Výsledné složení a označení jednotlivých variant připravených vzorků je uvedeno v tab. 4.4.

Tab. 4.3 Parametry vstřikování zkušebních těles do studené a teplé formy

teplota formy [°C] (studená/teplá)	Vstřikovací fáze		Dotlaková fáze		Fáze čekání
	Tlak [bar]	Čas [s]	Tlak [bar]	Čas [s]	Čas do odformování [s]
50	5	3	9	50	0
100	5	3	9	50	120



Obr. 2.4 Tahová tělesa ze studené formy (modré pozadí), teplé formy (červené pozadí)



Obr. 2.5 Formy pro vstřikování zkušebních těles a) tahové typu B, b) o rozměrech (80x10x4) mm

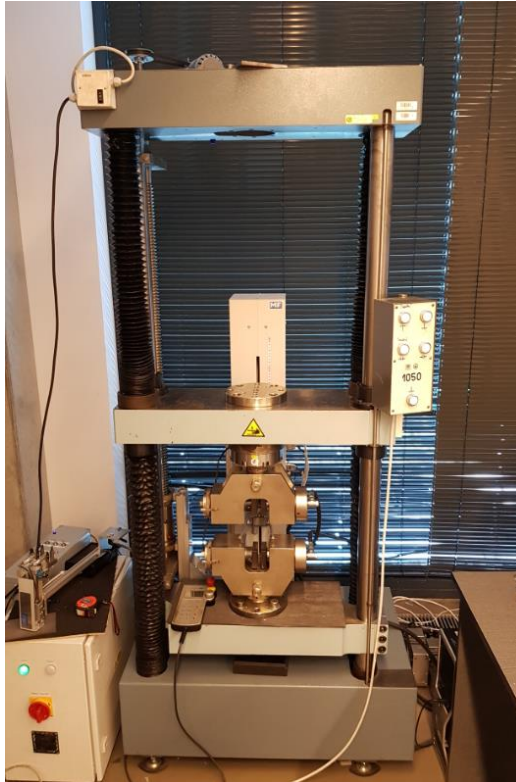
Tab. 4.4 Označení a složení jednotlivých variant připravených vzorků

Materiál	Obsah používaných složek [hmot. %]		
	PLLA	PDLA	HA
PLLA	100	0	0
PLLA/1HA	99	0	1
PLLA/5HA	95	0	5
PLLA/10HA	90	0	10
PLLA/15HA	85	0	15
PLLA/5PDLA	95	5	0
PLLA/5PDLA/1HA	94	5	1
PLLA/5PDLA/5HA	90	5	5
PLLA/5PDLA/10HA	85	5	10
PLLA/5PDLA/15HA	80	5	15

## 2.3 Průběh experimentálního měření

### 2.3.1 Tahová zkouška

Ke stanovení tahových vlastností byl použit stroj TiraTest 2300 (obr. 2.6) pomocí kterého byly měřeny hodnoty modulu pružnosti v tahu ( $E_t$ ), mezi pevnosti v tahu ( $\sigma_m$ ) a jmenovitého poměrného prodloužení při přetržení ( $\varepsilon_{tb}$ ). Zkušební tělesa byla upevněna do čelistí tak, aby osa tělesa byla rovnoběžná se směrem pohybu při zatěžování a docílilo se tak jednoosého namáhání v tahu. Vzdálenost mezi čelistmi byla nastavena na 115 mm a těleso bylo po upnutí zatíženo pozitivním předpětím, které slouží k eliminaci náběhové oblasti ve výsledném grafu. Měření modulu pružnosti v tahu bylo provedeno v souladu s normou ČSN EN ISO 527-1,2 při konstantní rychlosti 1 mm/min, za pomoci plně automatického tenzometru MFL-300-B znázorněného na obrázku 2.7. Měření mezi pevnosti v tahu a jmenovitého poměrného prodloužení při přetržení probíhalo při konstantní rychlosti 5 mm/min na stejném stroji do té doby, než došlo k přetržení testovaného tělesa. Pro každou variantu bylo měření vždy provedeno na šesti vzorcích, výsledky tahové zkoušky byly pomocí softwaru zaznamenány do grafických závislostí společně s tabulkami hodnot a zpracovány do tab. 4.5 (studená forma) a tab. 4.6 (teplá forma).



Obr. 2.6 Trhací zařízení TiraTest 2300



Obr. 2.7 Plně automatický tenzometr MFL-300-B [33]

Tab. 4.5 Hodnoty tahových vlastností vzorků vstřikovaných do studené formy

Studená forma (50°C)				
Materiál	$E_t$ [MPa]	$\sigma_m$ [MPa]	$\sigma_b$ [MPa]	$\varepsilon_{tb}$ [%]
PLLA	3526 ± 28	60,5 ± 1,5	49,8 ± 0,8	4,8 ± 1,5
PLLA/1HA	3570 ± 23	59,3 ± 0,5	48,5 ± 1,0	4,6 ± 0,7
PLLA/5HA	3771 ± 19	59,3 ± 0,3	47,9 ± 0,8	3,9 ± 0,5
PLLA/10HA	4063 ± 27	58,9 ± 0,6	48,3 ± 1,2	2,9 ± 0,4
PLLA/15HA	4436 ± 144	58,1 ± 1,2	53,6 ± 2,0	1,9 ± 0,2
PLLA/5PDLA	3474 ± 27	63,0 ± 0,7	56,8 ± 2,5	2,8 ± 0,3
PLLA/5PDLA/1HA	3575 ± 27	61,1 ± 0,3	51,9 ± 0,5	3,2 ± 0,5
PLLA/5PDLA/5HA	3750 ± 34	60,6 ± 0,3	54,2 ± 2,7	2,4 ± 0,2
PLLA/5PDLA/10HA	4062 ± 21	60,0 ± 0,3	57,2 ± 1,8	2,1 ± 0,1
PLLA/5PDLA/15HA	4370 ± 16	57,8 ± 1,4	57,8 ± 1,4	1,7 ± 0,1

Tab. 4.6 Hodnoty tahových vlastností vzorků vstřikovaných do teplé formy

Teplá forma (100°C)				
Materiál	$E_t$ [MPa]	$\sigma_m$ [MPa]	$\sigma_b$ [MPa]	$\varepsilon_{tb}$ [%]
PLLA	3535 ± 34	59,6 ± 3,1	59,2 ± 2,9	2,0 ± 0,2
PLLA/1HA	3685 ± 108	61,6 ± 0,4	55,3 ± 2,5	2,3 ± 0,1
PLLA/5HA	3950 ± 51	59,3 ± 1,6	58,4 ± 1,4	1,9 ± 0,1
PLLA/10HA	4219 ± 95	54,7 ± 1,1	54,5 ± 0,9	1,6 ± 0,1
PLLA/15HA	4594 ± 40	50,4 ± 1,9	50,3 ± 1,8	1,4 ± 0,1
PLLA/5PDLA	3873 ± 36	52,7 ± 2,7	52,7 ± 2,7	1,6 ± 0,1
PLLA/5PDLA/1HA	4035 ± 28	61,7 ± 2,1	61,7 ± 2,1	1,9 ± 0,1
PLLA/5PDLA/5HA	4245 ± 24	53,4 ± 2,7	53,4 ± 2,7	1,5 ± 0,1
PLLA/5PDLA/10HA	4554 ± 33	49,0 ± 1,4	49,0 ± 1,4	1,3 ± 0,0
PLLA/5PDLA/15HA	4911 ± 40	42,9 ± 1,4	42,9 ± 1,4	1,0 ± 0,0

### 2.3.2 Zkouška rázové houževnatosti

Měření rázových vlastností bylo provedeno v souladu s normou ČSN EN ISO 179-1 na stroji Resil Ceast 5.5 (viz obr. 2.8) s rázovým kyvadlem o nominální energii 2 J. Zkouška spočívá v přeražení zkušební tělesa o rozměrech (80x10x4) mm uloženého vodorovně na dvou podporách úderem kyvadla do střední části z užší strany. Před tím, než se přistoupilo k samotnému měření, bylo potřeba provést kalibraci zařízení, tím že kyvadlo provedlo tzv. ráz na prázdno (bez zkušební vzorku). Tímto byla získána ztrátová energie v čepu, která byla následně zohledněna při dosazování do výsledného vztahu na výpočet rázové houževnatosti (viz rovnice č. 1).

$$a_{cU} = \frac{E_c}{h * b} * 10^3 \quad (1)$$

Kde  $a_{cU}$  značí rázovou houževnatost dle Charpyho [ $\text{kJ/m}^2$ ],  $E_c$  korigovanou energii spotřebovaná na přeražení zkušební tělesa [J],  $h$  tloušťku zkušební tělesa [mm],  $b$  šířku zkušební tělesa [mm]. Při nárazu kyvadlem, jehož nominální energii určuje norma ČSN EN ISO 179-1 došlo k úplnému přeražení (typ „C“) testovaných vzorků. Na stroji byla zaznamenána hodnota korigované energie potřebné k přeražení zkušební vzorku a následně dosazena do výsledného vzorce pro výpočet rázové houževnatosti. Měření bylo provedeno 8x u každé varianty, výsledné hodnoty společně se směrodatnými odchylkami jsou uvedeny v tab. 4.7.



Obr. 2.8 Rázové kyvadlo Resil Ceast 5.5 [34]

Tab. 4.7 Hodnoty rázové houževnatosti zkoušených kompozitů

Materiál	Studená forma (50°C)	Teplá forma (100°C)
	$a_{cU}$ [ $\text{kJ/m}^2$ ]	$a_{cU}$ [ $\text{kJ/m}^2$ ]
PLLA	17,8 ± 0,8	28,2 ± 2,4
PLLA/1HA	21,8 ± 3,8	31,6 ± 3,4
PLLA/5HA	18,2 ± 1,9	20,6 ± 4,9
PLLA/10HA	14,4 ± 2,9	15,6 ± 5,9
PLLA/15HA	10,8 ± 2,7	10,7 ± 0,8
PLLA/5PDLA	20,5 ± 2,3	11,5 ± 3,1
PLLA/5PDLA/1HA	15,5 ± 2,1	16,8 ± 3,2
PLLA/5PDLA/5HA	15,7 ± 2,5	14,8 ± 3,3
PLLA/5PDLA/10HA	11,9 ± 3,2	11,1 ± 1,4
PLLA/5PDLA/15HA	11,1 ± 1,9	7,3 ± 2,1

### 2.3.3 Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC)

Metodou diferenční snímací kalorimetrie, také označovanou jako DSC byly měřeny strukturní a termické vlastnosti polymerů. Výstupem měření je graf závislosti tepelného toku na teplotě, ze kterého byly odečteny hodnoty teploty skelného přechodu, teploty tání, měrné tepelné kapacity, teploty primární a sekundární krystalizace a stupně krystalinity. Měření odpovídalo normě ČSN EN ISO 11357 a probíhalo na kalorimetru Mettler Toledo DSC1/700 (viz obr. 2.9). Princip metody spočívá v zaznamenávání rozdílu tepelného toku mezi měřeným a referenčním vzorkem při tepelném působení (ohřev a chladnutí). Před vlastním měřením byly na analytické váze XSE 105 Dual Range Mettler Toledo (viz obr. 2.10) připraveny vzorky zkoumaných materiálů o hmotnosti  $8 \text{ mg} \pm 0,5$  a vloženy do hliníkových pánviček. Následně bylo provedeno zalisování každé pánvičky s víčkem v ručním lisu. Každé víčko bylo opatřeno otvorem pro snadný únik uvolňovaných plynů při probíhající zkoušce. Připravené testovací vzorky byly vloženy do automatického podavače ve zkušební stroji DSC1/700 a testovány jednotlivě. Při každém měření byl zkušební vzorek vložen do kalorimetrické cely obsahující referenční vzorek. Do cely byl v průběhu měření přiváděn dusík vytvářející inertní atmosféru, která zabraňovala degradaci materiálu v průběhu zkoušky. Pro měření byl předem zvolen neizotermální teplotní program od  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  do  $260 \text{ }^\circ\text{C}$  s konstantní rychlostí ohřevu  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Na teplotě  $260 \text{ }^\circ\text{C}$  bylo izotermálně setrváno po dobu 3 min, aby se odstranila tepelná historie přípravy vzorku a dále bylo provedeno chlazení rychlostí  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  na teplotu  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ , poté následoval druhý ohřev.



Obr. 2.9 Kalorimetr Mettler Toledo DSC1/700 [34]





Obr. 2.10 Analytické váhy Mettler Toledo XSE 105 Dual Range [35]

Výsledky z DSC termogramů byly zpracovány pomocí programu STARE Evaluation Software a jejich hodnoty jsou uvedeny v tabulkách tab. 4.8 až tab. 4.10. Integrací exotermických a endotermických vrcholů (píků) DSC křivek byly vypočteny hodnoty změny měrné entalpie jednotlivých fázových přeměn, jejichž počátky a konce byly stanoveny pomocí první derivace DSC křivky. Stupeň krystalinity ( $x_c$ ) materiálů obsahujících pouze polymer PLLA byl vypočten pomocí rovnice (2) a stupeň krystalinity pro materiály obsahující polymer PDLA dle vzorce (3). Analýza byla provedena při konstantním průtoku dusíku 50 ml/min. Z chladicí fáze byly zaznamenány hodnoty teploty krystalizace z taveniny ( $T_{mc}$ ) a entalpie ( $\Delta H_{mc}$ ). Z první a druhé fáze zahřívání byly zaznamenány hodnoty: teplota skelného přechodu ( $T_g$ ) měřena z druhého ohřevu, teplota tání ( $T_{cc}$ ) a entalpie ( $\Delta H_{cc}$ ) studené krystalizace, teplota předběžného tání krystalizace ( $T_{rc}$ ) a entalpie ( $\Delta H_{rc}$ ), teplota tání homokrystalitu ( $T_{hm}$ ) a entalpie ( $\Delta H_{hm}$ ), teplota tání stereokomplexního krystalitu ( $T_{scm}$ ) a entalpie ( $\Delta H_{scm}$ ). Hodnoty  $W_m$  značí podíl základní matrice v materiálu [36]. Na obr. 2.11 jsou znázorněny a popsány zkoumané oblasti DSC termogramů.

$$\chi_c = \frac{\Delta H_{hm} - \Delta H_{cc}}{\Delta H_{hm}^0 \cdot W_m} \cdot 100 \quad [\%] \quad (2)$$

$$\chi_c = \frac{\Delta H_{hm} + \Delta H_{scm} - \Delta H_{cc} - \Delta H_{rc}}{\Delta H_{(h+sc)m}^0 \cdot W_m} \cdot 100 \quad [\%] \quad (3)$$



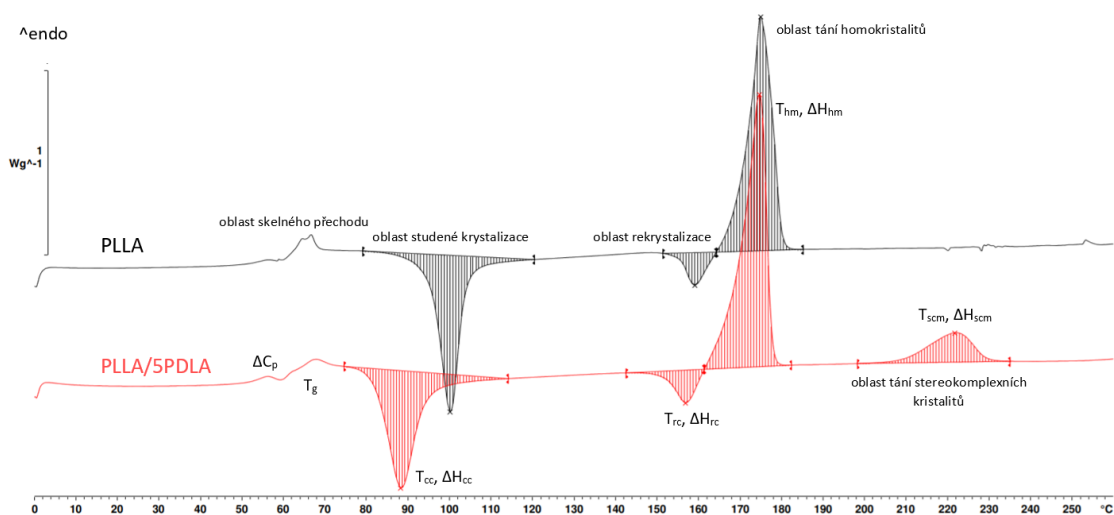
V rovnici (4) je vypočítána entalpie tání  $\Delta H_{(h+sc)m}^0$  z perfektního 100% zkrystalizovaného PLA a stereokomplexovaného (SC) PLA. Protože se teoretická hodnota liší pro homokrystaly ( $\alpha$ ) ( $93 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ ) a SC krystaly ( $\eta$ ) ( $142 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ ) lze předpokládat, že se mění s relativním množstvím krystalitu  $\alpha$  i  $\eta$  [36].

$$\Delta H_{(h+sc)m}^0 = \Delta H_{hm}^0 \cdot X_h + \Delta H_{scm}^0 \cdot X_{sc} \quad [\text{J} \cdot \text{g}^{-1}] \quad (4)$$

Rovnice (5) a (6) vyjadřují hodnoty  $X_h$  a  $X_{sc}$  relativní množství krystalitů  $\alpha$  a  $\eta$  vyvinutých během neizotermální krystalizace [36].

$$X_h = \frac{\Delta H_{hm}}{\Delta H_{hm} + \Delta H_{scm}} \quad (5)$$

$$X_{sc} = \frac{\Delta H_{scm}}{\Delta H_{hm} + \Delta H_{scm}} \quad (6)$$



Obr. 2.11 Popis zkoumaných oblastí při vyhodnocování DSC termogramů

Tab. 4.8 Naměřené hodnoty termických vlastností materiálu pocházejícího ze studené formy po prvním ohřevu.

Studená forma (50 °C)									
Materiál	T <sub>cc</sub> [°C]	ΔH <sub>cc</sub> [J/g]	T <sub>rc</sub> [°C]	ΔH <sub>rc</sub> [J/g]	T <sub>hm</sub> [°C]	ΔH <sub>hm</sub> [J/g]	T <sub>sc</sub> [°C]	ΔH <sub>sc</sub> [J/g]	X <sub>c</sub> [%]
PLLA	100,2	33,7	159,1	5,7	174,9	52,2	-	-	19,8
PLLA/1HA	95,4	29,5	158,0	7,0	176,0	49,3	-	-	21,3
PLLA/5HA	93,3	25,8	158,1	6,0	177,9	47,5	-	-	24,4
PLLA/10HA	91,4	24,9	158,1	5,6	177,3	45,5	-	-	24,4
PLLA/15HA	89,7	22,4	158,0	4,5	175,1	43,1	-	-	25,9
PLLA/5PDLA	88,4	23,1	157,0	4,4	174,4	44,5	221,7	8,6	29,6
PLLA/5PDLA/1HA	89,4	24,8	157,0	4,6	174,5	43,9	221,2	7,6	26,2
PLLA/5PDLA/5HA	89,2	20,1	157,3	3,4	173,9	38,1	222,1	11,5	26,7
PLLA/5PDLA/10HA	88,5	20,6	157,1	3,2	174,1	37,8	222,0	12,8	25,5
PLLA/5PDLA/15HA	88,4	19,1	157,4	2,5	173,7	35,9	221,8	9,5	21,5

39

Tab. 4.9 Naměřené hodnoty termických vlastností materiálu pocházejícího z teplé formy po prvním ohřevu

Teplá forma (100 °C)									
Materiál	T <sub>cc</sub> [°C]	ΔH <sub>cc</sub> [J/g]	T <sub>rc</sub> [°C]	ΔH <sub>rc</sub> [J/g]	T <sub>hm</sub> [°C]	ΔH <sub>hm</sub> [J/g]	T <sub>sc</sub> [°C]	ΔH <sub>sc</sub> [J/g]	X <sub>c</sub> [%]
PLLA	101,0	26,5	160,1	6,0	176,7	49,7	-	-	24,7
PLLA/1HA	94,9	20,4	158,1	5,7	175,3	49,1	-	-	31,0
PLLA/5HA	92,4	17,1	158,0	4,7	175,6	47,4	-	-	34,0
PLLA/10HA	88,5	11,0	158,1	2,9	175,3	45,2	-	-	40,5
PLLA/15HA	-	-	162,1	0,5	174,8	40,5	-	-	50,8
PLLA/5PDLA	-	-	-	-	175,7	42,5	223,6	9,8	50,9
PLLA/5PDLA/1HA	-	-	-	-	175,9	39,9	221,0	9,6	47,6
PLLA/5PDLA/5HA	-	-	-	-	177,1	38,6	221,1	9,8	44,4
PLLA/5PDLA/10HA	-	-	-	-	175,6	37,1	222,0	9,6	40,5
PLLA/5PDLA/15HA	-	-	-	-	175,2	35,3	222,8	9,3	36,6

Tab. 4.10 naměřené hodnoty termických vlastností materiálu pocházejícího z teplé formy po fázi chlazení

Materiál	T <sub>pc</sub> [°C]	ΔH <sub>pc</sub> [J/g]
PLLA	99,61	2,51
PLLA/1HA	98,76	2,62
PLLA/5HA	99,27	2,69
PLLA/10HA	100,1	3,47
PLLA/15HA	100,1	4,62
PLLA/5PDLA	100,44	0,75
PLLA/5PDLA/1HA	99,6	0,35
PLLA/5PDLA/5HA	99,6	0,78
PLLA/5PDLA/10HA	102,43	2,36
PLLA/5PDLA/15HA	102,1	5,4

Tab. 4.11 Naměřené hodnoty termických vlastností materiálu pocházejícího z teplé formy po druhém ohřevu

Materiál	T <sub>g</sub> [°C]	Δc <sub>p</sub> [j/g*K]	T <sub>cc</sub> [°C]	ΔH <sub>cc</sub> [J/g]	T <sub>rc</sub> [°C]	ΔH <sub>rc</sub> [J/g]	T <sub>hm</sub> [°C]	ΔH <sub>hm</sub> [J/g]	T <sub>sc</sub> [°C]	ΔH <sub>sc</sub> [J/g]	X <sub>c</sub> [%]
PLLA	60,4	0,428	100,7	30,0	158,6	5,8	174,0	52,1	-	-	23,6
PLLA/1HA	60,1	0,449	100,7	28,2	158,5	6,1	174,3	49,6	-	-	23,1
PLLA/5HA	60,2	0,431	100,3	27,3	158,3	6,1	174,1	48,5	-	-	23,8
PLLA/10HA	59,9	0,370	99,5	23,7	158,0	5,5	173,6	46,1	-	-	26,7
PLLA/15HA	59,7	0,344	98,6	22,0	157,6	5,3	173,1	43,8	-	-	27,4
PLLA/5PDLA	59,9	0,477	99,4	34,2	158,6	6,2	173,8	47,8	224,2	4,9	18,8
PLLA/5PDLA/1HA	59,4	0,550	100,2	33,7	157,8	6,1	173,8	45,4	220,0	5,4	17,1
PLLA/5PDLA/5HA	59,8	0,466	99,9	31,2	157,8	6,2	173,7	43,2	220,2	4,3	15,8
PLLA/5PDLA/10HA	59,7	0,399	99,0	26,2	157,6	5,6	173,4	40,7	220,3	4,4	17,3
PLLA/5PDLA/15HA	59,1	0,417	98,3	22,5	157,6	5,0	172,9	38,1	220,9	4,5	17,2

### 2.3.4 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Vnitřní struktura lomové plochy kompozitních systémů byla analyzována pomocí skenovacího elektronového mikroskopu TESCAN MIRA3 (viz obr. 2.12). Před samotným měřením byly jednotlivé vzorky připraveny na terčíky a pomocí stroje Leica EM ACE600 (viz obr. 2.13) pokoveny vrstvou stříbra o tloušťce 3nm pro docílení lepšího odrazu elektronů. Následně se série připravených vzorků vložila do komory stroje, ve které se při měření nachází vakuum a na vzorek dopadá svazek elektronů. Výsledný obraz byl vytvořen zpětně odraženými elektrony z rastrovaného povrchu zkoumaných vzorků. Výsledné mikroskopické struktury vybraných variant jsou zobrazeny v sekci vyhodnocení na obr. 2.24 až obr 2.35.



Obr. 2.12 Elektronový mikroskop TESCAN MIRA3



Obr. 2.13 Naprašovací depoziční stroj Leica EM ACE600 [37]

### 2.3.5 Dynamicko-mechanická analýza (DMA)

Studium fyzikálně-mechanických vlastností materiálu, bylo provedeno na přístroji DMA DX04T (viz obr. 2.14) ve spolupráci s katedrou materiálového inženýrství, fakulty textilní TU v Liberci. Zkouška spočívala v aplikaci tříbodového ohybového cyklického namáhání za současného tepelného působení a odezvou materiálu byla deformace. Měření probíhalo v teplotním intervalu  $(30 \div 140) \text{ }^\circ\text{C}$ , rychlostí ohřevu  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , při frekvenci 1 Hz. Měření bylo prováděno vždy na dvou vzorcích daného typu materiálu z důvodu časové náročnosti a obsazenosti stroje. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tab. 4.12 a tab. 4.13 jako střední hodnoty. Před započítím měření byly do programu DMAgrapher vyplněny potřebné vstupní hodnoty jako: rozměry zkušebních těles (šířka, tloušťka, délka), průběh zatěžování (sinusové), teplotní režim a frekvence zatěžování. Při měření byla tělesa umístěna v přípravku pro tříbodový ohyb, který byl uvnitř vyhřívané komory stroje. Speciální integrovaný ventilátor, zajistil stálé proudění vzduchu v komoře a výsledkem byl dobrý přestup tepla do zkoušeného materiálu, byla vytvořena tzv. dynamická atmosféra. Pomocí snímače s vysokou přesností a linearitou byla měřena skutečná velikost zatěžovací síly a deformace. V průběhu měření byla data zpracována řídicím modulem a v reálném čase odesílána do počítače, kde probíhalo matematické zpracování přímým výpočtem a zároveň zpracování pomocí algoritmu rychlé Fourierovy transformace (FFT). Výstupem měření byly závislosti elastického modulu pružnosti  $E'$ , imaginárního modulu pružnosti  $E''$  a ztrátového součinitele  $\tan(\delta)$  na teplotě a čase [38].



Obr. 2.14 Stroj DMA DXO4T [38]

Tab. 4.12 naměřené hodnoty elastického modulu pružnosti ( $E'$ )

Materiál		$E'$ [MPa] při teplotě						
		30 °C	65 °C	80 °C	95 °C	105 °C	110 °C	130 °C
PLLA	SF	3462	369	-	-	-	-	-
	TF	3519	407	32	42	337	346	297
PLLA/1HA	SF	3369	400	-	-	-	-	-
	TF	3370	940	139	149	340	338	285
PLLA/5HA	SF	3382	479	-	-	-	-	-
	TF	3543	930	124	158	409	404	343
PLLA/10HA	SF	3627	456	-	-	-	-	-
	TF	3925	1497	406	428	511	501	435
PLLA/15HA	SF	3931	397	-	-	-	-	-
	TF	4341	2514	752	631	631	608	521
PLLA/5PDLA	SF	3167	404	-	-	-	-	-
	TF	3620	2439	864	570	511	489	380
PLLA/5PDLA/1HA	SF	3170	267	-	-	-	-	-
	TF	3649	2544	888	548	488	460	349
PLLA/5PDLA/5HA	SF	3282	416	-	-	-	-	-
	TF	3869	2614	925	607	538	508	387
PLLA/5PDLA/10HA	SF	3587	425	-	-	-	-	-
	TF	3768	2513	1035	674	609	577	438
PLLA/5PDLA/15HA	SF	3891	324	-	-	-	-	-
	TF	4458	3074	1237	854	748	715	571

Tab. 4.13 naměřené hodnoty imaginárního modulu pružnosti ( $E''$ )

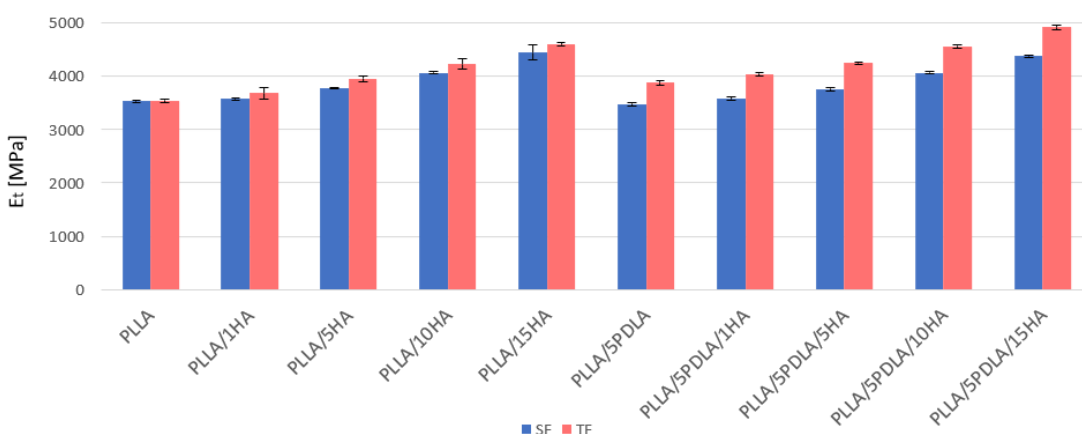
Materiál		$E''$ [MPa] při teplotě						
		30 °C	65 °C	80 °C	95 °C	105 °C	110 °C	130 °C
PLLA	SF	200	238	-	-	-	-	-
	TF	187	390	11	7	24	23	17
PLLA/1HA	SF	213	307	-	-	-	-	-
	TF	171	449	41	22	39	39	30
PLLA/5HA	SF	176	261	-	-	-	-	-
	TF	195	523	45	28	57	56	44
PLLA/10HA	SF	182	297	-	-	-	-	-
	TF	184	515	120	78	81	81	64
PLLA/15HA	SF	191	311	-	-	-	-	-
	TF	262	573	209	114	103	98	82
PLLA/5PDLA	SF	181	274	-	-	-	-	-
	TF	199	448	245	115	89	83	67
PLLA/5PDLA/1HA	SF	170	261	-	-	-	-	-
	TF	215	453	260	113	86	80	63
PLLA/5PDLA/5HA	SF	195	276	-	-	-	-	-
	TF	188	446	248	124	101	91	71
PLLA/5PDLA/10HA	SF	171	326	-	-	-	-	-
	TF	210	423	255	129	108	100	79
PLLA/5PDLA/15HA	SF	179	338	-	-	-	-	-
	TF	231	488	288	146	127	123	100

## 2.4 Vyhodnocení a diskuze výsledků

Vyhodnocení a diskuze výsledků této bakalářské práce se zabývá porovnáním jednotlivých fyzikálních vlastností materiálů v závislosti na obsahu hydroxyapatitu (HA) v biopolymerní matici skládající se z biopolymerů PLLA a PDLA. Hodnocen byl také vliv technologické přípravy materiálů na výsledné vlastnosti nanokompozitů.

### 2.4.1 Statická zkouška tahem

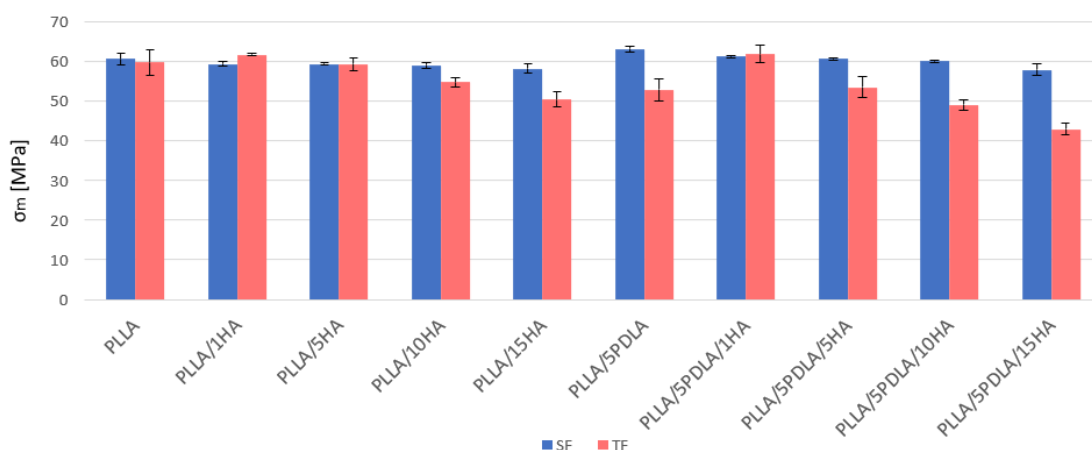
Vyhodnocení tahové zkoušky, jejíž hodnoty jsou zobrazeny v tab. 4.5 a tab. 4.6 proběhlo v souladu s normou ČSN EN ISO 527-1. Z grafu na obr. 2.15. je patrné, že s rostoucím obsahem hydroxyapatitu (HA) současně roste hodnota modulu pružnosti v tahu ( $E_t$ ). U čistého PLLA se hodnota modulu pružnosti v tahu v teplé formě oproti vzorkům pocházejících ze studené lišila nepatrně, avšak se zvyšujícím se podílem anorganické složky se tento rozdíl pohyboval kolem 4 %. V případě vzorků, jejichž základní matrice (PLLA) byla nukleována 5 % PDLA byl rozdíl výraznější než u materiálů, kde matrice obsahovala pouze PLLA. Nárůst modulu pružnosti u teplé formy se u těchto vzorků pohyboval kolem hodnoty 12 %. Zároveň se potvrdilo očekávání, že v případě vzorků pocházejících z teplé formy, jejichž výrobní cyklus byl o 120 s prodloužen, dojde k nárůstu krystalinity a tím pádem k navýšení hodnoty modulu pružnosti v tahu.



Obr. 2.15 Výsledné hodnoty modulu pružnosti v tahu

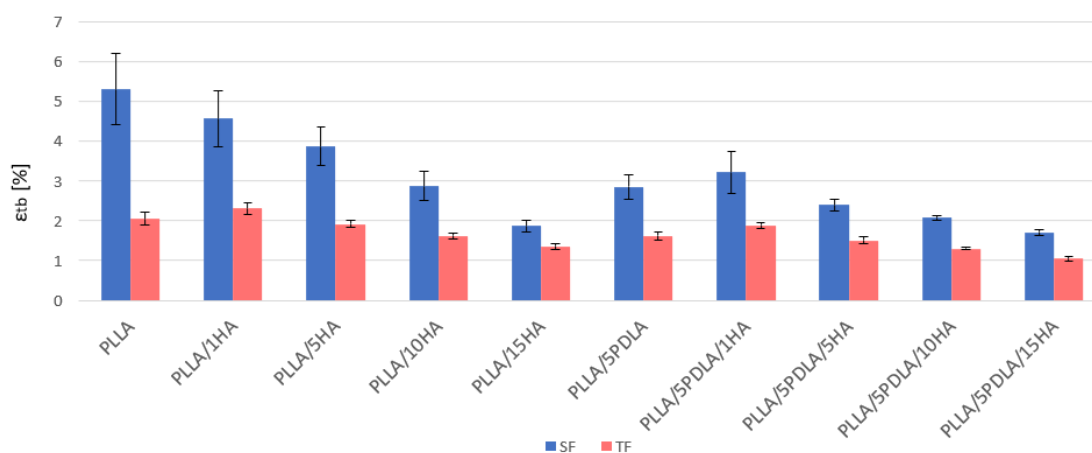
Výsledné hodnoty meze pevnosti v tahu ( $\sigma_m$ ) jsou znázorněny na obr. 2.16, ze kterého je patrné, že v případě vzorků pocházejících ze studené formy se hodnota meze pevnosti v tahu v závislosti na obsahu anorganické složky téměř nemění. U vzorků obsahujících PLLA a 1 % HA, které byly vstříkovány do teplé formy je vidět, že došlo

k mírnému nárůstu hodnoty meze pevnosti v tahu oproti čistému PLLA. V případě vzorků PLLA/5PDLA/1HA z teplé formy je rozdíl v pevnosti oproti PLLA/5PDLA vyšší o 17 %. Hodnoty pevnosti materiálů postupně klesají s obsahy od 5 % HA. To je pravděpodobně způsobeno vyšším obsahem HA, který aglomeroval do rozměrnějších shluků (viz SEM analýza). Tyto shluky pravděpodobně působily jako strukturní defekty a docházelo tak k předčasnému porušení vzorků při tahovém namáhání.



Obr. 2.16 Výsledné hodnoty meze pevnosti v tahu

Dle obr. 2.17 je patrné, že v případě vzorků ze studené formy obsahujících pouze PLLA v základní matici dochází s rostoucím podílem anorganické složky k postupnému snižování tažnosti. Stejným způsobem se chovají materiály obsahující v základní matici PDLA. Hodnoty tažnosti materiálů pocházejících z teplé formy byly dle očekávání nižší, což je způsobeno lépe zkrystalizovanou strukturou, která se oproti amorfní vyznačuje nižší tažností.

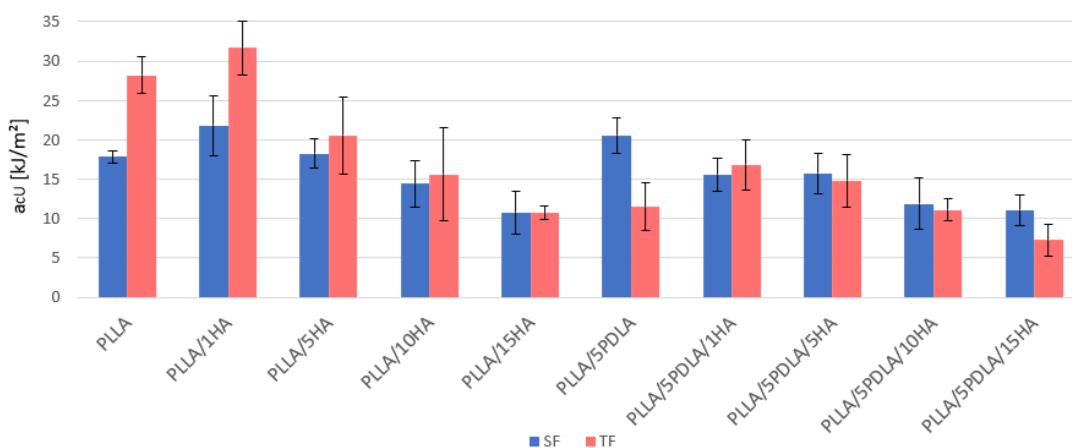


Obr. 2.17 Výsledné hodnoty tažnosti



## 2.4.2 Zkouška rázové houževnatosti

Vyhodnocení rázové zkoušky, jejíž hodnoty jsou zobrazeny v tab. 4.7 proběhlo v souladu s normou ČSN EN ISO 179-1. Z grafu na obr. 2.18. je patrné, že vzorky s PLLA matricí pocházející z teplé formy mají vyšší rázovou houževnatost oproti vzorkům ze studené formy. Nejvyšší hodnoty byly zaznamenány u nanokompozitů PLLA/1HA, které obsahovaly 1 % anorganické složky. Se zvyšujícím se podílem HA v PLLA hodnota rázové houževnatosti klesala. Podobný trend průběhu rázové houževnatosti se vyskytuje i u vzorků pocházejících z teplé formy se základní matricí obsahující 5 hmot. % PDLA. Výjimkou je průběh hodnot u vzorků ze studené formy obsahujících PDLA, kde nejvyšší hodnota rázové houževnatosti je u čistého biopolymeru bez přídavku anorganické složky a se zvyšujícím se obsahem klesá.

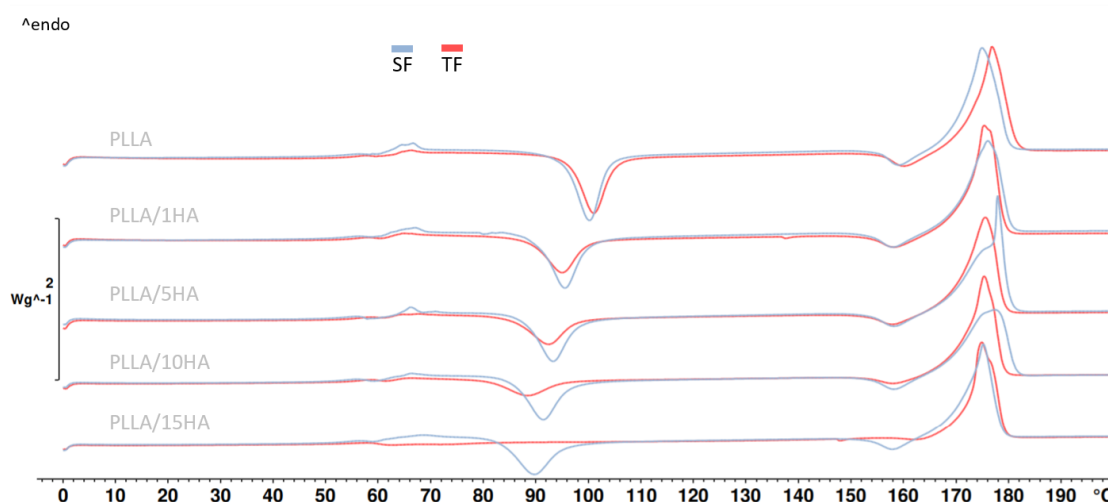


Obr. 2.18 Výsledné hodnoty rázové houževnatosti

## 2.4.3 Přejímové teploty a krystalizace

Připravené vzorky byly studovány pomocí neizotermální DSC analýzy. V průběhu prvního ohřevu byl zkoumán vliv technologických podmínek vstřikování a nukleačních činidel (PDLA, HA) na termální vlastnosti a krystalizaci výsledných nanokompozitů. DSC termogramy vzorků vstřikovaných do studené (SF) a teplé (TF) formy jsou zobrazeny na obr. 2.19 a obr. 2.20. Odečtená data získaná z DSC křivek, včetně vypočteného stupně krystalinity jsou uvedena v tab. 4.8 (SF) a tab. 4.9 (TF).

Na obr. 2.19 jsou zobrazeny průběhy DSC křivek vzorků s PLLA matricí a nano hydroxyapatitem (1, 5, 10 a 15 hmot. %), které byly vstřikovány do studené (50 °C) a teplé formy (100 °C). PLLA při ohřevu vykazuje charakteristický skelný přechod ( $T_g$ ) a píky, které lze připsat studené krystalizaci, rekrystalizaci a tání.

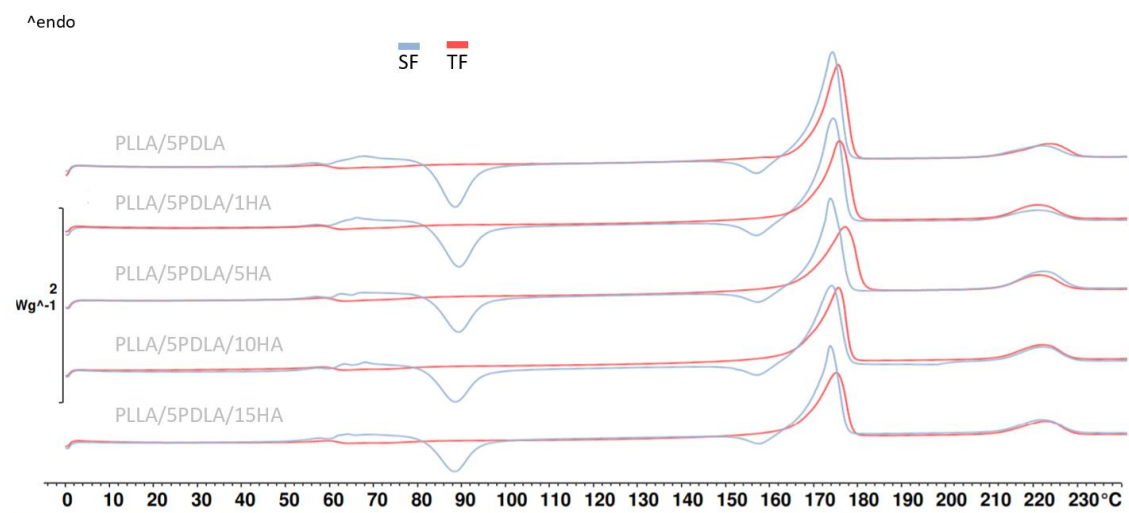


Obr. 2.19 DSC termogram 1. ohřevu vzorků s matricí PLLA

Se zvyšujícím se obsahem HA je patrný méně výrazný skelný přechod (v oblasti teplot 60–70 °C), který naznačuje snížení obsahu amorfní fáze v PLLA matrici a zvýšení stupně krystalinity (viz. obr. 2.21). Obdobně je pozorován posun teploty studené krystalizace ( $T_{cc}$ ) k nižším hodnotám a zároveň pokles hodnot entalpie studené krystalizace ( $\Delta H_{cc}$ ) se zvyšujícím se obsahem HA. Tento posun a pokles je způsoben heterogenním nukleačním účinkem HA, který urychluje krystalizaci PLLA. Posun  $T_{cc}$  k nižším hodnotám a pokles  $\Delta H_{cc}$  je výraznější u vzorků vstříkovaných do vyhřáté formy. U vzorků PLLA/15HA vstříkovaných do teplé formy již nebyla pozorována žádná studená krystalizace. Tento jev naznačuje, že při zvolených technologických podmínkách (TF: 100 °C) a příslušnému obsahu HA (15 hmot. %) zkrystalizovala PLLA matrice na maximální možnou míru při chlazení z taveniny ve vstříkovací formě. Sekundární malý exotermický pík (rekrytalizace  $\Delta H_{rc}$ ), který se objevuje u téměř u všech DSC křivek bezprostředně před táním v okolí teploty ~160 °C, lze připsat přeskupení makromolekulárních řetězců a následné rekrytalizaci méně dokonalých krystalitů ( $\alpha'$ ) na stabilnější ( $\alpha$ ) krystality [39]. Endotermické píky teploty tání ( $T_m$ ) PLLA matrice nevykazují výrazné změny u všech pozorovaných vzorků.

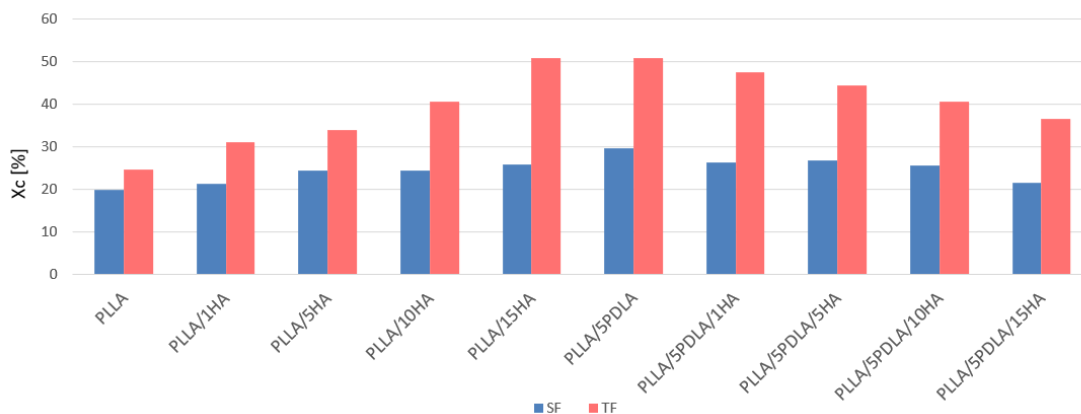
Na obr. 2.20 jsou zobrazeny průběhy DSC křivek vzorků s PLLA/5PDLA matricí a nano hydroxyapatitem. U všech vzorků vstříkovaných do studené formy jsou patrné exotermické píky studené krystalizace ( $\Delta H_{cc}$ ) a rekrytalizace před roztavením ( $\Delta H_{rc}$ ). Píky entalpických přeměn se oproti vzorkům pouze s PLLA matricí výrazně neposouvají a jejich hodnoty se pohybují kolem 89 °C. U vzorků vstříkovaných do studené formy s přidavkem 5 hmot. % PDLA homopolymeru jsou hodnoty  $\Delta H_{cc}$  a  $T_{cc}$

totožné se vzorky PLLA/15HA. Dalším přídatkem HA do PLLA/5PDLA se hodnota  $T_{cc}$  výrazněji nemění a  $\Delta H_{cc}$  má mírně sestupnou tendenci. Stejný trend sledujeme v oblasti rekrystalizace u hodnot  $T_{rc}$  a  $\Delta H_{rc}$ . Dále se na DSC křivce vyskytují píky entalpických přeměn tání homokrystalitů ( $\Delta H_{hm}$ ) a stereokomplexovaných krystalitů ( $\Delta H_{scm}$ ) v okolí teplot  $\sim 175$  °C ( $T_{hm}$ ) a  $\sim 222$  °C ( $T_{scm}$ ). Vzorky vstříkované do teplé formy nevykazují exotermické píky  $\Delta H_{cc}$  a  $\Delta H_{rc}$ . Toto chování je způsobeno dominantním vlivem 5 hmot. % PDLA homopolymeru u takto připravených nanokompozitních systémů. Se vzrůstajícím přídatkem obsahu HA do PLLA/5PDLA systému nepozorujeme výrazné změny sledovaných hodnot při srovnání se systémy na bázi PLLA/HA.



Obr. 2.20 DSC termogram 1. ohřevu vzorků s matricí PLLA/5PDLA

Grafické závislosti vypočítaných hodnot stupně krystalinity (viz kapitola 2.3.3) z prvního ohřevu jsou zobrazeny na obr. 2.21. Tyto hodnoty zahrnují, jak vliv přidávaných aditiv, tak i zvolených procesních parametrů přípravy jednotlivých vzorků. Obecně lze říci, že se zvyšujícím se obsahem HA v nanokompozitních systémech na bázi PLLA matrice dochází k lineárnímu nárůstu stupně krystalinity ( $X_c$ ). Nárůst  $X_c$  je výraznější u vzorků pocházejících z teplé formy.

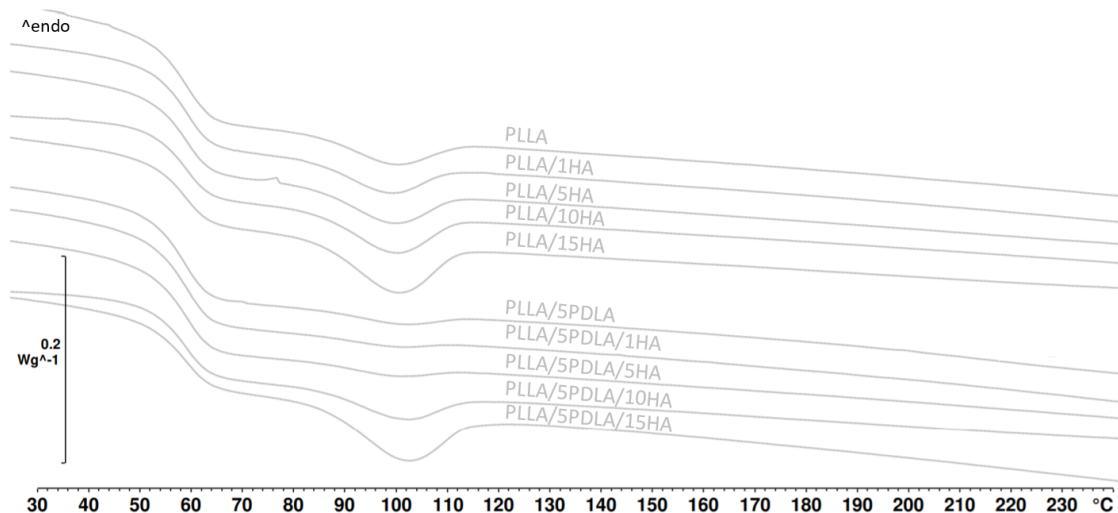


Obr. 2.21 Stupeň krystalinity připravených vzorků po prvním ohřevu

U vzorků vstříkovaných do studené formy došlo k nárůstu  $X_c$  z 19,8 % (PLLA) na 25,9 % (PLLA/15HA). Oproti tomu došlo u vzorků vstříkovaných do teplé formy k nárůstu  $X_c$  z 24,7 % (PLLA) na 50,8 % (PLLA/15HA). Z hodnot uvedených v tab. 4.10 je pak patrné, že u systémů na bázi PLLA se zvyšujícím se obsahem HA je patrný nárůst entalpické přeměny související s primární krystalizací z taveniny ( $\Delta H_{mc}$ ). Tyto hodnoty reflektují nárůst stupně krystalinity a tyto výsledky tak jsou v korelaci s vypočteným  $X_c$ .

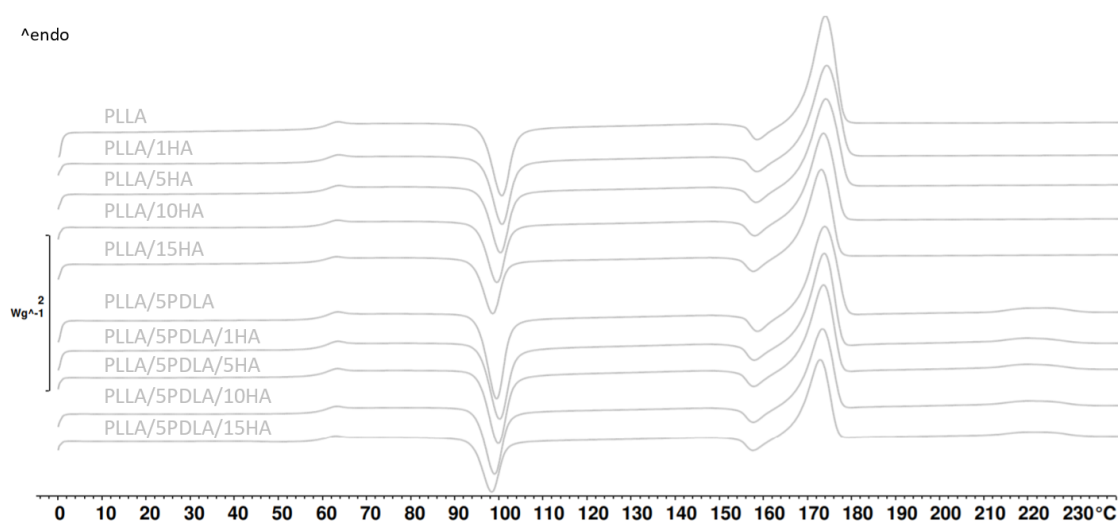
U vzorků na bázi PLLA/5PDLA dochází se zvyšujícím se obsahem HA k poklesu krystalinity. Výraznější pokles  $X_c$  je pak patrný u vzorků pocházejících z teplé formy. Tento fenomén je v rozporu s průběhy DSC křivek získaných při ochlazení vzorků z taveniny polymeru ( $\Delta H_{mc}$ ) (viz obr. 2.22). Hodnoty z tab. 4.10 tak nejsou v korelaci s vypočtenými stupni krystalinity vzorků na bázi PLLA/5PDLA. Jednou z příčin tohoto jevu mohou být chybně formulované vzorce pro výpočet  $X_c$  vícefázových směsí (blendů) dvou enantiomerních forem L a D homopolymerů, které formuloval ve svém výzkumu Sarasua a kol. [36]. Druhou příčinou mohou být interakce mezi L a D homopolymery, které formují stereokomplex.

Jak uvádí ve svém výzkumu Shi a kol. [40], SC krystality působí ve struktuře PLLA jako fyzikální uzly a pouze část jejich makromolekulárních řetězců je součástí samotných SC krystalitů. Tyto makromolekuly tak mají výrazně omezenou pohyblivost a mají nižší krystalizační schopnost oproti čistému PLLA. Tento fenomén je možné pozorovat na obr. 2.22 při porovnání homokrystalizačních píků čistého PLLA a asymetrické směsi PLLA/5PDLA. Hodnota entalpie primární krystalizace z taveniny ( $\Delta H_{mc}$ ) poklesla u těchto vzorků z  $2,51 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  (PLLA) na  $0,75 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  (PLLA/5PDLA).



Obr. 2.22 Termogram DSC chladnutí vzorků z teplé formy

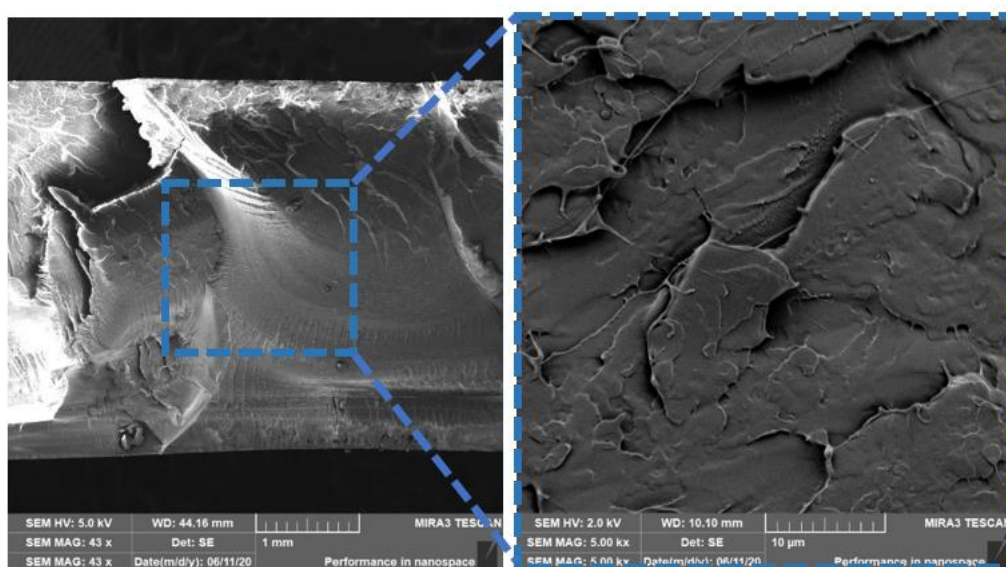
Obr. 2.23 zobrazuje průběhy DSC křivek po odstranění tepelné historie zpracování připravených vzorků. Tyto průběhy tak reflektují pouze vliv přidaných aditiv na bázi HA a PDLA na termické vlastnosti a krystalizaci PLLA. Z tab. 4.11 a jednotlivých průběhů DSC křivek je patrný pokles  $\Delta H_{\text{cc}}$  se zvyšujícím se obsahem HA. Tato pozorování potvrzují již zmiňovaný nukleační účinek nano hydroxyapatitu na krystalizaci PLLA a PLLA/5PDLA matric.



Obr. 2.23 Termogram DSC 2. ohřevu vzorků s matricí PLLA/5PDLA z teplé formy

#### 2.4.4 Morfologie lomových ploch

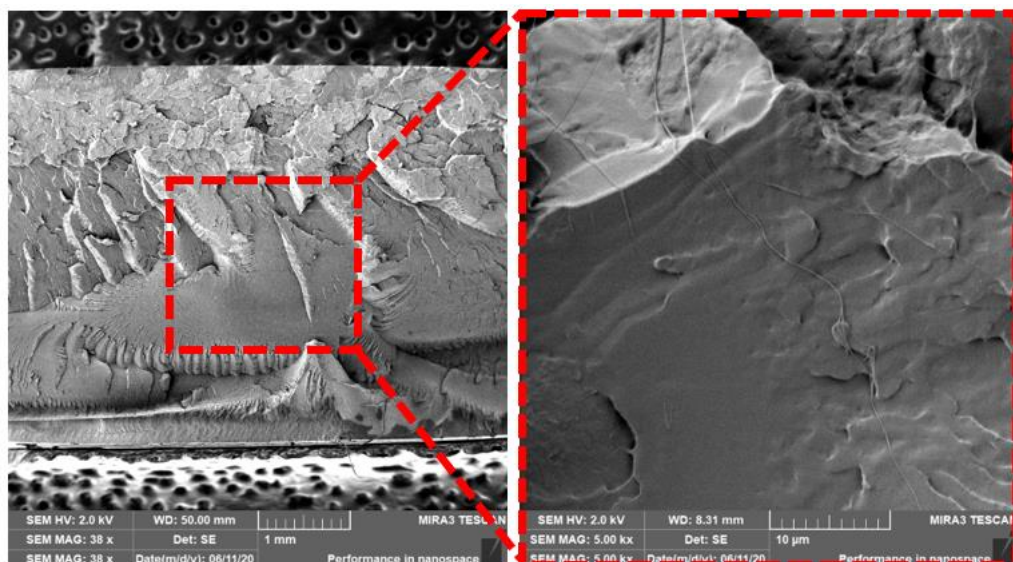
SEM analýza byla použita za účelem vyhodnocení morfologie jednotlivých lomových ploch PLLA, asymetrických PLLA/5PDLA směsí a jejich nanokompozitů s různým zastoupením HA. Zkoumán byl především vliv technologie přípravy na disperzi a distribuci nanoplniva a mechanismus porušování připravených vzorků. Na následujících snímcích jsou zobrazeny vzorky PLLA, které byly připraveny vstřikováním do studené (obr. 2.24) a teplé formy (obr. 2.25). Primárním deformačním mechanismem u amorfního PLA je šíření deformace z několikanásobných křežů (mikrotrhlin) s nízkou iniciační energií a následným porušením křehkým lomem.



Obr. 2.24 Lomová plocha PLLA vstřikovaného do studené formy

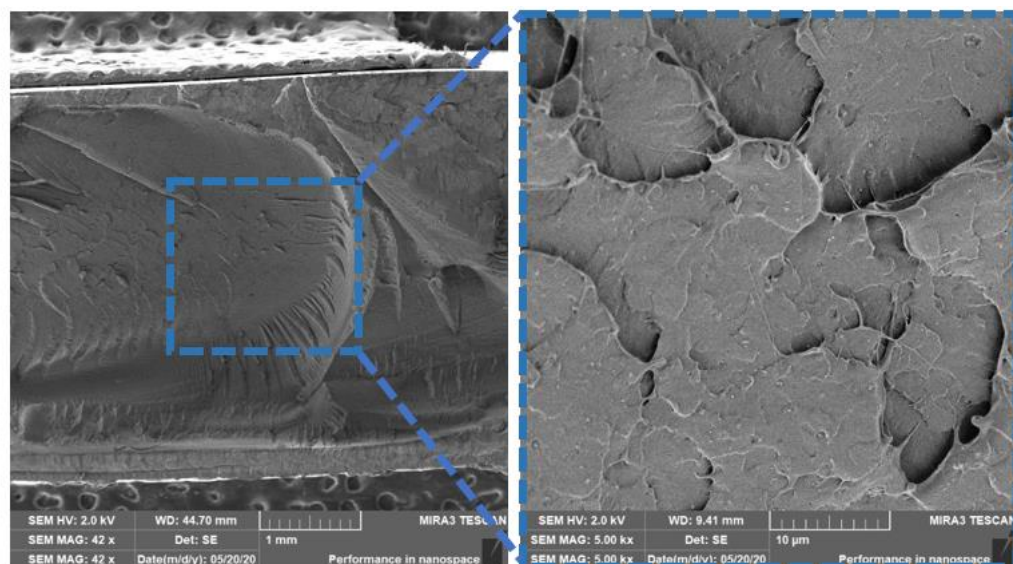
Naopak u krystalického PLA probíhá deformace při rázovém namáhání skrz deformaci krystalitů s přispěním mechanismů kavitace a fibrilace [41]. Lomová plocha PLLA vstřikovaného do vyhřáté formy vykazuje oproti PLLA ze studené formy hrubší strukturu porušení. Tato struktura naznačuje vyšší houževnatost připravených vzorků díky mnohonásobnému šíření trhlin a vzniku nových ploch, které pohlcují energii při šíření trhlin v materiálu. Toto pozorování je v souladu s výsledky rázové houževnatosti (viz obr. 2.18) a nárůstem krystalinity (viz obr. 2.21). Na obou snímcích je při vyšším přiblížení možné pozorovat tvorbu fibril, které vznikají houževnatou deformací sférolitů při vysoké rychlosti nárazu Charpyho kladiva.



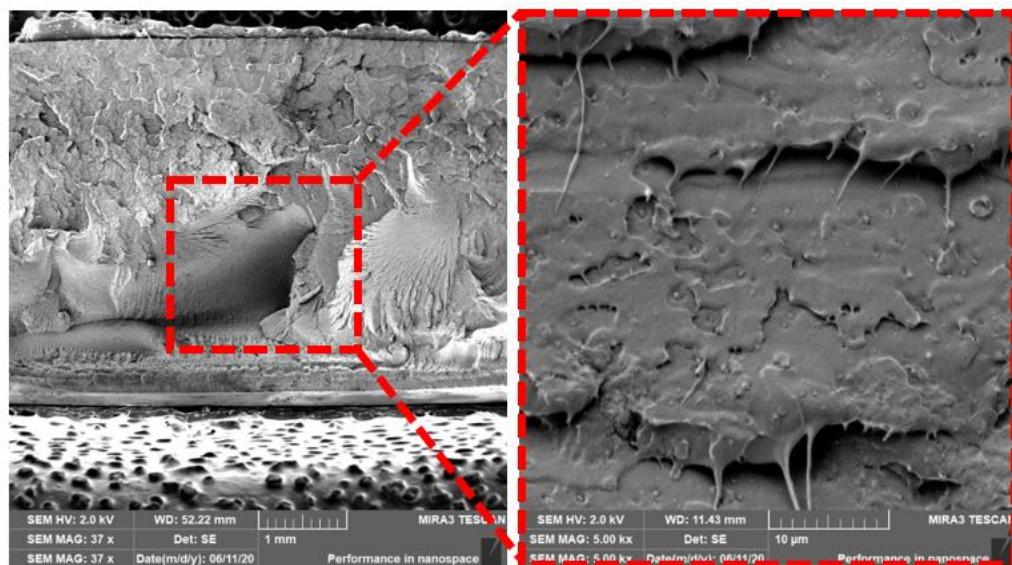


Obr. 2.25 Lomová plocha PLLA vstříkovaného do teplé formy

Morfologie porušení vzorků s 1 hmot. % HA (PLLA/1HA) je zobrazena na obr. 2.26 (SF) a 2.27 (TF). Obdobně je jako u předešlých vzorků je možné pozorovat hrubší strukturu porušení u vzorků pocházejících z vyhřáté formy (TF), které reflektují vyšší rázovou houževnatost a stupeň krystalinity. Z obou snímků je dále patrná dobrá disperze a distribuce HA (bílé tečky) v PLLA matrici. Vzorky z TF nicméně vykazují vyšší stupeň kavitace v oblasti nanoplňiva a fibrilace v oblasti sférolitů.

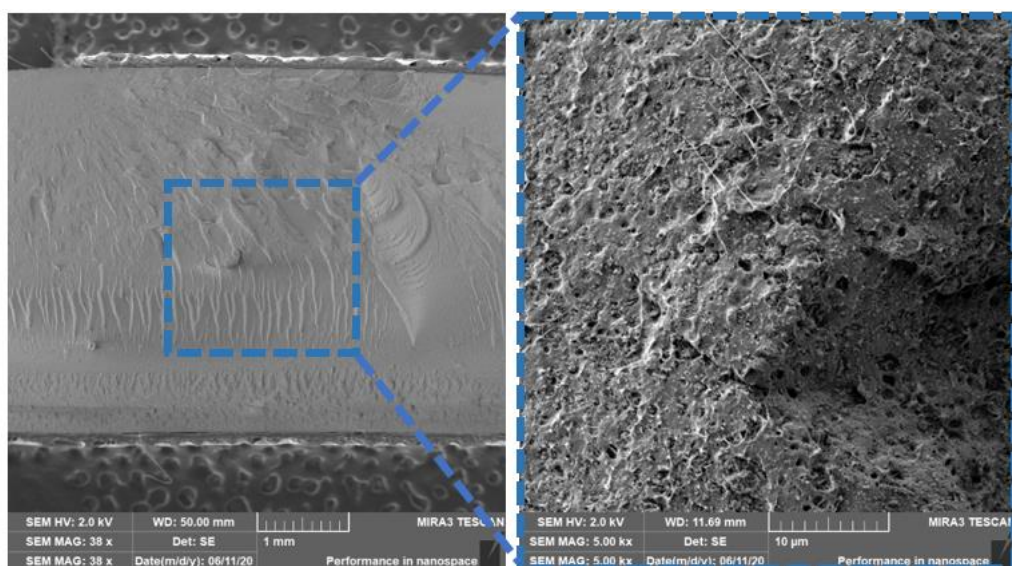


Obr. 2.26 Lomová plocha PLLA/1HA vstříkovaného do studené formy



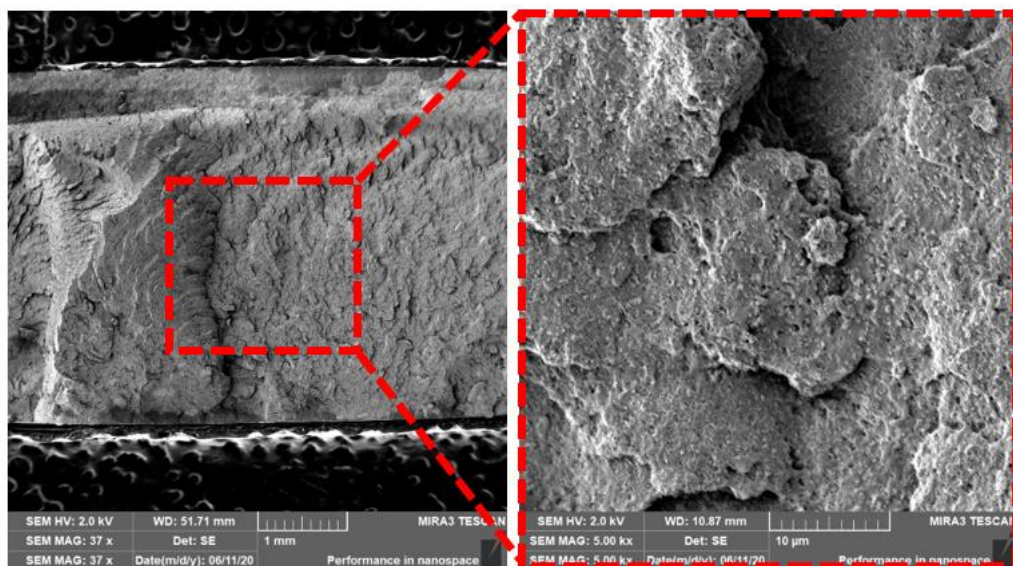
Obr. 2.27 Lomová plocha PLLA/1HA vstřikovaného do teplé formy

Morfologie porušení vzorků s 15 hmot. % HA (PLLA/15HA) je zobrazena na obr. 2.28 (SF) a 2.29 (TF). Lomová plocha PLLA/15HA ze SF vykazuje typické porušení křehkým lomem. Detail struktury pak zobrazuje aglomeraci HA do vyšších strukturálních celků a velké množství kavit. Vzorky z TF naopak vykazují kompaktnější strukturu detailu porušeného povrchu. Rozdílný stupeň krystalinity (viz obr. 2.21) u vzorků ze SF (~ 26 %) a TF (~ 51 %) nereflektuje předchozí trend nárůstu rázové houževnatosti. Primárním mechanismem, který vedl k předčasnému porušení vzorků tak byla pravděpodobně aglomerace nanoplniva do vyšších strukturálních celků, které působili jako lokální koncentrátoři napětí.



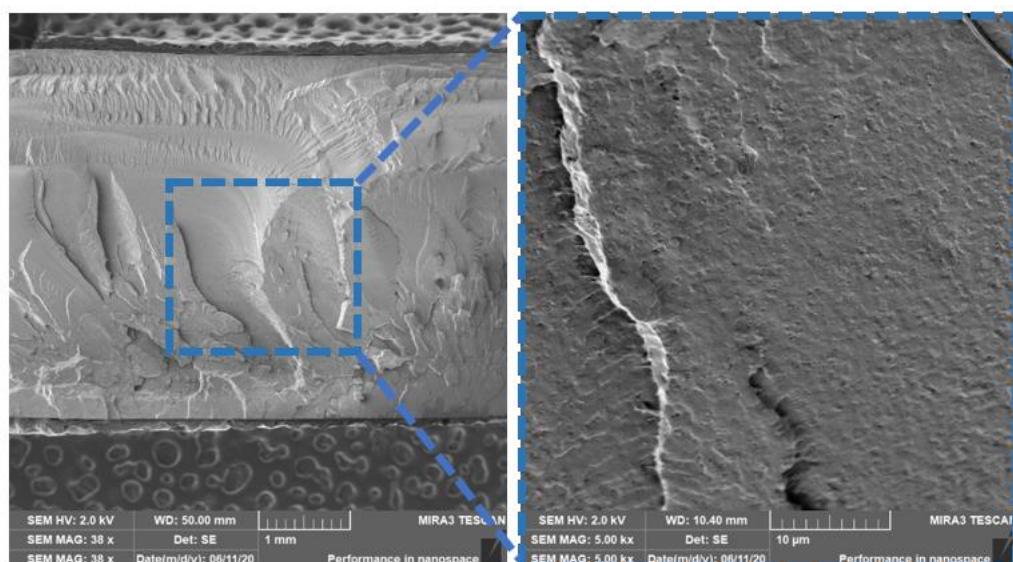
Obr. 2.28 Lomová plocha PLLA/15HA vstřikovaného do studené formy



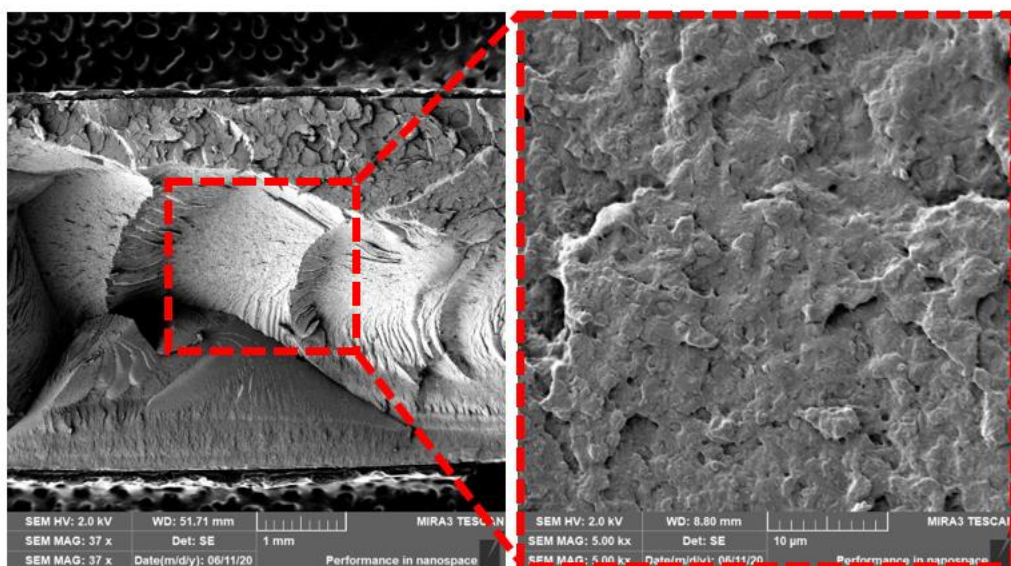


Obr. 2.29 Lomová plocha PLLA/15HA vstříkovaného do teplé formy

Morfologie lomových ploch asymetrických PLLA/5PDLA směsí je zobrazena na obr. 2.30 (SF) a 2.31 (TF). Mikrostruktury vzorků ze SF i TF obdobně vykazují porušení křehkým lomem bez náznaku plastických deformací. Hrubší struktura porušení u vzorků z TF reflektuje vyšší stupeň krystalinity. Rázová houževnatost těchto vzorků je však mnohem nižší oproti vzorkům ze SF. Podrobnější studie je nutná k objasnění vlivu PDLA na homokrystalizaci, vznik streokomplexované struktury a následné porušování a šíření trhlin u asymetrických směsí s PLLA.

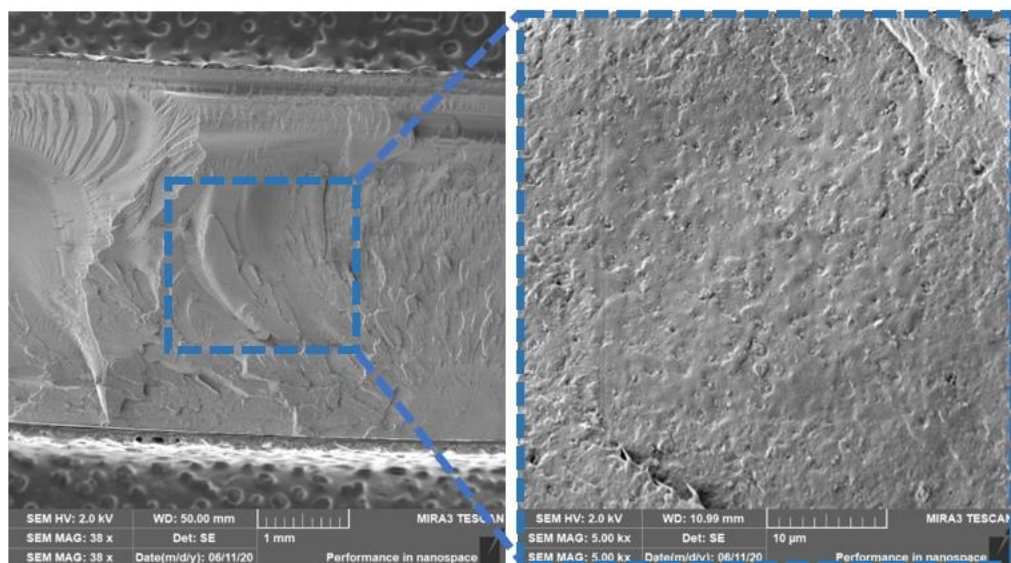


Obr. 2.30 Lomová plocha PLLA/5PDLA vstříkovaného do studené formy



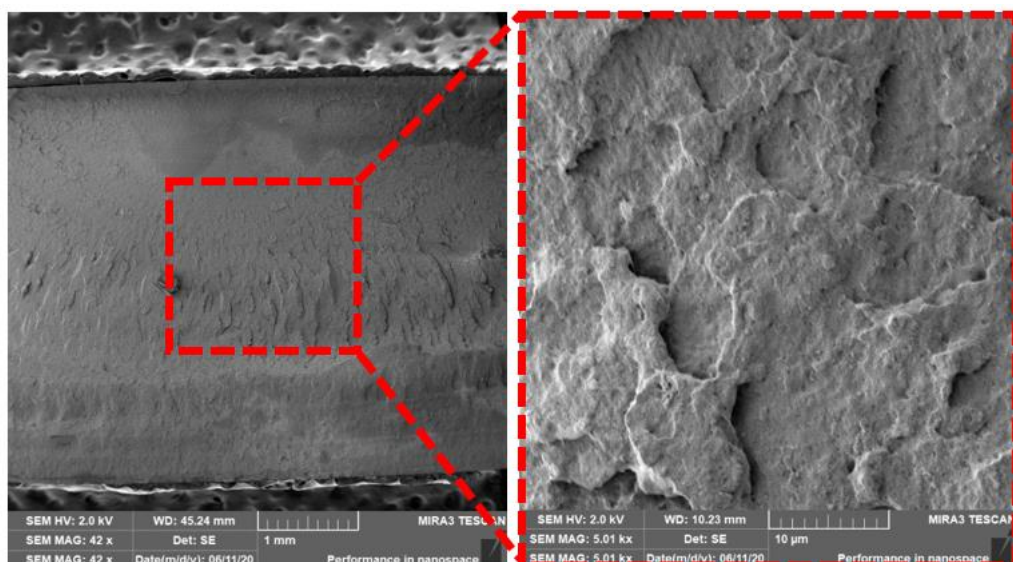
Obr. 2.31 Lomová plocha PLLA/5PDLA vstříkovaného do teplé formy

Asymetrické směsi PLLA/5PDLA s 1 hmot. % HA jsou zobrazeny na obr. 2.32 (SF) a 2.33 (TF). Z obrázků je patrná dobrá disperze nanoplňiva u obou připravených materiálů. Lomová plocha PLLA/5PDLA/1HA ze SF má obdobnou morfologii jako PLLA/5PDLA ze SF. Oproti tomu vzorek PLLA/5PDLA/1HA z TF má s přidavkem 1 hmot. % HA velice odlišnou strukturu porušení oproti PLLA/5PDLA z TF. Asymetrické směsi z TF s 1 hmot. % HA vykazují nárůst rázové odolnosti oproti vzorkům bez HA. Vzorky ze SF naopak vykazují pokles rázové houževnatosti s přidavkem HA.



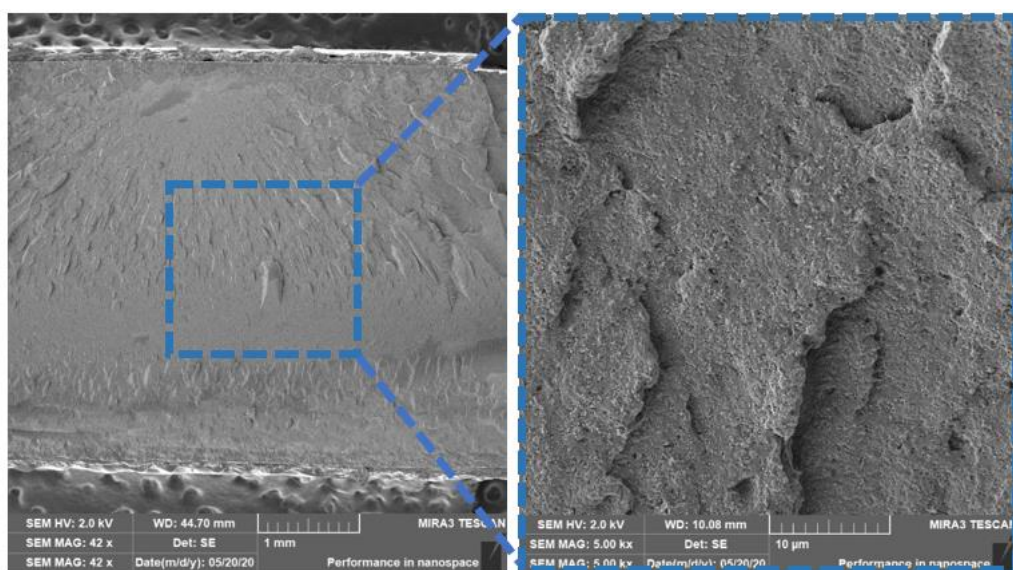
Obr. 2.32 Lomová plocha PLLA/5PDLA/1HA vstříkovaného do studené formy



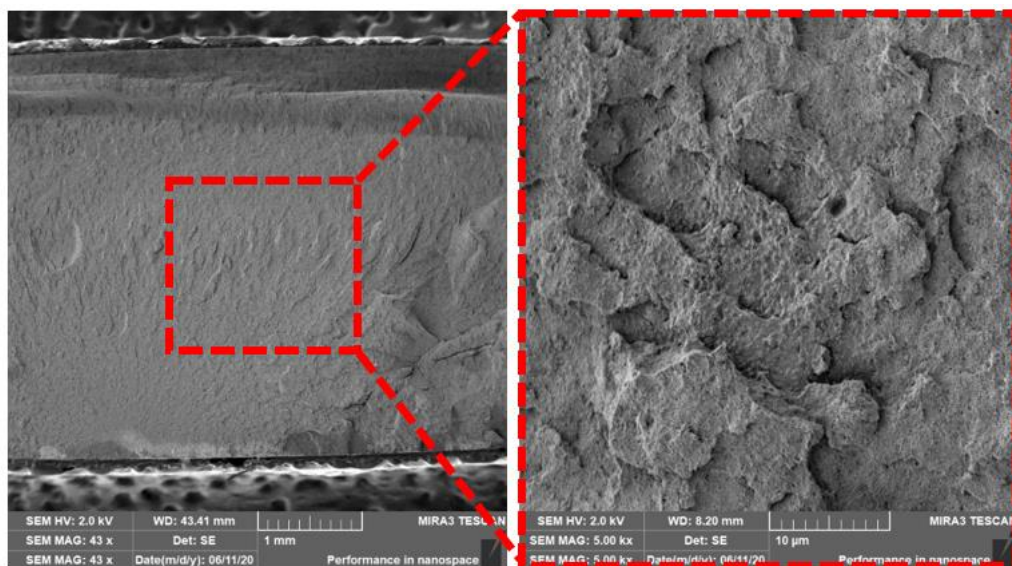


Obr. 2.33 Lomová plocha PLLA/5PDLA/1HA vstříkovaného do teplé formy

Asymetrické směsi PLLA/5PDLA s 15 hmot. % HA jsou zobrazeny na obr. 2.34 (SF) a 2.35 (TF). Vzorek PLLA/5PDLA/15HA ze SF vykazuje křehký lom s radiálním šířením trhlin od místa nárazu Charpyho kladiva. Detailní snímek pak zobrazuje hrubou strukturu porušení povrchu s relativně dobře dispergovaným HA. Deformace probíhala pravděpodobně převážně v amorfní frakci nanokompozitu křejzováním a v menší míře po hranicích homokystalů PLLA a stereokomplexu PLLA/PDLA. Obdobnou morfologii bez náznaku plastické deformace je možné pozorovat u vzorků z TF. Tyto vzorky vykazovali nejnižší hodnotu rázové houževnatosti (viz obr. 2.18).



Obr. 2.34 Lomová plocha PLLA/5PDLA/15HA pocházejícího ze studené formy



Obr. 2.35 Lomová plocha PLLA/5PDLA/15HA pocházejícího z teplé formy

#### 2.4.5 Dynamicko-mechanické vlastnosti

Obr. 2.36 znázorňuje naměřená data elastického modulu pružnosti ( $E'$ ) pro vzorky na bázi PLLA s rostoucím obsahem hydroxyapatitu (HA). V případě vzorků pocházejících ze studené formy mají křivky  $E'$  obdobný charakter průběhu. Se zvyšujícím se obsahem HA hodnota  $E'$  v oblasti sklovitého stavu (30 °C) nejdříve mírně klesla (1 a 5 hmot. % HA) a následně vzrostla. Oproti čistému PLLA (3462 MPa) hodnota u PLLA/15HA vzrostla o 14 %. Hodnoty  $E'$  mírně klesaly se zvyšující se teplotou až do začátku přechodové oblasti (50 °C), která souvisí s teplotou zeskenění ( $T_g$ ). V oblasti  $T_g$  (50–65 °C) poklesla hodnota  $E'$  o několik řádů, při teplotě ~65 °C došlo k dosažení deformačního limitu stroje. Vzorky pocházející z teplé formy mají obdobný charakter průběhu  $E'$ , nicméně jejich technologická příprava zajistila, že měření bylo provedeno až do oblasti houževnatého (kaučukovitého) stavu. S vyšším podílem HA v biopolymerní matrici došlo k výraznému navýšení hodnoty  $E'$  v oblasti sklovitého stavu u vzorků vstříkovaných do teplé formy (TF). Nárůst těchto hodnot přímo souvisí s nukleačním účinkem HA a technologickými podmínkami přípravy vzorků, které vedly k nárůstu stupně krystalinity (viz tab. 4.9). Se zvyšující se teplotou, v přechodové i kaučukovité oblasti, byl pozorován nárůst  $E'$  související s vyšším obsahem HA. V kaučukovité oblasti byla pozorována u všech testovaných vzorků dodatečná (studená) dokrystalizace ( $T_{cc}$ ) v oblasti 90-100 °C (viz tab. 4.9), která vedla k nárůstu modulu pružnosti.

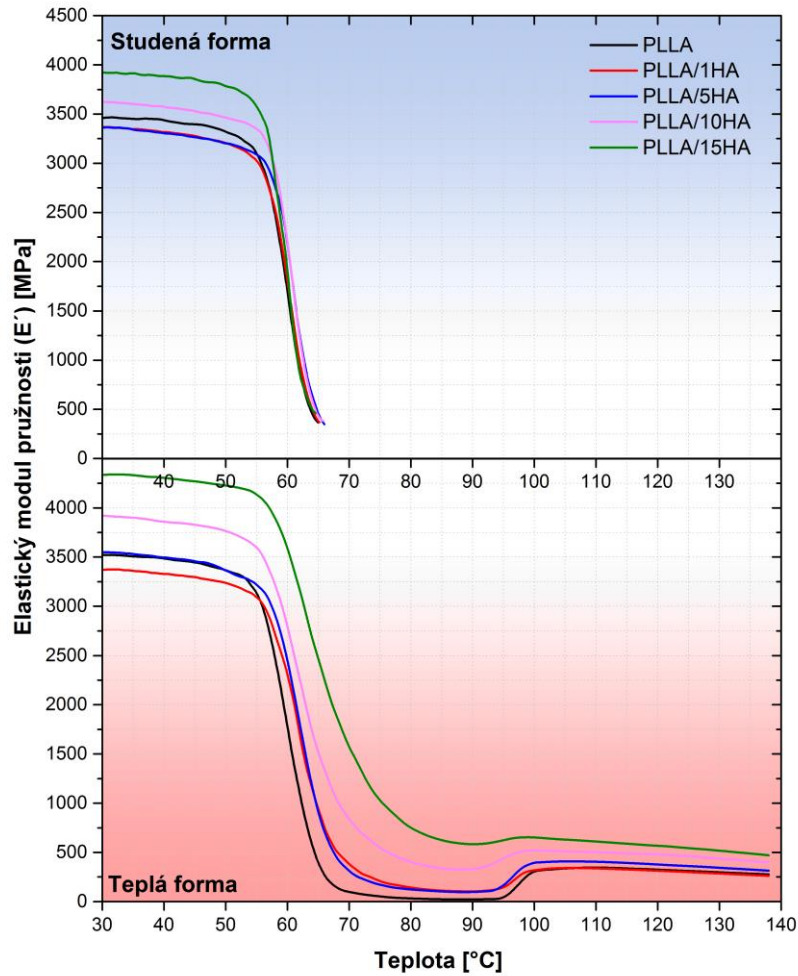
Na obr. 2.37 jsou znázorněny průběhy  $E'$  pro vzorky na bázi PLLA/5PDLA/HA. Průběhy elastického modulu pružnosti vzorků ze studené formy jsou totožné se vzorky na bázi PLLA/HA. V případě vzorků pocházejících z teplé formy došlo v oblasti sklovitého stavu k výraznému nárůstu  $E'$  oproti vzorkům ze studené formy. Při porovnání vzorků z TF na bázi PLLA/5PDLA se vzorky s PLLA maticí došlo v oblasti sklovitého stavu k mírnému nárůstu  $E'$ . Nukleační účinek 5 hmot. % PDLA měl u těchto systémů oproti HA dominantní vliv na průběh  $E'$  v přechodové a kaučukovité oblasti. Jak je již patrné z průběhu DSC křivek na obr. 2.20, vzorky na bázi PLLA/5PDLA nevykazují dodatečnou dokrystalizaci.

Průběhy imaginárního (ztrátového) modulu pružnosti ( $E''$ ), které jsou zobrazeny na obr. 2.39 a obr. 2.40 charakterizují mechanické ztráty a určují množství energie, která se přemění v teplo v průběhu jedné deformační periody.  $E''$  reprezentuje viskózní (plastickou) složku deformace polymeru. V případě vzorků na bázi PLLA (obr. 2.39) pocházejících ze studené formy jsou sledovány relativně strmé průběhy píků u všech pozorovaných variant se zvyšujícím se obsahem HA. Vrcholy píků, které souvisí se střední hodnotou teploty zesklenní ( $T_g$ ) se v případě vzorků ze studené formy výrazně neliší. V případě vzorků pocházejících z teplé formy bylo pozorováno rozšiřování přechodového intervalu, nárůstu  $E''$  a posunu  $T_g$  k vyšším hodnotám se zvyšujícím se obsahem HA. Toto chování může být přisuzováno jak imobilizaci pohyblivosti makromolekulárních řetězců z důvodu přítomnosti heterogenní anorganické fáze, tak i zvyšujícího se stupně krystalinity. U vzorků na bázi PLLA/5PDLA pocházejících ze studené formy (viz obr. 2.40) je pozorován obdobný průběh  $E''$  jako u vzorků s PLLA maticí. Přidáním 5 hmot. % PDLA při vstřikování nanokompozitního systému do teplé formy dojde k potlačení vlivu zvyšujícího se obsahu HA na průběh  $E''$ . Oproti vzorkům ze studené formy dochází opět k rozšiřování přechodové oblasti (šířka píku), nicméně nedochází k posunu vrcholu píku ( $T_g$ ) k vyšším teplotám.

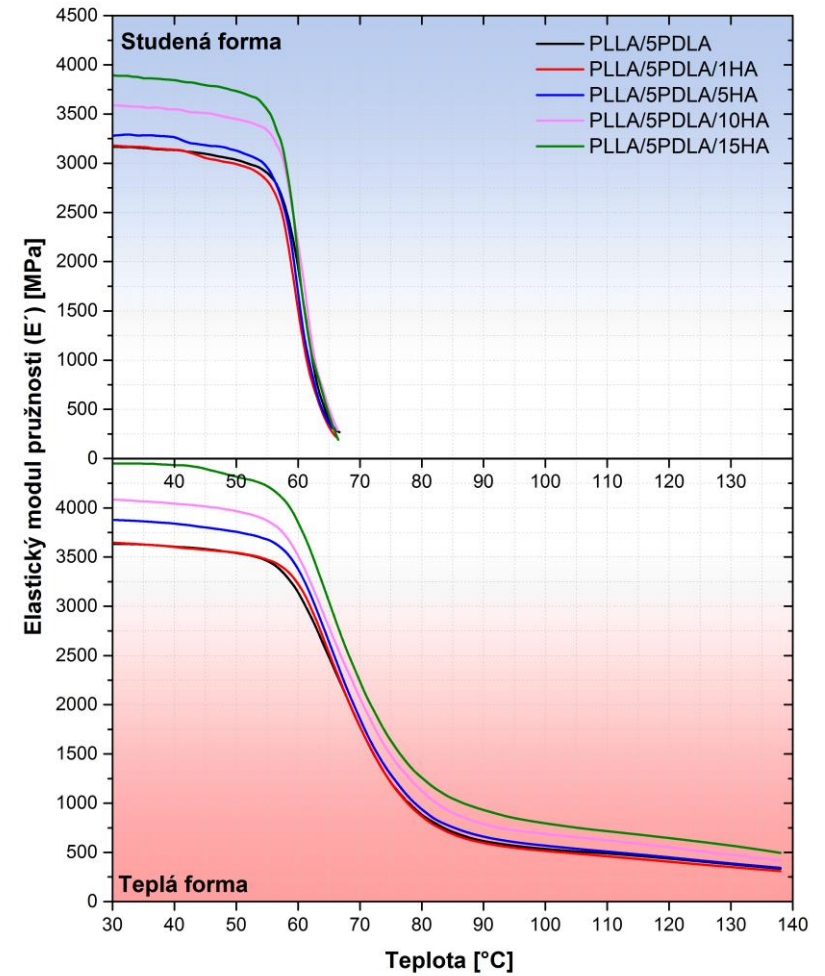
Odezva viskoelastického materiálu na aplikovanou sílu (energii), může být rozdělena do dvou složek: elastické a viskózní (disipace) odezvy. Čistá elastická odezva může být považována za reverzibilní deformaci, zatímco viskózní odezva může být považována za rozptyl energie v důsledku pohybu (konformace v pevném stavu), tření mezi molekulami a vývoji tepla z výše uvedených mechanismů. Ztrátového činitele ( $\tan \delta$ ), je poměrem viskózní a elastické odezvy, jinými slovy, ukazuje, jak viskózní nebo elastický je materiál za určitých podmínek.  $\tan \delta$  je tedy poměrem mezi

imaginárním (ztrátovým) modulem a reálným (elastickým) modulem pružnosti. Na křivce průběhu  $\tan \delta$  je tak pozorován pík v oblasti, kde pokles  $E'$  (elastická složka deformace) je vyšší než  $E''$  (viskózní složka deformace) se zvyšující se teplotou. Vrchol píku je často považován za střední hodnotu teploty zesklnění ( $T_g$ ). Obecně lze říci, že materiály s velkou plochou pod píkem  $\tan \delta$  vykazují lepší mechanické útlumové vlastnosti. Jak již bylo řečeno a je dále patrné z obr. 2.40 (PLLA) a obr. 2.41 (PLLA/5PDLA) při měření vzorků ze studené formy bylo dosaženo deformačního limitu stroje a tím pádem není možné vyhodnotit průběh  $\tan \delta$ . U vzorků na bázi PLLA matrice a asymetrických PLLA/5PDLA směsí, které pocházejí z teplé formy, lze pozorovat průběh  $\tan \delta$ , který souvisí s útlumovými vlastnostmi připravených vzorků. Vrchol píku  $\tan \delta$  přímo souvisí se střední hodnotou teploty zesklnění, která se pohybuje okolo  $\sim 68$  °C pro materiály na bázi PLLA a okolo  $\sim 75$  °C pro materiály na bázi PLLA/5PDLA. Tyto hodnoty jsou výrazně odlišné od výsledků získaných z DSC analýzy (viz tab. 4.11). Nutno je zde podotknout, že hodnocení  $T_g$  pomocí DSC v tomto případě nerespektuje technologické podmínky přípravy. Schopnost mechanického tlumení, která souvisí s vnitřním třením makromolekulárních segmentů matrice se u zvyšujícího se obsahu anorganické složky klesá. Přídavkem 5 hmot. % PDLA do PLLA matrice bylo pozorováno výrazné potlačení útlumových vlastností materiálu. Nanokompozity s různým procentuálním zastoupením HA na bázi PLLA/5PDLA tak vykazují téměř totožný průběh. Tyto materiály nicméně vykazují stabilnější chování a elastickou odezvu při zvyšující se teplotě. Příčinou tohoto jevu je přítomnost stereokomplexované struktury, která zamezuje vnitřnímu tření makromolekul PLLA při zvýšené teplotě. Tento jev je příčinou zvýšení tuhosti a křehkosti vzorků při zvýšené teplotě.

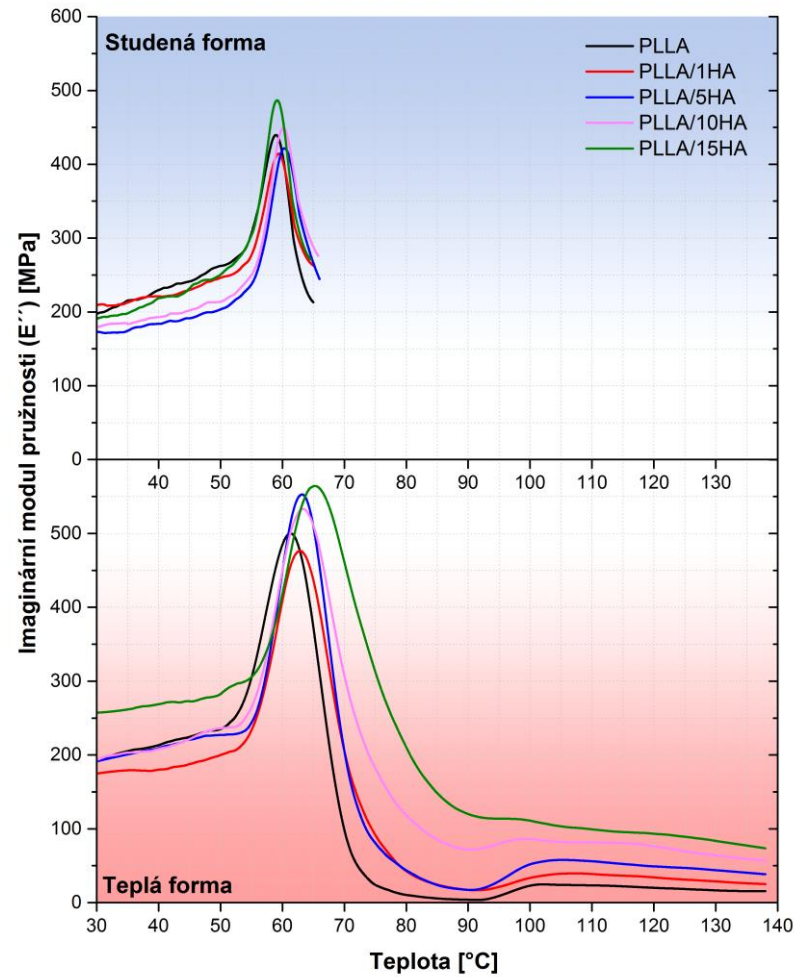




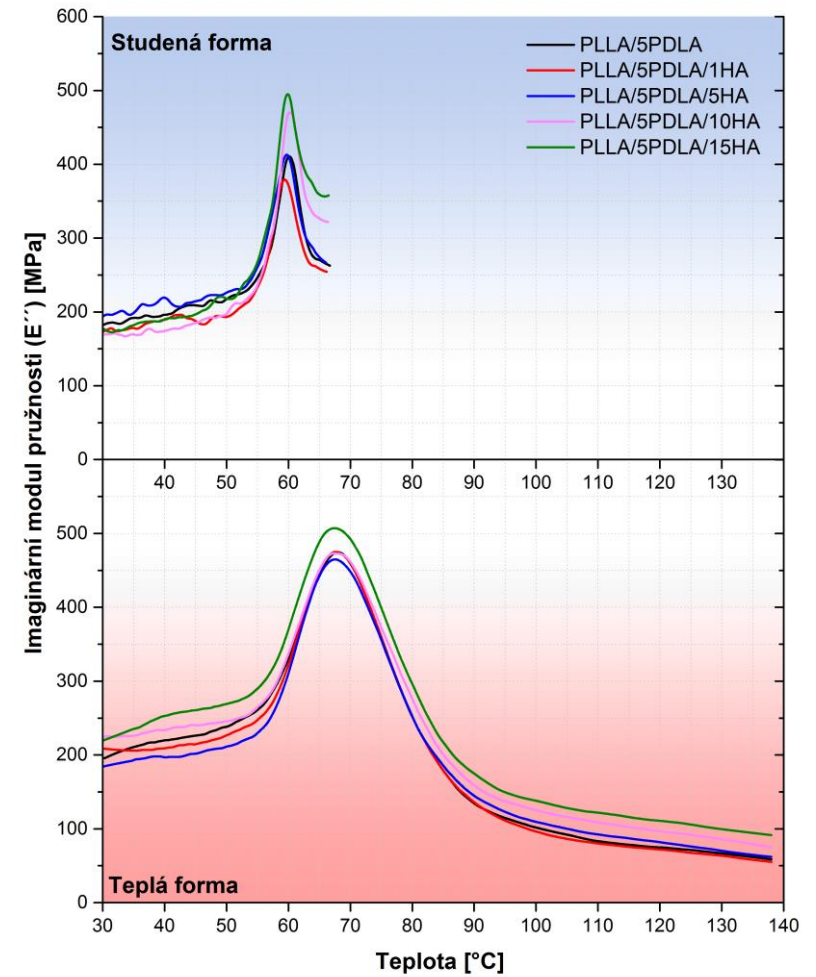
Obr. 2.36 Průběh elastického modulu pružnosti u materiálů PLLA/HA



Obr. 2.37 Průběh elastického modulu pružnosti u materiálů PLLA/5PDLA/HA

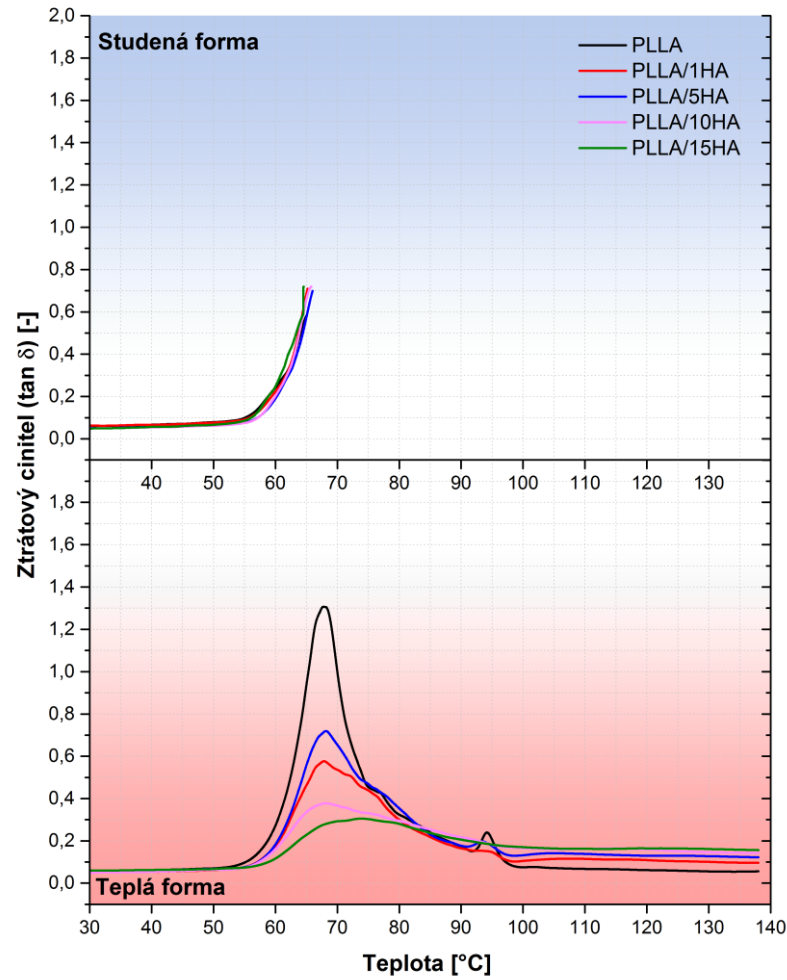


Obr. 2.38 Průběh imaginárního modulu pružnosti u materiálů PLLA/HA

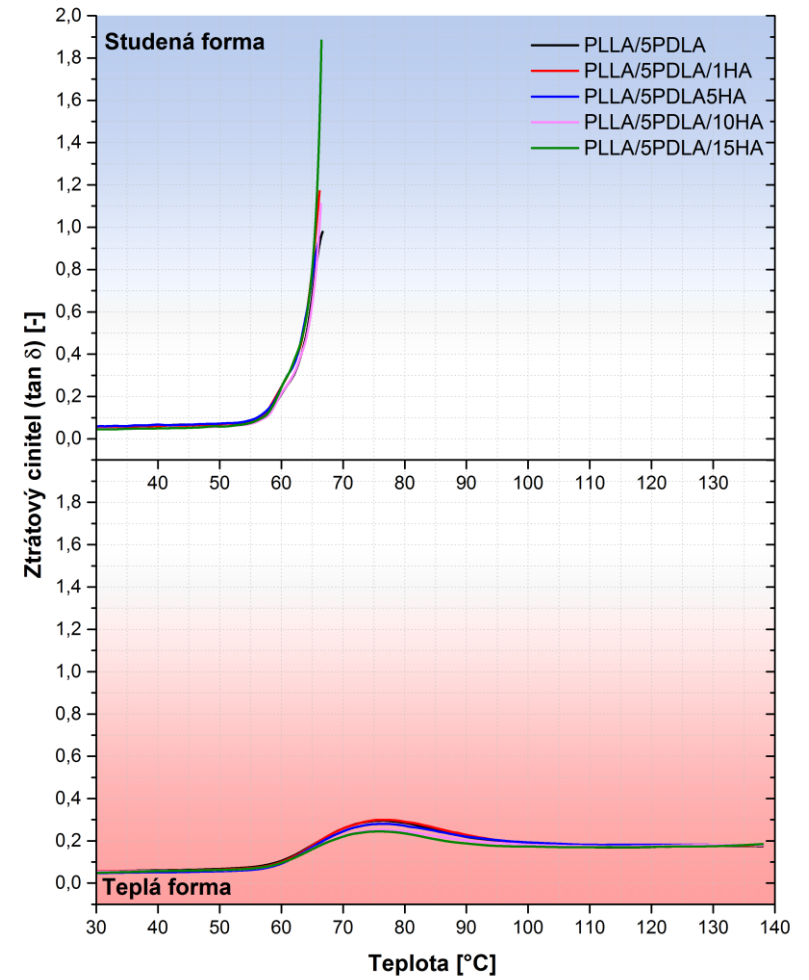


Obr. 2.39 Průběh imaginárního modulu pružnosti u materiálů PLLA/5PDLA/HA





Obr. 2.40 Průběh ztrátového činitele (útlum) u materiálů PLLA/HA



Obr. 2.41 Průběh ztrátového činitele (útlum) u materiálů PLLA/5PDLA/HA

### 3 Závěr

Cílem této bakalářské práce bylo vyhodnotit vliv přidaných aditiv a zvolených technologických podmínek přípravy na výsledné termo-mechanické vlastnosti a strukturu připravených nanokompozitů. Primárním aditivem byl osteokonduktivní anorganický minerál ve formě nano hydroxyapatitu (HA), který byl přidáván v hmotnostních poměrech 1, 5, 10 a 15 % do polymerní matrice na bázi PLLA. Sekundárním aditivem byl PDLA homopolymer (zrcadlový enantiomer k PLLA), který byl dávkován do směsi ve formě 5 hmot. % a byl u něho zkoumán jeho nukleační účinek na homokrystalizaci PLLA matrice. Výroba vzorků byla rozdělena do dvou sérií, kde v první bylo vstřikování prováděno do studené formy (50 °C) a v druhé do vyhřáté formy (100 °C). K vyhodnocení výsledných vlastností byla provedena série zkoušek, která analyzovala: tahové a rázové vlastnosti, přechodové teploty a stupeň krystalinity, morfologii připravených nanokompozitů, disperzi a plniva v matrici polymeru a vliv technologických podmínek přípravy na termo-mechanické vlastnosti.

Pomocí tahové zkoušky bylo zjištěno, že s rostoucím obsahem hydroxyapatitu zároveň roste hodnota modulu pružnosti v tahu ( $E_t$ ) u všech měřených vzorků. Nárůst  $E_t$  u vzorků pocházejících z teplé formy s prodlouženým výrobním cyklem o 120 s byl ~12 %, oproti 4 % u vzorků ze studené formy. Tento jev byl způsoben příznivějšími podmínkami, které urychlovali krystalizaci připravených materiálů v kombinaci se zvolenými aditivami. Výsledné hodnoty meze pevnosti v tahu ( $\sigma_m$ ) nevykazovali v případě vzorků ze studené formy větší změny. V případě PLLA/5PDLA/1HA z teplé formy došlo k navýšení  $\sigma_m$  o 17 % oproti PLLA/5PDLA, při vyšších koncentracích anorganické složky docházelo k její aglomeraci do větších shluků, které pravděpodobně působily jako strukturní defekty a tím pádem snižovaly hodnotu  $\sigma_m$ . Výraznější hodnoty tažnosti byly dle očekávání u vzorků ze studené formy, což bylo způsobeno větším podílem amorfní složky v materiálu.

U zkoušky rázové houževnatosti bylo zjištěno, že nejvyšších hodnot bylo dosaženo u vzorků PLLA/1HA, které byly vstřikovány do vyhřáté formy. U těchto vzorků došlo pravděpodobně k dostatečné disperzi a distribuci nanoplniva, které tak nefungovalo jako lokální koncentrátor napětí. S rostoucím podílem anorganické složky postupně klesaly. U vzorků obsahujících PDLA ze studené formy se přidavek hydroxyapatitu projevil snížením rázové houževnatosti.

Pomocí diferenciální snímací kalorimetrie bylo zjištěno, že s rostoucím obsahem hydroxyapatitu v nanokompozitních systémech na bázi PLLA dochází k lineárnímu nárůstu stupně krystalinity. Stupeň krystalinity byl výrazněji u vzorků vstříkovaných do vyhřáté formy, nejvyšší hodnota (50,8 %) byla dosažena u vzorků s nejvyšším obsahem HA (PLLA/15HA). U těchto vzorků se při zvolených technologických podmínkách (TF 100 °C) zcela podařilo eliminovat sekundární (dodatečnou) krystalizaci. U vzorků jejichž matrice byla na bázi PLLA/5PDLA se stupeň krystalinity se zvyšujícím se obsahem HA snižoval. Přídavek 5 hmot. % PDLA do základní matrice pravděpodobně výrazně potlačil nukleační účinek hydroxyapatitu. Tato pozorování jsou nicméně v rozporu s hodnotami průběhů primární krystalizace z taveniny při ochlazení. K objasnění tohoto fenoménu by bylo vhodné zapojit další analytické metody, jako je např. širokoúhlá rentgenová difrakce (WAXD).

Morfologie lomových ploch byla prozkoumána pomocí SEM analýzy. Obecně lze říci, že vzorky vstříkované do vyhřáté formy vykazovaly hrubší strukturu lomových ploch. Tato pozorování jsou v souladu s nárůstem stupně krystalinity, který nicméně při zvyšujícím se obsahu HA vykazoval porušování křehkým lomem. Semikrystalické materiály vykazují při rázovém namáhání porušování prostřednictvím deformace krystalitů za současného působení kavitace a fibrilace. Tento mechanismus při vysokých rychlostech deformace účinně rozptyluje šíření trhliny a pohlcuje tak rázovou energii. S nižším obsahem hydroxyapatitu byla pozorována rovnoměrnější disperze a distribuce v základní matici. Další studie je nutná k objasnění detailního vztahu mezi mikrostrukturou, tj. velikostí a hustotou sférolitů a vznikem a růstem trhlin v průběhu porušování.

Termomechanické vlastnosti byly hodnoceny pomocí dynamicko-mechanické analýzy. Z naměřených průběhů elastického modulu pružnosti je patrné, že u vzorků vstříkovaných do studené formy nebylo možné zhodnotit celý průběh zkoušky z důvodu nízkého stupně krystalinity, díky kterému bylo dosaženo deformačního limitu stroje. U vzorků na bázi PLLA pocházejících z teplé formy byl průběh elastického modulu pružnosti výrazně ovlivněn obsahem hydroxyapatitu a zároveň v oblasti kaučkovitého stavu byla pozorována dodatečná dokrystalizace materiálu. V oblasti sklovitého stavu má rozhodující vliv na průběh elastického modulu pružnosti obsah hydroxyapatitu, naopak v oblasti přechodového a kaučkovitého stavu má rozhodující vliv přítomnost

PDLA. Útlumové vlastnosti připravených vzorků jsou potlačovány jak zvyšujícím se obsahem hydroxyapatitu, tak přidavkem PDLA.

Jak je z práce patrné, významně se podařilo zlepšit termo-mechanické vlastnosti testovaných materiálů a odstranit jeden ze základních nedostatků PLA biopolymeru. Současně však došlo s přidavkem PDLA a se zvyšujícím se obsahem hydroxyapatitu ke snižování rázové odolnosti. Tento nedostatek snižuje potenciální využití těchto materiálů v lékařské praxi a bylo by vhodné ho v následující studii eliminovat. Jednou z možností je využití bioresobovatelných termoplastických elastomerů v přípravě nanokompozitních systémů na bázi PLLA/PDLA/HA.

### 3.1 Seznam literatury

- [1] Market. In: *European Bioplastics* [online]. [cit. 2020-06-29]. Dostupné z: <https://www.european-bioplastics.org/market>
- [2] KROISOVÁ, Dora, TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI a KATEDRA MATERIÁLU. *Biodegradovatelné polymery - úvod do problematiky*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2009. ISBN 978-80-7372-468-9.
- [3] What are bioplastics?. In: *European Bioplastics* [online]. [cit. 2020-06-29]. Dostupné z: <https://www.european-bioplastics.org/bioplastics>
- [4] NIAOUNAKIS, Michael. *Biopolymers: processing and products*. Amsterdam ; Boston: Elsevier/WA, William Andrew is an imprint of Elsevier, 2015. PDL Handbook Series. ISBN 978-0-323-26698-7.
- [5] Materials. In: *European Bioplastics* [online]. [cit. 2020-06-29]. Dostupné z: <https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/materials>
- [6] SLAVÍKOVÁ, Halka. *Sborník přednášek: APROCHEM 2008, 17. Konference Chemické Technologie, Materiály, Petrochemie, Polymery, Ropa, Legislativa, Prostředí, Bezpečnost, 14. - 16. duben 2008, Milovy, Hotel Devět Skal; Odpadové Fórum 2008, 3. ročník Česko-Slovenského Symposia Výsledky Výzkumu a Vývoje pro Odpadové Hospodářství, 16. - 18. duben 2008, Milovy - Sněžné n. M., Hotel Devět Skal. ... Odpadové Fórum, 1. díl. 1. vyd. 2008. ISBN 978-80-02-02011-0.*
- [7] Environment. In: *European Bioplastics* [online]. [cit. 2020-06-29]. Dostupné z: <https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/environment>
- [8] SLATER, S. *Evaluating the environmental impacts of biopolymers*. [online]. 2005 [cit. 2020-13-02]. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/3527600035.bpola016>
- [9] NAIR, N.R., V.C. SEKHAR, K.M. NAMPOOTHIRI a A. PANDEY. Biodegradation of Biopolymers. In: *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering* [online]. B.m.: Elsevier, 2017 [cit. 2020-07-05], s. 739–755. ISBN 978-0-444-63662-1. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-444-63662-1.00032-

- [10] AHMED, Temoor, Muhammad SHAHID, Farrukh AZEEM, Ijaz RASUL, Asad Ali SHAH, Muhammad NOMAN, Amir HAMEED, Natasha MANZOOR, Irfan MANZOOR a Sher MUHAMMAD. Biodegradation of plastics: current scenario and future prospects for environmental safety. *Environmental Science and Pollution Research* [online]. 2018, **25**(8), 7287–7298. ISSN 1614-7499. Dostupné z: doi:10.1007/s11356-018-1234-9
- [11] MAJSTRYSZINOVÁ, L. *Syntetické bioresorbovatelné polymerní materiály pro chirurgické aplikace*. [online]. 2016 [cit. 2020-06-09]. Dostupné z: [https://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/38640/majstryszynov%C3%A1\\_2016\\_dp.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/38640/majstryszynov%C3%A1_2016_dp.pdf?sequence=1&isAllowed=y)
- [12] STEINVUCHEL, A., MERCHESSAULT, R., H. *Biopolymers for medical and pharmaceutical applications*. 2005. ISBN 978-3-527-311.
- [13] *NatureWorks / How Ingeo is Made* [online]. [cit. 2020-07-07]. Dostupné z: <https://www.natureworksllc.com/What-is-Ingeo/How-Ingeo-is-Made>
- [14] PETINAKIS, E., et al. *Natural Fibre Biocomposites Incorporating Poly (Lactic Acid)*. InTech, 2013. ISBN 978-953-51-0938-9.
- [15] BLACKBURN, R. S., et al. *Biodegradable and sustainable fibres*. Woodhead Publishing, 2005. 464 s. ISBN 1 85573 916 X
- [16] SASTRI, V., R. *Plastics in Medical Devices*. Elsevier, 2014. ISBN 978-1-4557-3201-2
- [17] PEACOCK, A., J. *Polymer chemistry*. Hanser Gardner Publications, 2006. 359 s. ISBN 9781569903971
- [18] KUCHARCZYK, P. *Kyselina mléčná a syntéza polylaktidu*. [online]. 2008 [cit. 2020-06-07]. Dostupné z: <https://pdfs.semanticscholar.org/47fc/b32cec372829a7a8f95f66191823d43b19af.pdf>
- [19] MUCALO, Michael, ed. *Hydroxyapatite (HAp) for biomedical applications*. Amsterdam; Boston: Elsevier/Woodhead Publishing, Woodhead Publishing is an imprint of Elsevier, 2015. Woodhead Publishing series in biomaterials, number 95. ISBN 978-1-78242-033-0.

- [20] WANG, Wenhao a Kelvin W. K. YEUNG. Bone grafts and biomaterials substitutes for bone defect repair: A review. *Bioactive Materials* [online]. 2017, 2(4), 224–247. ISSN 2452-199X. Dostupné z: doi:10.1016/j.bioactmat.2017.05.007
- [21] MOHD, N. et al. *Syntheses of hydroxyapatite from natural sources*. [online]. 2019 [cit. 2020-21-02]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2405844018368944>
- [22] ŠIMŮNEK, A. *Dentální implantologie*. Artalis, 2017. 495 s. ISBN 978-80-906794-0-5
- [23] HABIBAH, T. *Hydroxyapatite, Dental material*. [online]. 2019 [cit. 2020-21-02]. Dostupné z: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK513314/>
- [24] CHETTY, A et al. *Hydroxyapatit synthesis, properties and applications*. [online]. NY, 2013 [cit. 2020-21-02]. Dostupné z: <https://researchspace.csir.co.za/dspace/handle/10204/6469>
- [25] ANGELESCU, N. *Synthesis of crystalline hydroxyapatite prepared from aqueous solutions*. [online]. 2011 [cit. 2020-21-02]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/280939013\\_Synthesis\\_of\\_Crystalline\\_Hydroxyapatite\\_Prepared\\_from\\_Aqueous\\_Solutions](https://www.researchgate.net/publication/280939013_Synthesis_of_Crystalline_Hydroxyapatite_Prepared_from_Aqueous_Solutions)
- [26] GOMES, D. S. et al. *A brief review on hydroxyapatite production and use in biomedicine*. [online]. 2019 [cit. 2020-21-02]. Dostupné z: <http://www.scielo.br/pdf/ce/v65n374/1678-4553-ce-65-374-282.pdf>
- [27] HUANG, Y. et al. *Improving the bioactivity and corrosion resistance properties of electrodeposited hydroxyapatite coating by dual doping of bivalent strontium and manganese ion*. [online]. 2016 [cit. 2020-21-02]. Dostupné z: <https://www.infona.pl/resource/bwmeta1.element.elsevier-dcfad9bc-0c33-318c-9cc3-db83f31cd230>
- [28] OKPALA, C. *Nanocomposites – an overview*. Int. Jour. Of engineering RaD, 2013, 8, s. 17-23
- [29] SHAKEEL, A. et al. *Bionanocomposites: Biomedical and environmental applications*. CRC Press, 2018. 496 s. ISBN 9781351617147



- [30] VISHAL, P. *Bionanocomposite: A review*. [online]. 2017 [cit. 2020-21-02].  
Dostupné z:  
[https://www.researchgate.net/publication/321849401\\_Bionanocomposite\\_A\\_Review](https://www.researchgate.net/publication/321849401_Bionanocomposite_A_Review)
- [31] NEW Xplore MC15 HT Micro Compounder. *Engelmann & Buckham* [online].  
[vid. 2020-07-06]. Dostupné z: <https://www.buckham.co.uk/machines/new-xplore-mc15-ht-micro-compounder/>
- [32] *Xplore - The platform for polymer and rubber R&D - Micro injection moulders* [online]. [cit. 2020-07-01]. Dostupné z: <http://www.xplore-together.com/products/injection-moulders>
- [33] MFL 300-B. *MF Mess- & Feinwerktechnik GmbH* [online]. [cit. 2020-07-04].  
Dostupné z: <https://www.mf-gmbh.de/produkte/langwegaufnehmer/mfl-300-b/>
- [34] *Laboratoř zkoušení plastů - Katedra strojírenské technologie* [online]. [cit. 2020-07-02]. Dostupné z: <http://www.ksp.tul.cz/laborator-zkouseni-plastu>
- [35] SELECTSCIENCE. *XPE Analytical Balances from Mettler-Toledo GmbH / SelectScience* [online]. [vid. 2020-07-02]. Dostupné  
z: <https://www.selectscience.net/products/xpe-analytical-balances/?prodID=204476>
- [36] SARASUA, J. R., A. LÓPEZ ARRAIZA, P. BALERDI a I. MAIZA.  
Crystallization and thermal behaviour of optically pure polylactides and their blends. *Journal of Materials Science* [online]. 2005, 40(8), 1855–1862. ISSN 0022-2461, 1573-4803. Dostupné z: doi:10.1007/s10853-005-1204-8
- [37] *Leica EM ACE600 High Vacuum Sputter Coater* [online]. [cit. 2020-07-05].  
Dostupné z: <https://www.leica-microsystems.com/products/sample-preparation-for-electron-microscopy/p/leica-em-ace600/>
- [38] MATOCHA, Pavel. *Hodnocení dynamicko-mechanických vlastností polymerních kompozitů* [online]. B.m., 2015 [cit. 2020-07-06]. Thesis. Technická Univerzita v Liberci. Dostupné z: <https://dspace.tul.cz/handle/15240/17532>

- [39] MURARIU, Marius, Anne-Laure DECHIEF, Rindra RAMY-RATIARISON, Yoann PAINTE, Jean-Marie RAQUEZ a Philippe DUBOIS. Recent advances in production of poly(lactic acid) (PLA) nanocomposites: a versatile method to tune crystallization properties of PLA. *Nanocomposites* [online]. 2015, 1(2), 71–82. ISSN 2055-0324, 2055-0332. Dostupné z: doi:10.1179/2055033214Y.0000000008
- [40] SHI, Xuetao, Zhanxin JING a Guangcheng ZHANG. Influence of PLA stereocomplex crystals and thermal treatment temperature on the rheology and crystallization behavior of asymmetric poly(L-Lactide)/poly(D-lactide) blends. *Journal of Polymer Research* [online]. 2018, 25(3), 71. ISSN 1022-9760, 1572-8935. Dostupné z: doi:10.1007/s10965-018-1467-9
- [41] PARK, Sang Dae, Mitsugu TODO, Kazuo ARAKAWA a Masaaki KOGANEMARU. Effect of crystallinity and loading-rate on mode I fracture behavior of poly(lactic acid). *Polymer* [online]. 2006, 47(4), 1357–1363. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2005.12.046

## **3.2 Seznam příloh**

**Příloha P1:** Materiálový list PLLA Luminy L130

**Příloha P2:** Materiálový list PDLA Luminy D070

**Příloha P3:** Materiálový list AMERICAN ELEMENTS® CA-PATOH-018-NP

**Příloha P4:** Naměřené hodnoty rázových vlastností

**Příloha P5:** Vygenerované průběhy tahových zkoušek

**Příloha P6:** Vygenerované průběhy dynamicko-mechanických analýz

## Příloha P1: Materiálový list PLLA Luminy L130

# Product Data Sheet

## Luminy® L130

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

PRODUCT DATA SHEET  
 LUMINY® L130

Interested in solutions for bioplastics? Please contact us at  
[www.total-corbion.com](http://www.total-corbion.com) [pla@total-corbion.com](mailto: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 PROPERTIES<sup>1</sup>

Physical properties	Method	Typical value
Density	Literature value	1.24 g/cm <sup>3</sup>
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 <sup>2</sup>
Heat deflection temp, amorphous <sup>2</sup>	ISO 75-1	60°C
Heat deflection temp, crystalline <sup>2</sup>	ISO 75-1	105°C

<sup>1</sup> Typical properties, not to be interpreted as specifications

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

### PROCESSING INFORMATION & RECOMMENDATIONS

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

#### Start-up and shutdown

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

#### Injection molding processing recommendations

Predrying	4-6 hours at 100°C
Throat	20-40°C
Feed zone	155-175°C
Compression zone	180-220°C
Metering zone	180-220°C
Nozzle	180-220°C
T <sub>melt</sub>	180-220°C
T <sub>mold, amorphous</sub>	20-30°C
T <sub>mold, crystalline</sub>	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, 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-LUMINY130-V7/0972-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 TUV Austria (OK Compost S478) and by European Bioplastics (Seedling 7W2030) up to a thickness of 2.3 mm. As the compostability of the end product is also dependent on the geometry of product, it is the responsibility of the manufacturer of the end product to ensure compliance with the regulations.



### BIOBASED CONTENT

Luminy® 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/dm<sup>2</sup> 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-190507

# Product Data Sheet

## Luminy® L130

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

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

### NOTICE REGARDING USE RESTRICTIONS

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



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

TCP-PDS-LUMINY/L130-V7/0972-EN-190507



## Příloha P2: Materiálový list PLLA Luminy D070

# Product Data Sheet

## Luminy® D070

**Revision date** 07 May 2019  
**Page** 1 of 2  
**Date previous version** 01 Sep 2017  
**Version & language** 11/0963 - EN  
**Product availability** Global  
**Product status** Commercial

**PRODUCT DATA SHEET**  
**LUMINY® D070**

Interested in solutions for bioplastics? Please contact us at  
[www.total-corbion.com](http://www.total-corbion.com) or [pla@total-corbion.com](mailto: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. Total Corbion PLA homopolymer resins are available in a range of melt viscosities and deliver improved heat resistance over standard PLA. These grades can be used as neat resin or as part of a compound in order to further optimize overall material properties. In order to obtain improved heat resistance over standard PLA, these resins need to crystallize during processing. Luminy® D070, when combined with PLA homopolymers, will yield a compound that combines good heat resistance with excellent mechanical properties and a reduced processing cycle time.

### TYPICAL PROPERTIES<sup>1</sup>

Physical properties	Method	Typical value
Density	Literature value	1.24 g/cm <sup>3</sup>
Melt flow index	ISO 1133-A (190°C/0.325kg)	20 g/10 min
Stereochemical purity	Total Corbion PLA method	≥ 99% (D-isomer)
Appearance	Visual	Crystalline white pellets
Residual monomer	Total Corbion PLA method	≤ 0.5%
Water / moisture	Coulometric Karl-Fischer	≤ 400 ppm
Melting temperature	DSC	175°C
Glass transition temperature	DSC	60°C
Mechanical properties	Method	Typical value
Tensile modulus	ISO 527-1	3500 MPa
Tensile strength	ISO 527-1	50 MPa
Elongation at break	ISO 527-1	≤ 5%

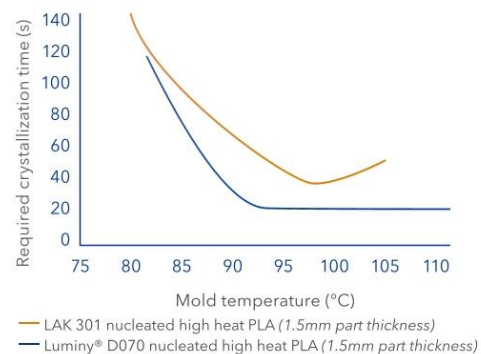
<sup>1</sup> Typical properties, not to be interpreted as specifications

### NUCLEATING EFFECT

For crystalline resins, formulations containing PLA homopolymers are recommended to include 3-7% nucleating agent Luminy® D070 and using a 90-100°C mold. The nucleating effect of Luminy® D070 is shown in the graph on the right.

### PROCESSING INFORMATION & RECOMMENDATIONS

- Extrusion:** Melt blending of PLA homopolymers and Luminy® D070 can be done on conventional compounding extrusion equipment and can be used as neat resin or as part of a compound to further optimize overall material properties. A co-rotating twin-screw extruder with a minimum L/D ratio of 28 is preferred.
- Injection Molding:** Melts of PLA homopolymers and 3-7% Luminy® D070 can be processed on conventional injection molding equipment using a hot mold of 90-110°C.



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

TCP-PDS-LUMINYD070-V11-0963-EN-190507



# Product Data Sheet

## Luminy® D070

Revision date 07 May 2019  
Page 2 of 2  
Version & language 11/0963 - EN

### MOISTURE & PRE-DRYING

It is recommended to dry Luminy® D070 from the packaging for 4-6 hours at 100°C. Drying of semi-crystalline PLA homopolymer can be performed in a desiccant hot air dryer, with a dew point of -40°C or less. It is recommended to reduce the moisture content before melt processing to a level less than 250ppm and preferably less than 100 ppm, measured by e.g. Karl-Fischer or Brabender aquatrac method. Predrying is in particular important prior to injection molding, film and sheet production. Moisture causes hydrolysis of the PLA homopolymer during melt processing, resulting in reduced mechanical performance in the final part.

### PACKAGING & STORAGE CONDITIONS

Luminy® D070 is available in 700 kg aluminum-lined octabins and 25 kg sample bags (moisture level not guaranteed for sample bags). It is recommended to store PLA polymer in its closed, original moisture-barrier packaging at temperatures below 50°C. Storage in direct sunlight should be avoided. The supplied PLA polymer pellets are typically semi-crystalline, unless otherwise stated.

### 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® PDLA D070 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® D070 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® D070 is certified 100% biobased according to ASTM D6866 under the USDA Biopreferred program.



### FOOD CONTACT STATUS

In the European Union, Luminy® PDLA polymers are compliant with EU commission regulation 10/2011 of 14 January 2011 (and amendments) on plastic materials and articles intended to come into contact with food. Lactic acid is considered a dual use substance, since lactic acid is approved as a food additive (additive number E270). There are no SMLs or SML(T)s for the ingredients used to produce Luminy® PDLA. The regulation does include a migration limit of 10 mg/dm<sup>2</sup> on the overall migration from finished plastic articles into food. It is the responsibility of the manufacturer of the final product, when intended as a food contact product, to determine that the use of the product is safe and also suitable for the intended application. While it is Total Corbion PLA's conclusion that the above mentioned polymers are permitted, it is the final product which must meet the given regulations and the manufacturer should take responsibility to check if the final product is in compliance with these regulations.

### NOTICE REGARDING USE RESTRICTIONS

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



© Copyright 2019 Total Corbion PLA. All rights reserved. No part of this publication may be copied, downloaded, reproduced, stored in a retrieval system or transmitted in any form by any means, electronic, mechanical, 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-LUMINYD070-V11/0963-EN-19/05/07

## Příloha P3: Materiálový list AMERICAN ELEMENTS® CA-PATOH-018-NP



### Product Datasheet

#### Hydroxyapatite Nanoparticles / Nanopowder

Product code: CA-PATOH-018-NP

**Formula:**  $[\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3]_x$   
**Molecular Weight:** 502.31  
**Purity:** 98%  
**CAS No.:** 1306-06-5  
**EC No.:** 235-330-6  
**MDL:** MFCD00010904  
**Appearance:** Crystalline powder  
**Melting Point:** 1100 °C  
**Boiling Point:** N/A  
**Density:** N/A

**Total Metal Impurities (max):** 2.0%

#### Documentation

A Certificate of Analysis and Materials Safety Data Sheet (SDS) in accordance with EN 10204 are supplied with every shipment.

#### Note

The above information is believed to be correct but does not purport to be all inclusive and shall be used only as a guide. The information in this document is based on the present state of our knowledge and is applicable to the product with regard to appropriate safety precautions. It does not represent any guarantee of the properties of the product. American Elements shall not be held liable for any damage resulting from handling or from contact with the above product.

**Příloha P4:** Naměřené hodnoty rázových vlastností

vzorek	PLLA (SF)		PLLA (TF)	
	E. nominální [J]	Ráz. Houževnatost	E. nominální [J]	Ráz. Houževnatost
1	0,734	17,93	1,249	30,07
2	0,699	17,08	1,034	24,90
3	0,742	18,13	1,134	27,30
4	0,738	18,03	1,196	28,80
5	0,76	18,57	1,021	24,58
6	0,76	18,57	1,212	29,18
7	0,669	16,34	1,269	30,56
8	0,742	18,13	1,254	30,19
	celk. ráz. H.	17,85	celk. ráz. H.	28,20
	směrodatná odch.	0,80	směrodatná odch.	2,40

vzorek	PLLA/1HA (SF)		PLLA/1HA (TF)	
	E. nominální [J]	Ráz. Houževnatost	E. nominální [J]	Ráz. Houževnatost
1	0,799	19,50	1,208	29,24
2	0,714	17,43	1,189	28,78
3	1,12	27,34	1,294	31,33
4	1,099	26,82	1,391	33,67
5	0,896	21,87	1,537	37,21
6	0,971	23,70	1,456	35,25
7	0,78	19,04	1,243	30,09
8	0,769	18,77	1,139	27,57
	celk. ráz. H.	21,81	celk. ráz. H.	31,64
	směrodatná odch.	3,80	směrodatná odch.	3,40

vzorek	PLLA/5HA (SF)		PLLA/5HA (TF)	
	E. nominální [J]	Ráz. Houževnatost	E. nominální [J]	Ráz. Houževnatost
1	0,784	19,18	0,966	23,35
2	0,894	21,88	0,88	21,27
3	0,729	17,84	0,791	19,12
4	0,699	17,10	0,786	19,00
5	0,723	17,69	0,99	23,93
6	0,648	15,86	0,399	9,65
7	0,799	19,55	0,971	23,47
8	0,688	16,84	1,02	24,66
	celk. ráz. H.	18,24	celk. ráz. H.	20,56
	směrodatná odch.	1,90	směrodatná odch.	4,90

vzorek	PLLA/10HA (SF)		PLLA/10HA (TF)	
	E. nominální [J]	Ráz. Houževnatost	E. nominální [J]	Ráz. Houževnatost
1	0,699	17,09	0,874	21,01
2	0,718	17,55	0,575	13,82
3	0,637	15,57	1,171	28,15
4	0,49	11,98	0,512	12,31
5	0,526	12,86	0,569	13,68
6	0,396	9,68	0,512	12,31
7	0,712	17,41	0,457	10,99
8	0,536	13,10	0,522	12,55
	celk. ráz. H.	14,40	celk. ráz. H.	15,60
	směrodatná odch.	2,90	směrodatná odch.	5,90

vzorek	PLLA/15HA (SF)		PLLA/15HA (TF)	
	E. nominální [J]	Ráz. Houževnatost	E. nominální [J]	Ráz. Houževnatost
1	0,26	6,31	0,426	10,29
2	0,579	14,05	0,436	10,53
3	0,432	10,48	0,43	10,39
4	0,409	9,92	0,467	11,28
5	0,318	7,72	0,471	11,38
6	0,536	13,00	0,494	11,94
7	0,536	13,00	0,381	9,21
8	0,486	11,79	0,44	10,63
	celk. ráz. H.	10,78	celk. ráz. H.	10,71
	směrodatná odch.	2,70	směrodatná odch.	0,80

vzorek	PLLA/5PDLA (SF)		PLLA/5PDLA (TF)	
	E. nominální [J]	Ráz. Houževnatost	E. nominální [J]	Ráz. Houževnatost
1	0,938	23,08	0,331	8,05
2	0,76	18,70	0,678	16,48
3	0,896	22,05	0,288	7,00
4	0,905	22,27	0,48	11,67
5	0,758	18,65	0,596	14,49
6	0,842	20,72	0,48	11,67
7	0,673	16,56	0,467	11,35
8	0,901	22,17	0,463	11,25
	celk. ráz. H.	20,53	celk. ráz. H.	11,49
	směrodatná odch.	2,30	směrodatná odch.	3,10

vzorek	PLLA/5PDLA/1HA (SF)		PLLA/5PDLA/1HA (TF)	
	E. nominální [J]	Ráz. Houževnatost	E. nominální [J]	Ráz. Houževnatost
1	0,546	13,42	0,95	23,19
2	0,734	18,03	0,703	17,16
3	0,703	17,27	0,504	12,30
4	0,678	16,66	0,753	18,38
5	0,569	13,98	0,718	17,53
6	0,54	13,27	0,608	14,84
7	0,727	17,86	0,614	14,99
8	0,565	13,88	0,652	15,92
	<b>celk. ráz. H.</b>	<b>15,55</b>	<b>celk. ráz. H.</b>	<b>16,79</b>
	směrodatná odch.	2,10	směrodatná odch.	3,20

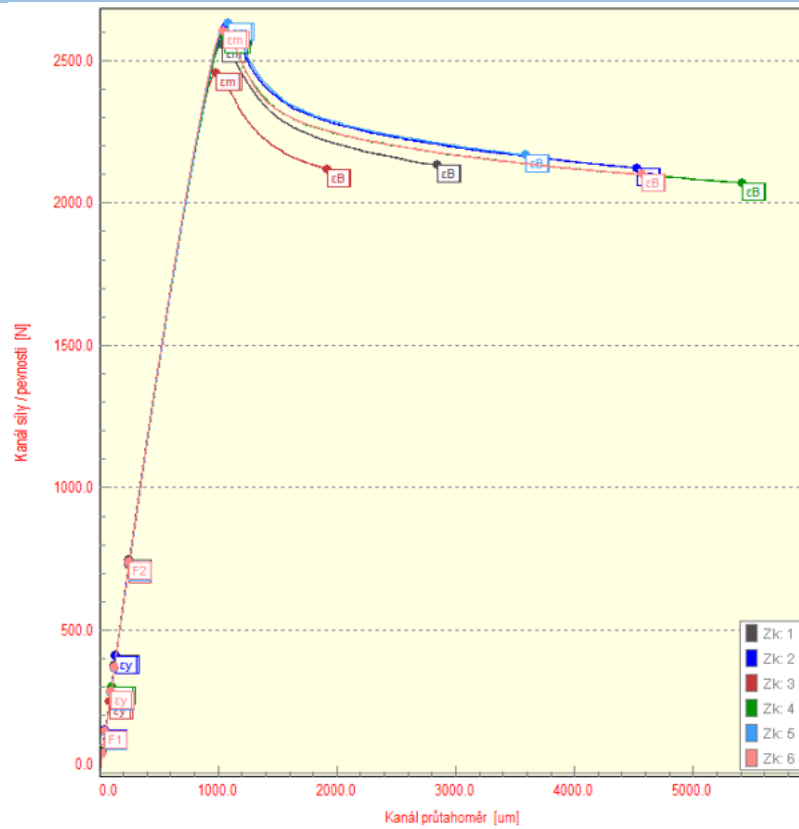
vzorek	PLLA/5PDLA/5HA (SF)		PLLA/5PDLA/5HA (TF)	
	E. nominální [J]	Ráz. Houževnatost	E. nominální [J]	Ráz. Houževnatost
1	0,684	16,79	0,629	15,26
2	0,44	10,80	0,669	16,23
3	0,734	18,02	0,532	12,90
4	0,618	15,17	0,486	11,79
5	0,723	17,75	0,555	13,46
6	0,678	16,64	0,912	22,12
7	0,542	13,30	0,575	13,95
8	0,712	17,48	0,518	12,56
	<b>celk. ráz. H.</b>	<b>15,74</b>	<b>celk. ráz. H.</b>	<b>14,78</b>
	směrodatná odch.	2,50	směrodatná odch.	3,30

vzorek	PLLA/5PDLA/10HA (SF)		PLLA/5PDLA/10HA (TF)	
	E. nominální [J]	Ráz. Houževnatost	E. nominální [J]	Ráz. Houževnatost
1	0,604	14,69	0,383	9,34
2	0,579	14,08	0,457	11,14
3	0,215	5,23	0,486	11,85
4	0,486	11,82	0,463	11,29
5	0,473	11,50	0,432	10,53
6	0,569	13,84	0,471	11,48
7	0,589	14,33	0,383	9,34
8	0,39	9,49	0,565	13,77
	<b>celk. ráz. H.</b>	<b>11,87</b>	<b>celk. ráz. H.</b>	<b>11,09</b>
	směrodatná odch.	3,20	směrodatná odch.	1,40

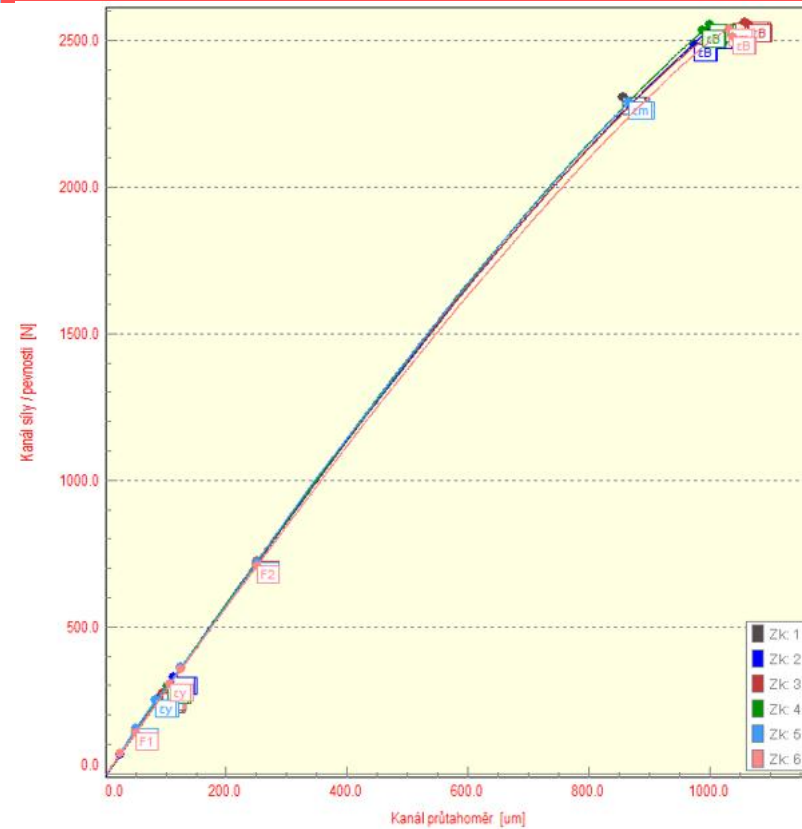
vzorek	PLLA/5PDLA/15HA (SF)		PLLA/5PDLA/15HA (TF)	
	E. nominální [J]	Ráz. Houževnatost	E. nominální [J]	Ráz. Houževnatost
1	0,409	10,01	0,172	4,18
2	0,526	12,87	0,288	7,01
3	0,459	11,23	0,36	8,76
4	0,386	9,45	0,272	6,62
5	0,55	13,46	0,212	5,16
6	0,383	9,37	0,417	10,15
7	0,555	13,58	0,386	9,39
8	0,364	8,91	0,279	6,79
	celk. ráz. H.	11,11	celk. ráz. H.	7,26
	směrodatná odch.	1,90	směrodatná odch.	2,10

**Příloha P5: Vygenerované průběhy tahových zkoušek**

PLLA (SF)

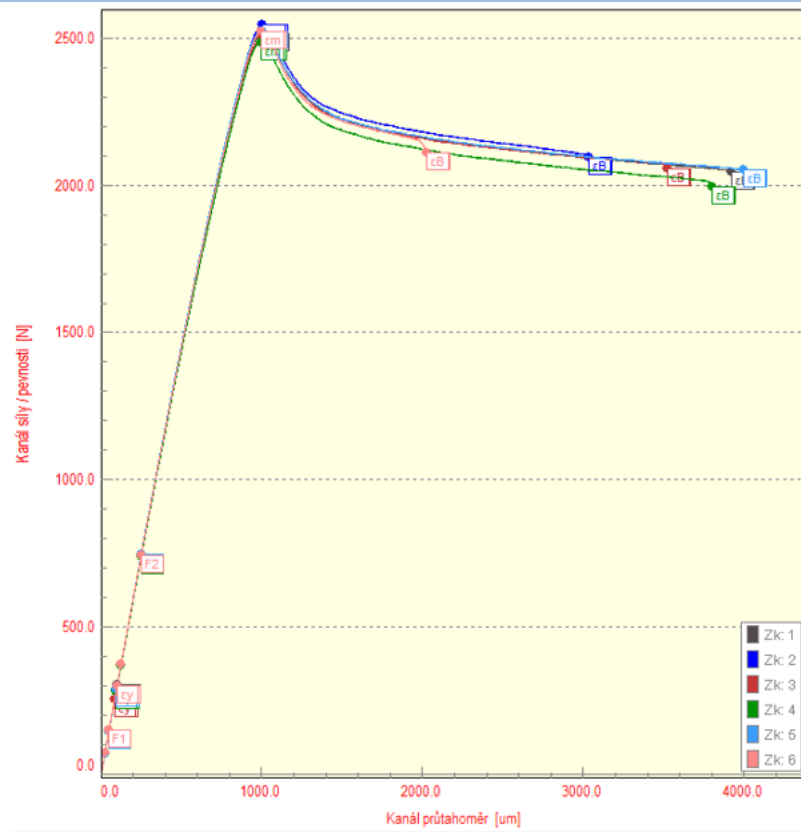


PLLA (TF)

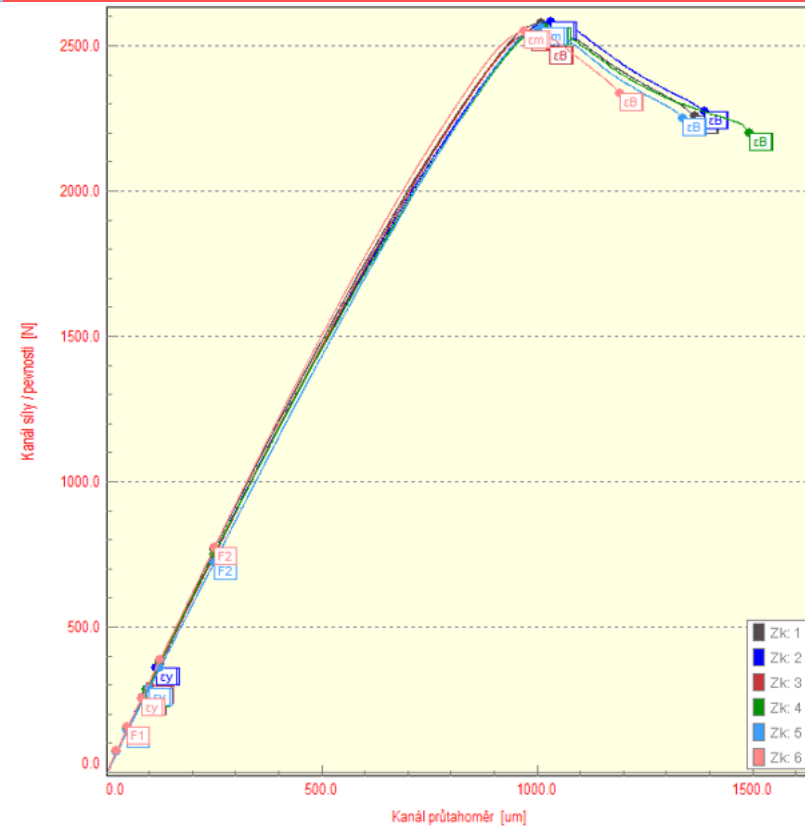




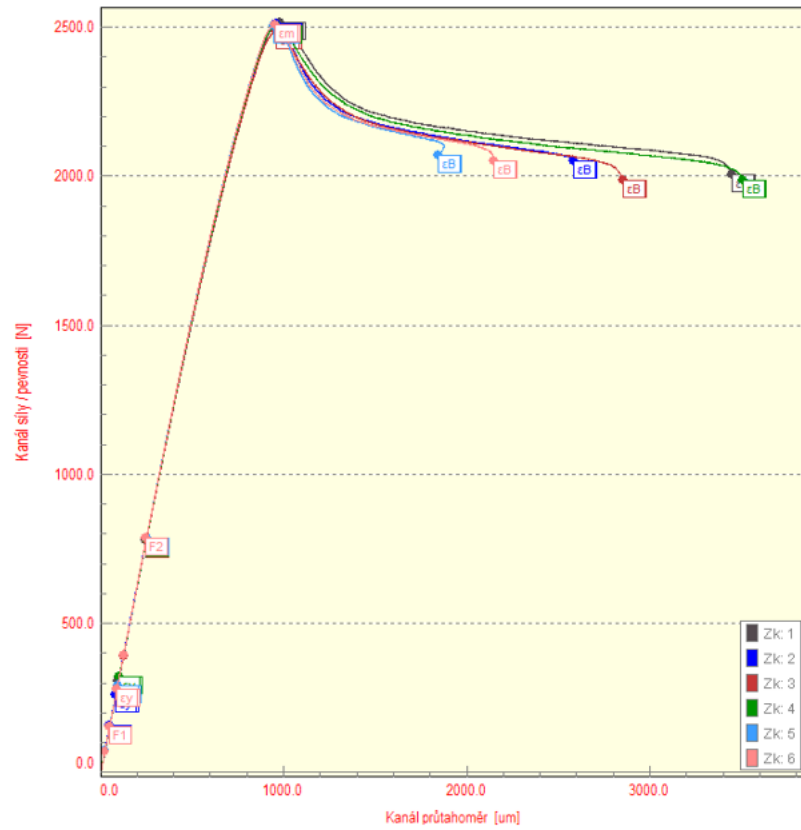
PLLA/1HA (SF)



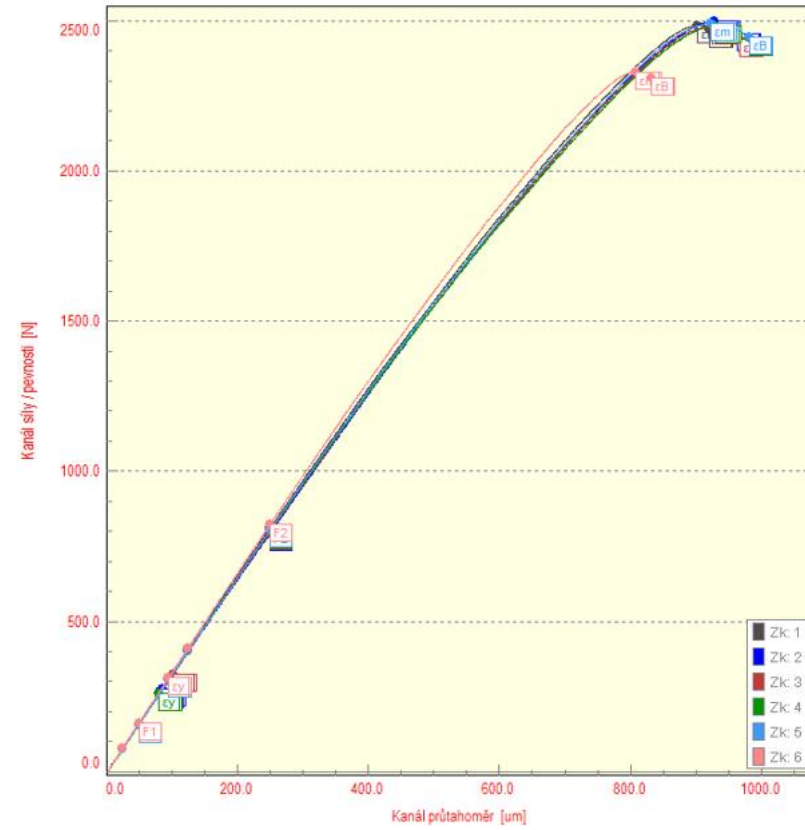
PLLA/1HA (TF)



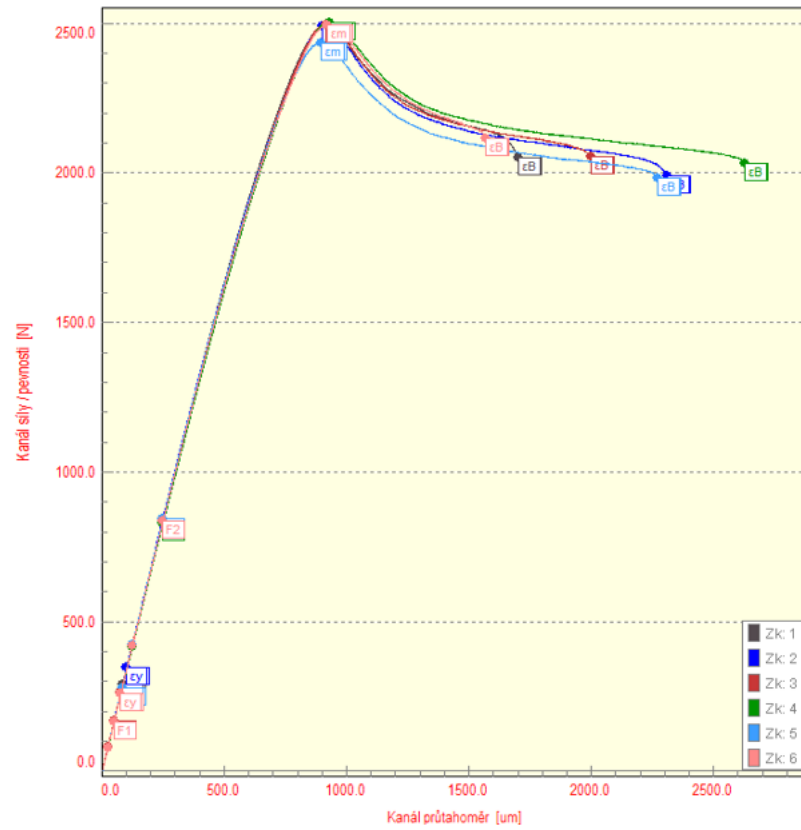
PLLA/5HA (SF)



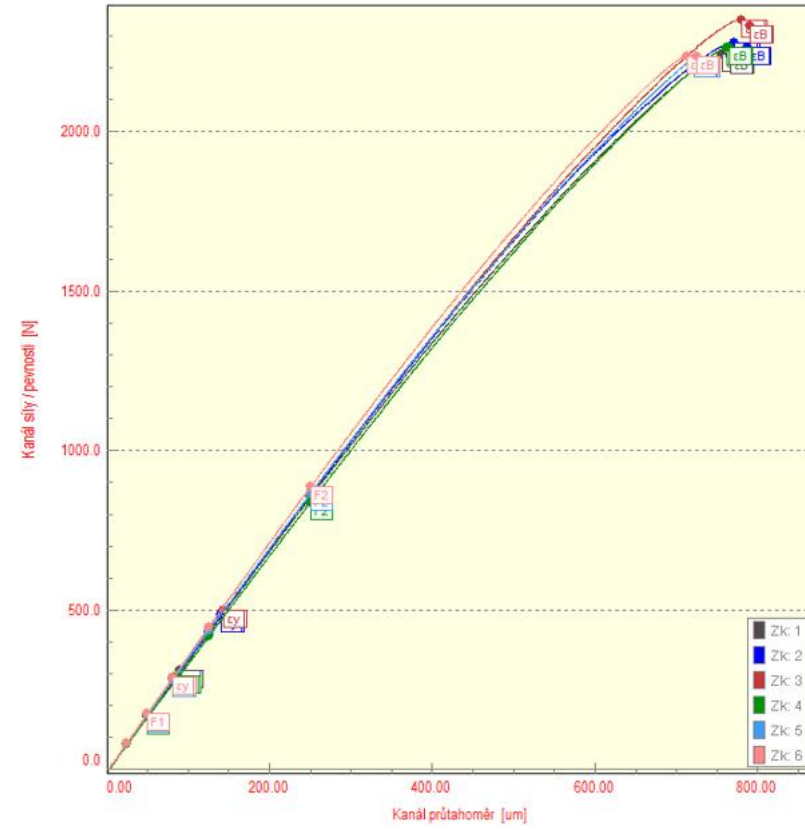
PLLA/5HA (TF)



PLLA/10HA (SF)

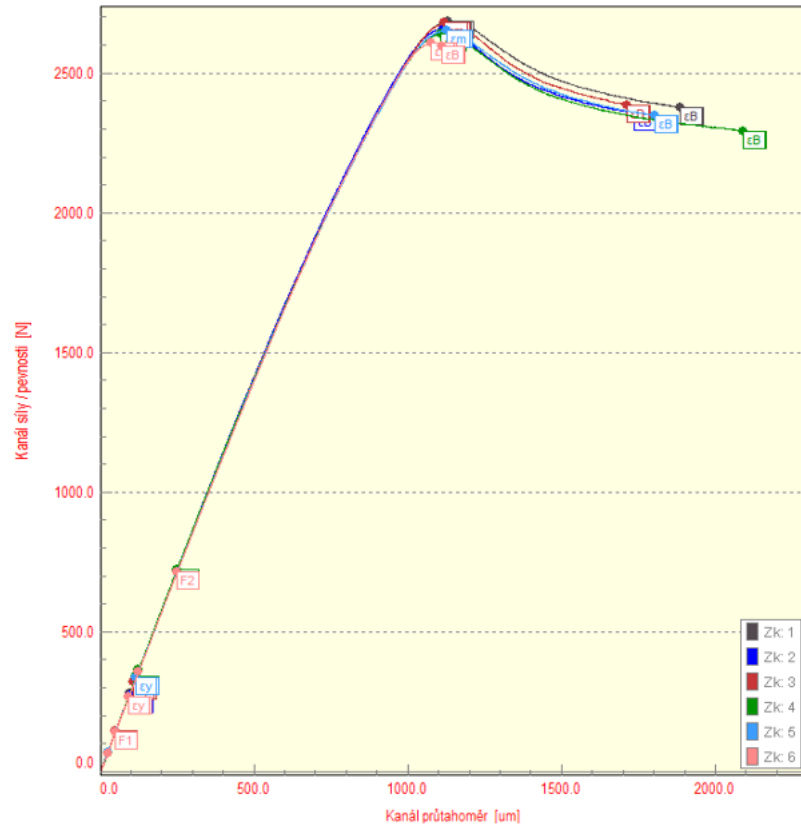


PLLA/10HA (TF)

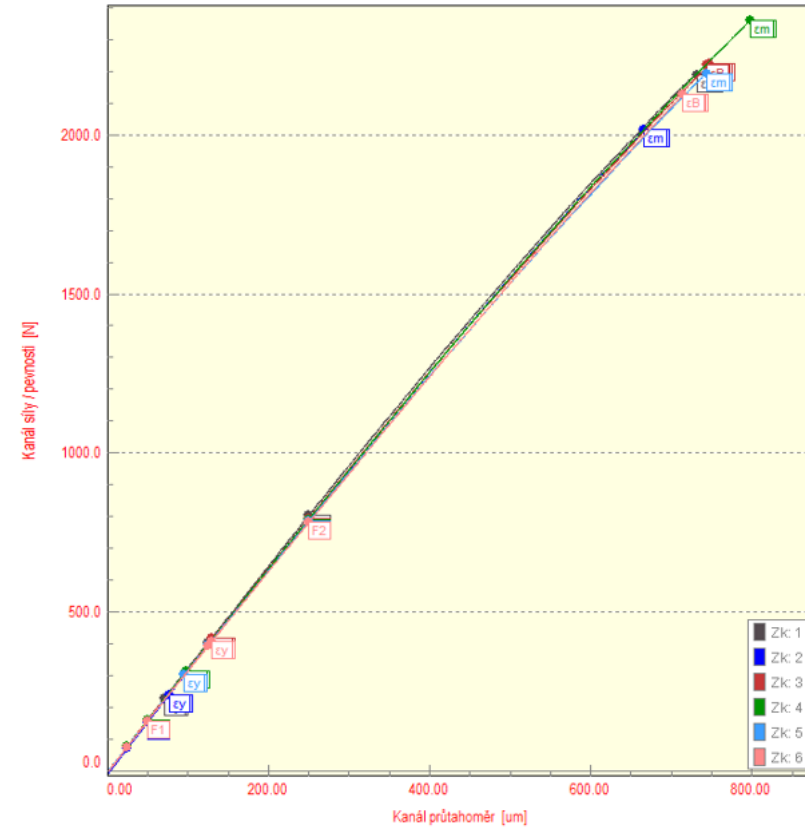




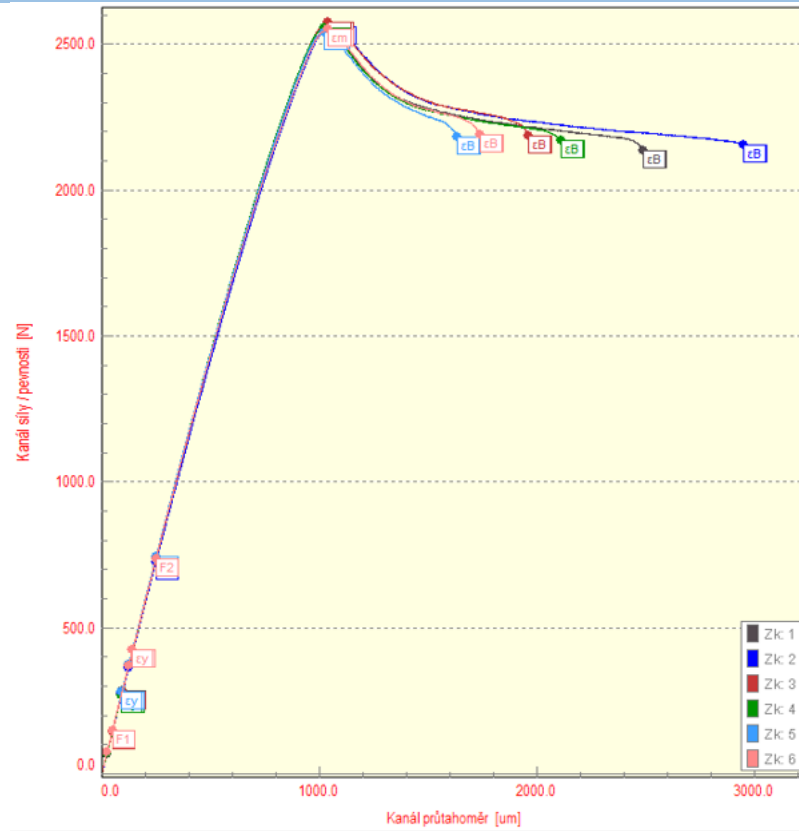
PLLA/5PDLA (SF)



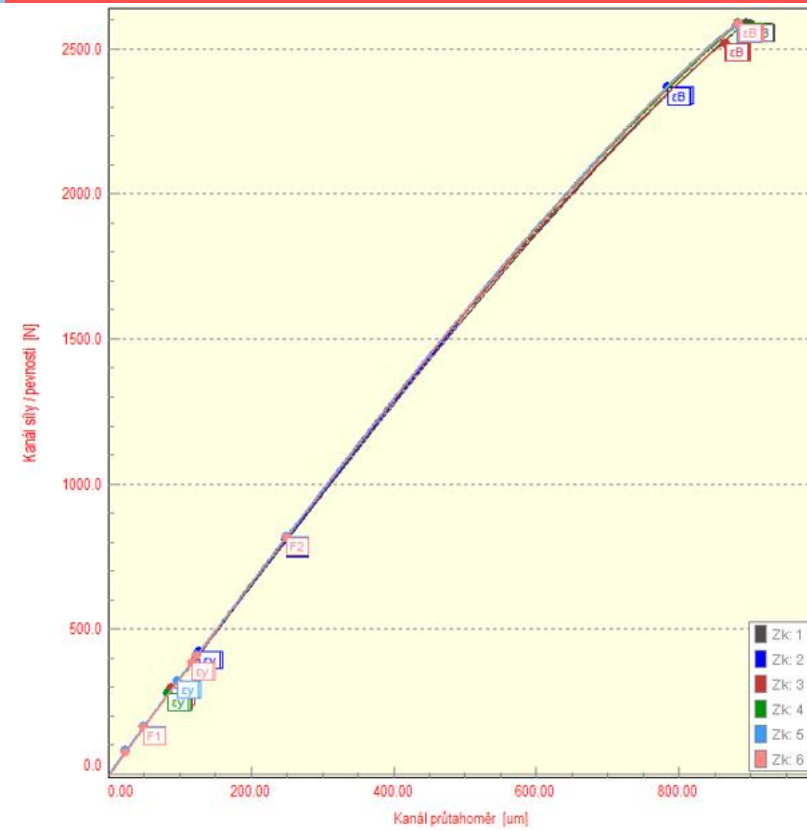
PLLA/5PDLA (TF)



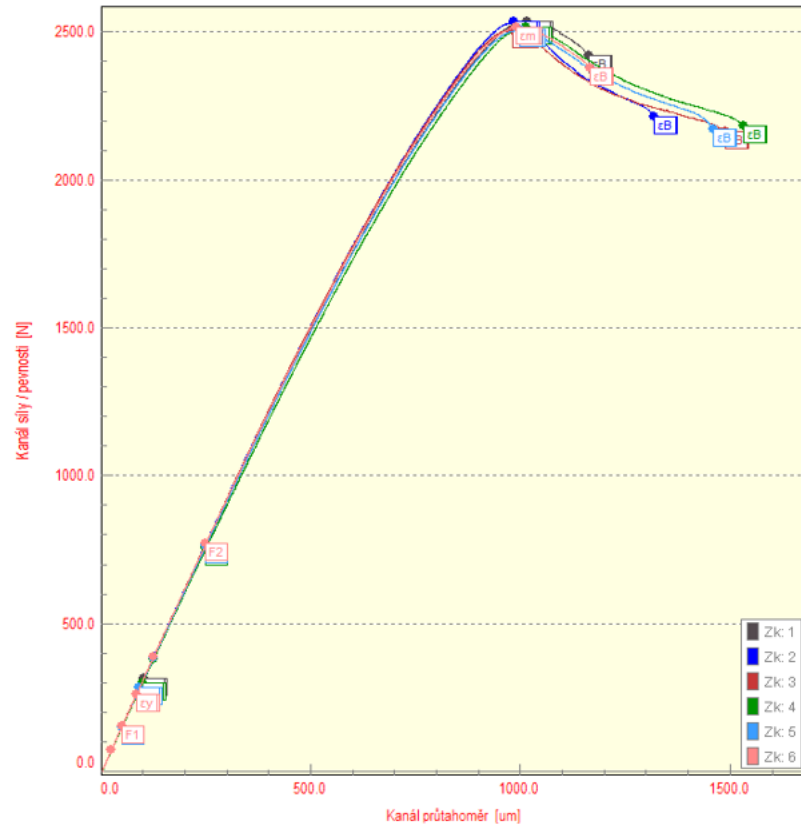
PLLA/5PDLA/1HA (SF)



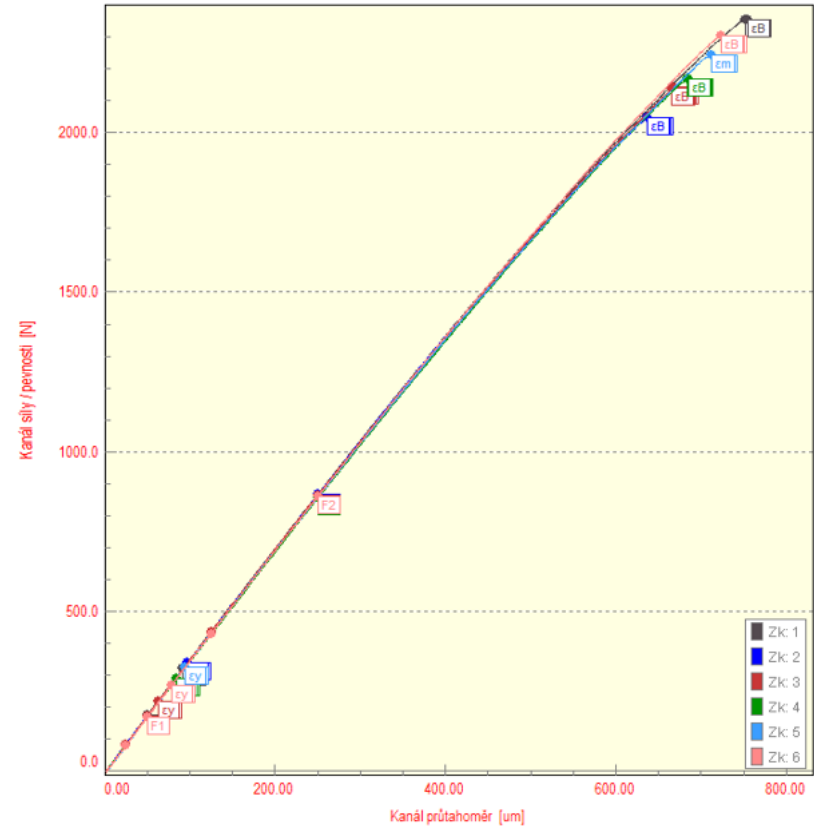
PLLA/5PDLA/1HA (TF)



PLLA/5PDLA/5HA (SF)

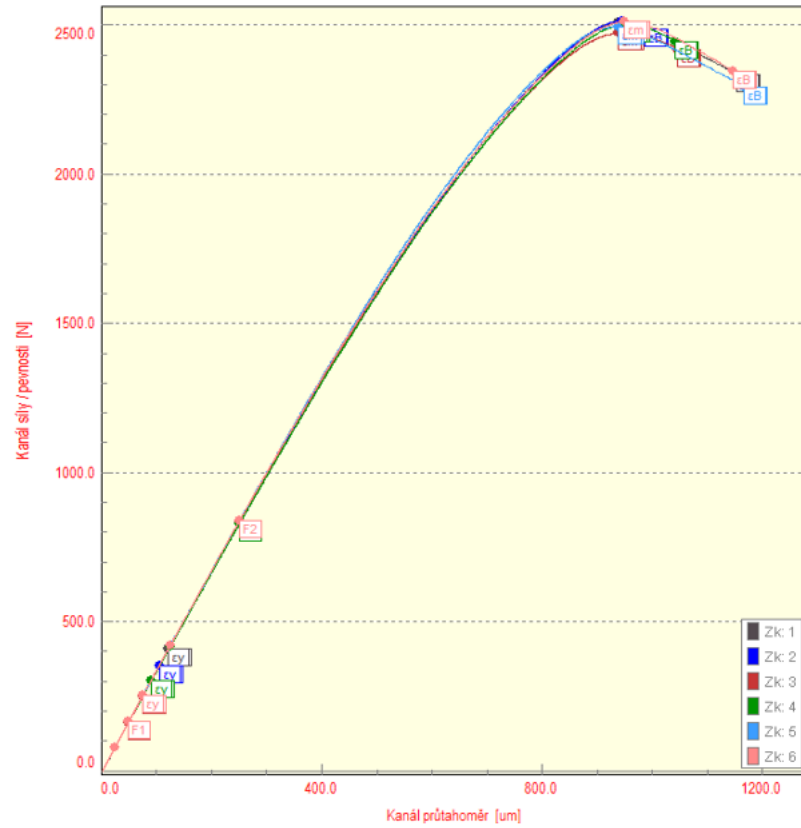


PLLA/5PDLA/5HA (TF)

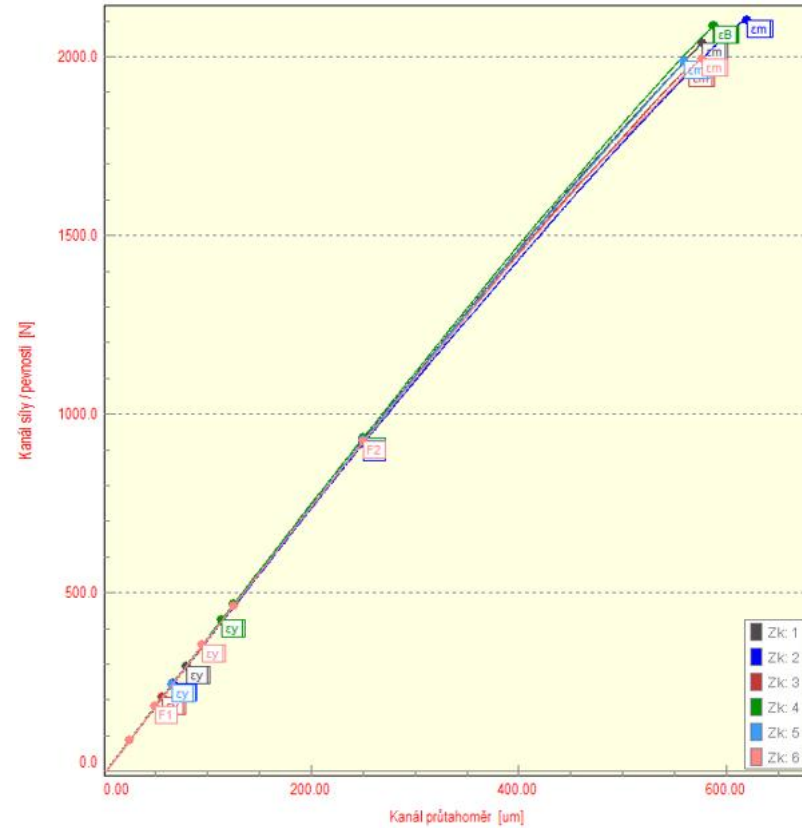




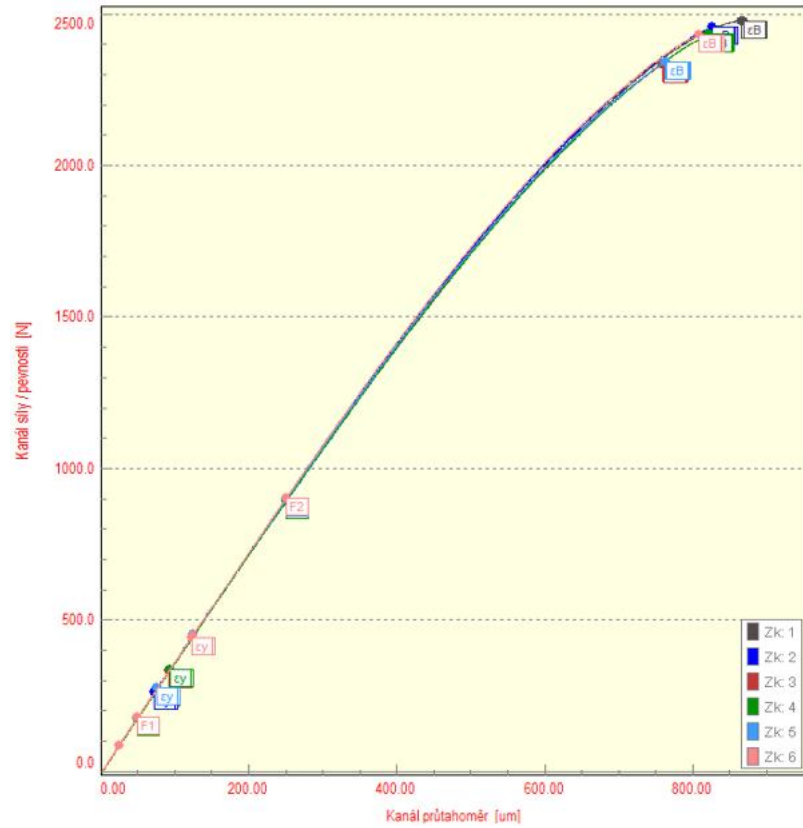
PLLA/5PDLA/10HA (SF)



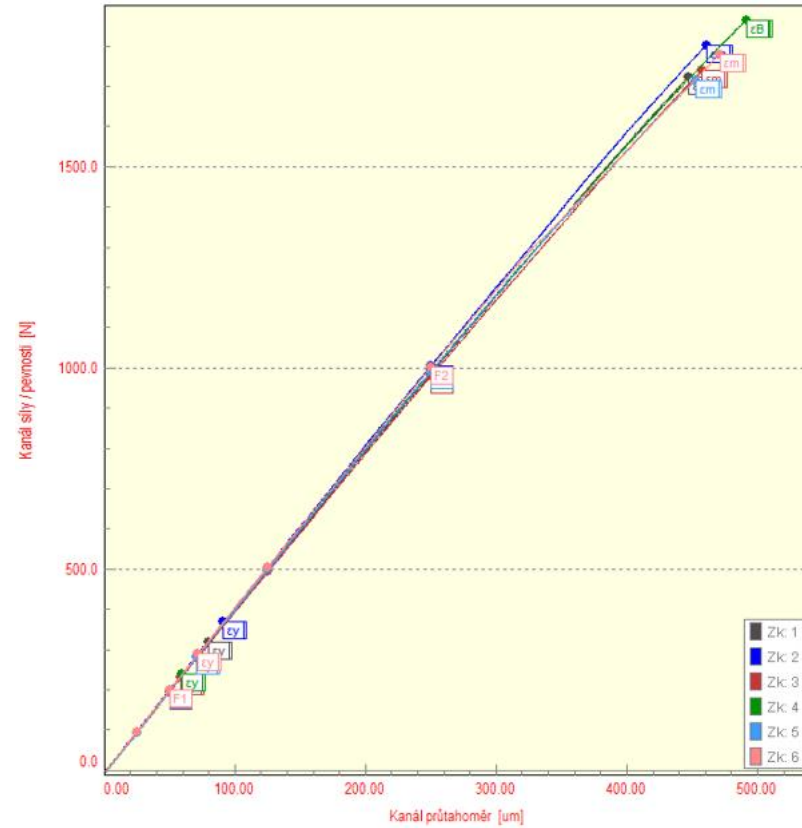
PLLA/5PDLA/10HA (TF)



PLLA/5PDLA/15HA (SF)



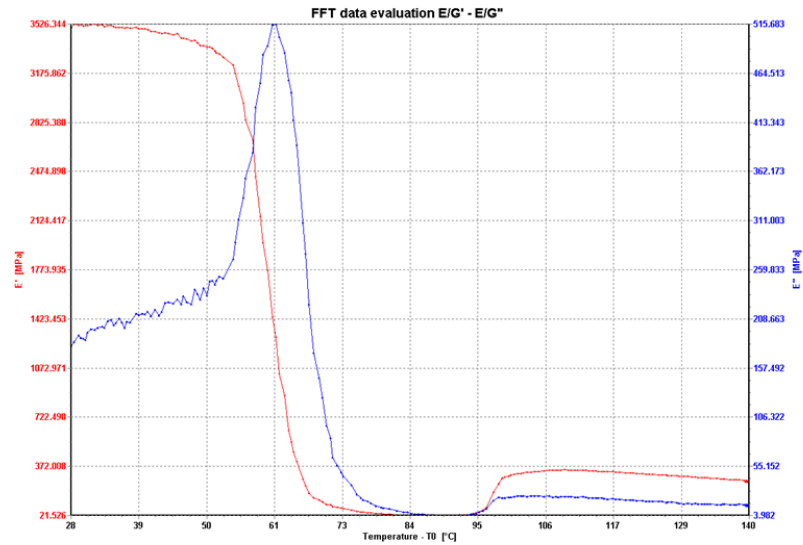
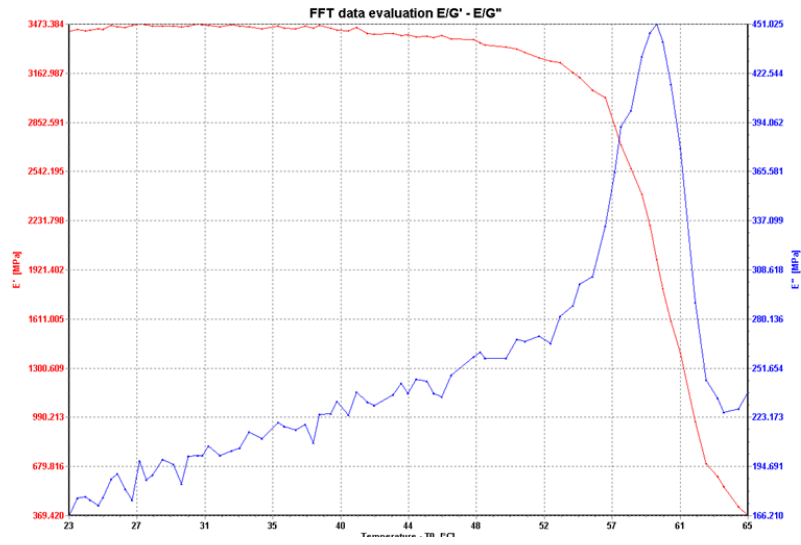
PLLA/5PDLA/15HA (TF)



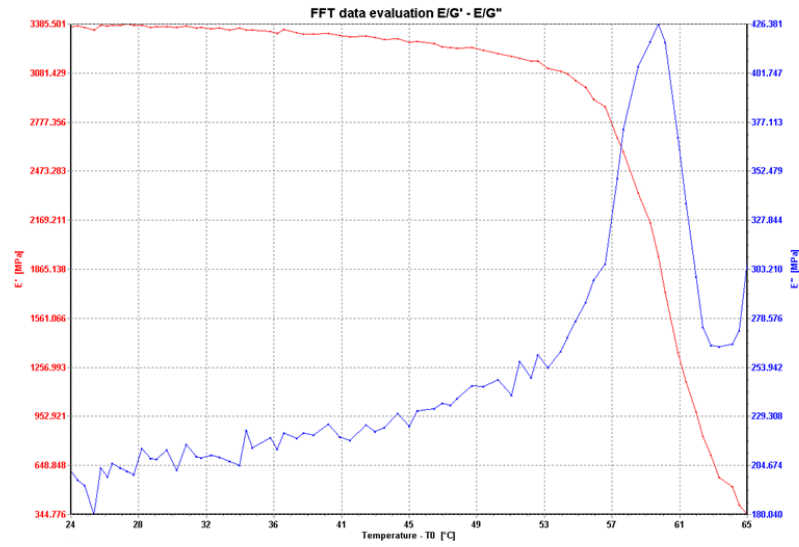
**Příloha P6: Vygenerované průběhy dynamicko-mechanických analýz**

**PLLA (SF)**

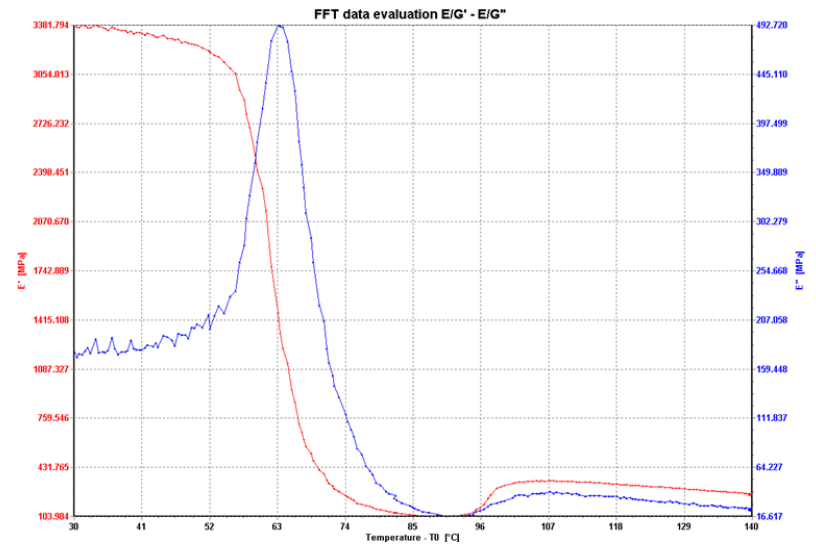
**PLLA (TF)**



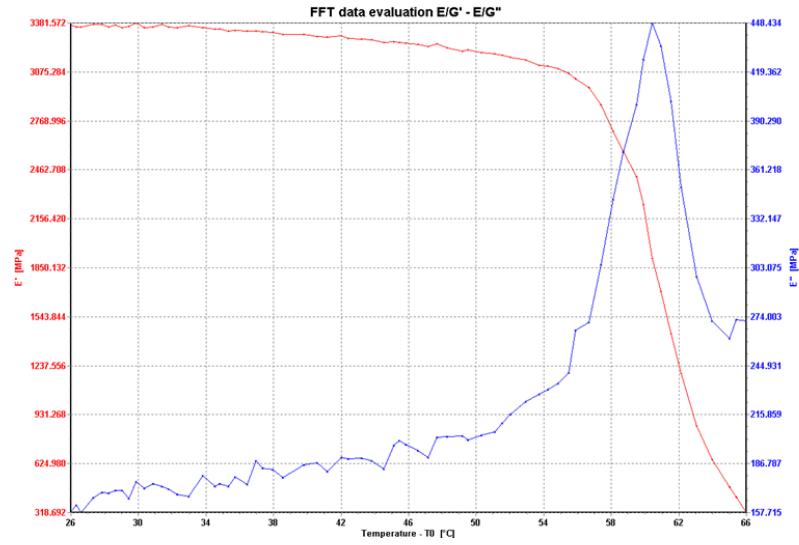
PLLA/1HA (SF)



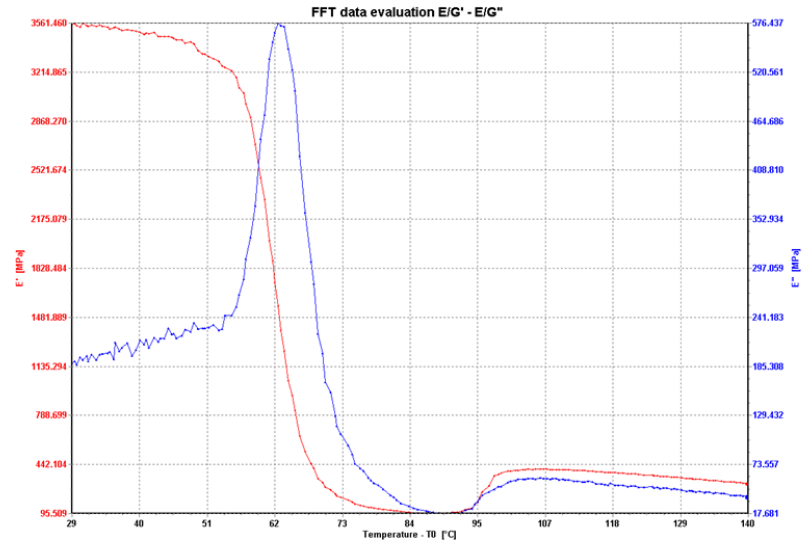
PLLA/1HA (TF)



PLLA/5HA (SF)

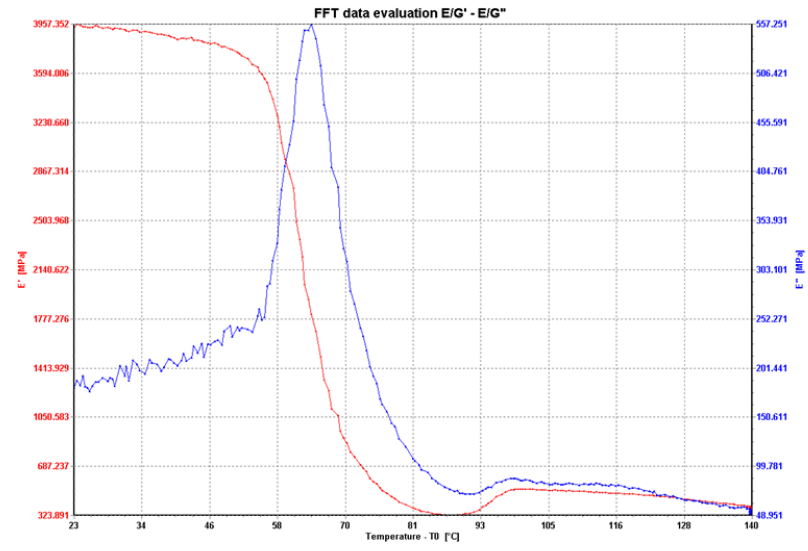
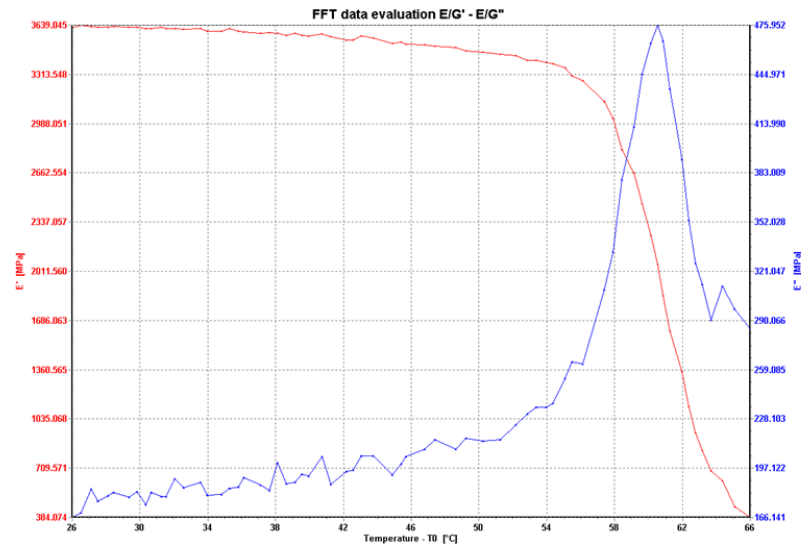


PLLA/5HA (TF)

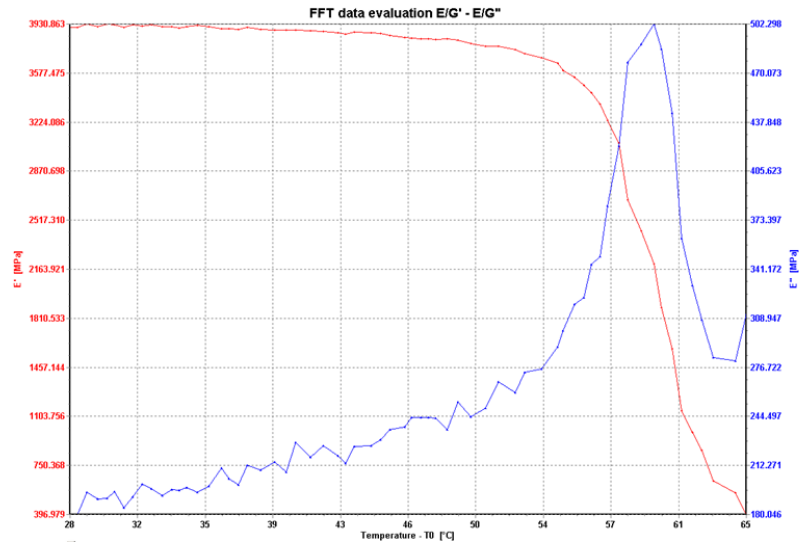


PLLA/10HA (SF)

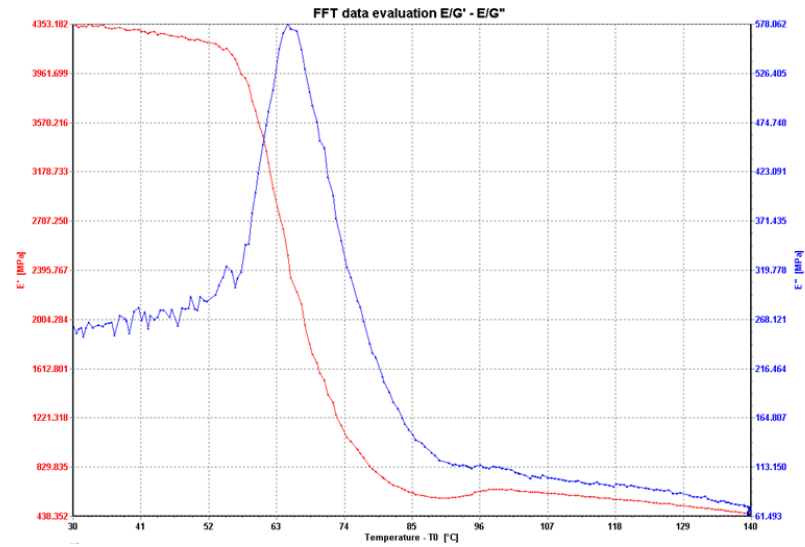
PLLA/10HA (TF)



PLLA/15HA (SF)

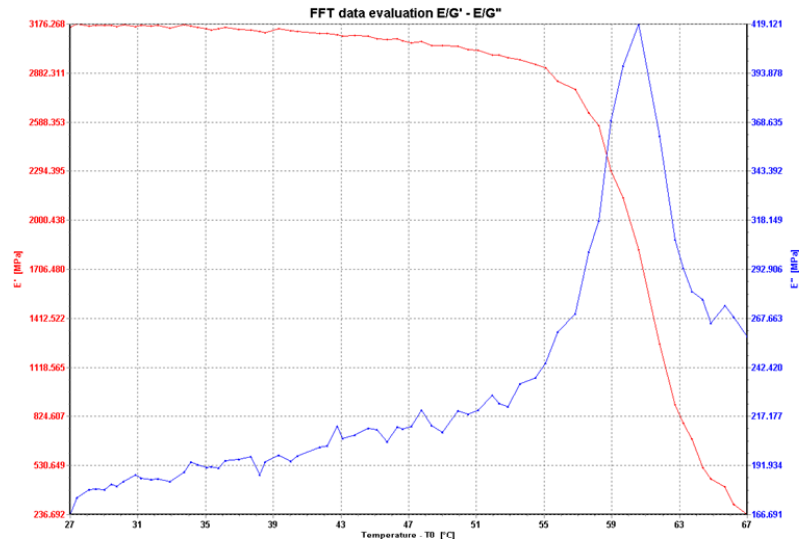


PLLA/15HA (TF)

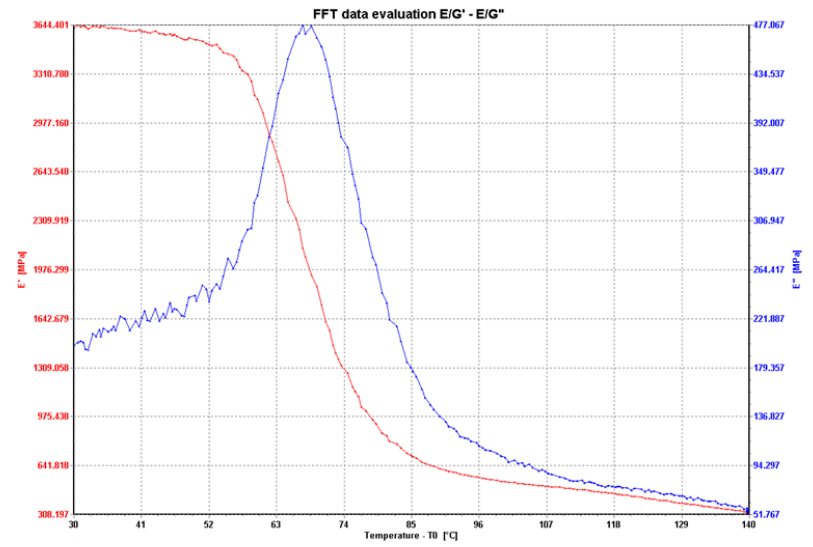




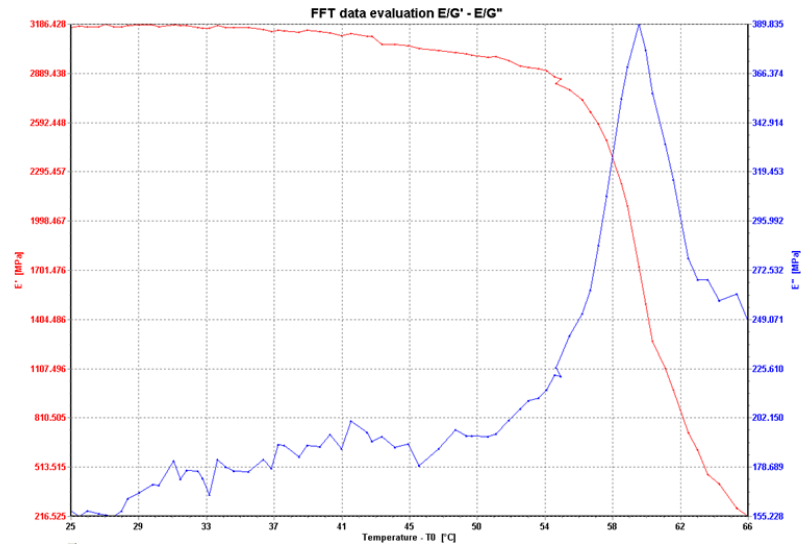
PLLA/5PDLA (SF)



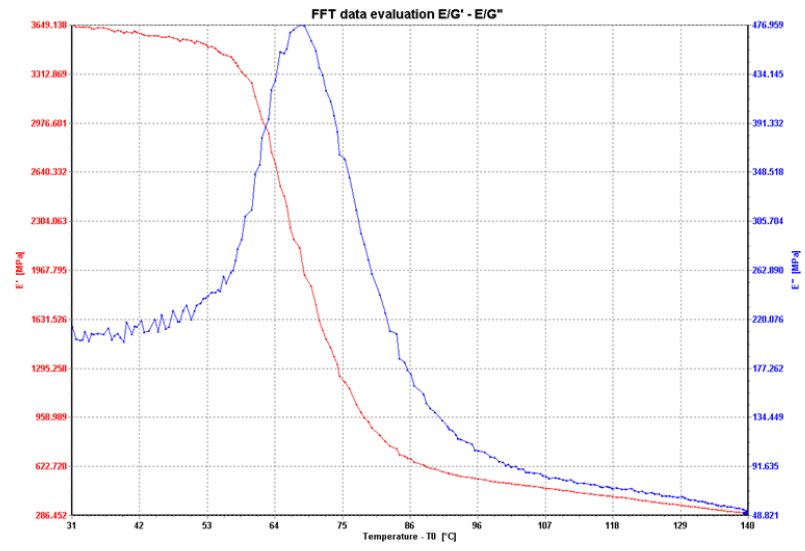
PLLA/5PDLA (TF)



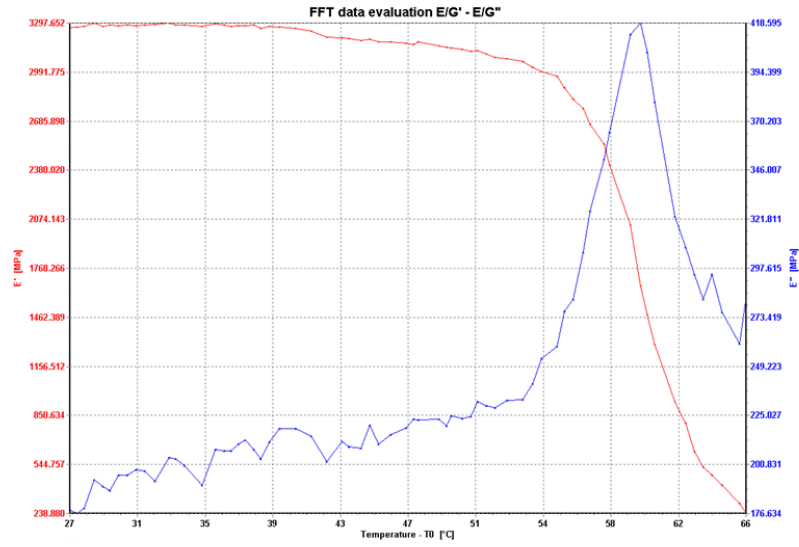
PLLA/5PDLA/1HA (SF)



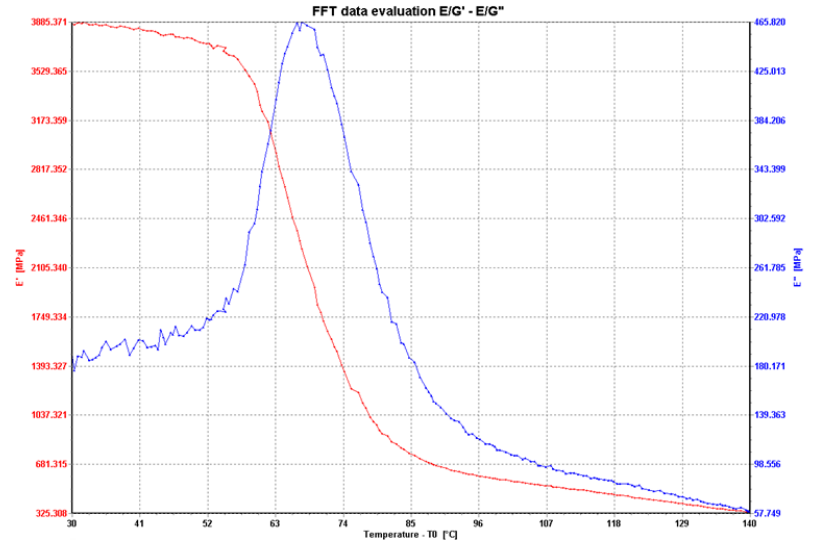
PLLA/5PDLA/1HA (TF)



PLLA/5PDLA/5HA (SF)

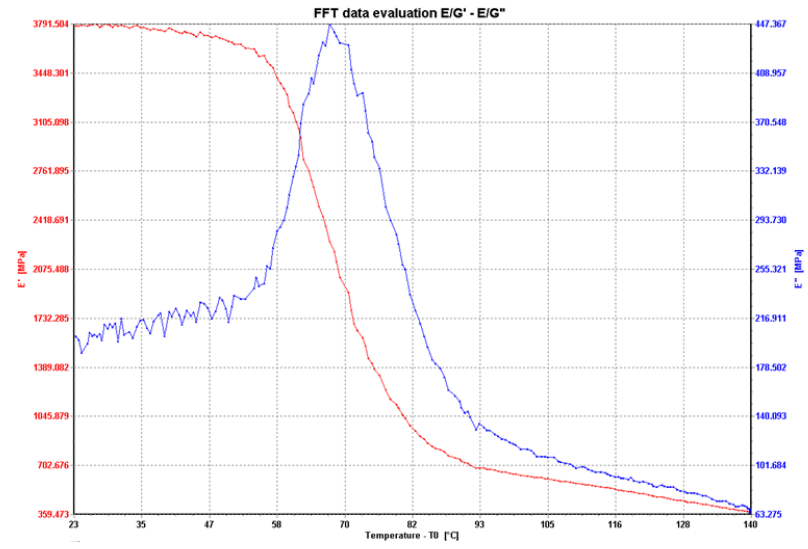
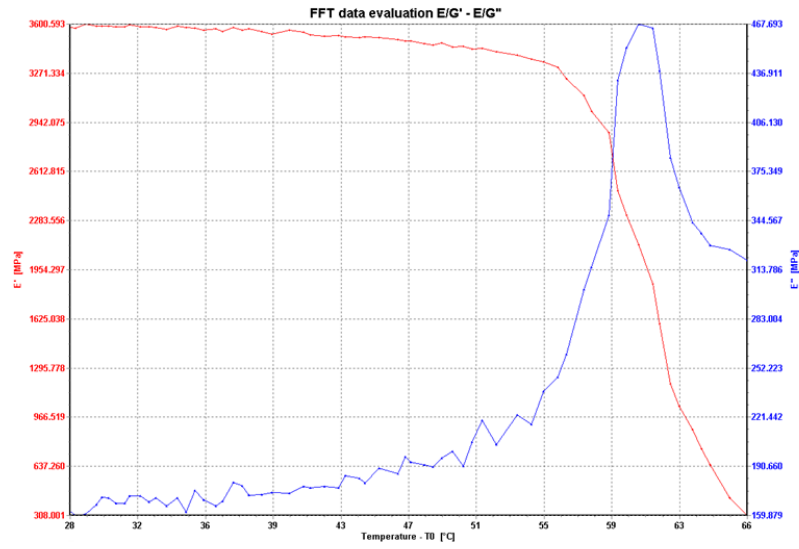


PLLA/5PDLA/5HA (TF)



PLLA/5PDLA/10HA (SF)

PLLA/5PDLA/10HA (TF)



PLLA/5PDLA/15HA (SF)

PLLA/5PDLA/15HA (TF)

