



## Diplomová práce

# Výzkum strukturních a užitných vlastností biopolymerních směsí PLA/PHA s kávovou sedlinou

*Studijní program:*

N0722A270001 Technologie plastů a kompozitů

*Autor práce:*

**Bc. Jiří Hložek**

*Vedoucí práce:*

Ing. Luboš Běhálek, Ph.D.

Katedra strojírenské technologie

*Konzultant práce:*

Ing. Jan Novák

Katedra strojírenské technologie

Liberec 2023



## Zadání diplomové práce

# Výzkum strukturních a užitných vlastností biopolymerních směsí PLA/PHA s kávovou sedlinou

<i>Jméno a příjmení:</i>	<b>Bc. Jiří Hložek</b>
<i>Osobní číslo:</i>	S21000257
<i>Studijní program:</i>	N0722A270001 Technologie plastů a kompozitů
<i>Zadávající katedra:</i>	Katedra strojírenské technologie
<i>Akademický rok:</i>	2022/2023

### Zásady pro vypracování:

1. Literární rešerše na dané téma (biopolymery a biopolymerní směsi PLA/PHA, biopolymery s odpadním přírodním plnivem – zejména na bázi kávové sedliny).
2. Výběr biopolymerních matric, příprava částicového plniva, kompaundace biokompozitů.
3. Výroba zkušebních vzorků (technologie zvolte na základě předpokládané aplikace biokompozitního systému).
4. Studium struktury biokompozitních systémů.
5. Stanovení užitných vlastností biokompozitních systémů.
6. Vyhodnocení výsledků, jejich diskuse a závěr.

Rozsah grafických prací: obrázky, tabulky, grafy  
Rozsah pracovní zprávy: cca 50 stran textu  
Forma zpracování práce: tištěná/elektronická  
Jazyk práce: Čeština

### **Seznam odborné literatury:**

- [1] DI LORENZO, Maria Laura a René ANDROSCH, eds. *Synthesis, structure and properties of poly(lactic acid)*. Cham: Springer, 2018. ISBN 978-3-319-64229-1.
- [2] ROY, Ipsita a P. M. VISAKH. *Polyhydroxyalkanoate (PHA) based blends, composites and nanocomposites*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2015. RSC green chemistry series, 30. ISBN 978-1-84973-946-7.
- [3] BATTEGAZZORE, Daniele, Amir NOORI a Alberto FRACHE. Natural wastes as particle filler for poly(lactic acid)-based composites. *Journal of Composite Materials*. 2019, Vol. 53, No. 6, 783-797. ISSN 0021-9983.
- [4] THOMAS, Sabu, Neethu NINAN, Sneha MOHAN a Elizabeth FRANCIS, eds. *Natural polymers, biopolymers, biomaterials, and their composites, blends, and IPNS*. New York: Apple Academic Press, 2012. ISBN 978-1-4665-5939-4.
- [5] DI LORENZO, Maria Laura a René ANDROSCH, eds. *Industrial applications of poly(lactic acid)*. Cham: Springer, 2018. ISBN 978-3-319-75458-1.
- [6] Mezinárodní normy ISO.

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

Konzultant práce: Ing. Jan Novák  
Katedra strojírenské technologie

Datum zadání práce: 30. listopadu 2022

Předpokládaný termín odevzdání: 30. května 2024

L.S.

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

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

V Liberci dne 30. listopadu 2022

## Prohlášení

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

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

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

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

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

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

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

# Výzkum strukturních a užitných vlastností biopolymerních směsí PLA/PHA s kávovou sedlinou

## Anotace

Diplomová práce se zabývá jednou z modifikací kyseliny poly(L-mléčné) (PLLA) s převládající amorfni strukturou, a to mísením se semikrystalickým biopolymerem polyhydroxybutyrátvalerátem (PHBV), jenž disponuje vysokou schopností krystalizace. Z připravených směsí byly následně přidáním částicového plniva na bázi kávové sedliny vyrobeny materiálové struktury v podobě vstřikovaných zkušebních těles. V experimentální části jsou zkoumány užitné a strukturní vlastnosti vyrobených materiálových struktur. Předmětem výzkumu užitných vlastností byl především vliv PHBV na stupeň krystalinity směsí a jeho promítnutí se do tvarové stálosti za vysokých teplot výsledných materiálových struktur. Zvýšení teploty měknutí za vysokých teplot se však projevilo pouze u směsí s 50 hmot. % PHBV, kde nastal nárůst o necelých 13 % v porovnání s čistou PLLA. Vstřikovaná zkušební tělesa byla také podrobena statickým a dynamickým mechanickým zkouškám. V poslední části je pomocí termické analýzy zhodnocen vliv kávové sedliny na výslednou nadmolekulární strukturu a kinetiku krystalizace směsí. Výsledky vykazují, že schopnost krystalizace a její rychlost je vlivem nukleačního účinku kávové sedliny pozitivně ovlivněna pouze u čistého materiálu Luminy L130. Schopnost a rychlost krystalizace materiálu vyznačujícím se vysokou viskozitou v oblasti primární krystalizace (Luminy LX175) nebyla přidáním kávové sedliny ovlivněna. Naopak u materiálu PHI002 dochází vlivem kávové sedliny, která u něho pravděpodobně zabraňuje konformačním dějům, ke snížení schopnosti a rychlosti krystalizace.

**Klíčová slova:** biopolymery, PLLA, PHBV, odpadní částicové plnivo, kávová sedlina, biopolymerní směs, materiálové struktury, biokompozity

# **Investigation of structural and performance properties of PLA/PHA biopolymer blends with coffee grounds**

## **Annotation**

The master thesis deals with one of the modifications of poly(L-lactic acid) (PLLA) with predominantly amorphous structure, namely blending with semicrystalline biopolymer polyhydroxybutyrate valerate (PHBV), which has high crystallization ability. From the produced mixtures, material structures in the form of injection moulded test bodies were subsequently fabricated by adding a coffee grounds based particulate filler. In the experimental part, the performance and structural properties of the fabricated material structures are investigated. The subject of the investigation of the utility properties was mainly the effect of PHBV on the degree of crystallinity of the blends, and its translation into the shape stability at high temperatures of the resulting material structures. However, the increase in the high temperature softening temperature was only evident for blends with 50 wt.% PHBV, where an increase of less than 13 % occurred compared to pure PLLA. The injected test bodies were also subjected to static and dynamic mechanical tests. In the last part, the effect of coffee grounds on the resulting supramolecular structure and crystallization kinetics of the blends is evaluated by thermal analysis. The results show that the crystallization ability and its rate is positively affected by the nucleation effect of coffee grounds only for the pure Luminy L130 material. The ability and rate of crystallization of the material characterized by high viscosity in the primary crystallization region (Luminy LX175) was not affected by the effect of coffee grounds. On the other hand, the ability and rate of crystallisation of PHI002 is reduced due to the coffee grounds, which probably inhibit conformational processes.

**Keywords:** biopolymers, PLLA, PHBV, waste particulate filler, coffee grounds, biopolymer blend, material structures, biocomposites

## **Poděkování**

Touto cestou bych rád upřímně poděkoval panu Ing. Luboši Běhálkovi, Ph.D., vedoucímu mé diplomové práce, za jeho odborné vedení, cenné rady, čas a ochotu při vypracování. Dále bych chtěl poděkovat panu Ing. Janu Novákovi za jeho odborné konzultace a panu Ing. Jiřímu Habrovi, Ph.D. za pomoc s výrobou materiálových struktur. V poslední řadě bych také rád poděkoval své rodině a přítelkyni za podporu během celého studia.

*Diplomová práce byla podpořena Studentskou grantovou soutěží Technické univerzity v Liberci v rámci řešení projektu SGS-2022-5011 "Výzkum stárnutí a biodegradace kompozitů PLA a PHBV s přírodními plnivý".*

# Obsah

Seznam použitých zkratk a symbolů .....	10
1 Úvod .....	13
2 Teoretická část .....	14
2.1 Kyselina polymléčná .....	16
2.2 Polyhydroxyalkanoáty .....	20
2.3 Biopolymerní směsi .....	23
2.4 Biokompozity s odpadním přírodním plnivem .....	26
3 Experimentální část .....	30
3.1 Charakteristika použitých matric a plniva .....	30
3.2 Charakteristika použitého odpadního částicového plniva .....	31
3.3 Kompaundace biopolymerních směsí s odpadním plnivem .....	33
3.4 Vstřikování zkušebních těles .....	35
3.5 Stanovení morfologie lomových ploch .....	36
3.6 Struktura biopolymerních směsí s kávovou sedlinou .....	39
3.6.1 Nadmolekulární struktura a kinetika krystalizace .....	39
3.6.2 Stanovení počátku termické degradace .....	52
3.7 Tvarová stálost biopolymerních struktur za zvýšené teploty .....	54
3.8 Mechanické vlastnosti biopolymerních struktur .....	55
3.8.1 Stanovení tahových vlastností .....	55
3.8.2 Stanovení ohybových vlastností .....	57
3.8.3 Stanovení rázové houževnatosti Charpy .....	58
4 Vyhodnocení a diskuze výsledků .....	61
4.1 Vyhodnocení užitečných vlastností .....	61
4.1.1 Vyhodnocení teploty měknutí dle Vicata .....	62
4.1.2 Vyhodnocení tepelné stability .....	64
4.1.3 Vyhodnocení tahových vlastností .....	66
4.1.4 Vyhodnocení ohybových vlastností .....	69



4.1.5	Vyhodnocení rázové houževnatosti Charpy.....	71
4.2	Vyhodnocení kinetiky krystalizace .....	72
5	Závěr.....	81
	Seznam použité literatury .....	83
	Seznam příloh.....	90

## Seznam použitých zkratk a symbolů

$E_c$	Korigovaná energie potřebná k přeražení zkušebního tělesa	[J]
$E_f$	Modul pružnosti v ohybu	[MPa]
$E_t$	Youngův modul pružnosti v tahu	[MPa]
$L_t$	Počáteční vzdálenost mezi čelistmi	[mm]
MFR	Hmotnostní index toku taveniny	[g/10 min]
$M_w$	Hmotnostně střední molární hmotnost	[g/mol]
T	Teplota	[°C]
$T_{p,c}$	Teplota primární krystalizace	[°C]
$T_{d,5}$	Teplota počátku degradace	[°C]
$T_{d,m}$	Teplota maximálního úbytku hmotnosti	[°C]
$T_g$	Teplota skelného přechodu	[°C]
$T_{ic}$	teplota počátku vytváření krystalické fáze	[°C]
$T_{p,m}$	Teplota tání	[°C]
$T_{p,pc}$	Teplota krystalizace před roztavením	[°C]
$T_{p,sc}$	Teplota sekundární krystalizace	[°C]
VST	Teplota měknutí dle Vicata	[°C]
$X_c$	Celkový stupeň krystalinity	[%]
$X_t$	Relativní stupeň krystalinity	[%]
$Z_a$	Avramiho rychlostní krystalizační konstanta	[1/s]
$Z_j$	Upravená Avramiho krystalizační konstanta	[1/°C]
$a_{cU}$	Rázová houževnatost Charpy	[kJ/m <sup>2</sup> ]
b	Šířka zkušebního tělesa	[mm]
h	Výška zkušebního tělesa	[mm]
$n_a$	Avramiho exponent	[-]
$t_{0,5}$	Poločas krystalizace	[min]
$t_c$	Doba krystalizace	[min]
v	Rychlost ochlazování taveniny	[°C/min]
x	Podíl plniva ve vzorku	[-]
$\bar{x}$	Průměrná hodnota	
$\Delta G_{mix}$	Gibbsova energie	[J]
$\Delta H_c$	Změna celkové entalpie krystalizace	[J/g]
$\Delta H_m$	Změna měrné entalpie tání	[J/g]
$\Delta H_{m100}$	Změna měrné entalpie tání ideálně krystalického materiálu	[J/g]

$\Delta H_{mix}$	Rozdíl entalpie jednotlivých složek	[J/g]
$\Delta H_{pc}$	Změna měrné entalpie rekrystalizace před roztavením	[J/g]
$\Delta H_{sc}$	Změna entalpie sekundární krystalizace	[J/g]
$\Delta H_t$	změna entalpie krystalizace při dané teplotě	[J/g]
$\Delta S_{mix}$	Rozdíl entropie při teplotě	[J/K]
$\epsilon_1$	Deformace ohybem 0,05	[%]
$\epsilon_2$	Deformace ohybem 0,25	[%]
$\epsilon_{tb}$	Jmenovité poměrné prodloužení při přetržení	[%]
$\mu$	Interval spolehlivosti (0,95)	
$\sigma$	Směrodatná odchylka	
$\sigma_1$	Napětí v ohybu naměřené při hodnotě $\epsilon_1$	[MPa]
$\sigma_2$	Napětí v ohybu naměřené při hodnotě $\epsilon_2$	[MPa]
$\sigma_{fM}$	Mez pevnosti v ohybu	[MPa]
$\sigma_m$	Mez pevnosti v tahu	[MPa]
DSC	Diferenční snímací kalorimetrie	
FTIR	Infračervená spektrometrie s Furierovou transformací	
HDT	Teplota průhybu při zatížení	
ROP	Polymerace s otevřením laktidového kruhu	
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie	
TGA	Termogravimetrická analýza	
ABS	Akrylonitril-butadien-styren	
KS	Kávová sedlina	
LA	Kyselina mléčná	
LCL-PHA	Polyhydroxyalkanoát s dlouhým řetězcem	
MCL-PHA	Polyhydroxyalkanoát se středně dlouhým řetězcem	
PA	Polyamid	
PBAT	Polybutylenadipáttereftalát	
PBS	Polybutylensukcinát	
PCL	Polykaprolakton	
PDLA	Kyselina poly(D-mléčná)	
PDLLA	Kyselina poly(D-, L-mléčná)	
PE	Polyethylen	
PEO	Polyoxiran	
PET	Polyethyltereftalát	

PHA	Polyhydroxyalkanoáty
PHB	Polyhydroxybutyrát
PHBV	Polyhydroxybutyrátvalerát
PHV	Polyhydroxyvalerát
PLA	Kyselina polyléčná
PLLA	Kyselina poly(L-léčná)
PMMA	Polymethylmethakrylát
PP	Polypropylen
PS	Polystyren
PTT	Polytrimethyltereftalát
SCL-PHA	Polyhydroxyalkanoát s krátkým řetězcem

# 1 Úvod

V poslední době se studie zmiňují o biopolymerech a jejich různých systémech jako o alternativě k syntetickým polymerům z ropy. Biopolymery jsou získávané z přírodních zdrojů, buď chemickou syntézou z biomolekul (např. kyselina polymléčná), nebo jsou vytvářeny živými organismy (např. polyhydroxyalkanoáty). To vedlo k rozšíření nabídky zdravotnických výrobků, které využívají biopolymery jako funkční pomocné látky nebo dokonce jako účinnou složku. Jejich rozmanité složení, fyzikální vlastnosti a široká škála možností výběru zvýšily zájem o biopolymery. Tyto přírodní suroviny jsou dostupné, recyklovatelné, biologicky odbouratelné a mají pozitivní ekologický dopad, což je činí atraktivními pro výrobu bioplastů, nové generace ekologicky šetrných plastů, používaných v různých průmyslových aplikacích. Díky jejich obnovitelnosti jsou tyto materiály také atraktivní pro odvětví s vysokou přidanou hodnotou, jako je farmaceutický a biomedicínský průmysl [1, 2]. Nicméně širší využití biopolymerů je často omezeno potřebou zlepšení některých funkčních vlastností, jako jsou mechanické, tepelné a bariérové vlastnosti. Proto se vynakládá intenzivní úsilí na zkvalitnění jejich fyzikálních vlastností za účelem zvýšení jejich komerčního potenciálu biopolymerů, např. zejména u kyselina polymléčné (PLA) a polyhydroxyalkanoátů (PHA). Syntetické biologicky odbouratelné polyestery jsou považovány za komerčně nejvíce konkurenceschopné polymery díky jejich nákladově efektivní výrobě a široké škále vlastností [1, 2]. Přírodní polyestery jsou také biokompatibilní a biodegradabilní polymery, což při výrobě kompozitních systémů vybízí k použití přírodních plniv pro zachování jejich biologické rozložitelnosti. V současné době by se v souladu s oběhovým hospodářstvím měly k přípravě biopolymerních kompozitních systémů používat odpady po spotřebiteli a po výrobě. Mezi jednu z možností patří odpad při přípravě kávy – kávová sedlina, jejíž množství se vzhledem k celosvětové popularitě nápoje systematicky zvětšuje [3].

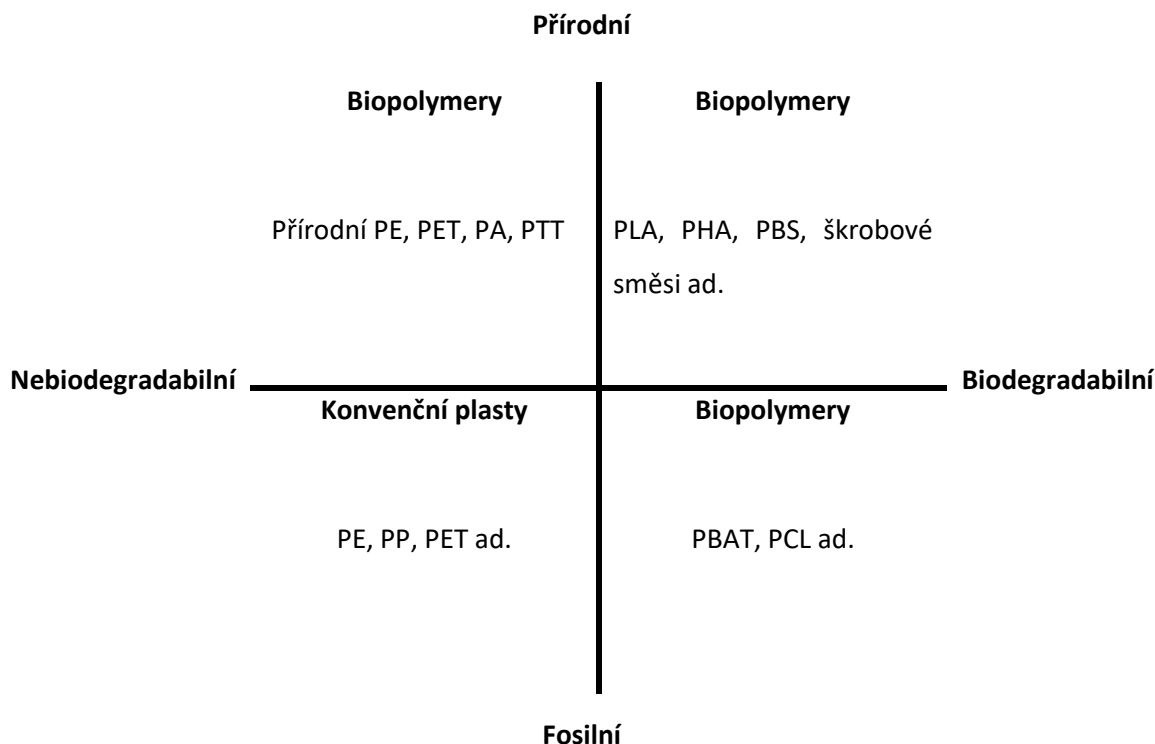
Problematikou biopolymerních systémů obsahující odpadní částicové plniva se zabývá také diplomová práce, která navazuje na předchozí studie [4–7] provedené na katedře strojírenské technologie Fakulty strojní Technické univerzity v Liberci. Studie zkoumaly vliv kávové sedliny v matricích PLLA. Diplomová práce se navíc oproti předešlým studiím zabývá jednou z možností modifikace biopolymerů – mísením biopolymerů o rozdílných vlastnostech a zároveň zkoumá vliv kávové sedliny na materiály o různých rychlostech a schopnostech krystalizovat: Luminy L130, Luminy LX175 a Natureplast PHI002.

Cílem práce je modifikace vlastností PLLA mísením s materiálem s vysokou schopností krystalizace (PHI002), za účelem zvýšení tvarové stálosti za vysokých teplot v důsledku zvýšení stupně krystalinity vytvořených směsí. V návaznosti na předchozí studie je zhodnocen vliv kávové sedliny na krystalizaci jednotlivých směsí.

## 2 Teoretická část

Rešeršní část diplomové práce popisuje základní poznatky o strukturních a užitných vlastnostech biopolymerů na bázi kyseliny polymléčné (PLA) a polyhydroxyalkanoátů (PHA), jejich směsí a kompozitních systémů.

Biopolymery jsou makromolekulární látky organického původu produkované biochemickými reakcemi rostlin, živočichů a mikroorganismů, nebo jsou syntetizovány z biomolekul (monomerů), které se nacházejí v přírodě (např. kyselina mléčná). Od tradičních syntetických polymerů se liší chemickou strukturou a obsahují vždy dusík či kyslík, což má zásadní vliv na schopnosti jejich biologického rozkladu. Základními zástupci biopolymerů přírodního původu jsou polysacharidy (cukr, škrob), proteiny (bílkoviny) a polyestery. Polysacharidy jsou produkované rostlinami, proteiny jsou základní stavební jednotkou živočichů a polyestery (např. polyhydroxyalkanoáty) jsou vytvářeny mikroorganismy [8, 9]. U některých druhů biopolymerů dochází v důsledku působení mikroorganismů, chemických a fyzikálních vlivů k biodegradacím procesům. Tyto biopolymery jsou označovány jako biodegradabilní a mohou být přírodního nebo také fosilního původu, viz obr. 1.



*Obr. 1 Rozdělení biopolymerů [10]*

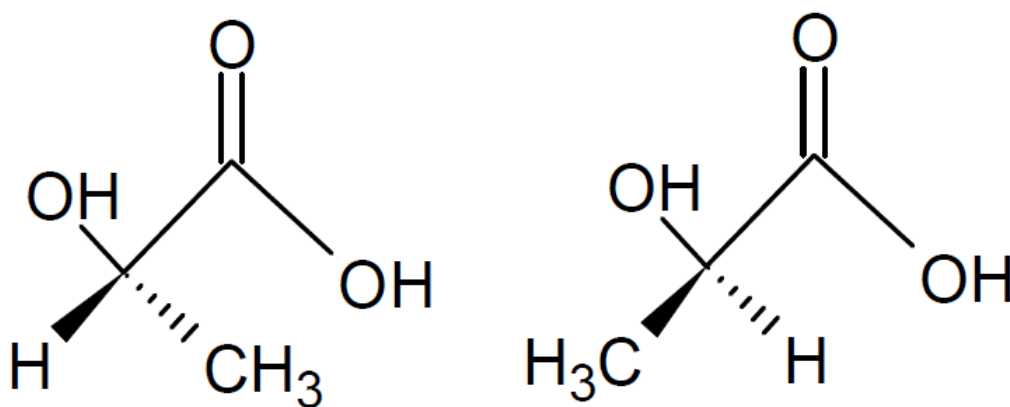
Biodegradace je schopnost materiálu se rozkládat v krátkém časovém úseku na základní chemické prvky a zbytkové sloučeniny (oxid uhličitý, methan, vodu a zbytkovou biomasu). Primárním požadavkem pro biodegradační proces je, aby polymer obsahoval vazby, které jsou náchylné k enzymatické hydrolýze nebo oxidaci. Proces biodegradace lze rozdělit na fragmentaci a mineralizaci. Při fragmentaci se řetězce štěpí na nízkomolekulární látky a při mineralizaci se sloučeniny obsahující uhlík přeměňují na anorganické sloučeniny (biomasu, CO<sub>2</sub>, atd.). Pokud během rozkladu dochází pouze k fragmentaci, nelze hovořit o biodegradaci [11]. Na rychlost biologického rozkladu má zásadní kromě chemického složení zásadní vliv také prostředí. Jedná se především o teplotu, vlhkost a tlak [11]. Biodegradaci lze urychlit pomocí mikroorganismů přidaných do prostředí, v němž dochází k biologickému rozkladu. Tento proces se nazývá bioaugmentace, a byl použit ve studii Castro-Aguirre a kol. [12]. Do prostředí byly přidány bakterie *Geobacillus thermoleovorans*, pomocí nichž bylo dosaženo rychlejšího průběhu biodegradace PLA fólií a kompozitů na bázi PLA.

Výsledné vlastnosti biopolymerů lze účinně ovlivňovat různými způsoby modifikace za účelem zlepšení jejich aplikovatelnosti v různých odvětvích. Limitní vlastnosti, například mechanické, tepelné, fyzikální nebo schopnost biodegradace, bývají stěžejním problémem pro jejich širší použití. Modifikaci lze provést třemi základními způsoby. První variantou je chemická modifikace, kdy za působení reaktivních látek s polymerními řetězci dochází k přeměně struktury polymeru. Příkladem chemické modifikace je síťování polymerů, při kterém vzniká prostorová síť pomocí síťovacích činidel, nebo také kopolymerace. Molekulová hmotnost takto modifikovaných polymerů vzrůstá téměř nekonečně [13]. Druhým způsobem je mechanochemická modifikace, která využívá reakce aktivních částic vznikajících při rozpadu makromolekulárních řetězců, jež jsou následně navzájem propojeny nebo reagují s přidanými modifikátory. Posledním zástupcem je fyzikální modifikace, pomocí které vznikají polymerní směsi (viz kap. 2.3) [13].

## 2.1 Kyselina polymléčná

Kyselina polymléčná (PLA) je alifatický termoplastický polyester charakteristický vysokou pevností a modulem pružnosti. Jde o nejrozšířenější a nejvíce zkoumaný biopolymer současné doby, za což vděčí především jeho přívětivé ceně v poměru s využitelnými vlastnostmi [14, 15]. Jedná se o syntetický biopolymer s velkým potenciálem nahradit tradiční polymery fosilního původu pro průmyslové aplikace [15].

Zdrojem pro výrobu kyseliny polymléčné je kyselina mléčná (LA), která patří mezi nejvíce rozšířené  $\alpha$ -hydroxykarboxylové kyseliny v přírodě. Lze ji získat biochemickou (fermentací polysacharidů) či chemickou cestou, např. z laktonitrilu [16]. Jedná se o chirální molekulu, což zapříčiňuje optickou aktivitu a její výskyt ve dvou stereoizomerech L- a D-, viz obr. 2. Dle typu izomeru je následně kyselina mléčná pojmenována jako kyselina L-mléčná, nebo D-mléčná. Častěji vyskytující se formou v přírodě je L-kyselina mléčná, avšak chemicky syntetizována může být směs L a D formy [16, 17]. Kyselina mléčná vyrobená chemickou syntézou není opticky aktivní, jelikož je poměr izomerů L-/D- roven 1:1. Naopak pomocí fermentace, jež je mnohem ekologičtější a ekonomičtější způsob její produkce, je získána opticky čistší kyselina mléčná s obsahem 99,5 % L-izomeru a 0,5 % D-izomeru [18].

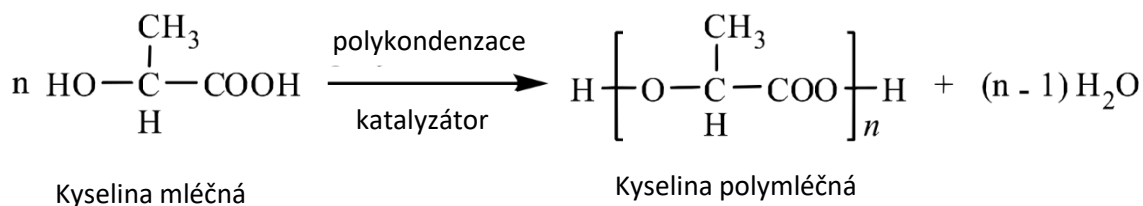


Obr. 2 Stereoizomery kyseliny mléčné [9]

Historie PLA sahá do poloviny 19. století, kdy ji poprvé chemicky syntetizoval Theophile – Jules Pelouze kondenzační metodou. Takto vyrobená PLA však měla limitní vlastnosti v podobě nízké molekulové hmotnosti a vysoké ceně. Zlom nastal až v roce 1995, kdy byla vyrobená první vysokomolekulární PLA pomocí přímé polykondenzační metody. Pro komerční výrobu PLA je

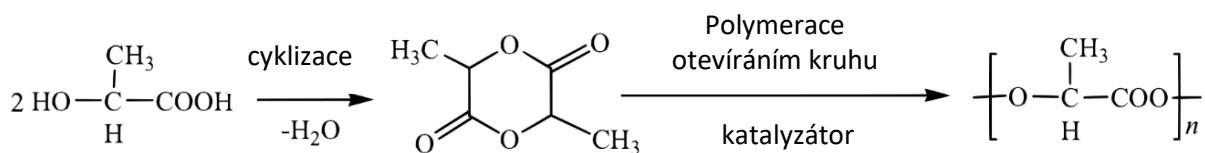


dnes používáno především metody polymerace s otevřením laktidového kruhu (ROP). Nevýhodou syntézy přímou polykondenzací je vznik vedlejšího produktu v průběhu chemické reakce (vody), viz obr. 3, což má za následek větší náchylnost materiálu k hydrolytickému rozkladu (štěpení makromolekul). Dalším důsledkem je špatná kontrolovatelnost molekulové hmotnosti a její distribuce [19].



Obr. 3 Schéma přímé polykondenzace [19]

Princip metody ROP je znázorněn na obr. 4. Při tomto procesu dojde za vhodných podmínek, především teplotě, typu a koncentraci katalyzátoru, k otevření laktidového kruhu, což vede k řetězení monomerů. Výhodou této metody je možnost ovlivnění obsahu stereoizomerů ve výsledném produktu. Takto vyrobená PLA se vyznačuje vysokou molekulovou hmotností [19].



Obr. 4 Schéma polymerace s otevřením laktidového kruhu [19]

Při srovnání s jinými biopolymery vykazuje kyselina polymléčná značné množství výhod. Mezi nejdůležitější patří výroba z obnovitelných zdrojů typu kukuřice, pšenice, rýže ad. Další výhodou je biologický rozklad a jeho vedlejší produkty (voda a oxid uhličitý), které jsou pro živé organismy netoxické a zdravotně nezávadné [19]. Kyselina polymléčná lze recyklovat a kompostovat. Z technologického hlediska jde o dobře tepelně zpracovatelný materiál, což mu nebrání využití v technologiích zpracování jako je vstřikování, vyfukování, vytlačování, ale i tvarování nebo zvlákňování [20].

V porovnání s běžně využívanými syntetickými polymery dosahuje kyselina polymléčná stále vysoké ceny. Jednou z dalších negativních vlastností je nízká rychlost biodegradace, jež je založena na hydrolýze strukturních esterů. Proces biodegradace je závislý nejen na krystalinitě

materiálu, na poměru jednotlivých stereoizomerů, ale také molekulové hmotnosti a tvaru distribuční křivky. Biodegradace může trvat i několik let, což brání expanzi PLA zejména v biomedicínských a potravinářských aplikacích [21, 22]. Při podmínkách kompostování zahrnující zvýšenou teplotu a vlhkost se rychlost biodegradace zvyšuje a k rozkladu PLA dochází v řádu týdnů či měsíců [23]. Výzkumy se v posledních letech věnují zejména fyzikální či chemické modifikaci PLA za účelem zlepšení limitních vlastností, zejména houževnatosti, rychlosti biodegradace a úpravy povrchu (hydrofobicity). Díky tomu nastal rozvoj v technikách modifikace, jako je např. kopolymerace, vytváření polymerních směsí či výrobě kompozitních systémů [24].

Výsledné vlastnosti PLA jsou charakterizovány způsobem výroby a následným zpracováním. Rozhodujícími proměnnými jsou především molekulová hmotnost, poměr různých stereoizomerů nebo teplota zpracování. Vysokomolekulární PLA je bezbarvá, čirá a lesklá látka, která se za pokojové teploty nachází ve sklovitém stavu. S rostoucím podílem krystalické fáze se však PLA stává mléčně zakalenou. Jedná se o velmi křehký materiál, s poměrným prodloužením při přetržení do 10 %, a proto není vhodný pro aplikace s požadavky na tlumící vlastnosti [25]. PLA vykazuje nízkou rázovou houževnatost a při porovnání mechanických vlastností kyseliny polymléčné se syntetickými polymery je možné ji přirovnat např. k polystyrenu (PS), viz tab. 1. [26].

*Tab. 1 Porovnání mechanických vlastností PLA, PS - GP a PET [27]*

<b>Mechanické vlastnosti</b>	<b>PLLA</b>	<b>PS</b>	<b>PET</b>
<b>Youngův modul pružnosti [MPa]</b>	3500-3800	3200	2800-4100
<b>Mez pevnosti v tahu [MPa]</b>	50-60	45-65	47-57
<b>Poměrné prodloužení při přetržení [%]</b>	4-7	3	300

S ohledem na použitý laktid při výrobě PLA pomocí metody ROP je konečným produktem kyselina poly(L-mléčná) (PLLA), poly(D-mléčná) PDLA, nebo poly(D, L-mléčná) PDLLA neboli tzv. mezolaktid. Poměr mezi jednotlivými stereoizomery má zásadní vliv na vlastnosti výsledné PLA. Jedná se především o teplotu tání, stupeň krystalinity a mechanické vlastnosti. V běžných aplikacích je více užívána PLLA, neboť je kyselina (L-mléčná) schopná krystalizovat a je dostupnější než kyselina (D-mléčná), která se téměř nevyužívá. Se zvyšujícím se množstvím L-stereoizomeru se zvyšuje také stupeň krystalinity kyseliny polymléčné, která může dosáhnout až 37 %. PLLA se vyznačuje vyšší teplotou tání a teplotu skelného přechodu, jež jsou se stupněm krystalinity úzce spojené, jelikož pro roztavení krystalické fáze je zapotřebí větší tepelné energie, viz tab. 2. PDLLA je více využívána

v biomedicínských odvětvích, protože produkt s poměrem izomerů 50/50 se vyznačuje vyšší rychlostí biodegradace [28].

*Tab. 2 Porovnání mechanických vlastností v závislosti na stereochemickém složení [29]*

Vlastnost	PLLA	PLLA (žíhané)	PDLLA
Mez pevnosti v tahu [MPa]	59	66	44
Jmenovité poměrné prodloužení při přetržení [%]	7,0	4,0	5,4
Modul pružnosti v tahu [MPa]	3750	4150	3900
Rázová houževnatost, Izod [kJ/m <sup>2</sup> ]	195	350	150
Vrubová houževnatost, Izod [kJ/m <sup>2</sup> ]	26	66	18
Teplota průhybu při zatížení HDT [°C]	55	61	50
Teplota měknutí dle Vicata [°C]	59	165	52

Dalším rozhodujícím faktorem pro použití PLA jsou její tepelné vlastnosti. Stejně tak jako je tomu u mechanických vlastností, jsou i tepelné vlastnosti závislé na několika důležitých faktorech. Patří mezi ně krystalinita a poměr stereoizomerů, který má vliv na konečnou molekulovou hmotnost PLA. Rozdílné hodnoty teplot skelného přechodu a tání v závislosti na poměru izomerů lze vidět v tab. 3 [28].

*Tab. 3 Vliv poměru izomeru L a D na přechodové teploty [30]*

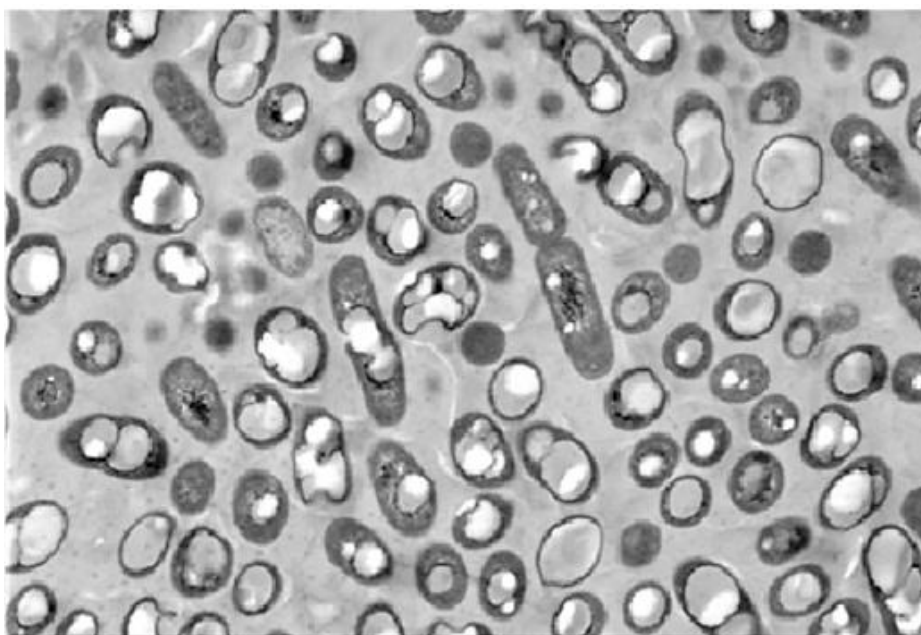
Poměr L/D	T <sub>g</sub> [°C]	T <sub>m</sub> [°C]
100/0	63	178
95/5	59	164
90/10	56	150
85/15	56	140
80/20	56	125

Kyselina polymléčná je kromě obalového průmyslu používána také pro konstrukční aplikace, často jde ale o její kompozitní struktury. Jedná se například o kompozity na bázi PLA s banánovými vlákny využívané jako příčky ve stavebnictví. V posledních letech je také například používána ekologická směs prášku z PLA s datlemi ve stavebnictví pro zlepšení zateplení stěn budov [31].

## 2.2 Polyhydroxyalkanoáty

Polyhydroxyalkanoáty (dále jen PHA) patří mezi polyestery, které jsou produkovány živými mikroorganismy, přičemž jsou plně biologicky odbouratelné s vlastnostmi srovnatelnými se syntetickými polymery. PHA vznikají převážně přijímáním uhlíku a mikroorganismy je využívají jako molekuly zajišťující zásobu energie. Tyto molekuly se metabolizují při vytvoření stresových podmínek pro mikroorganismy – omezení základních živin (dusík, kyslík, fosfor, síra nebo hořčík) [9, 32].

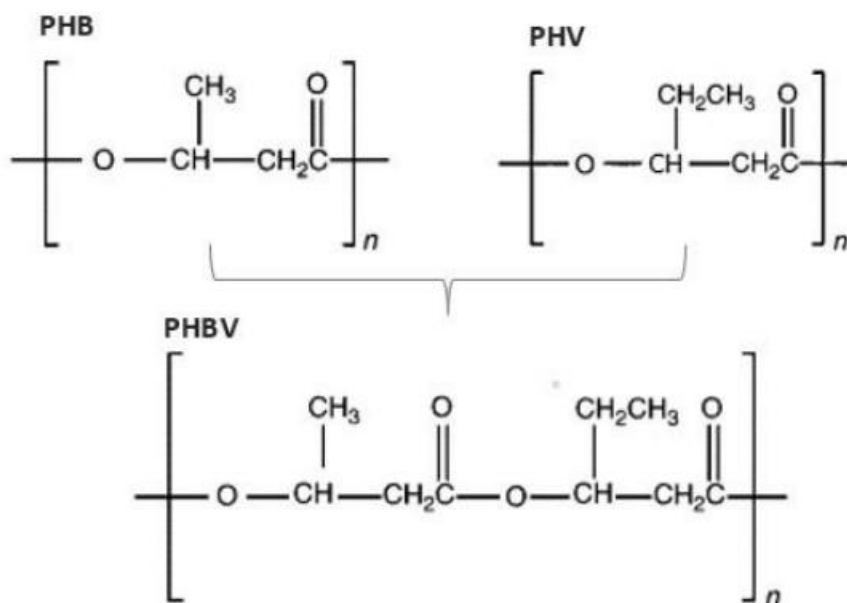
K výrobě dochází pomocí kultivace vhodných druhů bakterií v laboratořích, kde jim jsou dodávány uhlíkové substráty, nebo jsou si schopny vyrobit uhlík autotrofně pomocí oxidu uhličitého. Výběr substrátu a bakterie je základním důležitým faktorem ovlivňující výslednou strukturu PHA. Lze popsat dva druhy bakterií na základě použité metody kultivace. První skupina bakterií je nejprve umístěna do kultivační komory s dostatkem živin pro rozmnožení a poté vystavena stresovým podmínkám popsaným výše. Touto metodou dochází k účinné syntéze PHA v buňkách mikroorganismů. Druhá skupina bakterií nepotřebuje zamezení žádného biogenního prvku, a proto v kultivační komoře dochází k syntéze PHA zároveň ve fázi růstu bakterie [32, 33]. Syntetizované bakterie lze izolovat buď fyzikálně nebo chemicky. V dnešní době je více využívána chemická izolace spočívající v použití rozpouštědla, nejčastěji methanolu nebo chloroformu, které naruší buněčnou stěnu s následným uvolněním PHA z cytoplazmy. Takto vzniklé PHA se vyznačují především velmi dobrou čistotou, avšak za cenu velmi nákladného a neekologického procesu. Druhá, fyzikální metoda využívá tzv. enzymatického trávení, kdy jsou proteiny obsažené v buněčné stěně buď štěpeny enzymy, nebo je stěna přímo mechanicky narušena pomocí tlaku, teploty či vibrací. Granule PHA je nutno následně izolovat pomocí filtrace a purifikace od zbytku buněk. Narozdíl od chemického způsobu je tento způsob šetrný k přírodě a zaručuje vysokou čistotu PHA. Proces syntézy granulí je uveden na obr.5. Dodnes je známo přibližně 100 typů mikroorganismů schopných syntetizovat tyto mikrobiální polyestery, přičemž míra produkce se pohybuje v rozmezí 50-90 % hmotnosti buněk. PHA lze získat také pomocí fermentace, avšak tato metoda není pro jejich výrobu využívána, zejména kvůli vysokým nákladům [32, 34, 35].



*Obr. 5 Mikroskopický snímek granulí PHA [36]*

Obecně mohou být PHA rozděleny do tří kategorií dle počtu atomů uhlíku v monomerních jednotkách. Pokud základní stavební jednotka obsahuje 3-5 atomů uhlíku, jedná se o PHA s krátkým řetězcem (SCL-PHA), zatímco středně dlouhý řetězec (MCL-PHA) obsahuje 6-14 atomů uhlíku. U posledního zástupce, polymeru s dlouhým řetězcem (LCL-PHA), se vyskytuje více než 14 atomů uhlíku [32, 35]. Skutečnost existence několika skupin dle délky řetězců významně ovlivňuje obtížnost izolace granulí, jelikož postupy vhodné pro jeden z typů PHA je nepoužitelný pro typ jiný [33].

Mezi hlavní zástupce PHA s krátkým řetězcem patří zejména polyhydroxybutyrát (PHB) a polyhydroxyvalerát (PHV). PHV je lineární termoplastický polyester, jež ve svém řetězci obsahuje alkylovou skupinu, díky čemuž dosahuje velmi dobré tažnosti. V případě PHB se též jedná o lineární termoplastický polyester a lze říci, že jde o nejrozšířenějšího charakteristického zástupce PHA. Tento polyester, který obsahuje methylovou skupinu ve svém řetězci, je možné syntetizovat velkou řadou bakterií, kterých je známo téměř 200 druhů [32]. Vlastnosti PHB jsou převážně dané distribucí monomeru v řetězci a molární hmotností, která je dána jednak procesem výroby, tak metodou extrakce granulí. Jde o netoxický, vysoce krystalický, tuhý a křehký polymer s teplotou tání kolem 180 °C. Vyniká svou schopností odolávat UV záření. Uplatnění v průmyslových aplikacích nalézá díky své křehkosti pouze omezeně, a proto se zpravidla modifikuje či kopolymeruje s PHV, čímž vzniká kopolymer polyhydroxybutyrát-co-hydroxyvalerát (PHBV) [32, 37]. Chemické strukturální vzorce jednotlivých typů PHA jsou uvedeny na obr. 6.



Obr. 6 Schématické znázornění konstitučních jednotek PHB, PHV a PHBV [9]

PHBV je tuhý biopolymer s nízkou teplotou tání v rozmezí 110-150 °C. Vyznačuje se nízkou tepelnou stabilitou, vysokou odolností vůči vodní páře a velmi dobrou krystalinitou v porovnání s jinými biodegradovatelnými polyestery (kyselinou polymléčnou, polykaprolaktonem apod.) [38]. Hodnoty vybraných mechanických vlastností jsou uvedeny a porovnány v tab. 4. Tento kopolymer se vyznačuje odolností vůči UV záření, tukům či olejům. Jeho vlastnosti jsou úzce spojeny s chemickou strukturou – poměrem mezi PHB a PHV. Při vyšším množství obsaženého PHV se biopolymer vyznačuje nižším stupněm krystalinity a tím nižší teplotou tání, což zapříčiňuje rychlejší průběh jeho biologického rozkladu [32, 39]. Rychlost biodegradace a nulová toxicita jej činí vhodným materiálem pro biomedicínské aplikace. Lze jej použít jako transportní materiál pro podávání léčiv ve formě obalu tablet, nebo také pro kardiovaskulární produkty v tkáňovém inženýrství. Mimo jiné je také využíván v obalovém průmyslu [32].

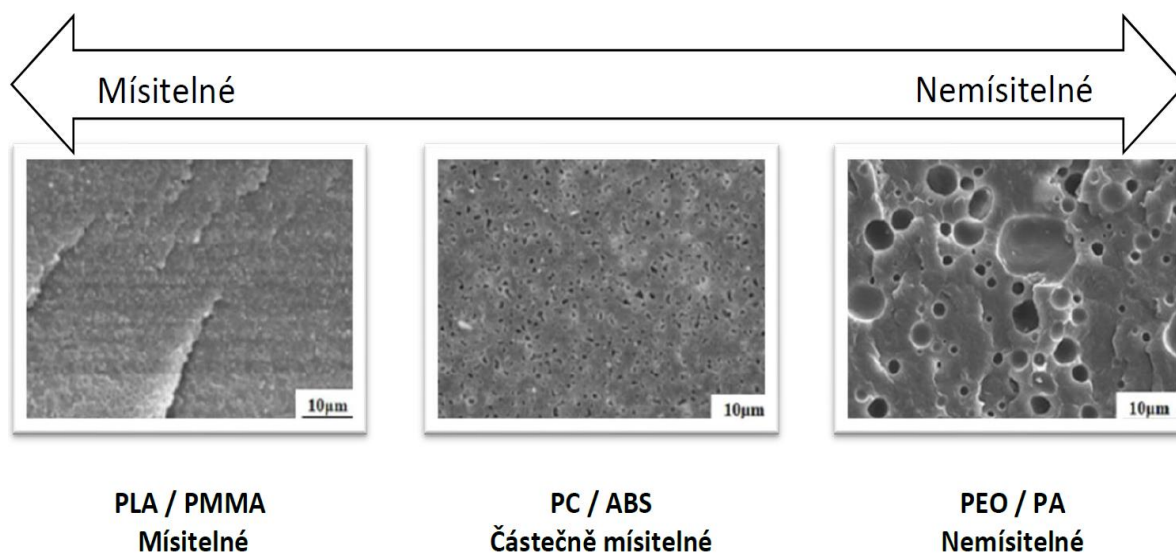
Tab. 4 Porovnání mechanických vlastností PHB, PHBV a PP [33]

Mechanické vlastnosti	PHB	PHBV	PP
Youngův modul pružnosti [MPa]	3500	1200	1700
Mez pevnosti v tahu [MPa]	40	32	34,5
Jmenovité poměrné prodloužení při přetržení [%]	6	50	100-600

Strukturu PHA lze měnit pomocí fyzikální, chemické nebo biologické modifikace tak, aby bylo možné vytvořit nový polymer s očekávanými vlastnostmi [36]. Modifikace je též zodpovědná za změnu mechanických vlastností, rychlosti biodegradace či povrchové struktury, což jsou nutné předpoklady pro specifické využití v různých oblastech.

## 2.3 Biopolymerní směsi

Biopolymerní směsi lze charakterizovat jako směsi dvou či více biopolymerů, které mají za cíl zlepšit jejich vlastnosti. U jednotlivých biopolymerních materiálů je velice obtížné najít vhodný materiál, který by se vyznačoval kombinací vlastností pro konkrétní aplikaci. Často se vyznačují nevhodnou tuhostí nebo obtížnou zpracovatelností z důvodu vysoké teploty skelného přechodu apod. Polymerní směsi představují perspektivní způsob, jak získat materiál s unikátními vlastnostmi na míru dané aplikaci. Zásadním faktorem ovlivňující vlastnosti biopolymerní směsi je jejich vzájemná mísitelnost, jež je z velké části ovlivněna především chemickou strukturou a molekulovou hmotností [40]. Polymerní směsi lze na základě jejich mísitelnosti rozdělit do tří kategorií, a to na nemísitelné polymerní směsi (heterogenní), kompatibilní polymerní směsi, jež vykazují makroskopicky jednotné fyzikální vlastnosti, a mísitelné polymerní směsi (homogenní), které mají jednofázovou strukturu, viz obr. 7. V takovém případě je pozorována pouze jedna teplota skelného přechodu, naopak u nemísitelných směsí se vyskytují teploty skelného přechodu dvě [41].



*Obr. 7 SEM snímky ukazující mísitelnost, částečnou mísitelnost a nemísitelnost [42]*

Obecnou podmínkou mísitelnosti směsí je vznik specifických interakcí mezi makromolekulami nebo jednotlivými částmi řetězce. Na rozdíl od nízkomolekulárních látek je většina dvojic polymerů vzájemně nemísitelná. Pro získání homogenní směsi je nutné zajistit

zápornou hodnotu Gibbsovy energie  $\Delta G_{mix}$  (viz rovnice 1), přičemž  $\Delta S_{mix}$  představuje přírůstek entropie při dané teplotě  $T$ , který je zanedbatelný. Hlavním faktorem ovlivňující mísitelnost je rozdíl entalpií jednotlivých složek  $\Delta H_{mix}$  [43], viz rovnice 2. Ke zlepšení mísitelnosti je využíváno kompatibilizátorů, které jsou vzájemně mísitelné se všemi složkami. Jedná se například o silany nebo anhydrid kyseliny itakonové [43]. Jednotlivé složky směsi mezi sebou často vykazují velké mezifázové napětí, což zhoršuje schopnost dosáhnout dostatečně jemnou strukturu a adhezi mezi oběma složkami. Tento problém lze vyřešit přidáním blokových či roubovaných kopolymerů, jež obsahují mísitelné, identické nebo snášlivé bloky se složkami směsi [40, 41].

$$\Delta G_{mix} < 0 \quad (1)$$

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T \cdot \Delta S_{mix} \quad (2)$$

Při procesu mísení je důležité znát viskoelastické chování směřovaných polymerů, a to nejen pro dosažení optimálních podmínek zpracování, ale také pro získání cenných informací o mechanismu toku, který má vliv na morfologii a mechanické vlastnosti výsledné směsi. Řízení morfologie během procesu směřování je zásadní pro vytvoření materiálu se zlepšenými vlastnostmi. Tvar, velikost a prostorové rozložení fází je výsledkem složitých závislostí mezi viskozitou a elasticitou fáze, mezifázových vlastností, složením směsi a podmínkami zpracování [41].

Pro zachování biodegradability a zlepšení vybraných vlastností je kyselina polymléčná nejčastěji míchána s jinými biologicky odbouratelnými materiály. Příkladem mohou být agropolymery: škrob, chitosan, proteiny, nebo také přírodní polyestery, např. polykaprolakton (PCL), polybutylensukcinát (PBS), polybutylen adipát-ko-tereftalát (PBAT) apod. [42]. Škrob je využíván ve směsích s PLA převážně pro snížení ceny. Materiály se však liší svou povahou, škrob je hydrofilní, zatímco PLA hydrofobní, což má za následek oddělení fází v důsledku velmi slabých mezifázových interakcí. Směsi PLA / škrob dosahují zhoršených mechanických vlastností, a proto jsou často modifikovány dalšími složkami, např. změkčovadly [38, 44]. Pro zlepšení zpracovatelnosti a tvárnosti je využíván polybutylensukcinátu (PBS). Jde o alifatický kopolyester vyznačující se dobrou tavitelností, biologickou rozložitelností a tepelnou odolností. Dle studie Yokohora a kol. [45] lze použitím PBS ve směsích s PLA účinně zvyšovat rychlost krystalizace. Jednotná teplota skelného přechodu těchto směsí naznačuje vzájemnou kompatibilitu a mísitelnost obou biopolymerů, přičemž ve studiích bylo k prokázání kompatibility využito měření reologických vlastností [42]. Dalším často využívaným biopolymerem ve směsích na bázi PLA je zmíněný PBAT. Tento kopolyester



se vyznačuje vysokou houževnatostí a rychlostí biodegradace, což jsou vlastnosti vhodné pro kombinaci s PLA. Výsledky dalších studií zaměřených na zkoumání mechanických a tepelných vlastností ukazují možné zlepšení tažnosti při zachování pevnosti přidáním malého množství PBAT (<20 hmot. %) [46]. Pomocí skenovací elektronové mikroskopie byla následně zkoumána plocha lomu, která vykazovala tvárnost oproti křehkému lomu čisté PLA [42]. Použitím polykaprolaktonu (PCL) ve směsích s PLA se zabývala studie Cock a kol. [47]. Vzhledem k tomu, že PCL má nízkou teplotu skelného přechodu (-60 °C), byl zkoumán jeho vliv na zlepšení křehkosti čisté PLA. Různé směsi PLA / PCL vykazovaly zlepšení mechanických a tepelných vlastností. Při použití 60 hmot. % PCL již bylo dosaženo pouze nepatrného zlepšení tažnosti, které bylo doprovázeno poklesem modulu pružnosti a pevnosti v tahu. Přidáním kompatibilizátoru došlo ke zlepšení zejména ve vzájemné slučitelnosti materiálů a mechanických vlastností oproti nekompatibilizované směsi. Při temperování vzorků na teplotách v okolí izotermické krystalizace byl pomocí polarizovaného světla pozorován vyšší podíl krystalitů u směsi PLA / PCL oproti čisté PLA [42, 47].

Obecně směšováním PLA a PHA polymerů vzniká materiál vyznačující se zlepšenou biodegradabilitou a biokompatibilitou, a proto jsou výzkumy zaměřeny především pro medicínské a obalové aplikace. Směsi vykazují vyšší pevnost v kombinaci s nižší houževnatostí a tepelnou stabilitou oproti čisté vysoce krystalické PLA. Vzhledem k dobré tepelné stabilitě vysoce krystalické PLA vykazují směsi zlepšenou tepelnou zpracovatelnost oproti čistým PHA [48]. Studie Ohkoshi a kol. [49] nebo Koyama a kol. [50] se zabývaly mísitelností binárních směsí polymerů PHB a PLA s různou molekulovou hmotností. Pomocí DSC analýzy byla odhalena silná závislost na molekulové hmotnosti. Směsi obsahující polymery s vyšší molekulovou hmotností ( $M_w > 20000$  g/mol) vykazovaly ve formě taveniny dva fázové přechody při teplotách kolem 200 °C. Naopak směsi obsahující polymery s nižší molekulovou hmotností ( $M_w < 18000$  g/mol) byly mísitelné v tavenině v celém rozsahu [51]. Touto problematikou se také zabýval Blumm a Owen [52], avšak jejich závěr více specifikuje závislost mísitelnosti na molekulové hmotnosti jednotlivých biopolymerů. Pokud bylo smícháno nízkomolekulární PLA s vysoce molekulárním PHB ( $M_w = 794000$  g/mol) došlo k plné mísitelnosti materiálů, ale při použití vysoce molekulárního PLA a PHB se vyskytly v tavenině dvě fáze [53]. Mechanické vlastnosti směsí PLA a PHBV byly studovány Nanda a kol. [54]. Zkoumané vzorky ve studii byly vyráběny za stejných podmínek zpracování, přičemž nastala významná změna zejména v jmenovitém poměrném prodloužení při přetržení, kdy došlo u směsi PLA/PHBV (60:40) k 148% a 250% nárůstu oproti čistému PHBV a PLA [54].

## 2.4 Biokompozity s odpadním přírodním plnivem

Příprava biokompozitních struktur je další z možností, jak modifikovat vlastnosti biopolymerů. Jsou tvořeny kombinací různých biopolymerů s přírodními vláknennými či částicovými plnivy. Vzhledem k řešené problematice diplomové práce se tato kapitola zabývá výhradně biokompozity na bázi PLA a PHA s přírodním odpadním plnivem.

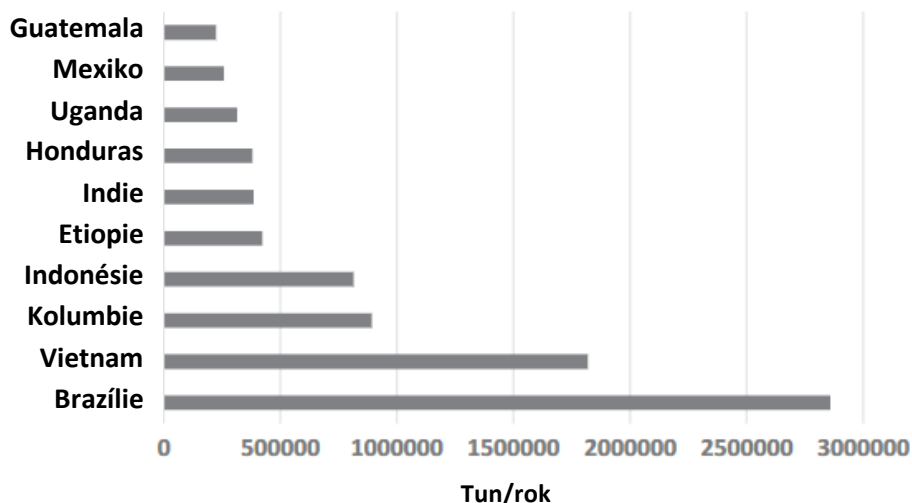
Na počátku výroby kompozitních systémů bylo využíváno plniv zejména za účelem snížení ceny, změny hustoty a zlepšení mechanických vlastností materiálu. S rostoucími požadavky na vlastnosti kompozitů bylo nutné využít všech možných výhod plniva, jako je například nižší cena přírodních plniv oproti syntetickým, nebo také jejich biologická rozložitelnost. Použitím přírodních plniv spolu s biopolymery je možné docílit udržitelného a ekologického průmyslu zejména pro jejich snadnou likvidaci po skončení jejich životního cyklu [55]. Důležitým rozdílem mezi vláknennými a částicovými kompozity je funkce matrice, jež u částicových kompozitů je nositelem pevnosti, a proto není dosahováno takových pevnostních vlastností (meze pevnosti) v porovnání s vláknennými kompozity, u kterých pevnost závisí především na délce použitých vláken a jejich orientaci. Částicové kompozity se vyznačují zejména vysokou homogenitou v makroskopickém měřítku, což je jejich výhodou oproti kompozitům obsahující vláknennou výztuž. K dosažení správné homogenity je nezbytné zajistit stejnou velikost částic plniva i jejich rovnoměrnou distribuci. Tyto požadavky také ovlivňují reologické a mechanické vlastnosti kompozitních struktur. Při použití částic menších velikostí je dosaženo lepší adheze a zároveň je zachováno objemové množství částic, což je dáno zejména zvýšenou plochou mezifázového rozhraní při spojení s matricí. Výsledný kompozit se vyznačuje vyšší pevností. Obecně lze říci, že nejlepších výsledků dosahují kompozity obsahující částice o velikosti 1 až 10  $\mu\text{m}$ . Běžně se však využívají minerální plniva s velikostí kolem 100  $\mu\text{m}$  a více [55].

Mezi nejvíce zkoumaná přírodní plniva patří zejména celulóza, juta, konopí nebo také hedvábí. Velká část přírodních plniv se vyznačuje vysokou polaritou. Jsou silně hydrofilní, a proto často nedosahují dobrého mezifázového rozhraní s hydrofobním polymerem. Tato skutečnost je dána nedostatečnou smáčivostí plniva a jeho nehomogenní disperzí. Rozdílnou povahu plniva a matrice lze vyřešit dodatečnou fyzikální (např. plazmatem nebo korónovým výbojem) nebo chemickou úpravou (např. acetylací nebo silanová úprava) povrchových vlastností plniva [56]. V některých studiích bylo dosaženo vynikajících výsledků, avšak na úkor vyšší ceny spojené s přípravou kompozitu. Z tohoto důvodu se věnuje výzkum hodnocení vlastností kompozitních struktur s hydrofilní povahou matrice a plniva, přičemž jako plnivo se používají odpadní přírodní suroviny, které se vyznačují nízkou cenou a jsou šetrné v životním prostředí [55].

Káva, která je základním a velice rozšířeným zemědělským produktem, se stala jedním ze zástupců odpadních plniv zkoumaných pro aplikace s biopolymery. Údaje Mezinárodní organizace pro kávu ukazují, že 80 % celosvětové produkce kávy pochází pouze z deseti zemí světa (viz obr. 8.). Například Brazílie vyprodukuje kolem 2 800 000 tun kávy ročně a patří tak k předním zemím světa vyvážející kávu do celého světa. Při přeměně kávových zrn od plodu až ke zpracovaným zrnům, vhodným k přípravě nápoje, vzniká obrovské množství odpadu, jako jsou slupky a kávová sedlina, neboli odpad vzniklý přípravou nápoje z namletých kávových zrn [57]. Dle studie Murthy a kol. [58] vzniká přibližně 650 kg kávové sedliny z jedné tuny kávových zelených zrn, neboli zrn která neprošla pražením a odstraněním slupky. Kávová sedlina (KS) je složena především celulózy, hemicelulózy a ligninu, viz tab. 5.

Tab. 5 Složení kávové sedliny [59]

	Celulóza [%]	Hemicelulóza [%]	Lignin [%]	Jiné [%]
<b>Kávová sedlina</b>	18	29	25	28



Obr. 8 Porovnání celosvětové produkce kávy v jednotlivých státech [57]

Skupina kolem Suaduang [60] se zabývala výrobou kompozitů na bázi PLA a kávové sedliny. Pozorována byla schopnost kávové sedliny plnit funkci nejen jako částicové plnivo, ale také jako změkčovadlo. To se projevilo mírným zvýšením jmenovitého poměrného prodloužení při přetržení, zvýšením indexu toku taveniny a sníženou viskozitou kompozitu oproti čisté PLA. Tento fakt byl připisován oleji obsaženému v kávové sedlině. Porovnání indexu toku taveniny (MFI) a mechanických vlastností jednotlivých kompozitních systémů je uvedeno v tab. 6, resp. v tab. 7 [60].

Tab. 6 Porovnání MFI jednotlivých kompozitních systémů [60]

Kompozitní systém	MFR [g/10 min]
PLA	15,1 ± 0,1
PLA/5 hmot. % KS	17,5 ± 0,3
PLA/7,5 hmot. % KS	18,3 ± 1,6
PLA/10 hmot. % KS	19,7 ± 0,5

Tab. 7 Mechanické vlastnosti jednotlivých kompozitních systémů [60]

Kompozitní systém	Modul pružnosti v tahu [MPa]	Pevnost v tahu [MPa]	Poměrné prodloužení při přetržení [%]
PLA	1264 ± 99	63,3 ± 3,6	5,1 ± 0,5
PLA/5 hmot. % KS	574 ± 18	23,1 ± 1,9	4,0 ± 0,1
PLA/7,5 hmot. % KS	461 ± 7	23,6 ± 1,2	5,1 ± 0,3
PLA/10 hmot. % KS	276 ± 11	18,6 ± 1,1	6,7 ± 0,2

Studie Nováka a kol. [61] se zabývala fyzikálními vlastnostmi a kinetikou krystalizace kompozitních systémů na bázi PLA s přidáním kávové sedliny. Kompozity obsahující kávovou sedlinu vyžadovaly nižší kinetickou energii pro vnitřní rotaci makromolekul, což je naznačováno posunutím teploty sekundární krystalizace k nižším hodnotám. Oproti čistému PLA dosáhly kompozity s kávovou sedlinou významně vyššího stupně krystalinity při různých rychlostech ochlazování. Při rychlosti ochlazování 5 °C/min došlo k téměř čtyřnásobnému zvýšení stupně krystalinity z 12,2 % čisté PLA na 45,5 % kompozitu PLA s kávovou sedlinou. V tab. 8 jsou uvedeny hodnoty stupně krystalinity při různých rychlostech ochlazování.

Tab. 8 Stupeň krystalinity PLA a kompozitů na bázi PLA s kávovou sedlinou při různých rychlostech ochlazování [61]

Materiál	Rychlost ochlazování [°C/min]	X <sub>c</sub> [%]
PLLA	5	12,2
	10	6
	20	4,4
	40	3,5
PLLA / KS	5	45,5
	10	41,3
	20	25,4
	40	13,1

Presnell a kol. [62] se zabývali kompozitními systémy na bázi PHBV s kávovou sedlinou. Kompozity s různým množstvím kávové sedliny vykazovaly mírný pokles stupně krystalinity. Největšímu přiblížení se stupni krystalinity čistého PHBV došlo přidáním většího množství kávové sedliny (30 hmot. %). Hodnoty stupně krystalinity jsou uvedeny v tab. 9.

*Tab. 9 Stupeň krystalinity PHBV a kompozitů na bázi PHBV s různým podílem kávové sedliny [62]*

<b>Materiál</b>	<b>X<sub>c</sub> [%]</b>
<b>PHBV</b>	59,6
<b>PHBV/10 hmot. % KS</b>	55,6
<b>PHBV /20 hmot. % KS</b>	53,5
<b>PHBV /30 hmot. % KS</b>	58,7

### 3 Experimentální část

Experimentální část diplomové práce je věnována studiu strukturních a užitných vlastností biopolymerních směsí na bázi PLA s převládající amorfni strukturou a semikrystalickým PHA s přídavkem odpadního částicového plniva v podobě kávové sedliny. Směsi byly připravovány pomocí extruderu Collin ZK25E (Collin Lab and Pilot Solutions, Německo) spojeného s granulační jednotkou ECON EWT10 (Econ GmbH, Rakousko). Zkušební tělesa byla následně vyrobena na vstřikovacím stroji Arburg Allrounder 520 S 1600-290 (Arburg, Německo). V rámci experimentu byly připraveny směsi v různých poměrech PLA / PHA, do kterých byla následně přidána kávová sedlina.

#### 3.1 Charakteristika použitých matic a plniva

K přípravě kompozitních systémů byly vybrány dva různé typy PLLA Luminy L130 a Luminy LX175 a jeden typ PHA obchodním názvem PHI 002. Biopolymer Luminy L130 je homopolymer vyznačující se vyšší teplotou tání a rychlostí krystalizace. Jedná se o termoplastický semikrystalický polymer se stereochemickou čistotou L-izomerů v minimálním množství 99 %, a díky své střední viskozitě je vhodným materiálem pro zpracování technologií vstřikování nebo zvláknování. Výsledná nadmolekulární struktura je závislá na podmínkách zpracování, především na teplotě formy. Při teplotách 20-30 °C vykazuje amorfni nadmolekulární strukturu, v případě teplot přesahujících 90 °C vykazuje nadmolekulární strukturu s vyšším krystalickým podílem [63]. Luminy LX175 je amorfni průhledná PLLA s vysokou viskozitou. Oproti Luminy L130 se liší také stereochemickým složením, obsahuje 96 % L – izomerů [64]. Charakteristické mechanické a fyzikální vlastnosti obou typů PLLA jsou uvedeny v tab. 10.

*Tab. 10 Charakteristické mechanické a fyzikální vlastnosti PLLA Luminy L130 a LX175 [63–66]*

Luminy	L130	LX175	
Vlastnost	Hodnota	Hodnota	Metoda
Hustota [g/cm <sup>3</sup> ]	1,24	1,24	ISO 1183 - 1
Index toku taveniny (190 °C /2,16 kg) [g/10 min]	10	3	ISO 1133
Pevnost v tahu [MPa]	50	45	ISO 527/1A/5
Modul pružnosti v tahu [MPa]	3500	3500	ISO 527/1A/1
Jmenovité poměrné prodloužení při přetržení [%]	< 5	< 5	ISO 527/1A/5
Teplota průhybu při zatížení (0,45 MPa) [°C]	60	60	ISO 75 – 1/2
Vrubová houževnatost, Charpy 23 °C [kJ/m <sup>2</sup> ]	< 5	< 5	ISO 173 – 1eA
Teplota tání [°C]	175	155	ISO 11357 – 3
Teplota skelného přechodu [°C]	60	60	ISO 11357 – 2
Molekulová hmotnost [g/mol]	170000	163000	[-]

V případě polyhydroxyalkanoátu byl použit kopolymer PHBV od firmy Natureplast, PHI 002. Jedná se o termoplastický, semikrystalický, neprůhledný a tuhý polyester, který je vyráběn z biomasy. Obsahuje 97 % hydroxybutyrátu a 3 % hydroxyvalerátu. PHI002 je určen pro zpracování pomocí technologie vstřikování, ale zároveň je vhodný také pro technologii tvarování za tepla [67]. Charakteristické mechanické a fyzikální vlastnosti lze vidět v tab. 11.

*Tab. 11 Charakteristické mechanické a fyzikální vlastnosti Natureplast PHI002 [65, 67]*

<b>Vlastnost</b>	<b>Hodnota</b>	<b>Metoda</b>
<b>Hustota [g/cm<sup>3</sup>]</b>	1,25	ISO 1183 – 1
<b>Index toku taveniny (190°C/2,16kg) [g/10min]</b>	15 - 30	ISO 1133
<b>Pevnost v tahu [MPa]</b>	35	ISO 527 / 1A/ 5
<b>Modul pružnosti v tahu [MPa]</b>	4200	ISO 527/ 1A/ 1
<b>Jmenovité poměrné prodloužení při přetržení [%]</b>	2	ISO 527/ 1A/ 5
<b>Rázová houževnatost, Charpy 23 °C [kJ/m<sup>2</sup>]</b>	4,8	ISO 179-1/1eU
<b>Teplota tání [°C]</b>	145 - 155	ISO 11357 – 3
<b>Teplota skelného přechodu [°C]</b>	5	ISO 11357 – 2
<b>Molekulová hmotnost [g/mol]</b>	274800	[-]

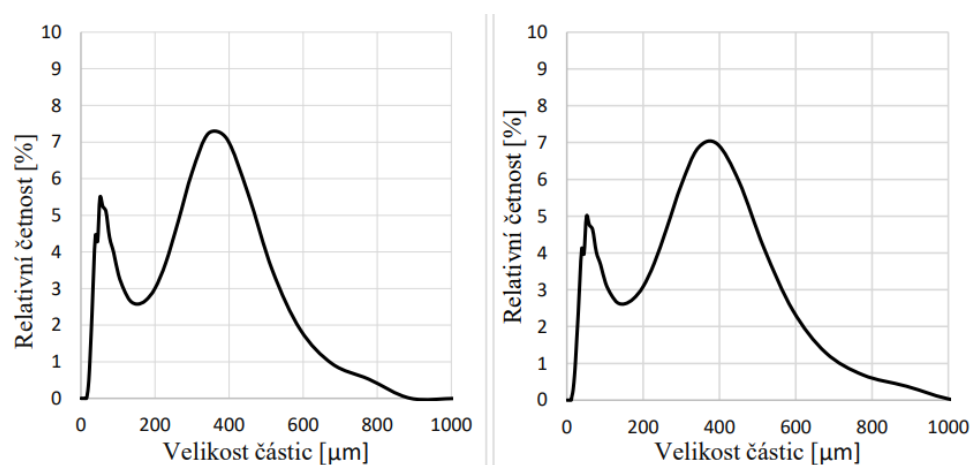
### 3.2 Charakteristika použitého odpadního částicového plniva

Plnivem pro kompozitní systémy bylo částicové plnivo v podobě kávové sedliny (KS), která byla získána jako odpad na katedře strojírenské technologie. Pro experimentální část byla káva namleta pomocí rotorového mlýnu Retsch ZM 200 (Retsch, Německo) obsahující pevné síto s velikostí otvorů 0,2 mm, na kterém byla nastavena rychlost otáček 18000 ot/min. Materiál byl podroben dvěma fázím mletí. V první fázi je materiál vystaven drcení a ve druhé fázi jemně rozemlet. Jelikož je materiál vystaven velmi krátkému cyklu mletí, tak není tepelně namáhán, což by mohlo negativně ovlivnit jeho strukturu. Velikost částic byla vyhodnocena pomocí analyzátoru distribuce velikosti částic s laserovou difrakcí Horiba LA-920 (Horiba, Japonsko), který je schopen změřit velikost části od 10 nm do 3 mm. Principem laserové difrakce je zachycení odraženého světla dopadajícího na měřenou částici pomocí křemíkových fotodiod umístěných v kruhovém detektoru. Zařízení má 13 fotodiod rozdělených do 75 sekcí a obsahuje také vysokofrekvenční ultrazvukovou sondu o frekvenci 20 kHz, pomocí které jsou potlačeny shluky částic. Tyto komponenty zaručují

vysokou přesnost měření. Celkem byla provedena dvě měření velikosti částic (viz tab. 12.) a z naměřených dat následně sestrojeny distribuční křivky, viz obr. 9.

Tab. 12 Výsledky měření velikosti částic mleté kávové sedliny

Měření	Medián [ $\mu\text{m}$ ]	Průměrná velikost [ $\mu\text{m}$ ]
1.	131	191
2.	143	201
<b>Průměrná hodnota</b>	<b>137</b>	<b>196</b>

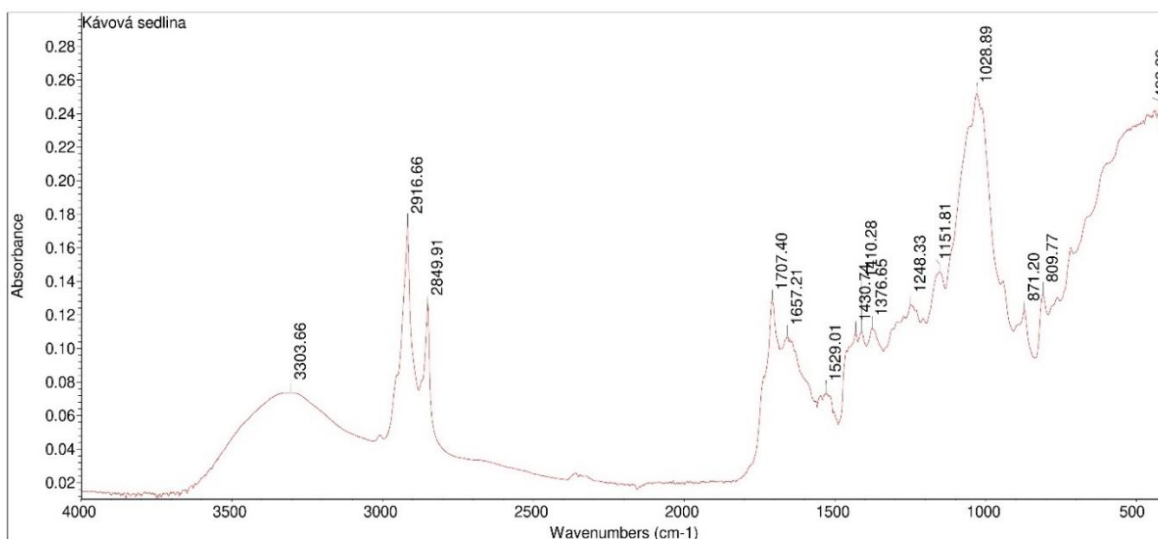


Obr. 9 Distribuční křivky velikosti částic mleté kávové sedliny

K identifikaci charakteristických funkčních skupin kávové sedliny byla použita infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací. Charakteristické absorpční spektrum v rozsahu vlnočtů 400 až 4000  $\text{cm}^{-1}$  je uvedeno na obr. 10. K měření byl použit spektrometr Nicolet iS10 (Thermo Scientific, USA) s reflexní ATR technikou a krystalem diamantu. Měření bylo provedeno 64 skeny s rozlišením 4,0  $\text{cm}^{-1}$ . Široký pás pozorovaný při vlnočtu 3304  $\text{cm}^{-1}$  odpovídá valenčním vibracím O-H vazeb v primárních a sekundárních vazbách pektinu, celulózy a ligninu (vodě). Valenční O-H vibrace se vyskytují v širokém rozsahu frekvencí, což ukazuje na přítomnost volných hydroxylových skupin a vázaných pásů O-H karboxylových skupin [68]. Pásky při 2916  $\text{cm}^{-1}$  a 2850  $\text{cm}^{-1}$  ukazují na symetrické nebo asymetrické C-H valenční vibrace alifatických kyselin. Další pás se objevuje při vlnočtu 3009  $\text{cm}^{-1}$  a odpovídá (H-C=) valenční vibraci, která může souviset s nenasyceností mastných kyselin [69]. Absorpční pík při vlnočtu 1707  $\text{cm}^{-1}$  lze přiřadit karboxylové vazbě odvozené od xanthinových derivátů, jako je kofein [68, 69]. Pás při vlnočtu 1657  $\text{cm}^{-1}$  odpovídá tzv. amidovému pásu I. Pík v oblasti 1029  $\text{cm}^{-1}$  se připisuje přítomnosti ligninu a celulózy v důsledku deformace C-O vazeb [70]. Píky v rozmezí 1012 až 1450  $\text{cm}^{-1}$  odpovídají kyselině



chlorogenové, která vzniká esterifikací mezi kyselinou chinovou a kyselinou kávovou, která patří mezi hydroxykyseliny. Píky sacharidů se projeví v rozmezí vlnočtu 1500 až 700  $\text{cm}^{-1}$  [71]. Pík při vlnočtu 1248  $\text{cm}^{-1}$  odpovídá sacharóze.



Obr. 10 FTIR spektrum kávové sedliny

### 3.3 Kompaundace biopolymerních směsí s odpadním plnivem

Při přípravě biokompozitních struktur byly nejprve kompaundací vyrobeny směsi PLLA / PHA a do nich následně přidáno 10 hmot. % kávové sedliny. Množství odpadního částicového plniva bylo zvoleno na základě dosavadních studií na katedře strojírenské technologie [4–7, 72], tak aby nově získané poznatky tyto studie vhodně doplnily. Kompaundace probíhala pomocí technologie granulace za tepla na kompaundační lince, která se skládá z extrudéru Collin ZK 25E (Collin Lab and Pilot Solutions, Německo) a granulační jednotky ECON EWT 10 (Econ GmbH, Rakousko), viz obr. 11. Granulaci lze na stroji provádět za pomoci vzduchového či vodního chlazení.



Obr. 11 Granulační jednotka ECON EWT10 (vlevo) a extrudér Collin ZK25E (vpravo)

Při procesu granulace byl nejprve vysušený materiál dopraven do násypky extrudéru. Sušení bylo realizováno ve vakuové sušárně Maguire LPD 22 (Maguire, USA) při teplotě 80 °C po dobu 6 hodin. Následně byl pomocí axiálního pohybu šneku dopraven do tavicí komory, kde byl roztaven, homogenizován, a v poslední části vytlačován přes vytlačovací hlavu. Extrudér disponoval dvěma segmentovými šneky o průměru (D) 25 mm a délce 36 D. Vytlačený materiál byl poté granulován pomocí nožové hlavy (viz obr. 12), ze které byl vzniklý granulát odváděn pomocí vodního chlazení do cyklónu granulární jednotky, kde byla díky odstředivé síle odseparována voda. Následně byl granulát sypán do připravené skladovací nádoby. Kompaundace probíhala za předem definovaných parametrů, viz. tab. 13. Přehled materiálových struktur vyrobených pro experimentální studii a jejich poměr PLLA a PHBV ve směsi je uveden v tab. 14.



*Obr. 12* Rotační část nožové hlavy (vlevo) a vytlačovací hlava (vpravo)

*Tab. 13* Technologické parametry při granulaci za tepla

Parametr	Hodnota					
Otáčky šneků extrudéru [ot/min]	120					
Otáčky nožové hlavy [ot/min]	3000					
Teplota vody (chladícího média) [°C]	30					
Teplota stírací desky [°C]	185					
Teplota přepínacího ventilu [°C]	180					
Teplotní profil						
6. zóna	5. zóna	4. zóna	3. zóna	2. zóna	1. zóna	Tryska
145 °C	165 °C	170 °C	175 °C	175 °C	175 °C	175 °C

Tab. 14 Přehled materiálových struktur zhotovených pro experimentální výzkum

PLLA Luminy L130	PLLA Luminy LX175	PHA PHI002
L130	LX175	PHI002
L130/PHI002 (75/25)	LX175/PHI002 (75/25)	PHI002/KS
L130/PHI002 (50/50)	LX175/PHI002 (50/50)	
L130/KS	LX175/KS	
L130/PHI002 (75/25)/KS	LX175/PHI002 (75/25)/KS	
L130/PHI002 (50/50)/KS	LX175/PHI002 (50/50)/KS	

### 3.4 Vstřikování zkušebních těles

Výroba normalizovaných zkušebních těles typu 1A (dle normy ISO 527-2) byla provedena pomocí technologie vstřikování na hydraulickém vstřikovacím stroji Arburg Allrounder 520 S 1600-290 (Arburg, Německo), viz obr. 13. Vstupními materiály byly předem připravené granuláty z předešlé technologie granulování, viz kapitola 3.3. Granulát byl axiálním pohybem šneku dopravován z násypky do tavicí komory, kde docházelo k jeho homogenizaci a plastikaci. Následně byl vstřikován do tvarové dutiny vstřikovací formy. Technologické parametry vstřikování jsou uvedeny v tab. 15. Před zkoušením byla zkušební tělesa po výrobě kondicionována v klimatické komoře Teseco (Teseco, Česká republika) při teplotě 35 °C a relativní vlhkosti 60 % po dobu 10 dní.



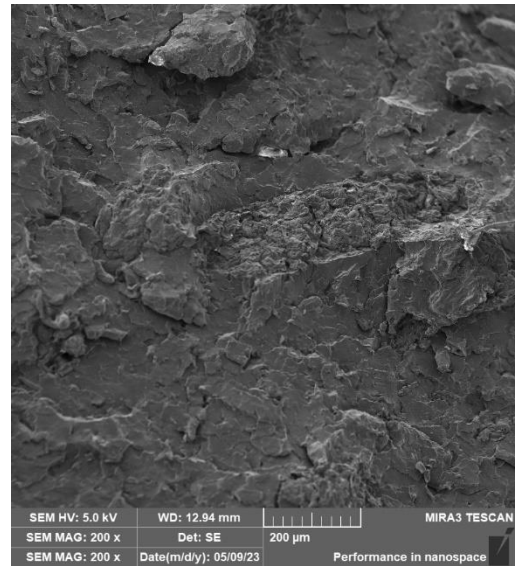
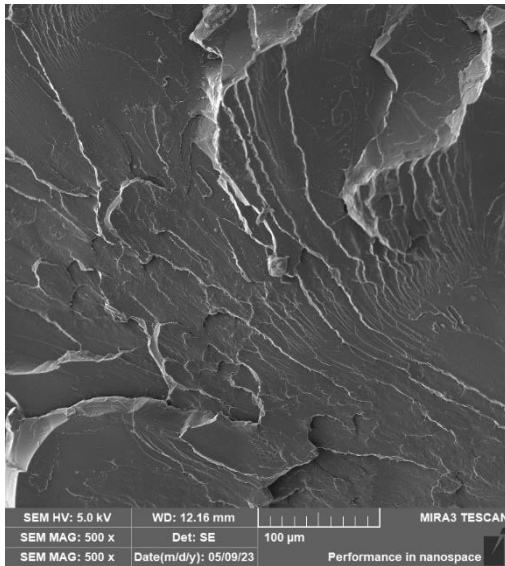
Obr. 13 Hydraulický vstřikovací stroj ARBURG Allrounder 520S 1600-290 [73]

Tab. 15 Vstřikovací technologické parametry

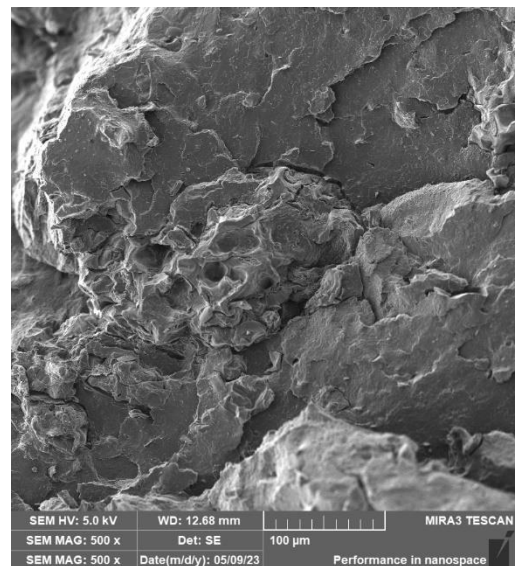
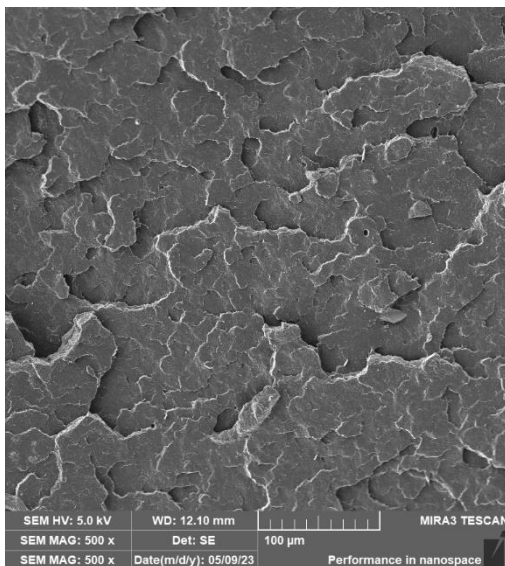
Parametr	Hodnota				
Teplota formy [°C]	40				
Rychlost vstřikování [cm <sup>3</sup> /s]	25				
Objem taveniny [cm <sup>3</sup> ]	36				
Velikost dotlaku [bar]	800				
Doba dotlaku [s]	15				
Doba cyklu [s]	60				
Teplotní profil šneku při vstřikování					
	1.zóna	2.zóna	3.zóna	4.zóna	5.zóna
PLLA	140 °C	160 °C	180 °C	180 °C	185 °C
PHA	170 °C	175 °C	180 °C	185 °C	190 °C

### 3.5 Stanovení morfologie lomových ploch

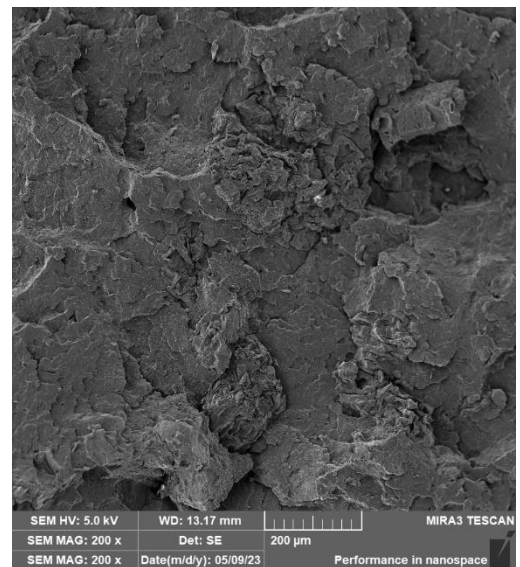
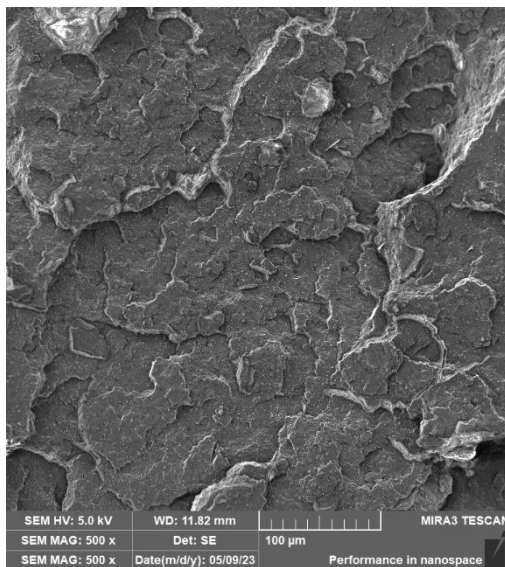
Pro zhodnocení adheze plniva s biopolymerní matricí a kompatibility biopolymerních směsí byla provedena strukturní SEM analýza lomových ploch pomocí elektronového mikroskopu TESCAN Mira 3 (TESCAN, Česká republika), který využívá detektoru sekundárních elektronů, jenž je vhodný zejména pro strukturní materiálový výzkum. Pro přípravu křehkých lomových ploch byla tělesa temperována na teplotu (-50 °C) a následně přeražena pomocí rázového kyvadla Charpy. Přeražené vzorky byly připevněny na terčíky pomocí elektricky vodivé neporézní uhlíkové pásky, kterou bylo nutné umístit také ze strany vzorků, aby nedocházelo k přebytečnému nabíjení povrchu vzorku elektrony, a tím zhoršenému zobrazení povrchu lomové plochy. Připravené vzorky na terčíku byly poté pomocí zařízení Leica EM ACE 200 (Leica Microsystems, Německo) pokoveny vrstvou paladium/platina o tloušťce 6 nm a vloženy do komory elektronového mikroskopu. SEM snímky lomových ploch biopolymerů, jejich směsí a kompozitů jsou uvedeny na obr. 14 až 20.



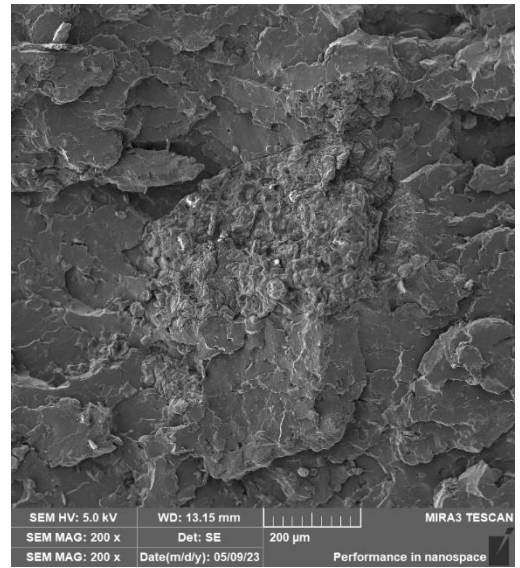
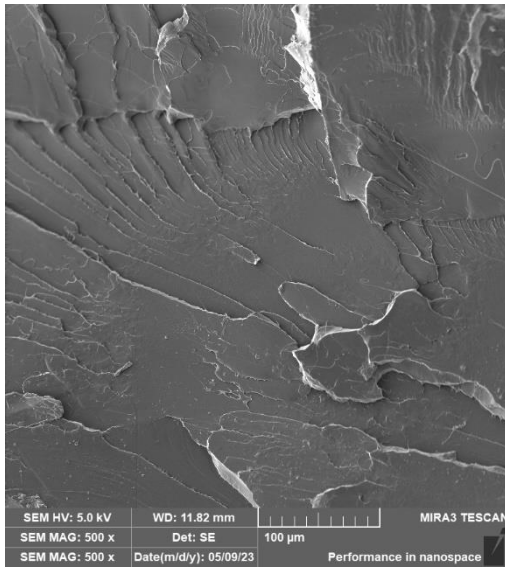
**Obr. 14** SEM snímky materiálových struktur L130 (vlevo) a L130/KS (vpravo)



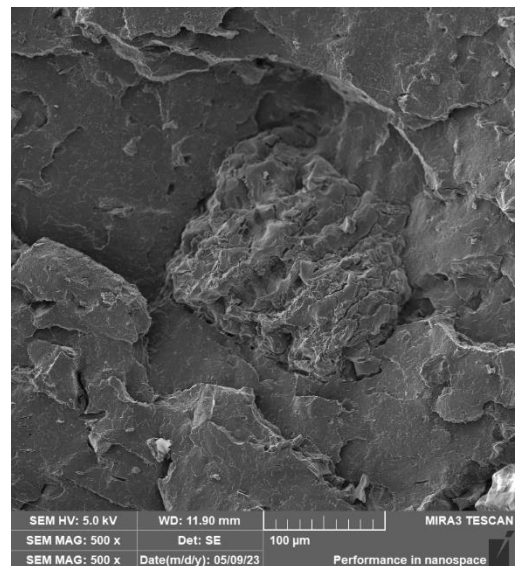
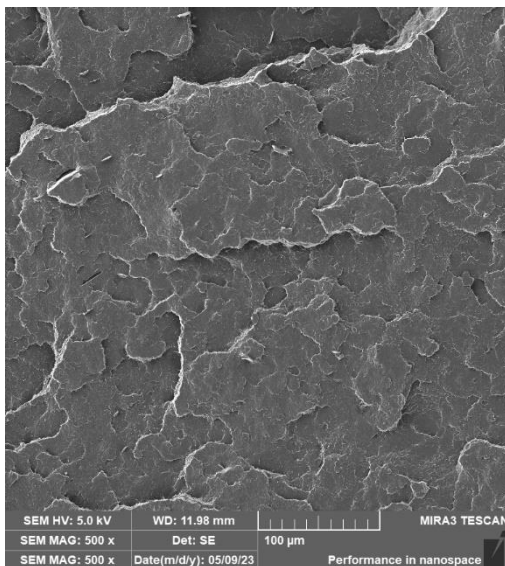
**Obr. 15** SEM snímky materiálových struktur L130/PHI002 (75/25) (vlevo) a L130/PHI002 (75/25)/KS (vpravo)



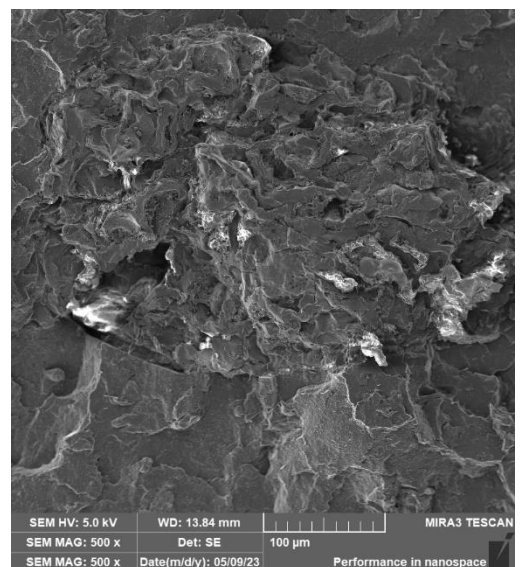
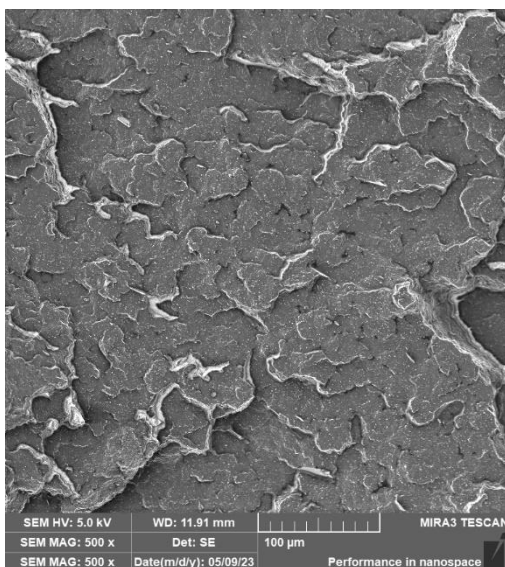
**Obr. 16** SEM snímky materiálových struktur L130/PHI002 (50/50) (vlevo) a L130/PHI002 (50/50)/KS



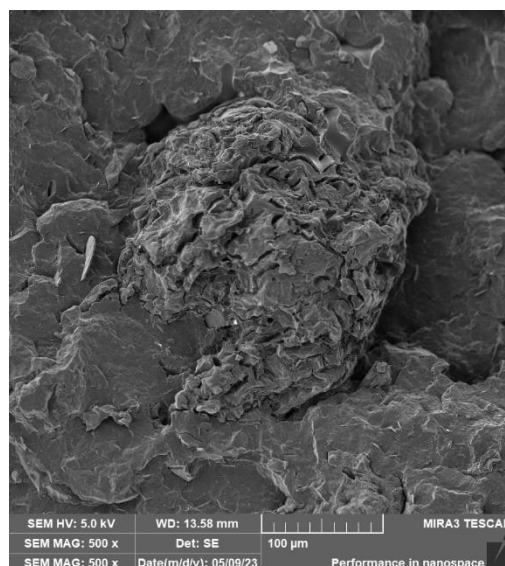
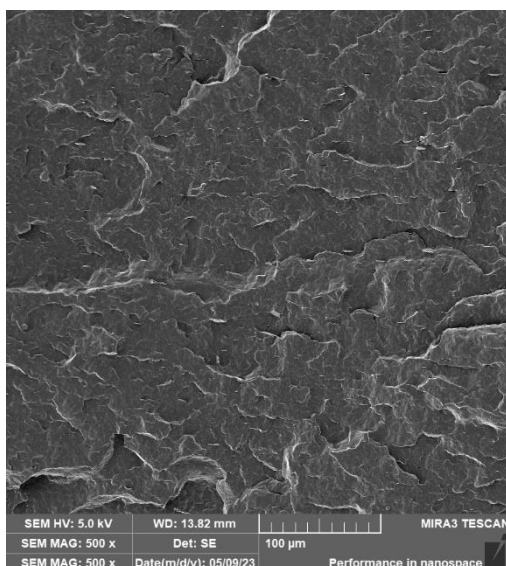
**Obr. 17** SEM snímky materiálových struktur LX175 (vlevo) a LX175/KS (vpravo)



**Obr. 18** SEM snímky materiálových struktur LX175/PHI002 (75/25) (vlevo) a LX175/PHI002 (75/25)/KS (vpravo)



**Obr. 19** SEM snímky materiálových struktur LX175/PHI002 (50/50) (vlevo) a LX175/PHI002 (50/50)/KS (vpravo)



*Obr. 20 SEM snímky materiálových struktur PHI002 (vlevo) PHI002/KS (vpravo)*

Biopolymerní matrice PLLA a PHI vykazují křehký lom bez viditelné plastické deformace, který je typický pro tvrdé a křehké materiály (PLLA L130, PLLA LX175 a PHI002). Lomové plochy zobrazují mnohonásobné šíření trhlin, které byly způsobeny rázovým namáháním. U PLLA jsou povrchy hladké a vykazují laminovanou strukturu porušení. U PHI002 lze pozorovat hrubší strukturu lomu. U sledovaných kompozitních struktur je viditelná dobrá adheze na mezifázovém rozhraní plniva a biopolymerní matrice.

## 3.6 Struktura biopolymerních směsí s kávovou sedlinou

### 3.6.1 Nadmolekulární struktura a kinetika krystalizace

Nadmolekulární struktura a kinetika krystalizace je hodnocena pomocí diferenční snímací kalorimetrie (DSC), která patří k nejčastěji používané metodě termické analýzy. Slouží k určení termických vlastností polymerních materiálů a jejich nadmolekulární struktury včetně průběhu krystalizace. Zjištěnými veličinami mohou být například přechodové teploty, stupeň krystalinity, průběh primární a sekundární krystalizace ad. Principem DSC analýzy je lineární zahřívání a ochlazování zkoumaného a referenčního vzorku podle předem připraveného teplotního programu, přičemž se měří rozdíl tepelného toku (měrné entalpie  $\Delta H$ ) mezi vzorky, který je potřebný pro udržení nulového teplotního rozdílu mezi nimi. DSC zařízení Mettler Toledo DSC 1/700 (Mettler Toledo, Švýcarsko), viz obr. 21, použitý v experimentální části, je založen na principu kalorimetru s tepelným tokem, kde jsou studovaný i referenční vzorek umístěny na společném topném tělese, na samostatných tepelných čidlech v jedné kalorimetrické cele a jsou spojeny tepelným mostem. Uvnitř kalorimetrické cely se vzorky nachází v inertní atmosféře v (dusíku), která

zabraňuje oxidaci materiálu. Při změnách teploty ve studovaném vzorku v důsledku endotermických a exotermických dějů, které zapříčiní rozdíl teploty mezi vzorky, je tento rozdíl přístrojem zaznamenán jako tepelný tok mezi nimi a převeden na energetický ekvivalent.



*Obr. 21 Kolorimetr Mettler Toledo DSC 1/700*

Před samotným měřením byly pomocí rotačního mikrotomu Leica RM 2255 (Leica, Německo) (viz obr. 22) připraveny vzorky o hmotnosti  $(9 \pm 1)$  mg, která byla měřena na analytické váze Mettler Toledo XSE 105 Dual Range (Mettler Toledo, Švýcarsko) s přesností 0,01 mg. Obdobná hmotnost vzorků je důležitá pro zachování přesnosti měření. Vzorky byly poté zalisovány do hliníkové pánvičky s víčkem, které bylo propíchnuto kvůli uvolňujícím se plynům z polymeru během ohřevu. Připravené zalisované pánvičky byly následně vloženy do automatického zásobníku kalorimetru. Pro všechny byl zvolen shodný teplotní program, kde vzorky byly nejdříve vystaveny dynamickému ohřevu rychlostí  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  v rozsahu teplot  $(0-200) \text{ }^\circ\text{C}$ . První ohřev je používán zejména pro zjištění termických vlastností a morfologie materiálu výstřiku, která je ovlivněna technologickými podmínkami zpracování a odráží jeho užité vlastnosti. Materiálové studie, základní výzkum struktury polymerních směsí a kompozitních struktur s kávovou sedlinou (tj. schopnost kávové sedliny ovlivnit průběh a rychlost krystalizace), byla provedena v závislosti na rychlosti ochlazování taveniny biopolymerních směsí a kompozitních struktur rychlostí 5, 10, 20 a  $40 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Výsledná DSC křivka je závislostí rozdílu tepelného toku na teplotě pro různé podmínky chlazení taveniny materiálu.





Obr. 22 Rotační mikrotom Leica RM 2255

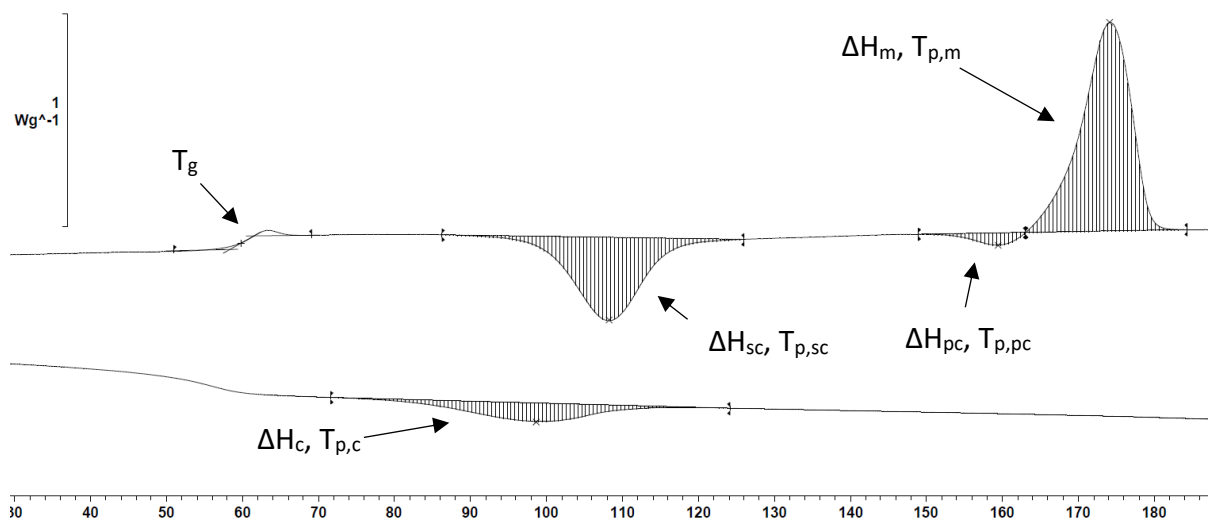
Pomocí DSC analýzy byla v experimentu sledována teplota skelného přechodu ( $T_g$ ), při které polymer přechází ze sklovitého stavu do kaučukovitého stavu a dochází při ní ke zvýšení houževnatosti a snížení pevnosti, křehkosti a tuhosti materiálu. Jedná se o endotermický děj, při kterém je do zkoumaného vzorku nutné dodávat energii pro zachování nulového rozdílu teploty oproti referenčnímu vzorku. Po překročení teploty skelného přechodu může docházet k sekundární krystalizaci, která je dána měrnou entalpií sekundární krystalizace ( $\Delta H_{sc}$ ) při teplotě ( $T_{p,sc}$ ). Sekundární krystalizace je exotermický děj, při kterém dochází k dodatečnému růstu krystalitů, jejichž velikost je dána rychlostí ochlazování taveniny, přičemž čím rychleji bude tavenina ochlazována, tím větší bude následná sekundární (dodatečná) krystalizace materiálu. Před táním krystalitů může ještě nastat sekundární krystalizace před roztavením (rekrytalizace), které odpovídá měrná entalpie rekrytalizace ( $\Delta H_{pc}$ ) a při teplotě rekrytalizace ( $T_{p,pc}$ ). Při následném zvyšování teploty dochází k endotermickému ději – tání materiálu a odpovídá mu měrná entalpie tání ( $\Delta H_m$ ) a teplota tání ( $T_{p,m}$ ). Z naměřených měrných entalpií byl vypočten stupeň krystalinity ( $X_c$ ) dle rovnice (3), ve které pro změnu měrné entalpie tání ideálně krystalické PLLA ( $\Delta H_{m100}$ ) bylo využito hodnoty 106 J/g a pro PHBV hodnoty 146 J/g [74]. Přehled všech dějů při fázi ohřevu lze vidět na DSC křivce PLLA, viz obr. 23. Po roztavení materiálu nastává fáze chlazení, během které dochází k exotermickému ději – primární krystalizaci, již odpovídá měrná entalpii primární krystalizace ( $\Delta H_c$ ) při teplotě ( $T_{p,c}$ ). Primární krystalizace je důležitým dějem pro výslednou krystalinitu materiálu a je významně ovlivněna strukturními vlastnostmi polymeru, podmínkami

chlazení a druhem či množstvím použitého plniva. Hodnoty termických vlastností jsou uvedeny v tab. 16., respektive v tab. 17.

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{pc} - \Delta H_{sc}}{\Delta H_{m100} \cdot (1-x)} \cdot 100 \quad (3)$$

kde:

$X_c$	celkový stupeň krystalinity	[%]
$\Delta H_m$	změna měrné entalpie tání	[J/g]
$\Delta H_{pc}$	změna měrné entalpie rekrystalizace před roztavením	[J/g]
$\Delta H_{sc}$	změna měrné entalpie sekundární krystalizace	[J/g]
$\Delta H_{m100}$	změna měrné entalpie tání ideálně krystalického materiálu	[J/g]
$x$	podíl plniva ve vzorku	[-]



**Obr. 23** DSC křivka ve fázi ohřevu a následné fáze chlazení

Tab. 16 Hodnoty termických vlastností materiálových struktur při různých rychlostech chlazení

Materiálová struktura	v [°C/min]	T <sub>g</sub> [°C]	T <sub>p, sc</sub> [°C]	T <sub>p, pc</sub> [°C]	T <sub>p, m 1</sub> [°C]	T <sub>p, m 2</sub> [°C]	ΔH <sub>sc</sub> [J/g]	ΔH <sub>pc</sub> [J/g]	ΔH <sub>m 1</sub> [J/g]	ΔH <sub>m 2</sub> [J/g]	X <sub>c</sub> [%]
<b>L130</b>	5	59,4	108,7	158,6	173,3	-	26,73	0,92	39,81	-	11,5
	10	59,4	108,8	160,1	174,6	-	30,81	1,62	40,93	-	8,0
	20	59,5	108,8	159,7	173,8	-	33,32	0,95	40,42	-	5,8
	40	59,7	109,3	160,1	174,3	-	33,82	0,99	40,38	-	5,3
<b>L130/PHI002 (75/25)</b>	5	-	-	-	173,0	163,1	-	-	32,00	16,88	42,1
	10	58,7	95,6	157,6	173,5	-	8,65	2,78	36,07	-	21,2
	20	56,4	93,0	155,8	172,3	-	14,35	3,08	36,93	-	16,8
	40	57,2	94,7	156,9	172,8	-	19,87	3,47	36,26	-	11,1
<b>L130/PHI002 (50/50)</b>	5	-	-	-	172,4	160,6	-	-	22,99	38,01	48,4
	10	57,2	100,1	-	169,3	*	6,2	-	59,83	*	42,6
	20	53,2	98,0	-	172,4	163,8	11,17	-	32,41	24,94	36,7
	40	56,6	99,7	-	172,6	165,4	15,58	-	26,41	30,14	32,5
<b>L130/KS</b>	5	58,4	-	160,9	173,1	-	-	0,33	33,35	-	40,4
	10	56,2	94,3	156,4	172,9	-	6,43	4,86	40,75	-	30,9
	20	56,5	96,9	155,9	172,4	-	21,8	5,29	41,65	-	15,3
	40	56,7	98,6	156,6	172,8	-	26,41	4,51	40,77	-	10,3
<b>L130/PHI002 (75/25) /KS</b>	5	-	-	158,4	172,7	-	-	1,88	33,35	-	30,1
	10	56,6	92,0	156,4	172,7	-	8,55	3,45	33,98	-	21,1
	20	54,3	91,2	155,6	172,7	-	17,93	3,95	33,54	-	11,2
	40	55,1	92,6	156,3	172,7	-	19,37	3,85	33,23	-	9,6
<b>L130/PHI002 (50/50) /KS</b>	5	-	-	-	172,1	158,4	-	-	28,47	26,41	48,4
	10	54,5	91,1	-	172,1	166,2	2,54	-	20,57	36,03	47,7
	20	51,0	90,1	-	169,9	160,5	10,01	-	33,08	18,23	36,4
	40	53,7	92,7	-	171,4	162,2	12,7	-	34,17	17,96	34,8
<b>LX175</b>	5	58,5	118,6	-	152,0	-	22,94	-	23,52	-	0,6
	10	58,5	114,7	-	151,5	-	25	-	26,11	-	1,0
	20	58,6	117,3	-	152,0	-	24,12	-	24,13	-	0,0
	40	58,8	116,6	-	152,0	-	23,51	-	24,57	-	1,0
<b>LX175/PHI002 (75/25)</b>	5	55,2	110,0	-	150,6	161,2	21,75	-	25,98	11,39	13,8
	10	56,4	122,6	-	153,0	168,2	10,49	-	10,00	11,03	9,1
	20	55,6	118,9	-	152,4	165,4	20,73	-	14,40	11,05	4,1
	40	56,1	121,1	-	152,7	166,8	18,66	-	11,76	9,16	2,0
<b>LX175/PHI002 (50/50)</b>	5	51,6	114,1	-	*	164,6	2,71	-	*	43,95	32,7
	10	55,9	-	-	*	169,5	-	-	*	44,04	35,0
	20	54,4	-	-	*	165,6	-	-	*	42,09	33,4
	40	55,3	-	-	*	166,5	-	-	*	41,37	32,8
<b>LX175/KS</b>	5	56,7	122,0	-	153,2	-	22,6	-	23,75	-	1,2
	10	55,6	122,3	-	153,7	-	21,88	-	22,11	-	0,2
	20	56,5	123,2	-	153,7	-	21,87	-	22,00	-	0,1
	40	56,5	123,6	-	153,7	-	20,07	-	21,16	-	1,1
<b>LX175/PHI002 (75/25) /KS</b>	5	48,2	110,8	-	149,5	165,8	26,91	-	25,49	4,49	2,9
	10	54,1	118,1	-	150,9	166,3	21,67	-	16,12	11,11	5,3
	20	52,1	113,6	-	150,2	162,1	27,06	-	19,71	7,81	0,4
	40	54,6	115,8	-	150,5	164,3	25,69	-	17,69	9,06	1,0
<b>LX175/PHI002 (50/50) /KS</b>	5	47,6	101,4	-	150,2	*	10,49	-	45,06	*	30,5
	10	50,5	115,4	-	*	165,2	6,28	-	*	42,35	31,8
	20	46,3	106,4	-	153,4	164,0	10,36	-	35,46	8,57	29,7
	40	51,4	-	-	159,3	168,3	-	-	37,59	11,24	43,1
<b>PHI002</b>	5	-	-	-	-	167,1	-	-	-	101,68	69,6
	10	-	-	-	-	172,9	-	-	-	100,28	68,7
	20	-	-	-	-	167,5	-	-	-	99,41	68,1
	40	-	-	-	-	169,7	-	-	-	99,24	68,0
<b>PHI002/KS</b>	5	-	-	-	-	164,4	-	-	-	81,34	61,9
	10	-	-	-	-	168,6	-	-	-	82,74	62,9
	20	-	-	-	-	163,7	-	-	-	82,2	62,6
	40	-	-	-	-	165,2	-	-	-	83,19	63,3

(\*) entalpickou změnu nebylo možné kvalitativně stanovit, (-) entalpická změna nastala

Tab. 17 Hodnoty termických vlastností materiálových struktur při různých rychlostech chlazení – 1. ohřev

Materiálová struktura	T <sub>g</sub> [°C]	T <sub>p, sc</sub> [°C]	T <sub>p, pc</sub> [°C]	T <sub>p, m1</sub> [°C]	T <sub>p, m2</sub> [°C]	ΔH <sub>sc</sub> [J/g]	ΔH <sub>pc</sub> [J/g]	ΔH <sub>m1</sub> [J/g]	ΔH <sub>m2</sub> [J/g]	X <sub>c</sub> [%]
L130	61,3	107,7	160,1	176,0	-	30,87	2,71	42,49	-	8,4
L130/PHI002 (75/25)	*	84,7	157,9	175,8	*	14,17	2,07	46,54	*	26,1
L130/PHI002 (50/50)	*	85,1	-	174,4	176,4	11,69	-	57,19	-	36,1
L130/ KS	*	86,5	154,9	175,2	-	19,29	5,87	41,09	-	16,7
L130/PHI002 (75/25)/ KS	*	81,3	155,1	173,4	*	14,79	1,4	44,3	*	26,9
L130/PHI002 (50/50)/ KS	*	83,43	-	174,2	*	10,02	-	52,22	*	37,2
LX175	*	111,8	-	151,5	-	25,44	-	26,76	-	1,3
LX175/PHI002 (75/25)	*	101	-	151,6	172,4	16,2	-	21,52	17,39	19,6
LX175/PHI002 (50/50)	*	104,3	-	151,0	174,3	8,94	-	16,86	35,62	34,6
LX175/ KS	*	105,2	-	156,1	-	24,62	-	26,59	-	2,1
LX175/PHI002 (75/25)/ KS	*	98,4	-	153,1	170,4	11,55	-	19,71	15,7	22,9
LX175/PHI002 (50/50)/ KS	*	102,4	-	150,3	172,6	7,64	-	16,39	32,5	36,4
PHI002	-	-	-	174,2	-	-	-	89,85	-	61,5
PHI002/ KS	-	-	-	171,6	-	-	-	74,42	-	56,6

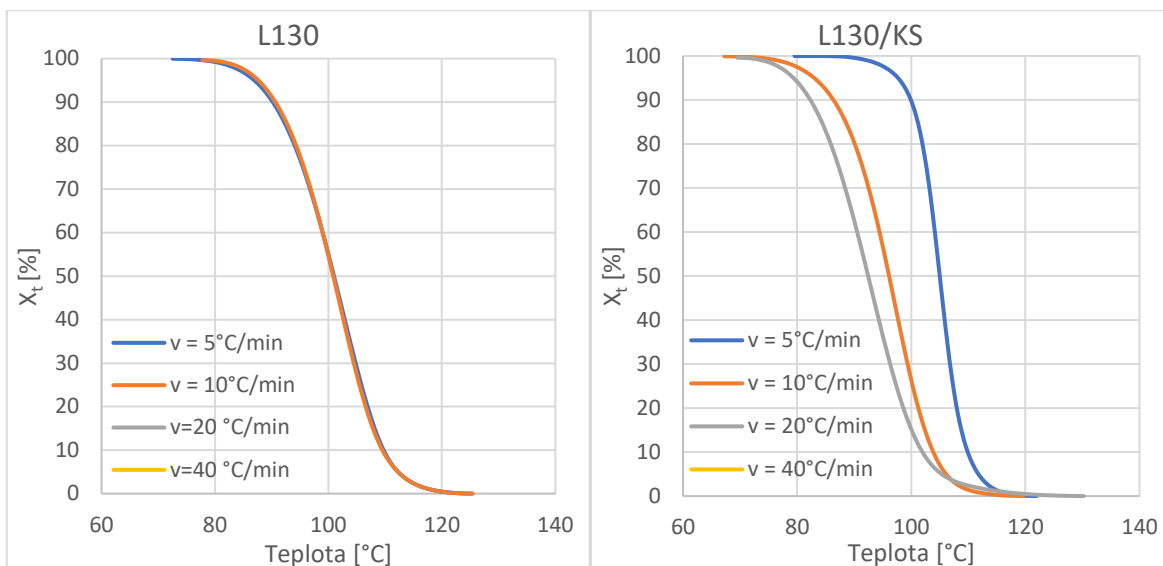
(\* entalpiickou změnu nebylo možné kvalitativně stanovit, (-) entalpiická změna nenastala

Analýza kinetiky krystalizace byla provedena pomocí relativní krystalinity ( $X_T$ ), jež vyjadřuje zlomek krystalického podílu polymeru při dané teplotě ( $T$ ) a je dána rovnicí (4), pomocí které lze vytvořit závislost relativní krystalinity na teplotě primární krystalizace (viz obr. 24 až obr. 29). Změna entalpie krystalizace při dané teplotě ( $\Delta H_T$ ) a změna celkové entalpie krystalizace ( $\Delta H_c$ ) byla získána z DSC křivek ve fázi chlazení.

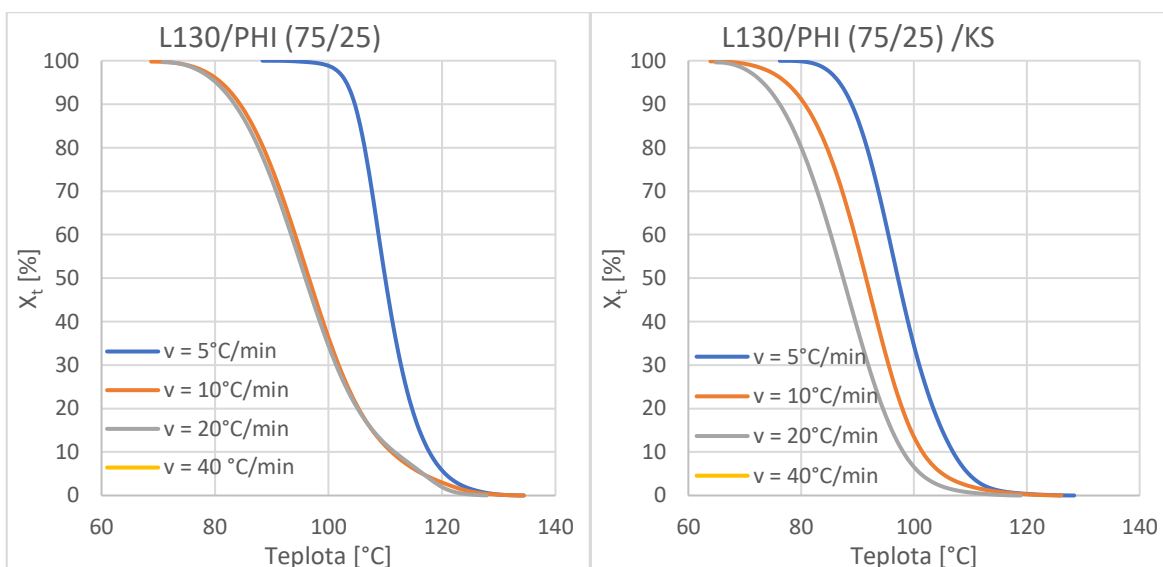
$$X_T = \frac{\Delta H_T}{\Delta H_c} = \frac{\int_{T_{ic}}^T \left(\frac{dH_c}{dT}\right) dT}{\int_{T_{ic}}^{T_\infty} \left(\frac{dH_c}{dT}\right) dT} \cdot 100 \quad (4)$$

kde:

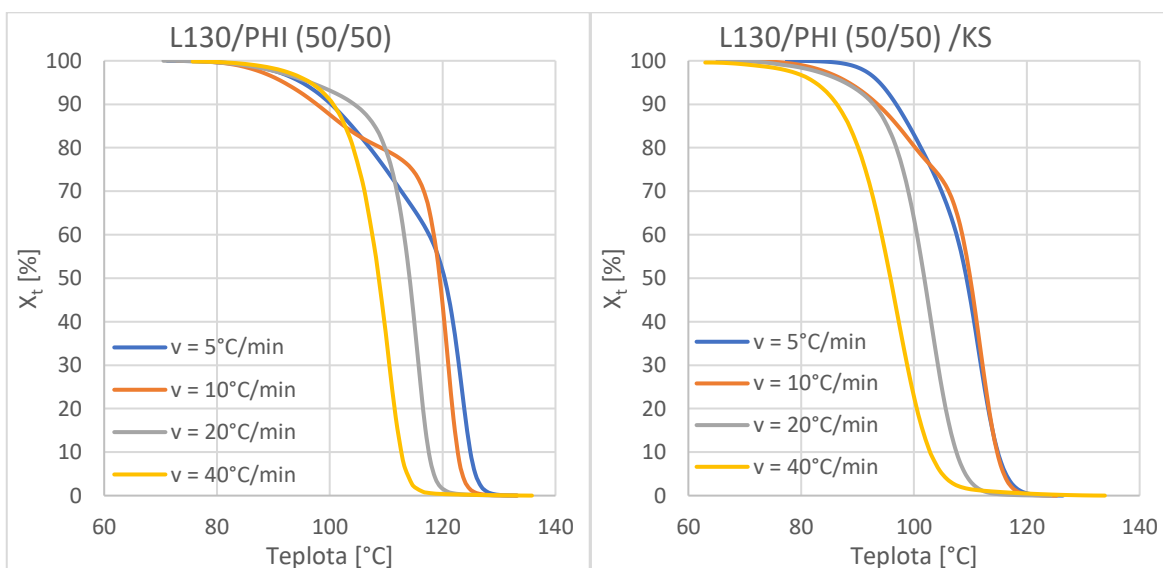
$X_T$	relativní stupeň krystalinity	[%]
$\Delta H_T$	změna entalpie krystalizace při dané teplotě	[J/g]
$\Delta H_c$	změna celkové entalpie krystalizace	[J/g]
$T_{ic}$	teplota počátku tvorby krystalické fáze	[°C]
$T$	teplota konce tvorby krystalické fáze	[°C]



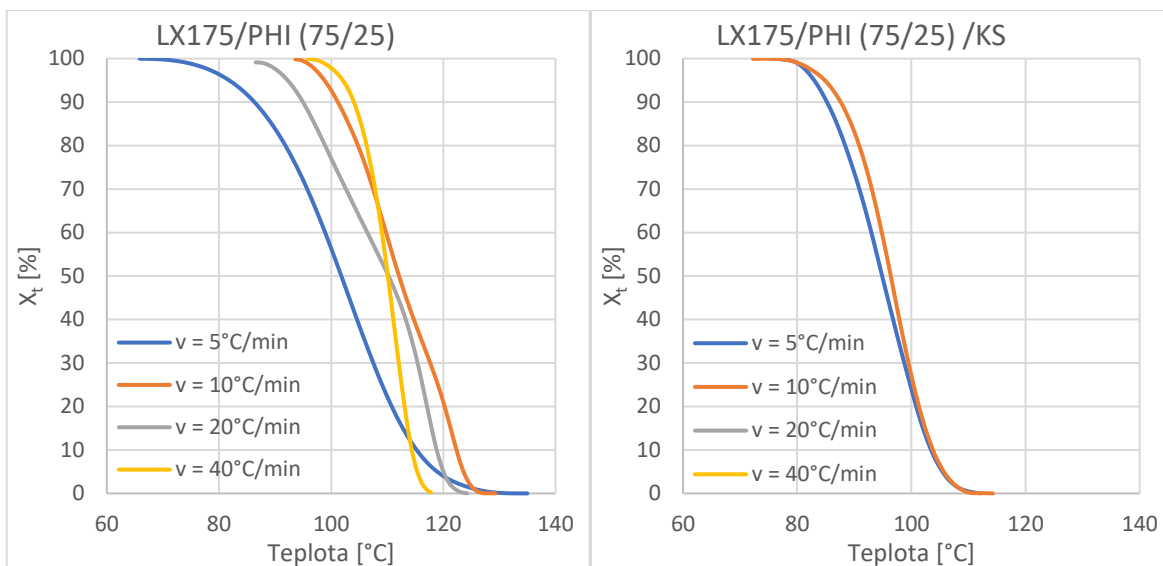
**Obr. 24** Grafická závislost relativní krystalinity na teplotě materiálové struktury L130 a L130/KS



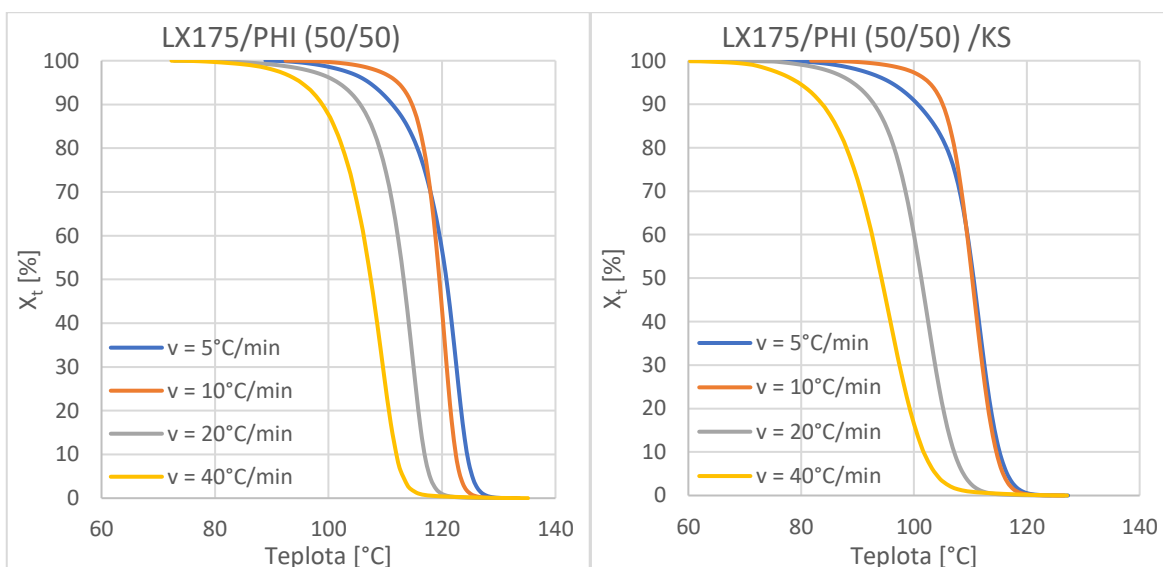
**Obr. 25** Grafická závislost relativní krystalinity na teplotě materiálové struktury L130/PHI(75/25) a L130/PHI(75/25) /KS



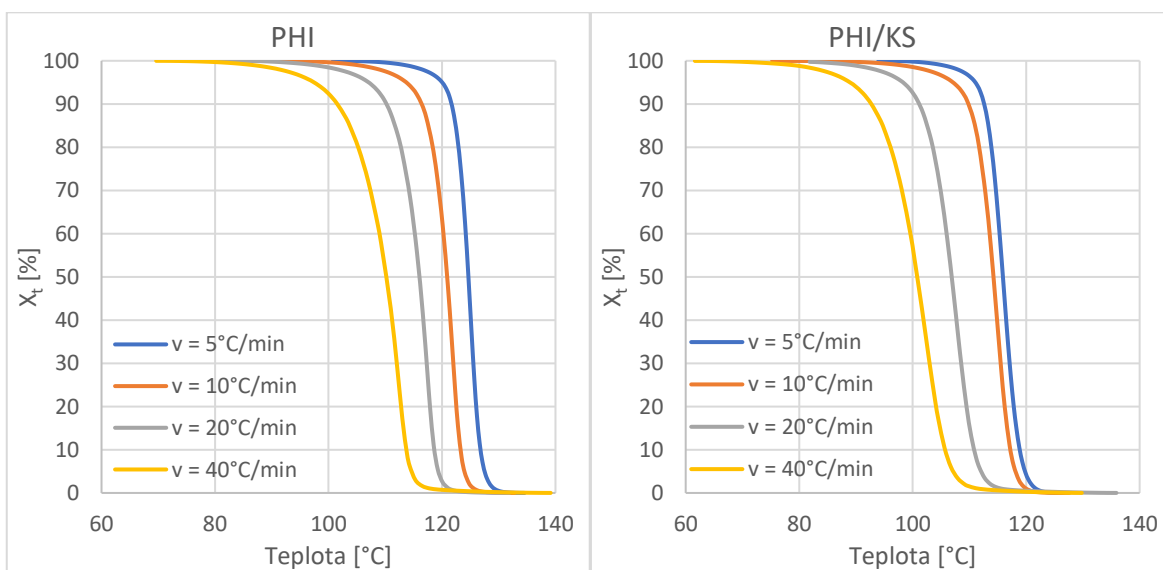
**Obr. 26** Grafická závislost relativní krystalinity na teplotě materiálové struktury L130/PHI(50/50) a L130/PHI(50/50) /KS



**Obr. 27** Grafická závislost relativní krystalinity na teplotě materiálové struktury LX175/PHI(75/25) a LX175/PHI(75/25) /KS



**Obr. 28** Grafická závislost relativní krystalinity na teplotě materiálové struktury LX175/PHI(50/50) a LX175/PHI(50/50) /KS



**Obr. 29** Grafická závislost relativní krystalinity na teplotě materiálové struktury PHI a PHI/KS

Pro získání grafického znázornění relativní krystalinity v závislosti na čase byla použita rovnice (5). Grafické závislosti relativní krystalinity na čase jsou uvedeny na obr. 30. až 35.

$$t_c = \frac{T_{ic} - T}{v} \quad (5)$$

kde:

$t_c$	doba krystalizace	[min]
$T_{ic}$	teplota počátku vytváření krystalické fáze	[°C]
$T$	teplota konce vytváření krystalické fáze	[°C]
$v$	rychlost chlazení	[°C/min]

Pro získání dalších parametrů kinetiky krystalizace byla použita Avramiho rovnice (6). Z Avramiho rovnice po matematické úpravě, viz rovnice (7) byla vynesena závislost  $\log(-\ln(1 - X_T))$  na  $\log t$ , která byla proložena přímkou ve tvaru  $y = ax + b$ , kde parametr  $a$  odpovídá směrnici přímky ( $n$ ) a parametr  $b$  odpovídá úseku ( $\log Z_a$ ). Jelikož je Avramiho rovnice určena pro hodnocení izotermické krystalizace, bylo nutné využít jedné z metod modifikace umožňující její použití pro neizotermickou krystalizaci – Jeziornyho metodu, viz rovnice (8), která zohledňuje navíc také rychlost chlazení ( $v$ ). Hodnoty termických vlastností ve fázi chlazení a parametry kinetiky krystalizace jsou uvedeny v tab. 18. a 19.

$$1 - X_T = e^{-Z_a \cdot t_c^{n_a}} \quad (6)$$

$$\log(-\ln(1 - X_T)) = \log Z_a + n \cdot \log t \quad (7)$$

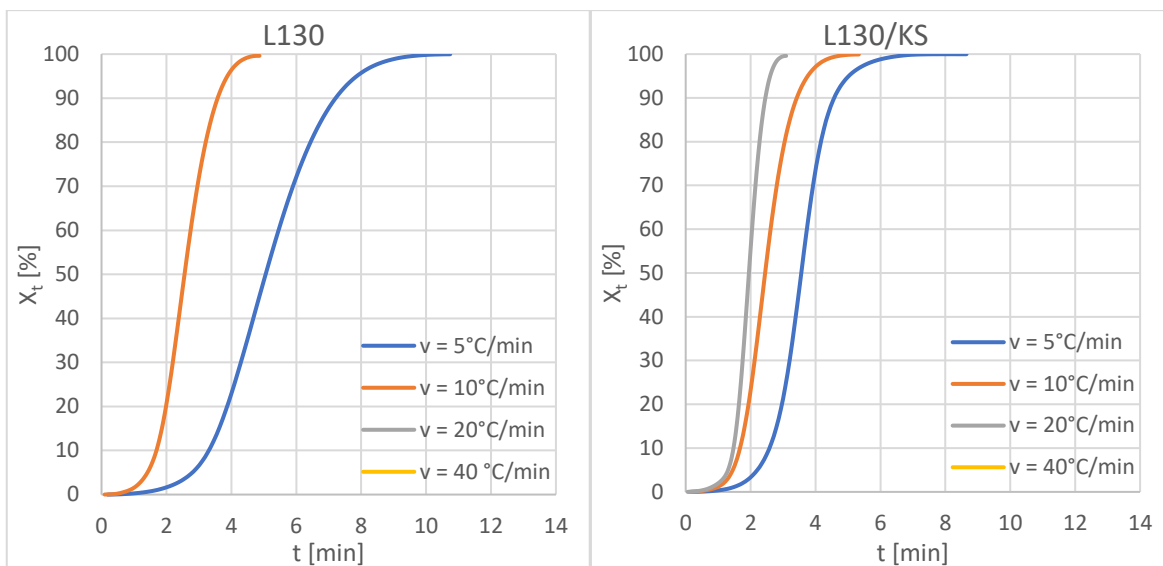
kde:

$X_T$	relativní stupeň krystalinity	[%]
$Z_a$	Avramiho rychlostní krystalizační konstanta	[1/s]
$t_c$	krystalizační čas	[s]
$n_a$	Avramiho exponent, popisující nukleaci a růst nadmolekulární struktury	[-]

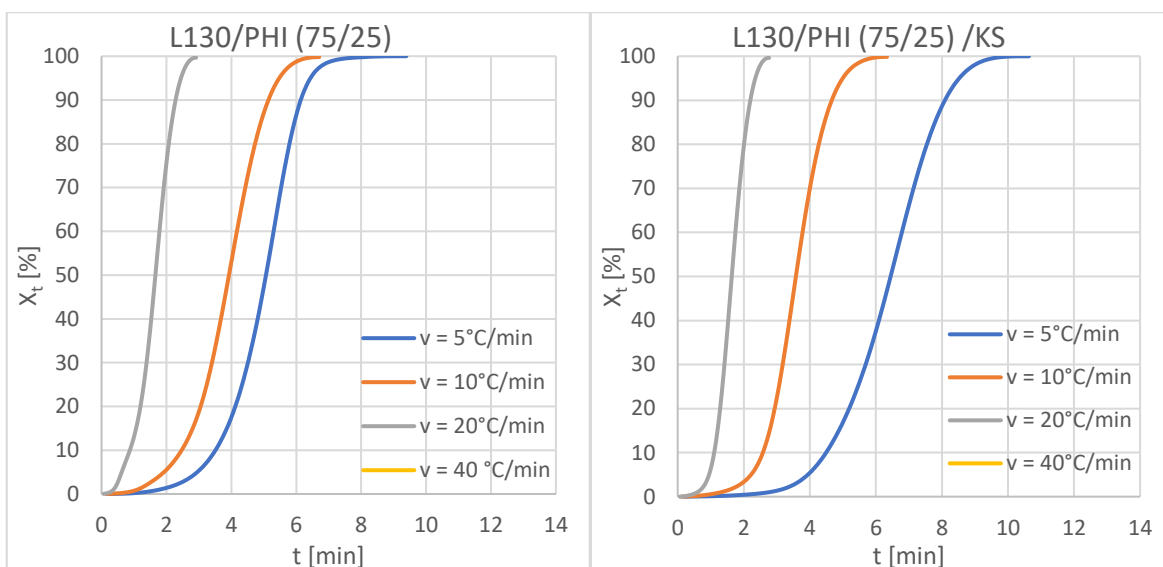
$$\ln Z_j = \frac{\ln Z_a}{v} \quad (8)$$

kde:

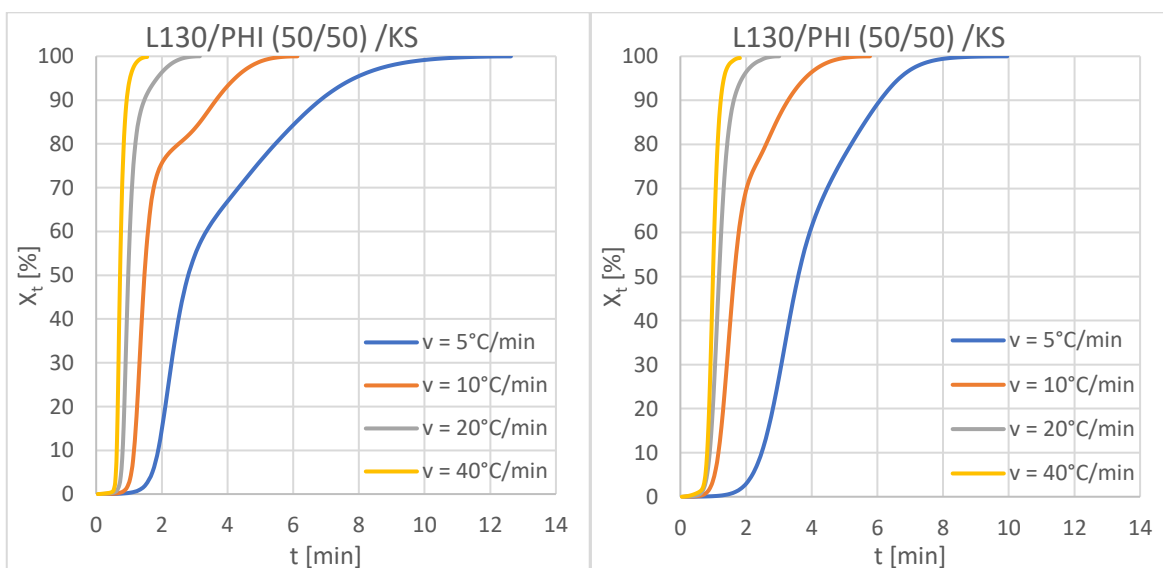
$Z_a$	Avramiho rychlostní krystalizační konstanta	[1/s]
$Z_j$	upravená Avramiho krystalizační konstanta	[1/°C]
$v$	rychlost chlazení	[°C/min]



**Obr. 30** Grafická závislost relativní krystalinity na čase materiálové struktury L130 a L130 /KS

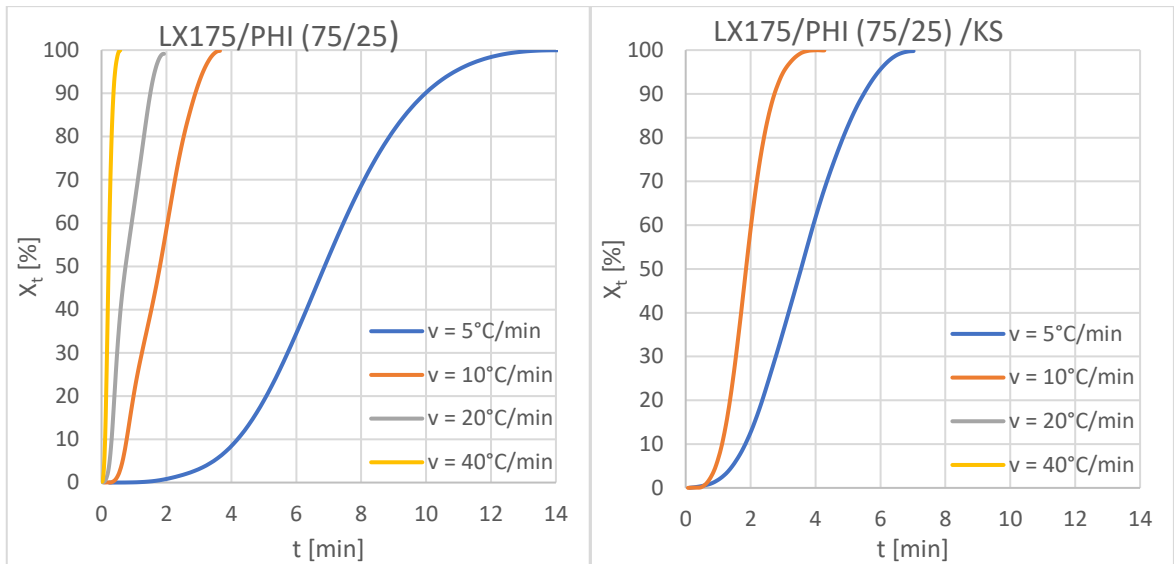


**Obr. 31** Grafická závislost relativní krystalinity na čase materiálové struktury L130/PHI(75/25) a L130/PHI(75/25) /KS

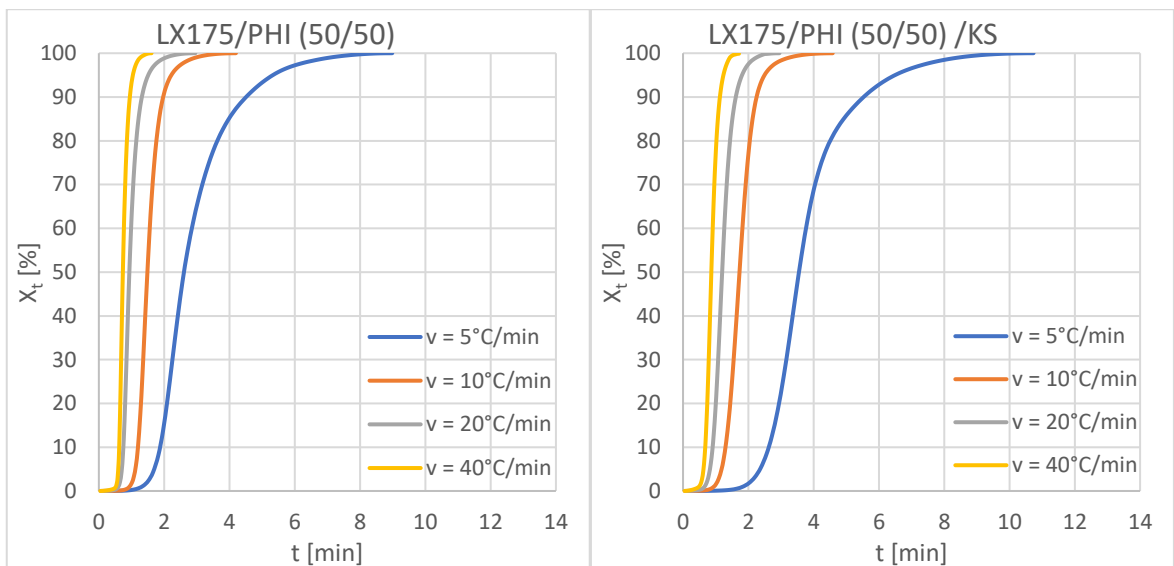


**Obr. 32** Grafická závislost relativní krystalinity na čase materiálové struktury L130/PHI(50/50) a L130/PHI(50/50) /KS

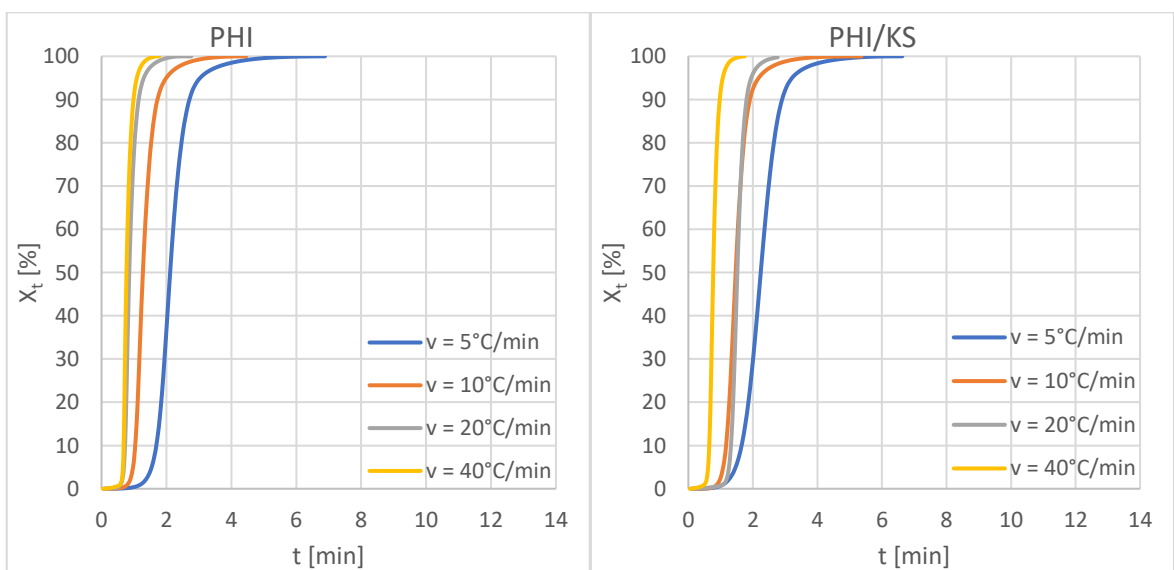




**Obr. 33** Grafická závislost relativní krystalinity na čase materiálové struktury LX175/PHI(75/25) a LX175/PHI(75/25) /KS



**Obr. 34** Grafická závislost relativní krystalinity na čase materiálové struktury LX175/PHI(50/50) a LX175/PHI(50/50) /KS



**Obr. 35** Grafická závislost relativní krystalinity na čase materiálové struktury PHI a PHI/KS

Tab. 18 Termické vlastnosti a relativní krystalinita materiálových struktur

Materiálová struktura	$v$ [°C/min]	$T_{p,c}$ [°C]	$\Delta H_c$ [J/g]	$\Delta H_{T_{p,c}}$ [J/g]	$X_T$ [%]
<b>L130</b>	5	102,5	6,14	2,70	44,90
	10	101,8	2,16	0,97	42,16
	20	-	-	-	-
	40	-	-	-	-
<b>L130/PHI002 (75/25)</b>	5	108,6	39,14	24,34	62,19
	10	96,0	11,20	5,87	52,44
	20	95,2	3,56	1,88	52,86
	40	-	-	-	-
<b>L130/PHI002 (50/50)</b>	5	123,2	52,42	13,75	26,24
	10	120,5	44,00	16,23	36,90
	20	115,1	34,86	13,26	38,02
	40	109,2	30,75	13,61	44,25
<b>L130/KS</b>	5	104,8	34,47	17,86	51,80
	10	97,0	24,80	11,00	44,33
	20	92,6	4,54	2,24	49,39
	40	-	-	-	-
<b>L130/PHI002 (75/25) /KS</b>	5	96,1	22,73	12,79	56,27
	10	92,1	11,25	5,25	46,69
	20	87,9	2,24	1,08	48,00
	40	-	-	-	-
<b>L130/PHI002 (50/50) /KS</b>	5	111,3	47,52	16,58	34,89
	10	111,4	43,60	16,32	37,40
	20	102,5	31,02	13,69	44,12
	40	96,2	28,73	13,61	47,39
<b>LX175</b>	5	-	-	-	-
	10	-	-	-	-
	20	-	-	-	-
	40	-	-	-	-
<b>LX175/PHI002 (75/25)</b>	5	102,6	14,44	6,83	47,31
	10	121,6	0,56	0,08	13,46
	20	116,9	0,31	0,07	21,19
	40	110,4	0,12	0,05	46,66
<b>LX175/PHI002 (50/50)</b>	5	122,4	35,21	11,34	32,20
	10	119,8	37,37	17,13	45,84
	20	114,1	33,51	13,73	40,82
	40	108,5	32,21	12,98	40,28
<b>LX175/KS</b>	5	-	-	-	-
	10	-	-	-	-
	20	-	-	-	-
	40	-	-	-	-
<b>LX175/PHI002 (75/25) /KS</b>	5	94,1	0,97	0,52	54,46
	10	96,8	0,53	0,25	47,50
	20	-	-	-	-
	40	-	-	-	-
<b>LX175/PHI002 (50/50) /KS</b>	5	111,3	32,79	13,77	41,98
	10	110,3	32,67	16,22	49,65
	20	101,8	28,36	12,95	45,64
	40	94,8	27,82	12,90	46,35
<b>PHI002</b>	5	124,5	88,85	47,41	53,36
	10	121,0	85,04	40,89	48,07
	20	116,3	81,90	37,42	45,64
	40	111,0	76,58	32,70	42,69
<b>PHI002/KS</b>	5	115,7	73,93	39,75	53,75
	10	114,1	71,03	36,97	52,05
	20	106,8	67,75	34,51	50,94
	40	101,0	62,52	30,24	48,37

Tab. 19 Parametry kinetiky krystalizace vyhodnocené pomocí Jeziornyho metody

Materiálová struktura	$v$ [°C/min]	$t_{0,5}$ [min]	$\log Z_a$	$Z_j$	$n$
<b>L130</b>	5	5,25	-2,60	0,30	3,393
	10	2,65	-1,54	0,70	3,269
	20	-	-	-	-
	40	-	-	-	-
<b>L130/PHI002 (75/25)</b>	5	4,88	-2,65	0,29	3,62
	10	3,83	-1,99	0,63	3,15
	20	1,58	-0,70	0,92	2,76
	40	-	-	-	-
<b>L130/PHI002 (50/50)</b>	5	2,93	-2,04	0,39	2,89
	10	1,53	-1,45	0,72	3,33
	20	0,96	-0,68	0,92	3,64
	40	0,88	0,07	1,00	4,35
<b>L130/KS</b>	5	3,80	-2,22	0,36	3,55
	10	2,60	-1,55	0,70	3,35
	20	2,08	-1,22	0,87	3,34
	40	-	-	-	-
<b>L130/PHI002 (75/25) /KS</b>	5	6,54	-3,06	0,24	3,56
	10	3,69	-2,04	0,63	3,31
	20	1,69	-0,92	0,90	3,36
	40	-	-	-	-
<b>L130/PHI002 (50/50) /KS</b>	5	3,78	-2,45	0,32	3,58
	10	1,78	-1,38	0,73	3,33
	20	1,41	-0,74	0,92	3,85
	40	1,11	-0,33	0,98	3,75
<b>LX175</b>	5	-	-	-	-
	10	-	-	-	-
	20	-	-	-	-
	40	-	-	-	-
<b>LX175/PHI002 (75/25)</b>	5	7,08	-3,23	0,23	3,62
	10	1,80	-0,95	0,80	3,08
	20	0,82	0,04	1,04	2,30
	40	0,23	1,49	3,76	2,60
<b>LX175/PHI002 (50/50)</b>	5	2,67	-2,29	0,36	3,67
	10	1,63	-1,40	0,72	4,34
	20	1,08	-0,55	0,94	3,93
	40	0,88	0,08	1,00	4,26
<b>LX175/KS</b>	5	-	-	-	-
	10	-	-	-	-
	20	-	-	-	-
	40	-	-	-	-
<b>LX175/PHI002 (75/25) /KS</b>	5	3,50	-1,57	0,49	2,58
	10	1,97	-1,13	0,77	3,32
	20	-	-	-	-
	40	-	-	-	-
<b>LX175/PHI002 (50/50) /KS</b>	5	3,61	-2,64	0,30	3,73
	10	1,72	-1,48	0,71	4,13
	20	1,22	-0,74	0,92	3,84
	40	0,97	-0,10	0,99	3,84
<b>PHI002</b>	5	2,20	-1,92	0,41	3,93
	10	1,27	-1,15	0,77	3,91
	20	0,85	-0,44	0,95	4,10
	40	0,76	-0,05	1,00	4,20
<b>PHI002/KS</b>	5	2,32	-1,83	0,43	3,83
	10	1,48	-1,41	0,72	3,92
	20	1,46	-1,19	0,87	4,11
	40	0,78	0,02	1,00	4,02

### 3.6.2 Stanovení počátku termické degradace

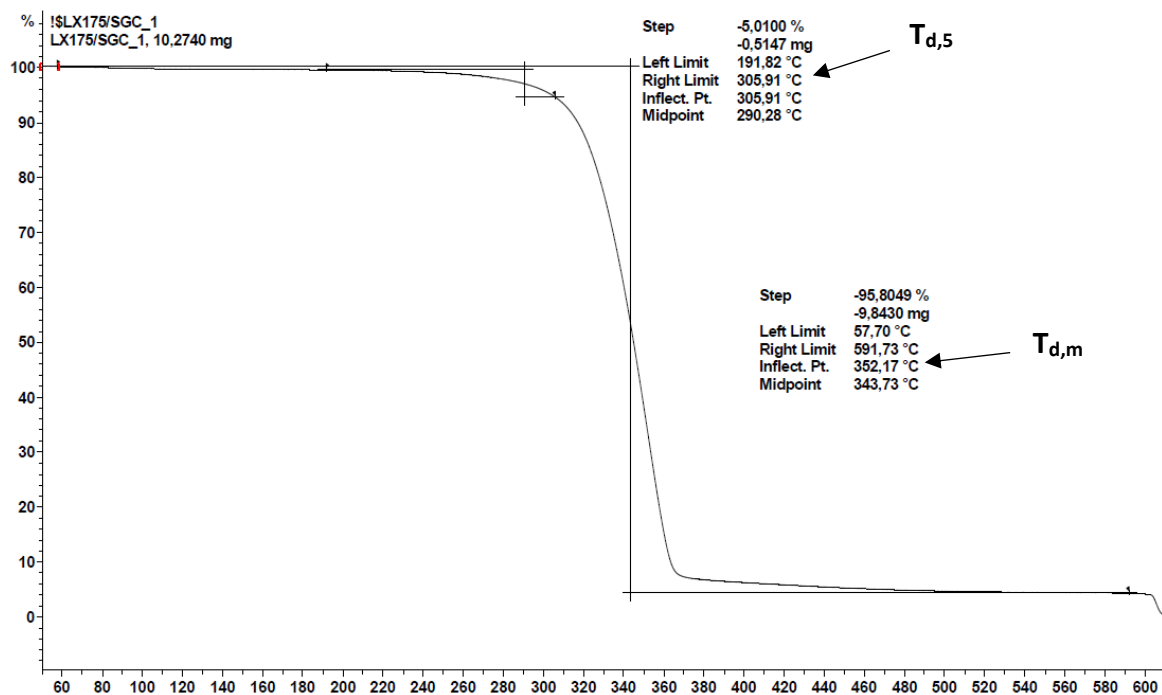
Termogravimetrie studuje změny hmotnosti materiálu v důsledku uvolnění plynných produktů v závislosti na teplotě. Tato metoda termické analýzy umožňuje určit teplotu rozkladu, termickou a oxidační stabilitu materiálu nebo také obsah aditiv a plniv ve zkoumaném vzorku. Termogravimetrická analýza v experimentální části byla realizována na přístroji TGA 2 (Mettler Toledo, Švýcarsko), viz obr. 36. Změna hmotnosti zkoumaných vzorků byla zkoumána při konstantním ohřevu 10 °C/min v dynamické inertní atmosféře dusíku o průtoku 50 ml/min.



*Obr.36 Měřicí zařízení Mettler Toledo TGA 2*

Před měřením byly nejprve připraveny vzorky pomocí rotačního mikrotomu Leica RM 2255 (Leica, Německo) s hmotností  $(10 \pm 1)$  mg, které byly následně vloženy do předem navážených kelímků s víčky. Připravené kelímky byly následně vloženy do automatického zásobníku přístroje TGA 2. Analýza s kompenzační metodou hmotnosti probíhala za předem určeného teplotního programu, který sestával z ohřevu (50-600) °C konstantní rychlostí 10 °C/min.

Z naměřených křivek byla vyhodnocena teplota počátku degradace, která odpovídá 5% úbytku hmotnosti vzorku ( $T_{d,5}$ ) a teplota maximálního úbytku hmotnosti ( $T_{d,m}$ ), která byla stanovena pomocí derivační termogravimetrie a odpovídá inflexnímu bodu. Příklad vyhodnocené TG křivky je uveden na obr. 37. Naměřené hodnoty tepelného rozkladu zkoumaných vzorků jsou uvedeny v tab. 20. Měření proběhlo na dvou vzorcích od každé materiálové struktury.



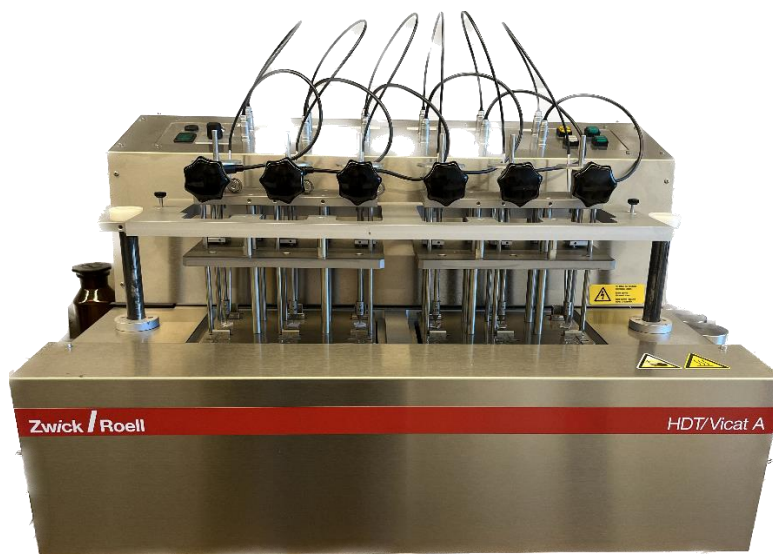
Obr. 37 Záznam TGA křivky pro PLLA LX175/KS (10°C/min)

Tab. 20 Průměrné hodnoty teplot počátku degradace a maximálního úbytku hmotnosti

Materiálová struktura	$T_{d,5}$	$T_{d,m}$
	[°C]	[°C]
L130	310,6	358,5
L130/PHI002 (75/25)	269,4	356,8
L130/PHI002 (50/50)	271,0	289,7
L130/ KS	300,6	343,0
L130/PHI002 (75/25) /KS	270,8	312,7
L130/PHI002 (50/50) /KS	268,4	280,5
LX175	322,8	359,5
LX175/PHI002 (75/25)	278,6	350,8
LX175/PHI002 (50/50)	270,9	285,7
LX175/ KS	305,4	347,8
LX175/PHI002 (75/25) /KS	275,8	328,0
LX175/PHI002 (50/50) /KS	256,5	272,7
PHI002	266,6	288,2
PHI002/KS	267,3	282,2

### 3.7 Tvarová stálost biopolymerních struktur za zvýšené teploty

Tvarová stálost biopolymerních struktur při zvýšených teplotách je stanovována pomocí teploty měknutí dle Vicata (VST) v souladu s ČSN EN ISO 306 [75]. Na zkušební vzorek působí zatížená jehla s plochým hrotem kruhového průřezu 1 mm<sup>2</sup>. Metoda B120 zvolená pro experiment udává zatížení 50 N a rychlost ohřevu 120 °C/h. Použito bylo zkušební zařízení HDT/Vicat A (Zwick/Roell, Německo), viz obr. 38.



*Obr. 38 Měřící zařízení HDT/Vicat A*

Pro stanovení teploty měknutí byly nejprve zkušební tělesa o rozměrech 10 x 10 x 4 mm umístěna horizontálně pod nezatížené jehly tak, aby se jehla dotýkala vzorku minimálně 3 mm od jeho okraje. Nejprve byla silikonová lázeň temperována na teplotu 25 °C, a poté do ní ponořena zkušební tělesa po dobu 2 minut, za účelem ustálení teploty. Následně byla zkušební tělesa zatížena předepsaným závažím o velikosti 50 N. Po 5 minutách byly vynulovány úchylkoměry a nastalo zvyšování teploty konstantní rychlostí 120 °C/h. Teplota měknutí byla zaznamenána ve chvíli, kdy jehla kruhového průřezu dosáhla hloubky 1 mm pod povrchem zkušebního tělesa. Průměrné hodnoty teplot měknutí jednotlivých materiálových struktur ( $\bar{x}$ ) včetně statistického vyhodnocení (směrodatné odchylky ( $\sigma$ ) a intervalu spolehlivosti ( $\mu$ ), v němž se s pravděpodobností 95 % nachází hodnota sledované veličiny) jsou uvedeny v tab. 21.

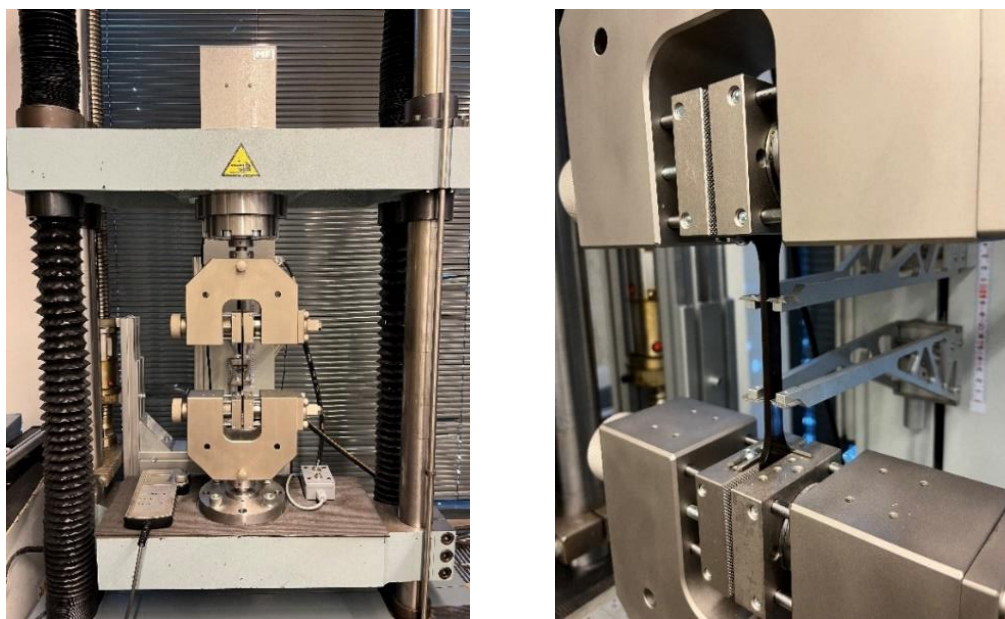
Tab. 21 Průměrné hodnoty teploty měknutí dle Vicata včetně směrodatných odchylek a intervalů spolehlivosti

Materiálová struktura	VST [°C]		
	$\bar{x}$	$\sigma$	$\mu$
L130	60,4	0,2	0,2
L130/PHI (75/25)	59,1	0,2	0,2
L130/PHI (50/50)	71,3	1,1	1,3
L130/KS	57,1	0,1	0,1
L130/PHI (75/25) /KS	57,2	0,2	0,2
L130/PHI (50/50) /KS	71,0	0,6	0,7
LX175	59,8	0,5	0,5
LX175/PHI (75/25)	58,2	0,2	0,2
LX175/PHI (50/50)	70,8	0,9	1,0
LX175/KS	56,8	0,3	0,3
LX175/PHI (75/25) /KS	56,7	0,4	0,4
LX175/PHI (50/50) /KS	68,9	1,4	1,6
PHI	133,7	0,5	0,6
PHI/KS	128,9	1,3	1,4

### 3.8 Mechanické vlastnosti biopolymerních struktur

#### 3.8.1 Stanovení tahových vlastností

Vyrobené zkušební vzorky byly podrobeny tahové zkoušce dle normy ČSN EN ISO 527 [76]. Tahová zkouška byla provedena pomocí trhacího stroje LabTest (Labortech, Česká republika) disponujícího průtahoměrem MFX 500-B (MF Mess&Feinwerktechnik, Německo), viz obr. 39.



Obr. 39 Trhací stroj LabTest (vlevo) a průtahoměr MFX 500-B (vpravo)

Před tahovou zkouškou byla nejprve zjištěna šířka a tloušťka zkušebních vzorků. Upínací počáteční vzdálenost mezi čelistmi ( $L_t$ ) činila 115 mm a počáteční měřená délka ( $L_0$ ) byla 50 mm. Dle normy ČSN EN ISO 527 byla zkušební tělesa zatěžována nejprve rychlostí 1 mm/min do deformace 0,3 % pro stanovení modulu pružnosti v tahu ( $E_t$ ) a následně rychlostí 5 mm/min do okamžiku přetržení pro získání závislosti průběhu napětí na jmenovitém poměrném prodloužení. Vzorek byl nejprve zatížen předpětím o velikosti 2 N, které eliminovalo nepřesnosti v počáteční oblasti diagramu tahové zkoušky. Výstupem zkoušky byl grafický záznam závislosti napětí na jmenovitém poměrném prodloužení. Měření bylo provedeno na 10 zkušebních tělesech od všech jednotlivých vyrobených materiálových struktur. Průměrné hodnoty naměřených tahových vlastností včetně statistického vyhodnocení jsou uvedeny v tab. 22.

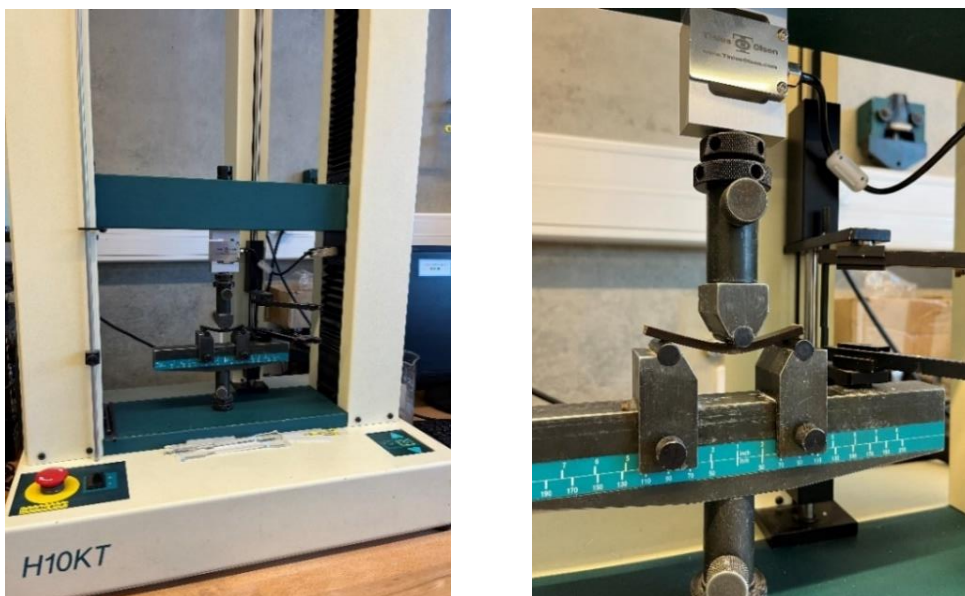
Tab. 22 Průměrné hodnoty tahových vlastností včetně směrodatných odchylek a intervalů spolehlivosti

Materiálová struktura	$E_t$ [MPa]			$\sigma_m$ [MPa]			$\epsilon_{tb}$ [%]		
	$\bar{x}$	$\sigma$	$\mu$	$\bar{x}$	$\sigma$	$\mu$	$\bar{x}$	$\sigma$	$\mu$
L130	3606	39	24	63,9	1,0	0,6	4,9	0,5	0,3
L130/PHI002 (75/25)	3359	53	33	50,4	0,7	0,5	11,5	5,3	3,3
L130/PHI002 (50/50)	3632	127	79	45,5	1,3	0,8	2,3	0,6	0,3
L130/ KS	3543	28	17	39,6	0,5	0,3	3,3	0,3	0,2
L130/PHI002 (75/25) /KS	3073	37	23	33,4	0,4	0,3	3,5	1,0	0,6
L130/PHI002 (50/50) /KS	3647	35	21	36,4	0,3	0,2	2,2	0,2	0,2
LX175	3599	13	8	63,0	0,7	0,4	5,1	1,0	0,6
LX175/PHI002 (75/25)	3418	41	26	51,0	0,4	0,3	9,5	2,0	1,2
LX175/PHI002 (50/50)	3864	36	23	47,6	0,5	0,3	1,9	0,1	0,1
LX175/KS	3563	37	23	39,3	0,6	0,4	3,5	0,5	0,3
LX175/PHI002 (75/25) /KS	3216	30	19	33,9	0,2	0,1	4,3	0,6	0,4
LX175/PHI002 (50/50) /KS	3607	49	30	35,0	0,2	0,1	2,2	0,3	0,2
PHI002	4108	26	16	36,0	0,4	0,2	1,3	0,1	0,1
PHI002/KS	3710	132	82	30,0	1,2	0,7	1,3	0,1	0,1



### 3.8.2 Stanovení ohybových vlastností

Ohybové charakteristiky materiálových biopolymerních struktur byly stanoveny pomocí třibodového ohybu dle ČSN EN ISO 178 [77] na zkušebním stroji Hounsfield H10 KT (Instron, USA), viz obr. 40.



Obr. 40 Zkušební stroj Hounsfield H10 KT (vlevo) a průběh třibodové ohybové zkoušky (vpravo)

Pro tento typ mechanické zkoušky byla vstříkovaná zkušební tělesa obrobena na rozměry 80 x 10 x 4 mm. Vzorky byly umístěny na dvě podpěry, které od sebe byly vzdáleny 64 mm. Následně byl vzorek zatěžován uprostřed přitlačným trnem konstantní rychlostí 2 mm/min. Zkouška probíhala do hodnoty deformace, která zaručovala překročení meze pevnosti v ohybu. V průběhu zkoušky bylo z grafické závislosti stanoveno napětí ( $\sigma_1$ ) při deformaci 0,05 % ( $\varepsilon_1$ ) a napětí ( $\sigma_2$ ) při deformaci 0,25 % ( $\varepsilon_2$ ). Ze zaznamenaných hodnot byl vypočten modul pružnosti v ohybu ( $E_f$ ) dle rovnice (9). Měření bylo provedeno na 5 zkušebních tělesech dané materiálové struktury a výsledky pevnosti a modulu pružnosti v tahu jsou uvedeny v tab. 23.

$$E_f = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \quad (9)$$

kde:

$E_f$	modul pružnosti v ohybu	[MPa]
$\sigma_1$	napětí v ohybu naměřené při hodnotě $\varepsilon_1=0,05$ %	[MPa]
$\sigma_2$	napětí v ohybu naměřené při hodnotě $\varepsilon_2=0,25$ %	[MPa]

Tab. 23 Průměrné hodnoty ohybových vlastností včetně směrodatných odchylek a intervalů spolehlivosti

Materiálová struktura	$E_f$ [MPa]			$\sigma_{fM}$ [MPa]		
	$\bar{x}$	$\sigma$	$\mu$	$\bar{x}$	$\sigma$	$\mu$
L130	3398	85	75	107,2	0,5	0,4
L130/PHI002 (75/25)	3424	41	36	92,1	0,5	0,4
L130/PHI002 (50/50)	3999	23	20	88,2	1,4	1,2
L130/KS	3386	88	77	74,8	0,5	0,4
L130/PHI002 (75/25) /KS	3205	25	22	64,0	0,5	0,4
L130/PHI002 (50/50) /KS	3670	109	96	68,2	0,6	0,5
LX175	3406	44	39	106,5	0,6	0,5
LX175/PHI002 (75/25)	3460	27	24	90,5	0,1	0,1
LX175/PHI002 (50/50)	3835	20	18	77,9	2,0	1,7
LX175/KS	3413	42	37	75,7	0,2	0,2
LX175/PHI002 (75/25) /KS	3279	48	42	64,4	0,3	0,3
LX175/PHI002 (50/50) /KS	3648	41	36	65,0	0,4	0,3
PHI002	4261	27	23	60,0	0,5	0,4
PHI002/KS	3875	101	88	51,2	0,5	0,4

### 3.8.3 Stanovení rázové houževnatosti Charpy

Při stanovování rázových vlastností metodou Charpy dle ČSN EN ISO 179-1 [78] je zkušební těleso umístěno vodorovně na podpěrách a přeraženo úderem rázového kyvadla. Směr rázu je veden středem vzdálenosti mezi podpěrami (62 mm). Zkušební vzorky byly stejně jako u ohybové zkoušky zhotoveny obrobením vstřikovaných zkušebních těles na rozměry 80 x 10 x 4 mm. Zkouška byla provedena pomocí zkušebního zařízení Resil Ceast 5.5 (Ceast, Itálie), které disponuje kyvadlem s nominální energií do 5 J, viz obr. 41. Směr rázu působil na užší stranu zkušebního tělesa (metoda ISO 179-1/1eU). Před samotným měřením bylo nejprve nutné zjistit ztrátovou energii tím, že bylo kyvadlo puštěno naprázdno. Tato hodnota se poté odečetla při každém měření od celkové energie, která byla potřeba k přeražení vzorku. Pro stanovení rázové houževnatosti ( $a_{cu}$ ) byla použita rovnice (10).

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

kde:

$a_{cU}$	rázová houževnatost Charpy	[kJ/m <sup>2</sup> ]
$E_c$	korigovaná energie potřebná k přeražení zkušebního tělesa	[J]
$h$	tloušťka zkušebního tělesa	[mm]
$b$	šířka zkušebního tělesa	[mm]



**Obr. 41** Zkušební zařízení pro stanovení rázové houževnatosti Charpy Resil Ceast 5.5

Celkem bylo testováno 7 zkušebních těles od každé materiálové struktury. Průměrné vypočtené hodnoty rázové houževnatosti Charpy jsou uvedeny v tab. 24. Při měření došlo u všech zkušebních těles k přeražení typu „C“ (úplné přeražení). Jelikož je teplota skelného přechodu ( $T_g$ ) materiálu PHI002 rovna 5 °C [65], byla rázová houževnatost Charpy provedena také při teplotě (-50 °C) pro porovnání rázového chování materiálu ve sklovitém a kaučukovitém stavu.

Tab. 24 Průměrné hodnoty rázové houževnatosti Charpy včetně směrodatných odchylek a intervalů spolehlivosti

Materiálová struktura	$a_{cU}$ [kJ/m <sup>2</sup> ] (23 °C)			$a_{cU}$ [kJ/m <sup>2</sup> ] (-50 °C)		
	$\bar{x}$	$\sigma$	$\mu$	$\bar{x}$	$\sigma$	$\mu$
L130	17,8	0,4	0,3	24,8	1,1	0,8
L130/PHI002 (75/25)	22,3	0,6	0,5	20,5	1,0	0,8
L130/PHI002 (50/50)	11,8	0,6	0,5	16,1	0,4	0,3
L130/KS	11,8	0,9	0,7	10,3	1,3	1,0
L130/PHI002 (75/25) /KS	10,3	1,2	0,9	10,4	1,2	0,9
L130/PHI002 (50/50) /KS	8,8	1,2	0,9	7,5	1,2	0,9
LX175	17,0	0,7	0,5	24,7	0,6	0,4
LX175/PHI002 (75/25)	15,5	0,6	0,4	19,1	0,8	0,6
LX175/PHI002 (50/50)	10,8	1,2	0,9	14,2	1,0	0,8
LX175/KS	10,8	1,7	1,3	11,8	0,9	0,7
LX175/PHI002 (75/25) /KS	11,3	1,3	0,9	10,1	1,7	1,3
LX175/PHI002 (50/50) /KS	9,4	0,4	0,3	7,7	1,2	0,9
PHI002	5,6	0,4	0,3	7,4	0,4	0,3
PHI002/KS	5,9	0,6	0,4	5,5	0,5	0,4

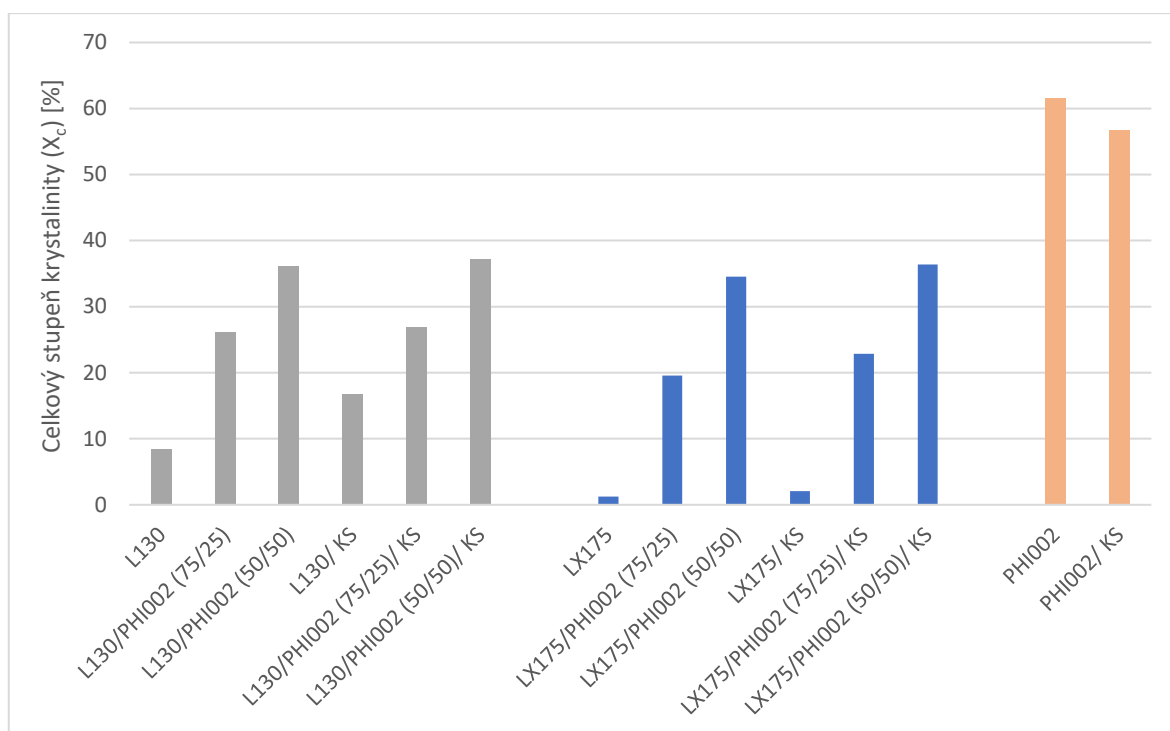
## 4 Vyhodnocení a diskuze výsledků

### 4.1 Vyhodnocení užitečných vlastností

Pro posouzení užitečných vlastností vytvořených biopolymerních směsí, následně modifikovaných odpadním částicovým plnivem (kávovou sedlinu), byly vyhodnocovány jejich strukturní, termické a mechanické vlastnosti. Hodnoty vychází z testování zkušebních těles a odráží skutečné vlastnosti určené zpracovatelskými podmínkami při výrobě.

Pomocí prvního ohřevu z DSC analýzy byla vyhodnocena schopnost krystalizace při reálných zpracovatelských podmínkách jednotlivých materiálových struktur, což odráží jejich výsledné vlastnosti, které vzniknou mísením a zpracováním materiálu PLLA a PHBV. Hodnoty celkového stupně krystalinity vyhodnocené z první fáze ohřevu jsou uvedeny v tab. 17, respektive obr. 42, přičemž je viditelný vliv vysoce krystalického materiálu PHBV na celkový stupeň krystalinity vytvořené směsi. V případě matrice PLLA L130, která za daných podmínek chlazení vytváří omezenou krystalickou fázi ( $X_c=8\%$ ), dochází mísením s PHI002 k nárůstu krystalické struktury. U směsi obsahující 50 hmot. % PHBV byl zjištěn nárůst téměř 4,3krát, respektive o 3,1krát při koncentraci 25 hmot. %. U amorfnní PLLA LX175 došlo mísením s materiálem PHI002 k enormnímu nárůstu celkového stupně krystalinity. U směsi s koncentrací 25 hmot. % PHI002 z 1,3 % na 19,6 %, při koncentraci 50 hmot. % až na 34,6 %. PHBV je tedy schopné pozitivně ovlivnit celkový stupeň krystalinity směsi s PLA, na což ukazuje také studie Kandy a kol. [79], která zaznamenala u PLA zvyšující se celkový stupeň krystalinity již s malým přídávkem PHBV (10 hmot. %). Při následném zvyšování podílu PHBV bylo ve směsi PLA/PHBV dosaženo maxima stupně krystalinity při 70 hmot. % PHBV. To vysvětluje Kanda omezenou schopností PLLA krystalizovat v důsledku přítomnosti velkého podílu krystalitů PHBV.

Vliv kávové sedliny jako nukleačního činidla byl potvrzen již v předchozích pracích [4–6]. Přidáním kávové sedliny do materiálových struktur došlo k velkým změnám pouze u čisté PLLA L130, kde bylo dosaženo při 10 hmot. % KS celkového stupně krystalinity 16,7 %, což je téměř dvojnásobný nárůst. U amorfnní matrice PLLA LX175 došlo k minimální změně stupně krystalinity. Je to dáno pravděpodobně nepravidelností molekulové struktury, respektive horší stereochemickou čistotou biopolymeru Luminy LX175 (tj. vyšším podílem D-izomerů). Naopak u čistého PHI002 došlo k mírnému poklesu a je zřejmé, že částice kávové sedliny zde zamezují tvorbě krystalické struktury (růstu sférolitů) jinak vysoce krystalického biopolymeru PHI002. Směsi vlivem KS nevykazovaly další nárůst krystalické fáze (drobné nuance jsou statisticky nevýznamné).



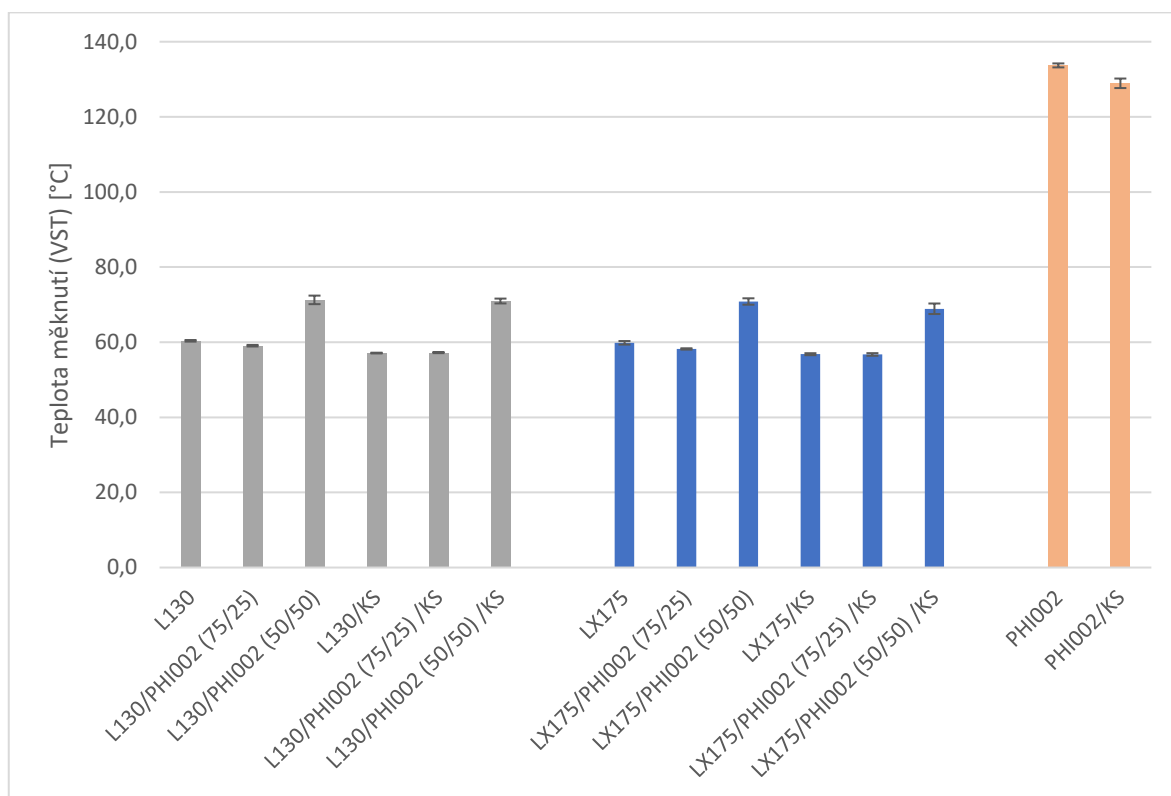
**Obr. 42** Porovnání celkového stupně krystalinity materiálových struktur stanoveného z první fáze ohřevu DSC analýzy

#### 4.1.1 Vyhodnocení teploty měknutí dle Vicata

Jedním z hlavních cílů při vytváření polymerních směsí v experimentální části bylo zkoumání modifikace PLLA za účelem zvýšení její tvarové stálosti v důsledku vyššího obsahu krystalického podílu ve struktuře materiálu. Nízká tvarová stálost PLLA jednou z jejích velkých nevýhod. Teplota měknutí je odrazem stupně krystalinity materiálu, a proto se předpokládá, že by vysoce krystalický materiál PHI002 mohl pozitivně ovlivnit tvarovou stálost materiálu PLLA. Z obr. 43 je porovnáním čisté PLLA L130 s biopolymerní směsí PLLA L130/PHI002 (75/25) patrné, že nenastala výrazná změna teploty měknutí i přes zvýšený stupeň krystalinity. Naopak u směsi PLLA L130/PHI002 (50/50) došlo k nárůstu teploty měknutí o 20 % na 71 °C v důsledku většího podílu krystalické fáze oproti čisté PLLA L130 (z 8,4 % na 36,1 %). Přidáním kávové sedliny do materiálových struktur došlo k poklesu teploty měknutí o 1 ÷ 4 %, a to u PLLA matrice, přestože zde kávová sedlina působí jako nukleační činidlo a došlo ke zvýšení stupně krystalinity. Přidáním kávové sedliny do PLLA L130 došlo k poklesu teploty měknutí z 60 °C na 57 °C, podobně tomu bylo u směsi PLLA L130/PHI 002 (75/25), kde došlo přidáním kávové sedliny k poklesu teploty měknutí z 59 °C na 57 °C. Směs PLLA L130/PHI002 (50/50) přidáním kávové sedliny nevykazovala změnu teploty měknutí. Směsi PLLA LX175/PHI002 vykazovaly obdobný trend, kde v případě směsi (75/25) došlo k mírnému snížení teploty měknutí i přes skutečnost, že došlo k nárůstu stupně krystalinity na 19,6 % oproti 1,25 % u čisté PLLA LX175. Směs PLLA LX175/PHI002 (50/50) vykazovala stejný nárůst teploty

měknutí jako tomu bylo u PLLA L130 o 20 % z 60 °C na 71 °C. Přidáním kávové sedliny do materiálových struktur došlo k poklesu teploty měknutí v rozmezí 2 ÷ 5 %. Oproti směsi PLLA L130/PHI002 (50/50) s kávovou sedlinou, kde nedošlo ke změně teploty měknutí, došlo u materiálové struktury s PLLA LX175 k poklesu o 2 %. U materiálu PHI002 došlo přidáním kávové sedliny také k avizovanému poklesu teploty měknutí z 134 °C na 129 °C. Kávová sedlina snižuje teplotu měknutí téměř u všech materiálových struktur PHI002 (při jejím množství 10 hmot. %) až o 5 % (v důsledku zvyšování hydrofilní povahy kompozitu).

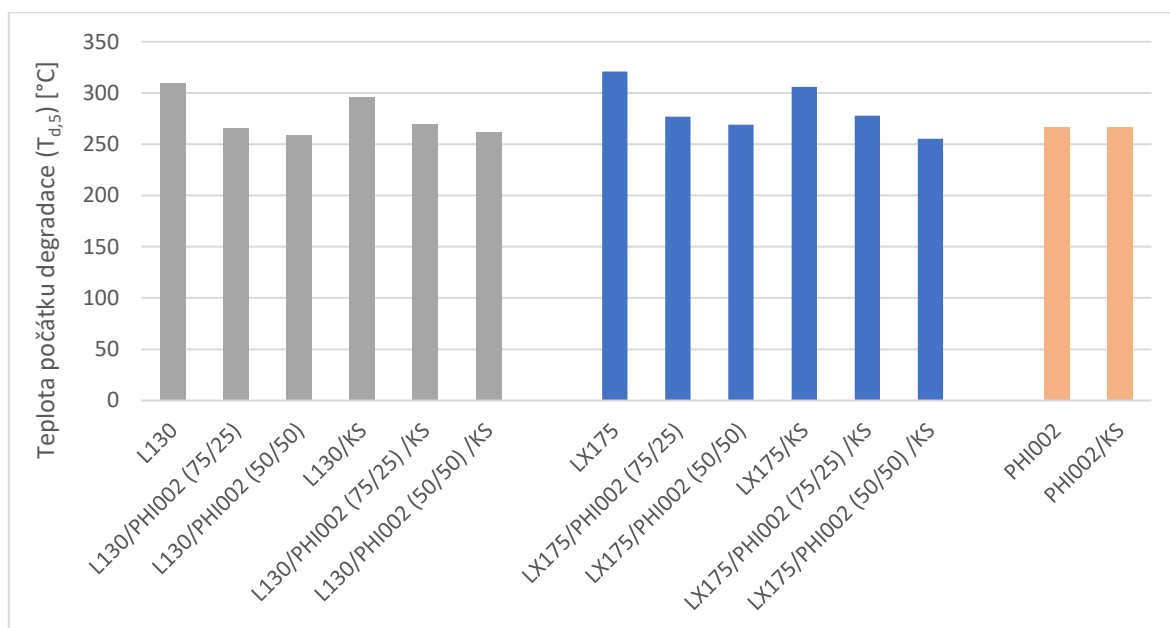
Z analýzy je zřejmé, že přidáním PHI002 do PLLA nastává nárůst teploty měknutí zejména až s vyšším procentuálním podílem PHI002 ve směsích. Směsi s 25 hmot. % PHI002 vykazují stejnou tvarovou stálost jako čistá PLLA, zatímco stupeň krystalinity se výrazně zvýšil. Zároveň i přes hydrofilní povahu kávová sedlina (v množství do 10 hmot. %) zásadní negativní vliv na výslednou hodnotu teploty měknutí, což lze považovat za pozitivní zjištění pro další použití kávové sedliny jako částicového plniva.



**Obr. 43** Porovnání teplot měknutí materiálových struktur

#### 4.1.2 Vyhodnocení tepelné stability

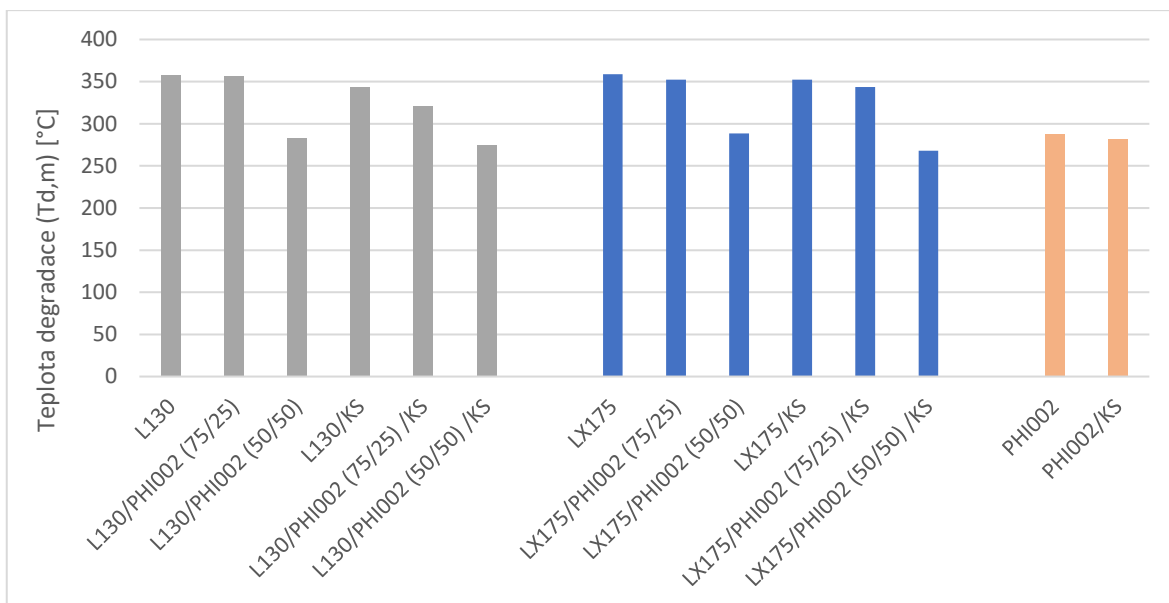
Strukturní tepelná stabilita materiálových systémů byla sledována pomocí termogravimetrie. Zjišťována byla teplota počátku degradace ( $T_{d,5}$ ) a teplota maximálního úbytku hmotnosti ( $T_{d,m}$ ). Počátek degradace čisté matrice PLLA L130 byl stanoven na 310 °C, respektive 323 °C v případě PLLA LX175, zatímco u matrice PHI002 na hodnotě 267 °C. Mísením PLLA s materiálem PHI002 docházelo ke snížení počátku degradace, viz obr. 44. Kávovalá sedlina zapříčinila mírný pokles počátku degradace u čistých PLLA matric, zatímco u PHI002 a polymerních směsí PLLA/PHI002 tento vliv není, výjimkou je pouze směs PLLA LX175/PHI002 (50/50), kde došlo přidáním kávovalé sedliny k poklesu teploty počátku degradace o 6 % na konečných 255 °C.



Obr. 44 Porovnání teplot počátku degradace materiálových struktur

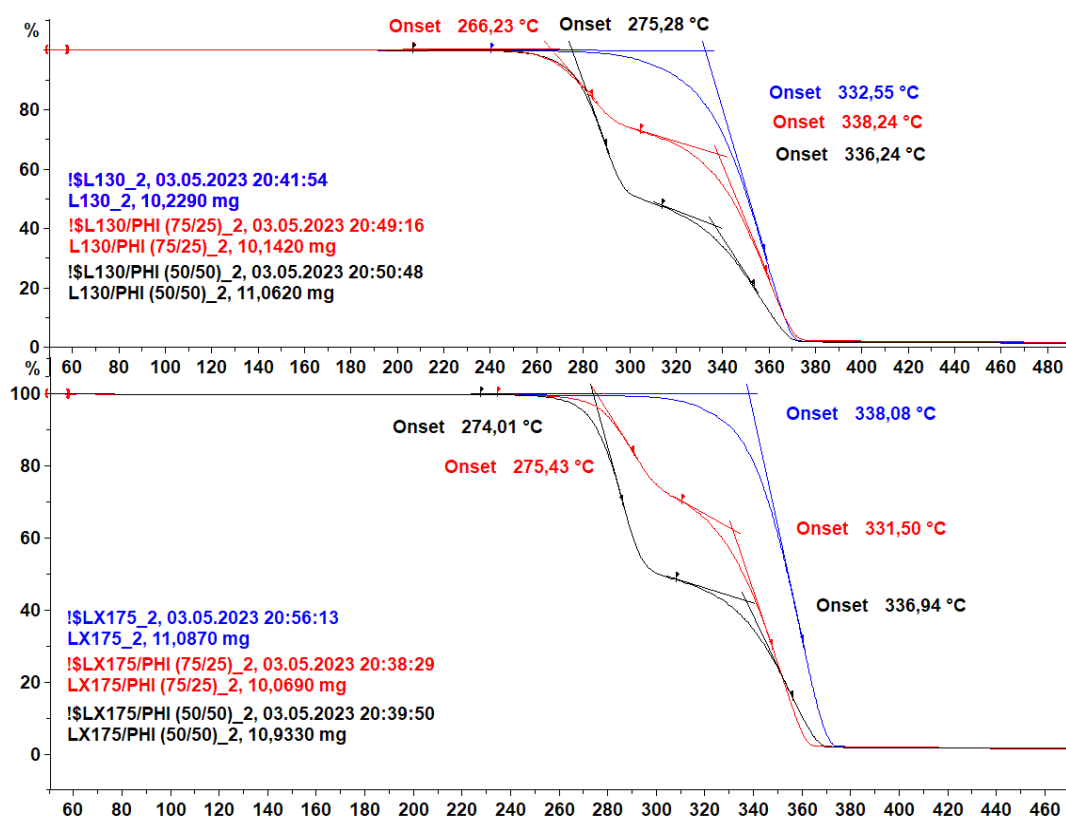
Kávovalá sedlina způsobila u matric PLLA mírné urychlení rozkladu, viz obr. 45. Teplota maximálního úbytku hmotnosti ( $T_{d,m}$ ) byla snížena v rozmezí 2 ÷ 11 %. Největší pokles byl zaznamenán u matrice PLLA L130/PHI002 (75/25), kdy se přidáním kávovalé sedliny snížila ( $T_{d,m}$ ) z 357 °C na 312 °C. Efekt kávovalé sedliny na urychlení degradačních procesů PLLA L130 je pozorován již v předešlých pracích [4, 5] na katedře strojírenské technologie, přičemž stejného efektu dosahuje i ve spojení s PLLA LX175, respektive materiál PHI002 přítomnost kávovalé sedliny neovlivňuje. Studie Nekhamanuraka a kol. [80] se zabývala vlivem plniva obsahujícího mastné kyseliny. Bylo zjištěno, že za zvýšených teplot nastává chemická reakce mezi mastnými kyselinami s esterovými vazbami matrice, čímž dochází k jejich štěpení a poklesu tepelné stability. To je také pravděpodobně důvod proč kávovalá sedlina, která obsahuje mastné kyseliny, snižuje tepelnou stabilitu materiálových struktur. Výsledky při zkoušení tepelné stability materiálových struktur odpovídají výsledkům ze studie [80].





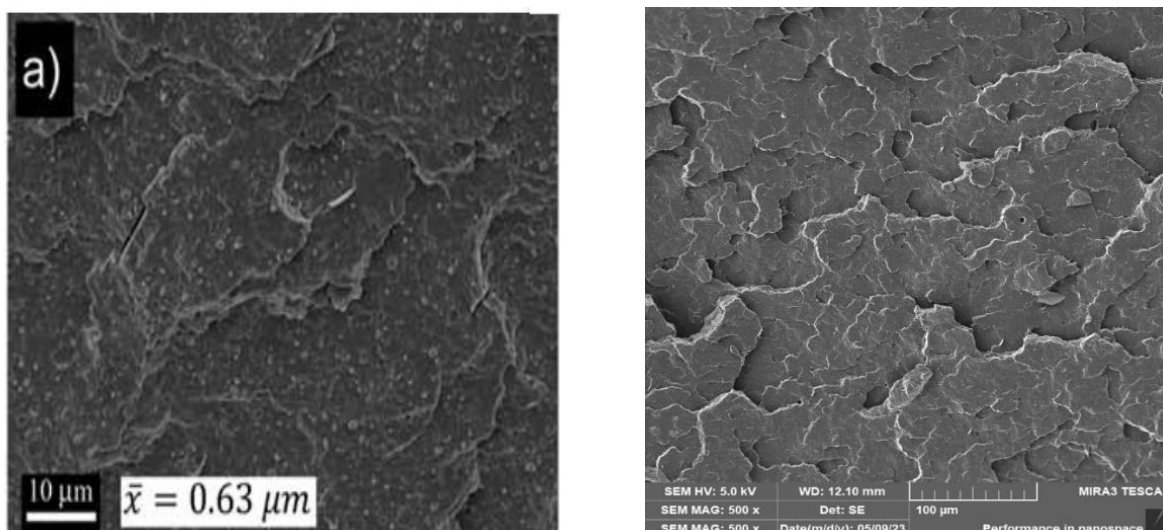
Obr. 45 Porovnání teplot degradace materiálových struktur

Zajímavé zjištění nastalo při posuzování teploty maximálního úbytku ( $T_{d,m}$ ). Směsi PLLA s PHI002 vykazovaly dvoustupňový úbytek hmotnosti (viz obr. 46), přičemž první z nich nastal přibližně při teplotě 270 °C a další přibližně při 335 °C. První zlom souvisí s tepelnou degradací PHI002 a druhý zlom je důsledkem degradace PLLA. Skutečnost, že směsi vykazovaly fáze degradace odděleně by mohlo potvrzovat jejich omezenou mísitelnost.



Obr. 46 Vyhodnocené TG křivky materiálových struktur L130, L130/PHI002 (75/25) a L130/PHI002 (50/50)

Mísitelnosti je věnována kap. 2.3, přičemž kromě chemické struktury jednotlivých polymerů rozhoduje o jejich vzájemné mísitelnosti také molekulová hmotnost. Obdobná skutečnost byla uvedena ve studii González-Ausejo a kol. [81], kde byla omezená mísitelnost těchto dvou biopolymerů indikována též pomocí termogravimetrické analýzy a skenovací elektronové mikroskopie. Termogravimetrická analýza odhalila obdobný dvoustupňový degradační proces. Snímky ze skenovací elektronové mikroskopie ukazovaly separaci jednotlivých fází a přítomnost oddělovacího jevu. Ve studii González-Ausejo a kol. [81] bylo použito minerální částicové plnivo sepiolit, které dokázalo v nemísitelných směsích PLA/PHBV zajistit homogennější morfologii. Pro porovnání je níže použit snímek uvedené studie a snímek vytvořený v rámci experimentu (v obou případech se jedná o směs PLLA/PHBV (75/25)), viz obr. 47. Ve studii Sanchez-Safont a kol. [82] byly směsi PLA s PHBV kompatibilizovány pomocí isokyanátů, což se projevilo zlepšením mechanických vlastností, avšak u tepelné stability nebyla zjištěna pozitivní změna.



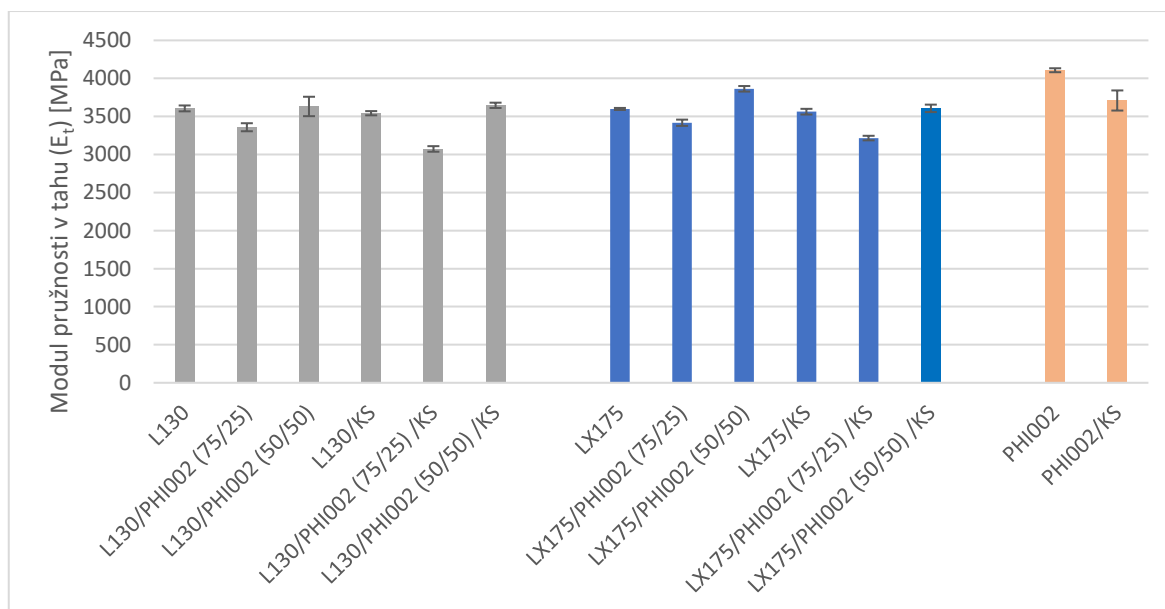
Obr. 47 Porovnání SEM snímku směsi PLLA/PHBV (75/25) ze studie [80] (vlevo) se snímkem z experimentu (vpravo)

#### 4.1.3 Vyhodnocení tahových vlastností

Z obr. 48 je patrné, že u biopolymerní směsi PLLA L130 / PHI 002 (50/50) nedošlo oproti čisté PLLA L130 k významné změně modulu pružnosti v tahu. U směsi PLLA L130 / PHI002 (75/25) došlo k poklesu modulu pružnosti o 7 % z 3606 MPa na 3359 MPa. Tento pokles je v rozporu s očekáváním, že se zvyšujícím se stupněm krystalinity dochází k růstu modulu pružnosti, jelikož u směsi došlo ke zvýšení stupně krystalinity na 26,1 % oproti čisté PLLA, která vykazovala stupeň krystalinity 8,4 %. Navíc biopolymer PHI002 vykazuje o 14 % vyšší tuhost než PLLA L130. Přidáním kávové sedliny došlo u biopolymerní směsi PLLA L130 / PHI002 (75/25) k dalšímu 10% poklesu modulu pružnosti. U ostatních materiálových struktur nedošlo přidáním kávové sedliny

k negativním změnám modulu pružnosti. U materiálových struktur PLLA LX175 došlo k obdobným změnám, přičemž u biopolymerní směsi PLLA LX175 / PHI002 (50/50) došlo k 7% nárůstu modulu pružnosti oproti čisté PLLA LX175. Směs PLLA LX175 o nižší koncentraci PHI002 vykazovala opět pokles modulu pružnosti. Přidáním kávové sedliny došlo k dalšímu snížení v rozmezí 1 ÷ 7 %. U čistého materiálu PHI002 bylo dosaženo nejvyššího modulu pružnosti ze všech materiálů (4108 MPa) a přidáním kávové sedliny došlo ke snížení o 10 %.

Souhrnně lze říci, že přidání kávové sedliny zapříčinilo mírný pokles modulu pružnosti téměř u všech materiálových struktur, což je v souladu s výsledky předchozích studií provedených na katedře strojírenské technologie [4–6], tato změna při 10 hmot. % plniva není nikterak výrazná. Mezi důležité faktory patří například polární povaha plniva (kávové sedliny), protože s jeho rostoucím podílem roste navlhavost materiálové struktury a tím klesá její tuhost. Tento fakt lze hodnotit pozitivně a kávová sedlina se jeví jako vhodné částicové plnivo pro zachování dostatečné tuhosti materiálu. V případě biopolymerních směsí bylo dokázáno zvýšení krystalického podílu, což se však nepromítlo jednoznačně do zvýšení tuhosti materiálových struktur, pravděpodobně v důsledku jejich omezené mísitelnosti. Při malém množství PHBV v PLLA matrici (do 25 %) se tuhost zhoršuje, nárůst byl zaznamenán při poměru PLLA/PHBV (50/50) u struktury LX175/PHI002, kde je krystalizace dána vlivem PHBV, zatímco u směsi L130/PHI002 mají předpoklady krystalizovat oba biopolymerní materiály a vývoj krystalických útvarů může probíhat odlišným způsobem.

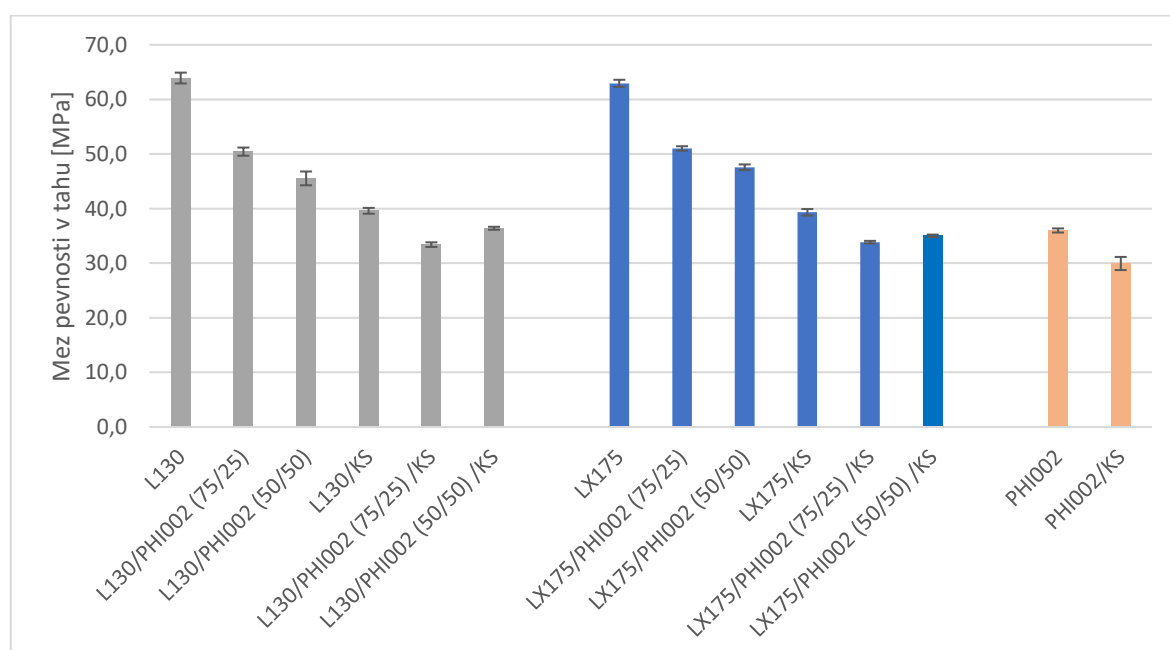


Obr. 48 Modul pružnosti v tahu materiálových struktur

Na obr. 49 jsou graficky vyneseny pevnosti v tahu, u materiálů PLLA L130 a PLLA LX175 byla naměřena obdobná hodnota meze pevnosti kolem 63 MPa. Materiál PHI002 dosahuje pouze 60 %

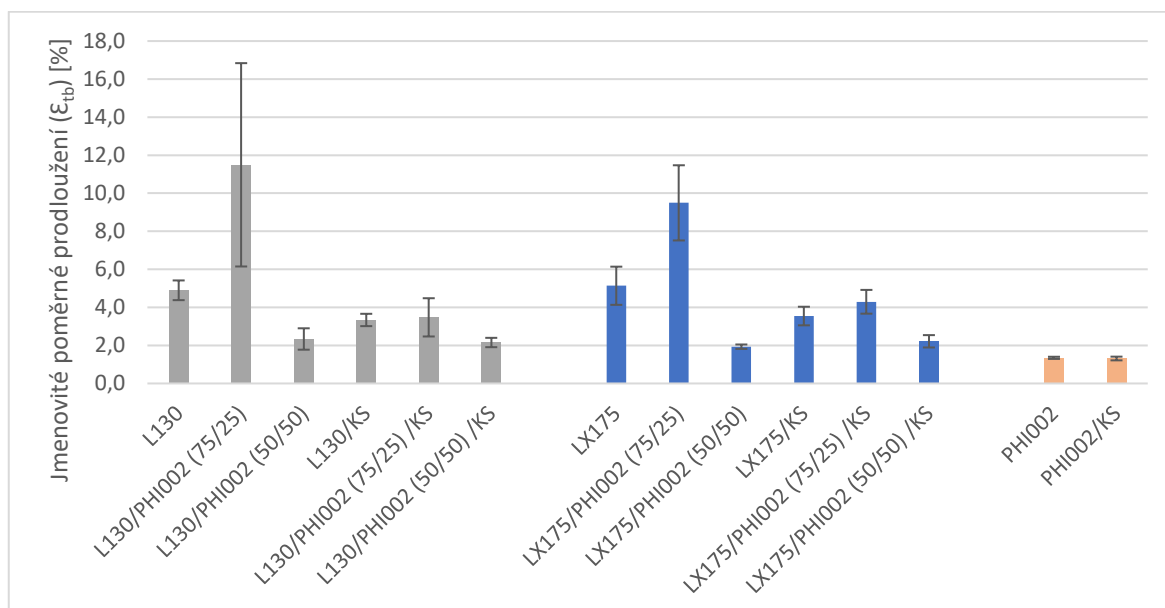
této hodnoty. PHI002 je biopolymer s vysokým podílem krystalické fáze, která omezuje pohyb makromolekul a snižuje jejich schopnost deformace, což se pravděpodobně projevuje zhoršenou mechanickou pevností. Směsi PLLA/PHBV s různým typem PLLA mohou být v diskuzi porovnávány dohromady, protože směsi PLLA L130 a PLLA LX175 s PHI002 vykazovaly téměř totožné hodnoty v rámci směrodatné odchylky. Hodnoty meze pevnosti v tahu směsí jsou zásadně ovlivněny rozdílností pevnosti těchto materiálů, a proto se vzrůstajícím podílem PHI002 klesá také hodnota meze pevnosti. U směsí PLLA / PHI002 (75/25) byl zaznamenán 20% pokles a u směsí s vyšším podílem PHI (50 hmot. %) byl tento pokles až o 30 %. Kávová sedlina zapříčinila další pokles pevnosti materiálu, kde u čistých materiálů PLLA nastalo snížení pevnosti z 63 MPa na 39 MPa, tedy pokles téměř o 40 %. U směsí byl trend snížení pevnosti přidáním kávové sedliny obdobný.

Použitím částicového plniva byl pokles pevnosti v tahu očekáván. Úkolem částicového plniva není zlepšovat pevnostní charakteristiky materiálových struktur, nýbrž zajišťovat lepší strukturní vlastnosti. Důležitým ukazatelem pro plniva je tzv. aspektivní poměr, jenž vyjadřuje poměr největšího a nejmenšího rozměru částic, přičemž čím vyšší je hodnota aspektivního poměru, tím vyššího vyztužujícího efektu je dosaženo. Částicová plniva dosahují oproti vláknům řádově nižšího aspektivního poměru, a proto není dosahováno zlepšení mechanických vlastností. Dalšími faktory ovlivňující výsledné mechanické vlastnosti jsou polární povaha přírodních plniv, která ovlivňuje navlhavost celého kompozitního systému, nebo disperze částic. Při nedostatečné disperzi plniva v polymeru může docházet k tvorbě agregátů částic, které oslabují strukturu a snižují pevnost, toto však na základě snímků z elektronové mikroskopie nebylo potvrzeno.



Obr. 49 Mez pevnosti v tahu materiálových struktur

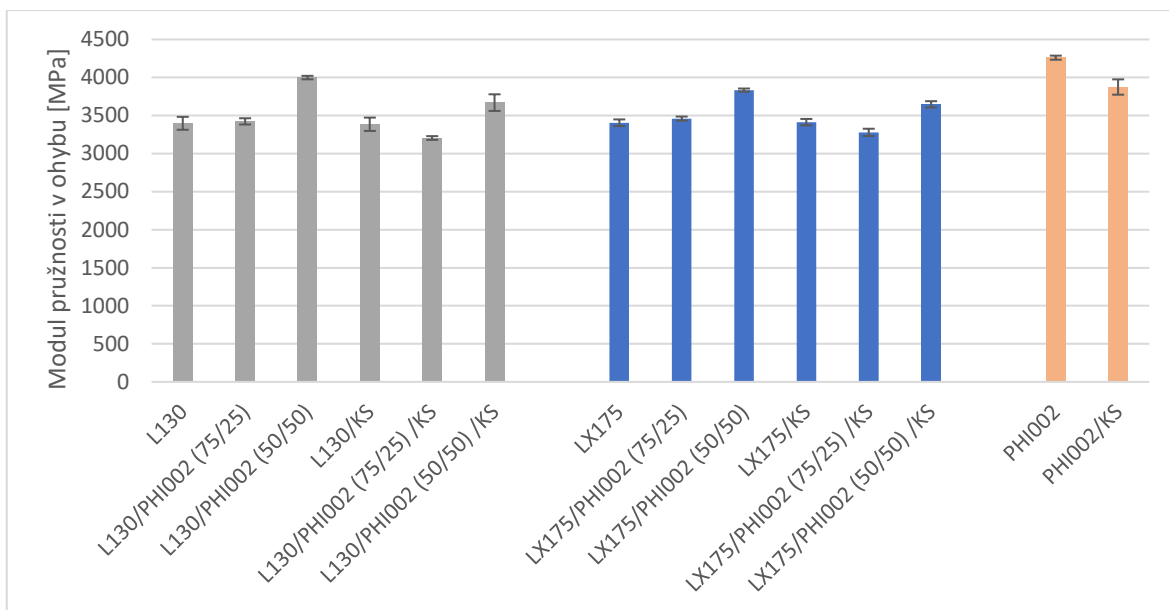
Porovnáním čistých materiálů PLLA s jejich směsmi s PHI002 došlo k zajímavé změně zejména u směsí PLLA / PHI (75/25), viz obr. 50. U biopolymerní směsi PLLA L130 / PHI (75/25) došlo k nárůstu celkové tažnosti (jmenovitého poměrného prodloužení) o 134 %, respektive v případě PLLA LX175/PHI002 (75/25) o 86 % a to přesto, že  $\epsilon_{tb}$  je u PHI002 nižší než u použitých PLLA biopolymerů. Podobných nárůstů je deklarováno například ve studii Nanda a kol. [54], ve které bylo zjištěno, že použitím stejných technologických parametrů při výrobě směsí a čistých materiálů, nastalo u směsí zvýšené jmenovité poměrné prodloužení. S kávovou sedlinou celková tažnost klesá, je to dáno velikostí plniva, které působí jako koncentrátor napětí, snižující nejen pevnost, ale i tažnost.



Obr. 50 Jmenovité poměrné prodloužení při přetržení v tahu materiálových struktur

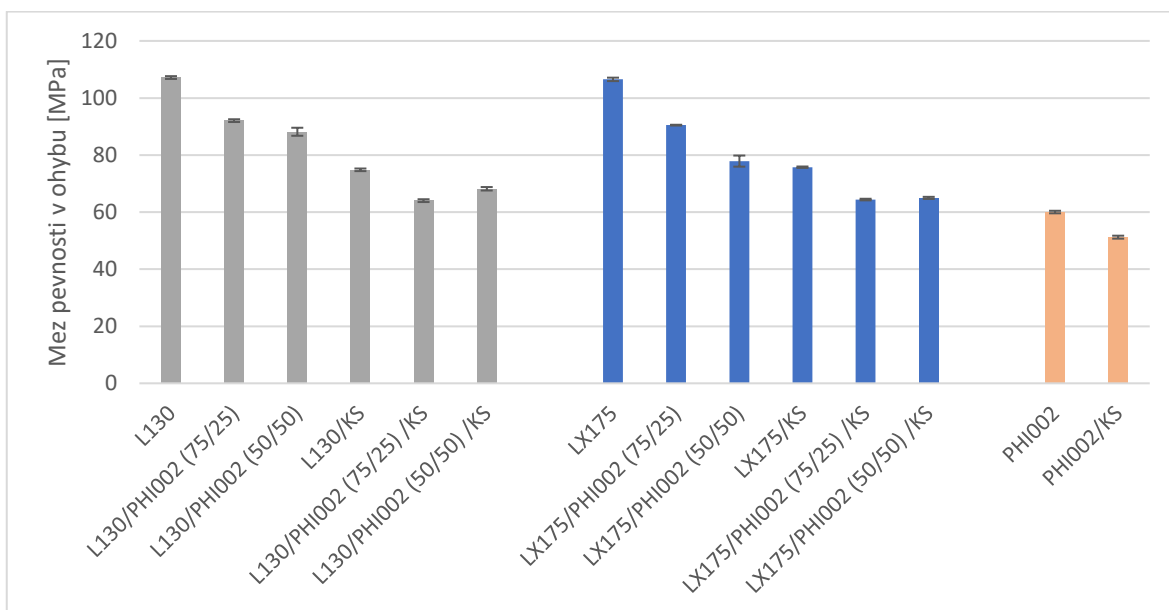
#### 4.1.4 Vyhodnocení ohybových vlastností

Podobně jako tomu bylo u tahových vlastností, také u modulu pružnosti v ohybu nedošlo k výrazným změnám, viz obr. 51. Obě PLLA dosahovaly obdobné hodnoty modulu pružnosti přibližně 3400 MPa, přičemž mísením s materiálem PHI002, který dosáhl hodnoty přibližně 4250 MPa, docházelo ve směsích s přibývajícím množstvím PHI ke zvyšování modulu pružnosti v ohybu. Oproti výsledkům stanovených tahovou zkouškou je zde však viditelnější rozdíl v závislosti na podílu krystalické fáze v materiálových strukturách. Nejvyšších hodnot modulu pružnosti dosahovaly tedy směsi tvořené z 50 % matricí PHI002, které dosahovaly nejvyšších hodnot stupně krystalinity. V případě spojení s matricí PLLA L130 se jedná o hodnotu kolem 4000 MPa (nárůst o 17 % oproti PLLA L130), respektive 3840 MPa ve spojení s matricí PLLA LX175 (nárůst o 13 % oproti PLLA LX175). Kávová sedlina zapříčinila pokles hodnot modulu pružnosti v ohybu v rozmezí  $1 \div 10$  %.



Obr. 51 Modul pružnosti v ohybu materiálových struktur

Z hodnot uvedených na obr. 52 je patrné, že mez pevnosti v ohybu směsí byla stejně jako mez pevnosti v tahu ovlivněna především použitím PHI002, jenž dosahuje pouze 55 % hodnoty meze pevnosti v ohybu PLLA (60 MPa). Výrazného poklesu je zde dosaženo přidáním kávové sedliny, což koresponduje s výsledky předchozích studií zmíněných v diskuzi ohledně tahových vlastností. Přidáním kávové sedliny dochází k největším poklesům meze pevnosti v ohybu u obou použitých matric PLLA a směsí PLLA / PHI002 (75/25). Ve všech případech jde shodně o přibližně 30% pokles. Směsi PLLA / PHI002 (50/50) dosahují u matrice PLLA L130 23% poklesu, respektive 17% poklesu v případě PLLA LX175. Mez pevnosti v ohybu matrice PHI002 se vlivem kávové sedliny snížila o 15 %.

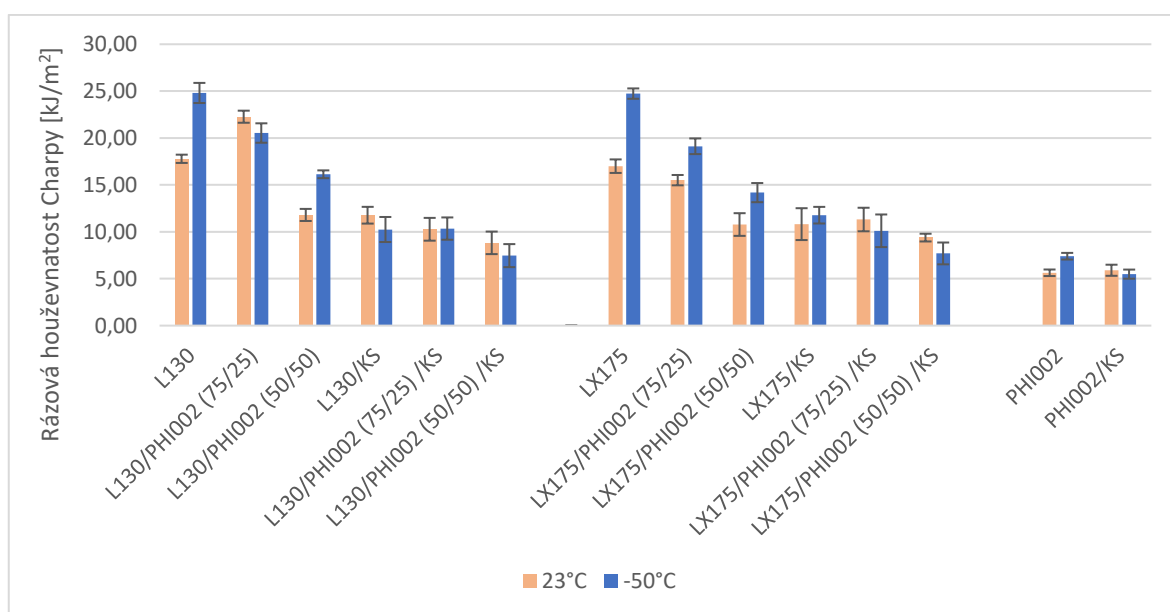


Obr. 52 Mez pevnosti v ohybu materiálových struktur

#### 4.1.5 Vyhodnocení rázové houževnatosti Charpy

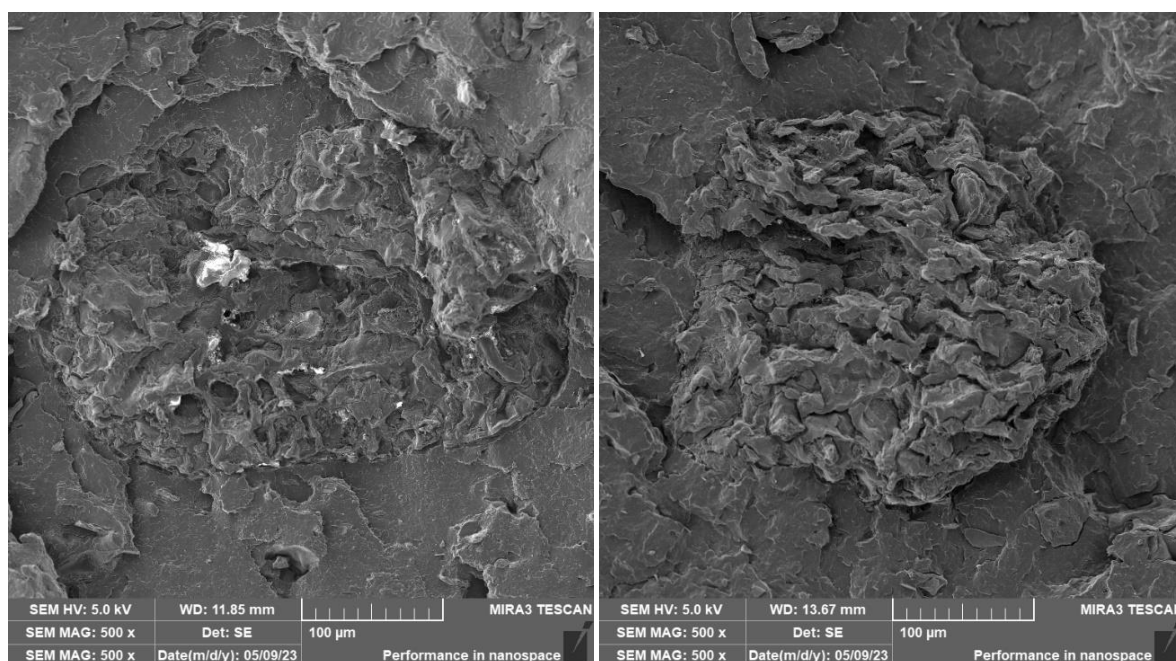
Rázová zkouška byla provedena za teploty 23 °C, kdy se PLLA nachází pod teplotou skelného přechodu ( $T_g=60$  °C) a PHI002 v oblasti kaučukovitého stavu, neboť jeho hodnota teploty skelného přechodu ( $T_g$ ) je rovna 5 °C [65]. Pro porovnání rázového chování materiálu PHI002 ve sklovitém stavu byla rázová houževnatost Charpy provedena také při teplotě (-50 °C). Z výsledků měření rázové houževnatosti (viz obr. 53) je patrné, že zejména u směsí s matricí PLLA L130 dochází k výraznějším změnám. Čistá matrice PLLA L130 dosahuje hodnoty rázové houževnatosti přibližně 18 kJ/m<sup>2</sup>, ale ve směsi s 25 hmot. % PHI002 nastává nárůst téměř o 25 %. Lze se domnívat, že došlo k synergickému efektu mezi jednotlivými složkami, protože s vyšší koncentrací PHI002 nastává pokles o 34 %, který byl očekáván vzhledem k nízké rázové houževnatosti PHI002 (5,64 kJ/m<sup>2</sup>). Navíc rozdíly v houževnatosti u směsi PLLA L130/PHI002 (75/25) korespondují s nárůstem tažnosti materiálu. V případě matrice PLLA LX175 nastal při zkoušení za pokojové teploty (23 °C) obdobný trend, kde narozdíl od celkové tažnosti dochází mísením s PHI002, k poklesu v rozmezí 9 ÷ 37 %, přičemž větší pokles odpovídá vyššímu množství PHI002 ve směsi.

Očekávání založené na poklesu rázové houževnatosti při zkoušení za teploty (-50 °C), která se nachází pod teplotami skelného přechodu všech použitých materiálů, nebylo potvrzeno. U některých zkoušených materiálových struktur bez kávové sedliny nastalo zvýšení rázové houževnatosti. Jedním z faktorů, který pravděpodobně zapříčiňuje tuto skutečnost může být interakce mezi molekulami PLA a PHBV, které vytváří silnější vazby než u čistých materiálů, což se může projevit zvýšenou houževnatostí směsí i při nízkých teplotách. Tuto skutečnost by však bylo vhodné ověřit v navazujících studiích.



Obr. 53 Rázová houževnatost Charpy materiálových struktur při 23 °C a (-50 °C)

Mezi matricí a částicovým plnivem bylo skenovací elektronovou mikroskopií zjištěno dobré mezifázové rozhraní, viz obr. 54. Vliv velikosti částicového plniva na výslednou adhezi k matrici a tím i na mechanické vlastnosti se zabývala studie Shao-Yun-Fu [83]. Desetinásobným zmenšením částic plniva bylo docíleno velmi silné adheze mezi matricí a plnivem, a proto se mechanické vlastnosti zlepšují v některých případech téměř dvojnásobně. Kávová sedlina se při i přes dobrou adhezi jeví při zkoušení houževnatosti materiálů jako koncentrátor napětí, jelikož jejím vlivem dochází ke snížení hodnoty rázové houževnatosti u všech zkoumaných materiálových struktur. U matrice PLLA L130 nastal pokles o 34 %, u jejích směsí (75/25) a (50/50) došlo k poklesu o 55 % a 25 %. Obdobný trend se prokázal také u matrice PLLA LX175, kde nastala snížení o 37 %, respektive 28 % a 13 % v případě směsí. U materiálu PHI002 přidáním částicového plniva zůstala rázová houževnatost při 23 °C zachována.



*Obr. 54 Mezifázové rozhraní mezi matricí PLLA L130 a kávovou sedlinou (vlevo), respektive PLLA LX175 (vpravo)*

## 4.2 Vyhodnocení kinetiky krystalizace

Pro zhodnocení kinetiky krystalizace (tvorby nadmolekulární struktury) byly vzorky materiálových struktur podrobeny DSC analýze, která probíhala při čtyřech rychlostech chlazení: 5, 10, 20 a 40 °C / min, přičemž byl zkoumán nukleační účinek kávové sedliny na PLLA L130, PLLA LX175 s převládající amorfni strukturou a vysoce krystalický materiál PHI002. Zároveň byl sledován vliv mísení materiálů na jejich výslednou nadmolekulární strukturu a rychlost krystalizace.

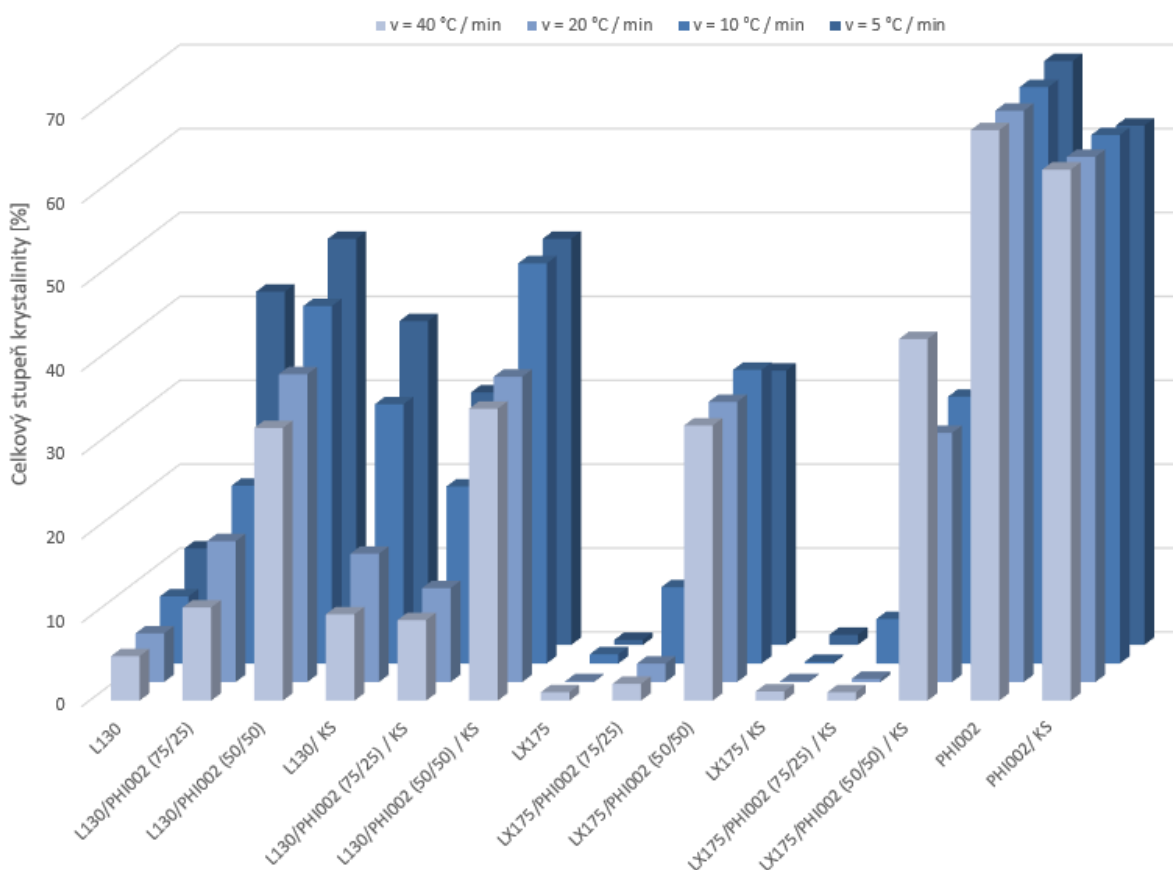


S ohledem na celkový stupeň krystalinity prokázala studie pozitivní vliv mísení PLLA s PHI002 na tvorbu krystalické fáze, viz tab. 16, resp. obr. 55. Směs PLLA L130 / PHI002 (75/25) vykazovala při všech rychlostech ochlazování taveniny nárůst celkového stupně krystalinity. Například při rychlosti ochlazování 40 °C / min byl u směsi zaznamenán stejný podíl krystalické fáze jako u čisté matrice při pomalé rychlosti chlazení (5 °C / min). Nejvyšších hodnot celkového stupně krystalinity dosahovala směs (50/50), u které se projevil vliv většího množství obsaženého vysoce krystalického kopolymeru PHBV. Porovnání je vhodné zejména při vyšších rychlostech chlazení, u kterých je schopnost krystalizace čisté PLLA značně omezena ( $X_c=5\%$ ). U směsi PLLA L130 / PHI002 (75/25) byl zaznamenán více než dvojnásobný nárůst celkového stupně krystalinity ( $X_c=11\%$ ), respektive u směsi (50/50) více než šestnásobný ( $X_c=33\%$ ). Při nejnižší rychlosti byl u směsi (75/25) zaznamenán více než trojnásobný nárůst ( $X_c=42,14\%$ ) a více než čtyřnásobný ( $X_c=48,4\%$ ) u směsi (50/50). Přidáním kávové sedliny do čisté PLLA L130 nastalo zvýšení stupně krystalinity, jehož hodnoty jsou srovnatelné se směsí PLLA L130/PHI002 (75/25). Při nižších rychlostech chlazení může nukleační efekt kávové sedliny překonat vliv mísení PLLA L130 s PHI002. Z experimentů je zřejmé, že kávová sedlina pozitivně působí na schopnost materiálu PLLA Luminy L130 tvořit krystalickou fázi i při vyšších rychlostech ochlazování taveniny. U směsi (75/25) docházelo přidáním kávové sedliny k mírnému snížení celkového stupně krystalinity a v porovnání s materiálovou strukturou PLLA L130 / KS dosahuje menších hodnot při všech rychlostech chlazení. Naopak u směsi (50/50) zapříčinila kávová sedlina další nárůst celkového stupně krystalinity, přičemž i při vyšší rychlosti chlazení (40 °C / min) dosáhla materiálová struktura na hodnotu 34,8 %, což je oproti PLLA L130/KS více než trojnásobný nárůst. Z těchto závěrů lze konstatovat, že při poměru směsi (50/50) došlo přidáním kávové sedliny k synergickému efektu, který se projevil vyšším stupněm krystalinity.

Kyselina poly(L-mléčná) Luminy LX175 vykazovala při všech sledovaných rychlostech chlazení amorfní strukturu. Stanovený stupeň krystalinity byl do 1 %. Vzhledem k metodickým faktorům spojeným se způsobem vyhodnocení entalpických přeměn, z nichž je vypočítán stupeň krystalinity, může být hodnota  $X_c=1\%$  statistickou chybou. Směs PLLA LX175 / PHI002 (75/25) zvýšila schopnost krystalizace pouze při rychlosti 5 a 10 °C/min, kdy jsou hodnoty stupně krystalinity srovnatelné s čistou PLLA L130. Největší nárůst nastal především u směsi (50/50), přičemž celkový stupeň krystalinity dosahoval u všech rychlostí obdobných hodnot ( $34 \pm 1\%$ ). Tato hodnota zřejmě ukazuje maximální možný stupeň krystalinity spojením amorfní PLLA LX175 s PHI002 bez ohledu na rychlost ochlazování. Kávová sedlina neprojevila svou nukleační schopnost a vytvořením kompozitu PLLA LX175/KS nastaly pouze statisticky nevýznamné změny, u směsi (75/25) dokonce nastal pokles celkového stupně krystalinity. Materiálová struktura PLLA LX175/PHI002 (50/50)/KS dosáhla mírného snížení stupně krystalinity při rychlostech 5, 10 a 20 °C / min o přibližně 10 %. Naopak při

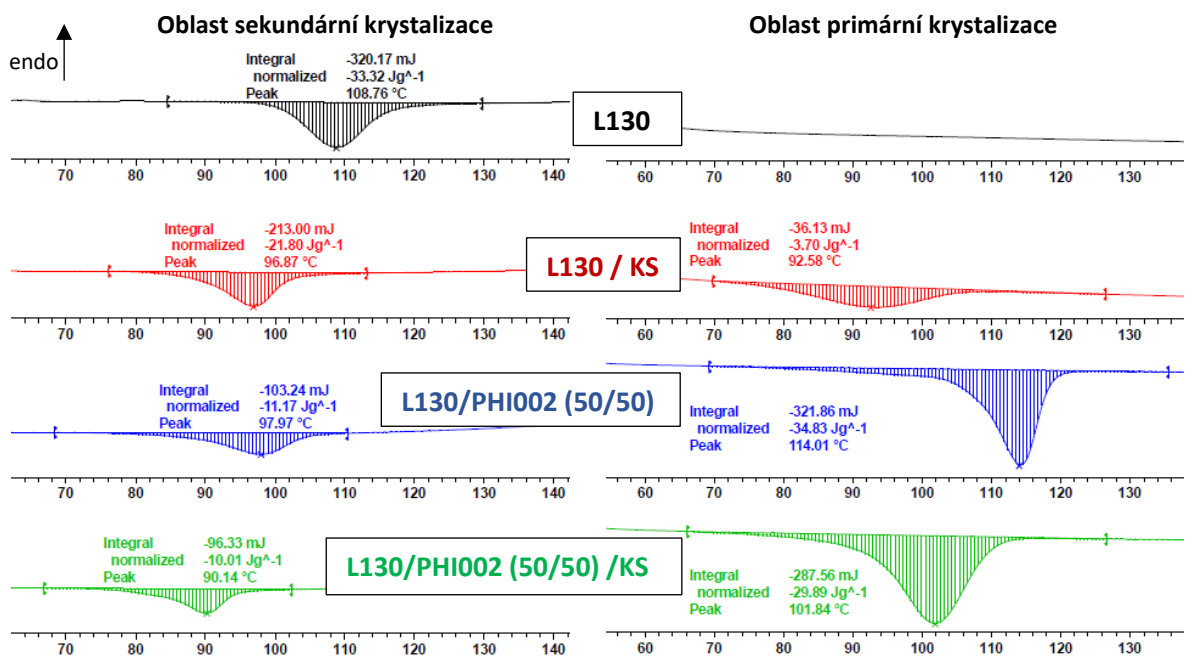
vyšší rychlosti chlazení (40 °C / min) nastalo zvýšení o 30 %. Tento efekt by bylo vhodné v navazující studii ověřit opakovanými měřeními.

Vysoce krystalický PHI002 dosáhl u všech rychlostí chlazení obdobných hodnot celkového stupně krystalinity ( $69 \pm 1$  %). Přidáním kávové sedliny nastal jeho pokles přibližně o  $10 \div 12$  %. Výsledné hodnoty celkového stupně krystalinity naznačují, že kávová sedlina potlačuje konformační děje při krystalizaci PHI002. Naopak u kyseliny poly(L-mléčné) Luminy L130, která vykazuje vysokou schopnost krystalizace, jež může být potlačena kinetickými podmínkami chlazení, má kávová sedlina výrazný nukleační efekt (zaznamenán byl až trojnásobný nárůst stupně krystalinity při všech rychlostech chlazení), na rozdíl od kyseliny poly(L-mléčné) Luminy LX175, která při primární krystalizaci vykazuje vysokou viskozitu pravděpodobně v důsledku většího podílu D-izomerů. To je také důvod, proč u materiálových struktur PLLA LX175/PHI002 (50/50) s přídavkem kávové sedliny schopnost krystalizace klesá, na rozdíl od materiálových struktur PLLA L130/PHI002 (50/50), kde se podílí na schopnosti krystalizace makromolekul PLLA L130.

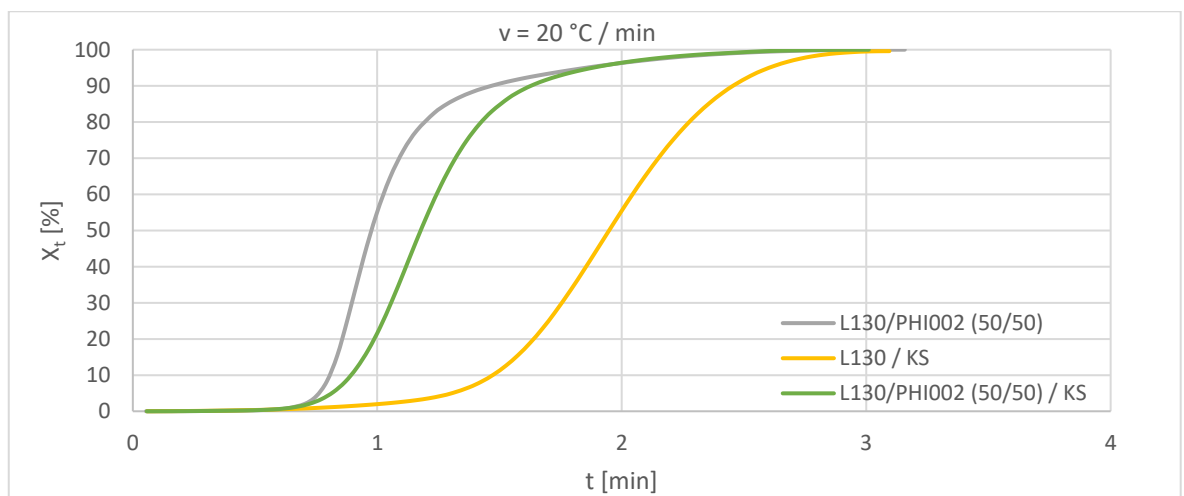


**Obr. 55** Celkový stupeň krystalinity materiálových struktur při různých rychlostech chlazení taveniny

Vliv kávové sedliny na celkový stupeň krystalinity, respektive její nukleační účinek, lze vidět rovněž z porovnání primární a sekundární krystalizace jednotlivých materiálových struktur. Příklad pro rychlost chlazení taveniny 20 °C/min je uveden na obr. 56, kde u materiálu PLLA L130 přidáním kávové sedliny byl zaznamenán nárůst primární krystalizace a pokles sekundární krystalizace včetně její teploty. U matrice PLLA L130/PHI002 (50/50) lze vlivem kávové sedliny pozorovat posun teploty píku primární krystalizace směrem k nižším teplotám a pomalejší krystalizaci. Tato skutečnost byla prokázána z vypočtených parametrů kinetiky krystalizace (viz tab. 19 a obr. 57). Poločas krystalizace ( $t_{0,5}$ ) se přidáním kávové sedliny do matrice PLLA L130/PHI002 (50/50) zvětšil z 0,96 min na 1,18 min, což potvrzuje zpomalenou krystalizaci této směsi.

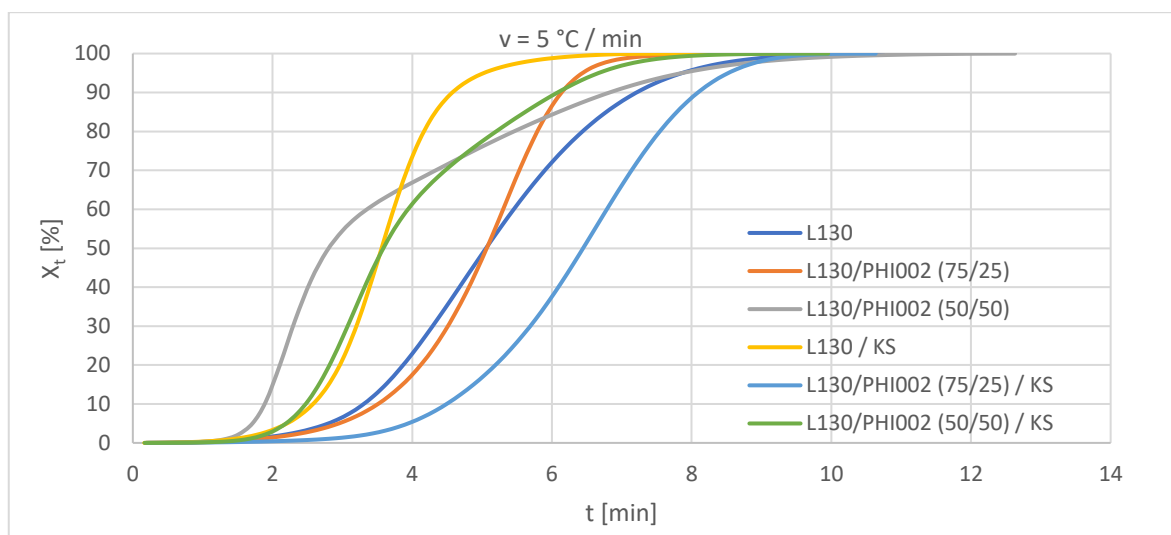


Obr. 56 Porovnání sekundární (vlevo) a primární krystalizace (vpravo) materiálových struktur

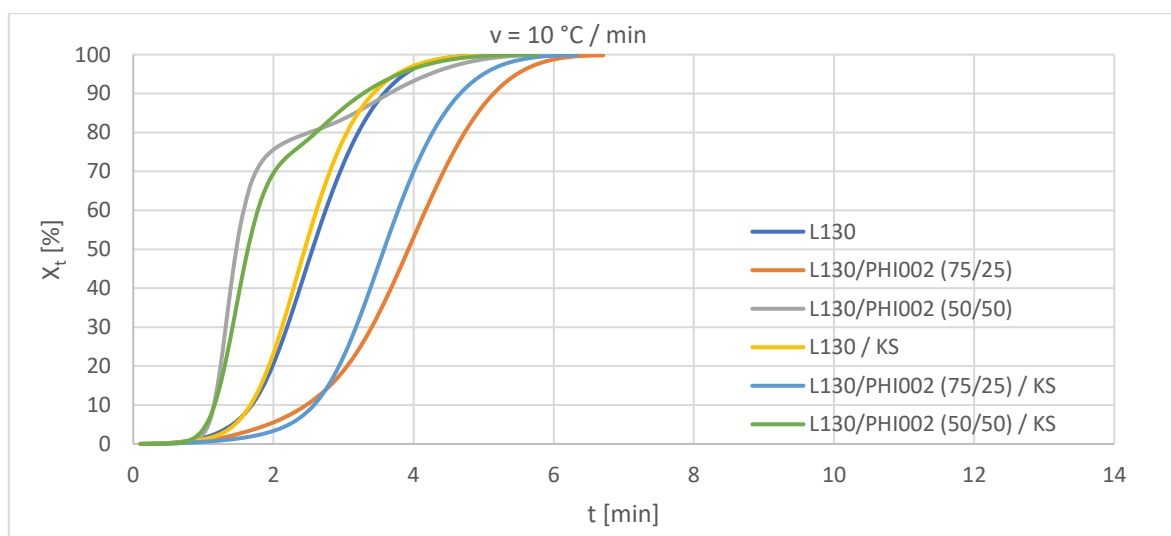


Obr. 57 Porovnání relativní krystalinity v závislosti na čase materiálových struktur L130 při rychlosti ochlazování 20 °C/min

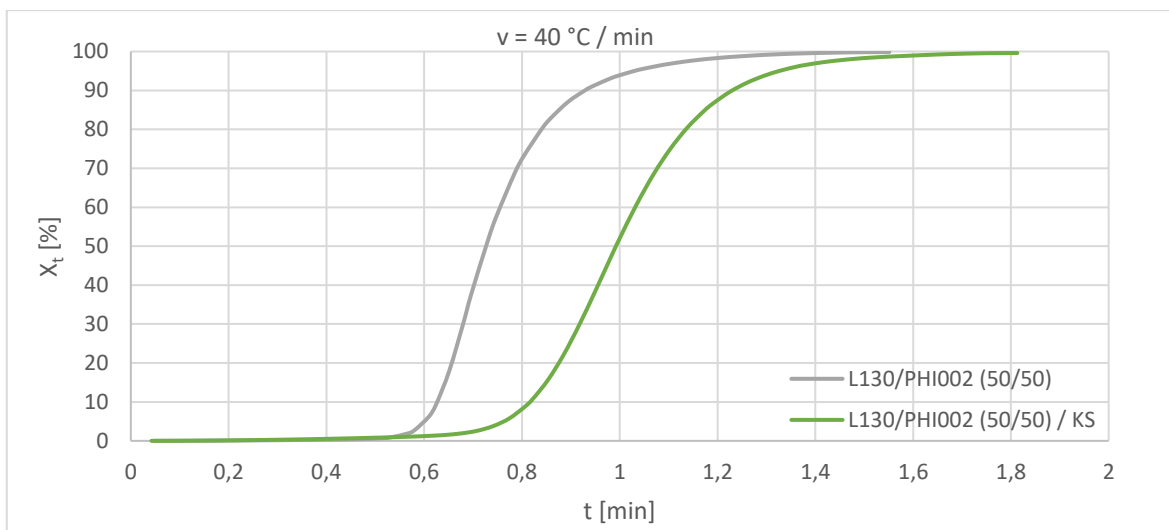
Při nižších rychlostech ochlazování 5 °C/min lze z obr. 58 až 60 pozorovat u čisté PLLA L130 vlivem kávové sedliny pokles ( $t_{0,5}$ ) o téměř 30 %, zatímco při rychlosti 10 °C/min je tato změna zanedbatelná. Kávová sedlina zvyšuje rychlost krystalizace PLLA Luminy L130. Kinetika krystalizace hodnocená u směsi PLLA L130/PHI002 (75/25) poukazuje na zmíněný negativní vliv kávové sedliny v matrici při nejnižší rychlosti chlazení (viz obr. 55), naopak mírného zrychlení krystalizace je dosaženo při rychlosti 10 °C/min. Nejrychlejšího průběhu krystalizace dosahuje především směs (50/50), která dokázala primárně krystalizovat v obou případech materiálových struktur (s KS a bez KS) při všech rychlostech, viz tab. 18. Při všech rychlostech ochlazování je krystalizace směsi (50/50) přidáním kávové sedliny rovněž zpomalována. Zpomalení krystalizace u směsí potvrzuje také rychlostní konstanta  $Z_i$ , jež se u směsí přidáním kávové sedliny snižuje.



**Obr. 58** Porovnání relativní krystalinity v závislosti na čase materiálových struktur L130 při rychlosti ochlazování 5 °C/min

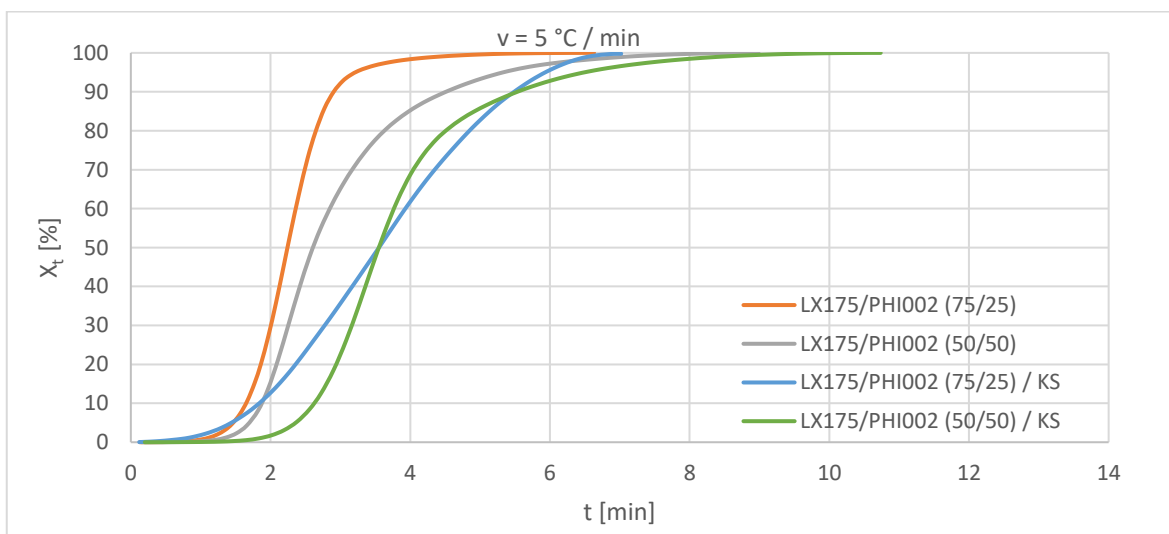


**Obr. 59** Porovnání relativní krystalinity v závislosti na čase materiálových struktur L130 při rychlosti ochlazování 10 °C/min

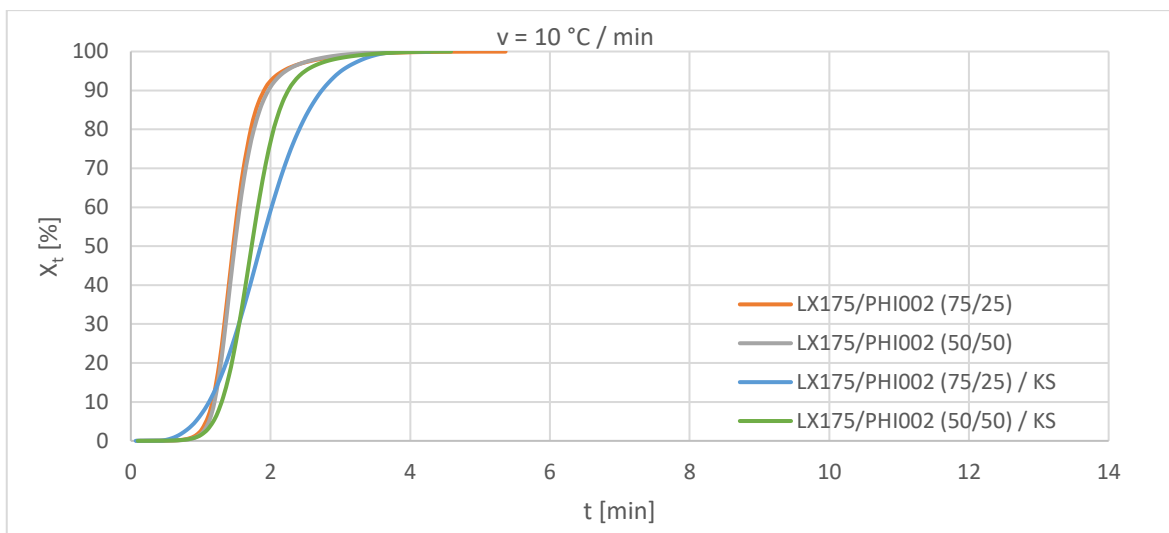


**Obr. 60** Porovnání relativní krystalinity v závislosti na čase materiálových struktur L130 při rychlosti ochlazování 40 °C/min

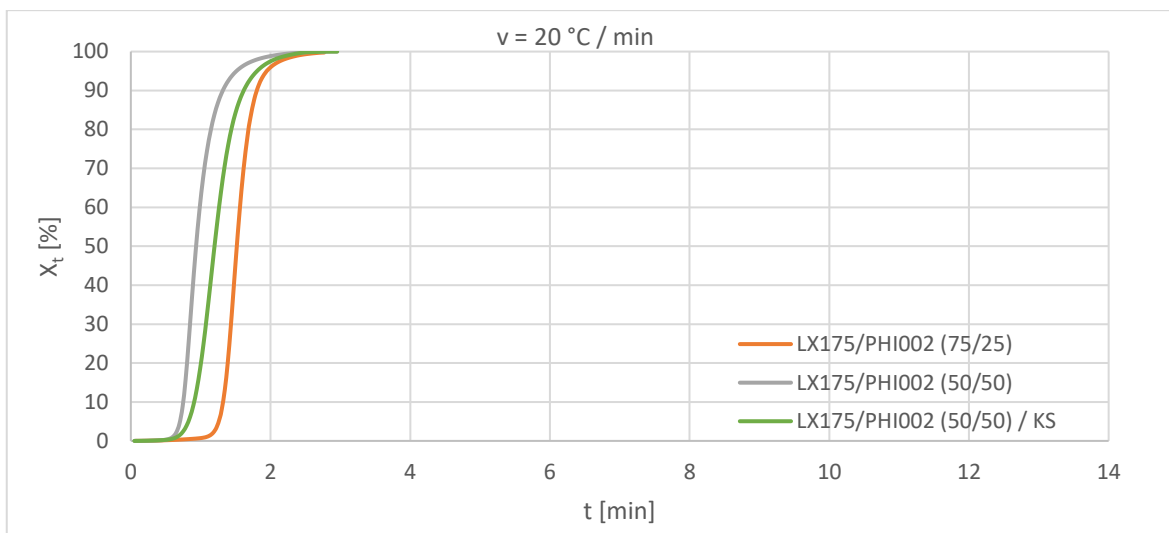
Čistá PLLA LX175 ani po přidání kávové sedliny nebyla schopna krystalizovat při žádné rychlosti ochlazování pravděpodobně z důvodu její vysoké viskozity taveniny při krystalizaci. U směsi PLLA LX175/PHI002 (75/25) bylo zaznamenáno zpomalení krystalizace po přidání kávové sedliny u všech rychlostí chlazení, při rychlostech chlazení 20 a 40 °C/min byla tak nevýrazná, že nebylo možné zhodnotit její kinetiku. U směsi (50/50) nastal obdobný trend jako u předchozí matrice L130 a kávová sedlina rovněž zpomalila průběh krystalizace. Porovnání rychlosti krystalizace jednotlivých materiálových struktur při různých rychlostech chlazení taveniny jsou uvedeny na obr. 61 až 63.



**Obr. 61** Porovnání relativní krystalinity v závislosti na čase materiálových struktur LX175 při rychlosti ochlazování 5 °C/min



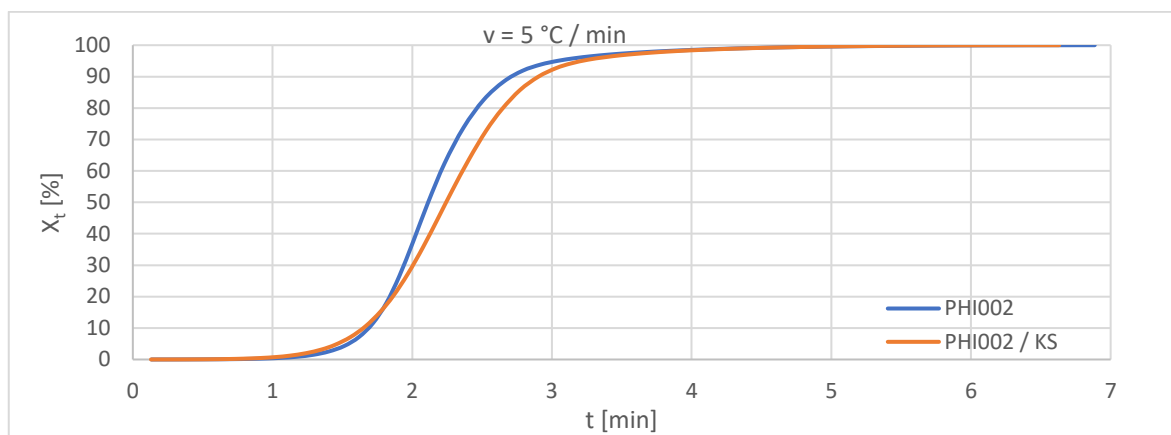
**Obr. 62** Porovnání relativní krystalinity v závislosti na čase materiálových struktur LX175 při rychlosti ochlazování 10 °C/min



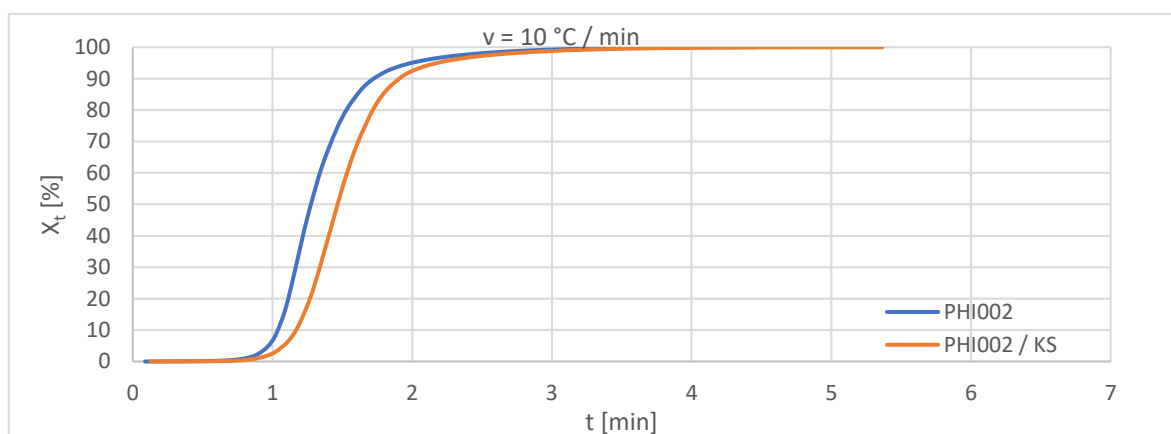
**Obr. 63** Porovnání relativní krystalinity v závislosti na čase materiálových struktur LX175 při rychlosti ochlazování 20 °C/min

Vysvětlení zpomalení krystalizace u směsí materiálů PLLA L130 nebo LX175 s PHI002 nastalo po vyhodnocení kinetiky krystalizace samotného PHI002, viz obr. 64 až 67. Po přidání kávové sedliny dochází ke zpomalení rychlosti či stejnému průběhu krystalizace. Při rychlosti 5 °C / min nastal přidáním kávové sedliny posun poločasu krystalizace ( $t_{0,5}$ ) z 2,1 min na 2,3 min. Nejvyšší nárůst poločasu krystalizace byl zaznamenán při rychlosti 20 °C / min, kde se přidáním kávové sedliny zvýšil z 0,9 minuty na 1,5 minuty. Krystalizací materiálu PHBV a jeho směsí se zabývala studie Langforda a kol. [84], kteří prokázali, že výsledná morfologie PHBV a jeho schopnost účinně zvyšovat krystalizaci ve směsi s dalšími semikrystalickými materiály závisí na složení kopolymeru. Se zvyšujícím se podílem hydroxyvalerátu v PHBV se rychlost krystalizace zpomaluje a je ovlivněna také distribucí jednotlivých polymerů v kopolymeru. Při krystalizaci samotného kopolymeru PHBV platí,

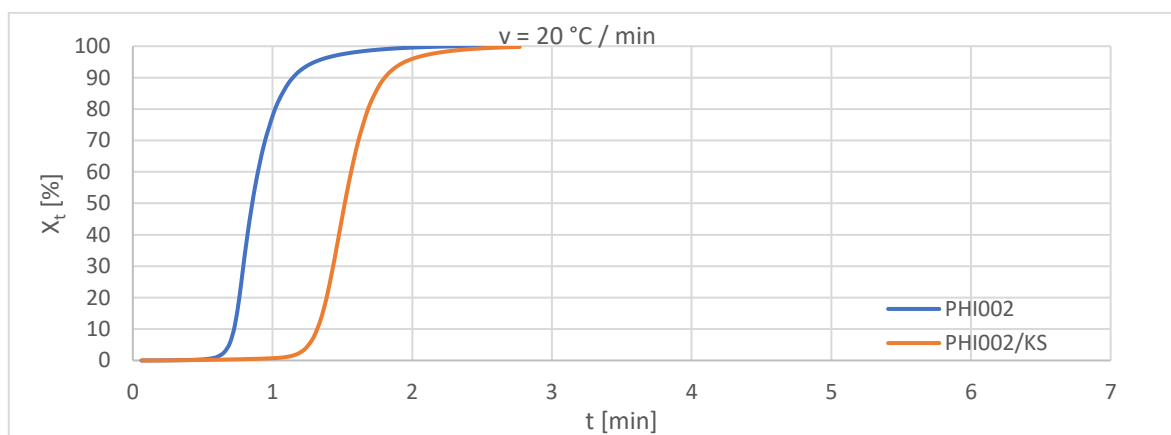
že čím užší je distribuční křivka, tím jednodušší je růst sférolitů od složky polyhydroxybutyrátu, přičemž polyhydroxyvalerát nevytváří sférolity žádné. Směsi s PHBV vykazují obdobnou závislost na distribuci všech složek. Široká distribuční křivka složek způsobuje zpomalení krystalizace a výskyt dvoufázových krystalitů, u kterých začínají růst nejdříve sférolity od PHB a uvnitř se začnou vyskytovat sférolity od jiné složky, které se navzájem omezují v krystalizaci.



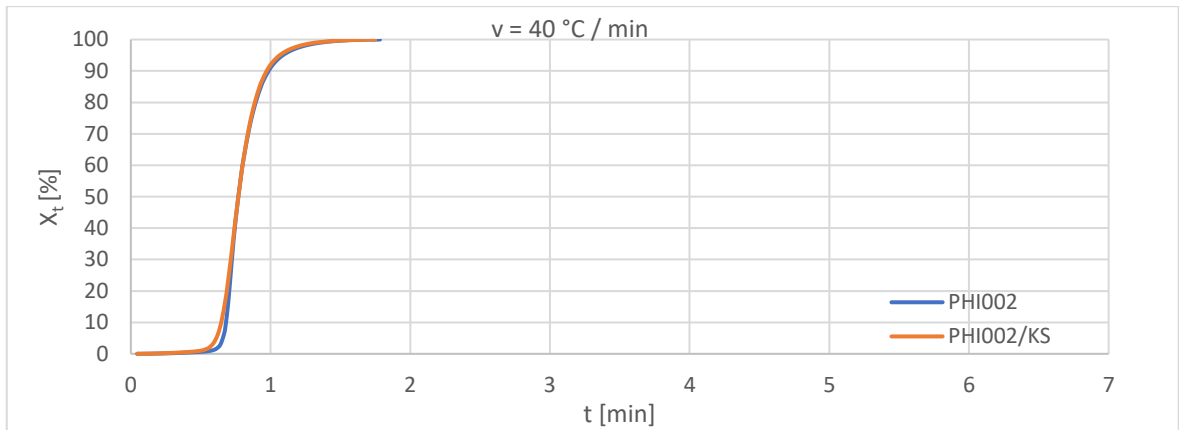
**Obr. 64** Porovnání relativní krystalinity v závislosti na čase materiálových struktur PHI002 při rychlosti ochlazování 5 °C/min



**Obr. 65** Porovnání relativní krystalinity v závislosti na čase materiálových struktur PHI002 při rychlosti ochlazování 10 °C/min

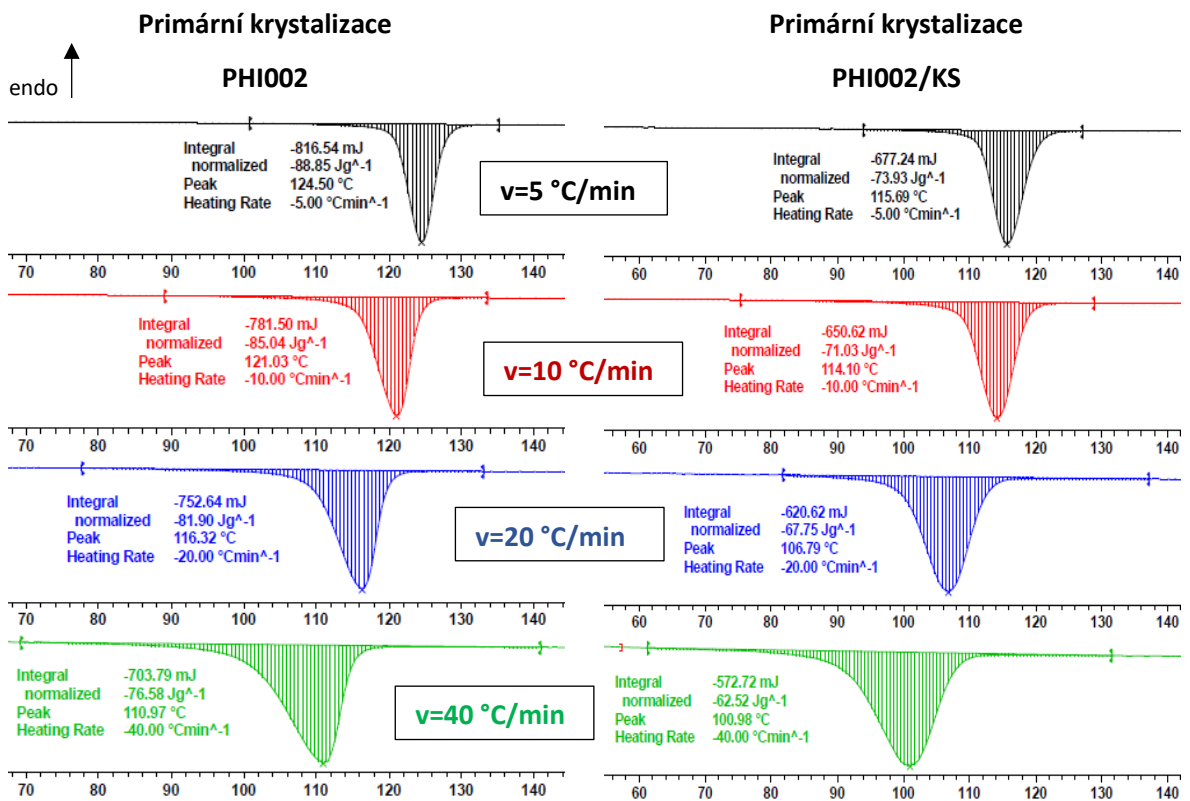


**Obr. 66** Porovnání relativní krystalinity v závislosti na čase materiálových struktur PHI002 při rychlosti ochlazování 20 °C/min



Obr. 67 Porovnání relativní krystalinity v závislosti na čase materiálových struktur PHI002 při rychlosti ochlazování 40 °C/min

Vliv kávové sedliny na krystalizaci PHI002 je patrný také při pohledu na teploty píků primární krystalizace (viz obr. 68), které jsou posunuty o 7 ÷ 10 °C směrem k nižším hodnotám. Kávová sedlina zapříčiňuje krystalizaci při nižších teplotách s vyššími poločasy krystalizace.



Obr. 68 Porovnání primární krystalizace materiálu PHI002 (vlevo) a materiálové struktury PHI002/KS (vpravo) při různých rychlostech chlazení



## 5 Závěr

Cílem diplomové práce byla příprava a vyhodnocení směsí materiálů na bázi PLA a PHBV, přičemž byla použita PLLA se schopností krystalizovat (Luminy L130) a amorfní PLLA (Luminy LX175). Následně byly přidáním kávové sedliny vytvořeny materiálové struktury, u kterých byl zkoumán její vliv na termické, mechanické a strukturní vlastnosti.

Užité vlastnosti vyrobených materiálových struktur byly vyhodnoceny zejména pomocí mechanických a termických zkoušek. Z prvního ohřevu diferenční snímací kalorimetrie byl zaznamenán u všech zkušebních těles PLLA nárůst celkového stupně krystalinity zejména vlivem příměsi PHI002, zatímco kávová sedlina zapříčinila nárůst podílu krystalické fáze pouze u čisté PLLA L130. Nárůst stupně krystalinity směsí PLLA/PHBV se projevil především u směsí (50/50), kde byla v obou případech použitých PLLA stanovena teplota měknutí při 71 °C. Při pohledu na teplotu měknutí materiálu PHI002 (přibližně 130 °C) je však tento nárůst, i přes zvýšenou krystalinitu směsí, překvapivě nízký. Kávová sedlina u materiálových struktur hodnoty teploty měknutí zásadně neovlivňuje. Statické mechanické zkoušky zaznamenaly u směsí zhoršení meze pevnosti v tahu i ohybu z důvodu nízké pevnosti materiálu PHI002. Kávová sedlina, jakožto částicové plnivo s nízkým aspektivním poměrem, způsobila značný pokles pevnosti všech materiálových struktur. Tuhost nebyla mísením ani přítomností kávové sedliny zásadně ovlivněna. Rázová houževnatost pro porovnání vzorků byla provedena za pokojové teploty a teploty nacházející se pod teplotou zesklennění u všech použitých materiálů (-50 °C). Pravděpodobně díky synergickému efektu mezi oběma materiály došlo k jedinému nárůstu rázové houževnatosti při referenční teplotě u směsi PLLA L130/PHI002 (75/25). Při záporné teplotě zkoušení nastalo zvýšení rázové houževnatosti u směsí bez kávové sedliny, kdy došlo zřejmě k interakci mezi molekulami PLA a PHBV. Částicové plnivo i přes dobrou adhezi působí pravděpodobně jako koncentrátor napětí a zapříčiňuje značný pokles rázové houževnatosti u všech materiálových struktur. Při přítomnosti kávové sedliny bylo pomocí termogravimetrie zaznamenáno urychlení degradační procesů obou PLLA bez ohledu na nadmolekulární strukturu. Tato skutečnost je pravděpodobně zapříčiněna chemickou reakcí za zvýšené teploty mezi esterovými vazbami PLA a mastnými kyselinami obsaženými v kávové sedlině. Termogravimetrické křivky poukázaly na možnou omezenou mísitelnost použitých materiálů, jelikož byly zaznamenány dva zlomy úbytku hmotnosti.

S ohledem na tvorbu nadmolekulární struktury bylo potvrzeno, že mísením materiálů PLA a PHBV vykazuje jejich směs vyšší schopnost tvorby krystalické fáze. Kávová sedlina a její nukleační účinek byl prokázán zejména ve spojení se semikrystalickou PLLA L130, kde umožňuje její krystalizaci i při vyšších rychlostech chlazení (byl zaznamenán až trojnásobný nárůst při všech studovaných rychlostech chlazení). Ve spojení kávové sedliny s PLLA LX175 nebyl u tohoto

kompozitu zaznamenán nukleační efekt částicové plniva. Struktura vykazovala při všech rychlostech chlazení amorfní strukturu, což může být zapříčiněno vysokou viskozitou taveniny při primární krystalizaci (pravděpodobně v důsledku většího podílu D-izomerů). Negativní vliv kávové sedliny byl zaznamenán ve spojení s materiálem PHI002, u kterého nastalo snížení celkového stupně krystalinity. Kávová sedlina zřejmě zabraňovala konformačním dějům makromolekul, čímž se snižovala i rychlost krystalizace. Poločas krystalizace získaný z modifikované Avramiho rovnice pro zhodnocení kinetiky krystalizace podtrhl vliv kávové sedliny, a jejím přidáním byl zaznamenán nárůst poločasu krystalizace u materiálu PHI002, čímž byly následně ovlivněny i vytvořené biopolymerní směsi PLLA/PHBV. Pozitivní vliv na rychlost krystalizace byl zaznamenán pouze u čisté PLLA L130.

Mísení PLLA L130 a PLLA LX175 s PHI002 nabízí zajímavé řešení ke zlepšení celkového stupně krystalinity, který se promítl do zlepšené tvarové stálosti za vysokých teplot jen v případě směsí (50/50), kde nastalo zvýšení pouze o 10 °C oproti čistým PLLA. V navazující studii by se pro zlepšení tvarové stálosti směsí PLA/PHBV bylo vhodné zaměřit na jejich výrobu do formy s vyšší teplotou. Dalším problémem tvorby směsí je jejich omezená mísitelnost. Především jejich kompatibilizace nebo zmenšení částic použitého odpadního plniva a jejich zlepšená disperze by mohla zajistit lepší mechanické vlastnosti, případně i větší homogenitu výsledných směsí. Pro objasnění růstu krystalických (sférolitických) útvarů ve směsích PLA/PHBV by bylo vhodné použít polarizační optickou mikroskopii.

## Seznam použité literatury

- [1] MOCHANE, Mokgaotsa J., Jeremia S. SEFADI, Teboho S. MOTSOENENG, Tilsetso E. MOKOENA, Tladi G. MOFOKENG a Teboho C. MOKHENA. The effect of filler localization on the properties of biopolymer blends, recent advances: A review. *Polymer Composites* [online]. 2020, **41**(7), 2958–2979. ISSN 1548-0569. Dostupné z: doi:10.1002/pc.25590
- [2] KUNWAR, Bidhya, H. N. CHENG, Sriram R. CHANDRASHEKARAN a Brajendra K. SHARMA. Plastics to fuel: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016, **54**(C), 421–428. ISSN 1364-0321.
- [3] KRUSZELNICKA, Izabela, Michał MICHAŁKIEWICZ, Dobrochna GINTER-KRAMARCZYK, Przemysław MUSZYŃSKI, Katarzyna MATERNA, Marta WOJCIESZAK, Kamila MIZERA a Joanna RYSZKOWSKA. Spent Coffee as a Composite Filler for Wastewater Treatment. *Materials* [online]. 2023, **16**(3), 1181. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma16031181
- [4] ANDĚL, Tomáš. Modifikace vlastností biokompozitu kyseliny poly(L-mléčné) s kávovou sedlinou nukleačním aditivem [online]. 2022 [vid. 2023-05-15]. Dostupné z: <https://dspace.tul.cz/handle/15240/166695>
- [5] NOVÁK, Jan. Biopolymerní kompozitní fólie PLA s částicovým plnivem na bázi kávové sedliny [online]. 2021 [vid. 2023-05-15]. Dostupné z: <https://dspace.tul.cz/handle/15240/160722>
- [6] VALEŠ, Petr. Studie struktury a vlastností polymerních kompozitů na bázi PLA a kávové sedliny [online]. 2019 [vid. 2023-05-15]. Dostupné z: <https://dspace.tul.cz/handle/15240/153966>
- [7] FORRÓ, David. Mechanická recyklace kompozitu kyseliny poly(L-mléčné) s kávovou sedlinou [online]. 2022 [vid. 2023-05-24]. Dostupné z: <https://dspace.tul.cz/handle/15240/166698>
- [8] SIRACUSA, Valentina, Pietro ROCCULI, Santina ROMANI a Marco Dalla ROSA. Biodegradable polymers for food packaging: a review. *Trends in Food Science & Technology* [online]. 2008, **19**(12), 634–643. ISSN 09242244. Dostupné z: doi:10.1016/j.tifs.2008.07.003
- [9] KROISOVÁ, Dora. *Biodegradovatelné polymery - úvod do problematiky*. 2009. ISBN 978-80-7372-468-9.
- [10] *EuBP\_FS\_What\_are\_bioplastics.pdf* [online]. [vid. 2022-11-28]. Dostupné z: [https://docs.european-bioplastics.org/publications/fs/EuBP\\_FS\\_What\\_are\\_bioplastics.pdf](https://docs.european-bioplastics.org/publications/fs/EuBP_FS_What_are_bioplastics.pdf)
- [11] BĚHÁLEK, Luboš. *Polymery 1, Díl II. Základní přehled polymerů, vlastnosti a aplikace*. 2020. ISBN 978-80-7494-515-1.
- [12] CASTRO-AGUIRRE, E., R. AURAS, S. SELKE, M. RUBINO a T. MARSH. Enhancing the biodegradation rate of poly(lactic acid) films and PLA bio-nanocomposites in simulated composting through bioaugmentation. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2018, **154**, 46–54. ISSN 01413910. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymdegradstab.2018.05.017
- [13] DUCHÁČEK, V. *Polymery - výroba, vlastnosti, zpracování, použití (strana 050/280)* [online]. 2. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze: Praha, 2006 [vid. 2023-02-06]. ISBN 80-

- 7080-617-6. Dostupné z: [http://147.33.74.135/knihy/uid\\_isbn-80-7080-617-6/pages-img/050.html](http://147.33.74.135/knihy/uid_isbn-80-7080-617-6/pages-img/050.html)
- [14] EUBIO\_ADMIN. Materials. *European Bioplastics e.V.* [online]. [vid. 2022-11-30]. Dostupné z: <https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/materials/>
- [15] *Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review | Elsevier Enhanced Reader* [online]. [vid. 2022-11-30]. Dostupné z: doi:10.1016/j.addr.2016.06.012
- [16] BROŽEK, Jiří, Václava BENEŠOVÁ, Lenka MALINOVÁ, Radka KALOUSKOVÁ a Karel ŠANDA. Kyselina polymléčná - materiál pro biodegradovatelné oděvní a technické textilie. *Chem. Listy*. 2015, 7.
- [17] (*Plastics Design Library*) Lee Tin Sin, A. R. Rahmat, W. A. W. A. Rahman - *Poly(lactic Acid)\_ PLA Biopolymer Technology and Applications-William Andrew (2012).pdf*
- [18] GUPTA, Bhuvanesh, Nilesh REVAGADE a Jöns HILBORN. Poly(lactic acid) fiber: An overview. *Progress in Polymer Science* [online]. 2007, **32**(4), 455–482. ISSN 00796700. Dostupné z: doi:10.1016/j.progpolymsci.2007.01.005
- [19] XIAO, Lin, Bo WANG, Guang YANG a Mario GAUTHIER. Poly(Lactic Acid)-Based Biomaterials: Synthesis, Modification and Applications. *Biomedical Science, Engineering and Technology* [online]. 2012 [vid. 2021-01-02]. Dostupné z: doi:10.5772/23927
- [20] AURAS, Rafael, Bruce HARTE a Susan SELKE. An Overview of Polylactides as Packaging Materials. *Macromolecular Bioscience* [online]. 2004, **4**(9), 835–864. ISSN 1616-5187, 1616-5195. Dostupné z: doi:10.1002/mabi.200400043
- [21] BERGSMA, J E, W C DE BRUIJN, F R ROZEMA, R R M BOS a G BOERING. Late degradation tissue response to poly(L-lactide) bone plates and screws. 1995, **16**(1).
- [22] NAPPER, Imogen E. a Richard C. THOMPSON. Environmental Deterioration of Biodegradable, Oxo-biodegradable, Compostable, and Conventional Plastic Carrier Bags in the Sea, Soil, and Open-Air Over a 3-Year Period. *Environmental Science & Technology* [online]. 2019, **53**(9), 4775–4783. ISSN 0013-936X, 1520-5851. Dostupné z: doi:10.1021/acs.est.8b06984
- [23] LUZI, F., E. FORTUNATI, D. PUGLIA, R. PETRUCCI, J.M. KENNY a L. TORRE. Study of disintegrability in compost and enzymatic degradation of PLA and PLA nanocomposites reinforced with cellulose nanocrystals extracted from *Posidonia Oceanica*. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2015, **121**, 105–115. ISSN 01413910. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymdegradstab.2015.08.016
- [24] (*Advances in Polymer Science 279*) Maria Laura Di Lorenzo, René Androsch (eds.) - *Synthesis, Structure and Properties of Poly(lactic acid)-Springer International Publishing (2018).pdf*
- [25] RASAL, Rahul M., Amol V. JANORKAR a Douglas E. HIRT. Poly(lactic acid) modifications. *Progress in Polymer Science* [online]. 2010, **35**(3), 338–356. ISSN 00796700. Dostupné z: doi:10.1016/j.progpolymsci.2009.12.003
- [26] ANDERSON, Kelly, Kathleen SCHRECK a Marc HILLMYER. Toughening Polylactide. *Polymer Reviews* [online]. 2008, **48**(1), 85–108. ISSN 1558-3724. Dostupné z: doi:10.1080/15583720701834216

- [27] *CAMPUSplastics* [online]. [vid. 2023-01-11]. Dostupné z: <https://www.campusplastics.com/>
- [28] JIMÉNEZ, Alfonso, Mercedes PELTZER a Roxana RUSECKAITE, ed. *Poly(lactic acid) science and technology: processing, properties, additives and applications*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2015. RSC polymer chemistry series, 12. ISBN 978-1-84973-879-8.
- [29] GARLOTTA, Donald. A Literature Review of Poly(Lactic Acid). nedatováno.
- [30] HENTON, David, Patrick GRUBER, Jim LUNT a Jed RANDALL. Polylactic Acid Technology. In: Amar MOHANTY, Manjusri MISRA a Lawrence DRZAL, ed. *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites* [online]. B.m.: CRC Press, 2005 [vid. 2023-01-11]. ISBN 978-0-8493-1741-5. Dostupné z: doi:10.1201/9780203508206.ch16
- [31] BALLA, Evangelia, Vasileios DANILIDIS, Georgia KARLIOTI, Theocharis KALAMAS, Myrika STEFANIDOU, Nikolaos D. BIKIARIS, Antonios VLACHOPOULOS, Ioanna KOUMENTAKOU a Dimitrios N. BIKIARIS. Poly(lactic Acid): A Versatile Biobased Polymer for the Future with Multifunctional Properties—From Monomer Synthesis, Polymerization Techniques and Molecular Weight Increase to PLA Applications. *Polymers* [online]. 2021, **13**(11), 1822. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym13111822
- [32] YOUSUF, Rawa. *NOVEL POLYHYDROXYBUTYRATE (PHB) PRODUCTION USING A WASTE DATE SEED FEEDSTOCK*. B.m., 2018. b.n.
- [33] ZAPLETAL, M. a J. TREJBAL. Izolace polyhydroxyalkanoátů z mikrobiální biomasy. *Chemické listy*. 2016, **110**(12), 860–867. ISSN 1213-7103.
- [34] MUKHERJEE, Anindya a Martin KOLLER. Polyhydroxyalkanoate (PHA) Biopolyesters - Emerging and Major Products of Industrial Biotechnology. *The EuroBiotech Journal* [online]. 2022, **6**(2), 49–60. ISSN 2564-615X. Dostupné z: doi:10.2478/ebtj-2022-0007
- [35] AFGHAN, Inzer Gul, Ajmal HASHMI a Abdul ALI. General Overview of Previous Advances on Polyhydroxyalkanoates (PHA) Synthesis by Microorganism Utilizing Different Waste Carbon Sources. *Journal for Research in Applied Sciences and Biotechnology* [online]. 2022, **1**(4), 176–180. ISSN 2583-4053. Dostupné z: doi:10.55544/jrasb.1.4.25
- [36] SHARMA, Vibhuti, Rutika SEHGAL a Reena GUPTA. Polyhydroxyalkanoate (PHA): Properties and Modifications. *Polymer* [online]. 2021, **212**, 123161. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2020.123161
- [37] COPPOLA, Gerardo, Maria Teresa GAUDIO, Catia Giovanna LOPRESTO, Vincenza CALABRO, Stefano CURCIO a Sudip CHAKRABORTY. Bioplastic from Renewable Biomass: A Facile Solution for a Greener Environment. *Earth Systems and Environment* [online]. 2021, **5**(2), 231–251. ISSN 2509-9426, 2509-9434. Dostupné z: doi:10.1007/s41748-021-00208-7
- [38] RANGAPPA, Sanjay Mavinkere, Jyotishkumar PARAMESWARANPILLAI, SUCHART SIENGCHIN a M. RAMESH, ed. *Biodegradable polymers, blends and composites*. Duxford Cambridge, MA Kidlington: Woodhead Publishing, 2022. Woodhead Publishing series in composites science and engineering. ISBN 978-0-12-823791-5.
- [39] RIVERA-BRISO, Ariagna a Ángel SERRANO-AROCA. Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate): Enhancement Strategies for Advanced Applications. *Polymers* [online]. 2018, **10**(7), 732. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym10070732

- [40] *petříková\_2021\_dp.pdf* [online]. [vid. 2023-01-24]. Dostupné z: [http://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/47201/pet%20c5%99%20a1\\_2021\\_dp.pdf?sequence=1&isAllowed=y](http://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/47201/pet%20c5%99%20a1_2021_dp.pdf?sequence=1&isAllowed=y)
- [41] THOMAS, Sabu, Neethu NINAN, Sneha MOHAN a Elizabeth FRANCIS, ed. *Natural Polymers, Biopolymers, Biomaterials, and Their Composites, Blends, and IPNs* [online]. 0 vyd. B.m.: Apple Academic Press, 2012 [vid. 2023-01-24]. ISBN 978-0-429-09683-9. Dostupné z: doi:10.1201/b13117
- [42] HAMAD, Kotiba, Mosab KASEEM, Muhammad AYYOUB, Jinho JOO a Fawaz DERI. Poly(lactic acid) blends: The future of green, light and tough. *Progress in Polymer Science* [online]. 2018, **85**, 83–127. ISSN 00796700. Dostupné z: doi:10.1016/j.progpolymsci.2018.07.001
- [43] KONING, Cor, Martin VAN DUIN, Christophe PAGNOULLE a Robert JEROME. Strategies for compatibilization of polymer blends. *Progress in Polymer Science* [online]. 1998, **23**(4), 707–757. ISSN 0079-6700. Dostupné z: doi:10.1016/S0079-6700(97)00054-3
- [44] KOH, J. Justin, Xiwen ZHANG a Chaobin HE. Fully biodegradable Poly(lactic acid)/Starch blends: A review of toughening strategies. *International Journal of Biological Macromolecules* [online]. 2018, **109**, 99–113. ISSN 01418130. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijbiomac.2017.12.048
- [45] YOKOHARA, Tadashi a Masayuki YAMAGUCHI. Structure and properties for biomass-based polyester blends of PLA and PBS. *European Polymer Journal* [online]. 2008, **44**(3), 677–685. ISSN 00143057. Dostupné z: doi:10.1016/j.eurpolymj.2008.01.008
- [46] JIANG, Long, Michael P. WOLCOTT a Jinwen ZHANG. Study of Biodegradable Poly(lactide)/Poly(butylene adipate-*co*-terephthalate) Blends. *Biomacromolecules* [online]. 2006, **7**(1), 199–207. ISSN 1525-7797, 1526-4602. Dostupné z: doi:10.1021/bm050581q
- [47] COCK, F., A.A. CUADRI, M. GARCÍA-MORALES a P. PARTAL. Thermal, rheological and microstructural characterisation of commercial biodegradable polyesters. *Polymer Testing* [online]. 2013, **32**(4), 716–723. ISSN 01429418. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymertesting.2013.03.015
- [48] HE, Yu, Zhiwei HU, Mengda REN, Changkun DING, Peng CHEN, Qun GU a Qiong WU. Evaluation of PHBHHx and PHBV/PLA fibers used as medical sutures. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* [online]. 2014, **25**(2), 561–571. ISSN 0957-4530, 1573-4838. Dostupné z: doi:10.1007/s10856-013-5073-4
- [49] OHKOSHI, I., H. ABE a Y. DOI. Miscibility and solid-state structures for blends of poly[(S)-lactide] with atactic poly[(R,S)-3-hydroxybutyrate]. *Polymer* [online]. 2000, **41**(15), 5985–5992. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/S0032-3861(99)00781-8
- [50] KOYAMA, Naoyuki a Yoshiharu DOI. Miscibility of binary blends of poly[(R)-3-hydroxybutyric acid] and poly[(S)-lactic acid]. nedatováno.
- [51] KANDA, Gurmeet S., Ilham AL-QARADAWI a Adriaan S. LUYT. Morphology and property changes in PLA/PHBV blends as function of blend composition. *Journal of Polymer Research* [online]. 2018, **25**(9), 196. ISSN 1022-9760, 1572-8935. Dostupné z: doi:10.1007/s10965-018-1586-3

- [52] BLÜMM, E. a A. J. OWEN. Miscibility, crystallization and melting of poly(3-hydroxybutyrate)/poly(l-lactide) blends. *Polymer* [online]. 1995, **36**(21), 4077–4081. ISSN 0032-3861. Dostupné z: doi:10.1016/0032-3861(95)90987-D
- [53] ARRIETA, Marina, María SAMPER, Miguel ALDAS a Juan LÓPEZ. On the Use of PLA-PHB Blends for Sustainable Food Packaging Applications. *Materials* [online]. 2017, **10**(9), 1008. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma10091008
- [54] NANDA, Malaya R., Manjusri MISRA a Amar K. MOHANTY. The Effects of Process Engineering on the Performance of PLA and PHBV Blends. *Macromolecular Materials and Engineering* [online]. 2011, **296**(8), 719–728. ISSN 14387492. Dostupné z: doi:10.1002/mame.201000417
- [55] *Natural wastes as particle filler for poly(lactic acid)-based composites* [online]. [vid. 2023-01-30]. Dostupné z: doi:10.1177/0021998318791316
- [56] HABR, Jiří. Výzkum technologie přípravy a zpracování biokompozitů s PLA matricí a vlákny rostlinného původu. 2016.
- [57] *A spent coffee grounds based biorefinery for the production of biofuels, biopolymers, antioxidants and biocomposites | Elsevier Enhanced Reader* [online]. [vid. 2023-01-30]. Dostupné z: doi:10.1016/j.wasman.2017.10.042
- [58] MURTHY, Pushpa S. a M. MADHAVA NAIDU. Sustainable management of coffee industry by-products and value addition—A review. *Resources, Conservation and Recycling* [online]. 2012, **66**, 45–58. ISSN 09213449. Dostupné z: doi:10.1016/j.resconrec.2012.06.005
- [59] BAEK, Bong-San, Ji-Won PARK, Byoung-Ho LEE a Hyun-Joong KIM. Development and Application of Green Composites: Using Coffee Ground and Bamboo Flour. *Journal of Polymers and the Environment* [online]. 2013, **21**(3), 702–709. ISSN 1566-2543, 1572-8900. Dostupné z: doi:10.1007/s10924-013-0581-3
- [60] SUADUANG, Nattawut, Sukunya ROSS, Gareth M. ROSS, Supatra PRATUMSHAT a Sararat MAHASARANON. The Physical and Mechanical Properties of Biocomposite Films Composed of Poly(Lactic Acid) with Spent Coffee Grounds. *Key Engineering Materials* [online]. 2019, **824**, 87–93. ISSN 1662-9795. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.824.87
- [61] NOVÁK, Jan, Luboš BĚHÁLEK, Martin BORŮVKA a Petr LENFELD. The Physical Properties and Crystallization Kinetics of Biocomposite Films Based on PLLA and Spent Coffee Grounds. *Materials* [online]. 2022, **15**(24), 8912. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma15248912
- [62] PRESNELL, Kaylee Rae. Presented to Fulfill the Requirements for Undergraduate Research Distinction Thesis. nedatováno.
- [63] *pds-luminy-l130-190507.pdf*
- [64] *pds-luminy-lx175-20220722.pdf*
- [65] BĚHÁLEK, Luboš, Jan NOVÁK, Pavel BRDLÍK, Martin BORŮVKA, Jiří HABR a Petr LENFELD. Physical Properties and Non-Isothermal Crystallisation Kinetics of Primary Mechanically Recycled Poly(l-lactic acid) and Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate). *Polymers* [online]. 2021, **13**(19), 3396. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym13193396

- [66] COLTELLI, Maria-Beatrice, Alice BERTOLINI, Laura ALIOTTA, Vito GIGANTE, Alessandro VANNOZZI a Andrea LAZZERI. Chain Extension of Poly(Lactic Acid) (PLA)–Based Blends and Composites Containing Bran with Biobased Compounds for Controlling Their Processability and Recyclability. *Polymers* [online]. 2021, **13**(18), 3050. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym13183050
- [67] *Natureplast PHI 002 - Natureplast.pdf*
- [68] *ChouetalPrintedVersionIJS-12-1921010416.pdf*
- [69] OBEIDAT, S. M., A. Y. HAMMOUDEH a A. A. ALOMARY. Application of FTIR Spectroscopy for Assessment of Green Coffee Beans According to Their Origin. *Journal of Applied Spectroscopy* [online]. 2018, **84**(6), 1051–1055. ISSN 1573-8647. Dostupné z: doi:10.1007/s10812-018-0585-9
- [70] *(PDF) Biosorption of Copper (II) from Simulated Wastewater Using Spent Coffee Grounds: A Column Study (researchgate.net)*
- [71] *(PDF) Assessing the Levels of Robusta and Arabica in Roasted Ground Coffee Using NIR Hyperspectral Imaging and FTIR Spectroscopy (researchgate.net)*
- [72] LENFELD, Petr a kol. *Výroční zprávy z realizace výzkumných aktivit projektu Hybridní materiály pro hierarchické struktury (výzkumný program kompozitní materiály a struktury)*. B.m.: Liberec: TUL. 2022 2018
- [73] *Equipments – Srfam Plastics* [online]. [vid. 2023-04-26]. Dostupné z: <https://srfam-plastics.com/equipments/>
- [74] *J of Applied Polymer Sci - 2022 - Le Delliou - Characterization of a new bio-based and biodegradable blends of poly.pdf*
- [75] *ČSN EN ISO 306 (640521) Plasty - Termoplasty - Stanovení teploty měknutí podle Vicata (VST)*
- [76] *ČSN EN ISO 527-1 (640604) Plasty - Stanovení tahových vlastností - Část 1: Obecné principy.*
- [77] *ČSN EN ISO 178 (640607) Plasty - Stanovení ohybových vlastností*
- [78] *ČSN EN ISO 179-1 (640612) Plasty - Stanovení rázové houževnatosti metodou Charpy - Část 1: Neinstrumentovaná rázová zkouška*
- [79] KANDA, Gurmeet S., Ilham AL-QARADAWI a Adriaan S. LUYT. Morphology and property changes in PLA/PHBV blends as function of blend composition. *Journal of Polymer Research* [online]. 2018, **25**(9), 196. ISSN 1022-9760, 1572-8935. Dostupné z: doi:10.1007/s10965-018-1586-3
- [80] NEKHAMANURAK, Bawornkit, Pajaera PATANATHABUTR a Nattakarn HONGSRIPHAN. The Influence of Micro-/Nano-CaCO<sub>3</sub> on Thermal Stability and Melt Rheology Behavior of Poly(Lactic Acid). *Energy Procedia* [online]. 2014, **56**, 11th Eco-Energy and Materials Science and Engineering (11th EMSES), 118–128. ISSN 1876-6102. Dostupné z: doi:10.1016/j.egypro.2014.07.139



- [81] GONZÁLEZ-AUSEJO, Jennifer, José GÁMEZ-PÉREZ, Rafael BALART, José Maria LAGARÓN a Luis CABEDO. Effect of the addition of sepiolite on the morphology and properties of melt compounded PHBV/PLA blends. *Polymer Composites* [online]. 2019, **40**(S1), E156–E168. ISSN 1548-0569. Dostupné z: doi:10.1002/pc.24538
- [82] GONZALEZ AUSEJO, Jennifer, Estefania SÁNCHEZ-SAFONT, José LAGARÓN, R. BALART, Luis CABEDO a Jose GAMEZ-PEREZ. Compatibilization of poly(3-hydroxybutyrate- co -3-hydroxyvalerate)-poly(lactic acid) blends with diisocyanates. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2017, **134**. Dostupné z: doi:10.1002/app.44806
- [83] FU, Shao-Yun, Xi-Qiao FENG, Bernd LAUKE a Yiu-Wing MAI. Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate–polymer composites. *Composites Part B: Engineering* [online]. 2008, **39**(6), 933–961. ISSN 1359-8368. Dostupné z: doi:10.1016/j.compositesb.2008.01.002
- [84] LANGFORD, Alexandra, Clement Matthew CHAN, Steven PRATT, Christopher J. GARVEY a Bronwyn LAYCOCK. The morphology of crystallisation of PHBV/PHBV copolymer blends. *European Polymer Journal* [online]. 2019, **112**, 104–119. ISSN 0014-3057. Dostupné z: doi:10.1016/j.eurpolymj.2018.12.022

## Seznam příloh

**Příloha č. 1** Materiálový list PLLA Luminy L130

**Příloha č. 2** Materiálový list PLLA Luminy LX175

**Příloha č. 3** Materiálový list Natureplast PHI002

**Příloha č. 4** Záznam DSC křivek materiálových struktur při rychlostech chlazení 5,10,20 a 40 °C /min

**Příloha č. 5** Záznam TGA křivek materiálových struktur

**Příloha č. 6** Záznam měření teploty měknutí dle Vicata

**Příloha č. 7** Záznam měření tahové zkoušky

**Příloha č. 8** Záznam měření ohybové zkoušky

**Příloha č. 9** Záznam měření rázové zkoušky Charpy 23 °C

**Příloha č. 10** Záznam měření rázové zkoušky Charpy (-50 °C)

# 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>mod, amorphous</sub>	20-30°C
T <sub>mod, 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, photocopied, recorded or otherwise, without permission of the publisher. No representation or warranty is made as to the truth or accuracy of any data, information or opinions contained herein or as to their suitability for any purpose, condition or application. None of the data, information or opinions herein may be relied upon for any purpose or reason. Total Corbion PLA disclaims any liability, damages, losses or other consequences suffered or incurred in connection with the use of the data, information or opinions contained herein. In addition, nothing contained herein shall be construed as a recommendation to use any products in conflict with existing patents covering any material or its use. TOTAL is a trademark owned and registered by Total S.A., used under license by Total Corbion PLA BV. CORBION is a trademark owned and registered by CORBION N.V., used under license by Total Corbion PLA BV.

# Product Data Sheet

## Luminy® L130

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

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

### MOISTURE & PRE-DRYING

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

### PACKAGING & STORAGE CONDITIONS

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

### COMPOSTABILITY

Composting of organic waste helps to divert organic waste from landfill or incineration. Composting is a biological process in which organic wastes are degraded by microorganisms into carbon dioxide, water and humus, a soil nutrient. Luminy® PLA polymers are in compliance with the EN-13432 standard. Luminy® L130 has been certified compostable by 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.



### BIODEBASED CONTENT

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



### FOOD CONTACT STATUS

In the European Union, Luminy® PLA polymers are compliant with EU commission regulation 10/2011 of 14 January 2011 (and amendments) on plastic materials and articles intended to come into contact with food. Lactic acid is considered a dual use substance, since lactic acid is approved as a food additive (additive number E270). There are no SMLs or SML(T)s for the ingredients used to produce Luminy® PLA. The regulation does include a migration limit of 10 mg/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 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-LUMINYL130-V7/0972-EN-190507

## Příloha č. 2

### Materiálový list Luminy LX175

# Product Data Sheet

## Luminy® LX175

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

PRODUCT DATA SHEET  
LUMINY® LX175

Interested in solutions for bioplastics? Please contact us at  
[www.totalenergies-corbion.com](http://www.totalenergies-corbion.com) [pla@totalenergies-corbion.com](mailto:pla@totalenergies-corbion.com)

#### DESCRIPTION

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

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

#### PROCESSING INFORMATION & RECOMMENDATIONS

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

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

Typical settings, may require optimization

#### Start-up and shutdown

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

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



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

TCP-PDS-LUMINYLX175-V6/0975-EN-220715

# Product Data Sheet

## Luminy® LX175

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

### MOISTURE & PRE-DRYING

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

### PACKAGING & STORAGE CONDITIONS

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

### COMPOSTABILITY

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



### BIOBASED CONTENT

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



### FOOD CONTACT STATUS

In the European Union, Luminy® PLA polymers are compliant with EU commission regulation 10/2011 of 14 January 2011 (and amendments) on plastic materials and articles intended to come into contact with food. Lactic acid is considered a dual use substance, since lactic acid is approved as a food additive (additive number E270). There are no SMLs or SML(T)s for the ingredients used to produce Luminy® PLA. The regulation does include a migration limit of 10 mg/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 for use in food contact applications. On 30 November 2018, FCN 001926 as applied for by Total Corbion PLA to the FDA became effective. It is included in the list of effective notifications for FCNs on the website of the FDA. The evaluation performed was in line with the requirements of Section 201(s) and Section 409 of the Federal, Drug and Cosmetic Act, and Parts 182, 184 and 186 of the Food Additive Regulations. Luminy® PLA neat resin is approved for all food types and conditions of use B through H.



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

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

# Product Data Sheet

## Luminy® LX175

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

### NOTICE REGARDING USE RESTRICTIONS

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



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

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



## Příloha č. 3

### Materiálový list Natureplast PHI002

## NaturePlast PHI 002

Polyhydroxyalkanoate

NaturePlast

**PROSPECTOR®**

www.ulprospector.com

### Technical Data

#### Product Description

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

#### Properties

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

#### Applications

##### Process:

- Primarily injection moulding
- Thermoforming

##### Markets:

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

#### General

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

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

#### Notes

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

<sup>2</sup> Typical properties: these are not to be construed as specifications.

1 of 2



UL LLC ©2023. All rights reserved.  
UL Prospector | 800-798-4668 or 307-742-9227 | [www.ulprospector.com](http://www.ulprospector.com)

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

Form No. TDS-120559-en  
Document Created: Thursday, March 16, 2023  
Added to Prospector: September 2018  
Last Updated: 9/16/2019

---

**Where to Buy**

---

**Supplier**

---

**NaturePlast**  
France  
Telephone: +33-2-31-350-119  
Web: <http://www.natureplast.eu/>

---

**Distributor**

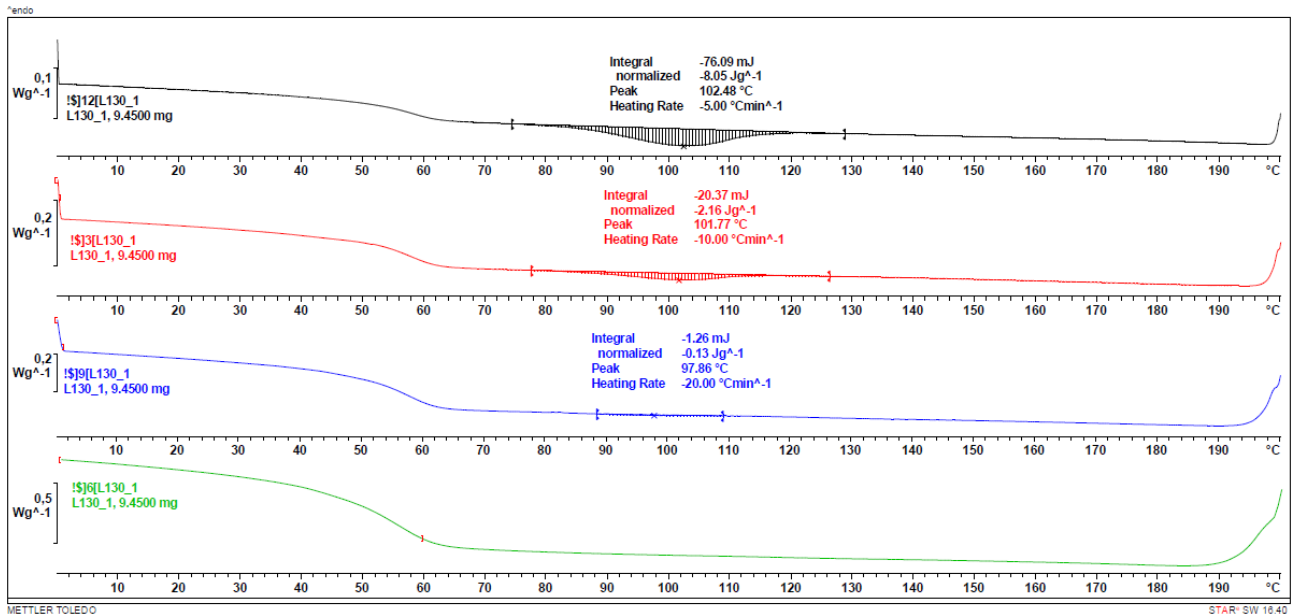
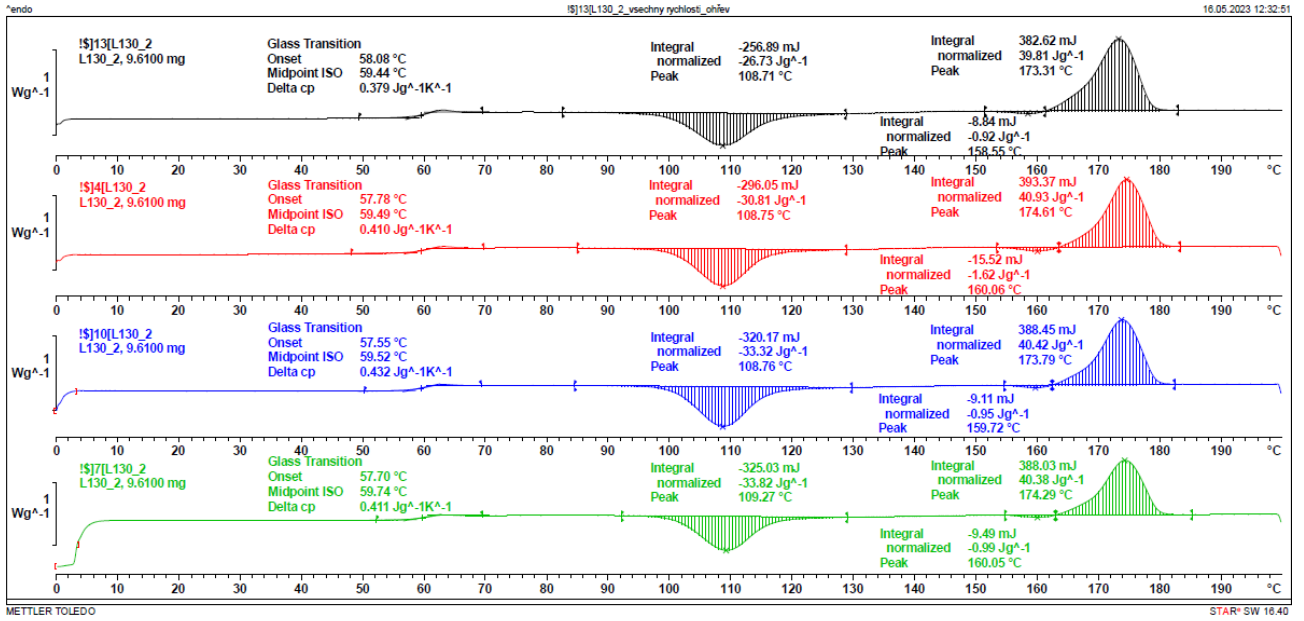
---

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



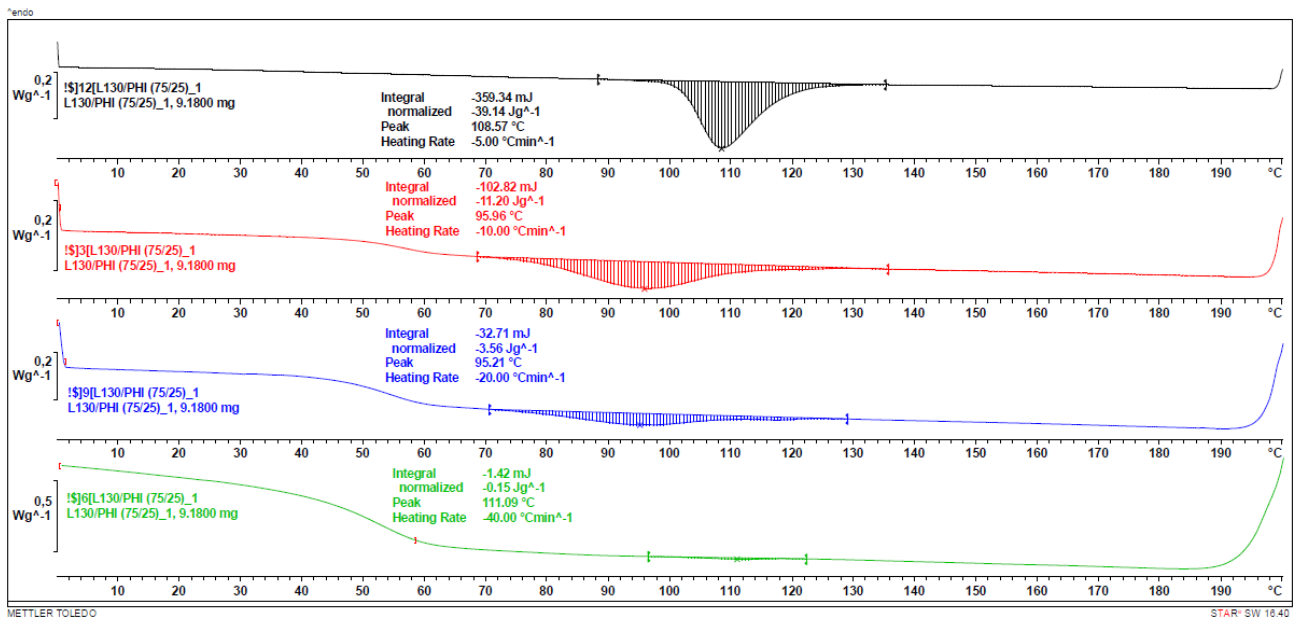
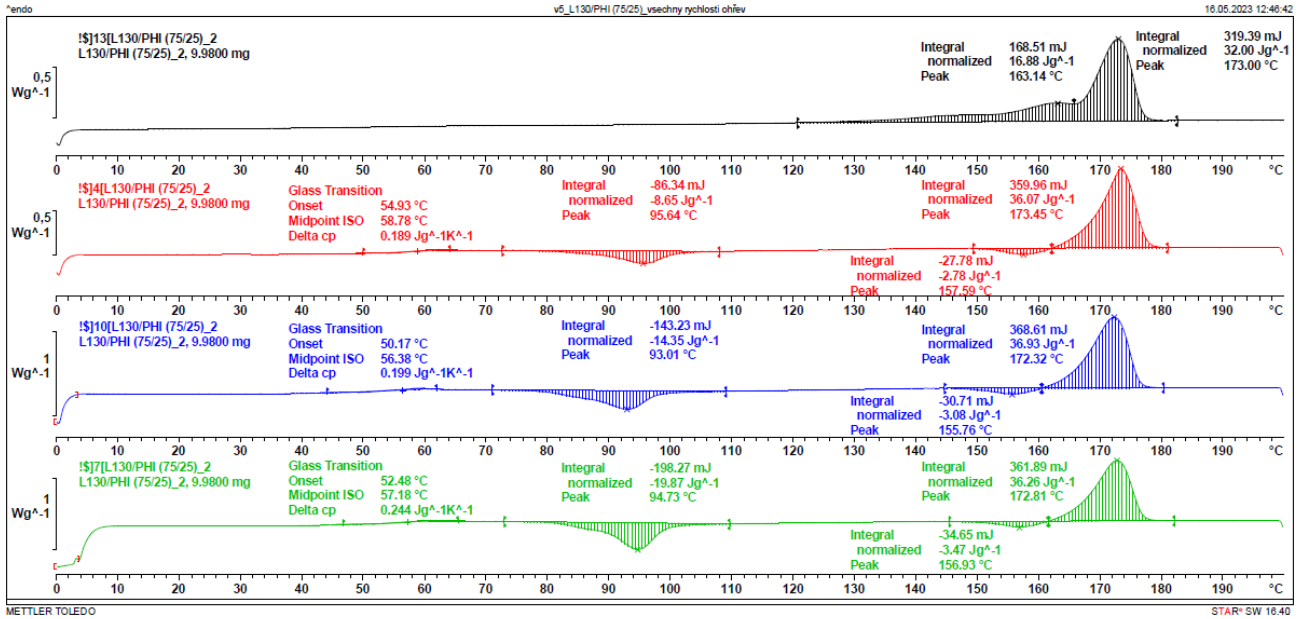
### Příloha č. 4.1

### DSC křivky materiálové struktury PLLA L130 při rychlostech chlazení (shora) 5, 10, 20 a 40 °C / min



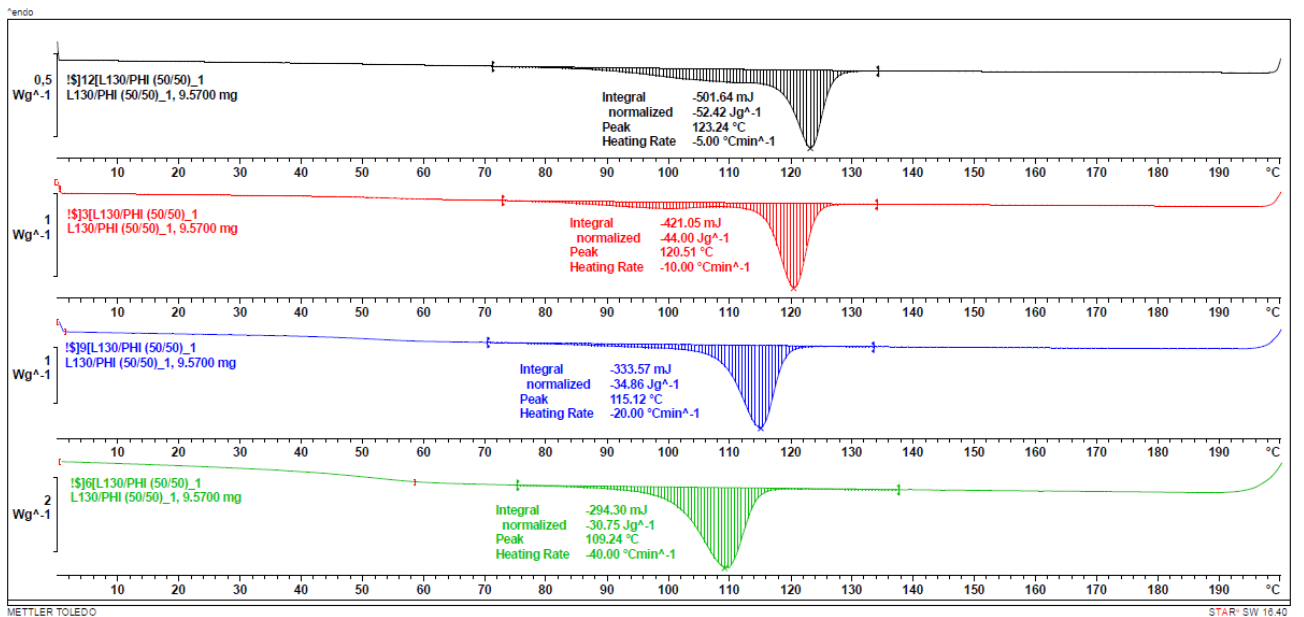
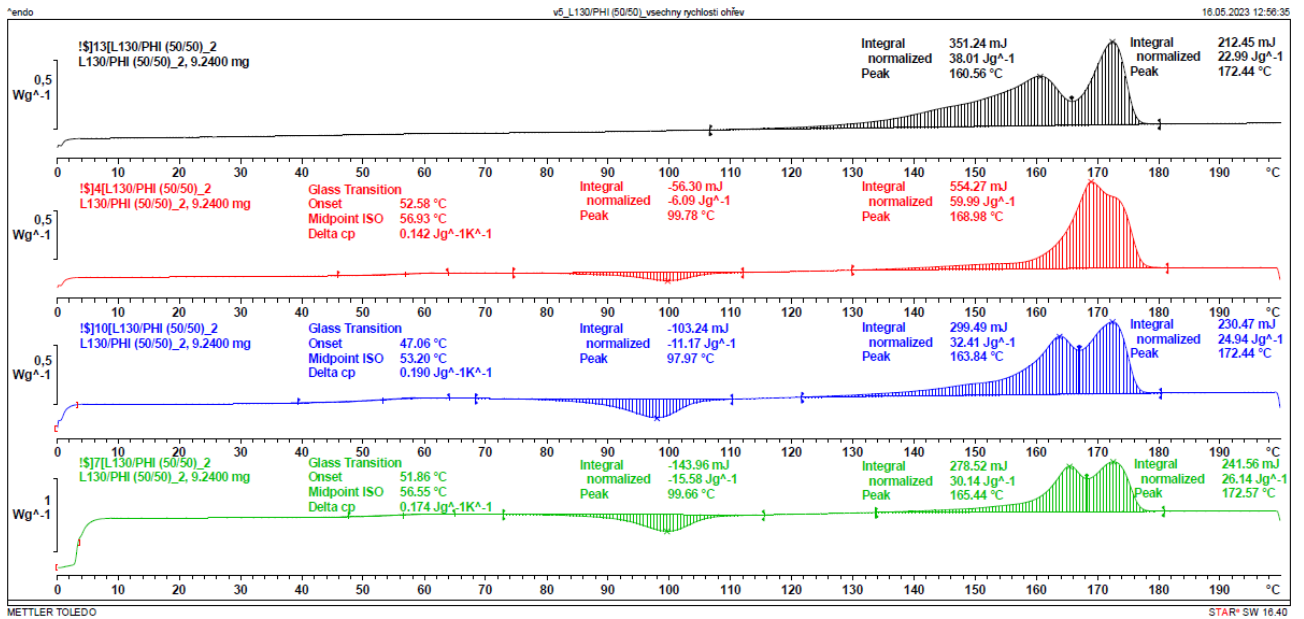
**Příloha č. 4.2**

DSC křivky materiálové struktury PLLA L130 /PHI002 (75/25) při rychlostech chlazení (shora) 5, 10, 20 a 40 °C / min



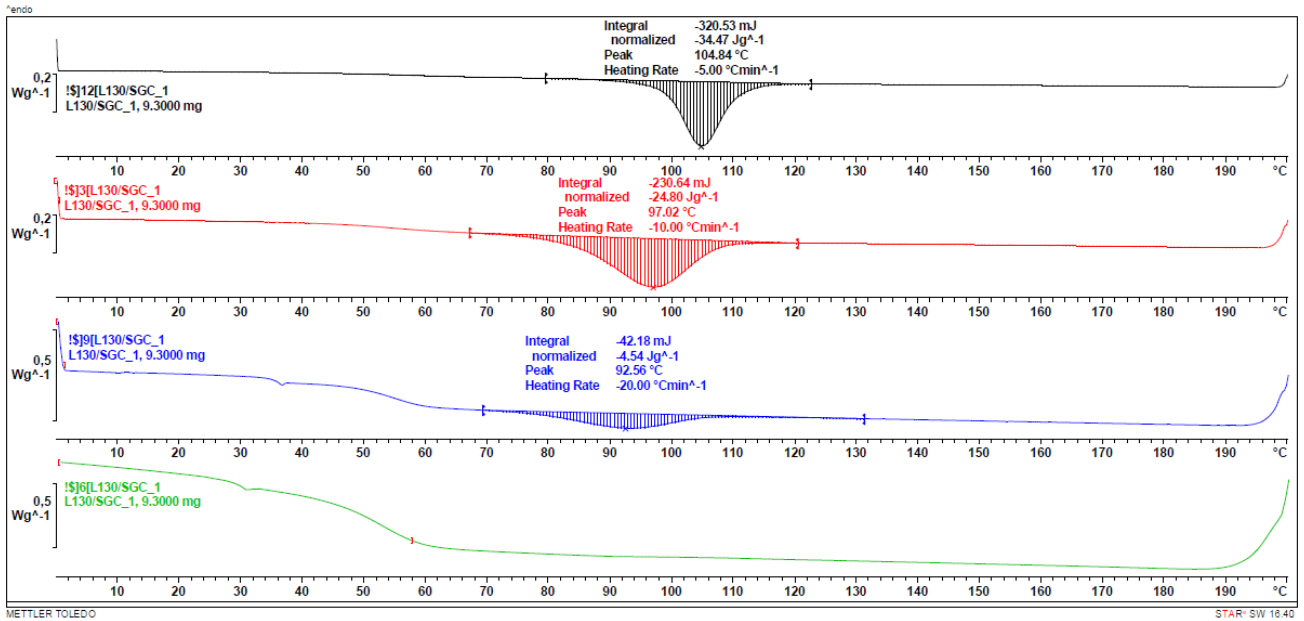
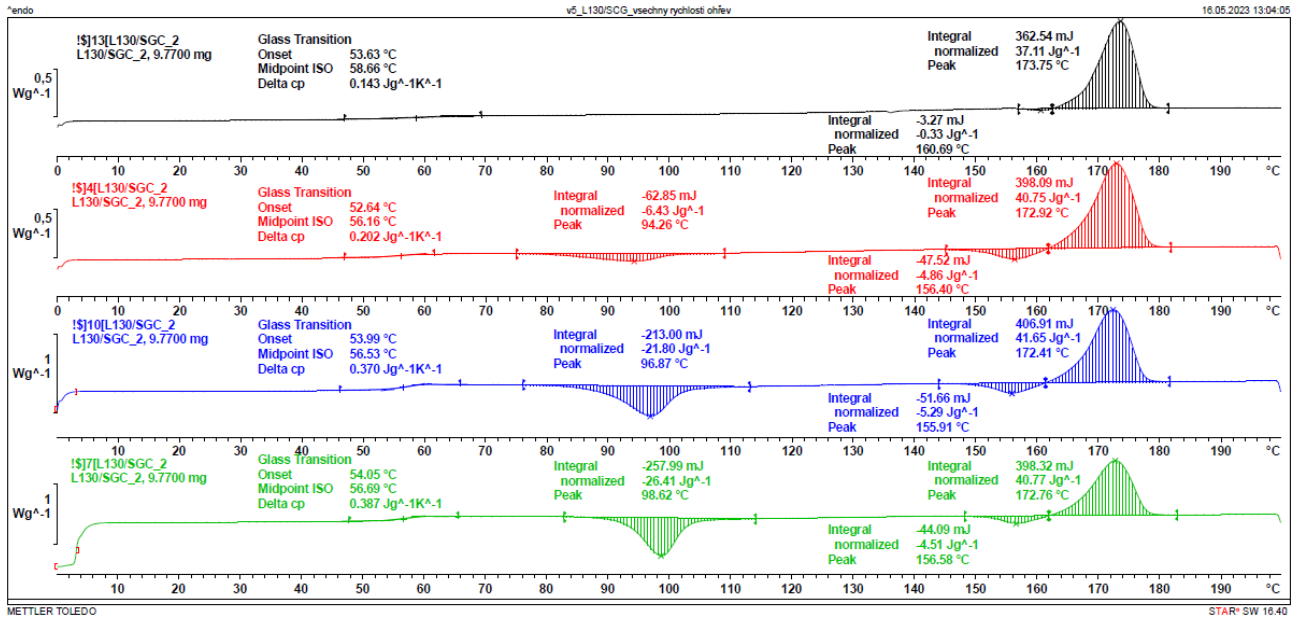
**Příloha č. 4.3**

DSC křivky materiálové struktury PLLA L130 / PHI002 (50/50) při rychlostech chlazení (shora) 5, 10, 20 a 40 °C / min



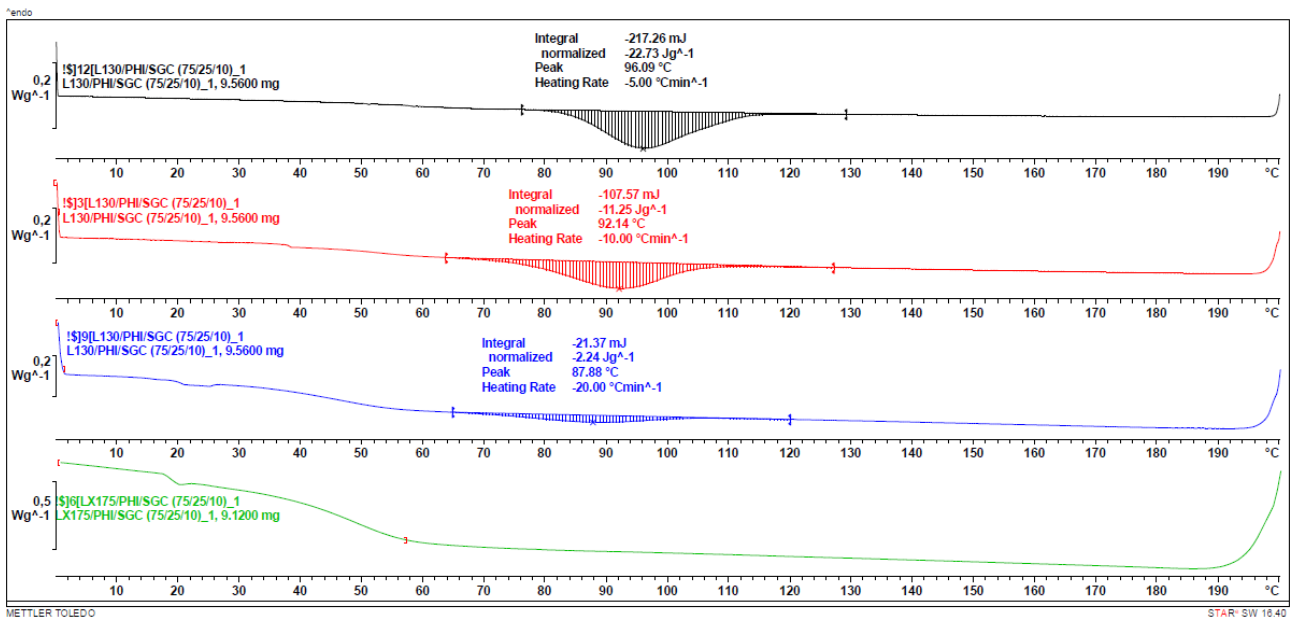
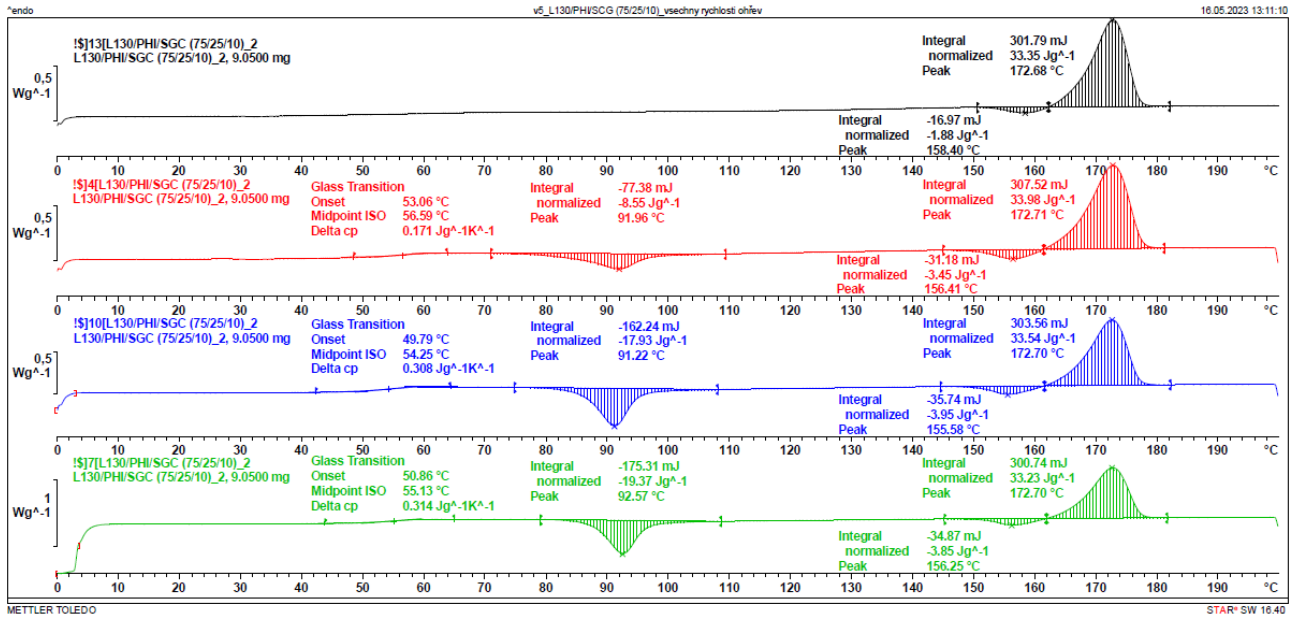
### Příloha č. 4.4

DSC křivky materiálové struktury PLLA L130 / KS při rychlostech chlazení (shora) 5, 10, 20 a 40 °C / min



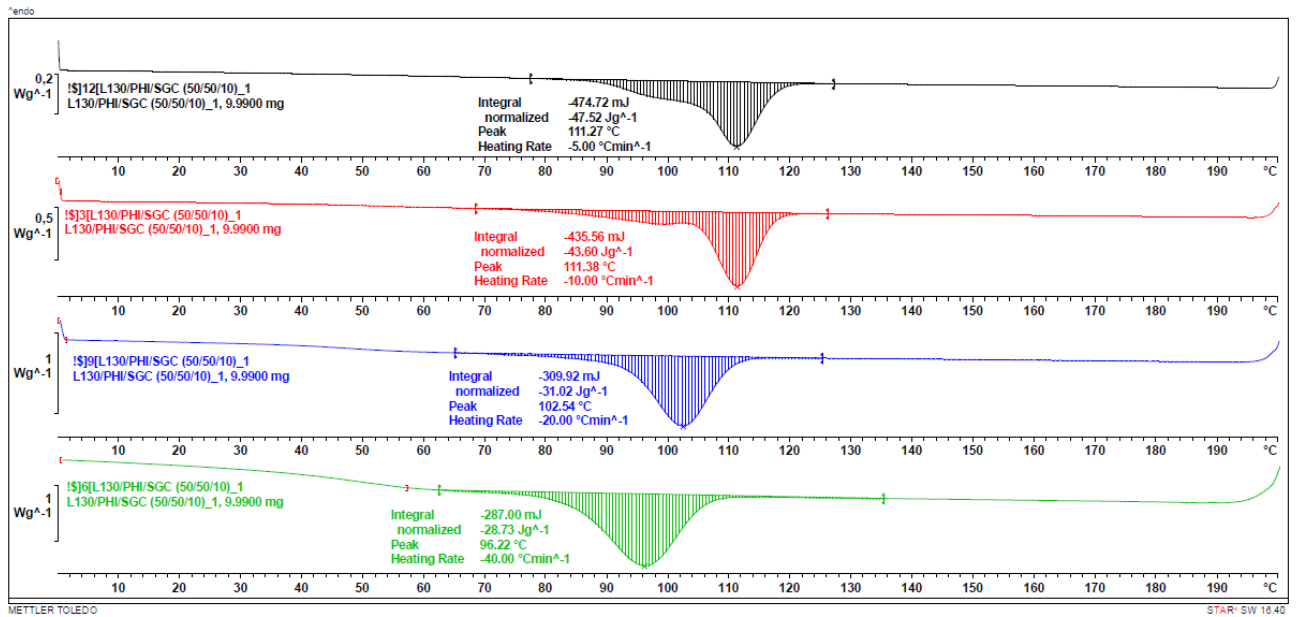
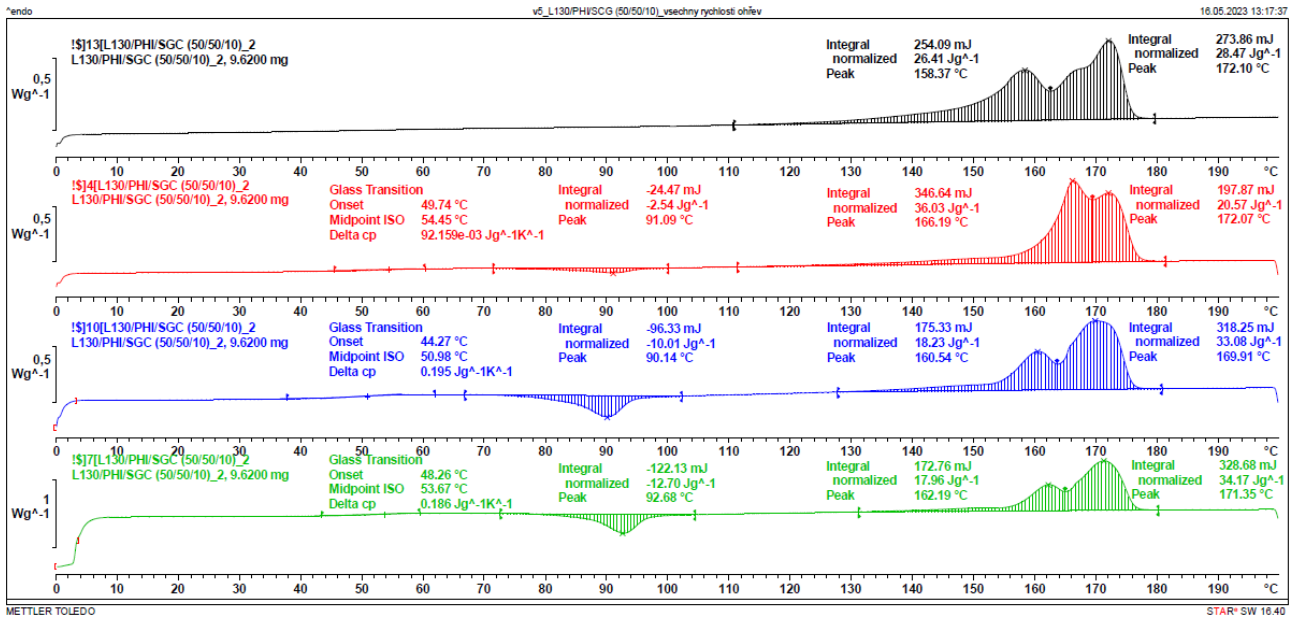
### Příloha č. 4.5

DSC křivky materiálové struktury PLLA L130 / PHI002 (75/25) / KS při rychlostech chlazení (shora) 5, 10, 20 a 40 °C/min



**Příloha č. 4.6**

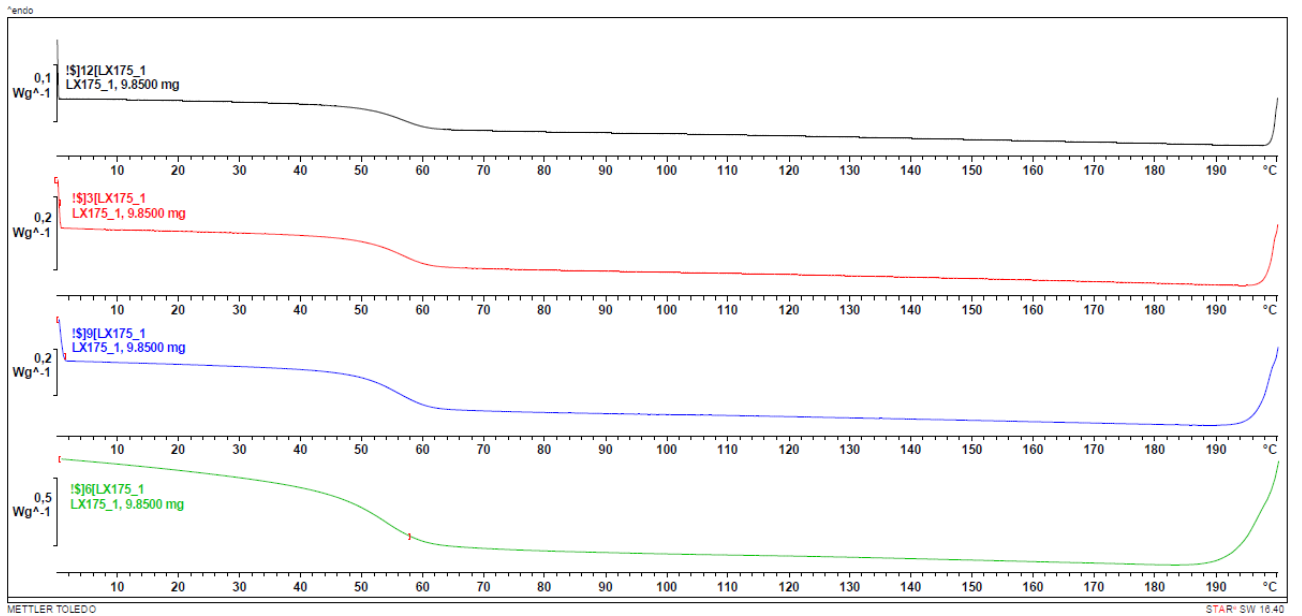
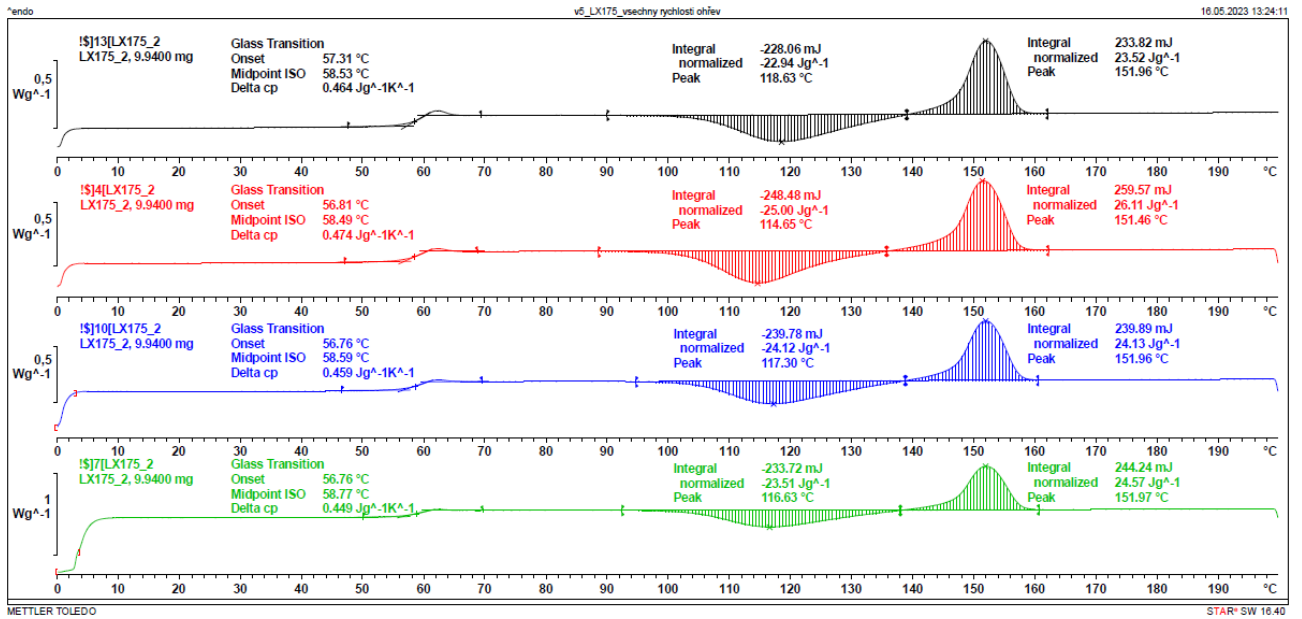
DSC křivky materiálové struktury PLLA L130 / PHI002 (50/50) / KS při rychlostech chlazení (shora) 5, 10, 20 a 40 °C/min





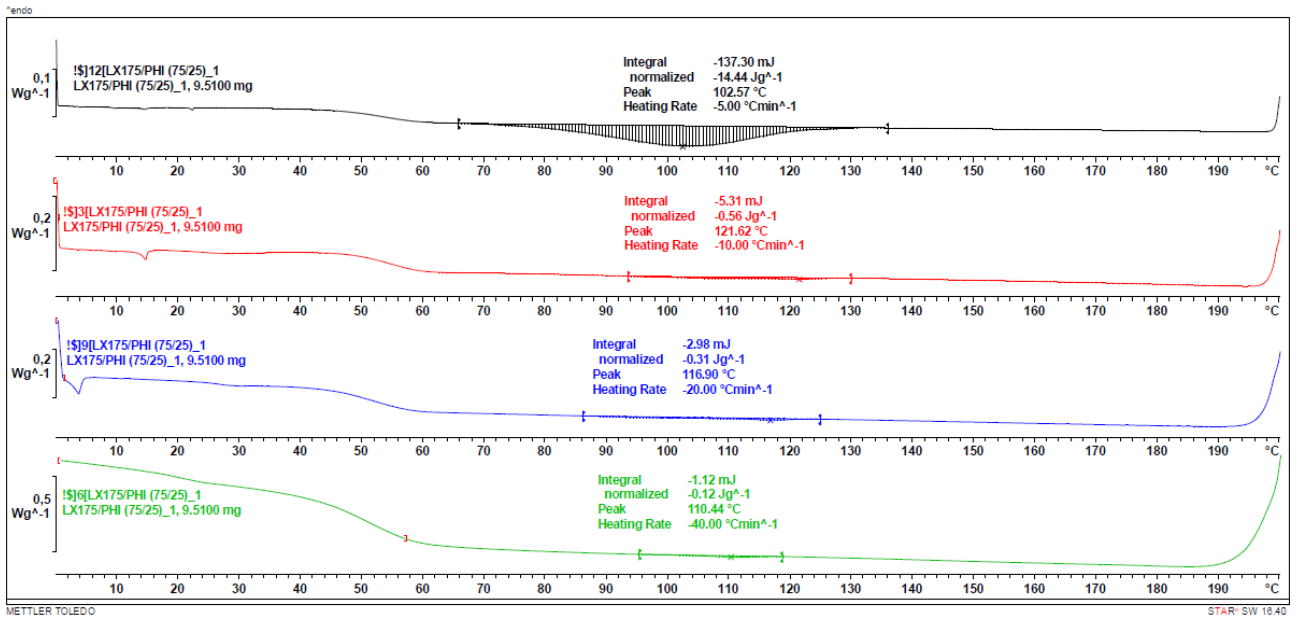
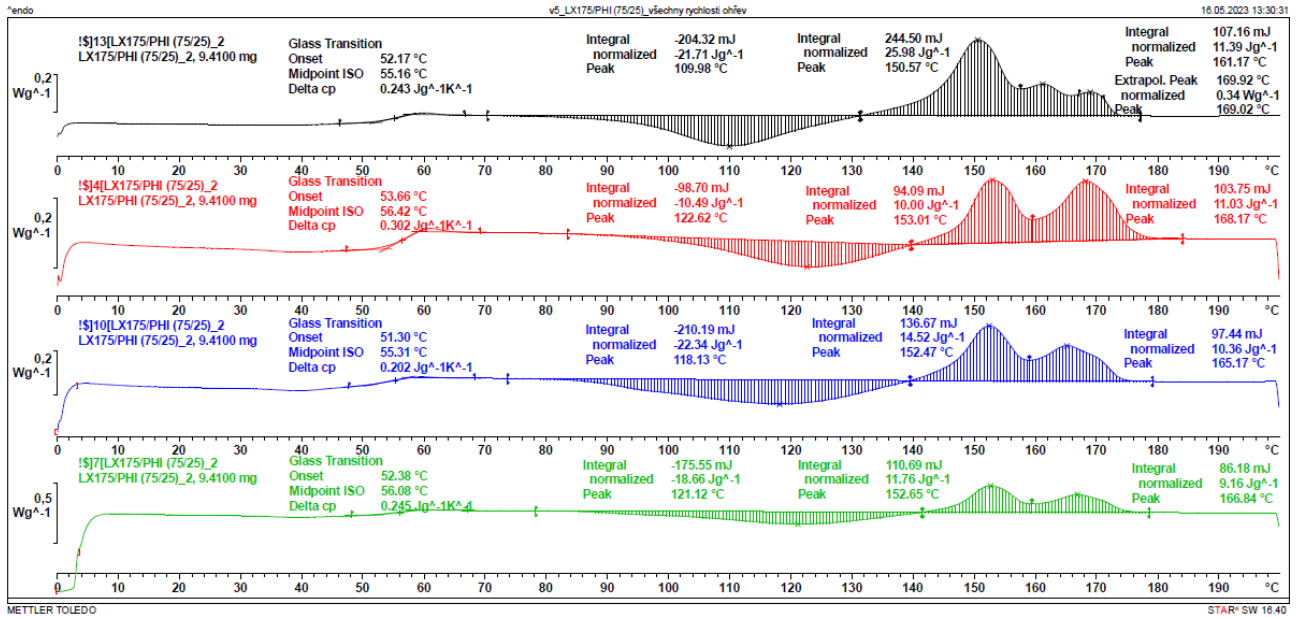
## Příloha č. 4.7

DSC křivky materiálové struktury PLLA LX175 při rychlostech chlazení (shora) 5, 10, 20 a 40 °C / min



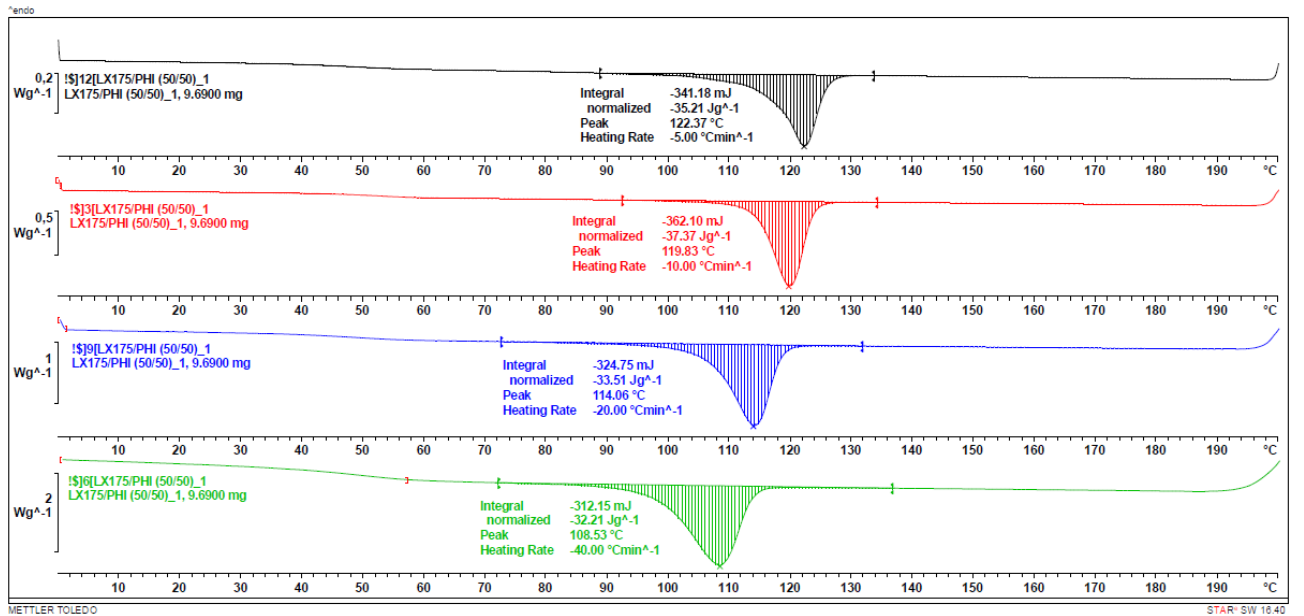
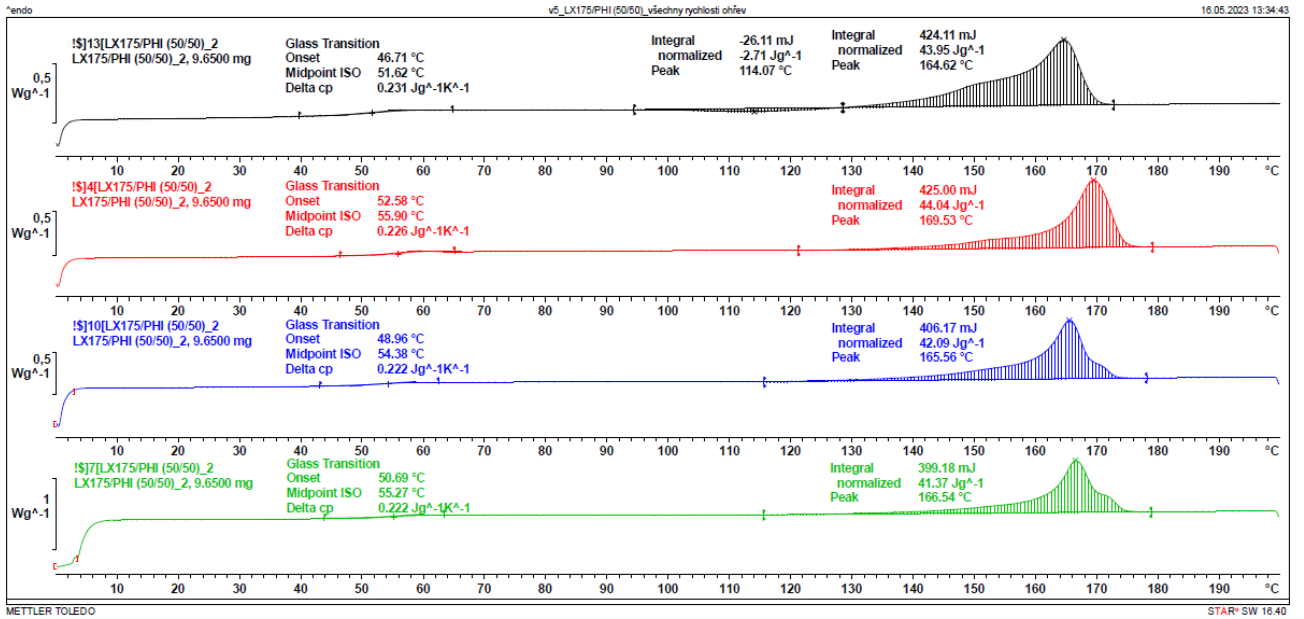
### Příloha č. 4.8

DSC křivky materiálové struktury PLLA LX175 / PHI002 (75/25) při rychlostech chlazení (shora) 5,10,20 a 40 °C / min



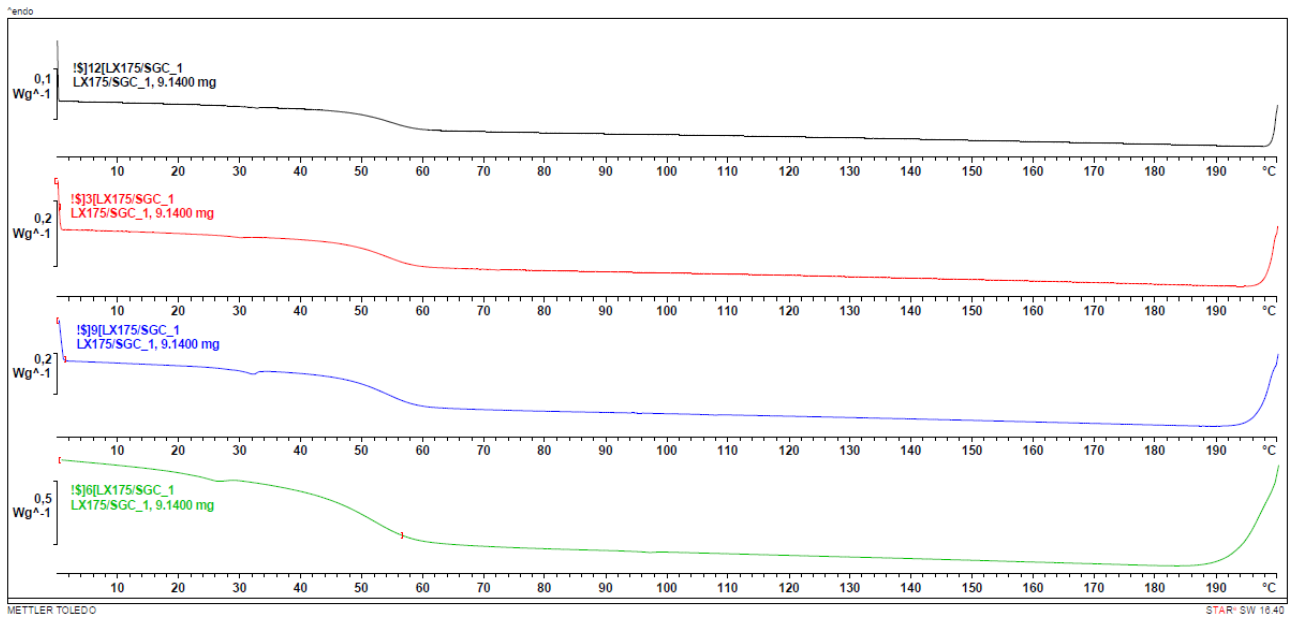
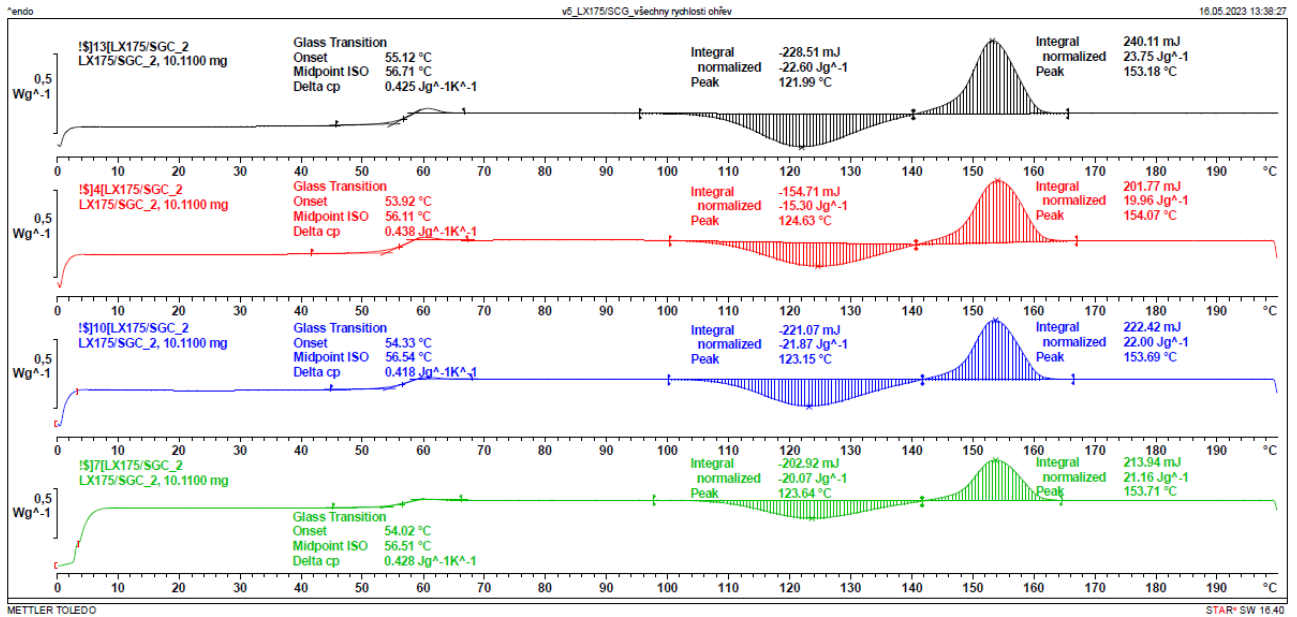
### Příloha č. 4.9

DSC křivky materiálové struktury PLLA LX175 / PHI002 (50/50) při rychlostech chlazení (shora) 5, 10, 20 a 40 °C / min



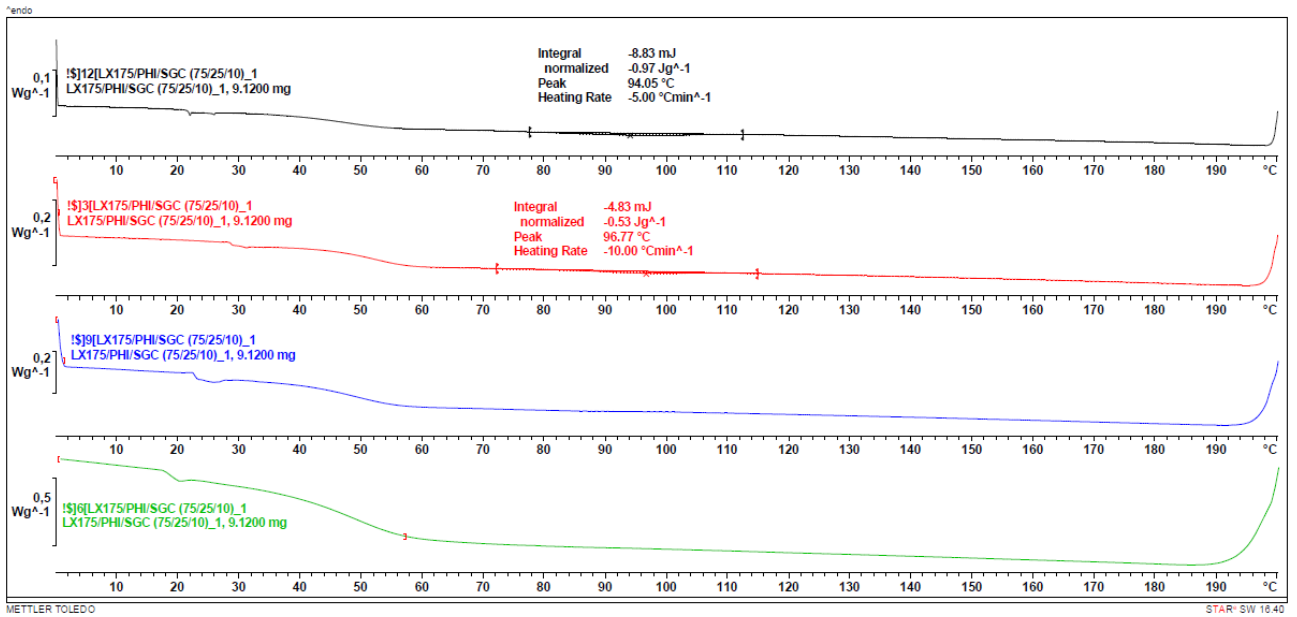
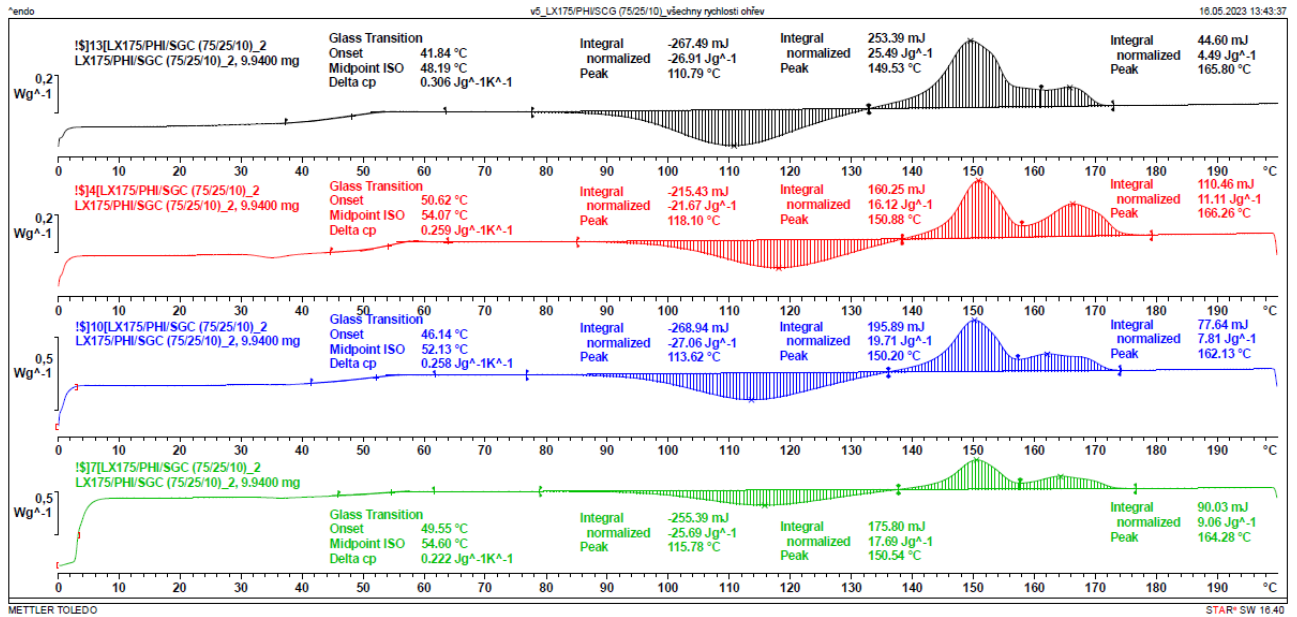
## Příloha č. 4.10

DSC křivky materiálové struktury PLLA LX175 / KS při rychlostech chlazení (shora) 5, 10, 20 a 40 °C / min



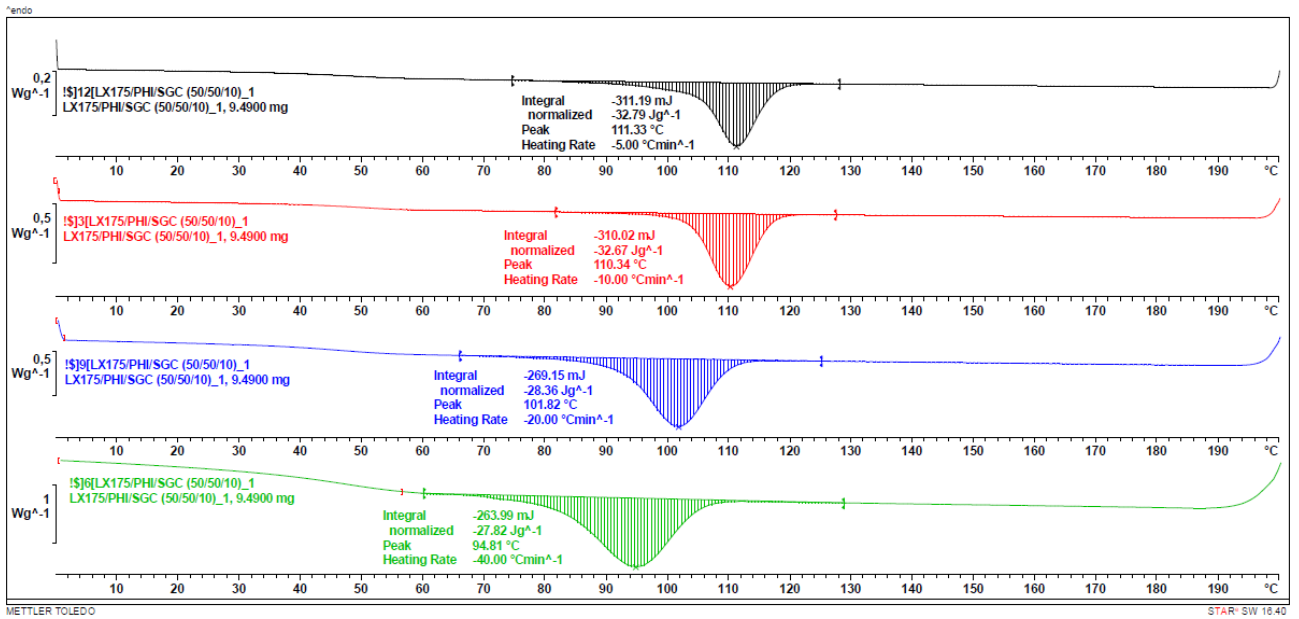
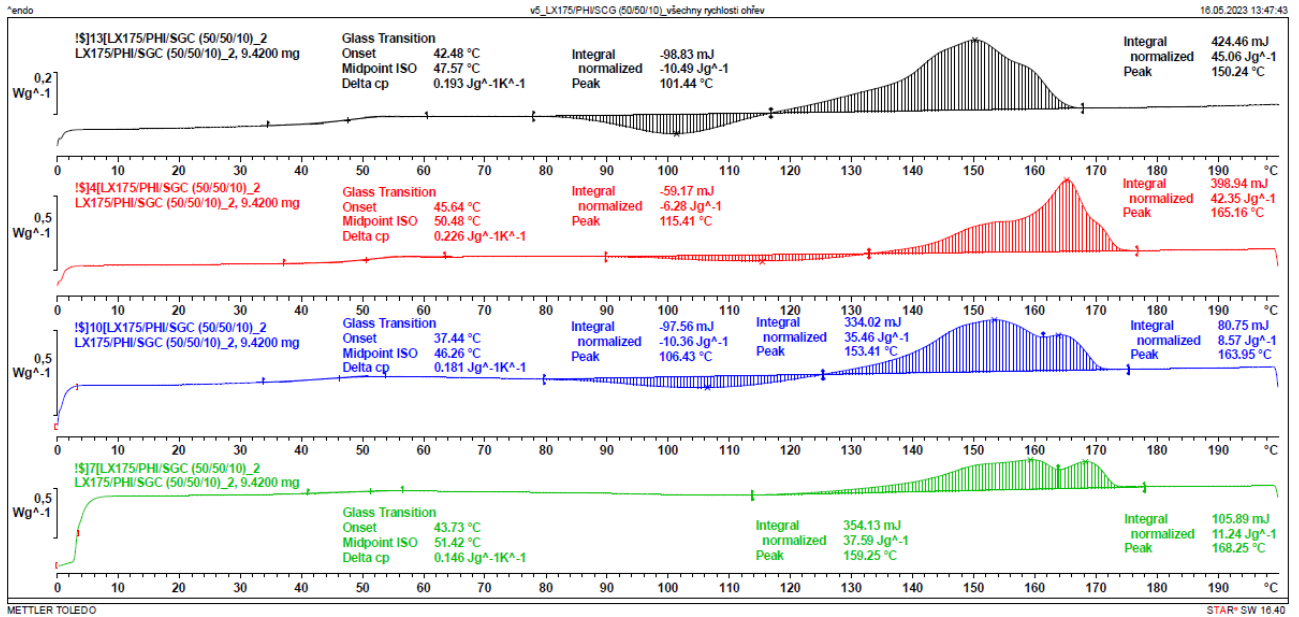
Příloha č. 4.11

DSC křivky materiálové struktury PLLA LX175 / PHI002 (75/25) / KS při rychlostech chlazení (shora) 5, 10, 20 a 40 °C / min



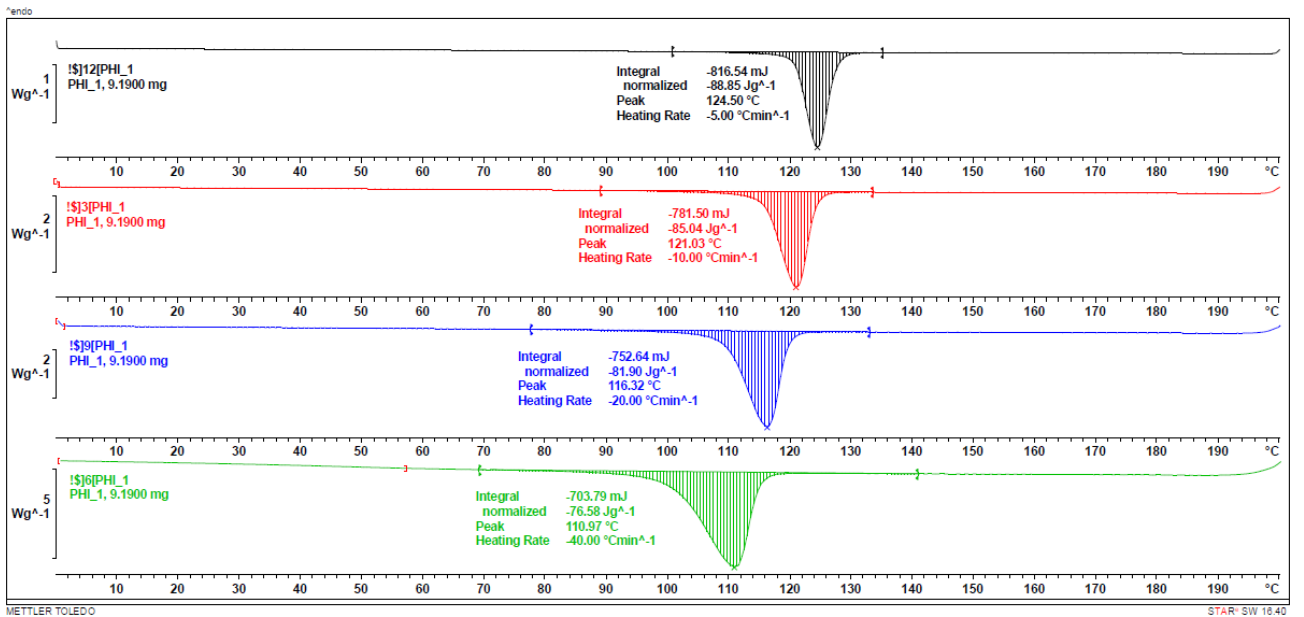
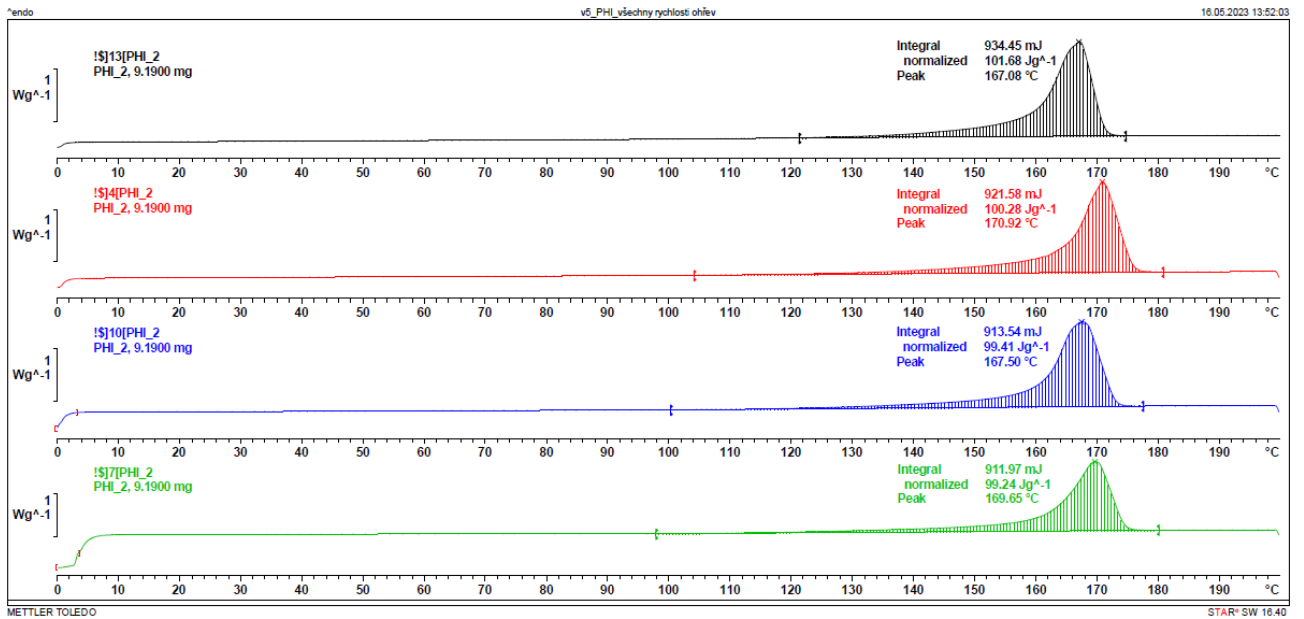
### Příloha č. 4.12

DSC křivky materiálové struktury PLLA LX175 / PHI002 (50/50) / KS při rychlostech chlazení (shora) 5, 10, 20 a 40 °C / min



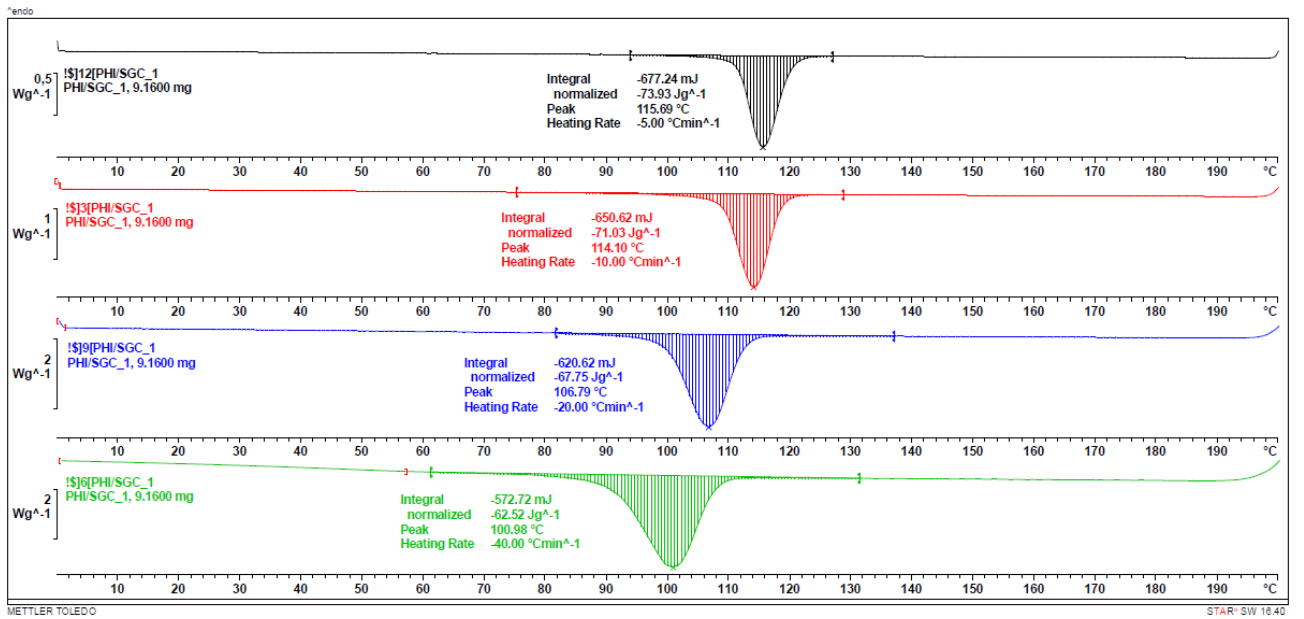
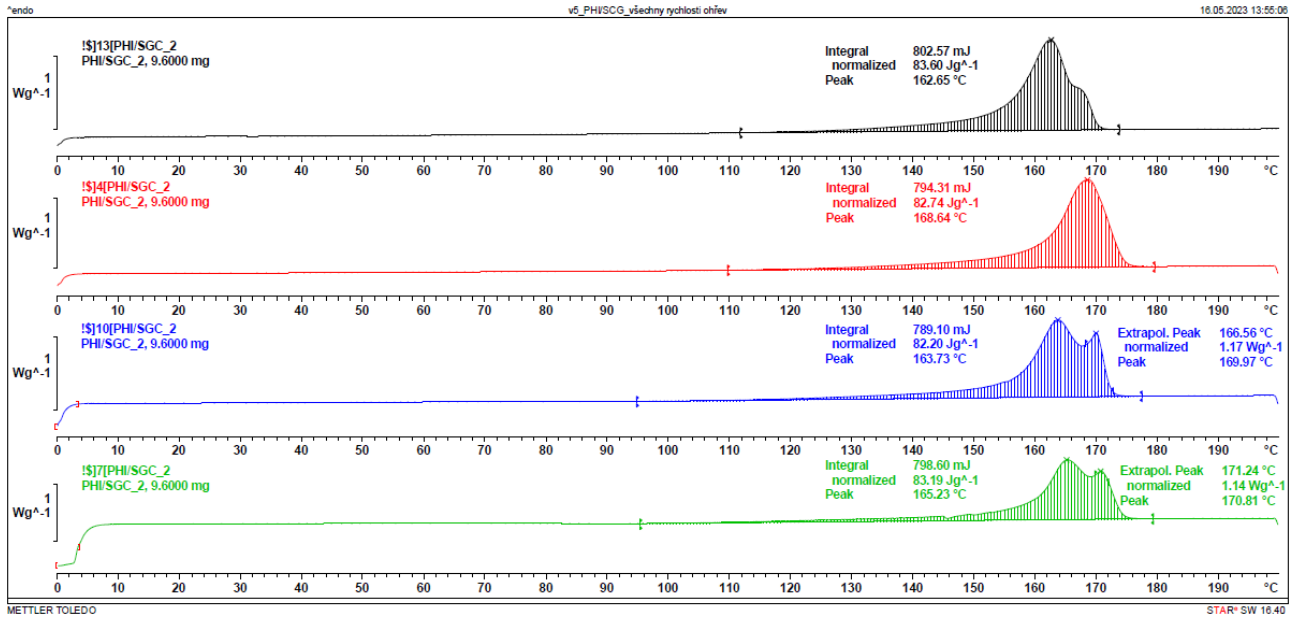
### Příloha č. 4.13

DSC křivky materiálové struktury PHI002 při rychlostech chlazení (shora) 5, 10, 20 a 40 °C / min



**Příloha č. 4.14**

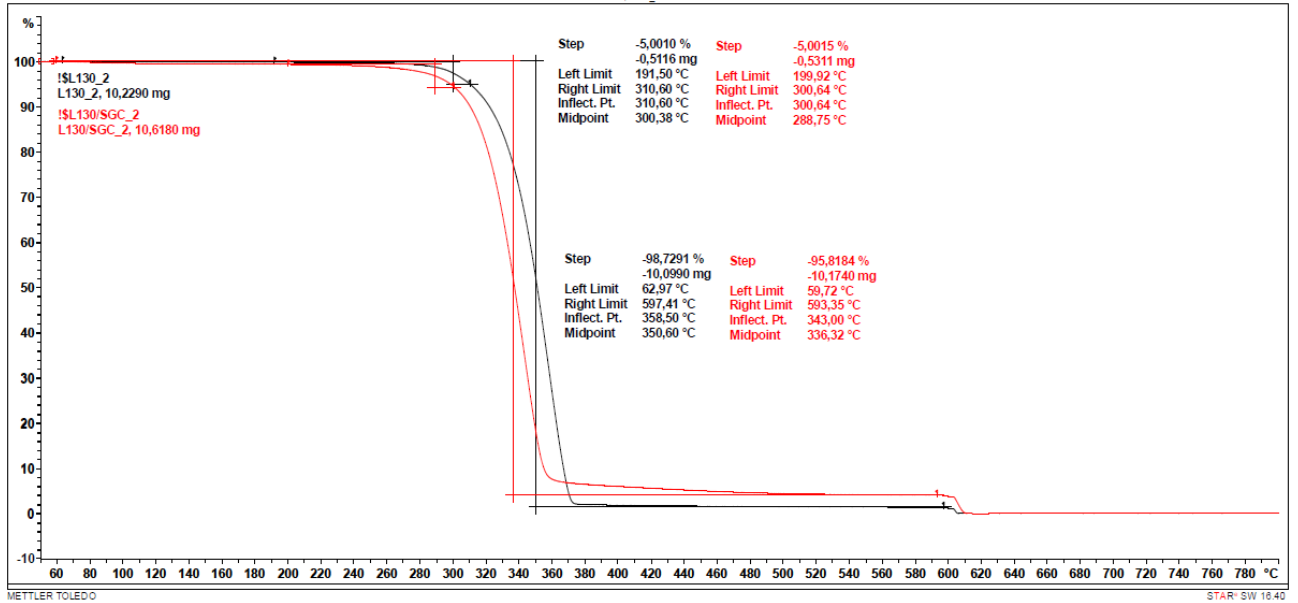
DSC křivky materiálové struktury PHI002 / KS při rychlostech chlazení (shora) 5, 10, 20 a 40 °C / min





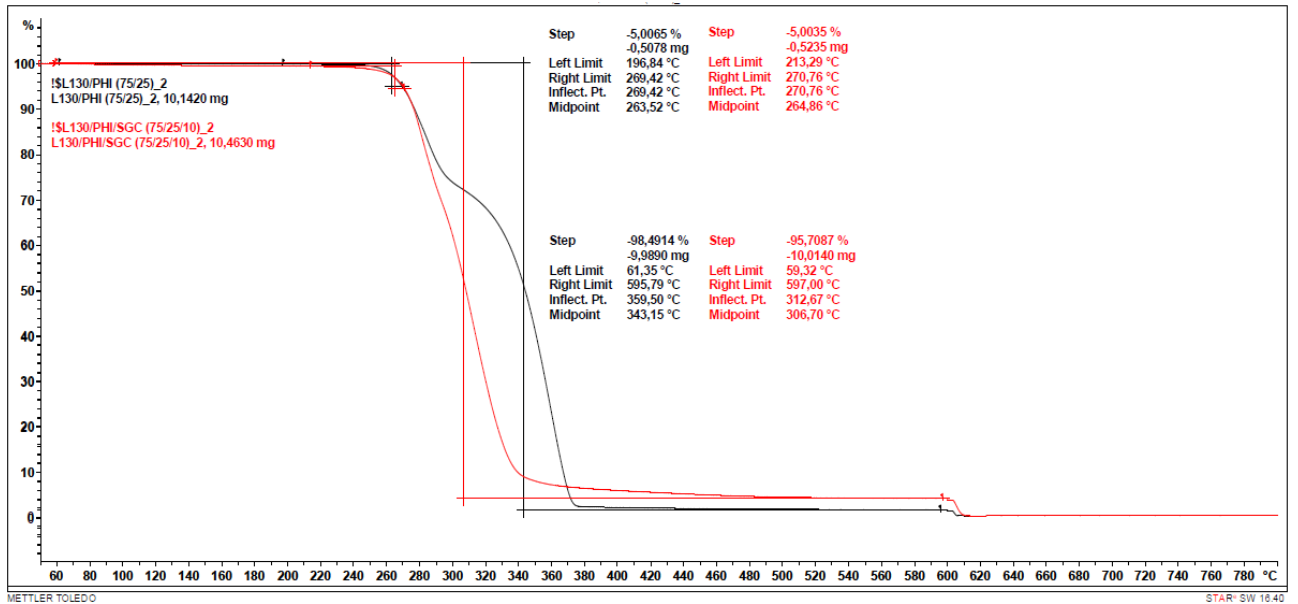
### Příloha č. 5.1

TGA křivka materiálové struktury PLLA L130 bez kávnové sedliny (černě) a s kávnovou sedlinou (červeně)



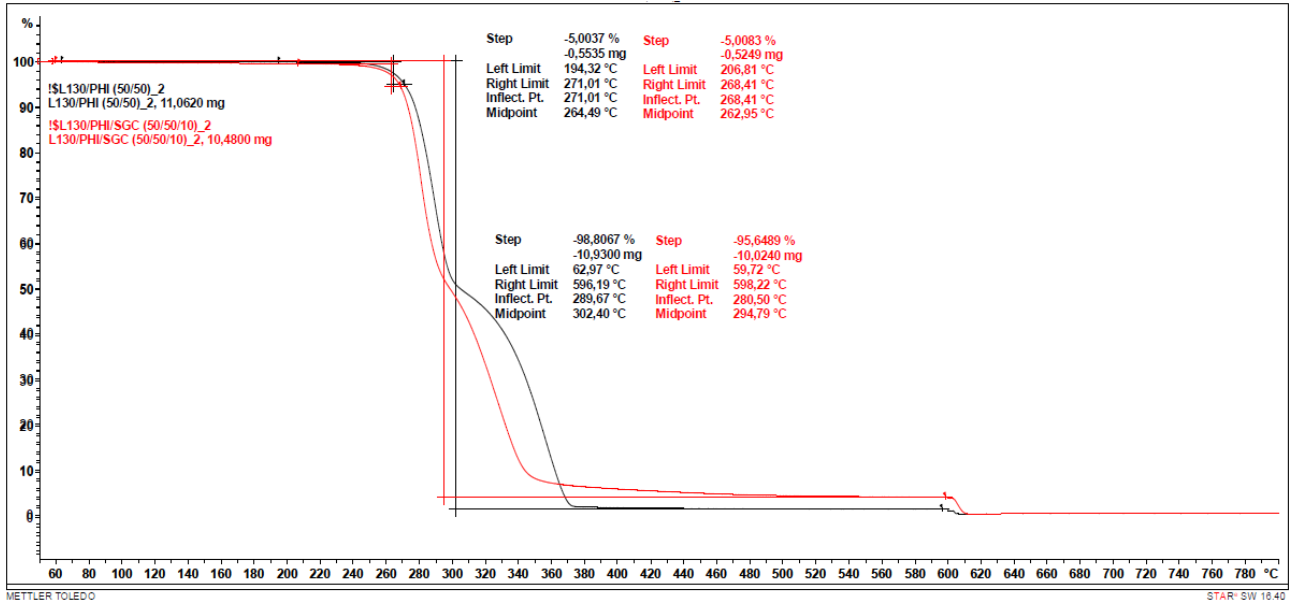
### Příloha č. 6.2

TGA křivka materiálové struktury PLLA L130 / PHI002 (75/25) bez kávnové sedliny (černě) a s kávnovou sedlinou (červeně)



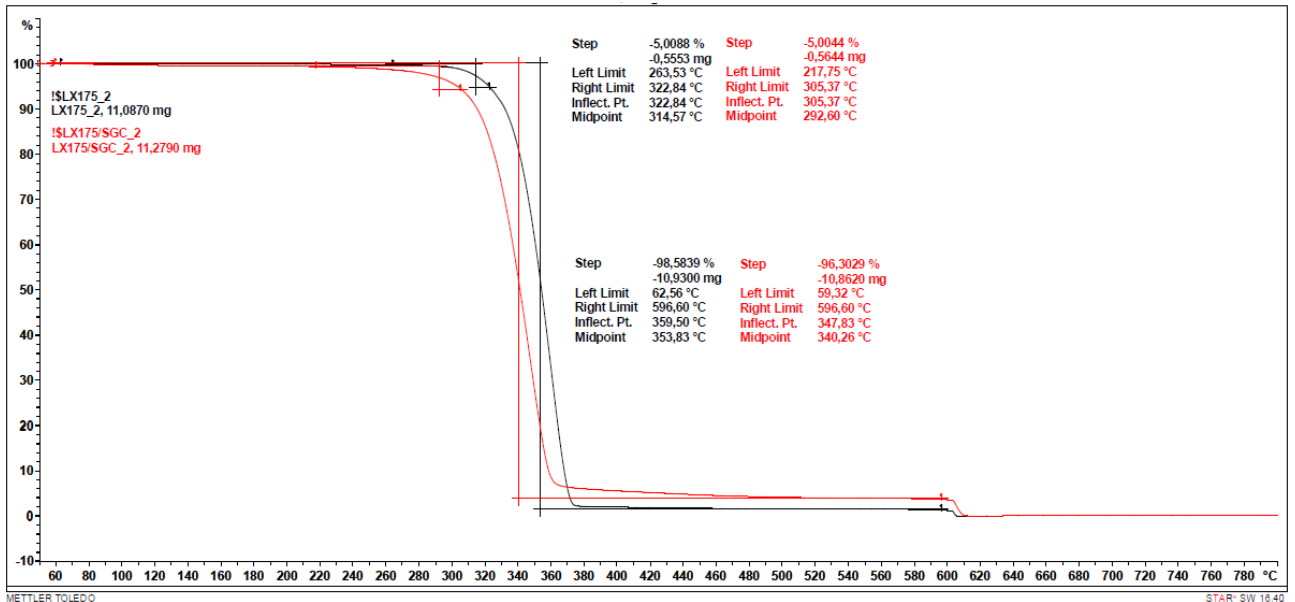
### Příloha č. 7.3

TGA křivka materiálové struktury PLLA L130 / PHI002 (50/50) bez kávové sedliny (černě) a s kávovou sedlinou (červeně)



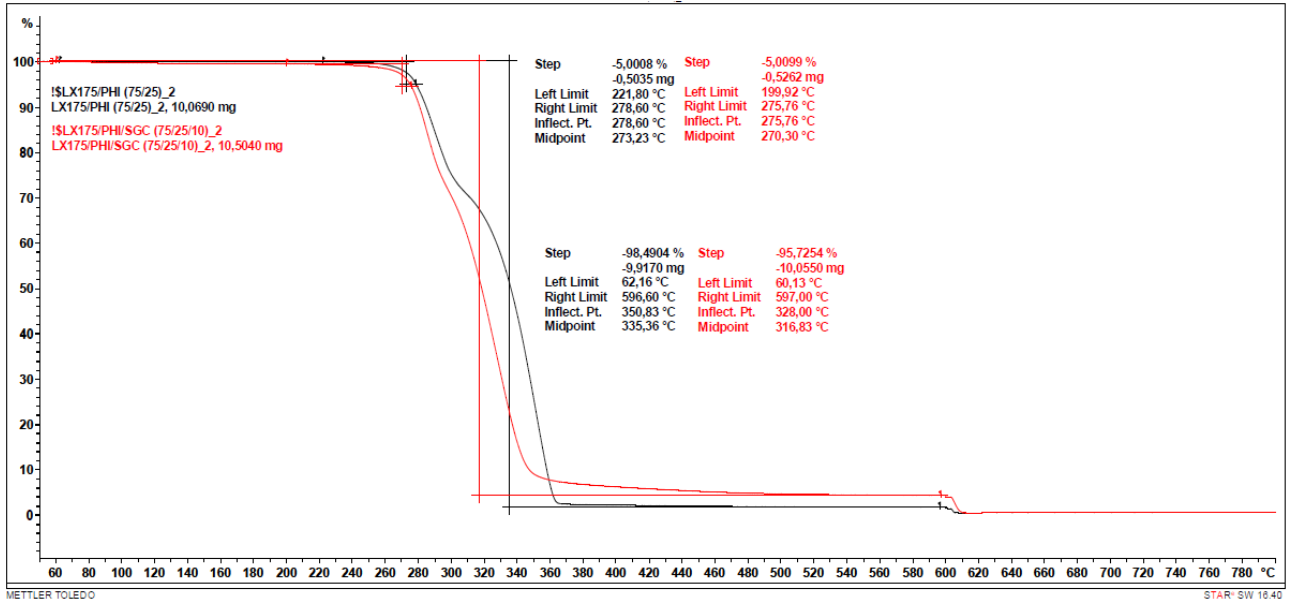
### Příloha č. 8.4

TGA křivka materiálové struktury PLLA LX175 bez kávové sedliny (černě) a s kávovou sedlinou (červeně)



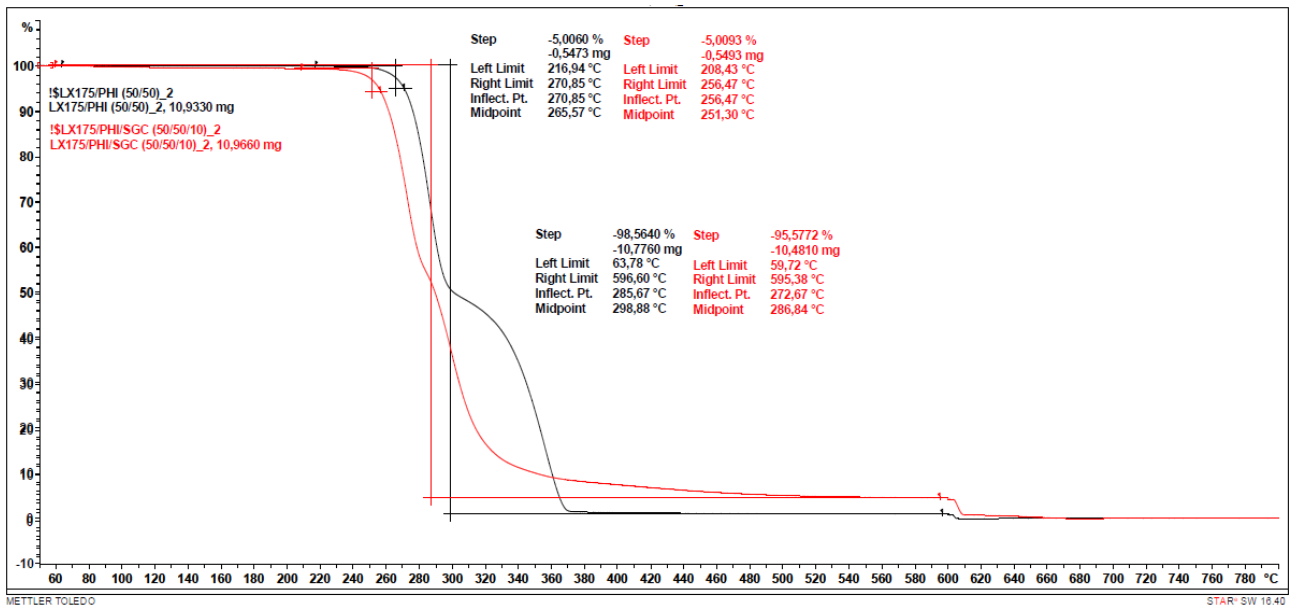
### Příloha č. 9.5

TGA křivka materiálové struktury PLLA LX175 / PHI002 (75/25) bez kávové sedliny (černě) a s kávovou sedlinou (červeně)



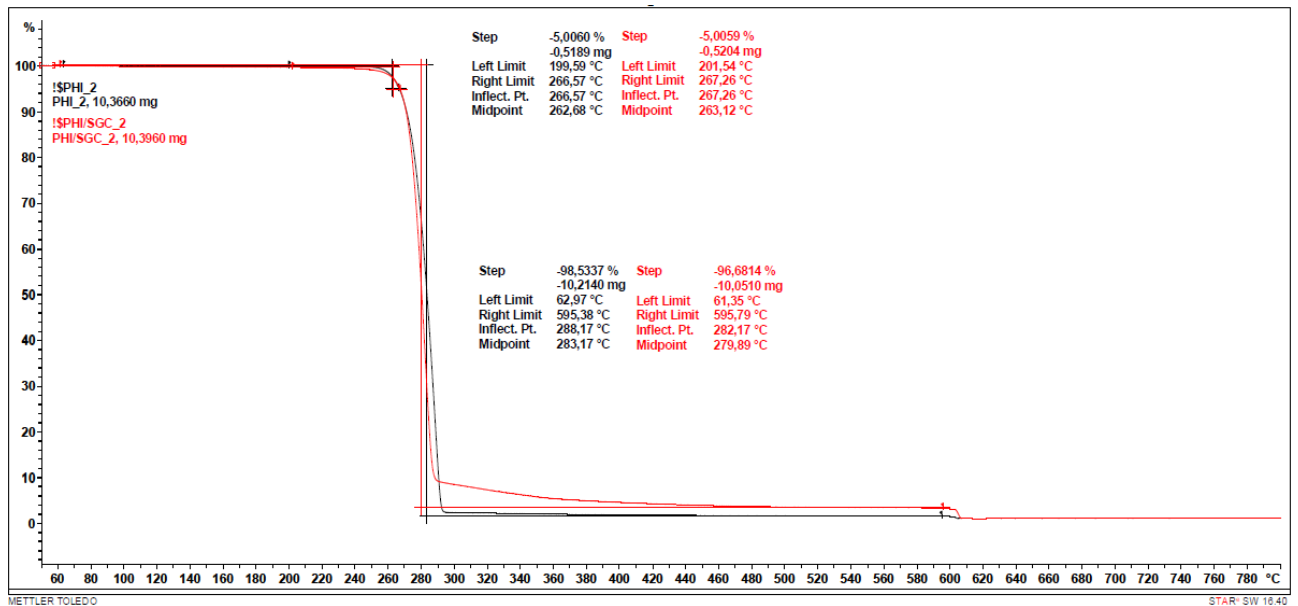
### Příloha č. 10.6

TGA křivka materiálové struktury PLLA LX175 / PHI002 (50/50) bez kávové sedliny (černě) a s kávovou sedlinou (červeně)



## Příloha č. 11.6

TGA křivka materiálové struktury PHI002 bez kávové sedliny (černě) a s kávovou sedlinou (červeně)



## Příloha č. 6

Záznamy z měření teploty měknutí dle Vicata

Materiálová struktura	1.měření	2. měření	3. měření	$\bar{x}$	$\sigma$	$\mu$
L130	60,6	60,3	60,2	60,4	0,2	0,2
L130/PHI002 (75/25)	59,3	58,9	59,0	59,1	0,2	0,2
L130/PHI002 (50/50)	72,2	71,6	70,0	71,3	1,1	1,3
L130/KS	57,2	57,0	57,1	57,1	0,1	0,1
L130/PHI002 (75/25) /KS	57,4	57,1	57,2	57,2	0,2	0,2
L130/PHI002 (50/50) /KS	70,5	70,7	71,7	71,0	0,6	0,7
LX175	60,2	59,3	60,0	59,8	0,5	0,5
LX175/PHI002 (75/25)	58,3	58,3	58,0	58,2	0,2	0,2
LX175/PHI002 (50/50)	71,7	70,8	70,0	70,8	0,9	1,0
LX175/KS	57,0	56,5	56,9	56,8	0,3	0,3
LX175/PHI002 (75/25) /KS	57,1	56,4	56,7	56,7	0,4	0,4
LX175/PHI002 (50/50) /KS	70,5	68,3	67,9	68,9	1,4	1,6
PHI002	133,3	134,3	133,5	133,7	0,5	0,6
PHI002/KS	129,9	129,4	127,5	128,9	1,3	1,4

**Příloha č. 7**

Záznamy z měření tahové zkoušky

<b>Luminy PLLA L130</b>			
<b>Vzorek</b>	<b><math>E_t</math></b>	<b><math>\sigma_m</math></b>	<b><math>\epsilon_{tb}</math></b>
1	3621	65,0	4,04
2	3637	64,5	4,17
3	3621	63,9	4,67
4	3600	64,3	5,59
5	3552	65,0	4,66
6	3515	63,0	4,87
7	3639	64,5	4,85
8	3622	63,7	5,13
9	3634	63,8	5,37
10	3620	61,5	5,64
$\bar{x}$	3606	63,9	4,90
$\sigma$	39	1,0	0,52

<b>Luminy PLLA L130 / KS</b>			
<b>Vzorek</b>	<b><math>E_t</math></b>	<b><math>\sigma_m</math></b>	<b><math>\epsilon_{tb}</math></b>
1	3561	39,9	4,04
2	3596	40,9	4,17
3	3577	39,9	4,67
4	3538	39,4	5,59
5	3533	39,7	4,66
6	3511	39,4	4,87
7	3497	39,2	4,85
8	3533	39,6	5,13
9	3537	39,1	5,37
10	3545	38,9	5,64
$\bar{x}$	3543	39,6	4,90
$\sigma$	28	0,5	0,52

<b>Luminy PLLA L130 / PHI002 (75/25)</b>			
<b>Vzorek</b>	<b><math>E_t</math></b>	<b><math>\sigma_m</math></b>	<b><math>\epsilon_{tb}</math></b>
1	3368	51,6	7,07
2	3222	50,4	20,12
3	3384	48,6	23,51
4	3385	50,9	10,02
5	3422	50,6	8,82
6	3346	50,4	6,88
7	3392	50,6	10,92
8	3374	50,8	9,77
9	3315	49,8	8,73
10	3378	50,7	9,11
$\bar{x}$	3359	50,4	11,50
$\sigma$	53	0,7	5,34

<b>Luminy PLLA L130 / PHI002 (75/25) / KS</b>			
<b>Vzorek</b>	<b><math>E_t</math></b>	<b><math>\sigma_m</math></b>	<b><math>\epsilon_{tb}</math></b>
1	3089	33,8	3,16
2	3100	34,2	3,64
3	3046	34,0	2,63
4	3063	33,1	6,12
5	3111	33,2	2,37
6	3041	33,1	3,94
7	3142	33,2	3,34
8	3014	32,8	3,72
9	3083	33,3	2,66
10	3045	33,3	3,18
$\bar{x}$	3073	33,4	3,48
$\sigma$	37	0,4	1,01

<b>Luminy PLLA L130 / PHI002 (50/50)</b>			
<b>Vzorek</b>	<b><math>E_t</math></b>	<b><math>\sigma_m</math></b>	<b><math>\epsilon_{tb}</math></b>
1	3658	45,3	2,44
2	3577	43,6	1,66
3	3578	46,7	3,38
4	3282	46,9	2,91
5	3676	46,1	1,87
6	3705	43,9	1,72
7	3722	46,7	2,81
8	3712	45,9	2,39
9	3731	46,6	2,52
10	3675	43,7	1,69
$\bar{x}$	3632	45,5	2,34
$\sigma$	127	1,3	0,56

<b>Luminy PLLA L130 / PHI002 (50/50) / KS</b>			
<b>Vzorek</b>	<b><math>E_t</math></b>	<b><math>\sigma_m</math></b>	<b><math>\epsilon_{tb}</math></b>
1	3691	36,7	2,08
2	3696	36,8	1,91
3	3650	36,1	1,88
4	3614	36,4	2,25
5	3647	36,2	2,02
6	3600	36,1	2,11
7	3658	36,7	2,80
8	3597	36,6	2,19
9	3629	36,0	2,23
10	3684	36,4	2,06
$\bar{x}$	3647	36,4	2,15
$\sigma$	35	0,3	0,25

Luminy PLLA LX175			
Vzorek	$E_t$	$\sigma_m$	$\epsilon_{tb}$
1	3596	61,5	6,00
2	3604	62,2	5,23
3	3588	63,3	6,42
4	3592	63,2	2,80
5	3589	62,6	4,66
6	3576	63,4	4,89
7	3621	62,7	5,81
8	3596	63,5	5,12
9	3610	63,4	6,07
10	3617	63,7	4,37
$\bar{x}$	3599	63,0	5,14
$\sigma$	13	0,7	1,00

Luminy PLLA LX175 / KS			
Vzorek	$E_t$	$\sigma_m$	$\epsilon_{tb}$
1	3571	39,7	3,25
2	3501	38,0	2,99
3	3592	39,8	3,20
4	3571	39,0	3,54
5	3591	39,9	3,21
6	3632	39,7	4,05
7	3575	39,6	3,94
8	3514	39,6	4,12
9	3537	39,5	2,86
10	3546	38,5	4,29
$\bar{x}$	3563	39,3	3,55
$\sigma$	37	0,6	0,49



<b>Luminy PLLA LX175 / PHI002 (75/25)</b>			
<b>Vzorek</b>	<b>E<sub>t</sub></b>	<b>σ<sub>m</sub></b>	<b>ε<sub>tb</sub></b>
1	3463	51,5	6,97
2	3414	50,7	11,14
3	3422	50,6	11,60
4	3458	51,8	10,89
5	3456	51,1	9,49
6	3456	51,4	10,07
7	3399	51,0	7,89
8	3412	50,9	10,53
9	3338	50,7	5,34
10	3358	50,5	11,03
$\bar{x}$	3418	51,0	9,50
$\sigma$	41	0,4	1,98

<b>Luminy PLLA LX175 / PHI002 (75/25) / KS</b>			
<b>Vzorek</b>	<b>E<sub>t</sub></b>	<b>σ<sub>m</sub></b>	<b>ε<sub>tb</sub></b>
1	3239	34,3	4,37
2	3158	34,3	4,67
3	3188	33,8	4,10
4	3209	33,9	4,67
5	3226	33,6	4,63
6	3246	33,8	5,56
7	3250	33,7	3,47
8	3201	33,8	4,11
9	3253	33,7	4,12
10	3193	33,7	3,24
$\bar{x}$	3216	33,9	4,29
$\sigma$	30	0,2	0,62

<b>Luminy PLLA LX175 / PHI002 (50/50)</b>			
<b>Vzorek</b>	<b><math>E_t</math></b>	<b><math>\sigma_m</math></b>	<b><math>\epsilon_{tb}</math></b>
1	3815	48,0	1,90
2	3878	48,5	1,88
3	3895	48,1	2,03
4	3801	47,2	2,16
5	3879	47,4	2,10
6	3883	46,6	1,82
7	3894	47,8	1,81
8	3828	47,1	1,88
9	3916	47,6	1,93
10	3850	47,5	1,83
$\bar{x}$	3864	47,6	1,93
$\sigma$	36	0,5	0,12

<b>Luminy PLLA LX175 / PHI002 (50/50) / KS</b>			
<b>Vzorek</b>	<b><math>E_t</math></b>	<b><math>\sigma_m</math></b>	<b><math>\epsilon_{tb}</math></b>
1	3640	35,2	2,68
2	3701	35,5	2,46
3	3567	35,1	2,19
4	3529	34,8	1,94
5	3587	35,1	2,03
6	3551	34,8	1,71
7	3654	35,0	1,81
8	3628	35,1	2,62
9	3601	34,7	2,51
10	3611	34,9	2,22
$\bar{x}$	3607	35,0	2,22
$\sigma$	49	0,2	0,33

PHI002			
Vzorek	$E_t$	$\sigma_m$	$\varepsilon_{tb}$
1	4155	36,5	1,28
2	4102	36,2	1,43
3	4159	36,6	1,31
4	4149	36,3	1,41
5	4099	35,9	1,30
6	4101	35,7	1,37
7	4082	35,6	1,25
8	4087	35,5	1,39
9	4087	35,6	1,35
10	4103	36,1	1,39
$\bar{x}$	4112	36,0	1,35
$\sigma$	28	0,4	0,06

PHI002 / KS			
Vzorek	$E_t$	$\sigma_m$	$\varepsilon_{tb}$
1	3678	29,4	1,38
2	3680	29,6	1,43
3	3633	28,3	1,06
4	3637	29,6	1,37
5	3672	29,8	1,38
6	3654	29,5	1,28
7	3633	29,8	1,36
8	3786	31,1	1,30
9	4085	33,0	1,28
10	3643	29,4	1,29
$\bar{x}$	3710	30,0	1,31
$\sigma$	132	1,2	0,10

**Příloha č. 8**

Záznamy z měření ohybové zkoušky

<b>Luminy PLLA L130</b>				
<b>Vzorek</b>	<b><math>\sigma_{\varepsilon=0,05\%}</math></b>	<b><math>\sigma_{\varepsilon=0,25\%}</math></b>	<b><math>\sigma_m</math></b>	<b><math>E_t</math></b>
1	2,6	9,5	106,6	3444
2	2,6	9,5	107,5	3444
3	2,6	9,4	107,9	3432
4	2,6	9,0	107,1	3229
5	2,6	9,5	106,7	3444
$\bar{x}$			107,2	3398
$\sigma$			0,5	85

<b>Luminy PLLA L130 / KS</b>				
<b>Vzorek</b>	<b><math>\sigma_{\varepsilon=0,05\%}</math></b>	<b><math>\sigma_{\varepsilon=0,25\%}</math></b>	<b><math>\sigma_m</math></b>	<b><math>E_t</math></b>
1	2,8	9,6	74,0	3426
2	2,6	9,2	74,8	3306
3	2,7	9,2	75,0	3266
4	2,7	9,6	74,9	3426
5	2,6	9,6	75,4	3506
$\bar{x}$			74,8	3386
$\sigma$			0,5	88

<b>Luminy PLLA L130 / PHI002 (75/25)</b>				
<b>Vzorek</b>	<b><math>\sigma_{\varepsilon=0,05\%}</math></b>	<b><math>\sigma_{\varepsilon=0,25\%}</math></b>	<b><math>\sigma_m</math></b>	<b><math>E_t</math></b>
1	2,8	9,8	92,7	3468
2	2,8	9,8	92,3	3468
3	2,9	9,8	92,3	3413
4	2,8	9,6	91,4	3413
5	2,8	9,5	91,6	3358
$\bar{x}$			92,1	3424
$\sigma$			0,5	41

**Luminy PLLA L130 / PHI002 (75/25) / KS**

Vzorek	$\sigma_{\varepsilon=0,05\%}$	$\sigma_{\varepsilon=0,25\%}$	$\sigma_m$	$E_t$
1	2,6	9,0	63,8	3197
2	2,7	9,1	64,4	3198
3	2,6	9,1	63,9	3232
4	2,6	9,1	64,7	3232
5	2,6	8,9	63,3	3167
$\bar{x}$			64,0	3205
$\sigma$			0,5	25

**Luminy PLLA L130 / PHI002 (50/50)**

Vzorek	$\sigma_{\varepsilon=0,05\%}$	$\sigma_{\varepsilon=0,25\%}$	$\sigma_m$	$E_t$
1	2,9	11,0	89,1	4045
2	2,9	10,9	88,6	3990
3	2,9	10,9	88,5	3990
4	2,8	10,8	89,2	3986
5	2,8	10,8	85,4	3986
$\bar{x}$			88,2	3999
$\sigma$			1,4	23

**Luminy PLLA L130 / PHI002 (50/50) / KS**

Vzorek	$\sigma_{\varepsilon=0,05\%}$	$\sigma_{\varepsilon=0,25\%}$	$\sigma_m$	$E_t$
1	2,8	9,9	67,4	3565
2	2,7	10,3	68,8	3775
3	2,6	10,3	68,6	3809
4	2,6	9,7	67,5	3534
5	2,6	10,0	68,6	3669
$\bar{x}$			68,2	3670
$\sigma$			0,6	109

**Luminy PLLA LX175**

Vzorek	$\sigma_{\varepsilon=0,05\%}$	$\sigma_{\varepsilon=0,25\%}$	$\sigma_m$	$E_t$
1	2,8	9,7	107,4	3439
2	2,9	9,5	106,8	3329
3	2,9	9,8	106,7	3439
4	2,9	9,7	105,7	3384
5	2,9	9,8	106,0	3439
$\bar{x}$			106,5	3406
$\sigma$			0,6	44

**Luminy PLLA LX175 / KS**

Vzorek	$\sigma_{\varepsilon=0,05\%}$	$\sigma_{\varepsilon=0,25\%}$	$\sigma_m$	$E_t$
1	2,9	9,7	75,7	3431
2	2,6	9,4	75,9	3388
3	2,9	9,8	75,3	3430
4	2,7	9,4	76,0	3348
5	2,8	9,7	75,8	3472
$\bar{x}$			75,7	3413
$\sigma$			0,2	42

**Luminy PLLA LX175 / PHI002 (75/25)**

Vzorek	$\sigma_{\varepsilon=0,05\%}$	$\sigma_{\varepsilon=0,25\%}$	$\sigma_m$	$E_t$
1	2,8	9,7	90,5	3439
2	2,9	9,8	90,4	3438
3	2,9	9,9	90,7	3493
4	2,9	9,8	90,3	3438
5	2,9	9,9	90,5	3493
$\bar{x}$			90,5	3460
$\sigma$			0,1	27

**Luminy PLLA LX175 / PHI002 (75/25) / KS**

Vzorek	$\sigma_{\varepsilon=0,05\%}$	$\sigma_{\varepsilon=0,25\%}$	$\sigma_m$	$E_t$
1	2,7	9,4	64,5	3329
2	2,6	9,1	64,3	3223
3	2,7	9,3	64,1	3294
4	2,6	9,3	64,9	3328
5	2,6	9,1	64,2	3223
$\bar{x}$			64,4	3279
$\sigma$			0,3	48

**Luminy PLLA LX175 / PHI002 (50/50)**

Vzorek	$\sigma_{\varepsilon=0,05\%}$	$\sigma_{\varepsilon=0,25\%}$	$\sigma_m$	$E_t$
1	2,9	10,6	78,8	3859
2	2,9	10,7	79,9	3862
3	2,9	10,5	74,3	3819
4	2,9	10,5	78,9	3819
5	2,9	10,5	77,5	3819
$\bar{x}$			77,9	3835
$\sigma$			1,9	20

**Luminy PLLA LX175 / PHI002 (50/50) / KS**

Vzorek	$\sigma_{\varepsilon=0,05\%}$	$\sigma_{\varepsilon=0,25\%}$	$\sigma_m$	$E_t$
1	2,8	10,3	64,3	3712
2	3,0	10,2	65,0	3606
3	3,0	10,3	65,4	3676
4	2,9	10,2	65,2	3641
5	2,7	9,9	65,0	3607
$\bar{x}$			65,0	3648
$\sigma$			0,4	41

PHI002				
Vzorek	$\sigma_{\varepsilon=0,05\%}$	$\sigma_{\varepsilon=0,25\%}$	$\sigma_m$	$E_t$
1	3,1	11,6	60,1	4253
2	3,0	11,4	59,9	4219
3	3,0	11,6	59,3	4289
4	3,0	11,5	60,7	4254
5	2,9	11,5	60,1	4291
$\bar{x}$			60,0	4261
$\sigma$			0,4	27

PHI002 / KS				
Vzorek	$\sigma_{\varepsilon=0,05\%}$	$\sigma_{\varepsilon=0,25\%}$	$\sigma_m$	$E_t$
1	2,9	10,9	51,1	4019
2	2,8	10,4	50,8	3758
3	2,9	10,8	52,0	3964
4	3,0	10,7	51,6	3846
5	2,9	10,5	50,6	3789
$\bar{x}$			51,2	3875
$\sigma$			0,5	101



**Příloha č. 9**

Záznamy z měření rázové houževnatosti Charpy při 23 °C

<b>Luminy PLLA L130</b>			
<b>Vzorek</b>	<b>E<sub>c</sub></b>	<b>Typ přeražení</b>	<b>a<sub>cU</sub></b>
1	0,782	C	18,4
2	0,771	C	18,1
3	0,736	C	17,3
4	0,773	C	18,2
5	0,736	C	17,3
6	0,745	C	17,5
7	0,767	C	18,0
$\bar{x}$			17,8
$\sigma$			0,4

<b>Luminy PLLA L130 / KS</b>			
<b>Vzorek</b>	<b>E<sub>c</sub></b>	<b>Typ přeražení</b>	<b>a<sub>cU</sub></b>
1	0,576	C	13,4
2	0,505	C	11,8
3	0,491	C	11,5
4	0,444	C	10,4
5	0,477	C	11,1
6	0,509	C	11,9
7	0,527	C	12,3
$\bar{x}$			11,8
$\sigma$			0,9

<b>Luminy PLLA L130 / PHI002 (75/25)</b>			
<b>Vzorek</b>	<b>E<sub>c</sub></b>	<b>Typ přeražení</b>	<b>a<sub>cU</sub></b>
1	0,936	C	22,1
2	0,931	C	22,0
3	0,936	C	22,1
4	1,008	C	23,8
5	0,92	C	21,7
6	0,931	C	22,0
7	0,936	C	22,1
$\bar{x}$			22,3
$\sigma$			0,6

<b>Luminy PLLA L130 / PHI002 (75/25) / KS</b>			
<b>Vzorek</b>	<b>E<sub>c</sub></b>	<b>Typ přeražení</b>	<b>a<sub>cu</sub></b>
1	0,423	C	10,0
2	0,369	C	8,7
3	0,499	C	11,8
4	0,517	C	12,2
5	0,41	C	9,7
6	0,437	C	10,3
7	0,385	C	9,1
$\bar{x}$			10,3
$\sigma$			1,2

<b>Luminy PLLA L130 / PHI002 (50/50)</b>			
<b>Vzorek</b>	<b>E<sub>c</sub></b>	<b>Typ přeražení</b>	<b>a<sub>cu</sub></b>
1	0,514	C	12,4
2	0,488	C	11,8
3	0,514	C	12,4
4	0,506	C	12,2
5	0,500	C	12,1
6	0,434	C	10,5
7	0,471	C	11,4
$\bar{x}$			11,8
$\sigma$			0,6

<b>Luminy PLLA L130 / PHI002 (50/50) / KS</b>			
<b>Vzorek</b>	<b>E<sub>c</sub></b>	<b>Typ přeražení</b>	<b>a<sub>cu</sub></b>
1	0,387	C	9,3
2	0,296	C	7,1
3	0,423	C	10,1
4	0,395	C	9,5
5	0,397	C	9,5
6	0,286	C	6,9
7	0,395	C	9,5
$\bar{x}$			8,8
$\sigma$			1,2

Luminy PLLA LX175			
Vzorek	$E_c$	Typ přeražení	$a_{cU}$
1	0,732	C	17,5
2	0,670	C	16,0
3	0,747	C	17,8
4	0,725	C	17,3
5	0,730	C	17,4
6	0,672	C	16,0
7	0,680	C	16,2
$\bar{x}$			17,0
$\sigma$			0,7

Luminy PLLA LX175 / KS			
Vzorek	$E_c$	Typ přeražení	$a_{cU}$
1	0,348	C	8,3
2	0,397	C	9,4
3	0,505	C	12,0
4	0,537	C	12,7
5	0,495	C	11,7
6	0,487	C	11,5
7	0,458	C	10,9
$\bar{x}$			10,9
$\sigma$			1,6

Luminy PLLA LX175 / PHI002 (75/25)			
Vzorek	$E_c$	Typ přeražení	$a_{cU}$
1	0,661	C	15,8
2	0,661	C	15,8
3	0,680	C	16,3
4	0,651	C	15,6
5	0,627	C	15,0
6	0,611	C	14,6
7	0,670	C	16,0
$\bar{x}$			15,5
$\sigma$			0,6

---

**Luminy PLLA LX175 / PHI002 (75/25) / KS**

---

Vzorek	$E_c$	Typ přeražení	$a_{cu}$
1	0,437	C	10,5
2	0,561	C	13,4
3	0,427	C	10,2
4	0,523	C	12,5
5	0,472	C	11,3
6	0,491	C	11,7
7	0,400	C	9,6
$\bar{x}$			11,3
$\sigma$			1,3

---

---

**Luminy PLLA LX175 / PHI002 (50/50)**

---

Vzorek	$E_c$	Typ přeražení	$a_{cu}$
1	0,437	C	10,5
2	0,356	C	8,6
3	0,441	C	10,6
4	0,524	C	12,6
5	0,474	C	11,4
6	0,455	C	11,0
7	0,447	C	10,8
$\bar{x}$			10,8
$\sigma$			1,2

---

---

**Luminy PLLA L130 / PHI002 (50/50) / KS**

---

Vzorek	$E_c$	Typ přeražení	$a_{cu}$
1	0,391	C	9,5
2	0,365	C	8,8
3	0,408	C	9,9
4	0,387	C	9,4
5	0,408	C	9,9
6	0,362	C	8,8
7	0,392	C	9,5
$\bar{x}$			9,4
$\sigma$			0,4

---

PHI002			
Vzorek	$E_c$	Typ přeražení	$a_{cu}$
1	0,237	C	5,8
2	0,229	C	5,6
3	0,220	C	5,4
4	0,232	C	5,7
5	0,200	C	4,9
6	0,244	C	6,0
7	0,237	C	5,8
$\bar{x}$			5,6
$\sigma$			0,3

PHI002 / KS			
Vzorek	$E_c$	Typ přeražení	$a_{cu}$
1	0,208	C	5,1
2	0,268	C	6,6
3	0,200	C	4,9
4	0,252	C	6,2
5	0,249	C	6,1
6	0,259	C	6,4
7	0,249	C	6,1
$\bar{x}$			5,9
$\sigma$			0,6

**Příloha č. 10**

Záznamy z měření rázové houževnatosti Charpy při (-50 °C)

<b>Luminy PLLA L130</b>			
<b>Vzorek</b>	<b>E<sub>c</sub></b>	<b>Typ přeražení</b>	<b>a<sub>cU</sub></b>
1	1,091	C	25,6
2	1,100	C	25,8
3	1,050	C	24,7
4	1,072	C	25,2
5	1,062	C	24,9
6	0,961	C	22,6
7	1,055	C	24,8
$\bar{x}$			24,8
$\sigma$			1,1

<b>Luminy PLLA L130 / KS</b>			
<b>Vzorek</b>	<b>E<sub>c</sub></b>	<b>Typ přeražení</b>	<b>a<sub>cU</sub></b>
1	0,445	C	10,4
2	0,478	C	11,2
3	0,388	C	9,1
4	0,500	C	11,7
5	0,488	C	11,4
6	0,327	C	7,6
7	0,447	C	10,4
$\bar{x}$			10,2
$\sigma$			1,3

<b>Luminy PLLA L130 / PHI002 (75/25)</b>			
<b>Vzorek</b>	<b>E<sub>c</sub></b>	<b>Typ přeražení</b>	<b>a<sub>cU</sub></b>
1	0,913	C	21,6
2	0,867	C	20,5
3	0,913	C	21,6
4	0,872	C	20,6
5	0,789	C	18,6
6	0,904	C	21,4
7	0,825	C	19,5
$\bar{x}$			20,5
$\sigma$			1,0

Luminy PLLA L130 / PHI002 (75/25) / KS			
Vzorek	$E_c$	Typ přeražení	$a_{cu}$
1	0,514	C	12,2
2	0,445	C	10,5
3	0,401	C	9,5
4	0,424	C	10,0
5	0,506	C	12,0
6	0,375	C	8,9
7	0,397	C	9,4
$\bar{x}$			10,3
$\sigma$			1,2

Luminy PLLA L130 / PHI002 (50/50)			
Vzorek	$E_c$	Typ přeražení	$a_{cu}$
1	0,695	C	16,8
2	0,651	C	15,7
3	0,670	C	16,1
4	0,670	C	16,1
5	0,646	C	15,6
6	0,685	C	16,5
7	0,617	C	14,9
$\bar{x}$			16,1
$\sigma$			0,4

Luminy PLLA L130 / PHI002 (50/50) / KS			
Vzorek	$E_c$	Typ přeražení	$a_{cu}$
1	0,281	C	6,7
2	0,246	C	5,9
3	0,358	C	8,6
4	0,241	C	5,8
5	0,327	C	7,8
6	0,353	C	8,5
7	0,375	C	9,0
$\bar{x}$			7,5
$\sigma$			1,2

Luminy PLLA LX175			
Vzorek	$E_c$	Typ přeražení	$a_{cu}$
1	0,989	C	23,6
2	1,062	C	25,3
3	1,050	C	25,0
4	1,034	C	24,7
5	1,046	C	25,0
6	1,041	C	24,8
7	0,980	C	23,4
$\bar{x}$			24,7
$\sigma$			0,6

Luminy PLLA LX175 / KS			
Vzorek	$E_c$	Typ přeražení	$a_{cu}$
1	0,534	C	12,7
2	0,441	C	10,5
3	0,478	C	11,3
4	0,488	C	11,6
5	0,542	C	12,9
6	0,510	C	12,1
7	0,496	C	11,8
$\bar{x}$			11,8
$\sigma$			0,8

Luminy PLLA LX175 / PHI002 (75/25)			
Vzorek	$E_c$	Typ přeražení	$a_{cu}$
1	0,813	C	19,4
2	0,872	C	20,9
3	0,804	C	19,2
4	0,804	C	19,2
5	0,771	C	18,4
6	0,773	C	18,5
7	0,760	C	18,2
$\bar{x}$			19,1
$\sigma$			0,8



**Luminy PLLA LX175 / PHI002 (75/25) / KS**

Vzorek	$E_c$	Typ přeražení	$a_{cu}$
1	0,558	C	13,3
2	0,356	C	8,5
3	0,437	C	10,5
4	0,388	C	9,3
5	0,375	C	9,0
6	0,465	C	11,1
7	0,425	C	10,2
$\bar{x}$			10,3
$\sigma$			1,5

**Luminy PLLA LX175 / PHI002 (50/50)**

Vzorek	$E_c$	Typ přeražení	$a_{cu}$
1	0,573	C	13,8
2	0,582	C	14,0
3	0,556	C	13,4
4	0,665	C	16,0
5	0,538	C	12,9
6	0,621	C	14,9
7	0,596	C	14,3
$\bar{x}$			14,2
$\sigma$			1,0

**Luminy PLLA LX175 / PHI002 (50/50) / KS**

Vzorek	$E_c$	Typ přeražení	$a_{cu}$
1	0,274	C	6,6
2	0,302	C	7,3
3	0,258	C	6,2
4	0,392	C	9,5
5	0,281	C	6,8
6	0,366	C	8,9
7	0,353	C	8,5
$\bar{x}$			7,7
$\sigma$			1,2

PHI002			
Vzorek	$E_c$	Typ přeražení	$a_{cu}$
1	0,320	C	7,9
2	0,320	C	7,9
3	0,286	C	7,1
4	0,307	C	7,6
5	0,286	C	7,1
6	0,295	C	7,3
7	0,286	C	7,1
$\bar{x}$			7,4
$\sigma$			0,4

PHI002 / KS			
Vzorek	$E_c$	Typ přeražení	$a_{cu}$
1	0,234	C	5,7
2	0,190	C	4,7
3	0,246	C	6,0
4	0,237	C	5,8
5	0,241	C	5,9
6	0,217	C	5,3
7	0,202	C	5,0
$\bar{x}$			5,5
$\sigma$			0,5