

Biopolymerní kompozitní fólie PLA s částicovým plnivem na bázi kávové sedliny

Diplomová práce

Studijní program:

N0722A270001 Technologie plastů a kompozitů

Autor práce:

Bc. Jan Novák

Vedoucí práce:

Ing. Luboš Běhálek, Ph.D.

Katedra strojírenské technologie

Konzultant práce:

Ing. Martin Borůvka, Ph.D.

Katedra strojírenské technologie





Zadání diplomové práce

Biopolymerní kompozitní fólie PLA s částicovým plnivem na bázi kávové sedliny

Jméno a příjmení: **Bc. Jan Novák**
Osobní číslo: S19000224
Studijní program: N0722A270001 Technologie plastů a kompozitů
Zadávající katedra: Katedra strojírenské technologie
Akademický rok: **2020/2021**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracování literární rešerše na dané téma.
2. Návrh experimentu na základě současného stavu poznání, příprava částicového plniva kompozitního systému, mletí.
3. Kompaundace kompozitních systémů, výroba fólií.
4. Umělé atmosférické stárnutí kompozitních struktur.
5. Studium nadmolekulární struktury před a po atmosférickém stárnutí metodou diferenční snímací kalorimetrie (DSC).
6. Studium tepelných a mechanických charakteristik kompozitů.
7. Shrnutí a diskuse dosažených výsledků, závěr.

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

obrázky, tabulky, grafy
cca 50 stran textu
tištěná/elektronická
Čeština



Seznam odborné literatury:

- [1] THOMAS, Sabu, Neethu NINAN, Sneha MOHAN a Elizabeth FRANCIS, eds. *Natural polymers, biopolymers, biomaterials, and their composites, blends, and IPNS*. New York: Apple Academic Press, 2012. ISBN 978-1-4665-5939-4.
- [2] DI LORENZO, Maria Laura a René ANDROSCH, eds. *Synthesis, structure and properties of poly(lactic acid)*. Cham: Springer, 2018. ISBN 978-3-319-64229-1.
- [3] DI LORENZO, Maria Laura a René ANDROSCH, eds. *Industrial applications of poly(lactic acid)*. Cham: Springer, 2018. ISBN 978-3-319-75458-1.
- [4] KROISOVÁ, Dora. *Biodegradovatelné polymery – úvod do problematiky*. Liberec: TU v Liberci, 2009. ISBN 978-80-7372-468-9.
- [5] JIMÉNEZ, Alfonso, Mercedes PELTZER a Roxana RUSECKAITE, eds. *Poly(lactic acid) science and technology: processing, properties, additives and applications*. Oxfordshire: RSC, 2014. ISBN 978-1-84973-879-8.
- [6] 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.
- [7] SONGTIPYA, Ladawan a kol. Poly(lactic acid)-based composites incorporated with spent coffee ground and tea leave for food packaging application: a waste to wealth. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2019, Vol. 553.
- [8] SUADUANG, S., S. ROSS, Gareth M. ROSS, S. WANGSOUB a S. MAHASARANON. The physical and mechanical properties of biocomposite films composed of poly(lactic acid) with spent coffee grounds. *Key Engineering Materials*. 2019, Vol. 824. ISSN 1662-9795.
- [9] WU, Chin-San. Renewable resource-based green composites of surface treated spent coffee grounds and polylactide: characterisation and biodegradability. *Polymer Degradation and Stability*. 2015, Vol. 121, 51-59. ISSN 0141-3910.
- [10] Mezinárodní standardy ISO.

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

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

Datum zadání práce: 15. listopadu 2020

Předpokládaný termín odevzdání: 15. května 2022

L.S.

prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld
děkan

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

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.

6. června 2021

Bc. Jan Novák

Anotace

Diplomová práce se zabývá materiálovým a aplikačním výzkumem biopolymerních kompozitů na bázi kávové sedliny a kyseliny poly(L-mléčné) při výrobě fólií pro obalový průmysl. Vzhledem k předpokládané aplikaci kompozitu je k jeho přípravě použito také organické změkčovadlo acetyl tributyl citrát, které optimalizuje tahové vlastnosti polymeru. Vlastnosti a struktura biokompozitů jsou z aplikačního hlediska posuzovány také v průběhu umělého atmosférického stárnutí, které má za následek dodatečnou krystalizaci materiálu, jež se odráží v užitných vlastnostech fólií. Během studia fyzikálních a strukturních vlastností bylo zjištěno, že kávová sedlina v polymerní matrici kyseliny poly(L-mléčné) zvyšuje její tažnost, vnitřní tlumení, stupeň krystalinity, nukleační hustotu a rychlost krystalizace, a to i při vyšších rychlostech chlazení. Pro kompatibilizaci částicového plniva a polymerní matrice je studována technika reaktivní extruze anhydridu kyseliny itakonové s kyselinou poly(L-mléčnou). Kombinace roubovaného kopolymeru, kávové sedliny a změkčovadla, vedla k synergickému účinku s pozitivní změnou nadmolekulární struktury, vnitřního tlumení a celkové tažnosti kompozitní fólie. Experimentální studie se dále zabývá tepelnou degradací kompozitu, která se přítomností kávové sedliny urychluje. Využitím kompatibilizátoru anhydridu kyseliny itakonové došlo k potlačení nežádoucí chemické reakce s esterovými skupinami kyseliny poly(L-mléčné), kterou jiná kompatibilizační činidla způsobují.

Klíčová slova: PLLA, kávová sedlina, biokompozity, změkčovadlo, anhydrid kyseliny itakonové, reaktivní extruze, klimatické stárnutí

Annotation

The diploma thesis deals with the material and application research of biopolymer composites based on coffee grounds and poly(L-lactic acid) in the production of films for the packaging industry. Due to the intended application of the composite, the organic plasticizer acetyl tributyl citrate is also used for its preparation to optimize the tensile properties of the polymer. The properties and structure of the biocomposites are also evaluated from an application point of view during artificial atmospheric ageing, which results in additional crystallization of the material, which is reflected in the performance properties of the films. During the study of the physical and structural properties, it was found that the coffee grounds in the poly(L-lactic acid) polymer matrix increases its ductility, internal damping, degree of crystallinity, nucleation density and crystallization rate, even at higher cooling rates. The reactive extrusion of itaconic anhydride with poly(L-lactic acid) is studied for the compatibilization of particulate filler and polymer matrix. The combination of graft copolymer, coffee grounds, and plasticizer led to a synergistic effect that positively influenced the supramolecular structure, internal damping, and overall ductility of the composite film. The experimental study further addresses the thermal degradation of the composite, which is accelerated by the presence of coffee grounds. The use of the itaconic anhydride compatibilizer suppressed the undesirable chemical reaction with the ester groups of poly(L-lactic acid) that other compatibilizing agents cause.

Key words: PLLA, coffee grounds, biocomposites, plasticizer, itaconic anhydride, reactive extrusion, artificial ageing

Poděkování

Rád bych touto cestou poděkoval panu Ing. Luboši Běhálkovi, Ph.D., vedoucímu mé diplomové práce, za odborné vedení, poskytování cenných rad a připomínek, ochotu a čas, který mi věnoval během jejího vypracování. Dále bych chtěl poděkovat panu Ing. Martinu Borůvkovi, Ph.D. za pomoc nejen s přípravou biokompozitních struktur a paní Ing. Miroslavě Pechočiakové, Ph.D. za ochotu, čas a umožnění přístupu do laboratoří katedry materiálového inženýrství fakulty textilní.

Diplomová práce byla podpořena Studentskou grantovou soutěží Technické univerzity v Liberci v rámci řešení projektu SGS-2019-5015 "Výzkum a vývoj pro inovace materiálů a výrobních technologií s aplikačním potenciálem ve strojírenství".

Obsah

Seznam použitých zkratk	10
1 Úvod	13
2 Teoretická část	14
2.1 Biopolymery	14
2.2 Kyselina polymléčná (PLA)	17
2.2.1 Vlastnosti kyseliny polymléčné	20
2.2.2 Modifikace kyseliny polymléčné	23
2.3 Polymerní kompozitní systémy	25
2.4 Částicové kompozity na bázi PLA	29
3 Experimentální část	32
3.1 Charakteristika matrice a plniva	32
3.2 Příprava a výroba kompozitních systémů a fólií	37
3.2.1 Kompaundace masterbatchů	38
3.2.2 Vytlačování kompozitních fólií	40
3.3 Důkaz naroubování anhydridu kyseliny itakonové na PLLA	42
3.4 Kinetika krystalizace kompozitních systémů	45
3.5 Tepelná stabilita kompozitních systémů	56
3.6 Aplikační využití kompozitních struktur pro výrobu fólií	58
3.6.1 Atmosferické stárnutí kompozitních fólií	58
3.6.2 Morfologie lomových ploch	61
3.6.3 Krystalizace kompozitních fólií	64
3.6.4 Stanovení tahových vlastností kompozitních fólií	65
3.6.5 Dynamicko-mechanická analýza kompozitních fólií	70
4 Vyhodnocení a diskuse výsledků	75
4.1 Výzkum materiálového systému z hlediska strukturních vlastností	75
4.2 Výzkum aplikace kávové sedliny pro výrobu kompozitních fólií	81

5	Závěr.....	95
	Seznam použité literatury	97
	Seznam příloh.....	105

Seznam použitých zkratk

E^*	komplexní dynamický modul pružnosti v tahu	[MPa]
E'	reálná složka dynamického modulu pružnosti v tahu	[MPa]
E''	imaginární složka dynamického modulu v pružnosti v tahu	[MPa]
E_t	Youngův modul pružnosti v tahu	[MPa]
F_{max}	maximální síla při stanovení ztrát deformační energie	[N]
K_a	Avramiho rychlostní krystalizační konstanta	[s ⁻¹]
K_j	upravená Avramiho krystalizační konstanta	[°C ⁻¹]
MFR	hmotnostní index toku taveniny	[g/10min]
M_n	číselně střední molární hmotnost	[g/mol]
M_w	hmotnostně střední molární hmotnost	[g/mol]
T	teplota krystalizace v daném časovém okamžiku	[°C]
T_1	teplota počátku tvorby krystalické fáze	[°C]
T_2	teplota konce tvorby krystalické fáze	[°C]
$T_{d,5}$	teplota degradace odpovídající úbytku hmotnosti 5 %	[°C]
$T_{d,m}$	teplota degradace odpovídající maximálnímu úbytku hmotnosti	[°C]
T_g	teplota skelného přechodu	[°C]
T_i	teplota v inflexním bodě	[°C]
$T_{p,c}$	teplota primární krystalizace	[°C]
$T_{p,m}$	teplota tání	[°C]
$T_{p,pc}$	teplota rekrystalizace před roztavením	[°C]
$T_{p,sc}$	teplota sekundární krystalizace	[°C]
X_c	celkový stupeň krystalinity	[%]
$m_{fólie}$	hmotnost fólie	[g]
m_{MB}	hmotnost masterbatche	[g]
n_a	Avramiho exponent	[-]
s_i	směrnice v inflexním bodě	[°C ⁻¹]
$t_{1/2}$	poločas krystalizace	[min]
$\tan \delta$	ztrátový činitel	[-]
t_c	doba krystalizace	[min]
v	rychlost chlazení taveniny	[°C/min]
x	podíl aditiv ve vzorku	[-]
α_T	relativní stupeň krystalinity	[%]

α_{Ti}	relativní stupeň krystalinity v inflexním bodě	[%]
ΔH_c	změna měrné entalpie primární krystalizace	[J/g]
ΔH_m	změna měrné entalpie tání	[J/g]
ΔH_{m100}	změna měrné entalpie tání ideálně krystalické PLLA	[J/g]
ΔH_{pc}	změna měrné entalpie rekrystalizace před roztavením	[J/g]
ΔH_{sc}	změna měrné entalpie sekundární krystalizace	[J/g]
$\Delta H_{Tp,c}$	změna měrné entalpie při teplotě primární krystalizace	[J/g]
ϵ_0	amplituda deformace	[-]
ϵ_{pl}	plastická deformace	[mm]
ϵ_{tb}	jmenovité poměrné prodloužení při přetržení	[%]
σ_0	amplituda napětí	[MPa]
σ_1	napětí v tahu při poměrném prodloužení $\epsilon_1 = 0,05$ %	[MPa]
σ_2	napětí v tahu při poměrném prodloužení $\epsilon_2 = 0,25$ %	[MPa]
σ_m	mez pevnosti v tahu	[MPa]
ATBC	acetyl tributyl citrát	
DCP	dikumylperoxid	
DMA	dynamicko-mechanická analýza	
DP	přímá polykondenzace	
DSC	diferenční snímací kalorimetrie	
FT-IR	infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací	
IA	anhydrid kyseliny itakonové	
IR	infračervená spektrometrie	
KS	kávová sedlina	
MB	masterbatch	
PA	polyamid	
PBAT	polybutylen adipát tereftalát	
PBS	polybutylen sukcinát	
PDLA	kyselina poly(D-mléčná)	
PDLLA	kyselina poly(D,L-mléčná)	
PE	polyethylen	
PET	polyethylentereftalát	
PHA	polyhydroxyalkanoáty	
PHB	polyhydroxybutyrát	
PHBV	polyhydroxybutyrát-valerát	

PLA	kyselina polymléčná
PLLA	kyselina poly(L-mléčná)
PS-GP	standardní polystyren
PTT	polytrimethyltereftalát
ROP	polymerace otevřením laktidového kruhu
TAIC	triallyl kyanurát
TG	termogravimetrie

1 Úvod

Polymerní materiály jsou lidstvem užívány již po tisíce let. V dávných dobách se k lepení kusů dřeva při stavbách obydlí používal přírodní kaučuk. S příchodem zámořských plaveb sloužila tato látka jako impregnace částí člunů a lodí. Samozřejmě lidé v té době nevěděli, že se jedná o polymery, ani do jaké míry je lze využívat, proto bylo jejich užívání omezeno na velmi konkrétní aplikace. Tehdy nebylo možné provádět modifikace či syntézu polymerů za účelem zlepšení jejich užitečných vlastností [1].

První syntetický polymer, který vznikl syntézou fenolu s formaldehydem, byl objeven v roce 1907 Leem Hendrikem Baekelandem. V následujících desetiletích byl učiněn výrazný pokrok v oblasti výrobních technologií polymerů. Zejména s objevem katalytické polymerace došlo k nástupu komoditních plastů, které jsou dnes využívány v široké míře. Pro svojí vysokou efektivitu výroby a s tím související nízkou cenou, jsou celosvětově nejvíce využívány polymery na bázi polypropylenu, polyethylenu, polystyrenu a polyvinylchloridu. Jelikož tyto syntetické komoditní polymery vyžadují pro svojí plnou degradaci na přírodní složky stovky let, stalo se znečištění planety těmito produkty velkým problémem [1].

Zejména v odvětví balení potravin vedlo masivní a nevybíravé používání biologicky nerozložitelných polymerů získaných z fosilních zdrojů k vážným environmentálním a ekologickým problémům. Z tohoto důvodu bylo v posledních letech věnováno mnoho úsilí a prostředků do vývoje nových materiálů, s cílem reagovat na naléhavou tržní poptávku po zelených a ekologicky udržitelných produktech. Pozornost je věnována zejména použití kompostovatelných polymerů a polymerů na bázi biomasy a opětovnému použití odpadních materiálů z potravinářského a zemědělského průmyslu [2].

Touto problematikou se zabývá také předložená diplomová práce navazující na studie Valeše [3] a Lukáše [4], které byly provedeny na katedře strojírenské technologie fakulty strojní Technické univerzity v Liberci a zabývaly se studií kávové sedliny v různých matricích kyseliny polymléčné. V pokračujícím výzkumu rozšiřuje tato práce aplikační potenciál kávové sedliny pro výrobu biokompozitních fólií v obalovém průmyslu. Zhodnocuje jejich termické, mechanické a strukturní vlastnosti před a v průběhu umělého atmosférického stárnutí, při kterém jsou fólie vystaveny slunečnímu svitu a zvýšené vlhkosti. Cílem této práce je příprava a vyhodnocení vlastností biokompozitních struktur, kde pro snížení mezifázového napětí mezi matricí a plnivem bude aplikována technika reaktivní extruze anhydridu kyseliny itakonové s kyselinou polymléčnou. Vzhledem ke křehkosti kyseliny polymléčné a s ohledem na zamýšlenou aplikaci kompozitu bude k jeho přípravě a ke studii užitečných vlastností použito organické změkčovadlo na bázi acetyl tributyl citrátu, využívané v potravinářském průmyslu.

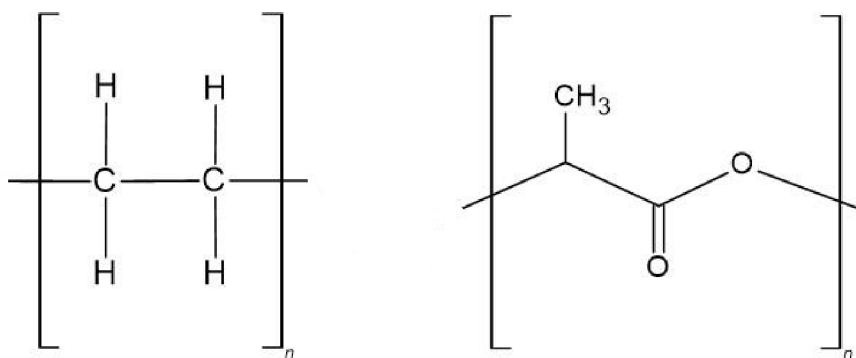
2 Teoretická část

Sohledem na zaměření diplomové práce je teoretická část věnována biopolymerům a biokompozitním systémům. Důraz je kladen zejména na výrobu, vlastnosti a použití kyseliny polymléčné (PLA) a možnosti její modifikace. U kompozitních systémů je pozornost věnována částicovým plnivům, jejich vlastnostem a jejich kompatibilizaci pro použití v matrici PLA.

2.1 Biopolymery

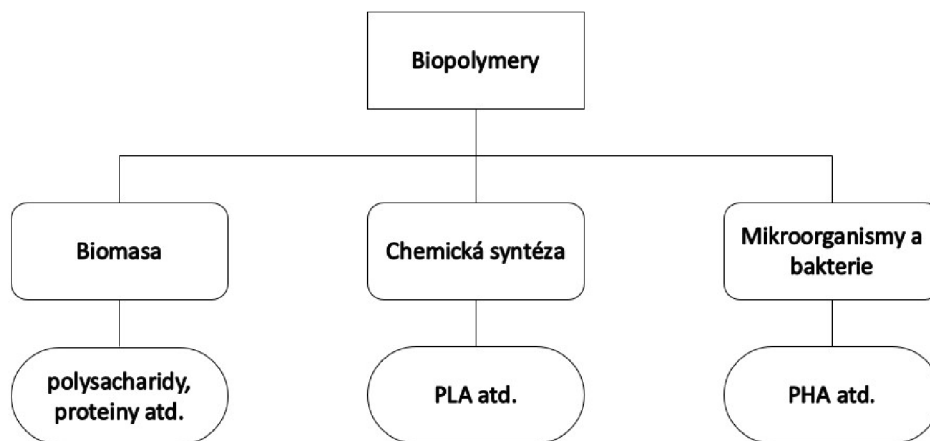
Polymery jsou makromolekulární chemické látky, jejichž molekuly jsou tvořeny zejména atomy uhlíku, vodíku, kyslíku, často také dusíku nebo chloru a dalších. Základní stavební, tzv. konstituční, jednotkou polymerů je mer. Až opakováním této konstituční jednotky je dosaženo makromolekulární struktury polymeru, která přesahuje molární hmotnost 10^4 g/mol [5]. Nejběžnější vstupní surovinou pro výrobu polymerů je ropa, která je celosvětově snadno dostupná i zpracovatelná. Polymery vyrobené z ropy se označují jako syntetické a pro své fyzikální, chemické i mechanické vlastnosti jsou hojně užívány prakticky ve všech odvětvích. Přesto mají polymery jako ostatní materiály i své nedostatky. Mezi ně se řadí např. nízká odolnost vůči vysokým teplotám nebo snadná degradace způsobená vlivem okolních podmínek prostředí. Jak již bylo naznačeno v úvodu, jedním z největších problémů syntetických polymerů současnosti je jejich omezená možnost recyklace (z technologického i ekonomického hlediska) a vysoká míra znečištění planety v důsledku jejich nadměrného a nesprávného používání.

Naproti tomu biopolymery jsou vysokomolekulární organické látky produkované biochemickými reakcemi rostlin, zvířat a mikroorganismů. Oproti syntetickým polymerům jsou biologicky rozložitelné, což je dáno přítomností kyslíku nebo dusíku v jejich základním polymerním řetězci, viz příklad na obr. 2.1. Právě tyto chemické prvky mají zásadní vliv na schopnost biologického rozkladu materiálu [6].



Obr. 2.1 Konstituční jednotka syntetického polymeru PE (vlevo) a biopolymeru PLA (vpravo)

Biopolymery jsou vyráběny z obnovitelných zdrojů a mohou být získávány prakticky třemi různými způsoby, na jejichž základě jsou rozděleny do třech hlavních kategorií biopolymerů, viz obr. 2.2. První takovou kategorií jsou biopolymery získávané přímo z biomasy. Příkladem těchto biopolymerů jsou polysacharidy, tj. škrob, celulóza, chitosan a proteiny, např. kasein a glutein [6]. Druhou kategorií jsou biopolymery vyráběny cestou klasické chemické syntézy za použití monomerů přírodního původu, tj. molekul, které se v přírodě běžně vyskytují, ale samy o sobě nevykazují parametry vysokomolekulárních látek, především dostatečnou molární hmotnost. Chemickými reakcemi je pak dosaženo struktury a vlastností odpovídajícím přírodním biopolymerům. Zástupcem této kategorie polymerů je např. kyselina polymléčná (PLA), která je předmětem experimentálního výzkumu této práce. Poslední kategorií biopolymerů jsou polymery produkované mikroorganismy nebo geneticky modifikovanými bakteriemi. Tato skupina biopolymerů se sestává zejména z polyhydroxyalkanoátů (PHA) [7–9].

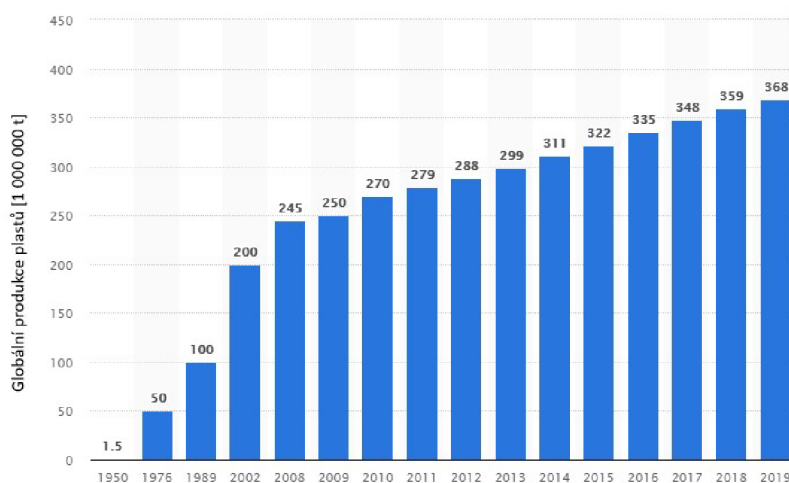


Obr. 2.2 Rozdělení biopolymerů dle jejich původu a výroby

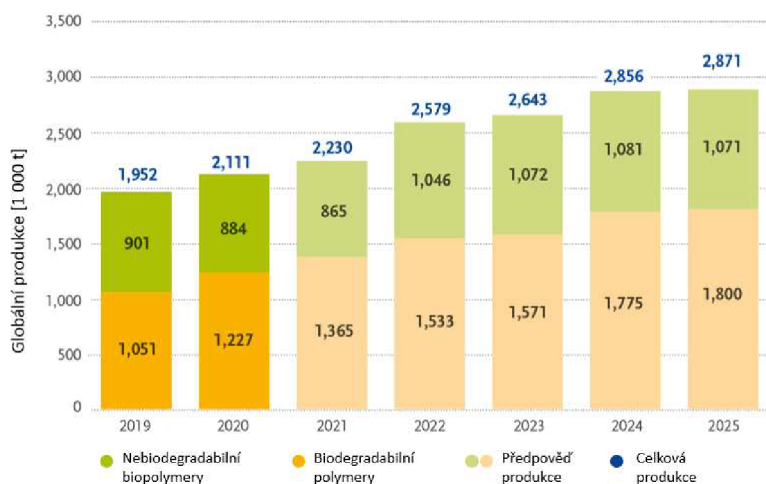
Biopolymery se dále rozdělují na základě jejich schopnosti biodegradace, která patří k hlavním rysům biopolymerů. Biodegradace je schopnost materiálu být rozložen enzymy živých organismů, tzv. dekompozitorů, na základní chemické prvky a sloučeniny, tj. oxid uhličitý, methan, vodu a zbytkovou biomasu, v relativně krátkém časovém období. Velký vliv na rychlost biodegradace mají vlastnosti prostředí, ve kterém probíhá, zejména teplota, vlhkost, tlak a chemické složení daného materiálu [10]. Schopnosti biodegradability však mohou dosahovat i některé syntetické polymery, za předpokladu jejich vhodné modifikace. Mezi tyto polymery bývají chybně zařazovány oxo-rozložitelné polymery, jejichž výroba spočívá v přidávání speciálních degradačních aditiv do polymerů. V tomto případě dochází k rozkladu pomocí chemické oxidace, která může být iniciována fyzikálními vlivy, např. prostřednictvím tepla, UV záření, či mechanického napětí. Polymery se rozpadají na fragmenty, které

nejsou v životním prostředí pozorovatelné pouhým okem, ale nedojde k jejich úplné mineralizaci, která je primárním požadavkem biodegradace [11].

Celková světová produkce biopolymerů má v posledních letech neustále stoupající charakter. V roce 2019 se celosvětově vyprodukovalo 368 miliónů tun plastu, viz obr. 2.3 [12]. Podíl bioplastů na této produkci činil pouze cca 0,5 %, viz obr. 2.4. Nicméně rok 2019 byl prvním rokem, kdy většinu produkce bioplastů tvořily biodegradovatelné polymery, a zvrátil tak předchozí trend, který předpokládal převažující podíl nebiodegradovatelných plastů minimálně do roku 2023. Celkově prognózy předpokládají rostoucí podíl produkce biopolymerů, neboť přináší již dříve zmíněné výhody a náklady na jejich produkci se neustále snižují. Odhad množství půdy potřebné pro budoucí produkci bioplastů, který dále uvádí zpráva European Bioplastics, činí 0,7 – 1,1 milionu hektarů, což odpovídá asi 0,015 – 0,020 % celkového množství země využívané v zemědělství. Drtivou většinu půdy zaujímají pastviny, cca 25 % činí plodiny a cca 1 % biopaliva [13].



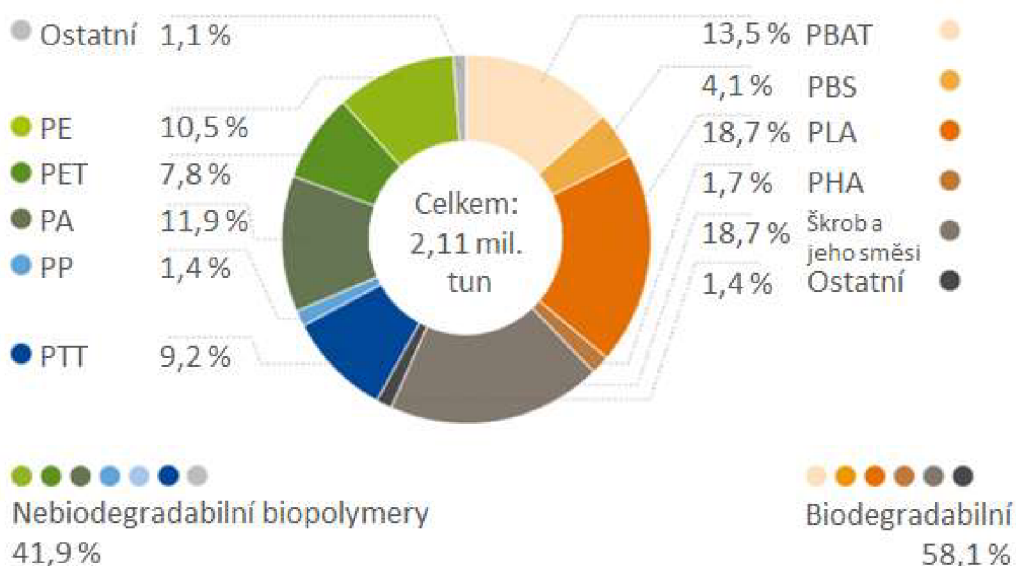
Obr. 2.3 Světová produkce plastů mezi léty 1950 – 2019 [12]



Obr. 2.4 Světová produkce bioplastů [13]

2.2 Kyselina polyléččná (PLA)

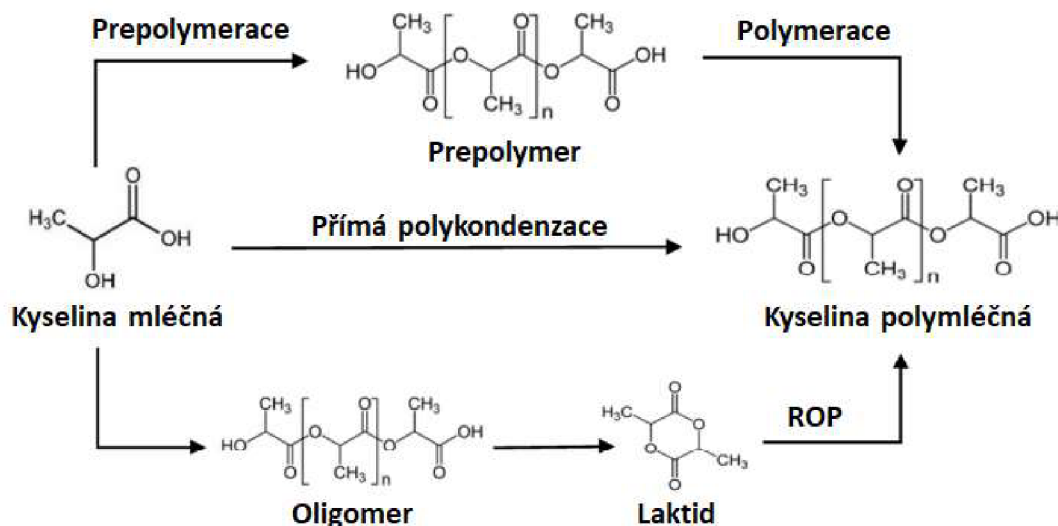
Nejvíce zkoumaným a používaným biologicky odbouratelným a obnovitelným polymerem současnosti je kyselina polyléččná, viz obr. 2.5 [13]. Důvodem je zejména výborný poměr mezi jejími vlastnostmi a cenou [14]. Jako první syntetizoval PLA již v první polovině 20. století Wallace Carothers, americký chemik ve firmě DuPont. V té době byla jejím hlavním nedostatkem zejména nízká molekulová hmotnost. Pro svou vysokou cenu byla kyselina polyléččná původně využívána jako bioabsorbovatelný polymer pro lékařské účely, např. pro fixaci kostí [15]. Dnes, díky stále dostupnější výrobě, naplno ukazuje svůj potenciál nahradit konvenční polymery vyráběné z fosilních zdrojů při výrobě dílů v průmyslovém hospodářství, zejména v potravinářském (obalovém) průmyslu.



Obr. 2.5 Zastoupení jednotlivých typů biopolymerů na trhu [13]

Jedná se o lineární alifatický, biologicky odbouratelný a obnovitelný termoplastický polyester s vysokou pevností a modulem pružnosti [1]. Americkým Úřadem pro kontrolu potravin a léčiv (FDA) je považovaný za všeobecně bezpečný (generally recognized as safe – GRAS) a je schválen pro všechny aplikace balení potravin [16]. Jeho základní stavební jednotka: kyselina mléčná (kyselina 2-hydroxypropanová) je chirální molekulou, vyskytující se ve dvou enantiomerech, jako kyselina L-mléčná a kyselina D-mléčná. Vyrábí se z každoročně obnovitelných zdrojů polymerací kyseliny mléčné, jež je získávána fermentací cukrů a škrobů, např. z kukuřice či cukrové třtiny. Všechny způsoby výroby PLA jsou poměrně náročné na kontrolu podmínek (tlaku, teploty, pH), použití katalyzátorů a dobu polymerace [17]. Nejběžnějšími způsoby výroby jsou přímá polykondenzace (DP) a polymerace s otevřením laktidového kruhu (ROP), viz obr. 2.6. Z hlediska metody výroby se výsledný

produkt označuje jako kyselina polymléčná (připravovaná polykondenzací), nebo jako polylaktid, který vzniká polymerací. Dnes však běžně dochází k záměně tohoto názvosloví, tudíž nelze způsob výroby PLA určit pouze na jeho základě [1].



Obr. 2.6 Způsoby chemické syntézy PLA [1]

Nevýhodou syntézy PLA přímou polykondenzací kyseliny mléčné je uvolnění ekvivalentu vody v průběhu reakce. Uvolněná voda má pak za následek hydrolyzu, proces štěpení molekul. Z toho důvodu není tato metoda vhodná pro aplikace, při nichž je nutné zajistit kontrolu nad molekulovou hmotností a její distribucí ve výsledném produktu. V těchto případech je běžněji užívanou metodou syntézy PLA polymerace laktidu, cyklického diesteru kyseliny mléčné. Za působení tepla a vhodného katalyzátoru dojde k otevření laktidového kruhu, což vede k možnosti následného řetězení monomerních jednotek. Během této polymerace nedochází k uvolňování vody, a proto lze touto metodou dosáhnout syntézy PLA o vysoké molekulové hmotnosti [18].

Ve srovnání s jinými biopolymery má PLA řadu výhod. Mimo skutečnost, že je vyrobená z každoročně obnovitelných zdrojů (kukuřice, pšenice, rýže atd.), je také biologicky odbouratelná, recyklovatelná a kompostovatelná [19]. Díky fotosyntéze se také při výrobě spotřebovává oxid uhličitý, což přispívá ke snížení emisí skleníkových plynů a oproti výrobě syntetických polymerů je zde ušetřeno (25 – 55) % energie [20]. Jak již bylo řečeno, další nepochybnou výhodou je biokompatibilita materiálu s ohledem na jeho medicínské aplikace. V neposlední řadě se vyznačuje dobrou tepelnou zpracovatelností, což umožňuje tento materiál dále zpracovávat technologiemi vstřikování, vytlačování, vyfukování, tvarování i zvláknění [21]. Navzdory všem uvedeným kladům má PLA také své nevýhody. Jednou z největších nevýhod je zejména její vysoká křehkost, která se projevuje nízkou

tažností. Poměrné prodloužení při přetržení v tahu nedosahuje ani 10 %. Tato vlastnost komplikuje použití PLA při aplikacích, kde je vyžadována plastická deformace při vyšších úrovních zatížení [20].

Dalším relativně problematickým charakterem PLA je nízká rychlost její biodegradace. Mechanismus biodegradace PLA je založen na hydrolýze skupin páteřních esterů a její rychlost je závislá na krystalinitě, molekulové hmotnosti včetně její distribuce, morfologii, difúzi vody do polymeru a na zastoupení jednotlivých stereoizomerů [22]. Za standardních podmínek je PLA velmi stabilní a zachovává si svoji molekulovou hmotnost a mechanické vlastnosti po dobu několika let. To umožňuje její aplikaci i v odvětvích strojího a textilního průmyslu, či jiných, kde je požadována určitá trvanlivost aplikace. Vysokomolekulární PLA je také přirozeně odolná vůči růstu hub či bakterií, což umožňuje její bezpečné použití pro aplikace v potravinářském průmyslu. Míra biodegradace je také důležitým kritériem při aplikaci PLA pro biomedicínské účely. Pomalá rychlost degradace vede k dlouhé době životnosti materiálu v lidském těle (většinou 3–5 let). Vážný problém představuje také z hlediska likvidace spotřebních komodit (např. nákupních pytlů, tašek, kelímků atd.) [11]. Ovšem za podmínek vyšších teplot a vyšší vlhkosti, jako je např. u kompostování, degraduje PLA velmi rychle a dochází k jejímu rozkladu v horizontu týdnů či měsíců [23]. Primárním mechanismem biodegradace je v tomto případě hydrolýza, která je následována napadením odštěpených řetězců molekul bakteriemi. Studii mikroorganismů degradujících PLA se zabýval např. Fusako Kawai [24]. Přírodní biodegradace PLA probíhá ve dvou fázích. V prvotní fázi dochází k hydrolýze vysokomolekulární PLA na oligomery s nižší molekulovou hmotností. Rychlost této fáze je závislá zejména na kyselosti prostředí, obsahu vlhkosti, krystalinitě a teplotě [25]. Výzkumem v oblasti biodegradace PLA se dnes zabývají prakticky dvě třetiny všech publikovaných článků o PLA [26]. Celkové shrnutí této problematiky nabízejí ve své práci Zaaba a Jaafar [27].

Jako nedostatek se občas projevuje i hydrofobicita PLA. V kombinaci s nedostatkem reaktivních skupin postranních řetězců dochází k velmi obtížné úpravě jejího povrchu, což může způsobovat špatnou adhezi v kompozitních systémech. Častá potřeba fyzikální či chemické modifikace PLA pro dosažení potřebných vlastností ke specifickým aplikacím vedla v posledním desetiletí k intenzivnímu výzkumu v této oblasti. Důraz byl kladen zejména na zlepšení houževnatosti, zvýšení rychlosti biodegradace a hydrofilnosti povrchu. To vedlo k rozvoji technik kopolymerizace, míchání polymerů, hybridizace, přípravy kompozitních systémů atd. [14]. Užíváním přírodních změkčovadel pro zvýšení houževnatosti, jako jsou triethyl-citrát a acetyl tributyl citrát, se ve své studii zabýval např. Maiza a kol. [28].

2.2.1 Vlastnosti kyseliny polymléčné

Vlastnosti PLA jsou závislé na mnoha faktorech v průběhu její výroby či následného zpracování. Nejdůležitějšími jsou molekulová hmotnost, zpracovatelské teploty a poměr L a D izomerů. Obecně je PLA semikrystalickým polymerem, za pokojové teploty ve sklovitém stavu. Za určitých podmínek zpracování může být připravena v amorfní podobě. Krystalizace PLA je značně závislá na termodynamických podmínkách ve fázi chlazení taveniny [29]. Jak již bylo zmíněno, jedná se o křehký materiál s nízkými hodnotami rázové houževnatosti a poměrného prodloužení při přetržení, podobně jako např. standardní polystyren (PS-GP). Hodnoty modulu pružnosti a meze pevnosti v tahu jsou srovnatelné s polyethyltereftalátem (PET), viz tab. 2.1 [1, 30].

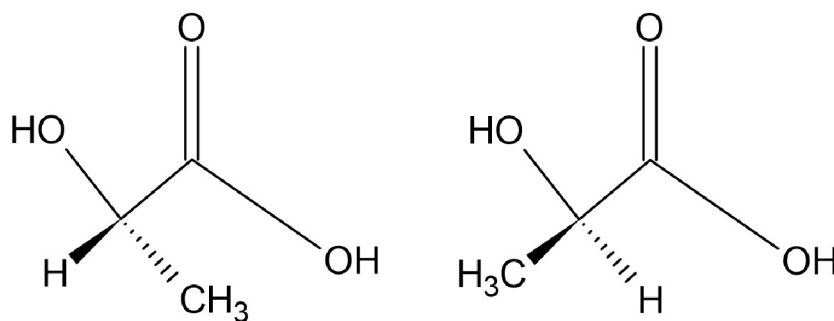
Tab. 2.1 Porovnání základních mechanických vlastností PLA, PS-GP a PET [30, 31]

Materiál	Mez pevnosti [MPa]	Youngův modul pružnosti [MPa]	Prodloužení při přetržení [%]	Vrubová houževnatost Izod [J/m]
PLA*	55 - 65	3500 - 3800	4 - 7	26
PS-GP	45 - 65	3200	3	21
PET	47 - 57	2800 - 4100	300	59

* jedná se o tzv. typ kyseliny poly(L-mléčné)

Nízká houževnatost představuje velký problém u aplikací vyžadujících plastickou deformaci při vyšších úrovních namáhání, a proto bylo pro zlepšení této vlastnosti vyvinuto několik metod modifikace PLA, viz kap. 2.2.2 [1].

Jelikož je kyselina mléčná ($C_3H_6O_3$), monomer kyseliny polymléčné, chirální molekulou, vyskytuje se ve dvou optických izomerech. Jedná se o L a D izomer, někdy také označovaný jako + a -, dle toho, zda otáčí rovinou polarizovaného světla ve směru, nebo proti směru hodinových ručiček. Podle typu izomeru je následně kyselina mléčná označována jako kyselina L-mléčná, či kyselina D-mléčná, viz obr. 2.7.

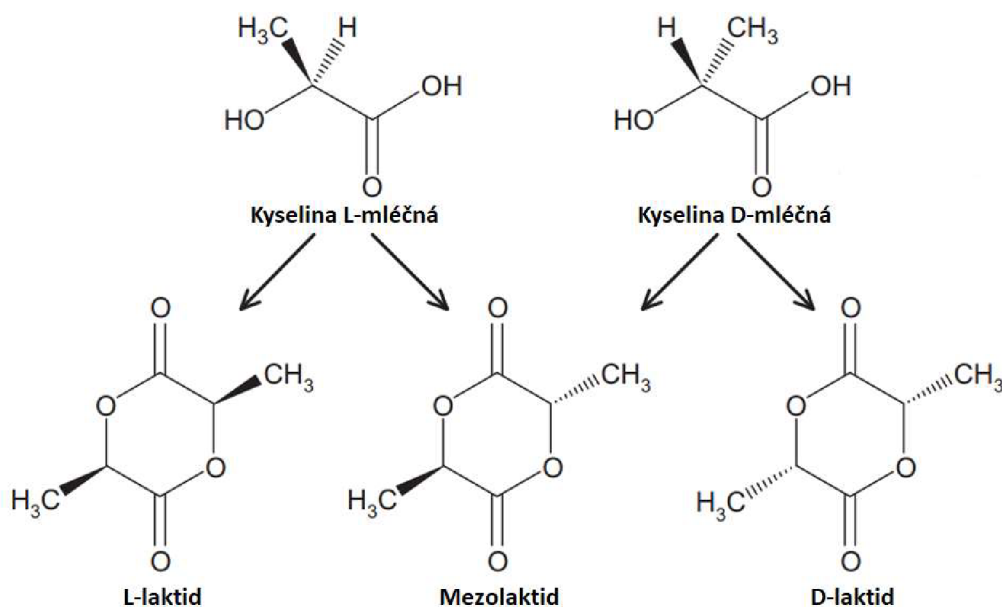


Obr. 2.7 Strukturální vzorec kyseliny L-mléčné (vlevo) a D-mléčné (vpravo)

Kyselina mléčná vyráběna synteticky je opticky neaktivní, jelikož její obsah izomerů L/D je roven 50/50. Mnohem ekologičtější je ovšem získávání opticky čistší kyseliny mléčné pomocí fermentace. Bakterie rodu *Lactobacillus* jsou při fermentačním procesu používány k přeměně kukuřičného škrobu na kyselinu mléčnou. Tímto způsobem je získávána kyselina mléčná s obsahem 99,5 % L-isomeru a 0,5 % D-isomeru [32]. Díky optické aktivitě kyseliny mléčné lze tak i laktid, používaný pro polymeraci s otevřením kruhu, nalézt ve třech různých podobách, tj. L,L-laktid, D,D-laktid a D,L-laktid (tzv. mezolaktid), viz obr. 2.8 [33].

V závislosti na typu laktidu použitým při výrobě PLA metodou ROP, popsané v úvodu kap. 2.2, je výsledným produktem kyselina poly(L-laktidová), resp. poly(L-mléčná) (PLLA), kyselina poly(D-laktidová), resp. poly(D-mléčná) (PDLA) nebo kyselina poly(D,L-laktidová), resp. poly(D,L-mléčná) (PDLLA). Stereochemické složení má zásadní vliv na výsledné vlastnosti PLA, např. teplotu tání, stupeň krystalinity a mechanické vlastnosti [19]. Čistá PLLA či PDLA má teplotu tání $T_m = 207\text{ }^\circ\text{C}$, avšak kvůli nízké rychlosti krystalizace, malým krystalitům, mírné racemizaci a nečistotám se typické teploty tání pohybují zpravidla mezi $(180 - 190)\text{ }^\circ\text{C}$. Směs 50 % poly-L-laktidu a 50 % poly-D-laktidu vytváří tzv. stereokomplex a jeho teplota tání dosahuje až hodnoty $T_m = 230\text{ }^\circ\text{C}$ [34].

Pro běžné aplikace je využívanější kyselina poly(L-mléčná), neboť kyselina L-mléčná je schopná krystalizace a je mnohem dostupnější, než kyselina D-mléčná, která se prakticky nepoužívá. Kombinace L a D izomerů kyseliny mléčné jsou pro svou dobrou schopnost degradace žádané v oblasti medicínských aplikací a výzkumu [35].



Obr. 2.8 Stereoformy laktidu [36]

Z pohledu vztahu molekulární struktury a vlastností je dalším důležitým faktorem krystalinita. Její efekt na mechanické vlastnosti PLLA a PDLLA byl zkoumán Peregem a kol. [37] již v roce 1996. Studie prokázala, že mez pevnosti PLLA se zvyšuje s rostoucí molekulovou hmotností. Také byl prokázán vliv krystalinity na mechanické vlastnosti, neboť PLLA s molární hmotností $M_w = 67\,000$ g/mol vykazovala mez pevnosti $\sigma_m = 59$ MPa, zatímco PDLLA o molární hmotnosti $M_w = 114\,000$ g/mol vykazovala mez pevnosti $\sigma_m = 44$ MPa. To je považováno za důsledek stereoregularity polymerních řetězců. Jinými slovy, přítomnost L a D stereoizomerů v PLA ovlivňuje krystalinitu a uspořádání strukturního řetězce. Čím opticky čistší PLA je, tím vyšší hodnoty krystalinity může dosáhnout a to vede také ke změnám fyzikálních i mechanických vlastností [1].

Mezi nejzákladnější fyzikálně-chemické vlastnosti patří kromě vlastností mechanických, reologických, optických a elektrických také vlastnosti tepelné. Přechodové teploty a další tepelné vlastnosti PLA jsou zjišťovány diferenční snímací kalorimetrií (DSC), dynamickomechanickou analýzou (DMA) a termogravimetrií (TGA). Studie Achmada a kol. [38] ukázala, že PLLA a PDLA jsou semikrystalické polymery s teplotou tání okolo 180 °C, zatímco kopolymer PDLLA je amorfním materiálem s teplotou zesklenní mezi (50–57) °C. Z Tab. 2.2 je patrný vliv izomerů laktidu na tepelné vlastnosti PLA. Izomery ovlivňují číselnou molekulovou hmotnost (M_n), teplotu skelného přechodu (T_g), teplotu tání ($T_{p,m}$), entalpii a teplotu krystalizace (ΔH_c , $T_{p,c}$). Z hodnot uvedených v tab. 2.2 je také patrné, že teploty T_g a T_m se zvyšují se zvyšující se číselnou molekulovou hmotností, bez ohledu na typ izomeru [1, 39].

Tab. 2.2 Vliv izomerů na tepelné vlastnosti PLA [39]

Typ izomeru	$M_n \times 10^3$	M_w / M_n	T_g [°C]	$T_{p,m}$ [°C]	ΔH_m [J/g]	$T_{p,c}$ [°C]	ΔH_c [J/g]
L	4,7	1,09	45,6	157,8	55,5	98,3	47,8
DL	4,3	1,90	44,7	-	-	-	-
L	7,0	1,09	67,9	159,9	58,8	108,3	48,3
DL	7,3	1,16	44,1	-	-	-	-
D	13,8	1,19	65,7	170,3	67,0	107,6	52,4
L	14,0	1,12	66,8	173,3	61,0	110,3	48,1
D	16,5	1,20	69,1	173,5	64,6	109,0	51,6
L	16,8	1,32	58,6	173,4	61,4	105,0	38,1

Teplota zesklenní hraje zásadní roli pro chování materiálu. Pod touto teplotou je materiál v tvrdém sklovitém stavu, což znemožňuje pohyb makromolekul. U amorfních polymerů, jako je PDLLA, je T_g teplotou, která omezuje možnost jejich použití.

Porovnání L-izomeru při číselné hodnotě molekulové hmotnosti $4,7 \times 10^3$ a $14,0 \times 10^3$ ukazuje, že vyšší molekulová hmotnost nemá prakticky vliv na změnu entalpie krystalizace (ΔH_c), nicméně teplota krystalizace (T_c) se zvýšila o 12 °C. To naznačuje, že delší řetězec PLA vyžaduje vyšší kinetickou energii k rozbití mezimolekulárních vazeb, zatímco volná energie krystalizace PLA zůstává stejná [1]. Nízká hodnota rychlosti krystalizace souvisí s poklesem některých mechanických vlastností, a proto se pro zlepšení kinetiky krystalizace do PLA přidávají nukleační činidla a další aditiva, která krystalizaci urychlují [40].

2.2.2 Modifikace kyseliny polymléčné

Jak již bylo řečeno, modifikacemi PLA se v posledních letech zabývalo mnoho výzkumů. Cílem modifikace je dosažení požadovaných mechanických, fyzikálních či chemických vlastností. Modifikace PLA lze rozdělit na objemové a povrchové. Oba typy modifikací jsou dosahovány buď fyzikální nebo chemickou cestou. Mezi objemové fyzikální modifikace se řadí míchání, plastifikace a tvorba kompozitních systémů. Chemická modifikace se provádí zejména kopolymerací a síťováním [41].

Míchání polymerů je velmi efektivní, jednoduchá a všestranná metoda pro vývoj nových materiálů daných vlastností, bez nutnosti syntézy nových polymerů. Jednou z vlastností, která bývá často pomocí modifikace zlepšována je tažnost. K tomu slouží tzv. plastifikátory (změkčovadla), organické látky s vysokým bodem varu. Princip fungování změkčovadel spočívá v oddálení makromolekul polymeru, čímž dojde k poklesu jejich interakčních sil. Přidáním těchto látek dochází ke zvýšení tekutosti taveniny, což může mít pozitivní dopad při jejím zpracování. Dále dochází ke snížení modulu pružnosti a ke zvýšení rázové houževnatosti a tažnosti. Nevýhodou použití těchto látek může být snížení některých mechanických vlastností, např. meze pevnosti, nebo snížení teploty skelného přechodu, což může být nevýhodné z hlediska výsledného použití materiálu. Jako plastifikátory se používají látky s poměrně vysokou molekulovou hmotností a mísitelností s PLA bez použití kompatibilizátorů. Nízkohmotnostní plastifikátory, jako jsou laktid, glycerol, glukóza atd., mají tendenci migrovat v rámci matrice PLA na povrch materiálu a dochází k jejich uvolnění z makromolekulárního řetězce, v důsledku čehož se polymer stane opět křehkým. Vhodnými látkami pro plastifikaci jsou např. polyethylen glykol (PEG), nebo propylen glykol (PPG), jak uvádí např. Kulinski a kol. [42], či Hu a kol. [43].

Navzdory obrovským možnostem výběru plastifikátoru jako modifikátoru PLA, se stává jeho výběr stále složitějším s ohledem na legislativní či technické požadavky. Použitý plastifikátor musí totiž

ve skutečnosti být v mnoha případech biologicky odbouratelný, biokompatibilní, či netoxický pro styk s potravinami. Obvykle se užívá něco mezi deseti a dvaceti hmotnostními procenty změkčovadla. Přidáním více než dvaceti až třiceti hmotnostních procent (závisí na typu změkčovadla) dochází v matrici PLA k fázové separaci, jíž je nutno se vyvarovat [44]. Nejúčinnější změkčovadla za účelem snížení teploty zesílení jsou PEG. Nicméně z hlediska užití, např. v obalovém průmyslu, nejsou příliš vhodná z důvodu nekonzistentních mechanických vlastností. Poslední zmiňovanou fyzikální modifikací je výroba kompozitů. Ta je vzhledem k zaměření diplomové práce zpracována samostatně v kap. 2.3.

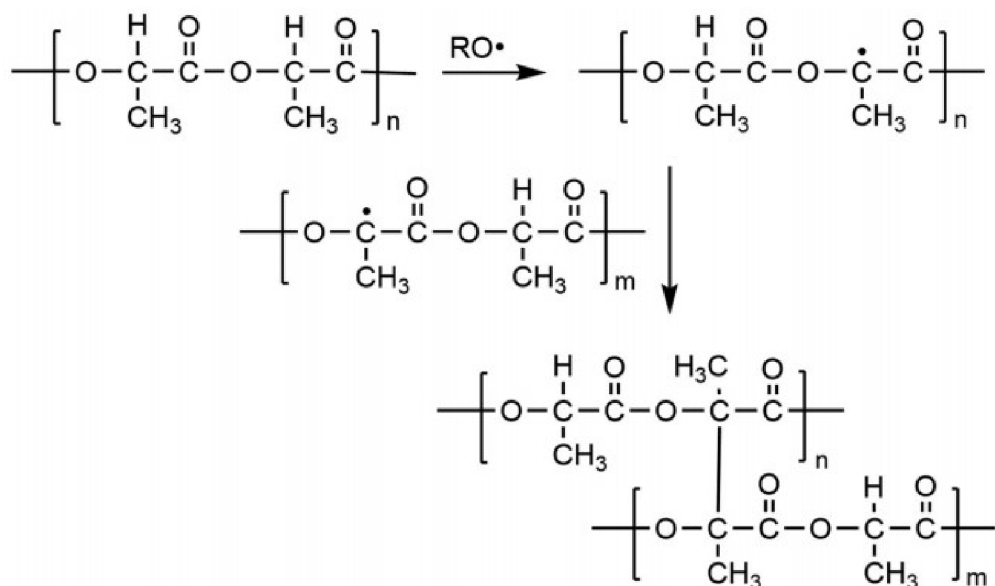
Jednou z chemických možností modifikace PLA je kopolymerace s ostatními monomery, kterou umožňují koncové karboxylové a hydroxylové skupiny kyseliny mléčné. Tímto procesem mohou být získávány materiály s jinými vlastnostmi a strukturou. Tato technika modifikace se používá velice často, neboť oproti jiným metodám, jako je např. míchání, které vede k začlenění dalších procesů a přísad při přípravě, začíná současně s polymerační reakcí. Tím se snižuje reakční čas a výrobní náklady. Touto metodou lze zlepšit téměř veškeré vlastnosti, tj. krystalinitu, hydrofilnost, tepelné i mechanické vlastnosti ad. [45].

Další metodou chemické modifikace je zesíťování, které však může být u PLA může být dosaženo nejen chemickou cestou, ale i ozářením pomocí elektronového paprsku (γ -zářením). Tento postup byl používán pro zesíťování PLA za přítomnosti malého množství zesíťovacího činidla triallyl kyanurátu (TAIC). Studie Mitoma a kol. [46] uvádí, že při použití PLLA se 3 % TAIC ozařované 50 kGy vykazovalo po temperaci probíhající jednu hodinu při 90 °C tepelnou stabilitu i nad teplotou skelného přechodu [46–49]. Při chemickém zesíťování struktury se uplatňují dva různé přístupy. Prvním je zesíťování vysokomolekulárních komerčních PLA s aplikací peroxidů a někdy i multifunkčními pomocnými látkami. Druhý přístup vytváří síť PLA z funkcionalizovaných oligomerů, které jsou spojeny chemickými reakcemi mezi jejich funkčními skupinami. Mnohem rozšířenější je však metoda zesíťování za přítomnosti peroxidů. Důvodem je především jednoduchost a praktičnost této metody. Peroxidem, který je běžně používán pro modifikaci PLA, je např. dikumylperoxid (DCP). Přidáním malého množství peroxidu během extruze PLA dochází k tvorbě primárních radikálů získaných z jeho tepelného rozkladu. Tento děj je následován abstrakcí vodíku z polymerních řetězců, čímž dochází ke vzniku polymerních radikálů. Tyto radikály rekombinují a vytvářejí vazby mezi atomy uhlíků, viz obr. 2.9 [50].

Zesíťování pomocí peroxidů je všeobecně považováno za účinný a kontrolovatelný způsob indukce různých stupňů zesíťování ve srovnání s metodami ozařování. Podrobnou studii o zesíťování probíhající při reaktivní extruzi PLA se zabýval např. Takamura a spol. [51–53].

Důležitou roli v mnoha spotřebitelských aplikacích hrají také povrchové interakce PLA s ostatními materiály. Z toho důvodu se často provádí povrchová modifikace vlastností, jako jsou např. hydrofilnost či drsnost. Metody povrchových úprav lze klasifikovat do dvou skupin. První skupinu tvoří metody nestálé, což jsou metody, během nichž nedochází ke kovalentnímu propojení funkčních

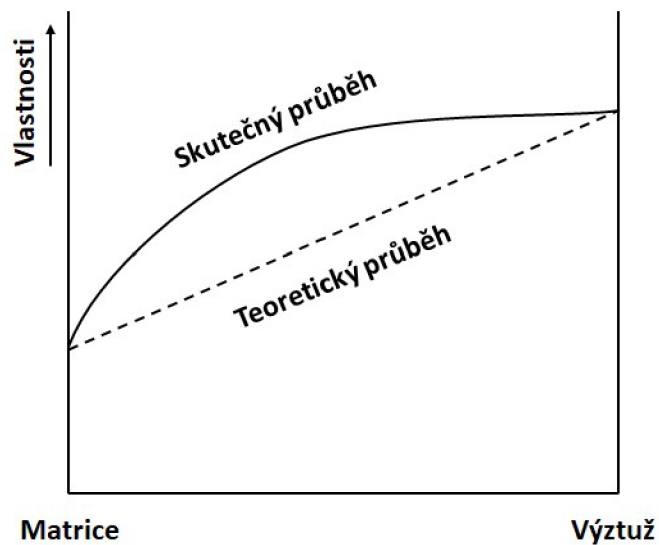
skupin a patří sem např. povlakování, nebo použití plasm. A druhou skupinu tvoří metody stálé či trvalé, během jejichž působení dochází ke kovalentnímu propojení funkčních skupin [20]. Tyto metody modifikace povrchu umožňují dosáhnout např. jejich řízené smáčivosti, což je jeden z důležitých atributů při výrobě polymerních biokompozitů.



Obr. 2.9 Radikálové síťování PLA [50]

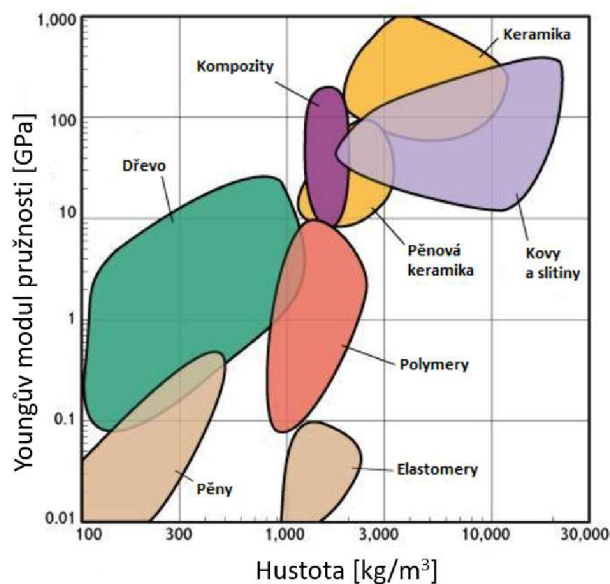
2.3 Polymerní kompozitní systémy

Jak bylo již uvedeno výše, výroba kompozitních systémů patří mezi metody fyzikální modifikace polymerů. Obecně se kompozitem nazývá heterogenní systém složený alespoň ze dvou fází, které jsou svými fyzikálními, mechanickými a chemickými vlastnostmi odlišné. Spojením těchto fází vzniká nový materiál, který je svými vlastnostmi unikátní. Obvykle je jedna jeho fáze spojitá (matrice) a jedna nespojitá (výztuž). Výztuž má zpravidla oproti matrici výrazně lepší mechanické vlastnosti, tj. mez pevnosti, modul pružnosti, tvrdost atd. a přidává se do matrice za účelem zlepšení uvedených vlastností. Každá ze zúčastněných fází je zpětně identifikovatelná, neboť nedochází k jejich úplnému rozpuštění či smísení. Typickým projevem kompozitu je tzv. synergický efekt, který má za následek, že vlastnosti výsledného kompozitu jsou lepší než vlastnosti dosažené pouhým poměrným součtem obou fází, viz. obr. 2.10 [54].



Obr. 2.10 Synergický efekt kompozitu

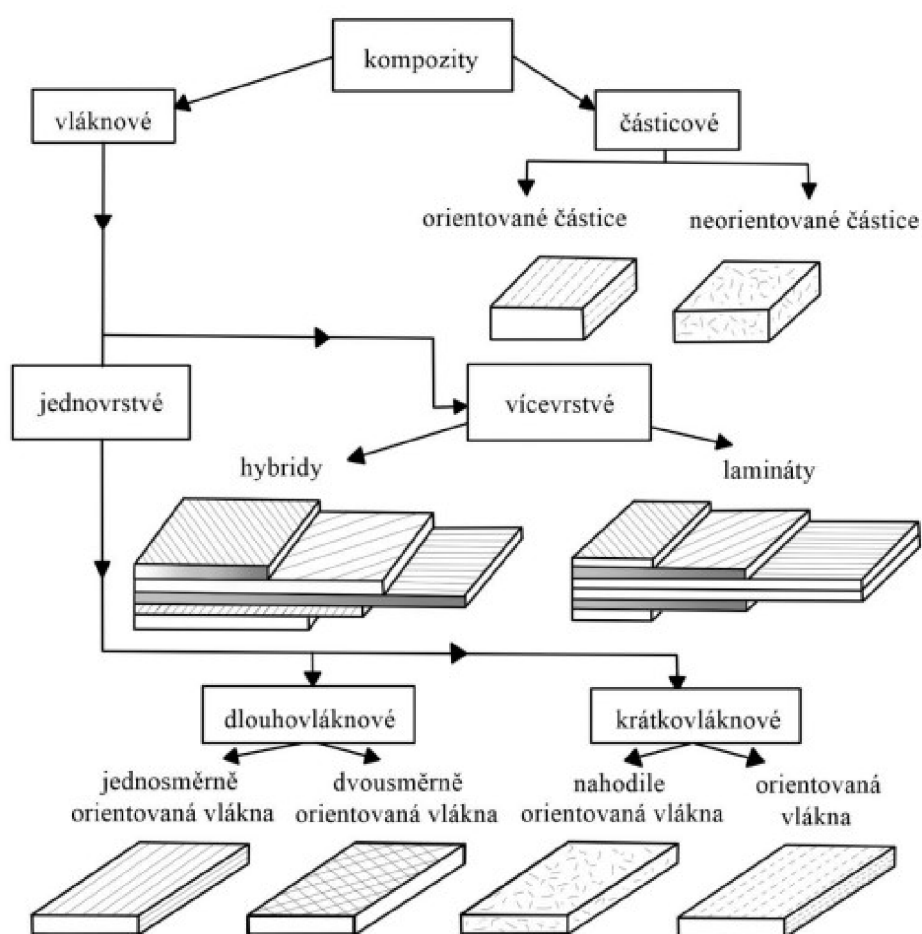
Mezi hlavní výhody kompozitů patří možnost úpravy jejich vlastností pro dané konkrétní aplikace. Vyznačují se vysokou pevností a tuhostí v poměru k nízké hmotnosti, čímž získaly své místo mezi konstrukčními materiály. Měrná pevnost v tahu či ohybu může u kompozitů dosahovat vyšších hodnot než např. u konstrukčních ocelí, viz obr. 2.11. Další výhodou použití kompozitu namísto standardních materiálů může být snížení ceny výsledného produktu. Nevýhodou naopak může být obtížná oprava kompozitního systému, která bývá často i nemožná. A v neposlední řadě i problematická recyklace, pokud je matrice kompozitu vyrobena např. z reaktoplastu.



Obr. 2.11 Porovnání závislosti Youngova modulu pružnosti na hustotě pro různé materiály [55]

Z hlediska výsledných vlastností kompozitu má zásadní vliv kvalita rozhraní mezi maticí a výztuží. Matrice dává kompozitu tvar, obklopuje plnivo a její funkce spočívá v přenosu zatížení do výztuže. Zajišťuje také celkovou odolnost kompozitu vůči vlivům prostředí, např. oxidaci, korozi, UV záření atd. [56].

Kompozity lze klasifikovat dle mnoha parametrů. Jedním ze základních dělení kompozitních systémů je dělení dle typu matrice a výztuže. Matrice mohou být kovové, polymerní, či keramické (skleněné, uhlíkové). Výztuže pak mohou být organického, nebo anorganického původu a dle geometrie se dělí na částicové, vláknové a prostorové. Rozdělení kompozitních systémů je patrné z obr. 2.12. Typ matrice a plniva se opět výrazně projeví ve výsledných vlastnostech kompozitu [54].



Obr. 2.12 Rozdělení kompozitních materiálů [57]

Vzhledem k zaměření práce se tato kapitola nadále zabývá zejména kompozitními systémy na bázi polymerní matrice. Jak již bylo uvedeno, pro dosažení synergického efektu je nutná dobrá adheze mezi maticí a výztuží. Aby došlo k dobrému obklopení výztuže, bývá matrice při zpracování v kapalném stavu. Amorfny polymery jsou tedy zpracovávány nad teplotou viskózního toku, semikrystalické nad

teplotou tání. Následným ztuhnutím polymeru je zajištěno zafixování výztuže a přenášení zatížení napříč kompozitem. Polymerní matrice musí mít také dostatečnou pružnost, aby při namáhání nedošlo k jejímu porušení dříve než k porušení vyztužujících elementů.

Polymerní matrice mohou být tvořeny termoplastem, nebo reaktoplastem. Historicky svým zastoupením na trhu dominují kompozitní systémy s matricí z reaktoplastu. Zejména v konstrukčním odvětví se používají především kompozity na bázi epoxidové pryskyřice vyztužené uhlíkovými, či skelnými vlákny [58]. Pro vysoce zatěžované díly je charakteristický vysoký podíl vyztužujícího plniva, které bývá často ve formě dlouhých vláken. Vlastnosti vláken pak mají dominantní roli ve vlastnostech kompozitu a přenáší dané zatížení. Tyto kompozity jsou z tohoto důvodu charakteristické vysokou anizotropií, kdy se mechanické vlastnosti ve směru vláken výrazně liší od materiálových vlastností v příčném směru. Tento jev lze v případě potřeby eliminovat vrstvením materiálu, kdy se orientace vláken v jednotlivých vrstvách střídají a tím dochází k větší rovnoměrnosti při přenosu zatížení.

V případě, že kompozit podléhá menšímu, případně žádnému zatížení, je jeho charakteristikou nižší procentuální zastoupení výztuže. V těchto případech je obvykle použito částicové, nebo krátkovláknenné plnivo, kde je poměr průměru k délce (l/d) menší než 100. Vyztužující efekt získávají vznikem smykových sil na rozhraní vlákna a matrice, které umožňují za předpokladu dostatečné adheze mezi oběma složkami přenos napětí z matrice do výztuže [59].

Vláknová výztuž má řádově vyšší pevnost a tuhost oproti matrici. Nejpoužívanějšími vlákny při výrobě polymerních kompozitů jsou vlákna uhlíková, skleněná a aramidová. V souladu s nastolenou environmentální politikou se čím dál více používají i vlákna přírodní, např. celulózová, lněná, bambusová, kokosová atd. [35]. Tato přírodní vlákna sice disponují násobně nižší pevností, nežli např. skelná vlákna, ale mezi jejich hlavní výhody patří nízké náklady, nízká hustota, zdravotní nezávadnost a degradovatelnost spojená se šetrností k životnímu prostředí. Především nízká hustota představuje obrovský benefit, neboť při jejím zohlednění mají např. konopná vlákna cca 1,5krát vyšší měrnou tuhost než vlákna skelná. Porovnání vlastností různých typů vláken je uvedeno v tab. 2.3 [8].

Tab. 2.3 Porovnání mechanických vlastností různých přírodních vláken se skelným vláknem [8]

Typ vlákna	Hustota ρ [g/cm ³]	Youngův modul pružnosti E [MPa]	Měrná tuhost E/ ρ
Skelná	2,55	73 000	29
Lněná	1,4	70 000	45
Konopná	1,48	70 000	47
Kokosová	1,25	6 000	5
Bavlněná	1,51	12 000	8

S rostoucí poptávkou po recyklovatelných či biodegradovatelných plastech a kompozitech se v kombinaci s přírodními plnivými rozšiřuje zejména produkce kompozitních systémů na bázi termoplastů, které umožňují udržitelný zelený rozvoj. K docílení schopnosti biodegradovatelnosti kompozitu je však nutné, aby byly biodegradovatelné veškeré jeho fáze. Jako matrice se kromě již zmiňované PLA používá také polyhydroxybutyrát (PHB) či polyhydroxybutyrát-valerát (PHBV). Limitujícím faktorem v používání těchto polyhydroxyalkanoátů jako matrice pro biokompozity je nicméně stále jejich vysoká cena.

V případě biokompozitů na bázi PLA lze identifikovat zejména dvě odvětví, ve kterých nacházejí své uplatnění. Vláknové kompozity se používají pro technické výrobky jako konstrukční materiál a částicové kompozity na bázi PLA se používají především v biomedicínských aplikacích. Důvodem jejich značného uplatnění je velký rozsah modifikace jejich vlastností jako jsou mez pevnosti v tahu či ohybu, modul pružnosti, tažnost atd. Přírodní plniva také mohou zvyšovat tepelnou stabilitu materiálu, která bývá u biopolymerů často limitující. V neposlední řadě je důležitý také ekologický faktor, neboť veškeré suroviny pro výrobu těchto biokompozitů pocházejí z obnovitelných zdrojů a umožňují biologickou odbouratelnost kompozitu na konci jeho životního cyklu. Použití biokompozitu s částicovým či vláknovým přírodním plnivem má také za výhodu snížení ceny výsledného produktu, neboť cena těchto přírodních plniv většinou zdaleka nedosahuje ceny biopolymerní matrice [25, 35, 60].

2.4 Částicové kompozity na bázi PLA

Zájem o použití PLA jako matrice pro biokompozitní systémy je, v souladu s průběžným výzkumem PLA, v posledním desetiletí značný. Faktorů ovlivňujících tento trend je několik. Jedním z nich jsou dobré mechanické vlastnosti PLA, které se blíží vlastnostem komoditních polymerů, viz kap. 2.2.1. Dalším důležitým aspektem jsou zpracovatelské teploty PLA, které jsou nižší než teploty, při nichž se přírodní plniva začínají tepelně poškozovat či rozkládat. Posledním faktorem je pak cena, která se pohybuje v podobných cenových hladinách jako u běžných komoditních polymerů [25, 35].

Vzhledem k zaměření experimentální části je tato kapitola diplomové práce dále věnována biokompozitům na bázi PLA s přírodním částicovým plnivem. Průmyslově jsou částicové kompozity vyráběny mísením práškového plniva a tekuté matrice v kompaundačních zařízeních a následně jsou zpracovávány běžnými technologiemi používanými u komoditních syntetických plastů, zejména vstřikováním a vytlačováním [59].

Matrice těchto částicových kompozitů je hlavním nositelem všech podstatných mechanických, fyzikálních i chemických vlastností. Částicové kompozity obecně zdaleka nedosahují pevností, tj. meze pevnosti v tahu a ohybu, vláknových kompozitů. To je zapříčiněno charakteristikou výztuže, která je v případě částicového plniva nespojitá. Její tvar může být kulovitý, destičkovitý, nebo i nepravidelný.

U částicových kompozitů je tak nositelem pevnosti zejména polymerní matrice. Jejich obrovská výhoda oproti vláknovým kompozitům spočívá ve výsledné makroskopické izotropii materiálu. K tomu je však nutné zajistit stejnou velikost částic a dobrou distribuci plniva. Velikost plniva a jeho objemové množství ve výsledném kompozitu ovlivňuje také jeho reologii. Při zachování stejného objemové množství poskytuje částicové plnivo o menší velikosti větší styčnou plochu pro spojení s polymerem, a dochází tak k výraznému zlepšení adheze mezi maticí a výtuzí. To má za následek i zvýšení pevnostních charakteristik. Vliv adheze na výsledné vlastnosti kompozitu je u částicových kompozitů ještě výraznější než u kompozitů vláknových. Přítomnost částicového plniva způsobuje vznik tzv. mezifáze, kterou tvoří makromolekuly matrice se sníženou pohyblivostí. Schopnost konformačních dějů makromolekul, tj. Brownova mikro pohybu, je zde snížena v důsledku interakcí segmentů polymerního řetězce s povrchem plniva. Řízení mezipovrchové adheze je jedním z nejdůležitějších faktorů při řízení výsledných vlastností částicových kompozitů [59].

Obecně lze říci, že částicová plniva jsou do polymerů přidávána s cílem snížit náklady, nebo upravit fyzikální, reologické, optické, či jejich jiné vlastnosti. Pokud tato plniva nesnižují molekulární, tepelné či mechanické vlastnosti PLA, může být jejich použití cestou jednak k efektivnímu snížení nákladů, ale i ke zvýšení některých mechanických vlastností kompozitu, jako je např. jeho modul pružnosti, zejména u PLA s vyšší mírou krystalizace [61].

Prokazatelný vliv na výsledné vlastnosti kompozitu má velikost použitých částic. Obecně platí, že menší částice vykazují vyšší modul pružnosti i mez pevnosti v tahu [62]. Velkým trendem posledního desetiletí jsou kompozity PLA s různými mikro či nano plnivy [63, 64]. Běžnými zástupci částicových plniv jsou např. hydroxyapatit, kaolin, slída, sírany, deriváty grafitu, oxid křemičitý, nebo talek, který má značný nukleační účinek a zvyšuje také tuhost, tepelnou odolnost a bariérové vlastnosti kompozitu [61].

Dnes je však pozornost ubírána směrem k přírodním organickým plnivům, která jsou obnovitelná, levnější a přinášejí celou řadu dalších výhod. Použití přírodních plniv v kombinaci s biopolymery může být novou cestou pro udržitelný a ekologický průmysl. Zejména využívání zemědělských odpadů, které jsou levné, šetrné k životnímu prostředí a velmi snadno dostupné v sobě skýtá obrovský potenciál [65]. Tento sektor nabízí nepřeberné množství možností volby materiálu. Songtipya [66] ve své studii použil např. kávovou sedlinu a čajové lístky a dospěl k závěru, že v kombinaci s vhodným vazebným činidlem lze oba tyto materiály s výhodami použít při kontaktu s potravinami. Kávová sedlina je jedním z nejvíce zkoumaných částicových plniv současnosti. Jedná se o odpad po výrobě kávy a obsahuje v sobě celulózu, hemicelulózu, lignin a kávový olej [67, 68]. Díky těmto látkám působí kávová sedlina jako změkčovadlo a plnivo, které zlepšuje proces míchání [69–71]. To je patrné z hodnot hmotnostního indexu toku taveniny (MFR) uvedeného v tab. 2.4, který s vyšším

procentuálním zastoupením kávové sedliny roste. Zároveň však také dochází k výraznému snížení Youngova modulu pružnosti a meze pevnosti v tahu [72].

Tab. 2.4 Hmotnostní index toku taveniny (MFR), Youngův modul pružnosti a mez pevnosti v tahu pro biokompozit PLA s kávovou sedlinou (KS) [73]

Šarže	MFR [g/10 min]	E [MPa]	σ_m [MPa]
PLA	15,09 ± 0,01	1264 ± 99	63,33 ± 3,56
PLA/KS 5 hm. %	17,48 ± 0,30	574 ± 18	23,10 ± 1,90
PLA/KS 7,5 hm. %	18,27 ± 1,63	461 ± 7	23,64 ± 1,17
PLA/KS 10 hm. %	19,71 ± 0,50	276 ± 11	18,58 ± 1,14

Problém kompozitů na bázi přírodního částicového plniva, které je silně hydrofilní, jako právě např. kávová sedlina, spočívá ve špatné mezifázové adhezi. To je zapříčiněno rozdílnými povrchovými vlastnostmi, které jsou v případě hydrofobní matrice PLA a hydrofilního plniva značně odlišné. V důsledku toho není zpravidla zajištěna plná smáčivost plniva, a tím pádem ani jeho homogenní disperze. Pro zajištění dobré smáčivosti a dobré mezifázové přilnavosti se užívá fyzikální či chemické úpravy plniva, podobně jako v případě matrice, o nichž bylo pojednáno v kapitole 2.2.2. Fyzikální úprava mění povrchové a strukturní vlastnosti přírodního plniva a tím dochází k ovlivnění mechanické vazby s polymerní matricí. Při těchto úpravách nedochází ke změnám chemického složení plniva. K těmto úpravám se řadí například úprava koronovým výbojem či plazmatem [35, 74]. Tyto úpravy však nejsou trvalé a zatím neposkytují takové výhody jako úpravy chemické.

Jak již bylo uvedeno výše, přírodní plniva na bázi celulózy mají silně polární charakter a ve své podstatě jsou tedy neslučitelná s polymery hydrofobní povahy. Jednou z cest, jak dosáhnout kompatibility mezi dvěma zdánlivě nekompatibilními systémy je použití tzv. kompatibilizátoru, který je kompatibilní s oběma zúčastněnými systémy. Mezi zástupce takových kompatibilizátorů se řadí například silany, maleinanhydrid nebo anhydrid kyseliny itakonové. U biokompozitů na bázi PLA matrice s přírodními plnivými se chemická modifikace jeví jako nejúčinnější způsob, jak zajistit dobrou adhezi na mezifázovém rozhraní [35]. Chemickou úpravou biokompozitu PLA s kávovou sedlinou maleinanhydridem se ve své studii zabýval také Chin-San Wu [70] a došel k závěru, že roubování maleinanhydridu na řetězec PLA má za následek zvýšení teploty skelného přechodu a snížení navlhavosti materiálu. Při použití maleinanhydridu jako kompatibilizátoru v kompozitním systému PLA s kávovou sedlinou došel Lukáš [4] k závěru, že chemická reakce mezi vazbou mastných kyselin obsažených v kávové sedlině a esterovými skupinami PLA způsobila štěpení řetězce a indukovala tepelnou degradaci. Vliv chemické úpravy biokompozitu na bázi PLA a kávové sedliny prostřednictvím roubování anhydridu kyseliny itakonové s cílem zamezit tomuto jevu je podroben studii v experimentální části této práce.

3 Experimentální část

Experimentální část této práce se soustředí na využití biokompozitních fólií na bázi PLLA a kávové sedliny (KS) a jejich modifikaci pro použití v obalovém průmyslu. Experimentální výzkum se ubírá dvěma hlavními směry. První z nich je zaměřen na materiálový výzkum v oblasti strukturních a termických vlastností. V této části diplomové práce jsou studovány vlastnosti jednotlivých materiálových systémů jako jsou teploty tání, skelného přechodu a degradace, celkový a relativní stupeň krystalinity a také vliv rychlosti ochlazování taveniny na kinetiku procesu krystalizace. Pro snížení mezifázového napětí na rozhraní matrice a kávové sedliny byl na základě výsledků studie Ku Marsilly a Verbeeka [75] použit anhydrid kyseliny itakonové (IA), který byl v 6 hm. % naroubován na řetězec polymerní matrice (PLLA-g-IA). Toto množství vykazovalo v uvedené studii [75] zvýšení tažnosti u kopolymeru PLA o cca 40 %. S ohledem na zamýšlenou aplikaci v obalovém průmyslu byl vzhledem ke křehkosti matrice PLLA zařazen do studie polymerní systém s organickým změkčovadlem na bázi acetyl tributyl citrátu (ATBC). Materiálové studii tak bylo podrobena osm polymerních/kompozitních systémů: PLLA, PLLA/KS, PLLA/PLLA-g-IA, PLLA/PLLA-g-IA/KS, PLLA/ATBC, PLLA/ATBC/KS, PLLA/PLLA-g-IA/ATBC a PLLA/PLLA-g-IA/ATBC/KS. Z těchto polymerních systémů byly technologií vytlačování zhotoveny fólie, které byly ve druhé části práce, pro posouzení jejich aplikačního potenciálu v obalovém průmyslu, podrobena studii jejich strukturních, termických a mechanických vlastností před a v průběhu atmosférického stárnutí. V žádném případě se nejedná o kompletní analýzu odpovídající požadavkům na obaly a obalové materiály ve smyslu zákona 110/1997 Sb., 258/2000 Sb., ve znění pozdějších předpisů, nařízení (ES) č. 1935/2004 ad. Autor si je vědom, že v návaznosti na získané poznatky bude třeba dále provést např. studii bariérových vlastností a další.

3.1 Charakteristika matrice a plniva

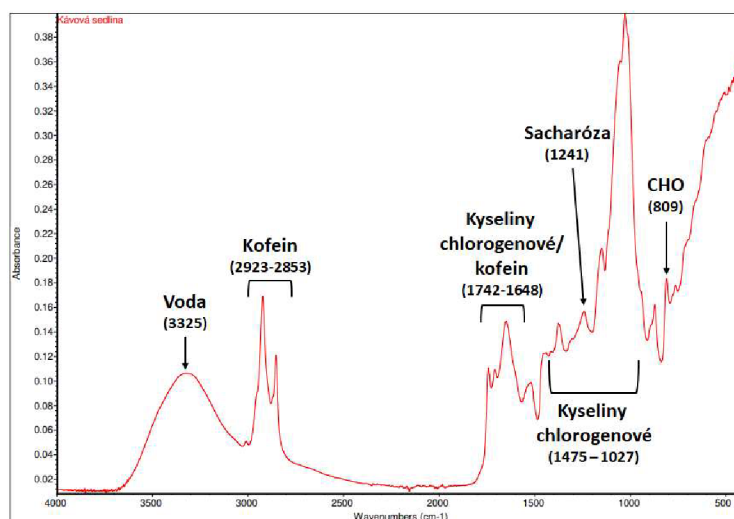
V návaznosti na předchozí výzkum, prováděný na katedře strojírenské technologie TUL [3, 4], byla jako materiál biokompozitní matrice použita kyselina polymléčná obchodního označení Luminy L130 o molární hmotnosti $M_w = 170\,000$ g/mol. Materiál je dodáván firmou Total Corbion PLA, jež je světovým lídrem v produkci kyseliny polymléčné s roční produkcí cca 75 tisíc tun [76]. Materiálový list tohoto biopolymeru je uveden v příloze 1 a jeho základní vlastnosti jsou shrnuty v tab. 3.1. Jedná se o kyselinu polymléčnou s izotaktickou konfigurací makromolekulárního řetězce, která odpovídá stereoizomerní kyselině poly(L-mléčné). Stereochemická čistota dosahuje hodnot vyšších než 99 %, což umožňuje tomuto biopolymeru dosahovat vyšších rychlostí krystalizace v porovnání s běžnými PLA (viz kap. 2.2.1). Tento polymer poskytuje při vyšším obsahu krystalického podílu vyšší teplotní odolnost a lze jej

aplikovat i v náročných teplotních podmínkách. Svojí strukturou je vhodný pro zpracování technologiemi vstřikování, vytlačování a zvlákňování [77].

Tab. 3.1 Základní vlastnosti PLLA Luminy L130 [77]

PLLA Luminy L130		
Hustota	ISO 1183	1,24 g/cm ³
Teplota tání	ISO 11357	175 °C
Teplota skelného přechodu	ISO 11357	60 °C
Mez pevnosti v tahu	ISO 527/1A/5	50 MPa
Modul pružnosti v tahu	ISO 527/1A/1	3500 MPa
Poměrné prodloužení při přetržení	ISO 527/1A/5	≤ 5 %
Vrubová houževnatost Charpy	ISO 179-1/1eA	≤ 5 kJ/m ²

PLLA Luminy L130 je plně v souladu s evropskou normou kompostability EN-13432. Společnostmi TUV Austria a European Bioplastics je její kompostovatelnost certifikována až do tloušťky 2,3 mm. Dle normy ASTM D6866 (spadající pod USDA Biopreferred program) pochází ze sta procent z přírodních zdrojů [77]. V Evropské unii je možné její využití v potravinářském průmyslu v souladu s nařízením EU 10/2011 ze dne 14. ledna 2011 o plastových materiálech a předmětech určených pro styk s potravinami [78].

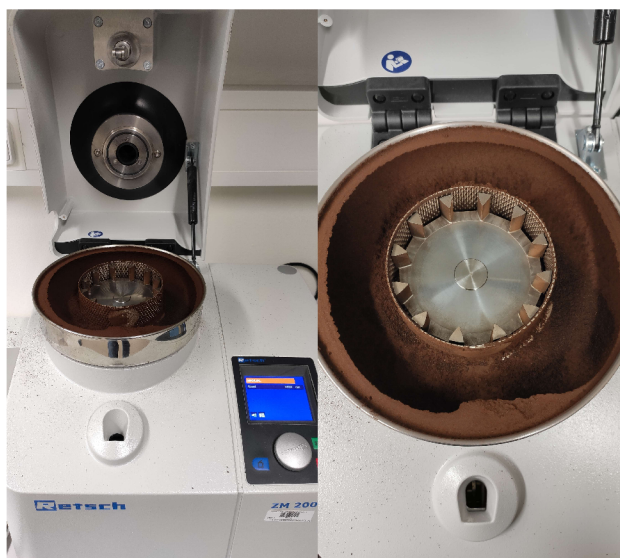


Obr. 3.1 FTIR spektrum kávové sedliny De Longhi Kimbo 100% Arabica

Pro přípravu biokompozitních systémů bylo v první fázi nutné nejprve zajistit vhodnou úpravu plniva. Kávová sedlina, získaná jako odpad při přípravě kávy De Longhi Kimbo 100% Arabica (Brazílie/Peru), jejíž infračervené spektrum a chemické složení je uvedeno na obr. 3.1, byla

bezprostředně sušena, aby nedocházelo k tvorbě plísní. Pro zamýšlenou aplikaci (vytlačování kompozitních fólií) a z hlediska rovnoměrné distribuce velikosti částic plniva, byla nejprve mleta na rotorovém mlýnu Retsch ZM 200 (Retsch, Německo) a dále na planetovém mlýnu Pulverisette 7 (Fritsch, Německo). Zkoumáno bylo také využití kryogenního mlýnu CryoMill (Retsch, Německo).

Mletí na vysokorychlostním rotorovém mlýnu Retsch ZM 200, viz obr. 3.2, mělo za cíl předemlít kávovou sedlinu. Tento mlýn mele na principu nárazu a stříhu mezi rotorem a pevným kruhovým sítem s danou velikostí otvorů. Materiál je do rotoru mlýnu vpravován násypkou, která je opatřena zábranou proti zpětnému výstupu materiálu. Vysoká energie odstředivého zrychlení předemele materiál na rotoru se zuby ve tvaru klínu a následně jej jemně rozemele mezi rotorem a kruhovým sítem. Toto mletí je rychlé a šetrné k materiálu z hlediska tepelného namáhání. Vstupní materiál je vystavován tepelně mechanickému namáhání po velice krátkou dobu, což eliminuje případné změny jeho strukturních vlastností [79]. Výsledná velikost částic po mletí závisí na rychlosti mletí a velikosti otvorů použitého síta. Mletí probíhalo při maximální rychlosti otáček $18\,000\text{ min}^{-1}$ na sítu s velikostí otvorů 0,2 mm.



Obr. 3.2 Mlýn Retsch ZM 200

Takto připravená kávová sedlina byla dále mleta na kryogenním mlýnu CryoMill, viz obr. 3.3, za účelem zmenšení velikosti částic. Jedná se o univerzální laboratorní kulový mlýn umožňující suché, mokré a kryogenní mletí. Do mlecí nádoby o velikosti 35 ml bylo vloženo 10 ml kávové sedliny společně s 8 ocelovými kuličkami o průměru 10 mm. Mlecí nádoba je v mlýnu horizontálně uložena a vytváří radiální oscilace. Mlecí kuličky narážejí velkou energií na mletý materiál na zaoblených koncích nádoby a rozmělní jej. Frekvence vibrací tohoto mlýnu se pohybuje mezi 5 – 30 Hz [80]. V rámci experimentu bylo zvoleno suché mletí o frekvenci 25 Hz. Jelikož byl mlýn použit pro suché mletí, během kterého se

uvolňuje velké množství energie ve formě tepla, bylo nutné po každém minutovém cyklu mlecí nádobu i mlýn samotný chladit. Tento způsob mletí se příliš neosvědčil z hlediska malého množství namleté kávové sedliny a velkého množství mlecích cyklů. Zajímavou alternativou do budoucna by bylo mletí s využitím chlazení kapalným dusíkem. Kapalným dusíkem chladí mlecí nádobu nepřetržitě před i během mletí. Tím je zaručeno, že je vzorek dostatečně zkrěhlý a během mletí nedochází k jeho tepelnému poškození v důsledku uvolňujícího se tepla.



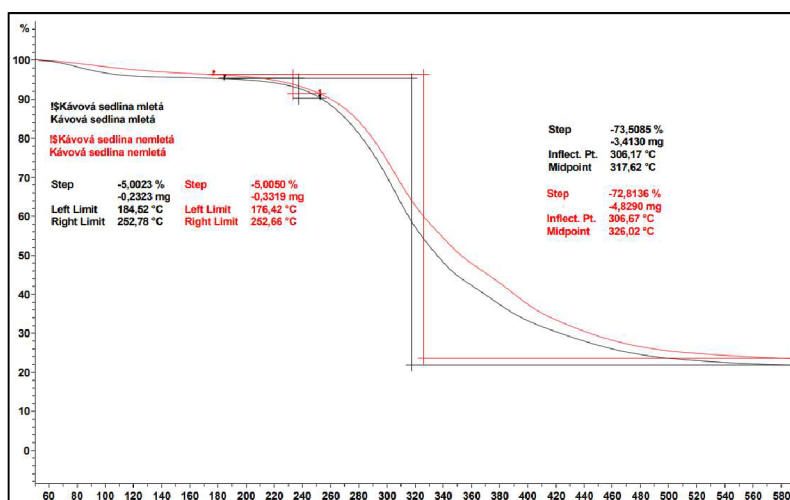
Obr. 3.3 Mlýn Retsch CryoMill

Z výše uvedených důvodů (ekonomických a časových) bylo konečné mletí kávové sedliny realizováno na planetovém mlýnu Pulverisette 7, viz obr. 3.4. Jedná se o planetový kulový mlýn se dvěma pozicemi pro mlecí nádoby o velikosti 80 ml. Do mlecí nádoby bylo vloženo cca 25 ml kávové sedliny společně se 30 ocelovými kuličkami o průměru 10 mm.



Obr. 3.4 Planetový mlýnu Pulverisette 7 premium line [81]

Princip mletí tohoto mlýnu spočívá v uložení mlecích nádob na rotující podstavec, přičemž dochází k protisměrné vertikální rotaci podstavy a mlecích nádob. Vzniklá odstředivá síla působí na ocelové kuličky, které do sebe narážejí a rozmělnují mletý materiál na stěnách mlecích nádob. Rychlost otáčení byla 850 min^{-1} a doba jednoho cyklu mletí byla 3 minuty. Po každém cyklu byly mlecí nádoby opět chlazeny, aby nedocházelo k velkému tepelnému namáhání kávové sedliny. Tento cyklus se opakoval třikrát. Tepelná stabilita mleté a nemleté kávové sedliny byla kontrolována měřením teploty rozkladu pomocí termogravimetrické metody (TG), viz obr. 3.5. Mletím kávové sedliny na rotorovém a planetovém mlýnu nedošlo k negativnímu ovlivnění počátku její tepelné degradace.



Obr. 3.5 TG křivka mleté a nemleté kávové sedliny De Longhi Kimbo 100% Arabica

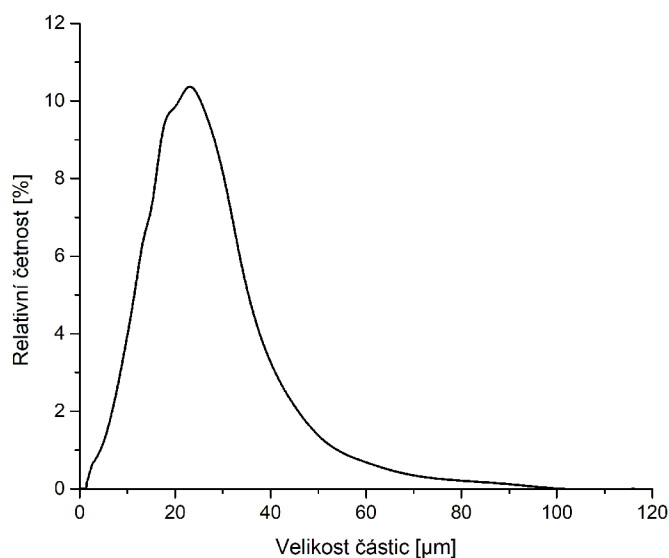
Výsledná velikost částic kávové sedliny byla stanovena na laserovém difrakčním analyzátoru LA-920 (Horiba, Japonsko), viz obr. 3.6. Tento analyzátor využívá optický systém sestávající se z helium neonového laseru o výkonu 1 mW a wolframové lampy o výkonu 50 W. Tato kombinace umožňuje měřit částice ve velkém rozsahu velikostí (0,02 – 2000) μm . Na částice proudící v destilované vodě dopadá světlo, které je od nich odraženo a následně zachytáváno pomocí křemíkové fotodiody rozdělené do 75 sekcí na kruhovém detektoru. Pro vysokou přesnost měření disponuje tento analyzátor celkem 13 takovými diodami. Přesnost měření je dále ovlivněna snahou částic tvořit shluky. Tomu je zabráněno vysokofrekvenční ultrazvukovou sondou o frekvenci 20 kHz, která tyto shluky rozbíjí. Před samotným měřením bylo nutné vypláchnout cirkulační komoru analyzátoru destilovanou vodou, aby byly vyplaveny případné cizí částice a nečistoty a byla provedena kalibrace laseru a čoček. Při měření byly shluky částic kávové sedliny rozrušovány ultrazvukovou sondou po dobu 3 minut a následně byla stanovena velikost a distribuce částic. Tímto způsobem byly celkem provedeny tři měření velikosti částic namleté kávové sedliny. Průměrná velikost a medián jsou uvedeny v tab. 3.2. Příklad distribuční křivky je uveden na obr. 3.7. Záznamy z jednotlivých měření jsou uvedeny v příloze 2.



Obr. 3.6 Laserový difrakční analyzátor Horiba LA-920 [82]

Tab. 3.2 Výsledky měření velikosti částic kávové sedliny

	Měření	Medián [μm]	Průměrná velikost [μm]
Kávová sedlina	1	17,9	19,3
	2	18,5	20,9
	3	16,2	17,6
	Průměr	17,6	19,3



Obr. 3.7 Distribuční křivka velikosti částic kávové sedliny z prvního měření

3.2 Příprava a výroba kompozitních systémů a fólií

Pro výrobu kompozitních fólií, jakožto zamýšlenou aplikaci kompozitní struktury kyseliny poly(L-mléčné) s kávovou sedlinou, byly nejprve připraveny čtyři typy masterbatchů (MB): PLLA s anhydridem

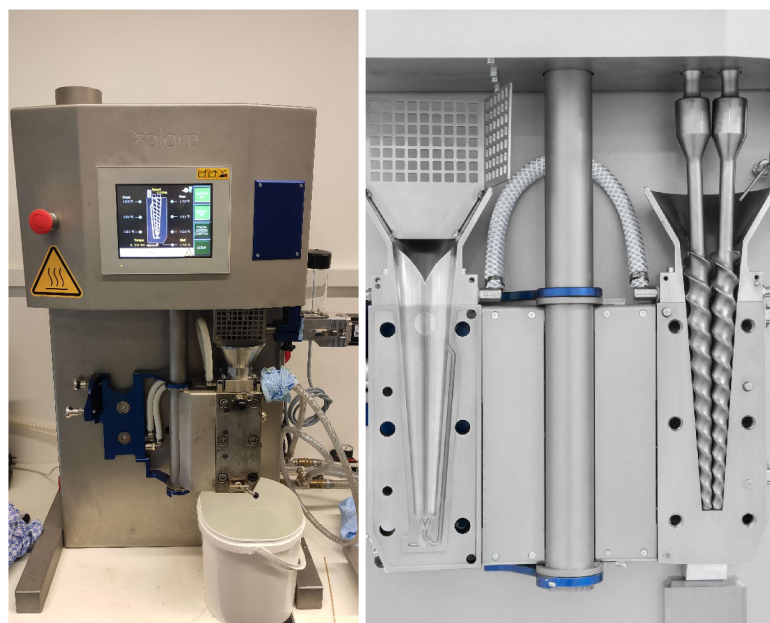
kyseliny itakonové (MB1), PLLA s anhydridem kyseliny itakonové a kávovou sedlinou (MB2), PLLA s acetyl tributyl citrátem (MB3) a PLLA s kávovou sedlinou (MB4), které byly následně kombinovány mezi sebou, či s čistým granulátem PLLA pro získání kompozitních folií s požadovaným složením, které je patrné z tab. 3.3.

Tab. 3.3 Poměry složek jednotlivých polymerních/kompozitních struktur

Polymerní systém	PLLA [hm. %]	IA [hm. %]	ATBC [hm. %]	KS [hm. %]
PLLA	100	0	0	0
PLLA/KS	90	0	0	10
PLLA/PLLA-g-IA	94	6	0	0
PLLA/PLLA-g-IA/KS	84	6	0	10
PLLA/ATBC	90	0	10	0
PLLA/ATBC/KS	80	0	10	10
PLLA/PLLA-g-IA/ATBC	84	6	10	0
PLLA/PLLA-g-IA/ATBC /KS	74	6	10	10

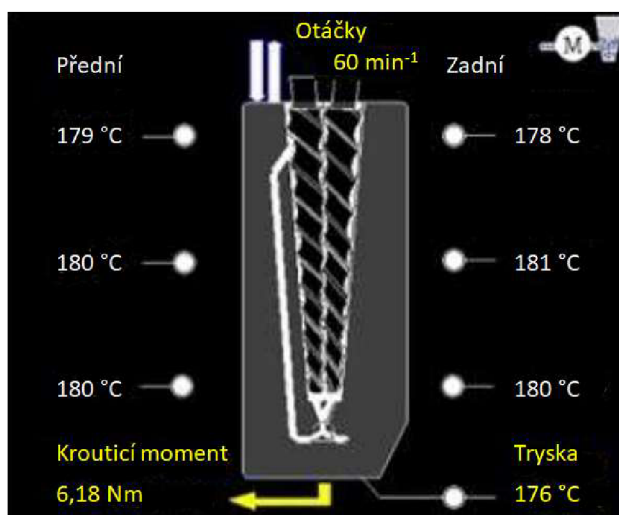
3.2.1 Kompaundace masterbatchů

Kompaundování všech typů masterbatchů probíhalo na laboratorním mikrokompaunderu MC 15 HT (Xplore Instruments BV, Nizozemsko) s dvěma kónickými šneky o celkové délce 336 mm, míchací délce 172 mm a průměru (22 – 9) mm, viz obr. 3.8. Struny byly vytlačovány do vodní lázně, kde byly chlazeny a následně sekány na formu granulátu pomocí nožového mlýnu.



Obr. 3.8 Mikrokompaunder Xplore MC 15 HT

Jak již bylo řečeno v úvodu experimentální části práce, pro zvýšení adheze mezi matricí a plnivem bylo použito kompatibilizační aditivum na bázi anhydridu kyseliny itakonové (IA). Pro přípravu masterbatche MB1 bylo nutné naroubovat tento anhydrid na řetězec PLLA. Pro experiment byl použit 95% anhydrid kyseliny itakonové (Sigma-Aldrich, Německo) o molární hmotnosti $M_w = 112,08$ g/mol. Jako iniciátor reakce byl použit 98% dikumylperoxid (Sigma-Aldrich, Německo) o molární hmotnosti $M_w = 270,37$ g/mol. Tyto látky byly společně rozpuštěny v 50 ml 99,8% dehydrovaného acetonu (ACROS Organics, Belgie) za stálého míchání pomocí magnetické míchačky Heidolph MR Hei-Tec (Heidolph, Německo). Následně byly smíchány s granulátem PLLA, který byl zbaven vlhkosti ve vakuové sušárně Binder VD53 (BINDER GmbH, Německo) po dobu 8 h při teplotě 100 °C (podmínky odpovídají maximální přípustné zbytkové vlhkosti materiálu $\leq 0,025$ %, dle doporučení dodavatele). Takto upravený granulát byl vložen do horkovzdušné sušárny Venticell 222 (BMT Medical Technology, Česká republika) na dobu 24 h při teplotě 60 °C za účelem urychlení vypařování acetonu a následně byl opět sušen ve vakuové sušárně při 100 °C po dobu 8 h a posléze zpracován formou reaktivní extruze. V extruzním zařízení byl materiál kompaundován při teplotě 180 °C a otáčkách šneků 60 min⁻¹. Uvnitř komory se nacházel recirkulační kanál, viz obr. 3.9, díky kterému byla tavenina promíchávána po dobu 160 s, během nichž došlo k ustálení kroutícího momentu na šneku a k naroubování anhydridu kyseliny itakonové na makromolekulární řetězec kyseliny poly(L-mléčné), viz kapitola 3.3.



Obr. 3.9 Teplotní profil tavicí komory mikrokompaudéru Xplora MC 15 HT

Vstupní surovinou pro přípravu masterbatche MB2 byl v předchozím kroku připravený masterbatch MB1, ke kterému byla přidána kávová sedlina zbavená vlhkostí ve vakuové sušárně při teplotě 100 °C po dobu 12 h. Teplota vytlačování a otáčky šneků při kompaundaci byly totožné jako v případě výroby masterbatche MB1. Materiál byl v tavicí komoře kompaundován po dobu nezbytně

nutnou k ustálení hodnoty krouticího momentu na šneku, dle kterého byla sledována rovnoměrná distribuce kávové sedliny a homogenita kompozitního systému. Obdobným způsobem byl kompaundován masterbatch MB4.

Při přípravě masterbatche MB3 bylo použito organické změkčovadlo na bázi acetyl tributyl citrátu s obchodním označením Citroflex A-4 (Vertellus Holdings LLC, USA) ve formě olejovité kapaliny o molární hmotnosti $M_w = 402,5$ g/mol. Podmínky kompaundace odpovídaly podmínkám přípravy předchozích masterbatchů.

Obsah složek jednotlivých masterbatchů je uveden v tab. 3.4 a jednotlivé kompozitní struktury jsou společně s PLLA zobrazeny na obr. 3.10.

Tab. 3.4 Zastoupení jednotlivých složek v kompozitních strukturách

	PLLA [g]	ATBC [g]	DCP [g]	IA [g]	KS [g]	m_{MB} [g]
MB1	50,00	0	0,85	10,20	0	61,05
MB2	50,00	0	0,85	10,20	17,00	78,05
MB3	74,95	17,00	0	0	0	91,95
MB4	60,00	0	0	0	17,00	77,00



Obr. 3.10 Připravený masterbatch pro následné vytlačování kompozitních fólií

3.2.2 Vytlačování kompozitních fólií

Vytlačování polymerních a kompozitních fólií probíhalo na laboratorním mikrokompaunderu Xplore MC 15 HT se štěrbinovou vytlačovací hlavou o výstupní šířce 0,2 mm. Teplotní profil tavící komory byl o 40 °C vyšší než u přípravy masterbatche, tj. 220 °C. Teplota na vytlačovací hlavě byla

210 °C. Tavenina byla bezprostředně po průchodu vytlačovací hlavou chlazena vzduchem a odvíjena pomocí soustavy válců, viz obr. 3.11 a obr. 3.12. Rychlostní profil odvíjecích válců je patrný z obr. 3.13.

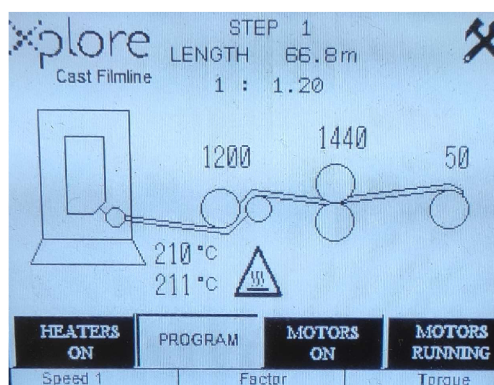
Poměr zastoupení jednotlivých struktur masterbatchů a čisté kyseliny poly(L-mléčné) ve výsledných kompozitních fóliích a jejich polymerních maticích je uveden v tab. 3.5.



Obr. 3.11 Detail štěrbinové vytlačovací hlavy



Obr. 3.12 Laboratorní vytlačovací linka pro výrobu kompozitních fólií



Obr. 3.13 Rychlostní profil odvíjení kompozitních fólií

Tab. 3.5 Hmotností zastoupení masterbatchů a PLLA ve výsledných polymerních systémech

Polymerní systém	PLLA [g]	MB1 [g]	MB2 [g]	MB3 [g]	MB4 [g]	m ^{fólie} [g]
PLLA	170,00	0	0	0	0	170
PLLA/KS	93,00	0	0	0	77,00	170
PLLA/PLLA-g-IA	108,95	61,05	0	0	0	170
PLLA/PLLA-g-IA/KS	31,95	61,05	0	0	77,00	170
PLLA/ATBC	78,05	0	0	91,95	0	170
PLLA/ATBC/KS	1,05	0	0	91,95	77,00	170
PLLA/PLLA-g-IA/ATBC	17,00	61,05	0	91,95	0	170
PLLA/PLLA-g-IA/ATBC/KS	0	0	78,05	91,95	0	170

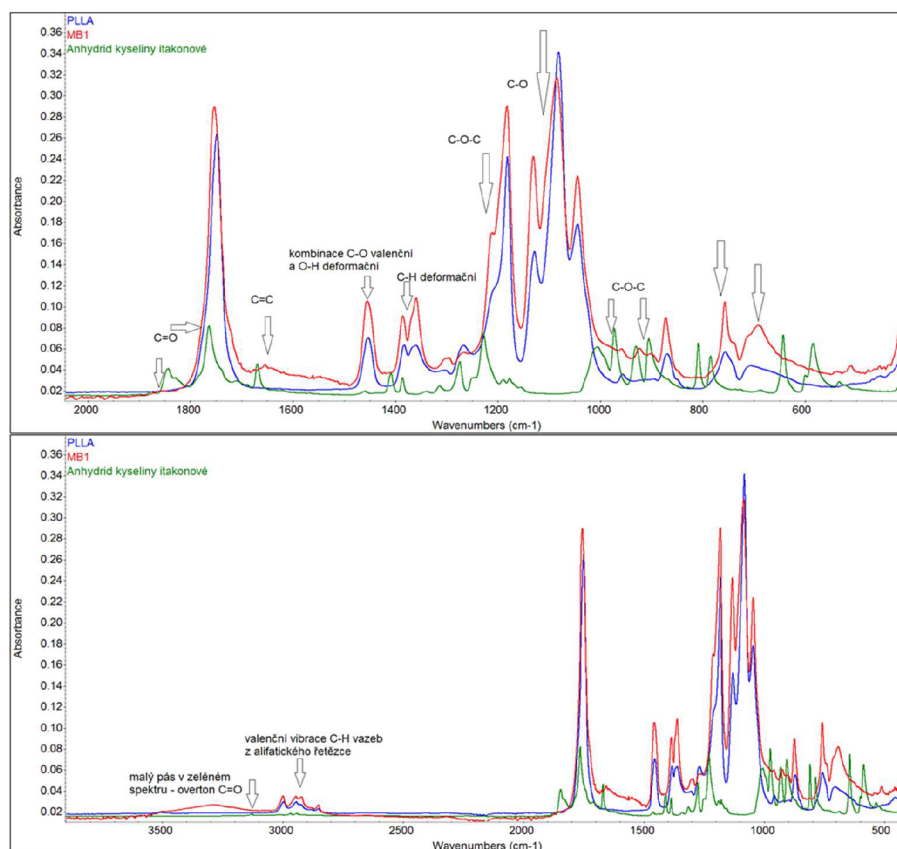
3.3 Důkaz naroubování anhydridu kyseliny itakonové na PLLA

Prokázání přítomnosti naroubovaného anhydridu kyseliny itakonové na řetězec PLLA bylo provedeno pomocí infračervené spektrometrie (IR) s Fourierovou transformací (FT-IR). Jedná se o analytickou metodu, při které dochází k průchodu infračerveného záření molekulami vzorku a jeho následné absorpci. Princip této metody spočívá v tom, že infračervené záření vyvolá charakteristické změny rotačně vibračních energetických stavů molekul v závislosti na změnách jejich dipólových momentů při přechodu do vyšších vibračních stavů. Absorpční pásy infračerveného spektra, které jsou funkční závislostí energie vyjádřené v jednotkách absorbance na vlnočtu dopadajícího záření, jsou následně přiřazeny charakteristickým valenčním a deformačním vibracím molekuly v závislosti na změně délky vazby (valenční vibrace), či změně vazebného úhlu (deformační vibrace). Valenční vibraci lze klasifikovat jako symetrickou nebo antisymetrickou, deformační vibrace mohou být rovinné nebo mimorovinné. Měření IR spekter, viz obr. 3.14, bylo provedeno odrazovou technikou na zařízení Nicolet iS10 (Thermo Scientific, USA) metodou vícenásobné zeslabené úplné reflexe záření na fázovém

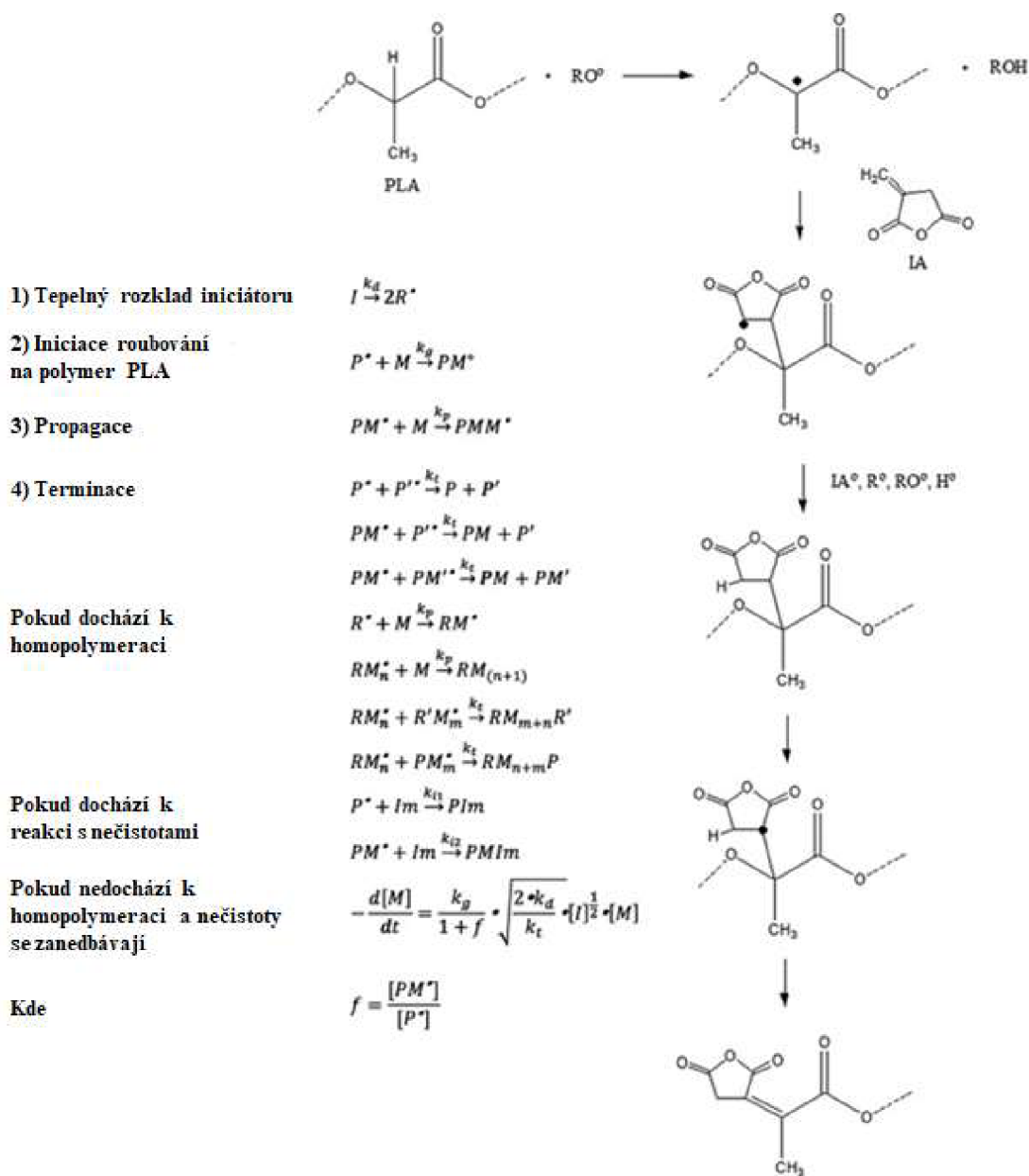
rozhraní měřeného vzorku s krystalem diamantu. Spektrální rozsah vlnových délek měření byl od 400 cm^{-1} do 4000 cm^{-1} a každé měření bylo snímáno 32 skeny s rozlišením $4,0\text{ cm}^{-1}$ a ATR korekcí.

Dle literatury probíhá naroubování anhydridu kyseliny itakonové na řetězec PLLA radikálovou reakcí, viz obr. 3.15. Ta ovšem může mít více podob, než uvádí studie Ku Marsilly a Verbeeka [75]. Na pozadí této předpokládané reakce může docházet také k řetězení i na jiných vazbách, k polymeraci v rámci cyklu anhydridu apod. To vše velice komplikuje interpretaci výsledného infračerveného spektra.

Pro důkaz úspěšného naroubování byl použit vzorek masterbatche MB1 (PLLA-g-IA), který byl porovnáván se vzorkem kyseliny poly(L-mléčné) a anhydridu kyseliny itakonové. Průběh radikálové reakce potvrzuje vznik dvojně vazby mezi atomy uhlíku anhydridu kyseliny itakonové a kyseliny poly(L-mléčné). Tato dvojná vazba se projevuje ve spektrech naroubované PLLA u vlnové délky 1640 cm^{-1} , která odpovídá valenční vibraci vazby C=C. Vzniku výsledné popsane sloučeniny odpovídá přítomnost minimálně tří, co do okolí, různých vazeb C=O, viz obr. 3.14. Možné je také pozorovat změny v oblasti pásů vibrace C-O-C i změny v poměru intenzit pásů C-O. Další změny ve spektru PLLA-g-IA jsou v oblasti vibrací skeletu, vibrací spřažených a kombinovaných, které nelze přiřadit jednotlivým vazbám, ani částem molekuly.



Obr. 3.14 Porovnání FT-IR spekter PLLA, IA a PLLA-g-IA v rozmezí vlnových délek $400 - 4000\text{ cm}^{-1}$

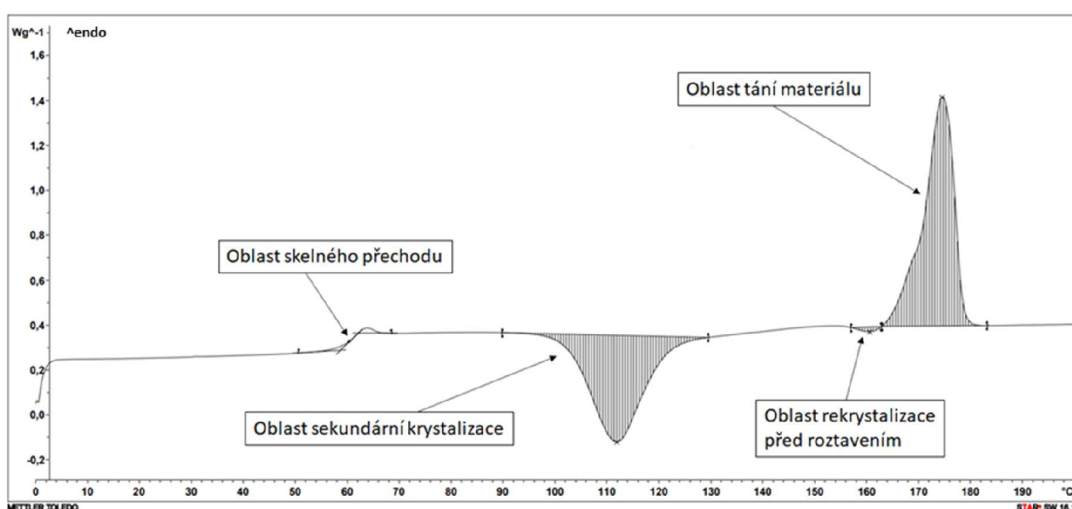


Obr. 3.15 Pravděpodobný mechanismus roubování anhydridu kyseliny itakonové na PLLA dle Ku Marsilly a Verbeeka [75]

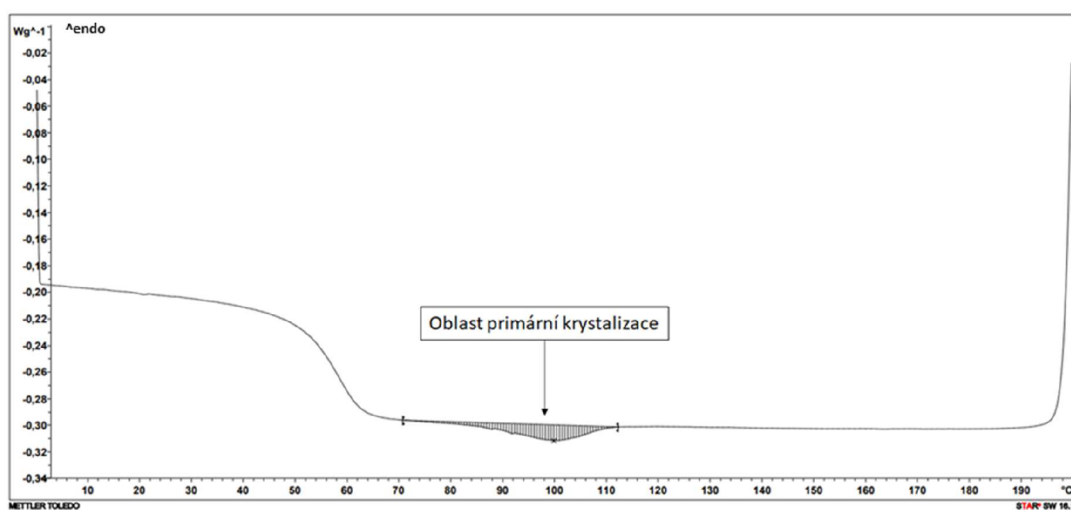
3.4 Kinetika krystalizace kompozitních systémů

Pro hodnocení kinetiky krystalizace, resp. morfologické struktury a teplotních charakteristik PLLA kompozitů s kávovou sedlinou byly sledované vzorky (včetně jejich polymerních matic) podrobeny diferenční snímací kalorimetrii (DSC analýze), při které byly sledovány jejich fázové přeměny dle mezinárodního předpisu ČSN EN ISO 11357 [83]. Kinetika krystalizace byla sledována při různých rychlostech chlazení v rozsahu (5 – 40) °C/min. Sledována byla sférolitická krystalizace, která probíhala ve dvou stádiích: primárním a sekundárním. Primární krystalizace z taveniny je charakteristická radiálním růstem sférolitů, sekundární (dodatečná) krystalizace (při tepelném zatížení materiálu), která je u PLLA s převládajícím amorfním podílem typická, způsobuje zvětšování krystalitů a zdokonalení krystalických útvarů. Dodatečná krystalizace polymeru způsobuje změnu jeho rozměrových, optických, tepelných a mechanických vlastností.

Principem DSC analýzy je sledování elektrického příkonu, který je potřebný pro zachování nulového teplotního rozdílu mezi zkoumaným a referenčním vzorkem ve fázi jejich ohřevu nebo chlazení. Výsledkem měření je DSC křivka, viz obr. 3.16 a obr. 3.17, která zobrazuje teplotní, případně časovou závislost rozdílu tepelného toku mezi danými vzorky. Zkoumaný vzorek je zalisován v hliníkové pánvičce a spolu s referenčním vzorkem (prázdnou, víčkem zalisovanou pánvičkou) umístěn na termoelektrický disk v měřicí cele kalorimetru (metoda DSC s tepelným tokem). Měření probíhá v inertní atmosféře, aby bylo zabráněno předčasné degradaci materiálu. Fázové přeměny probíhající během ohřevu a chlazení vzorků mají endotermický (tání materiálu) nebo exotermický charakter (krystalizace materiálu). Před samotným měřením byla provedena kalibrace zařízení měřením teplot a entalpií tání kalibračních standardů na bázi slitiny hliníku a india, které odpovídají teplotnímu rozsahu zařízení.



Obr. 3.16 DSC křivka pro PLLA Luminy L130 ve fázi ohřevu po odstranění tepelné historie materiálu (10 °C/min)



Obr. 3.17 DSC křivka pro PLLA Luminy L130 ve fázi chlazení (10 °C/min)

Experimentální výzkum byl realizován na diferenčním snímacím kalorimetru Mettler Toledo DSC 1 (Mettler Toledo, Švýcarsko) v plynné atmosféře dusíku s rychlostí proudění 50 ml/min, viz obr. 3.18. Vzorky o hmotnosti (6 ± 1) mg byly připraveny na analytických vahách Mettler Toledo XSE 105DU (Mettler Toledo, Švýcarsko). Teplotní program se sestával z fáze dynamického ohřevu (0 – 200) °C rychlostí 10 °C/min, jehož úkolem bylo odstranit tepelnou historii materiálu ovlivněnou podmínkami zpracování, izotermního ohřevu při teplotě 200 °C po dobu 3 minut, následného chlazení (200 – 0) °C rychlostmi 5 °C/min, 10 °C/min, 20 °C/min a 40 °C/min a opětovného ohřevu rychlostí 10 °C/min do teploty 200 °C.

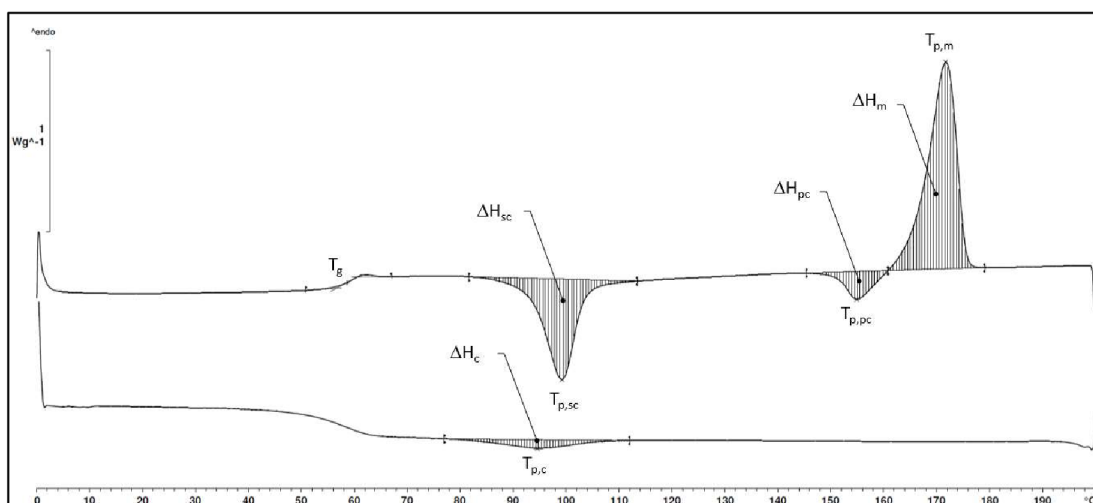


Obr. 3.18 Diferenční snímací kalorimetr Mettler Toledo DSC 1

Termické vlastnosti byly hodnoceny na základě fáze chlazení a ohřevu po odstranění tepelné historie materiálu. Sledovány byly: teplota tání ($T_{p,m}$), teplota skelného přechodu (T_g), teplota primární krystalizace ($T_{p,c}$), teplota sekundární krystalizace ($T_{p,sc}$), teplota rekrystalizace před roztavením ($T_{p,pc}$), změny měrné entalpie primární krystalizace (ΔH_c), sekundární krystalizace (ΔH_{sc}) a rekrystalizace před roztavením (ΔH_{pc}) a změna měrné entalpie tání (ΔH_m). Z těchto hodnot měrných entalpií byl stanoven celkový stupeň krystalinity (X_c) polymerního systému dle rovnice (3.1), přičemž pro změnu měrné entalpie tání ideálně krystalické PLLA byla použita hodnota 106 J/g, jak uvádí Sarasua a kol. [84]. Hodnoty termických vlastností kompozitních systémů, viz obr. 3.19, jsou uvedeny v tab. 3.6.

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{pc} - \Delta H_{sc}}{\Delta H_{m100} \cdot (1 - x)} \cdot 100 \quad (3.1)$$

Kde značí:	X_c	celkový stupeň krystalinity	[%]
	ΔH_m	změnu měrné entalpie tání	[J/g]
	ΔH_{pc}	změnu měrné entalpie rekrystalizace před roztavením	[J/g]
	ΔH_{sc}	změnu měrné entalpie sekundární krystalizace	[J/g]
	ΔH_{m100}	změnu měrné entalpie tání ideálně krystalické PLLA	[J/g]
	x	podíl aditiv ve vzorku	[-]



Obr. 3.19 Grafické znázornění hodnocených termických vlastností studovaných vzorků ve fázi ohřevu a chlazení

Tab. 3.6 Hodnoty termických vlastností kompozitních fólií včetně jejich kompozitních matic při různých rychlostech chlazení

Polymerní systém	v [°C/min]	T _g [°C]	T _{p,m} [°C]	T _{p,pc} [°C]	T _{p,sc} [°C]	ΔH _m [J/g]	ΔH _{pc} [J/g]	ΔH _{sc} [J/g]	X _c [%]
PLLA	5	60,9	175,5	160,9	113,0	40,2	1,4	25,9	12,2
	10	60,3	174,7	160,4	111,9	39,1	0,5	32,2	6,0
	20	60,9	175,5	160,9	113,0	38,2	0,3	33,3	4,4
	40	60,9	175,7	156,1	113,0	38,4	0,3	34,4	3,5
PLLA/KS	5	*	173,9	*	*	43,4	0,0	0,0	45,5
	10	*	173,6	160,3	*	41,2	1,8	0,0	41,3
	20	59,0	172,5	155,3	94,1	46,5	6,6	15,8	25,4
	40	58,8	172,4	155,3	97,2	45,9	6,7	26,7	13,1
PLLA/PLLA-g-IA	5	59,6	172,4	156,1	105,1	44,6	4,5	8,6	31,7
	10	58,9	172,7	157,2	108,2	41,6	1,8	28,7	11,1
	20	59,4	173,1	158,6	109,2	41,2	1,0	33,7	6,4
	40	59,3	173,1	158,6	109,4	40,4	1,0	35,0	4,4
PLLA/ PLLA-g-IA/KS	5	*	172,6	159,6	*	39,7	1,3	0,0	43,1
	10	*	172,0	155,5	94,8	43,1	5,0	4,1	38,2
	20	59,1	171,7	154,9	99,2	43,7	5,7	24,9	14,6
	40	59,0	171,7	155,1	99,2	43,3	5,5	28,3	10,6
PLLA/ATBC	5	*	169,2	153,1	*	40,4	1,5	0,0	40,8
	10	*	169,1	147,2	86,6	42,5	5,2	10,2	28,4
	20	40,8	168,9	148,9	92,7	42,3	4,4	24,2	14,3
	40	40,1	168,9	149,3	93,0	42,2	4,1	27,5	11,2
PLLA/ATBC/KS	5	*	169,8	*	*	38,5	0,0	0,0	45,4
	10	*	169,3	154,9	*	38,5	0,8	0,0	44,5
	20	*	169,0	145,7	77,1	42,0	5,8	5,6	36,1
	40	40,9	168,7	143,9	82,5	42,3	6,5	18,6	20,4
PLLA/ PLLA-g-IA/ATBC	5	*	170,0	153,1	*	37,5	1,4	0,0	40,6
	10	*	169,1	146,7	90,1	40,5	4,9	12,0	26,5
	20	43,9	169,5	148,9	94,5	39,2	4,1	23,7	12,8
	40	43,6	169,4	149,1	94,4	39,1	3,7	26,1	11,0
PLLA/ PLLA-g-IA/ATBC/KS	5	*	171,5	*	*	37,7	0,0	0,0	48,0
	10	*	170,2	152,0	91,8	39,9	3,9	0,9	45,2
	20	49,1	170,2	149,3	91,3	42,5	5,9	19,2	22,2
	40	49,1	170,2	148,9	91,4	42,3	5,9	23,8	16,1

* při dané rychlosti nedocházelo k dodatečné krystalizaci či rekrystalizaci před roztavením, příp. nebylo možné stanovit teplotu skelného přechodu DSC analýzou

Důležitým parametrem pro hodnocení kinetiky krystalizace kompozitních systémů v závislosti na podmínkách chlazení je stanovení relativní krystalinity (α_T) a poločasu krystalizace ($t_{1/2}$), za který je dosaženo poloviny krystalického podílu z maximálně dosažitelné hodnoty. Relativní krystalinita vyjadřuje krystalický podíl v materiálu při teplotě primární krystalizace ($T_{p,c}$) a je určena dle mezinárodního předpisu ČSN EN ISO 11357-7 [83] z rovnice (3.2):

$$\alpha_T = \frac{\int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{dH_c}{dT} \right) dT}{\int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{dH_c}{dT} \right) dT} \cdot 100 \quad (3.2)$$

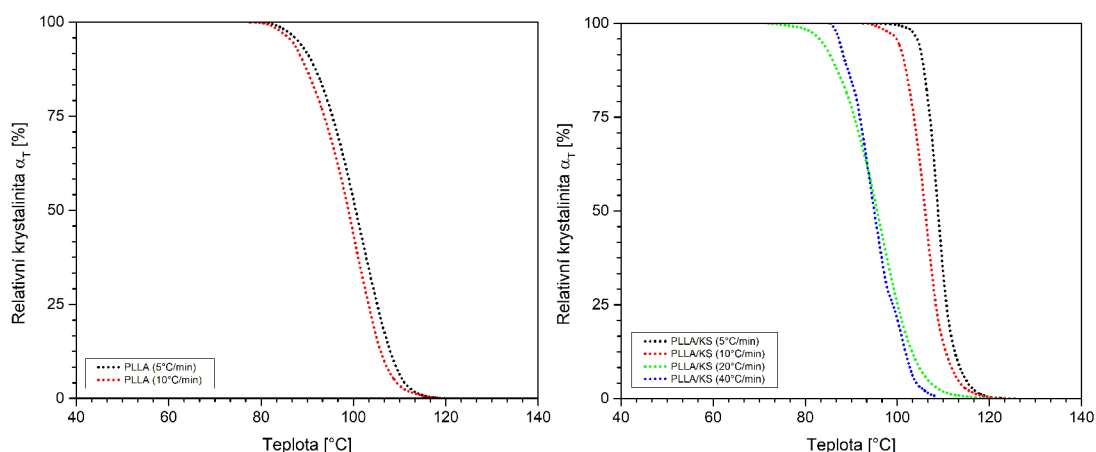
Kde značí:	dH_c	entalpii uvolněnou během infinitesimálního intervalu dT	[J/g]
	T_1	teplotu počátku tvorby krystalické fáze	[°C]
	T_2	teplotu konce tvorby krystalické fáze	[°C]

Grafické závislosti relativní krystalinity na teplotě primární krystalizace jsou uvedeny na obr. 3.20 až obr. 3.23. Časová závislost krystalizace závisí na počáteční teplotě krystalizace, momentální teplotě a rychlosti chlazení. Vztah mezi teplotou a časem krystalizace je uveden v rovnici (3.3).

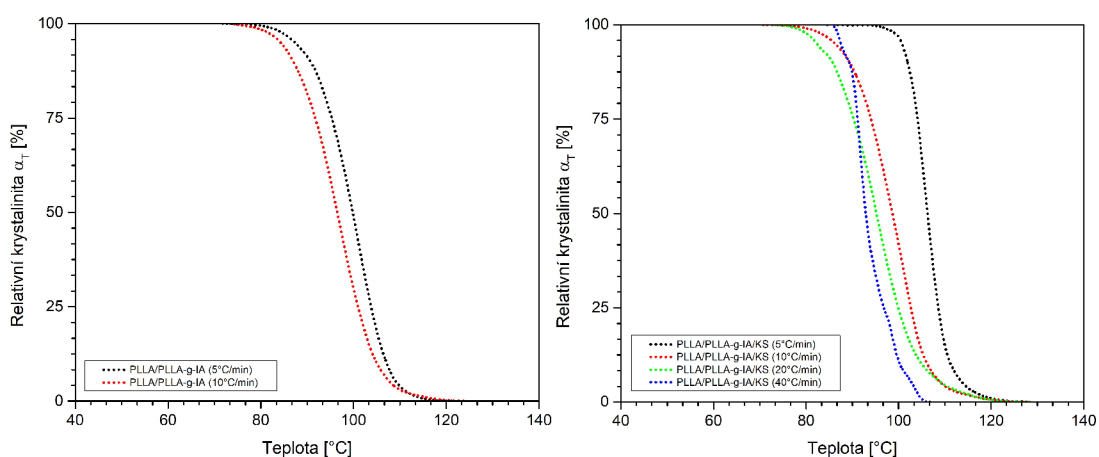
$$t_c = \frac{T_1 - T}{v} \quad (3.3)$$

Kde značí:	t_c	dobu krystalizace	[min]
	T_1	počáteční teplotu krystalizace	[°C]
	T	teplotu krystalizace v daný moment	[°C]
	v	rychlost chlazení	[°C/min]

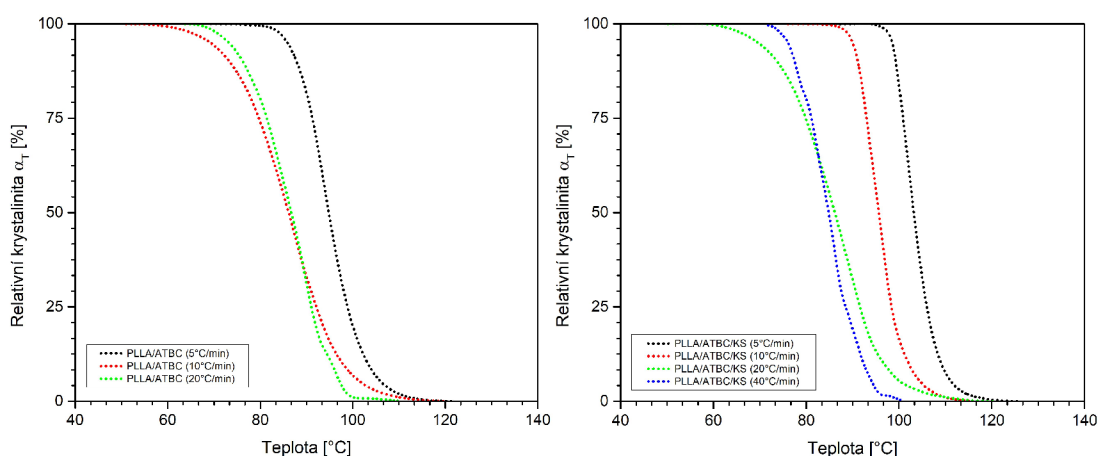
Spojením rovnic (3.2) a (3.3) pak vzniká charakteristická S-křivka kinetiky krystalizace, která zobrazuje časovou závislost relativní krystalinity, viz obr. 3.24 až obr. 3.27. Z těchto křivek lze stanovit poločas krystalizace ($t_{1/2}$), viz tab. 3.7.



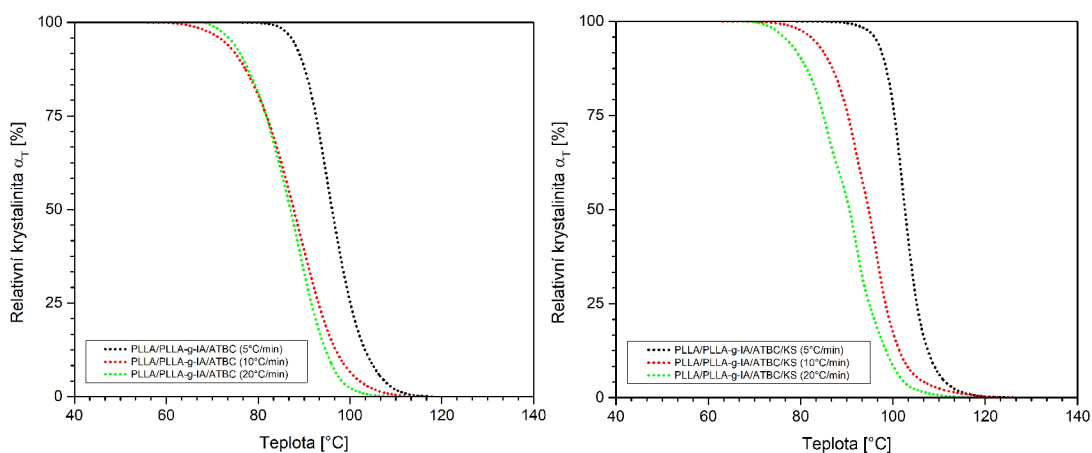
Obr. 3.20 Závislost relativní krystalinity na teplotě pro kompozitní systém PLLA/KS včetně jeho polymerní matrice



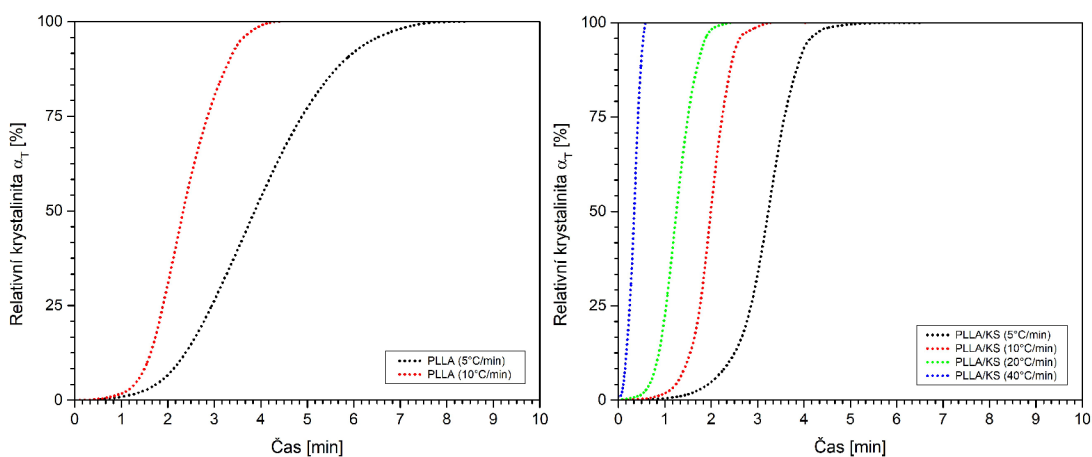
Obr. 3.21 Závislost relativní krystalinity na teplotě pro kompozitní systém PLLA/PLLA-g-IA/KS včetně jeho polymerní matrice



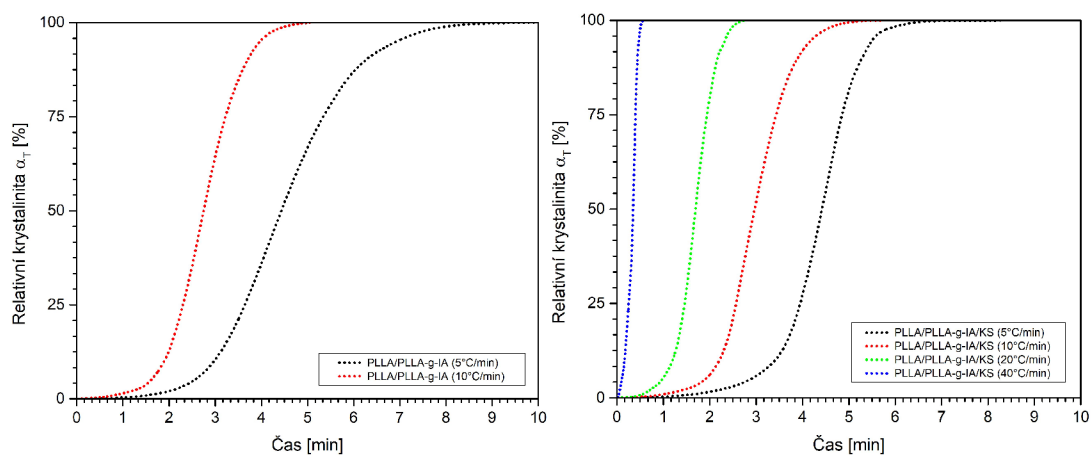
Obr. 3.22 Závislost relativní krystalinity na teplotě pro kompozitní systém PLLA/ATBC/KS včetně jeho polymerní matrice



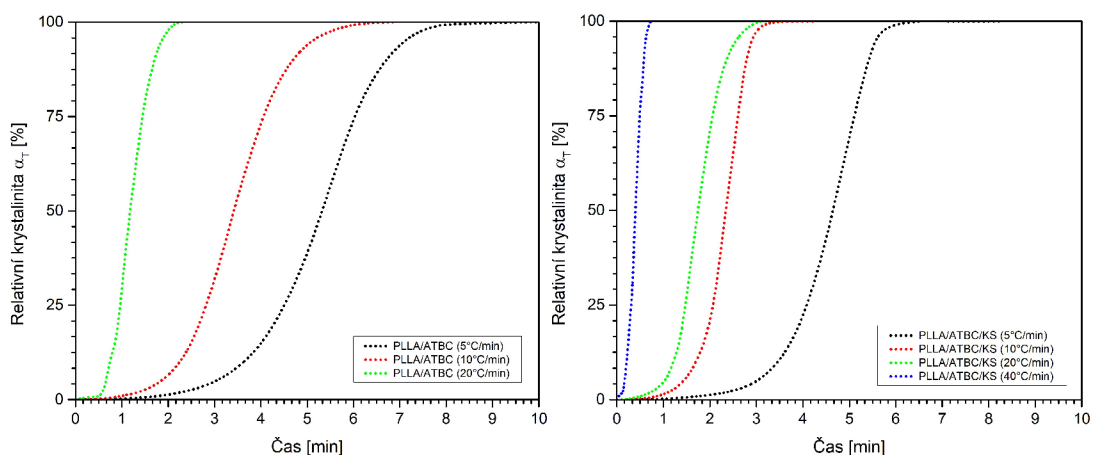
Obr. 3.23 Závislost relativní krystalinity na teplotě pro kompozitní systém PLLA/PLLA-g-IA/ATBC/KS včetně jeho polymerní matrice



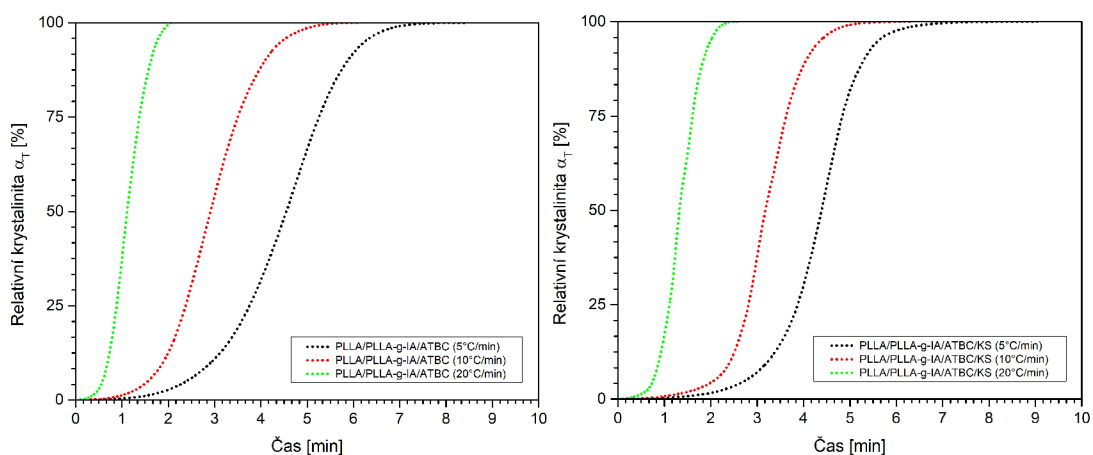
Obr. 3.24 Závislost relativní krystalinity na čase pro kompozitní systém PLLA/KS včetně jeho polymerní matrice



Obr. 3.25 Závislost relativní krystalinity na čase pro kompozitní systém PLLA/PLLA-g-IA/KS včetně jeho polymerní matrice



Obr. 3.26 Závislost relativní krystalinity na čase pro kompozitní systém PLLA/ATBC/KS včetně jeho polymerní matrice



Obr. 3.27 Závislost relativní krystalinity na čase pro kompozitní systém PLLA/PLLA-g-IA/ATBC/KS včetně jeho polymerní matrice

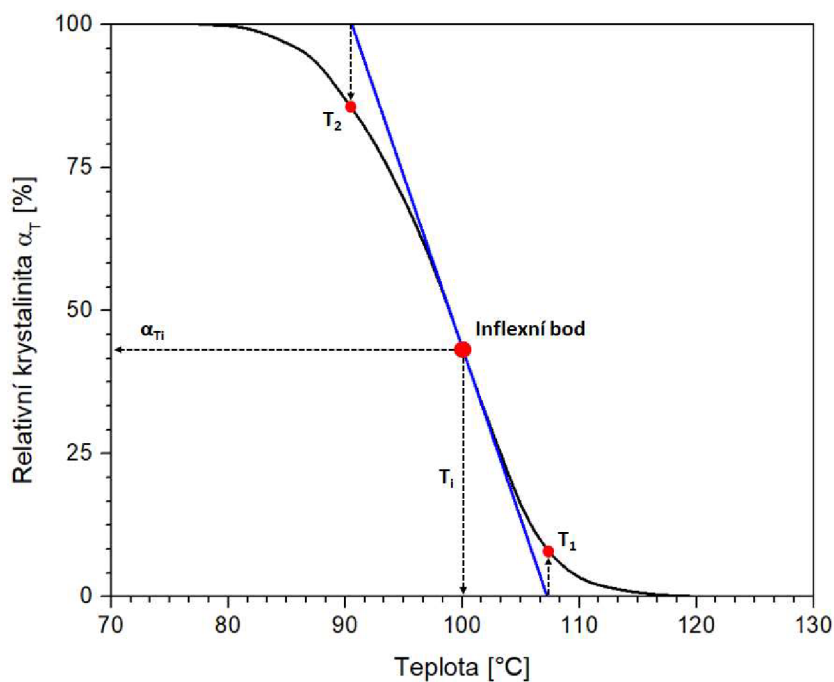
Pro hodnocení kinetiky krystalizace lze použít i Avramiho rovnici (3.4), která popisuje nárůst krystalického podílu v průběhu krystalizace. V případě neizotermické krystalizace, kde se teplota konstantně mění, musí být upravena např. pomocí Jeziornyho metody [85], která zohledňuje i rychlost chlazení (Avramiho rovnice byla původně používána pro izotermní podmínky), viz rovnice (3.5).

$$\alpha_T = 1 - e^{-(K_a \cdot t_c)^{n_a}} \quad (3.4)$$

$$\ln K_J = \frac{\ln K_a}{v} \quad (3.5)$$

Kde značí:	α_T	relativní stupeň krystalinity	[%]
	K_a	Avramiho rychlostní krystalizační konstantu	[s ⁻¹]
	t_c	krystalizační čas	[s]
	n_a	Avramiho exponent	[-]
	K_j	upravenou Avramiho krystalizační konstantu	[°C ⁻¹]
	v	rychlost chlazení	[°C/min]

Avramiho analýza však závisí na přesnosti odvození počátku krystalizace, který je při DSC analýze velmi subjektivní. Rovněž Zezingerová [86] poukazuje na nevhodnost Avramiho rovnice při hodnocení kinetiky neizotermické krystalizace. Aby byly tyto metodické faktory eliminovány lze místo Avramiho rovnice vyhodnocovat krystalizaci metodou publikovanou Kratochvílem a Kelnarem [87], která eliminuje chyby Avramiho analýzy díky své nezávislosti na čase krystalizace. Z grafické závislosti relativní krystalinity na teplotě (viz obr. 3.20 až obr. 3.23) je vyhodnocena směrnice tangenty k inflexnímu bodu (viz příklad na obr. 3.28), která symbolizuje číselnou hodnotu rychlosti krystalizace. Na uvedeném příkladě je tato tangenta vyznačena s inflexním bodem, hodnotou relativní krystalinity inflexního bodu (α_{π}) a teplotou inflexního bodu (T_i). Parametry vyhodnocení krystalizace podle Kratochvíla jsou uvedeny v tab. 3.8. Podle této metody určuje kinetiku krystalizace směrnice (s_i) v inflexním bodě, získaného druhou derivací lineární oblasti grafické závislosti relativní krystalinity na teplotě. Hodnota (T_1) je iniciační krystalizační teplota a hodnota (T_2) je koncovou krystalizační teplotou.



Obr. 3.28 Vyhodnocení kinetiky krystalizace dle Kratochvíla a Kelnara

Tab. 3.7 Termické vlastnosti, relativní stupeň krystalinity a poločas krystalizace polymerních systémů

Polymerní systém	v	T _{p,c}	ΔH _c	ΔH _{Tp,c}	α _T	t _{1/2}
PLLA	5	101,7	5,43	2,40	44,2	3,872
	10	100,2	1,18	0,48	40,7	2,349
	20	*	*	*	*	*
	40	*	*	*	*	*
PLLA/KS	5	108,2	35,45	20,13	56,8	3,231
	10	105,7	33,35	17,22	51,6	2,031
	20	96,2	12,20	5,97	48,9	1,251
	40	93,7	0,81	0,44	54,3	0,341
PLLA/PLLA-g-IA	5	100,9	21,94	9,60	43,8	4,433
	10	96,6	3,29	1,61	48,9	2,495
	20	*	*	*	*	*
	40	*	*	*	*	*
PLLA/PLLA-g-IA/KS	5	105,9	33,37	17,87	53,6	4,418
	10	99,3	23,48	10,91	46,5	2,967
	20	94,5	2,67	1,46	54,7	1,695
	40	91,7	0,10	0,06	60,0	0,348
PLLA/ATBC	5	93,8	31,48	17,95	57,0	5,315
	10	86,6	16,97	8,22	48,4	3,790
	20	87,5	1,37	0,58	42,3	1,180
	40	*	*	*	*	*
PLLA/ATBC/KS	5	101,6	33,17	22,33	67,3	4,646
	10	94,2	29,35	18,14	61,8	2,537
	20	86,9	17,34	8,21	47,3	1,749
	40	83,7	0,99	0,53	53,5	0,401
PLLA/PLLA-g-IA/ATBC	5	95,3	28,86	16,02	55,5	4,542
	10	88,6	11,92	5,55	46,6	3,097
	20	88,1	1,23	0,50	40,7	1,114
	40	*	*	*	*	*
PLLA/PLLA-g-IA/ATBC/KS	5	101,9	31,84	18,27	57,4	4,372
	10	95,0	25,47	12,36	48,5	3,180
	20	90,9	4,21	1,91	45,4	1,340
	40	*	*	*	*	*

* při dané rychlosti chlazení nebylo možné kvalitativně vyhodnotit oblast primární krystalizace z taveniny

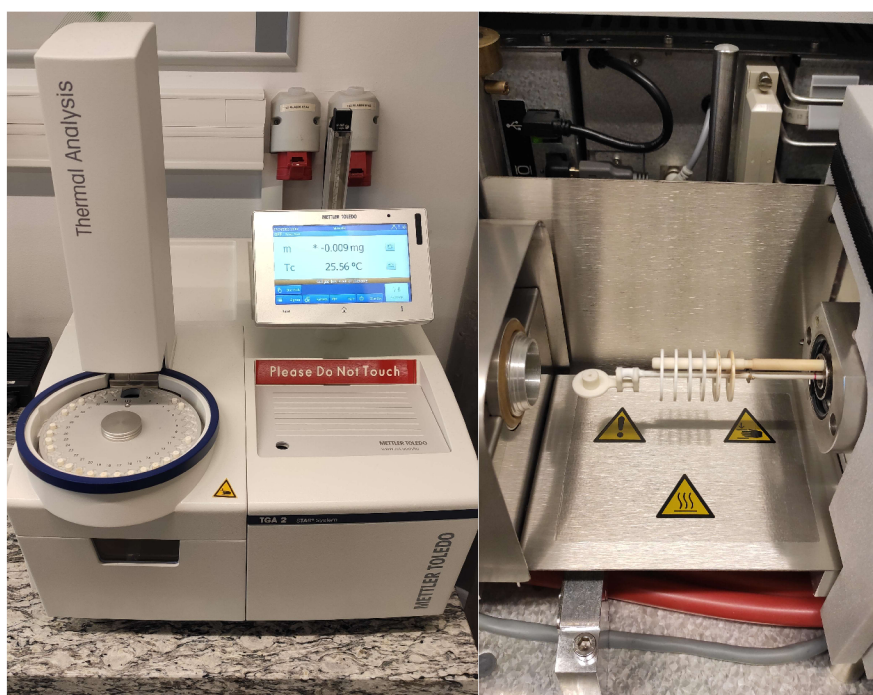
Tab. 3.8 Parametry kinetiky krystalizace vyhodnocené metodou Kratochvíla

Polymerní systém	v [°C/min]	t _i [min]	T _i [°C]	α _{Ti} [%]	T ₁ [°C]	T ₂ [°C]	s _i [°C ⁻¹]
PLLA	5	3,710	101,33	45,52	109,45	91,43	-5,55
	10	2,218	100,06	43,17	107,27	90,59	-6,00
	20	*	*	*	*	*	*
	40	*	*	*	*	*	*
PLLA/KS	5	3,281	108,56	53,86	112,02	105,55	-15,46
	10	1,972	106,22	47,74	110,29	101,79	-11,76
	20	1,234	95,94	47,96	104,10	87,18	-5,91
	40	*	*	*	*	*	*
PLLA/PLLA-g-IA	5	4,201	100,99	42,44	107,57	92,19	-6,50
	10	2,703	96,67	48,90	104,91	88,08	-5,94
	20	*	*	*	*	*	*
	40	*	*	*	*	*	*
PLLA/PLLA-g-IA/KS	5	4,515	105,77	55,77	110,33	102,10	-12,14
	10	2,701	101,34	33,34	106,49	91,08	-6,49
	20	1,691	95,28	49,61	103,62	86,70	-5,91
	40	*	*	*	*	*	*
PLLA/ATBC	5	5,478	94,06	55,48	101,48	88,02	-7,43
	10	3,313	87,17	45,27	97,09	75,21	-4,57
	20	1,029	89,74	32,87	94,99	79,02	-6,26
	40	*	*	*	*	*	*
PLLA/ATBC/KS	5	4,849	102,15	61,09	107,64	98,59	-11,05
	10	2,265	96,44	42,17	100,70	90,60	-9,92
	20	1,618	88,68	38,33	96,86	75,54	-4,69
	40	*	*	*	*	*	*
PLLA/PLLA-g-IA/ATBC	5	4,768	95,06	57,68	102,86	89,34	-7,40
	10	2,802	88,85	44,74	98,11	77,45	-4,84
	20	1,016	88,96	39,23	95,78	78,40	-5,75
	40	*	*	*	*	*	*
PLLA/PLLA-g-IA/ATBC/KS	5	4,532	101,85	58,36	106,86	98,25	-11,62
	10	3,013	96,38	38,62	101,61	88,11	-7,41
	20	1,252	92,02	40,73	97,97	83,37	-6,85
	40	*	*	*	*	*	*

* při dané rychlosti chlazení nebylo možné kvalitativně vyhodnotit oblast primární krystalizace z taveniny, příp. nebylo možné stanovit inflexní bod

3.5 Tepelná stabilita kompozitních systémů

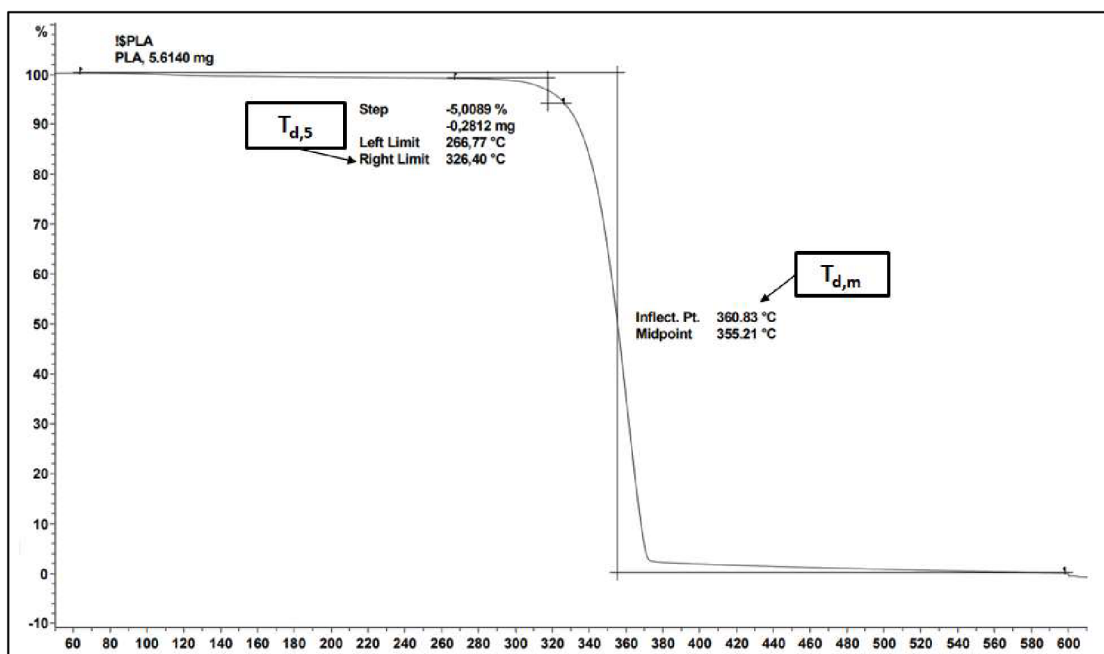
Pro zjištění vlivu kávové sedliny a dalších aditiv použitých při přípravě kompozitních systémů na tepelný rozklad materiálového systému bylo použito metody termogravimetrie (TG). Měření bylo realizováno na zařízení Mettler Toledo TGA 2 (Mettler Toledo, Švýcarsko), viz obr. 3.29. Před vlastním měřením byl kalibrován senzor teploty pomocí Curieovy teploty feromagnetických látek na bázi isathermu, slitiny niklu a trafopermu, které zohledňují měřitelný rozsah zařízení. Principem této metody je sledování změn hmotnosti vzorku během procesu jeho zahřívání v definované atmosféře. Změny hmotnosti odráží strukturní změny v materiálu související zejména s jeho dehydratací, uvolňováním těkavých látek a tepelným rozkladem.



Obr. 3.29 Termogravimetrický analyzátor Mettler Toledo TGA 2

Zkoumané vzorky v nosiči z oxidu hlinitého, umístěné v pícce s inertní atmosférou dusíku o průtoku 50 ml/min na váhovém snímači s termočlánkem, byly zahřívány v teplotním intervalu (50 – 600) °C rychlostí 10 °C/min. Během teplotního programu byla sledována změna hmotnosti vzorku v závislosti na teplotě (tzv. TG křivka). Při měření hmotnosti využívalo zařízení kompenzační metodu, kdy byl vzorek po celou dobu měření umístěn na stejném místě, neboť změna jeho hmotnosti byla kompenzována pomocí vahadel, tzn. vzorek byl vrácen do původní polohy před změnou. Z naměřených dat byly vyhodnoceny dvě charakteristické teploty. Teplota počátku tepelné degradace odpovídající úbytku hmotnosti vzorku 5 % ($T_{d,5}$) a teplota odpovídající maximálnímu úbytku hmotnosti ($T_{d,m}$), která

odpovídá inflexnímu bodu TG křivky, který byl stanoven z derivační termogravimetrie. Termogravimetrická křivka na příkladu PLLA Luminy L 130 znázorňující uvedené teploty je pro ukázkou zobrazena na obr. 3.30. Termogravimetrické měření bylo provedeno na vyrobených fóliích. Naměřené hodnoty tepelného rozkladu vzorků (stanovené minimálně ze tří měření) jsou uvedeny v tab. 3.9. Záznamy naměřených TG křivek jsou uvedeny v příloze 3 a diskuse výsledků v kap 4.1.



Obr. 3.30 Záznam TG křivky pro PLLA Luminy L130 (10 °C/min)

Tab. 3.9 Teploty termické degradace kompozitních systémů

Polymerní systém	$T_{d,5}$ [°C]	$T_{d,m}$ [°C]
PLLA	328	364
PLLA/KS	310	350
PLLA/PLLA-g-IA	337	364
PLLA/PLLA-g-IA/KS	316	351
PLLA/ATBC	272	361
PLLA/ATBC/KS	272	343
PLLA/PLLA-g-IA/ATBC	272	361
PLLA/PLLA-g-IA/ATBC/KS	279	353

3.6 Aplikační využití kompozitních struktur pro výrobu fólií

Pro simulaci aplikačního využití kompozitních struktur byly vytlačené polymerní a kompozitní fólie vystaveny umělému atmosférickému stárnutí. Studována byla morfologie kompozitních fólií, jejich termická stabilita, krystalizace a mechanické a dynamicko-mechanické vlastnosti před a po vystavení atmosférickému stárnutí.

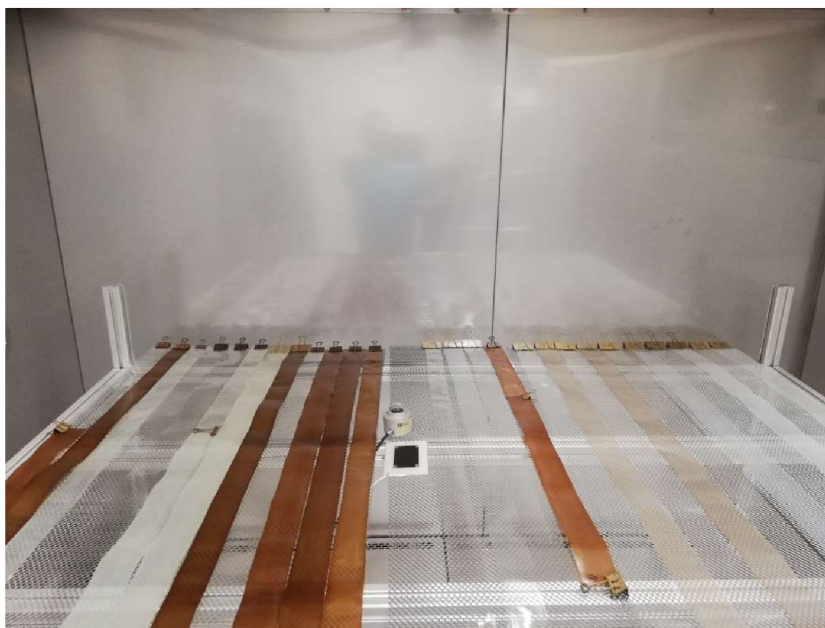
3.6.1 Atmosferické stárnutí kompozitních folií

Umělé atmosférické stárnutí polymerních fólií bylo realizováno v klimatické zkušební komoře pro simulované sluneční záření na úrovni zemského povrchu SUN 3600 (Vötsch Industrietechnik, Německo) s dvěma metal-halogenidovými výbojkami o příkonu 4 kW. Komoře umožňuje nastavit intenzitu záření v rozsahu (400 – 1150) W/m² ve spektrální oblasti celkového (globálního) záření od 300 nm až do 2450 nm [88]. Metal-halogenidové výbojky splňují standardní spektrální složení energie dle ČSN EN IEC 60068-2-5 [89], které odpovídá podílu ~0,4 % ultrafialového záření z pásma (300 – 320) nm, ~6,4 % ultrafialového záření o vlnové délce (320 – 400) nm, ~55,4 % pro spektrální oblast viditelného světla (400 – 800) nm a ~37,8 % pro oblast infračerveného světla v šířce pásma (800 – 2450) nm.

Podstatou zkoušky je vystavení zkušebních vzorků specifickým podmínkám simulující teplotu, vlhkost a sluneční svit. Zkouška se může skládat z jednoho nebo více teplotních cyklů kombinovaných s osvětlením simulující sluneční záření na úrovni zemského povrchu. Jednotlivé varianty specifikované příslušnými standardy se liší zejména horní a spodní teplotou cyklu, počtem cyklů, poklesem teploty, horní a spodní hodnotou relativní vlhkosti, intenzitou ozařování a někdy i teplotou černého standardu nebo specifickou teplotou povrchu.

Pro experimentální výzkum byly použity podmínky odpovídající dlouhodobé zkoušce specifikované standardem DIN 75 220 [90]. Jedná se o metodu, kdy je vzorek vystaven konstantním ozařovacím podmínkám: teplotě, relativní vlhkosti a intenzitě záření po dobu 240 hodin. Podle této normy lze dlouhodobou zkoušku realizovat za podmínek odpovídající venkovnímu nebo vnitřnímu, suchému, případně vlhkému klimatu. Zkušební vzorky byly vystaveny podmínkám venkovního, vlhkého klimatu s relativní vlhkostí (65 ± 5) % a intenzitou záření (1000 ± 100) W/m², přičemž doporučená teplota zkušební skříně (42 ± 3) °C byla pro dané materiálové systémy (s ohledem na teplotu skelného přechodu u změkčovadlem modifikovaných kompozitů na bázi ATBC) snížena na hodnotu (28 ± 2) °C. Relativní vlhkost 65 % odpovídá požadavku DIN 75220 a průměrné hodnotě relativní vlhkosti v letních měsících roku 2020 v České republice [91]. Před vlastní expozicí vzorků byly tyto po dobu tří týdnů kondicionovány ve standardním prostředí o teplotě (23 ± 2) °C a relativní vlhkosti (50 ± 10) %.

pyranometru (tř. II, typ CM4) byl seřízen výkon výbojek pro zvolenou rovinu s intenzitou záření (1000 ± 100) W/m² (v podmínkách České republiky dopadne na 1 m² cca 950 kWh až 1340 kWh sluneční energie za rok, z čehož největší část: asi 75 % v letním období) [92]. Do komory byly vzorky umístěny a upevněny na pracovním roštu stolu se shodnou rovinou expozice, viz obr. 3.31. Zkušební postup byl složen ze tří kroků. V prvním kroku došlo po dobu ozařování 30 minut k zvýšení teploty a relativní vlhkosti prostředí v komoře z 23 °C na 28 °C a z 30 % relativní vlhkosti na 65 % relativní vlhkosti, poté následoval 239hodinový cyklus ozařování za konstantní teploty (28 ± 2) °C a relativní vlhkosti (65 ± 5) % a ve třetím kroku následovalo po dobu 30 minut chlazení na teplotu 23 °C a relativní vlhkost 30 %. Během měření byla s expozičními podmínkami sledována a zaznamenávána také teplota na povrchu černého standardu, která je ovlivněna větráním. V souladu s DIN 75220 není teplota černého standardu používána k řízení maximální teploty povrchu vzorku, je zaznamenáván pouze její průběh. Po ukončení cyklu byly všechny vzorky aklimatizovány v komoře při teplotě 30 °C a relativní vlhkosti 30 % po dobu 1 hodiny dle ČSN EN ISO 60068-2-30 [93]. Záznam teploty a relativní vlhkosti po dobu pracovního cyklu je dokumentován v příloze 4.

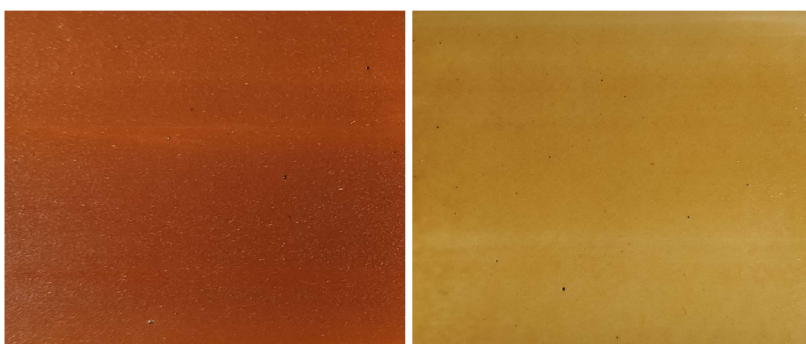


Obr. 3.31 Kompozitní fólie v klimatické zkušební komoře pro solární simulaci SUN 3600

Vliv a účinek průběhu atmosférického stárnutí na tepelnou stabilitu kompozitních fólií byl sledován pomocí degradačních teplot ($T_{d,5}$) a ($T_{d,m}$), stanovených metodou termogravimetrie za podmínek uvedených v kap. 3.5. Získané hodnoty degradačních teplot jsou uvedeny v tab. 3.10. Na obr. 3.32 až obr. 3.35 je zaznamenána změna zabarvení kompozitních fólií v důsledku fotooxidace během atmosférického stárnutí.



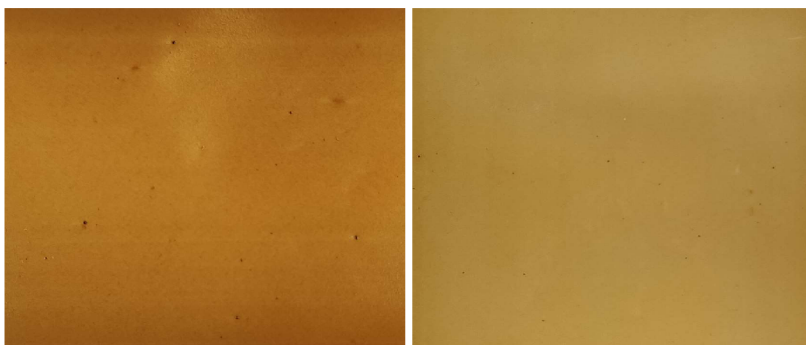
Obr. 3.32 Kompozitní fólie PLLA/KS před (vlevo) a po (vpravo) atmosférickém stárnutí



Obr. 3.33 Kompozitní fólie PLLA/PLLA-g-IA/KS před (vlevo) a po (vpravo) atmosférickém stárnutí



Obr. 3.34 Kompozitní fólie PLLA/ATBC/KS před (vlevo) a po (vpravo) atmosférickém stárnutí



Obr. 3.35 Kompozitní fólie PLLA/PLLA-g-IA/ATBC/KS před (vlevo) a po (vpravo) atmosférickém stárnutí

Tab. 3.10 Teploty termické degradace kompozitních fólií včetně jejich polymerních matic po stárnutí

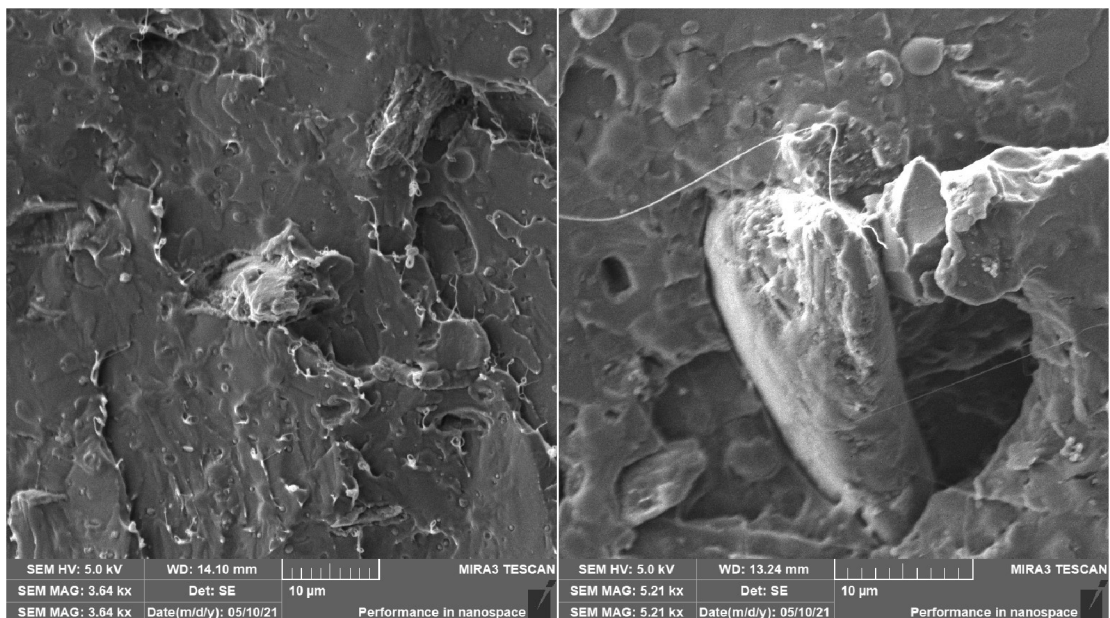
Polymerní systém	T _{d,5} [°C]	T _{d,m} [°C]
PLLA	337	368
PLLA/KS	315	352
PLLA/PLLA-g-IA	329	367
PLLA/PLLA-g-IA/KS	316	354
PLLA/ATBC	300	367
PLLA/ATBC/KS	277	346
PLLA/PLLA-g-IA/ATBC	274	367
PLLA/PLLA-g-IA/ATBC/KS	270	357

3.6.2 Morfologie lomových ploch

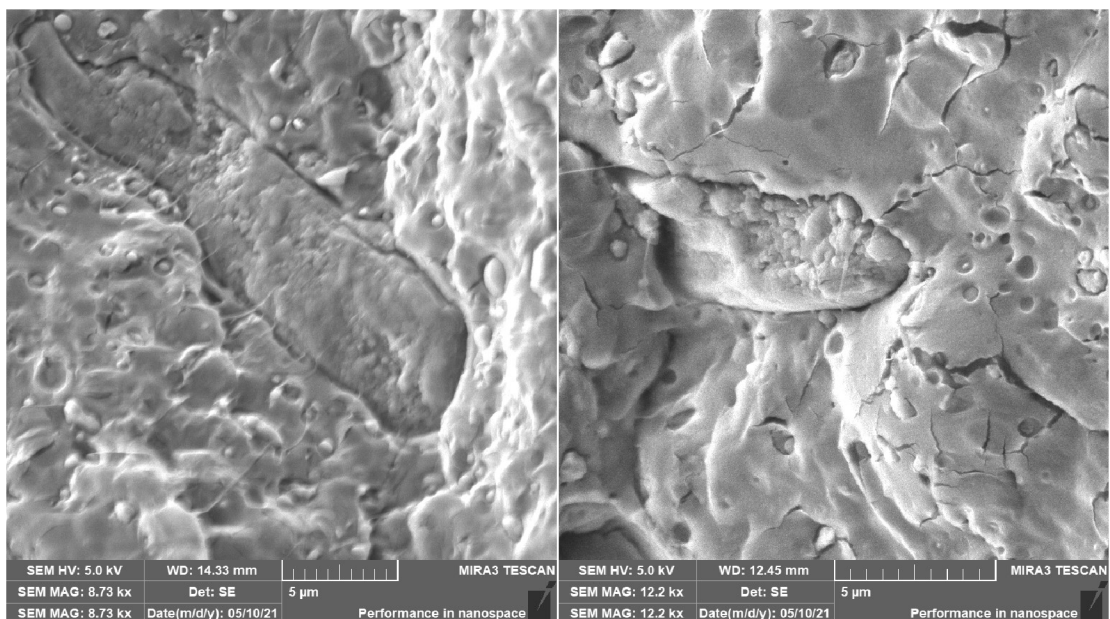
Pro posouzení vlivu kompatibilizačního činidla a atmosférického stárnutí na míru mezifázové adheze kávové sedliny s maticí PLLA byla provedena strukturní analýza lomových ploch kompozitních fólií pomocí elektronové mikroskopie. Snímky byly vyhotoveny pomocí mikroskopu Mira 3 (TESCAN, Česká republika) s komorovým detektorem sekundárních elektronů, vhodným pro pozorování povrchu lomové plochy. Pro přípravu lomových ploch a interpretaci mezifázového rozhraní mezi plnivem a maticí bylo vhodné provést lom kompozitních fólií při teplotách výrazně pod bodem mrazu. Za tímto účelem byl použit kapalný dusík (-196 °C), do kterého byly tenké vzorky fólií ponořeny po dobu až jedné minuty. Fólie byly následně zlomeny a pomocí uhlíkové lepicí pásky vodivě připevněny k terčíku. Na takto připravené vzorky byl pomocí nízko vakuového pokovovacího zařízení Leica EM ACE 200 (Leica Microsystems, Německo) naprášen povlak zlata o tloušťce 5 nm. Následně byly vzorky vloženy do komory elektronového mikroskopu a podrobeny analýze. Snímky lomových ploch jednotlivých kompozitních struktur před a po stárnutí jsou uvedeny na obr. 3.36 až obr. 3.39.

Z mikroskopických snímků je zřejmé, že se ve všech případech jedná o dokonale křehký lom. Na obr. 3.36 je patrné, že adheze mezi hydrofobní maticí a hydrofilním přírodním plnivem je dostatečná i bez použití kompatibilizačního činidla. To už však zcela neplatí pro vzorek PLLA/KS po stárnutí, kde jsou patrné vznikající volné prostory mezi částicemi kávové sedliny a maticí PLLA. Při použití anhydridu kyseliny itakonové jako kompatibilizačního činidla je patrné, že částice kávové sedliny jsou obaleny a propojeny s maticí lépe než v prvním případě, viz obr. 3.37. Snížení mezifázového napětí mezi plnivem a maticí by se mělo projevit především v mechanických vlastnostech fólií. Po stárnutí je propojení matrice a plnivo zhoršeno. U vzorku s organickým změkčovadlem ATBC a kávovou sedlinou je mezifázová adheze také na velmi dobré úrovni, zejména před stárnutím, viz obr. 3.38. Důvodem dobré adheze by v tomto případě mohla být vyšší tekutost plastu v důsledku přidávání ATBC, které přispělo k lepšímu obalení částicového plniva. U vzorku kombinující organické změkčovadlo s kompatibilizačním činidlem (PLLA/PLLA-g-IA/ATBC/KS) je adheze před stárnutím opět velmi dobrá.

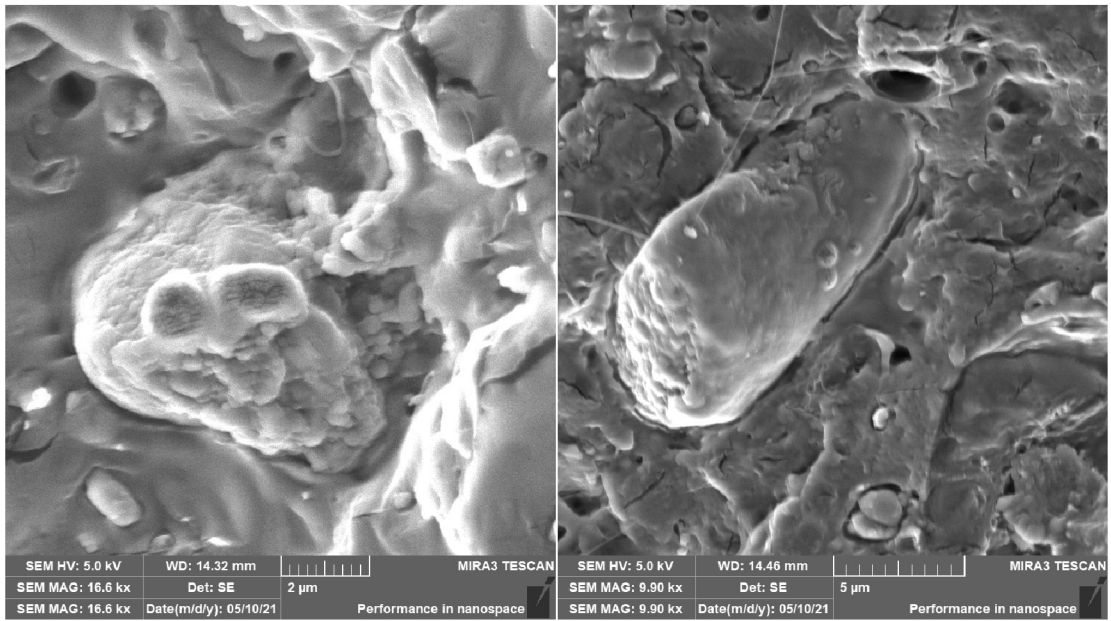
Po stárnutí dochází k tvorbě nepatrných volných prostor, a současně k porušení struktury částic kávové sedliny, viz obr. 3.39 vpravo.



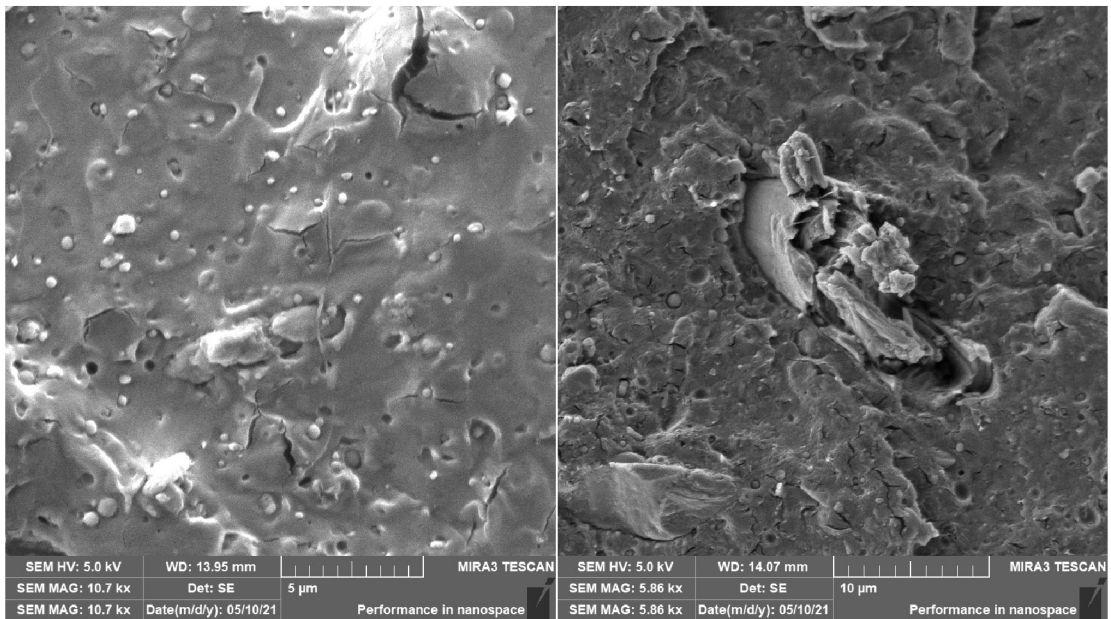
Obr. 3.36 Lomová plocha kompozitní fólie PLLA/KS před stárnutím (vlevo) a po stárnutí (vpravo)



Obr. 3.37 Lomová plocha kompozitní fólie PLLA/PLLA-g-IA/KS před stárnutím (vlevo) a po stárnutí (vpravo)



Obr. 3.38 Lomová plocha kompozitní fólie PLLA/ATBC/KS před stárnutím (vlevo) a po stárnutí (vpravo)



Obr. 3.39 Lomová plocha kompozitní fólie PLLA/PLLA-g-IA/ATBC/KS před stárnutím (vlevo) a po stárnutí (vpravo)

3.6.3 Krystalizace kompozitních fólií

V kapitole 3.4 byl proveden výzkum strukturních vlastností kompozitních systémů za laboratorních podmínek chlazení. Užité a strukturní vlastnosti výrobků (v uvedeném případě fólií) jsou odrazem skutečných podmínek chlazení při jejich výrobě. Pro reálné posouzení vlivu kávové sedliny na nadmolekulární strukturu kompozitních fólií metodou DSC je proto nutné posuzovat jejich termické vlastnosti z první fáze ohřevu, tj. z fáze před odstraněním tepelné historie materiálu. Výsledný stupeň krystalinity kompozitních fólií, stanovený v souladu s rovnicí (3.1) jako průměrná hodnota z provedených měření (dokladovaných v příloze 5), je uveden v tab. 3.11, z níž je patrný vliv nukleačního účinku kávové sedliny při krystalizaci PLLA za podmínek reálného chlazení kompozitních fólií.

Tab. 3.11 Hodnoty termických vlastností kompozitních fólií před stárnutím při prvním ohřevu

Polymerní systém	ΔH_m [J/g]	ΔH_{pc} [J/g]	ΔH_{sc} [J/g]	X_c [%]
PLLA	42,6	1,5	33,0	7,6
PLLA/KS	45,1	6,1	26,3	13,4
PLLA/PLLA-g-IA	40,9	1,2	30,7	9,0
PLLA/PLLA-g-IA/KS	43,1	5,3	23,1	16,4
PLLA/ATBC	42,1	5,9	23,8	12,9
PLLA/ATBC/KS	41,3	6,1	17,4	21,0
PLLA/PLLA-g-IA/ATBC	40,3	3,9	23,2	14,8
PLLA/PLLA-g-IA/ATBC/KS	40,9	6,1	19,4	19,7

Změny v nadmolekulární struktuře materiálu po atmosférickém stárnutí, které ovlivňují mechanické vlastnosti fólií, reprezentují výsledky v tab. 3.12, z nichž vyplývá, že u všech kompozitních systémů došlo k nárůstu stupně krystalinity, pravděpodobně v důsledku dodatečné krystalizace, příp. štěpení makromolekul v amorfní fázi polymerního systému (viz diskuse v kap. 4.2).

Tab. 3.12 Hodnoty termických vlastností kompozitních fólií po stárnutí při prvním ohřevu

Polymerní systém	ΔH_m [J/g]	ΔH_{pc} [J/g]	ΔH_{sc} [J/g]	X_c [%]
PLLA	45,6	2,8	33,2	9,0
PLLA/KS	45,7	5,3	24,3	17,0
PLLA/PLLA-g-IA	42,7	2,3	29,1	11,4
PLLA/PLLA-g-IA/KS	42,2	4,4	22,1	17,6
PLLA/ATBC	42,4	3,5	6,1	34,4
PLLA/ATBC/KS	41,7	3,7	0,0	44,9
PLLA/PLLA-g-IA/ATBC	43,0	5,0	21,9	18,1
PLLA/PLLA-g-IA/ATBC/KS	41,2	4,2	0,0	47,2

3.6.4 Stanovení tahových vlastností kompozitních fólií

Před stanovením tahových vlastností byly nezestárnuté vzorky kondicionovány ve standardním prostředí o teplotě (23 ± 2) °C a relativní vlhkosti (50 ± 10) % po dobu 3 týdnů. Vzorky po atmosférickém stárnutí byly hodnoceny 72 h po vyjmutí z klimatické zkušební komory pro solární simulaci. U vzorků obsahujících kávovou sedlinu (hydrofilní částicové plnivo) byl změřen a porovnán obsah vlhkosti před a po atmosférickém stárnutí. K měření byl použit halogenový analyzátor HX204 (Mettler-Toledo, Švýcarsko), viz obr. 3.40, který pracuje na principu termogravimetrie a zaznamenával hmotnost měřeného vzorku během sušení při teplotě 110 °C (doporučená teplota pro PLA dodavatelem analyzátoru). Měření bylo u každého kompozitního systému provedeno na dvou vzorcích o minimální hmotnosti 5 g. Průměrné hodnoty obsahu vlhkosti před a po stárnutí jsou uvedeny v tab. 3.13. Naměřená data ukazují, že atmosférické stárnutí při vyšší relativní vlhkosti nemělo vliv na obsah výsledné vlhkosti v kompozitních systémech.



Obr. 3.40 Halogenový analyzátor Mettler Toledo HX204

Tab. 3.13 Porovnání obsahu vlhkosti kompozitních systémů před a po atmosférickém stárnutí

Polymerní systém	Obsah vlhkosti [%]	
	Před stárnutím	Po stárnutí
PLLA/KS	0,7	0,7
PLLA/PLLA-g-IA/KS	0,9	1,0
PLLA/ATBC/KS	0,7	0,9
PLLA/PLLA-g-IA/ATBC/KS	1,6	1,1

Tahové vlastnosti: modul pružnosti (E_t), pevnost v tahu (σ_m) a jmenovité poměrné prodloužení při přetržení (ε_{tb}) byly stanoveny na zkušebních tělesech typu 2 dle ČSN EN ISO 527-3 [94]. Jmenovité poměrné prodloužení při přetržení bylo měřeno z důvodu lokalizace poměrného prodloužení (zúžení) za mezí kluzu, kdy stanovení deformace průtahoměry ztrácí smysl. Zkušební tělesa ve tvaru pásku o šířce ($15 \pm 0,5$) mm a délce (150 ± 2) mm byla protahována ve směru své hlavní osy konstantní zkušební rychlostí do jejich porušení. Na stanovenou šířku s rovnými, čistými a rovnoběžnými hranami byla zkušební tělesa vyříznuta pomocí přípravku s podložkou na bázi polyvinylchloridu, přesnou šablonou z korozivzdorné oceli a skalpelu, viz obr. 3.41. Tloušťka zkušebních vzorků odpovídá tloušťce fólie (viz příloha 6) a byla měřena pomocí digitálního úchylkoměru Mitutoyo 543-561-1 (Mitutoyo, Japonsko) s přesností: $\pm 0,003$ mm. Šířka a délka vzorků byla stanovena opticky pomocí stereomikroskopu Olympus SZ 61 (Olympus, Japonsko). Vzorky byly upnuty pneumatickými čelistmi stroje tak, aby jejich podélná osa byla shodná s osou zkušebního stroje. K zamezení předčasného porušení vzorku v čelistech byly do čelistí umístěny dvě pryžové podložky. Pro stanovení modulu pružnosti v tahu byla použita zkušební rychlost 1 mm/min (metoda ISO 527-3/2/1), pro stanovení pevnosti v tahu a jmenovitého poměrného prodloužení při přetržení rychlost 5 mm/min. Rychlost 1 mm/min poskytuje rychlost deformace co nejbližší k 1 % měřené délky za minutu a odpovídá tak požadavkům mezinárodního předpisu ČSN EN ISO 527-2 [94]. Během zkoušení, které bylo realizováno ve standardním prostředí o teplotě (23 ± 2) °C a relativní vlhkosti (50 ± 10) % na zařízení LabTest (Labortech, Česká republika) se snímací hlavou 1 kN, bylo měřeno zatížení působící na zkušební těleso a prodloužení zkušebního tělesa. Aby nevznikala náběhová oblast na začátku diagramu napětí/poměrné prodloužení, bylo použito předpětí vzorků na začátku zkoušky 5 N. Po nastavení předpětí se k vzorku na počáteční měřenou délku 50 mm přiložil průtahoměr, který vzorek fólie nezatěžoval vlastní vahou, viz obr. 3.42. Počáteční vzdálenost mezi čelistmi byla dle ČSN EN ISO 527-3 [94] nastavena na hodnotu 100 mm. Průtahoměr typu MFX 500-B (MF Mess- & Feinwerktechnik, Německo), s třídou přesnosti dle EN ISO 9513, byl použit pouze pro měření modulu pružnosti, který byl určen jako sečna křivky napětí/poměrné prodloužení na základě rovnice (3.6). Po zjištění potřebných hodnot napětí (σ_1) a (σ_2) k výpočtu modulu pružnosti a po dosažení deformace 0,3 % bylo pokračováno ve zkoušce se stejným zkušebním tělesem rychlostí 5 mm/min (v souladu s ČSN EN ISO 527-2 [94]). Jmenovité poměrné prodloužení při přetržení, resp. celková tažnost, byla stanovena z upínací vzdálenosti mezi čelistmi a jejího zvětšení, a aby její hodnota nebyla ovlivněna tlakem sevření fólie průtahoměrem, byl tento po dosažení meze kluzu (při poklesu měřené síly o 5 %) odejmut. Střední hodnoty stanovených tahových vlastností (měřených minimálně na deseti vzorcích) jsou pro kompozitní fólie před stárnutím uvedeny v tab. 3.14, po stárnutí v tab. 3.15, dílčí záznamy měření jsou dokladovány v příloze 6.

$$E_t = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \quad (3.6)$$

Kde značí: E_t modul pružnosti v tahu [MPa]
 σ_1 napětí v tahu při hodnotě poměrného prodloužení $\varepsilon_1 = 0,05 \%$ [MPa]
 σ_2 napětí v tahu při hodnotě poměrného prodloužení $\varepsilon_2 = 0,25 \%$ [MPa]



Obr. 3.41 Přípravek pro přípravu zkušebních těles typu 2 dle ČSN EN ISO 527-3 [94]



Obr. 3.42 Měření modulu pružnosti v tahu (vlevo)
a jmenovitého poměrného prodloužení při přetržení (vpravo)

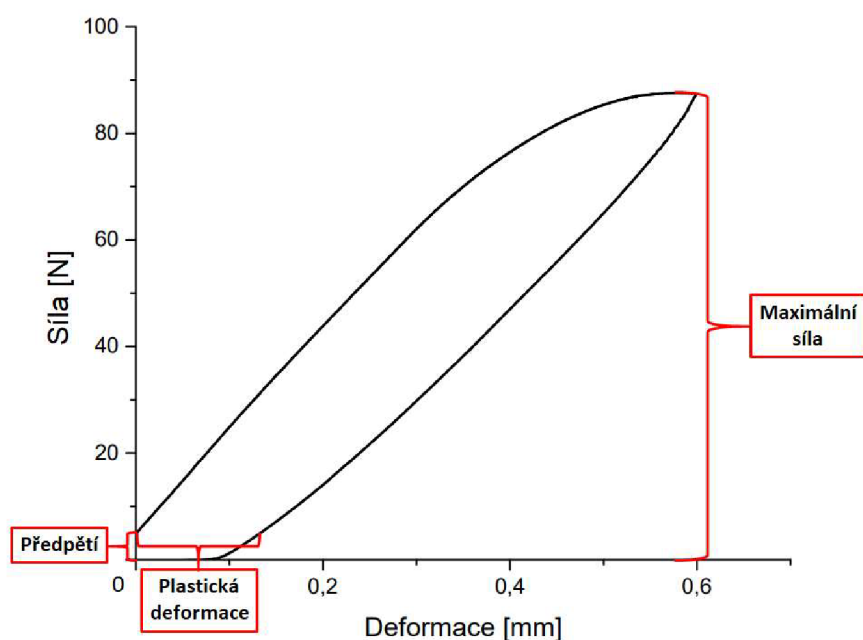
Tab. 3.14 Průměrné hodnoty získaných mechanických vlastností z tahové zkoušky před stárnutím

Polymerní systém	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ϵ_{tb} [%]
PLLA	3530 \pm 193	50 \pm 2,8	8 \pm 0,9
PLLA/KS	3599 \pm 222	36 \pm 1,9	19 \pm 3,6
PLLA/PLLA-g-IA	3603 \pm 173	46 \pm 1,7	4 \pm 0,9
PLLA/PLLA-g-IA/KS	3386 \pm 221	33 \pm 1,5	11 \pm 3,6
PLLA/ATBC	2834 \pm 300	39 \pm 2,0	7 \pm 2,8
PLLA/ATBC/KS	2049 \pm 193	25 \pm 0,9	36 \pm 10,9
PLLA/PLLA-g-IA/ATBC	1475 \pm 135	25 \pm 1,9	127 \pm 87,6
PLLA/PLLA-g-IA/ATBC/KS	1293 \pm 267	23 \pm 2,7	241 \pm 35,1

Tab. 3.15 Průměrné hodnoty získaných mechanických vlastností z tahové zkoušky po stárnutí

Polymerní systém	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ϵ_{tb} [%]
PLLA	3937 \pm 81	55 \pm 3,5	7 \pm 1,9
PLLA/KS	3815 \pm 146	45 \pm 2,1	4 \pm 0,4
PLLA/PLLA-g-IA	3612 \pm 175	51 \pm 2,9	3 \pm 0,4
PLLA/PLLA-g-IA/KS	3892 \pm 126	45 \pm 2,9	2 \pm 0,2
PLLA/ATBC	2179 \pm 319	36 \pm 3,3	54 \pm 48,6
PLLA/ATBC/KS	2051 \pm 153	28 \pm 1,1	21 \pm 4,6
PLLA/PLLA-g-IA/ATBC	1842 \pm 185	30 \pm 2,1	32 \pm 26,1
PLLA/PLLA-g-IA/ATBC/KS	2156 \pm 259	31 \pm 2,5	9 \pm 2,7

V rámci experimentálního výzkumu bylo tahové zkoušky použito také pro stanovení ztrát deformační energie v důsledku její přeměny v teplo prostřednictvím měření plastické deformace (ϵ_{pl}) při tahovém zatěžování a následném odlehčení fólií. Zkušební vzorek ve tvaru pásku o šířce ($15 \pm 0,5$) mm a délce (150 ± 2) mm byl protahován ve směru své hlavní osy konstantní zkušební rychlostí 1 mm/min do smluvené deformace (protažení) 0,6 mm a následně odlehčen. Tato deformace byla zvolena s ohledem na vzorky obsahující organické změkčovadlo ATBC, u nichž se vyšší deformace vyskytovaly již za mezí kluzu. Z příkladu grafického záznamu, viz obr. 3.43, je v průběhu zatěžování vzorku patrná oblast pružné deformace a dále oblast, kdy nastává tok, který vede k odchylkám od lineárního chování. Při následně klesající deformaci (po odlehčení) je napětí v celém rozsahu deformace nižší. Mezi oběma křivkami vzniká tzv. hysterezní smyčka, která je mírou ztrát deformační energie a její přeměny v teplo. Křivka se nevrátí do počátku, ale zůstane posunuta o hodnotu plastické deformace. Výsledné průměrné hodnoty plastické deformace (ϵ_{pl}) a maximální síly (F_{max}), stanovené na pěti vzorcích, jsou pro hodnocené materiálové systémy před atmosférickým stárnutím uvedeny v tab. 3.16, a po atmosférickém stárnutí v tab. 3.17. Záznamy dílčích měření jsou dokladovány v příloze 7. K experimentálnímu stanovení bylo použito opět zařízení LabTest (Labortech, Česká republika) se snímací hlavou 1 kN a s průtahoměrem MFX 500-B (MF Mess- & Feinwerktechnik, Německo).



Obr. 3.43 Grafický záznam měření biokompozitní fólie PLLA/PLLA-g-IA/KS

Tab. 3.16 Průměrné hodnoty plastické deformace a maximální síly při deformaci 0,6 mm před stárnutím

Polymerní systém	ϵ_{pl} [%]	F_{max} [N]
PLLA	0,04 ± 0,00	140 ± 6,0
PLLA/KS	0,12 ± 0,01	121 ± 1,3
PLLA/PLLA-g-IA	0,10 ± 0,01	102 ± 10,3
PLLA/PLLA-g-IA/KS	0,27 ± 0,01	93 ± 3,3
PLLA/ATBC	0,13 ± 0,02	62 ± 3,7
PLLA/ATBC/KS	0,30 ± 0,02	48 ± 3,0
PLLA/PLLA-g-IA/ATBC	0,37 ± 0,06	35 ± 5,3
PLLA/PLLA-g-IA/ATBC/KS	0,46 ± 0,03	24 ± 1,5

Tab. 3.17 Průměrné hodnoty plastické deformace a maximální síly při deformaci 0,6 mm po stárnutí

Polymerní systém	ϵ_{pl} [%]	F_{max} [N]
PLLA	0,02 ± 0,00	148 ± 4,1
PLLA/KS	0,08 ± 0,00	116 ± 5,6
PLLA/PLLA-g-IA	0,06 ± 0,01	115 ± 13,7
PLLA/PLLA-g-IA/KS	0,11 ± 0,01	98 ± 7,3
PLLA/ATBC	0,13 ± 0,01	52 ± 6,9
PLLA/ATBC/KS	0,15 ± 0,01	42 ± 2,9
PLLA/PLLA-g-IA/ATBC	0,20 ± 0,08	33 ± 3,5
PLLA/PLLA-g-IA/ATBC/KS	0,15 ± 0,02	37 ± 2,7

3.6.5 Dynamicko-mechanická analýza kompozitních fólií

Pro posouzení fyzikálně mechanických vlastností kompozitních fólií při dynamických podmínkách zatěžování v tahu byla v definovaném teplotním rozsahu provedena dynamicko-mechanická analýza (DMA). Výsledky této analýzy pomáhají získat poznatky o viskoelastickém chování jednotlivých materiálových systémů kompozitních fólií a současně přispívají k hlubšímu pochopení vztahů mezi strukturou materiálového systému a jeho mechanickými vlastnostmi. Charakteristickým výstupem DMA analýzy bývá zpravidla komplexní modul pružnosti (E^*), skládající se z reálné (E') a imaginární (E'') složky, viz rovnice (3.7). Reálná složka komplexního modulu (elastický modul pružnosti) je nazývána též jako soufázový dynamický modul pružnosti, neboť se nachází ve fázi s deformací a charakterizuje pevnostní vlastnosti materiálu, viz rovnice (3.8). Imaginární modul pružnosti, který lze označit za ztrátový dynamický modul, je zpožděn o úhel (δ) a vyjadřuje míru ztráty mechanické energie přeměněné v energii tepelnou v průběhu jedné periody, viz rovnice (3.9). Ztrátový činitel ($\tan \delta$) vyjadřuje podíl ztrátového a elastického modulu pružnosti, viz rovnice (3.10), a současně vyjadřuje míru schopnosti mechanického tlumení daného materiálu. U polymerních materiálů převažují při nižších hodnotách fázového posunu elastické deformace. Při jeho vyšších hodnotách naopak tlumící vlastnosti materiálu.

$$E^* = E' + i \cdot E'' \quad (3.7)$$

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot \cos \delta \quad (3.8)$$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot \sin \delta \quad (3.9)$$

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (3.10)$$

Kde značí:	E^*	komplexní modul pružnosti v tahu	[MPa]
	E'	reálnou složku modulu pružnosti v tahu	[MPa]
	E''	imaginární složku modulu pružnosti v tahu	[MPa]
	σ_0	amplitudu napětí	[MPa]
	ε_0	amplitudu deformace	[-]
	$\tan \delta$	ztrátový činitel	[-]

Měření dynamicko-mechanických vlastností kompozitních fólií bylo provedeno na zařízení DMA DX04T (RMI, s.r.o., Česká republika), viz obr. 3.44. Jako zkušební těleso byl použit vzorek ve tvaru pásku o šířce ($10 \pm 0,1$) mm a tloušťce odpovídající tloušťce fólie. Vzdálenost mezi upínacími čelistmi

byla 10 mm. Dynamické zatěžování mělo konstantní sinusový charakter o frekvenci 1 Hz, maximální deformační amplituda byla zvolena 0,2 mm a měření probíhalo v teplotním intervalu (0 – 80) °C pro kompozitní systémy před stárnutím a (0 – 150) °C pro vzorky po atmosférickém stárnutí (vzhledem k vyšší krystalinitě) s rychlostí ohřevu 2 °C/min. Hodnoty elastického (E') a imaginárního modulu pružnosti (E''), komplexního modulu pružnosti (E^*) a ztrátového činitele ($\tan \delta$) byly vyhodnoceny při teplotách 10 °C, 23 °C, 40 °C a 50 °C. Teplota 10 °C reprezentuje chladnější podmínky, teplota 23 °C odpovídá standardním podmínkám prostředí, teplota 40 °C odpovídá střední hodnotě teploty skelného přechodu u fólií s organickým změkčovadlem a teplota 50 °C odpovídá oblasti zesklennění u ostatních kompozitních systémů. Pro každý materiál bylo měření provedeno minimálně na dvou vzorcích před i po atmosférickém stárnutí. Průměrné hodnoty měřených veličin před a po atmosférickém stárnutí jsou uvedeny v Tab. 3.18 a Tab. 3.19. Ukázka grafických záznamů je uvedena na obr. 3.45 až obr. 3.47.



Obr. 3.44 Měřicí zařízení DMA DX04T (vlevo) s detailem upínacích čelistí (vpravo)

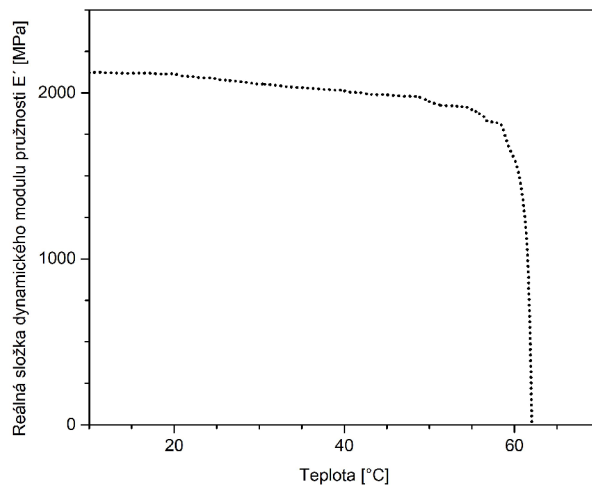
Tab. 3.18 Hodnoty dynamických modulů pružnosti a ztrátového činitele před atmosférickým stárnutím

Polymerní systém	T [°C]	E' [MPa]	E'' [MPa]	tan δ [-]	E* [MPa]
PLLA	10	2276	37	0,016	2277
	23	2222	42	0,019	2223
	40	2140	51	0,024	2141
	50	2088	65	0,031	2090
PLLA/KS	10	2632	43	0,017	2633
	23	2596	44	0,017	2597
	40	2465	56	0,023	2466
	50	2354	76	0,032	2356
PLLA/PLLA-g-IA	10	2449	35	0,015	2449
	23	2374	45	0,019	2375
	40	2260	58	0,026	2261
	50	2147	80	0,038	2150
PLLA/PLLA-g-IA/KS	10	3074	45	0,015	3074
	23	3012	48	0,015	3013
	40	2833	69	0,024	2834
	50	2617	139	0,047	2623
PLLA/ATBC	10	2282	65	0,028	2284
	23	2251	63	0,028	2253
	40	2017	90	0,044	2021
	50	*	*	*	*
PLLA/ATBC/KS	10	2009	185	0,093	2027
	23	1907	181	0,096	1925
	40	1412	238	0,169	1453
	50	*	*	*	*
PLLA/PLLA-g-IA/ATBC	10	2506	133	0	2513
	23	2361	144	0	2370
	40	1007	384	0	1131
	50	*	*	*	*
PLLA/PLLA-g-IA/ATBC/KS	10	2733	122	0	2738
	23	2516	133	0	2523
	40	1131	376	0	1241
	50	*	*	*	*

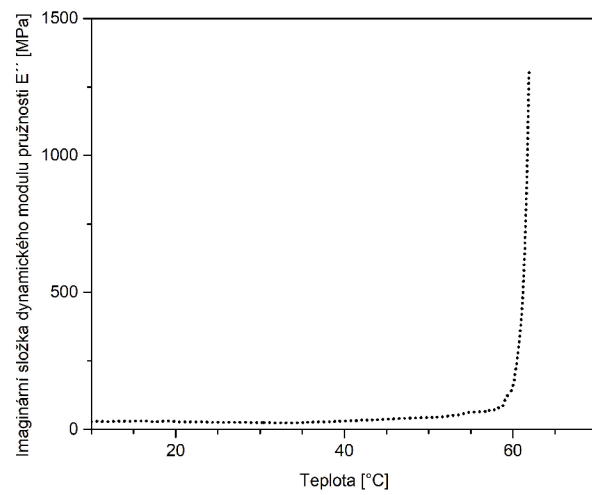
* při dané teplotě se již materiálový systém vyskytoval za teplotou skelného přechodu

Tab. 3.19 Hodnoty dynamických modulů pružnosti a ztrátového činitele po atmosférickém stárnutí

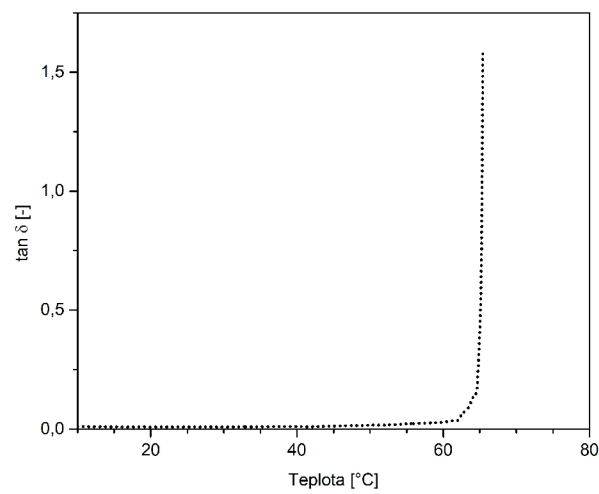
Polymerní systém	T [°C]	E' [MPa]	E'' [MPa]	tan δ [-]	E* [MPa]
PLLA	10	2411	26	0,010	2411
	23	2396	23	0,010	2396
	40	2311	25	0,010	2311
	50	2249	37	0,017	2249
PLLA/KS	10	2553	57	0,023	2554
	23	2545	60	0,026	2546
	40	2412	75	0,031	2414
	50	2251	100	0,044	2256
PLLA/PLLA-g-IA	10	1368	72	0,026	2738
	23	2552	86	0,035	2555
	40	2439	84	0,034	2442
	50	2314	108	0,046	2318
PLLA/PLLA-g-IA/KS	10	2764	38	0,014	2765
	23	2697	46	0,017	2697
	40	2544	57	0,023	2545
	50	2399	78	0,032	2402
PLLA/ATBC	10	1880	189	0,099	1903
	23	1713	198	0,112	1739
	40	1244	224	0,184	1285
	50	317	113	0,357	357
PLLA/ATBC/KS	10	1895	94	0,050	1899
	23	1613	108	0,067	1620
	40	1067	125	0,117	1082
	50	637	118	0,186	658
PLLA/PLLA-g-IA/ATBC	10	2180	106	0,049	2185
	23	1864	128	0,069	1872
	40	1181	150	0,128	1201
	50	698	137	0,200	726
PLLA/PLLA-g-IA/ATBC/KS	10	2471	127	0,052	2478
	23	2081	154	0,075	2092
	40	1282	185	0,148	1310
	50	785	165	0,215	820



Obr. 3.45 Teplotní závislost reálné složky dynamického modulu pružnosti PLLA Luminy L130



Obr. 3.46 Teplotní závislost imaginární složky dynamického modulu pružnosti PLLA Luminy L130



Obr. 3.47 Teplotní závislost ztrátového činitele ($\tan \delta$) při dynamickém namáhání PLLA Luminy L130

4 Vyhodnocení a diskuse výsledků

Tato část diplomové práce se v duchu experimentálního výzkumu zabývá vyhodnocením fyzikálních a strukturních vlastností biokompozitních systémů na bázi PLLA a kávové sedliny. Posuzován je vliv kompatibilizace reaktivní extruzí PLLA s anhydridem kyseliny itakonové z hlediska snížení mezifázového napětí mezi maticí a plnivem a případné eliminace chemické reakce mezi esterovými vazbami kyseliny poly(L-mléčné) a mastnými kyselinami obsaženými v kávové sedlině. Dále je zkoumán vliv přítomnosti plastifikačního aditiva na bázi acetyl tributyl citrátu ve vztahu k užitným vlastnostem polymerního systému s ohledem na změny jeho nadmolekulární struktury, snížení teploty skelného přechodu a teploty počátku jeho degradace. Pozornost je věnována také schopnosti daných materiálových systémů krystalizovat v závislosti na jejich termodynamických podmínkách chlazení. Pro posouzení aplikačního potenciálu jsou hodnoceny termické, strukturní a mechanické vlastnosti vytlačených kompozitních fólií před a po, resp. v průběhu atmosférického stárnutí.

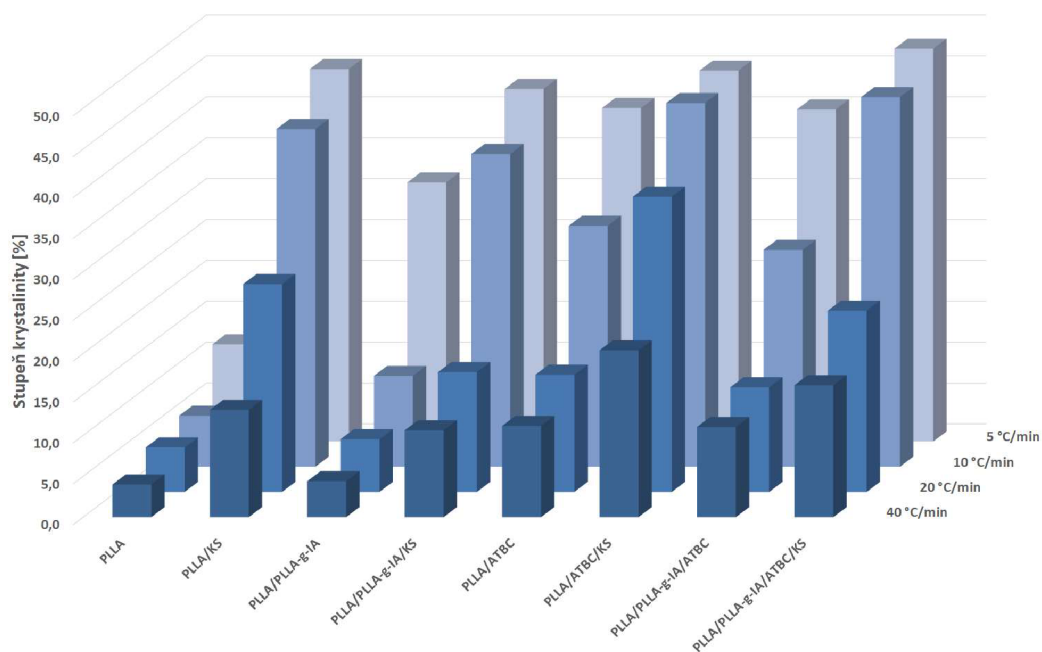
4.1 Výzkum materiálového systému z hlediska strukturních vlastností

Hodnocení morfologické struktury kompozitních systémů bylo provedeno na základě výsledků diferenční snímací kalorimetrie (DSC). V této kapitole jsou diskutovány výsledky získané z fáze chlazení taveniny a druhé fáze ohřevu, vypovídající o schopnosti krystalizace daného materiálového systému. Předmětem diskuse je průběh primární a sekundární krystalizace kompozitních struktur a jejich celkový a relativní stupeň krystalinity v závislosti na čase a teplotě krystalizace. Zhodnoceny jsou různé termodynamické podmínky chlazení tavenin kompozitních systémů.

Z hlediska přechodových teplot je z výsledků DSC analýzy zřejmé, že teplota tání kompozitních struktur je určena zejména polymerní maticí a pohybuje se v rozmezí (174 ± 2) °C. Za přítomnosti organického změkčovadla acetyl tributyl citrátu (ATBC) dochází k mírnému poklesu teploty tání na hodnoty (168 ± 2) °C. Vliv ATBC je dle očekávání výrazný zejména při změně střední hodnoty teploty skelného přechodu, která se u polymerních systémů PLLA bez ATBC pohybuje mezi (59 ± 2) °C a s ATBC mezi (45 ± 5) °C. Určování teploty zesklenní metodou DSC je však zatíženo metodickou chybou, která se projevuje zejména při nižších rychlostech chlazení, kdy dochází k největší primární krystalizaci polymerního systému z taveniny, zvyšování jeho stupně krystalinity a následnému obtížnému určení oblasti skelného přechodu.

Studie kinetiky krystalizace prokázala, kromě obecně známých skutečností jako je např. vliv rychlosti chlazení na celkový stupeň krystalinity, pozitivní účinek kávové sedliny na tvorbu krystalické struktury kyseliny poly(L-mléčné). Naopak nebylo prokázáno pozitivní působení anhydridu kyseliny itakonové na celkový stupeň krystalinity kompozitního systému PLLA s kávovou sedlinou (KS), přestože

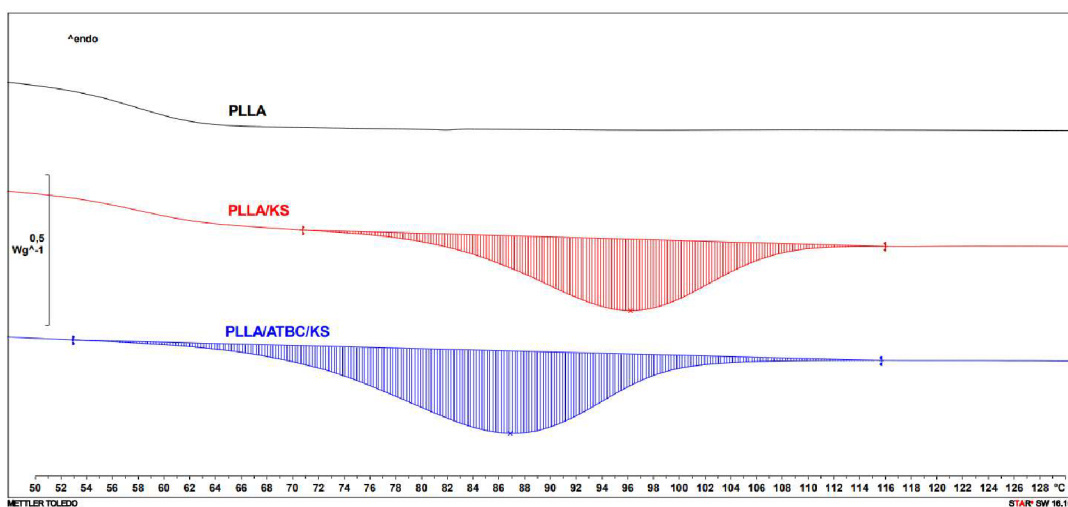
samotné roubování řetězce PLLA pomocí anhydridu kyseliny itakonové mělo za následek zvýšení jeho stupně krystalinity. Při srovnání matric PLLA a PLLA/PLLA-g-IA lze při rychlosti chlazení 5 °C/min shledat nárůst krystalinity 2,6krát. Porovnání kompozitních systémů PLLA/KS a PLLA/PLLA-g-IA/KS ukazuje naopak její 5% pokles, a tento pokles je patrný při všech zkoumaných rychlostech chlazení. Lze tedy konstatovat, že roubováním anhydridu kyseliny itakonové na řetězec PLLA není dosaženo synergického efektu při krystalizaci kompozitních struktur s kávovou sedlinou, zatímco v případě kompozitní struktury PLLA/ATBC/KS je synergický efekt patrný a nárůst stupně krystalinity je zaznamenán při všech zkoumaných rychlostech chlazení, viz obr. 4.1. Pozitivním zjištěním je, že tento synergický efekt se projevuje zejména při vysokých rychlostech chlazení, které jinak obecně znesnadňují krystalizaci polymeru.



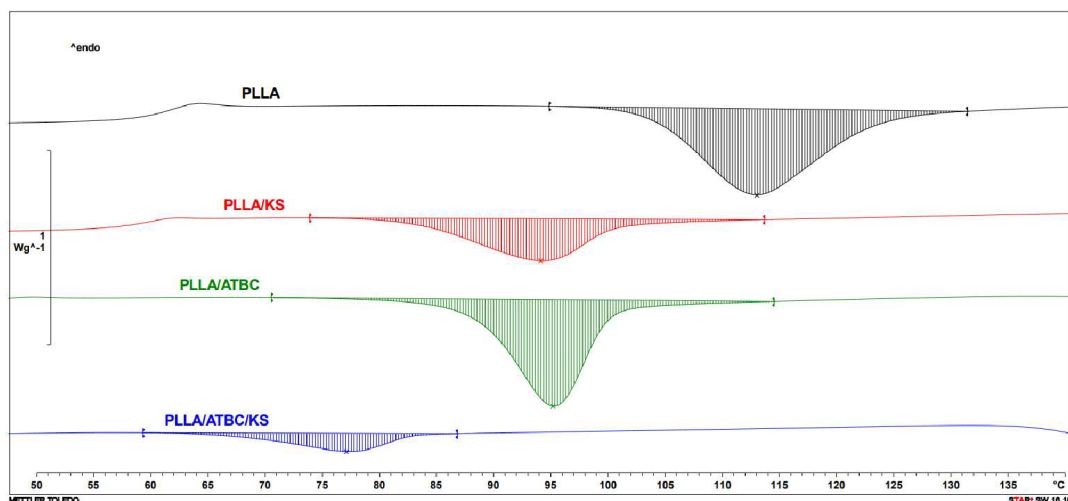
Obr. 4.1 Celkový stupeň krystalinity kompozitních PLLA struktur při různých rychlostech chlazení

Při pomalých hodnotách rychlosti chlazení taveniny (5 °C/min) dosáhl nejvyšší hodnoty celkového stupně krystalinity kompozitní systém PLLA/PLLA-g-IA/ATBC/KS ($X_c = 48\%$), který v porovnání se svou maticí zaznamenal nárůst o 18% a v porovnání s čistou PLLA jde o čtyřnásobný nárůst. Prakticky totožných hodnot krystalinity dosáhl kompozitní systém na bázi PLLA/KS, který zaznamenal obdobný nárůst stupně krystalinity oproti matici PLLA. Při vyšších rychlostech chlazení (40 °C/min) je schopnost krystalizace PLLA omezena. Rozdíly v hodnotách stupně krystalinity mezi maticí a kompozitním systémem s kávovou sedlinou ukazují, že vlivem kávové sedliny lze u vyšších rychlostí chlazení docílit vyšší změny v uspořádání makromolekul, např. u systému PLLA/KS byl zaznamenán více než trojnásobný nárůst stupně krystalinity, u systému PLLA/PLLA-g-IA/KS je vyšší

2,4krát (při rychlosti 5 °C/min pouze 1,4krát). Nejvyšších hodnot celkové stupně krystalinity při této rychlosti chlazení dosáhl systém PLLA/ATBC/KS ($X_c = 20\%$), kdy byl zaznamenán nárůst oproti polymerní matici (PLLA/ATBC) 1,8krát, zatímco při rychlosti chlazení 5 °C/min byl tento nárůst pouze 10 %. Celkově lze organickému změkčovadlu na bázi acetyl tributyl citrátu přisuzovat zvýšení konformačních dějů makromolekul podporujících krystalizaci polymerního systému z taveniny. Jeho přidáním do PLLA dochází ke zvýšení celkové stupně krystalinity při všech studovaných rychlostech chlazení.



Obr. 4.2 Srovnání primární krystalizace polymerních systémů PLLA chlazených rychlostí 20 °C/min

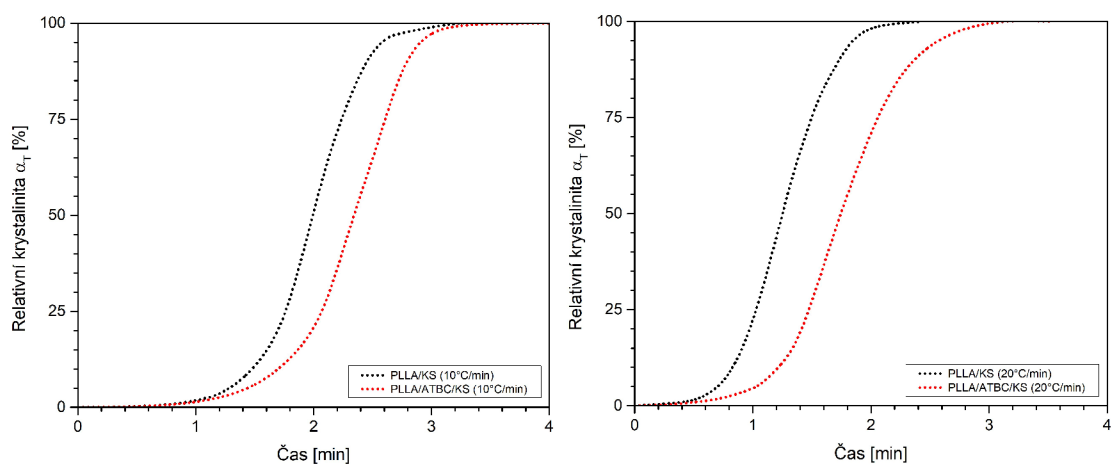


Obr. 4.3 Srovnání sekundární krystalizace polymerních systémů PLLA chlazených rychlostí 20 °C/min

V rámci diskuse výsledků lze jednoznačně poukázat na pozitivní vliv kávové sedliny projevující se zvýšením entalpických změn primární fáze krystalizace a potlačením entalpických změn sekundární fáze krystalizace, která je nepříznivá z hlediska dodatečných změn strukturních a užitných vlastností

výrobku, viz příklady na obr. 4.2 a obr. 4.3. Teplota sekundární krystalizace ($T_{p,sc}$) se posouvá k výrazně nižším hodnotám, viz tab. 3.6 a obr. 4.3, což znamená, že kompozitní systémy s kávovou sedlinou vyžadují nižší kinetickou energii pro konformační děje (vnitřní rotace) makromolekul v oblasti sekundární krystalizace, obdobně jako u materiálového systému PLLA/ATBC. Kávová sedlina velmi dobře působí jako nukleační činidlo podporující celkovou krystalizaci PLLA, obdobně jako jiná přírodní plniva, např. nanokrystaly celulózy, jimiž se zabýval Gupta a kol. [95], nanočástice ligninu studované Yangem a kol. [96], nebo celulózová vlákna, příp. rýžové slupky jimiž se zabývá studie publikovaná autory katedry strojírenské technologie Technické univerzity v Liberci [97]. Je to způsobeno vyšší teplotou počátku krystalizace (T_1), viz tab. 3.8, respektive píkem teploty primární krystalizace ($T_{p,c}$), viz obr. 4.2. Například při rychlosti chlazení 5 °C/min je u PLLA teplota primární krystalizace 101,7 °C a u biokompozitního systému s kávovou sedlinou 108,2 °C. Obdobně lze tento jev sledovat u systému PLLA/ATBC/KS, kdy při stejné rychlosti chlazení dochází k zvýšení teploty primární krystalizace z 93,8 °C na 101,6 °C, viz tab. 3.7.

Při hodnocení kinetiky tvorby nadmolekulární struktury byla sledována také relativní krystalizace (α_T) stanovená při teplotě $T_{p,c}$, směrnice tečny v inflexním bodě závislosti relativní krystalizace na teplotě (s_i) a poločas krystalizace ($t_{1/2}$) odpovídající $\alpha_T = 50$ %. Jak již bylo uvedeno, přítomnost kávové sedliny u PLLA zvyšuje teplotu primární krystalizace, naopak změkčovadlo (ATBC) tuto teplotu snižuje, viz tab. 3.7. Kompozitní systém PLLA/KS tak při všech studii podrobených rychlostech chlazení dosahuje poloviny svého dosažitelného krystalického podílu rychleji než kompozitní struktura PLLA/ATBC/KS, viz obr. 4.4.

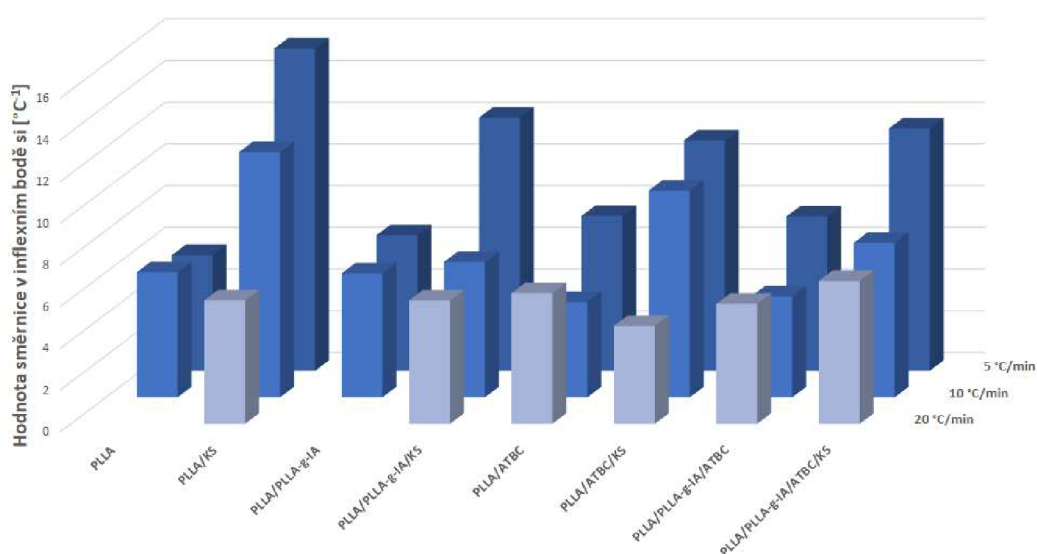


Obr. 4.4 Porovnání relativní krystalinity v čase systémů PLLA/KS a PLLA/ATBC/KS při rychlostech chlazení 10 °C/min a 20 °C/min

K prodloužení poločasu krystalizace dochází i v případě naroubování anhydridu kyseliny itakonové na řetězec PLLA. Při rychlosti chlazení 5 °C/min nastal ve všech kompozitních strukturách v důsledku přítomnosti kávové sedliny poločas krystalizace dříve než u jejich polymerních matic. Při vyšších rychlostech ochlazování taveniny tento trend přetrvává zejména u kompozitních struktur PLLA/KS a PLLA/ATBC/KS. U struktur PLLA/PLLA-g-IA/KS a PLLA/PLLA-g-IA/ATBC/KS dochází k mírnému nárůstu hodnot poločasu krystalizace. Lze se tedy domnívat, že roubování anhydridu kyseliny itakonové na řetězec PLLA tak potlačuje rychlost krystalizace. Pro kvalitativní zhodnocení by však bylo vhodné v navazující studii rozšířit četnost měření.

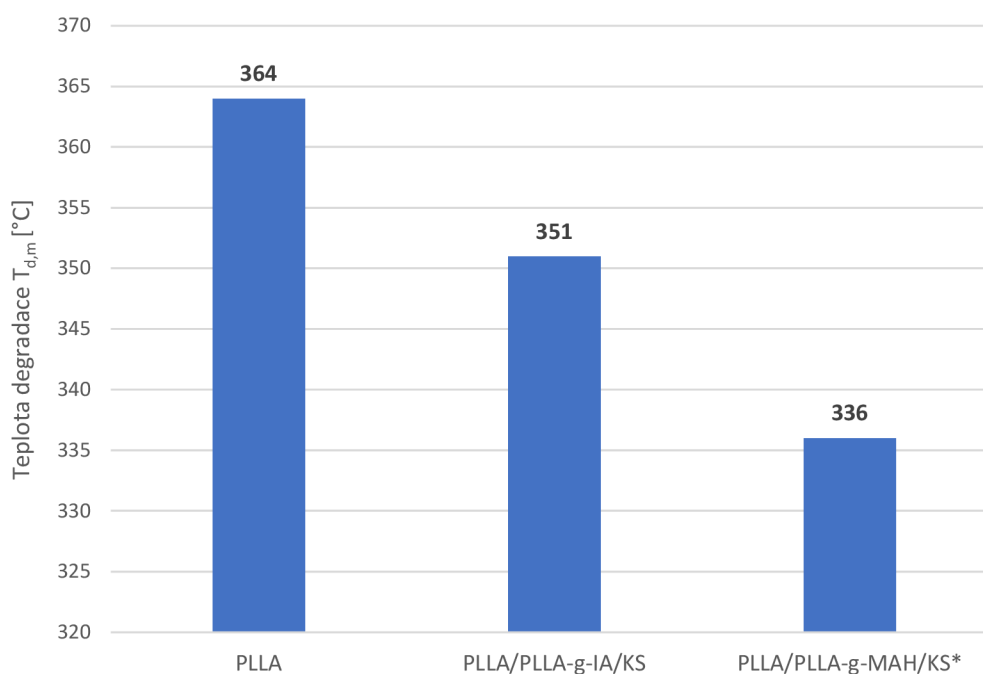
Výsledky změny relativní krystalinity (α_T) odpovídající teplotě píku krystalizace jednoznačně poukazují na vyšší rychlost tvorby krystalických útvarů kompozitních systémů PLLA obsahujících kávovou sedlinu a změkčovadlo ATBC. Rovněž potvrzují synergický efekt kávové sedliny s ATBC v polymerní matici PLLA, zejména při nižších rychlostech chlazení, kde byl zaznamenán nárůst α_T až o 52 % ve srovnání se samotnou polymerní maticí PLLA.

Hodnocení kinetiky krystalizace dle metody Kratochvíla a Kelnara umožňuje srovnání rychlostí krystalizace pomocí hodnot směrnic tečen v inflexních bodech závislosti relativního stupně krystalinity na teplotě krystalizace, viz obr. 4.5. Výhodou této metody je eliminace chyb při vyhodnocování počátečních teplot krystalizace, které je při DSC analýze do značné míry subjektivní. Z porovnání kompozitní struktury PLLA/KS s maticí PLLA je zřejmý výrazný nárůst rychlosti krystalizace, která se při rychlosti chlazení 5 °C/min zvýšila 2,8krát a při rychlosti chlazení 10 °C/min cca dvakrát. Nárůst rychlosti krystalizace kompozitních struktur PLLA/PLLA-g-IA/KS, PLLA/ATBC/KS a PLLA/PLLA-g-IA/ATBC/KS v porovnání s jejich maticemi ukazuje, že přítomnost kávové sedliny jednoznačně podporuje rychlost krystalizace, což je v souladu z dříve uvedenými závěry.



Obr. 4.5 Rychlost krystalizace kompozitních struktur dle metody Kratochvíla a Kelnara

Z hlediska tepelné stability kávová sedlina urychluje rozklad materiálu. Pravděpodobnou příčinou je reakce mastných kyselin a olejů, které obsahuje, s esterovou vazbou kyseliny poly(L-mléčné), tak jak dokládá studie Nekhamanuraka [98], zabývající se tepelnou stabilitou PLLA s mikro a nano částicemi CaCO_3 , které jsou ošetřeny mastnou kyselinou zabraňující aglomeraci částicového plniva během jeho skladování a manipulace. Esterová vazba PLLA je při vysoké teplotě zpracování náchylná k chemické reakci s mastnými kyselinami, což způsobuje štěpení řetězce, které bylo prokázáno měřením teplot degradace pomocí termogravimetrie. U kompozitní struktury PLLA/KS byl zaznamenán počátek degradace ($T_{d,5}$) při 310 °C, zatímco u samotné matrice PLLA při 328 °C. Díky kompatibilizaci naroubováním anhydridu kyseliny itakonové (PLLA/PLLA-g-IA/KS) došlo k tepelné degradaci o 6 °C později, což je způsobeno účinkem roubování, které v matrici PLLA/PLLA-g-IA zvyšuje počátek degradace o 9 °C oproti čisté kyselině poly(L-mléčné), tab. 3.9. U materiálových systémů obsahujících ATBC dochází v důsledku jeho přítomnosti k degradaci již při teplotě 272 °C. U teploty degradace odpovídající maximálnímu úbytku hmotnosti ($T_{d,m}$) lze pozorovat minimální rozdíly mezi degradačními teplotami jednotlivých matric. U roubování anhydridu kyseliny itakonové na řetězec PLLA bylo prokázáno, že jeho přítomnost v žádném případě neurychluje degradaci kompozitních systémů, na rozdíl od roubování řetězce PLLA anhydridem kyseliny maleinové, které při aplikaci stejného typu polymeru a plniva (PLLA Luminy L130 s 10 hm. % mleté kávové sedliny) zmiňuje ve své studii Lukáš [4], viz obr. 4.6.

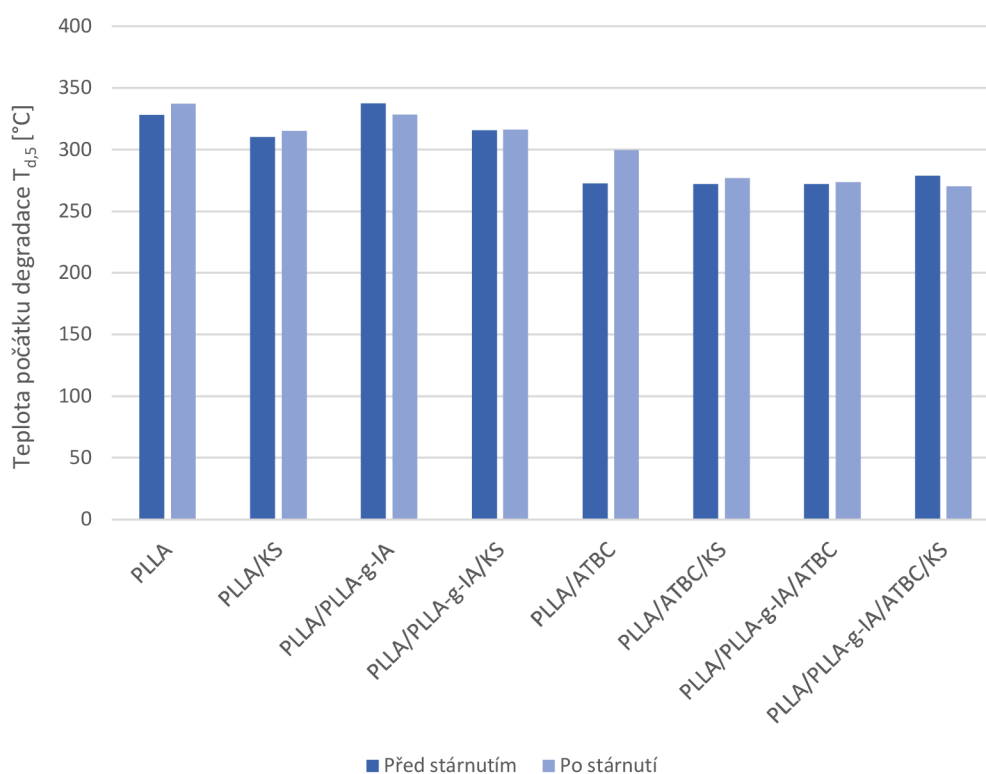


Obr. 4.6 Srovnání teplot degradace kompozitních systémů PLLA roubované anhydridem kyseliny itakonové a maleinové (*převzato z [4])

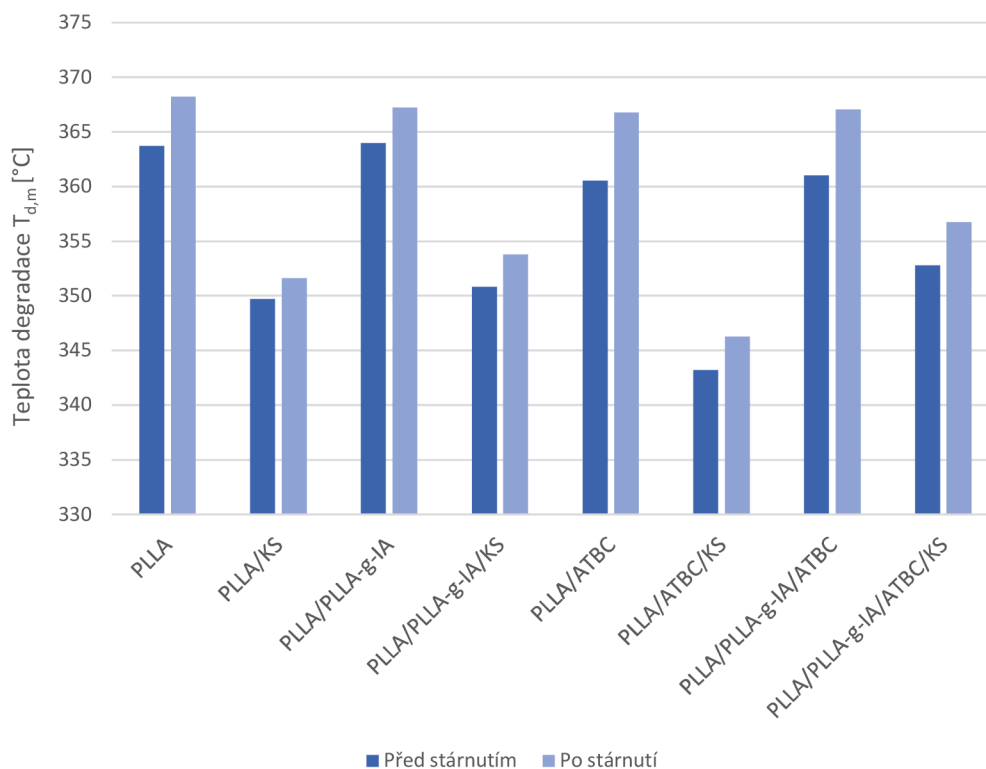
4.2 Výzkum aplikace kávové sedliny pro výrobu kompozitních fólií

Jak je uvedeno v úvodu do experimentální části diplomové práce, pro posouzení aplikačního potenciálu kávové sedliny při výrobě kompozitních fólií s matricí PLLA Luminy L130 jsou vyhodnocovány jejich strukturní, termické a mechanické vlastnosti při statickém a dynamickém zatěžování za reálných podmínek jejich výroby před a po jejich atmosférickém stárnutí.

Termogravimetrická analýza ukázala, že průběh atmosférického stárnutí nemá za daných podmínek (vlhkosti, teploty, intenzity a doby ozařování) negativní vliv na počátek tepelné degradace kompozitních fólií, viz obr. 4.7. Zajímavým zjištěním bezpochyby je, že u teploty degradace odpovídající maximálnímu úbytku hmotnosti došlo po atmosférickém stárnutí k nepatrnému zvýšení hodnot, viz obr. 4.8. Důvodem je dodatečná krystalizace fólií v průběhu atmosférického stárnutí, která je diskutována v následujícím odstavci. Toto konstatování podporují také výsledky studie Pantaniho [99]. Případné síťování řetězců makromolekul, které patří mezi jeden z mechanismů stárnutí (degradace) polymerů, lze jako příčinu této změny vyloučit, neboť stárnutí bylo realizováno při teplotách nižších, než je teplota skelného přechodu, kdy je výrazně omezena pohyblivost makromolekul, přinejmenším u kompozitních systému bez ATBC.

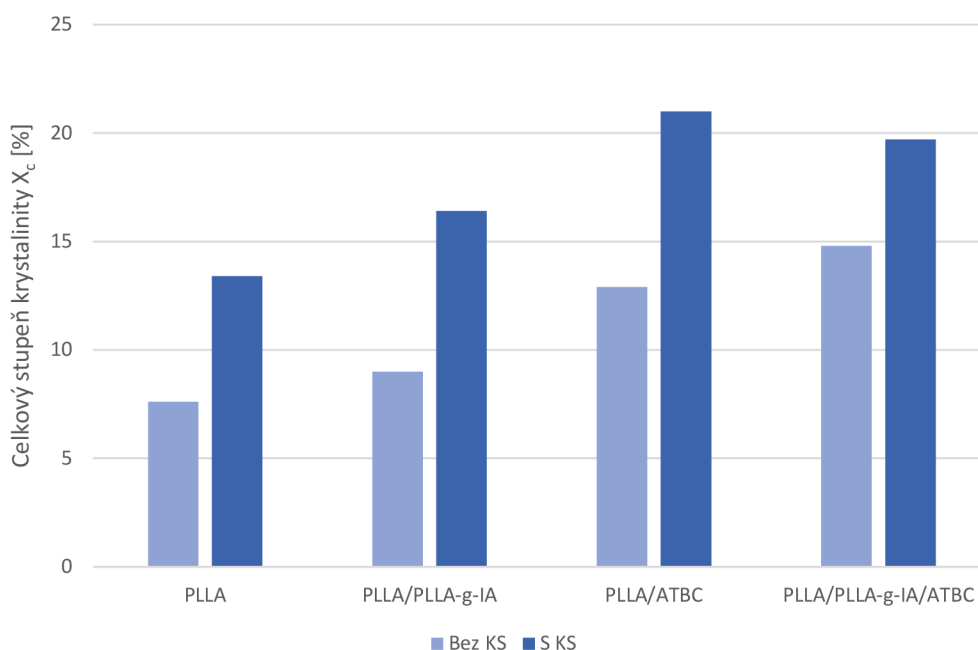


Obr. 4.7 Počátek tepelné degradace kompozitních fólií před a po atmosférickém stárnutí



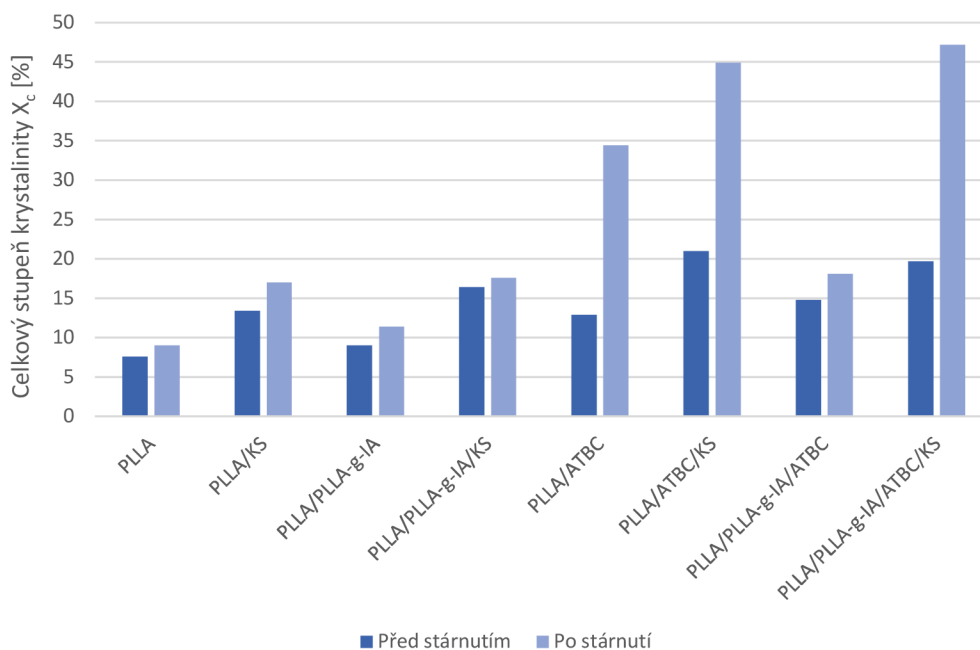
Obr. 4.8 Teplota degradace kompozitních fólií při maximálním úbytku hmotnosti před a po atmosférickém stárnutí

Krystalizace kompozitních fólií byla studována z první fáze ohřevu DSC analýzy, viz kap. 3.6.3. Zásadním parametrem umožňující porovnávání jednotlivých kompozitních fólií je celkový stupeň krystalinity. V souladu s výsledky materiálové studie (diskutované v kap. 4.1) má kávová sedlina i při výrobě reálného výrobku, v podobě kompozitních fólií, pozitivní vliv na krystalizaci materiálových systémů. Nárůst celkového stupně krystalinity kompozitní fólie PLLA/KS oproti matici PLLA činí cca 76 %, jak je patrné z tab. 3.11, resp. z obr. 4.9. Kompozitní fólie s naroubovaným anhydridem kyseliny itakonové na řetězec PLLA (PLLA/PLLA-g-IA/KS) vykazuje dokonce nárůst stupně krystalinity o cca 82 % oproti matici PLLA/PLLA-g-IA a o cca 22 % oproti kompozitní fólii PLLA/KS. Krystalizační účinek PLLA/PLLA-g-IA je tak zde poměrně značný. Velmi dobrý nukleační účinek kávové sedliny je zaznamenán i u kompozitní fólie PLLA/ATBC/KS, kde se celkový stupeň krystalinity oproti matici PLLA/ATBC zvýšil o cca 63 %, viz obr. 4.9. Nejmenší účinek na krystalizaci kompozitních fólií má kávová sedlina v případě kompozitu PLLA/PLLA-g-IA/ATBC/KS, kde přírůstek stupně krystalinity činí „jen“ 33 %. To je dáno tím, že již samotná matrice tohoto kompozitního systému (PLLA/PLLA-g-IA/ATBC) dosahuje relativně vysokého stupně krystalinity ($X_c = 14,8 \%$), což je ve srovnání s maticí PLLA téměř dvojnásobná hodnota.



Obr. 4.9 Porovnání nukleačních účinků kávové sedliny v jednotlivých maticích

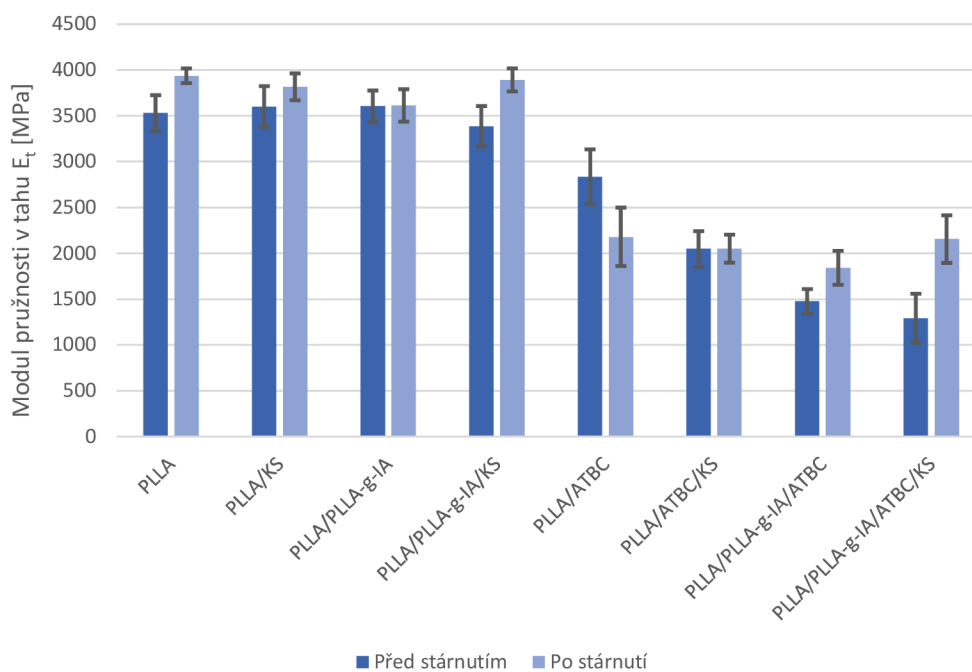
Velmi zajímavé je také srovnání kompozitních fólií a fólií vyrobených z jejich matic před a po realizovaném atmosférickém stárnutí, viz obr. 4.10. U všech kompozitních fólií byl po atmosférickém stárnutí zaznamenán nárůst stupně krystalinity, viz také tab. 3.11 a tab. 3.12. Nejvýrazněji je tento jev patrný u kompozitních fólií s acetyl tributyl citrátem, zejména u fólie PLLA/PLLA-g-IA/ATBC/KS, kde dochází po atmosférickém stárnutí k nárůstu stupně krystalinity téměř 2,5krát. U kompozitních fólií PLLA/KS a PLLA/PLLA-g-IA/KS není tento efekt tak patrný a k nárůstu stupně krystalinity dochází o cca 27 %, resp. pouze o cca 7 %. Zajímavý je také nárůst stupně krystalinity u fólie PLLA/ATBC, téměř 2,7krát, který naznačuje možnou příčinu tohoto chování. Lze se domnívat, že v důsledku atmosférického stárnutí docházelo k dodatečným vnitřním konformačním dějům makromolekul, způsobující zdokonalení krystalické struktury materiálu, zejména obsahujícího acetyl tributyl citrát, který snižuje stericke zábrany, tj. přispívá k uspořádání materiálu, jež byl pro svou špatnou krystalizační schopnost vypuzen z primárních krystalů. Vzhledem k nižší teplotě skelného přechodu těchto kompozitních systémů je zřejmé, že k vnitřním konformačním dějům makromolekul bude docházet při nižší kinetické energii. Vyloučit nelze ani štěpení řetězců amorfni části polymerního systému v průběhu stárnutí, které by mohlo přispět k jejich začleňování do krystalických útvarů. V navazující studii by bylo proto vhodné tuto tezi potvrdit, příp. vyvrátit, sledováním tloušťky krystalických lamel po atmosférickém stárnutí pomocí rentgenové difrakční analýzy.



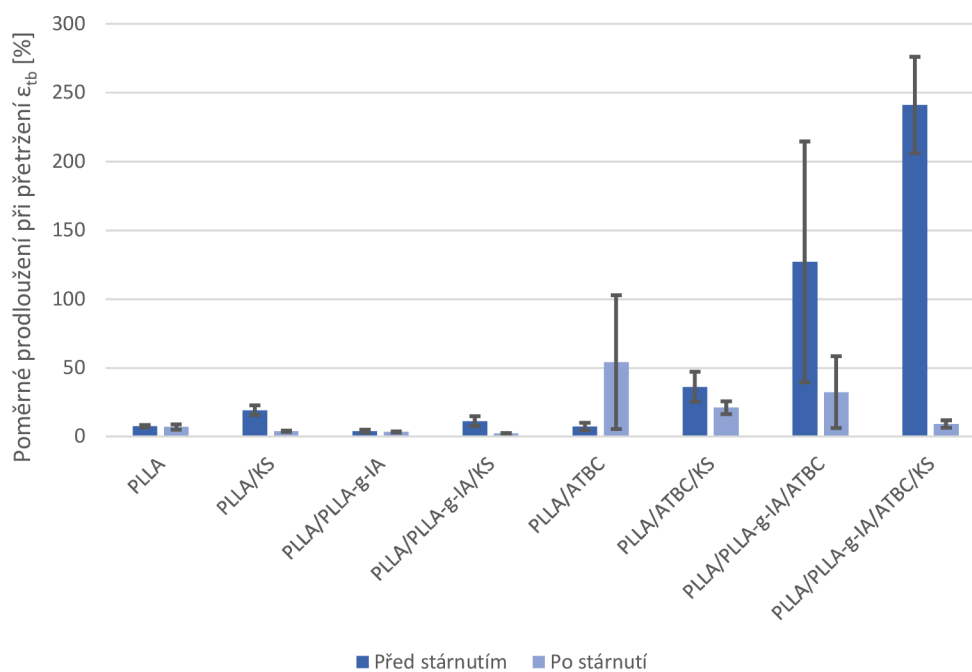
Obr. 4.10 Porovnání stupně krystalinity před a po atmosférickém stárnutím

Výše uvedené poznatky se změnou krystalické struktury se promítly i do mechanických vlastností kompozitních fólií, jak je uvedeno v tab. 3.14 a tab. 3.15, resp. obr. 4.11 až obr. 4.12. Z naměřených hodnot je patrné, že Youngův modul pružnosti v tahu se stejně jako v dřívějších studiích prováděných na katedře strojírenské technologie [3, 4], v závislosti na přítomnosti kávové sedliny v kompozitní fólii PLLA/KS prakticky nemění, což je pozitivní, neboť vlhkost kompozitního systému s kávovou sedlinou (cca 0,7 – 0,9 %) je vyšší než u polymerní matrice PLLA (cca 0,3 – 0,4 %). Stejného závěru bylo dosaženo u kompozitu s naroubovaným anhydridem kyseliny itakonové na řetězec PLLA (vzhledem k rozptylu měřených hodnot vyjádřených výběrovou směrodatnou odchylkou). Statisticky významné změny jsou zaznamenány u kompozitní fólie PLLA/ATBC/KS, kde přítomnost kávové sedliny v matrici PLLA/ATBC způsobuje pokles modulu pružnosti v tahu o cca 28 % (z 2834 MPa na 2049 MPa) a nárůst celkové tažnosti více jak 5krát, přestože stupeň krystalinity fólie vzrostl o 63 %. Možným vysvětlením může být synergický efekt ATBC a kávové sedliny obsahující mastné kyseliny a další složky snižující tuhost a zvyšující tažnost materiálu, který je patrný z tab. 3.14 a obr. 4.11 a obr. 4.12, a který nebyl dosažen u PLLA obsahující KS a ATBC samostatně (PLLA/KS, PLLA/ATBC). Tento synergický efekt byl zaznamenán také u polymerní fólie PLLA/PLLA-g-IA/ATBC, resp. PLLA/PLLA-g-IA/ATBC/KS, kde došlo k poklesu průměrné hodnoty modulu pružnosti vlivem kávové sedliny o 12 % a nárůstu celkové tažnosti o cca 90 %. Po atmosférickém stárnutí dochází u kompozitních fólií PLLA/KS, PLLA/PLLA-g-IA/KS a PLLA/PLLA-g-IA/ATBC/KS k nárůstu modulu pružnosti o 6 %, 16 %, resp. 67 %, a současně k výraznému poklesu celkové tažnosti 4,8krát, 5,5krát, resp. 27krát (viz obr. 4.13), což je v souladu se změnou

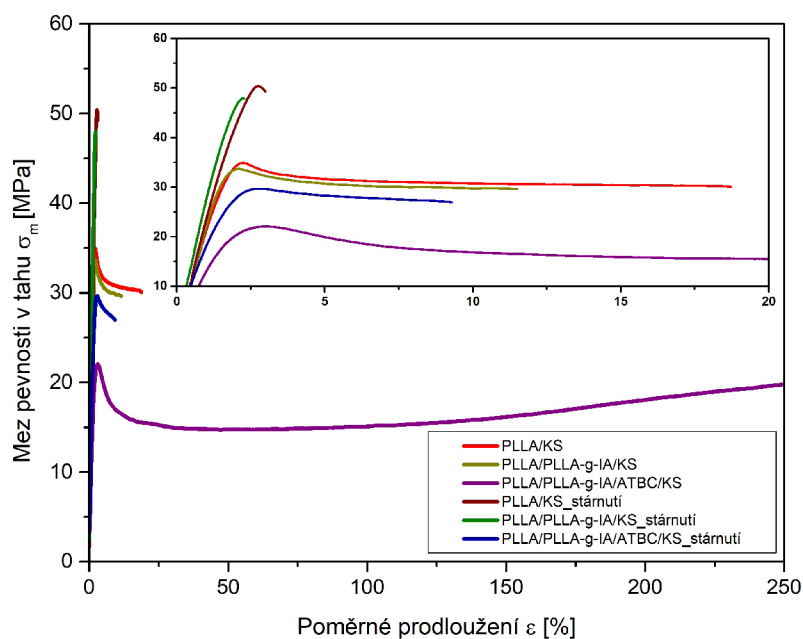
nadmolekulární struktury vyjádřenou zvyšujícím se celkovým stupněm krystalinity, která je zobrazena na obr. 4.10.



Obr. 4.11 Modul pružnosti v tahu kompozitních fólií před a po atmosférickém stárnutí

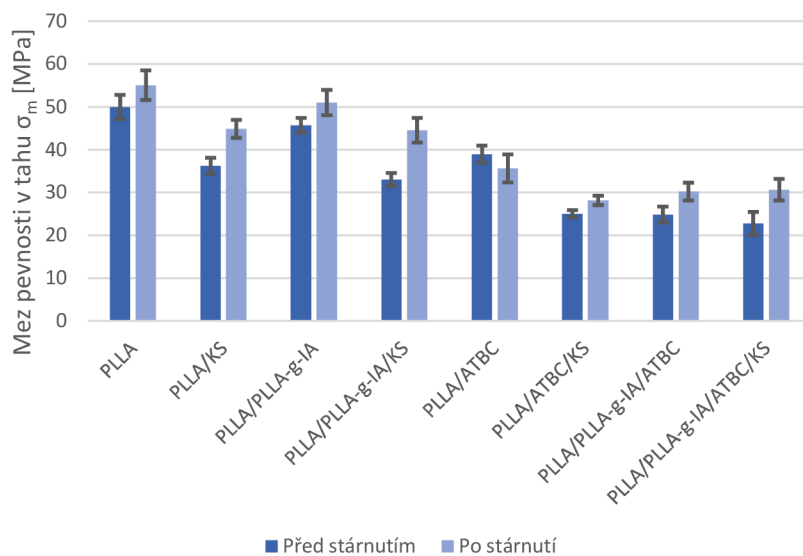


Obr. 4.12 Poměrné prodloužení při přetržení v tahu kompozitních fólií před a po atmosférickém stárnutí



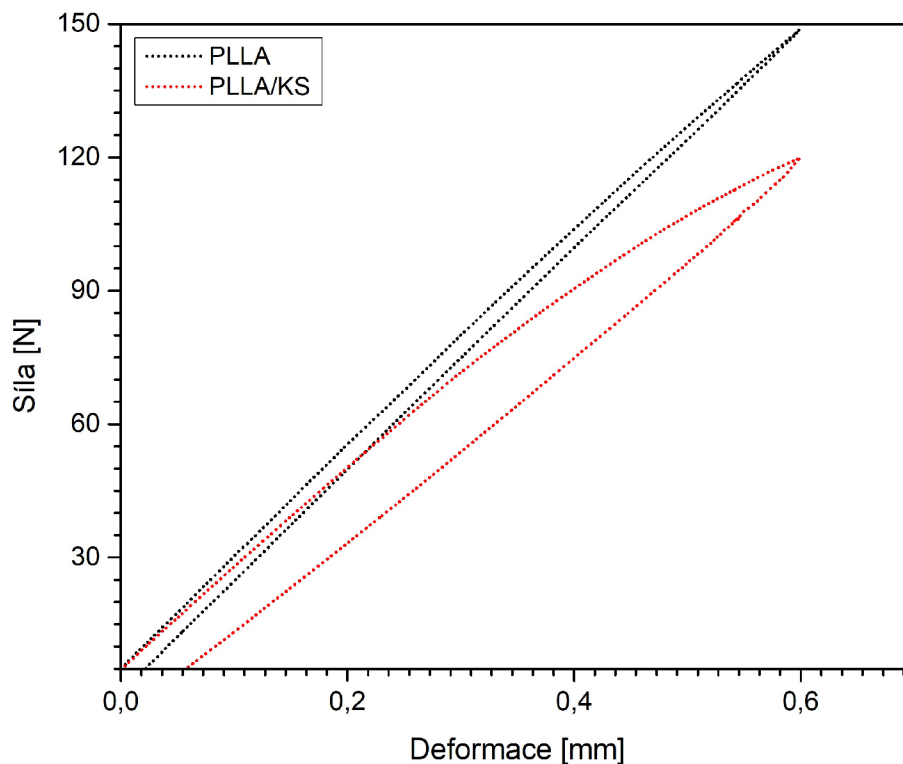
Obr. 4.13 Porovnání jmenovitého poměrného prodloužení při přetržení kompozitních fólií s KS před a po atmosférickém stárnutí

Porovnání mezí pevnosti kompozitních fólií zobrazuje obr. 4.14, z něhož je patrné, že částicové plnivo na bázi kávové sedliny snižuje dle očekávání mez pevnosti v tahu ve všech případech studii podrobených kompozitních fólií. Tento efekt podporuje i zvýšení hodnoty poměrného prodloužení při přetržení, viz obr. 4.12, které potvrzuje působení kávové sedliny jako modifikátoru zvyšujícího tažnost kompozitu. Nárůst pevnosti v tahu u polymerních fólií po atmosférickém stárnutí, viz obr. 4.14, je důsledkem dodatečné krystalizace materiálu znázorněné na obr. 4.10.

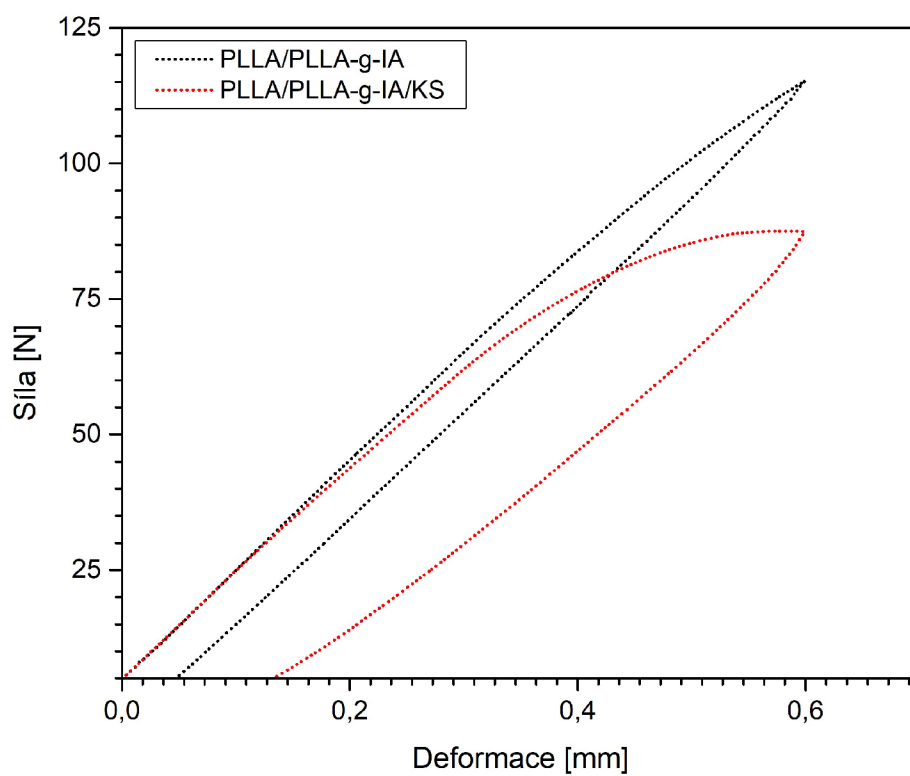


Obr. 4.14 Mez pevnosti v tahu kompozitních fólií před a po atmosférickém stárnutí

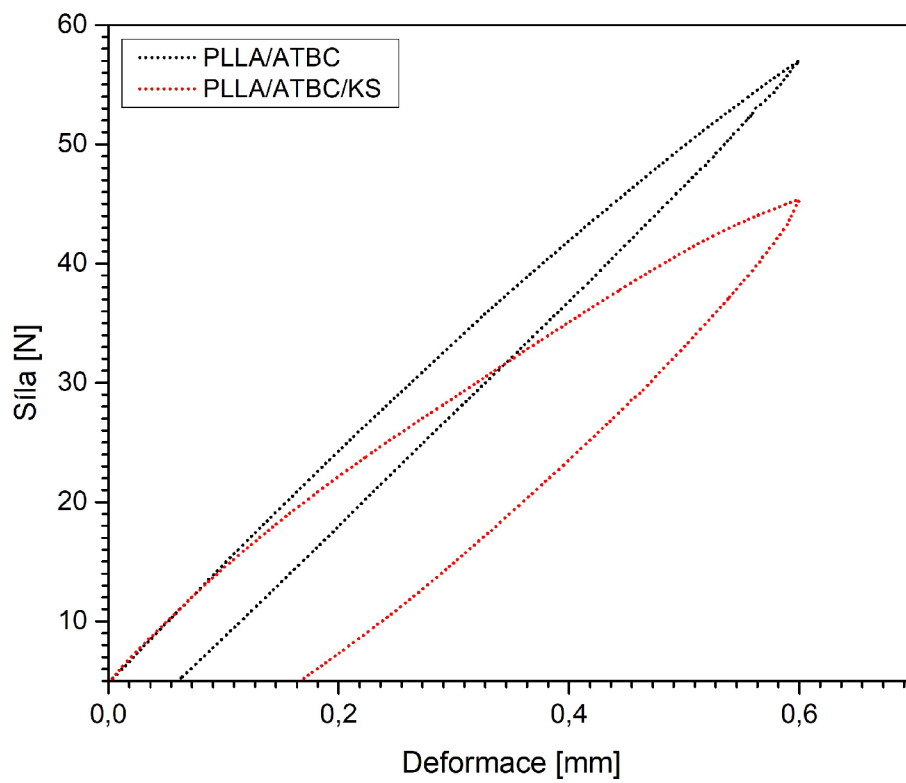
Další sledovanou veličinou při hodnocení mechanických vlastností kompozitních fólií byly ztráty deformační energie, ke kterým dochází v důsledku jejich přeměny v teplo, což je charakteristickým znakem viskoelastického chování polymerů [100]. Tyto ztráty jsou posuzovány měřením velikostí plastických deformací fólií po jejich odlehčení při tahovém zatěžování. Měření prokázalo schopnost kávové sedliny zlepšit tlumicí vlastnosti materiálových systémů PLLA. Tento jev je patrný z tab. 3.16 a hysterezních smyček na obr. 4.15 až obr. 4.18. Za daných podmínek testování, viz kap. 3.6.4, bylo u kompozitní fólie PLLA/KS zaznamenáno trojnásobné zvýšení hodnoty plastické deformace. Ještě mnohem lepších hodnot dosáhla fólie kompatibilizovaná anhydridem kyseliny itakonové (PLLA/PLLA-g-IA/KS), která ve srovnání s fólií PLLA/KS zaznamenala další nárůst cca 2,3krát a ve srovnání s matricí PLLA téměř 7krát. Podobný vliv jako kávová sedlina má na tlumicí vlastnosti také přítomnost acetyl tributyl citrátu. Fólie PLLA/ATBC zaznamenala oproti PLLA nárůst plastické deformace cca 3,3krát. V kombinaci s kávovou sedlinou bylo dosaženo synergického efektu a u kompozitní fólie PLLA/ATBC/KS došlo k nárůstu plastické deformace oproti matrici PLLA/ATBC cca 2,3krát, v porovnání s matricí PLLA 7,5krát. Tato kompozitní fólie naroubovaná anhydridem kyseliny itakonové (PLLA/PLLA-g-IA/ATBC/KS) vykazovala další nárůst plastické deformace o 53 %. Tyto výsledky korespondují se změnou tahových charakteristik kompozitních fólií diskutovaných v předchozích odstavcích.



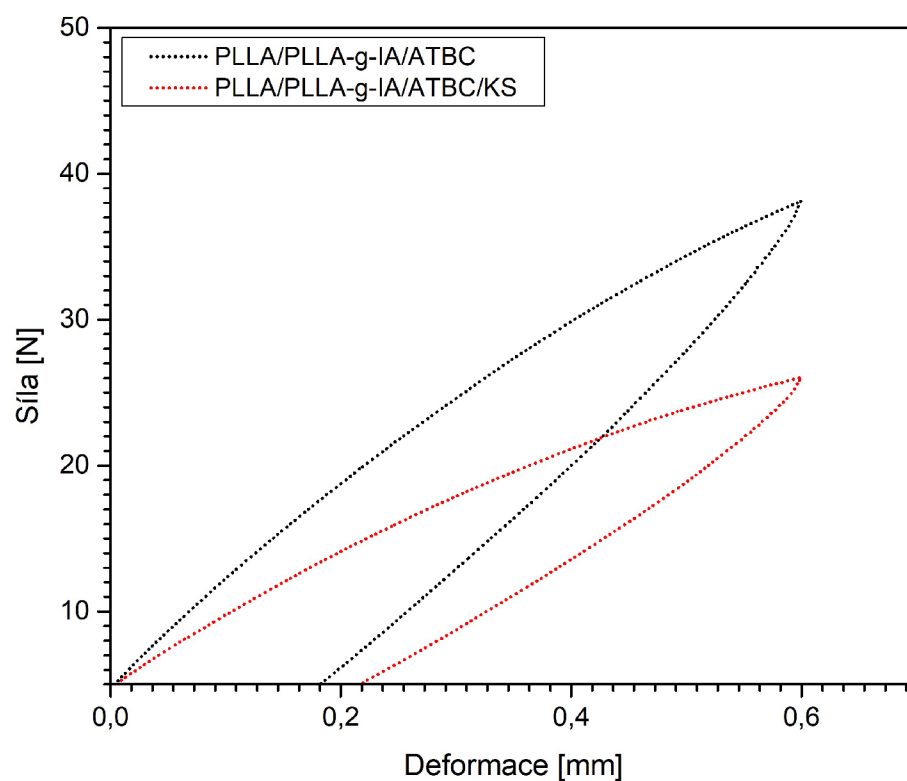
Obr. 4.15 Porovnání tlumicích vlastností fólie PLLA a PLLA/KS



Obr. 4.16 Porovnání tlumicích vlastností fólie PLLA/PLLA-g-IA a PLLA/PLLA-g-IA/KS

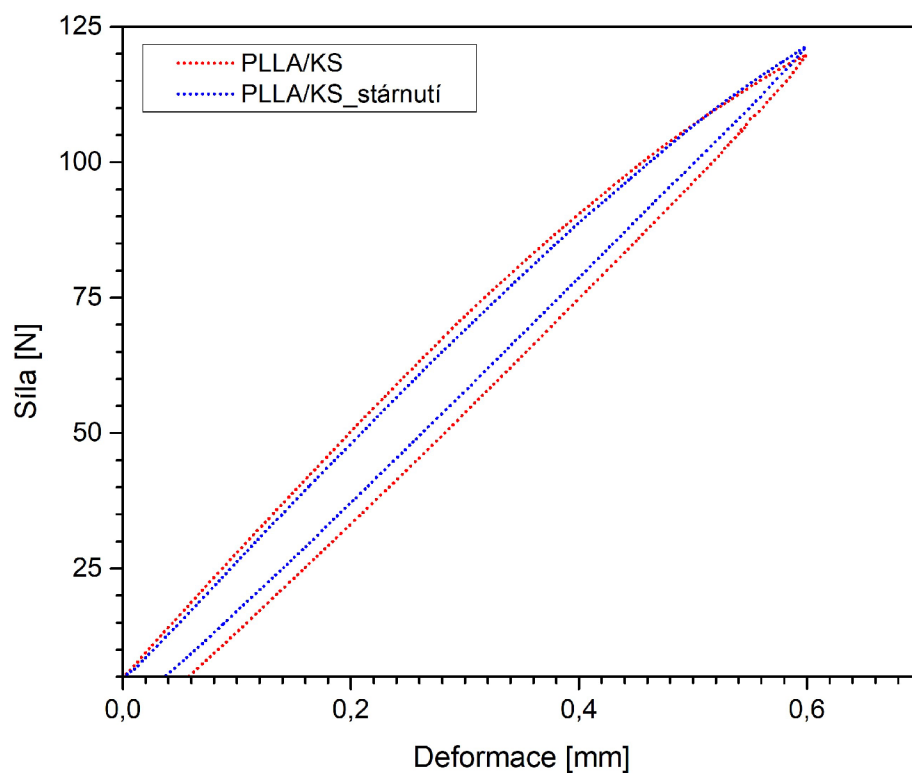


Obr. 4.17 Porovnání tlumicích vlastností fólie PLLA/ATBC a PLLA/ATBC/KS

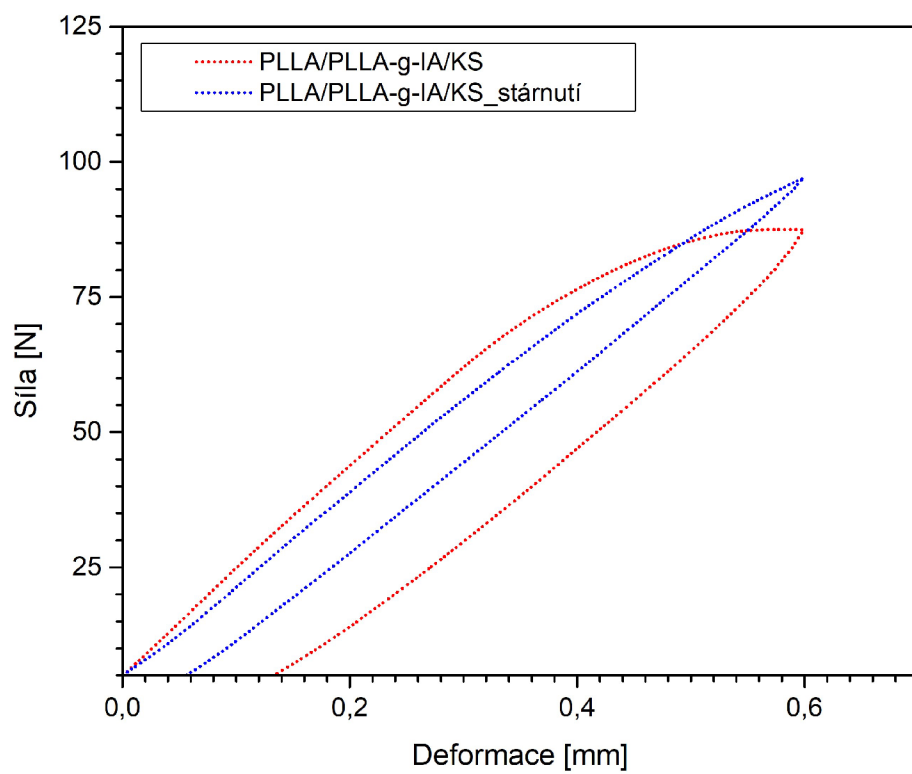


Obr. 4.18 Porovnání tlumících vlastností fólie PLLA/PLLA-g-IA/ATBC a PLLA/PLLA-g-IA/ATBC/KS

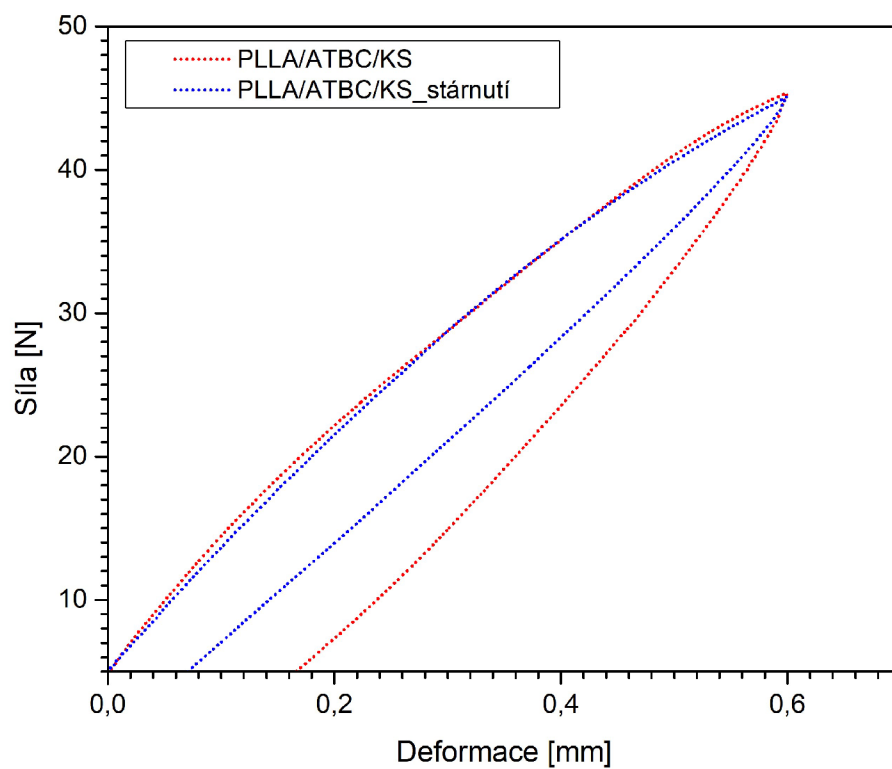
Po atmosférickém stárnutí je efekt kávové sedliny v kompozitních fóliích v důsledku jejich strukturních změn (zvyšování stupně krystalinity, migrace nízkomolekulárních sloučenin apod.) částečně potlačen. Změna hysterezních smyček a odpovídajících plastických deformací před a po atmosférickém stárnutí jednotlivých kompozitních fólií je patrná z obr. 4.19 až obr. 4.22. Celkové shrnutí změn velikosti plastické deformace pro jednotlivé polymerní systémy (před i po, resp. v průběhu atmosférického stárnutí) je znázorněno na obr. 4.23.



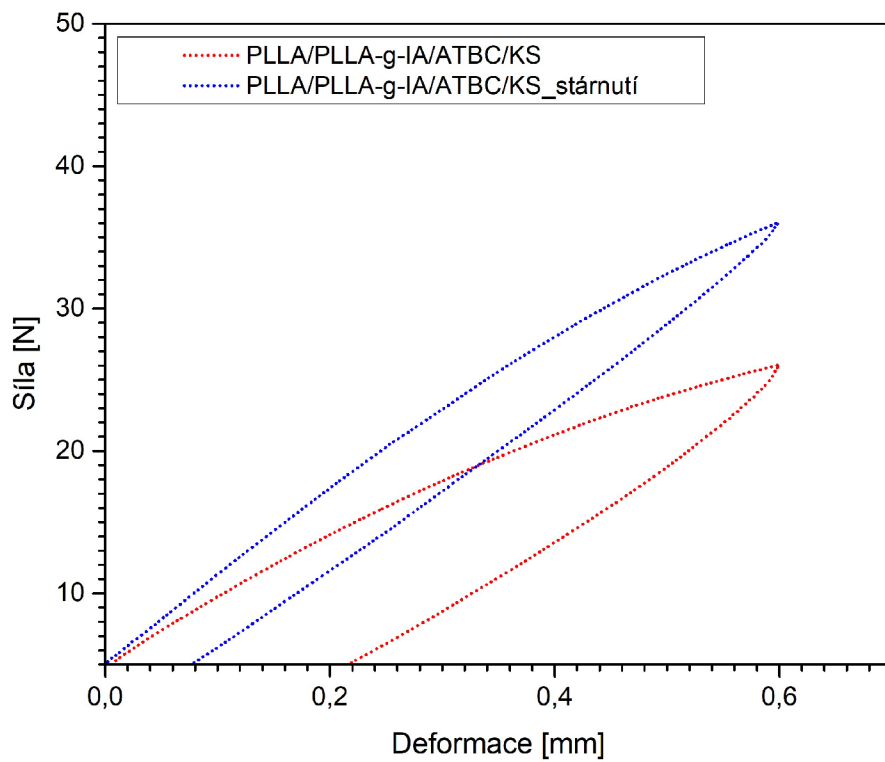
Obr. 4.19 Porovnání tlumicích vlastností fólie PLLA/KS před a po atmosférickém stárnutí



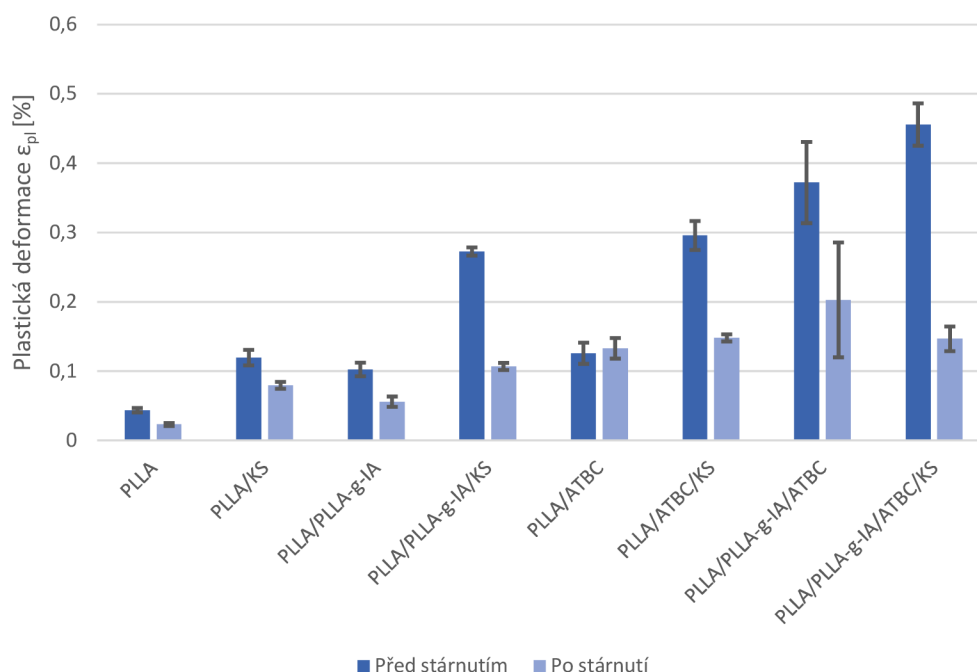
Obr. 4.20 Porovnání tlumicích vlastností fólie PLLA/PLLA-g-IA/KS před a po atmosférickém stárnutí



Obr. 4.21 Porovnání tlumicích vlastností fólie PLLA/ATBC/KS před a po atmosférickém stárnutí



Obr. 4.22 Porovnání tlumicích vlastností fólie PLLA/PLLA-g-IA/ATBC/KS před a po atmosférickém stárnutí



Obr. 4.23 Porovnání plastických deformací fólií před a po atmosférickém stárnutí

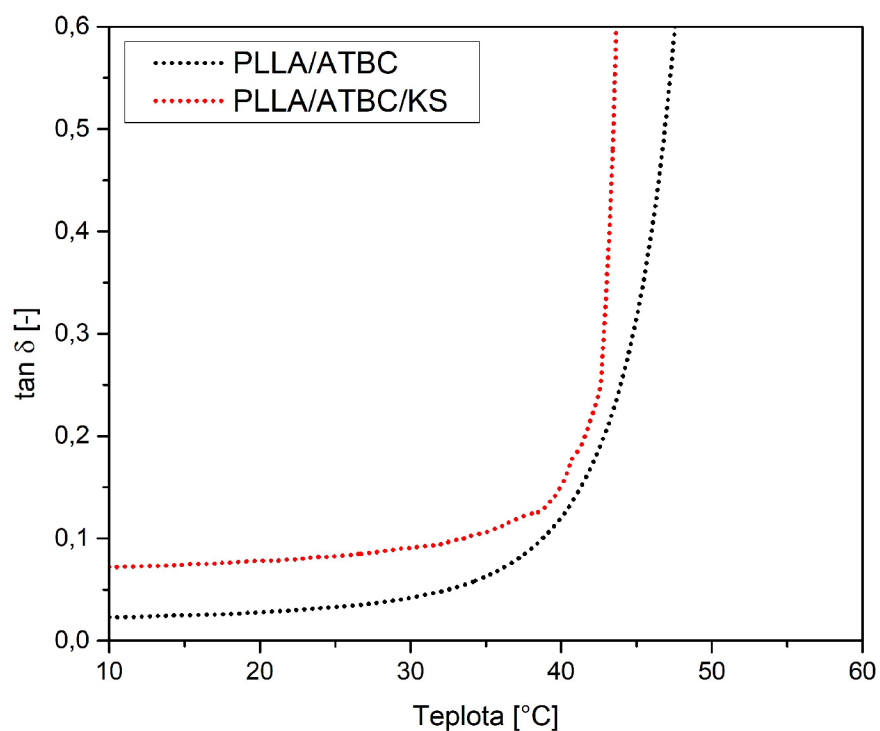
Vliv účinku kávové sedliny na viskoelastické chování fólií byl zkoumán také pomocí dynamicko-mechanické analýzy. Měření bylo realizováno v laboratořích fakulty textilní ve spolupráci s katedrou materiálového inženýrství na zařízení DMA DX04T (RMI, s.r.o., Česká republika). Jedná se o starší model zařízení s omezenou schopností četnosti záznamu průběhu měřených veličin, u něhož se navíc vyskytly technické problémy s řídicí jednotkou chlazení měřicí komory, která nebyla v některých případech i přes nastavené parametry schopna zajistit počátek měření při smlouvené teplotě 10 °C. I přes výše uvedené bylo v rámci experimentálního výzkumu zařízení využito se záměrem realizace alespoň úvodní studie viskoelastického chování kompozitních fólií při jejich dynamickém namáhání, v níž bude pokračováno od akademického roku 2021/2022 na novém měřicím zařízení plně vyhovujícím technickým požadavkům zamýšleného výzkumu (v současné je realizováno výběrové řízení).

V rámci experimentálního výzkumu byla sledována teplotní změna dynamického modulu pružnosti (E^*), včetně jeho reálné (E') a imaginární složky (E''), a ztrátový činitel ($\tan \delta$) charakterizující vnitřní tlumení mechanických vibrací materiálu, viz tab. 3.18 a tab. 3.19. Na základě výsledků měření ztrát deformační energie při tahovém zatěžování byl u kompozitních systémů s kávovou sedlinou předpokládán nárůst ztrátového činitele, resp. imaginární složky dynamického modulu pružnosti. Výsledky DMA analýzy vykazují u studovaných materiálových systémů s přidáním kávové sedliny nárůst imaginární složky dynamického modulu pružnosti, charakterizující tlumicí vlastnosti materiálu. Změna ztrátového činitele ($\tan \delta$) je nevýrazná, neboť s rostoucí imaginární složkou dynamického modulu

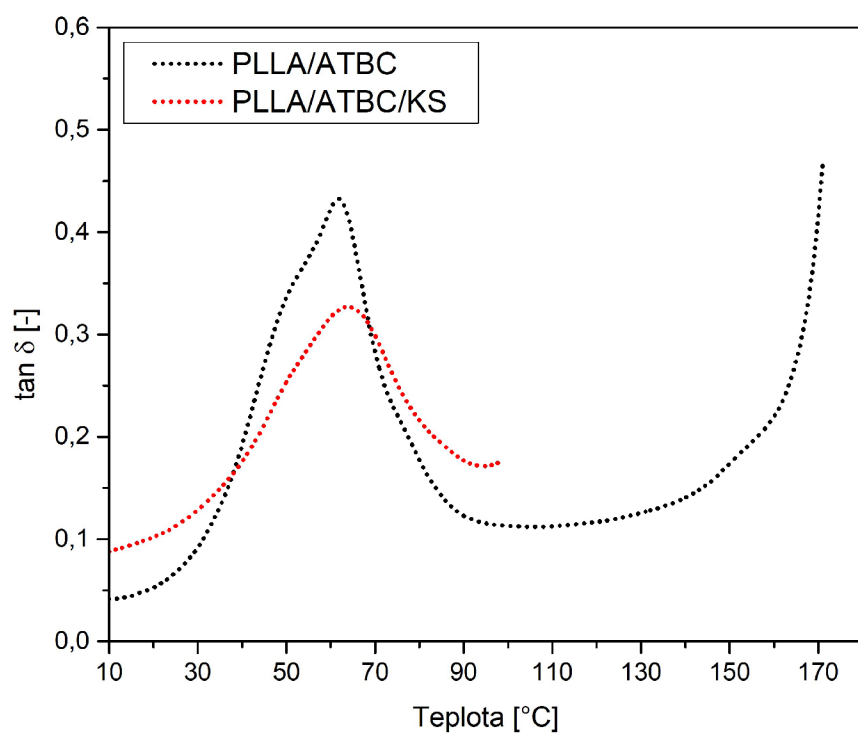
pružnosti roste současně i jeho reálná složka, což se netýká kompozitního systému PLLA/ATBC/KS obsahující změkčovadlo, které snižuje elastický modul pružnosti. Výsledky při dynamicko-mechanickém namáhání ukazují jednoznačně pozitivní vliv kávové sedliny na elastický modul pružnosti (na rozdíl od statické zkoušky tahem) a současně i na tlumicí vlastnosti materiálu, které mohou být podporovány přítomností mastných kyselin v kávové sedlině. Rozdíly hodnot elastických modulů pružnosti zjišťovaných při statickém a dynamickém způsobu namáhání jsou dány charakterem zkoušky a rozsahem deformačních oblastí, při nichž jsou zjišťovány. Největší vliv kávové sedliny na tlumicí vlastnosti byl jednoznačně zaznamenán u systému PLLA/ATBC/KS a koresponduje tak se změnou jmenovitého poměrného prodloužení fólie při přetržení, viz tab. 3.14. Kávová sedlina v daném polymerním systému zvýšila imaginární modul pružnosti až 2,9krát a ztrátový činitel ($\tan \delta$) až 3,8krát. Nuance zjištěné u kompozitního systému PLLA/PLLA-g-IA/ATBC/KS mohou být způsobeny jednak četností měření, ale také frekvencí zaznamenávaných dat a jejich aproximací. Výsledky DMA analýzy potvrdily také obecně známý předpoklad, že tlumicí vlastnosti materiálu jsou zvyšovány s jeho rostoucí teplotou.

V důsledku atmosférického stárnutí došlo u kompozitního systému PLLA/ATBC/KS, u něhož byl zaznamenán největší vliv kávové sedliny na viskoelastické vlastnosti, k poklesu vnitřního tlumení materiálu. Změna nadmolekulární struktury polymerního systému po atmosférickém stárnutí se odráží v teplotním záznamu změny ztrátového činitele ($\tan \delta$), viz příklad na obr. 4.24 a obr. 4.25, z něhož je zřejmé, že po atmosférickém stárnutí dochází u daného materiálu ke zvýšení teploty skelného přechodu cca o 20 °C.

Toto zjištění pozitivně ovlivní tvarovou stálost PLLA fólií za působení vyšší teploty. U vzorků po atmosférickém stárnutí umožnila DMA analýza měřit ztrátový činitel ($\tan \delta$) také při vyšším teplotním rozsahu, což je způsobeno opět dodatečnou krystalizací materiálu během stárnutí. Na uvedeném příkladě, viz obr. 4.24 a obr. 4.25, se jedná o polymerní systém PLLA/ATBC, u kterého došlo po stárnutí k nárůstu stupně krystalinity 2,7krát, zatímco u polymerního kompozitu PLLA/ATBC/KS cca 2,1krát, viz tab. 3.11 a tab. 3.12. Materiál s nižší krystalinitou tak dosáhl deformačního limitu DMA analýzy při nižších teplotách.



Obr. 4.24 Porovnání závislosti ztrátového činitele na teplotě kompozitních fólií PLLA/KS a PLLA/ATBC/KS před atmosférickým stárnutím



Obr. 4.25 Porovnání závislosti ztrátového činitele na teplotě kompozitních fólií PLLA/KS a PLLA/ATBC/KS po atmosférickém stárnutí

5 Závěr

Cílem diplomové práce byla příprava a vyhodnocení biokompozitních struktur a fólií na bázi kyseliny poly(L-mléčné) a kávové sedliny. Z poznatků předchozího výzkumu a na základě studie Ku Marsilly a Verbeeka [75] bylo pro snížení mezifázového napětí na rozhraní matrice a kávové sedliny použito techniky reaktivní extruze, při které byl na řetězec PLLA naroubován anhydrid kyseliny itakonové. Pro zvýšení aplikačního potenciálu byl zkoumán vliv organického změkčovadla acetyl tributyl citrátu na nadmolekulární strukturu a termické, mechanické a dynamicko-mechanické vlastnosti biokompozitu s kávovou sedlinou. Pro posouzení chování připravených biokompozitních fólií z hlediska jejich užívání (životnosti), byly tyto podrobeny umělému atmosférickému stárnutí za podmínek zvýšené vlhkosti, teploty a slunečního záření vycházející z dlouhodobé zkoušky dle předpisu DIN 75 220.

Příprava biokompozitních struktur potvrdila potenciál aplikace kávové sedliny jako částicového plniva v matrici kyseliny poly(L-mléčné) a umožnila následné vytlačování biokompozitních fólií v dobré kvalitě a s rovnoměrnou distribucí částic. Elektronová mikroskopie prokázala velmi dobré obalení plniva polymerní matricí a nízké mezifázové napětí na rozhraní částic kávové sedliny a matrice PLLA. Problematické bylo zejména dávkování kapalného acetyl tributyl citrátu, na které není laboratorní mikrokompauder Xplore MC 15 HT plně uzpůsoben, a jež mělo za následek vyšší rozptyl měřených fyzikálních a mechanických veličin fólií obsahujících toto organické změkčovadlo.

Přítomnost kávové sedliny v polymerní matrici PLLA Luminy L130 měla pozitivní účinek na tvorbu krystalické struktury, projevující se nižší nukleační bariérou v oblasti primární krystalizace, při všech studii podrobených rychlostí chlazení. Synergického efektu vyskytujícího se zejména při vyšších rychlostech chlazení bylo dosaženo u kompozitní struktury PLLA/ATBC/KS. Při nižších rychlostech chlazení dosahoval nejvyšších hodnot krystalinity materiálový systém PLLA/PLLA-g-IA/ATBC/KS. Studium kinetiky krystalizace tak ukázalo, že kávová sedlina výrazně zvyšuje rychlost krystalizace ve všech zkoumaných polymerních systémech. Z hlediska tepelné stability snižuje kávová sedlina teplotu počátku degradace. Chemické reakci mastných kyselin obsažených v kávové sedlině s esterovými skupinami PLLA se však podařilo částečně zamezit naroubováním anhydridu kyseliny itakonové na její řetězec.

Dalším pozitivním zjištěním je, že atmosférické stárnutí nemělo vliv na teplotu degradace biokompozitních fólií PLLA s kávovou sedlinou, resp. docházelo k jejímu mírnému navýšení, což lze přisuzovat antioxidačnímu účinku kávové sedliny. Kromě chemických reakcí (např. oxidaci projevující se změnou zabarvení fólií) docházelo především k fyzikálním pochodům spojených s rozměrovými změnami fólií (smrštění) a změnou jejich nadmolekulární struktury. Ta se projevila i v oblasti jejich mechanických vlastností, kdy po atmosférickém stárnutí docházelo ke zvýšení hodnot modulu

pružnosti a meze pevnosti a ke snížení jmenovitého poměrného prodloužení při přetržení v tahu. Posuzování ztrát deformační energie v důsledku její přeměny v teplo ukázalo také pozitivní vliv kávové sedliny na tlumicí vlastnosti vyrobených biokompozitních fólií, který byl prokázán rovněž nárůstem imaginární složky dynamického modulu pružnosti při měření DMA.

Roubování řetězce PLLA anhydridem kyseliny itakonové zvýšilo teplotu počátku degradace kompozitních fólií s kávovou sedlinou. Pozitivně se promítlo také do tvorby nadmolekulární struktury zvýšením celkového stupně krystalinity. Stejného efektu bylo docíleno přítomností změkčovadla ATBC. Kombinací výše uvedených modifikací bylo dosaženo nejvyšších hodnot krystalinity při zachování žádoucích vlastností fólií, zejména vysoké tažnosti, ač samotné roubování anhydridu kyseliny itakonové na řetězec PLLA tuto vlastnost v rozporu se studií Ku Marsilly a Verbeeka [75] nezlepšovalo.

Vzhledem k prokázání uplatnitelnosti studovaných biokompozitních struktur a fólií z hlediska jejich strukturních, tepelných a mechanických vlastností a současných trendů kladoucích důraz na užívání biologicky rozložitelných polymerů v potravinářském průmyslu [101] by v navazujícím výzkumu bylo dobré provést dále studii bariérových, příp. dalších užitných vlastností, podporujících aplikaci biokompozitních struktur v obalovém průmyslu při styku s potravinami. Přínosem této práce budou také výsledky zabývající se vlivem kávové sedliny a dalších použitých aditiv na rychlost biodegradace kompozitních fólií, která je v návaznosti na výsledky diplomové práce připravována na katedře strojírenské technologie TUL.

Seznam použité literatury

- [1] SIN, Lee Tin. *Poly(lactic acid): PLA biopolymer technology and applications*. B.m.: William Andrew, 2012. ISBN 1-4377-4460-5.
- [2] CACCIOTTI, Ilaria, Stefano MORI, Valeria CHERUBINI a Francesca NANNI. Eco-sustainable systems based on poly(lactic acid), diatomite and coffee grounds extract for food packaging. *International Journal of Biological Macromolecules* [online]. 2018, **112**, 567–575. ISSN 0141-8130. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijbiomac.2018.02.018
- [3] VALEŠ, Petr. Studie struktury a vlastností polymerních kompozitů na bázi PLA a kávové sedliny. 2018.
- [4] LUKÁŠ, Vít. *Příprava a studium vlastností biopolymerního kompozitu na bázi PLA a kávové sedliny pro obalový průmysl*. Liberec, 2020. Bakalářská práce. Technická univerzita v Liberci.
- [5] BĚHÁLEK, Luboš. *Polymery*. 2016. ISBN 978-80-88058-68-7.
- [6] KROISOVÁ, Dora. *Biodegradovatelné polymery-úvod do problematiky*. B.m.: Technická univerzita v Liberci, 2009. ISBN 80-7372-468-5.
- [7] RUBAN, S Wilfred. Biobased packaging-application in meat industry. *Vet World*. 2009, **2**(2), 79–82.
- [8] MUKHERJEE, Tapasi a Nhol KAO. PLA Based Biopolymer Reinforced with Natural Fibre: A Review. *Journal of Polymers and the Environment* [online]. 2011, **19**(3), 714. ISSN 1572-8900. Dostupné z: doi:10.1007/s10924-011-0320-6
- [9] CUTTER, Catherine Nettles. Microbial control by packaging: a review. *Critical reviews in food science and nutrition*. 2002, **42**(2), 151–161. ISSN 1040-8398.
- [10] 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 0924-2244. Dostupné z: doi:10.1016/j.tifs.2008.07.003
- [11] 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. Dostupné z: doi:10.1021/acs.est.8b06984
- [12] Global plastic production 1950-2019. *Statista* [online]. [vid. 2021-04-09]. Dostupné z: <https://www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950/>
- [13] EUBIO_ADMIN. Market. *European Bioplastics e.V.* [online]. [vid. 2021-04-08]. Dostupné z: <https://www.european-bioplastics.org/market/>
- [14] MASUTANI, Kazunari a Yoshiharu KIMURA. Present Situation and Future Perspectives of Poly(lactic acid). In: Maria Laura DI LORENZO a René ANDROSCH, ed. *Synthesis, Structure and Properties of Poly(lactic acid)* [online]. Cham: Springer International Publishing, 2018, s. 1–25. ISBN 978-3-319-64230-7. Dostupné z: doi:10.1007/12_2016_16

- [15] FARAH, Shady, Daniel G. ANDERSON a Robert LANGER. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review. *PLA biodegradable polymers* [online]. 2016, **107**, 367–392. ISSN 0169-409X. Dostupné z: doi:10.1016/j.addr.2016.06.012
- [16] JAMSHIDIAN, Majid, Elmira Arab TEHRANY, Muhammad IMRAN, Muriel JACQUOT a Stéphane DESOBRY. Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* [online]. 2010, **9**(5), 552–571. ISSN 1541-4337. Dostupné z: doi:10.1111/j.1541-4337.2010.00126.x
- [17] LASPRILLA, Astrid J.R., Guillermo A.R. MARTINEZ, Betânia H. LUNELLI, André L. JARDINI a Rubens Maciel FILHO. Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices — A review. *Systems Biology for Biomedical Innovation* [online]. 2012, **30**(1), 321–328. ISSN 0734-9750. Dostupné z: doi:10.1016/j.biotechadv.2011.06.019
- [18] BYERS, Jeffery A., Ashley B. BIERNESSER, Kayla R. DELLE CHIAIE, Aman KAUR a Jeffrey A. KEHL. Catalytic Systems for the Production of Poly(lactic acid). In: Maria Laura DI LORENZO a René ANDROSCH, ed. *Synthesis, Structure and Properties of Poly(lactic acid)* [online]. Cham: Springer International Publishing, 2018, s. 67–118. ISBN 978-3-319-64230-7. Dostupné z: doi:10.1007/12_2017_20
- [19] DRUMRIGHT, R. E., P. R. GRUBER a D. E. HENTON. Polylactic Acid Technology. *Advanced Materials* [online]. 2000, **12**(23), 1841–1846. ISSN 0935-9648. Dostupné z: doi:10.1002/1521-4095(200012)12:23<1841::AID-ADMA1841>3.0.CO;2-E
- [20] 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 0079-6700. Dostupné z: doi:10.1016/j.progpolymsci.2009.12.003
- [21] AURAS, Rafael, Bruce HARTE a Susan SELKE. An Overview of Poly lactides as Packaging Materials. *Macromolecular Bioscience* [online]. 2004, **4**(9), 835–864. ISSN 1616-5187. Dostupné z: doi:10.1002/mabi.200400043
- [22] JANORKAR, Amol V., Andrew T. METTERS a Douglas E. HIRT. Modification of Poly(lactic acid) Films: Enhanced Wettability from Surface-Confined Photografting and Increased Degradation Rate Due to an Artifact of the Photografting Process. *Macromolecules* [online]. 2004, **37**(24), 9151–9159. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/ma049056u
- [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 0141-3910. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymdegradstab.2015.08.016
- [24] KAWAI, Fusako. Polylactic Acid (PLA)-Degrading Microorganisms and PLA Depolymerases. In: *ACS Symposium Series* [online]. 2010, s. 405–414. ISBN 0-8412-2581-8. Dostupné z: doi:10.1021/bk-2010-1043.ch027
- [25] MOHANTY, Amar K, Manjusri MISRA a Lawrence T DRZAL. *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites*. B.m.: CRC press, 2005. ISBN 0-203-50820-3.
- [26] *ScienceDirect.com | Science, health and medical journals, full text articles and books.* [online]. [vid. 2021-04-09]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/>

- [27] ZAABA, Nor Fasihah a Mariatti JAAFAR. A review on degradation mechanisms of polylactic acid: Hydrolytic, photodegradative, microbial, and enzymatic degradation. *Polymer Engineering & Science* [online]. 2020, **60**(9), 2061–2075. ISSN 0032-3888. Dostupné z: doi:10.1002/pen.25511
- [28] MAIZA, Mounira, Mohamed Tahar BENANIBA, Guilhem QUINTARD a Valerie MASSARDIER-NAGEOTTE. Biobased additive plasticizing Polylactic acid (PLA). *Polimeros*. 2015, **25**(6), 581–590. ISSN 0104-1428.
- [29] SALMERÓN SÁNCHEZ, Manuel, Vincent B. F. MATHOT, Geert VANDEN POEL a José Luis GÓMEZ RIBELLES. Effect of the Cooling Rate on the Nucleation Kinetics of Poly(L-Lactic Acid) and Its Influence on Morphology. *Macromolecules* [online]. 2007, **40**(22), 7989–7997. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/ma0712706
- [30] ANDERSON, Kelly S, Kathleen M SCHRECK a Marc A HILLMYER. Toughening polylactide. *Polymer Reviews*. 2008, **48**(1), 85–108. ISSN 1558-3724.
- [31] *CAMPUSplastics* [online]. [vid. 2021-05-28]. Dostupné z: <https://www.campusplastics.com/>
- [32] GUPTA, Bhuvanesh, Nilesh REVAGADE a Jöns HILBORN. Poly(lactic acid) fiber: An overview. *Progress in Polymer Science* [online]. 2007, **32**(4), 455–482. ISSN 0079-6700. Dostupné z: doi:10.1016/j.progpolymsci.2007.01.005
- [33] SÖDERGÅRD, Anders a Mikael STOLT. Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition. *Progress in Polymer Science* [online]. 2002, **27**(6), 1123–1163. ISSN 0079-6700. Dostupné z: doi:10.1016/S0079-6700(02)00012-6
- [34] GARLOTTA, Donald. A literature review of poly (lactic acid). *Journal of Polymers and the Environment*. 2001, **9**(2), 63–84. ISSN 1572-8900.
- [35] HABR, Jiří. Výzkum technologie přípravy a zpracování kompozitů s PLA matricí a vlákny rostlinného původu. 2016.
- [36] HAW, Tan Ching, Azizan AHMAD a Farah Hannan ANUAR. Synthesis and characterization of poly(D,L-lactide)-poly(ethylene glycol) multiblock poly(ether-ester-urethane)s. *AIP Conference Proceedings* [online]. 2015, **1678**(1), 050025. ISSN 0094-243X. Dostupné z: doi:10.1063/1.4931304
- [37] PEREGO, Gabriele, Gian Domenico CELLA a Catia BASTIOLI. Effect of molecular weight and crystallinity on poly (lactic acid) mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*. 1996, **59**(1), 37–43. ISSN 0021-8995.
- [38] ACHMAD, Feerzet, Kenji YAMANE, Shi QUAN a Takao KOKUGAN. Synthesis of polylactic acid by direct polycondensation under vacuum without catalysts, solvents and initiators. *Chemical Engineering Journal*. 2009, **151**(1–3), 342–350. ISSN 1385-8947.
- [39] AHMED, Jasim a Sunil K. VARSHNEY. Polylactides—Chemistry, Properties and Green Packaging Technology: A Review. *International Journal of Food Properties* [online]. 2011, **14**(1), 37–58. ISSN 1094-2912. Dostupné z: doi:10.1080/10942910903125284
- [40] NAFFAKH, Mohammed, Carlos MARCO a Gary ELLIS. Non-Isothermal Cold-Crystallization Behavior and Kinetics of Poly(L-Lactic Acid)/WS2 Inorganic Nanotube Nanocomposites. *Polymers* [online]. 2015, **7**(11). ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym7111507

- [41] XIAO, Lin, Bo WANG, Guang YANG a Mario GAUTHIER. Poly(Lactic Acid)-Based Biomaterials: Synthesis, Modification and Applications. In: *Biomedical Science, Engineering and Technology* [online]. 2012. ISBN 978-953-307-471-9. Dostupné z: doi:10.5772/23927
- [42] KULINSKI, Z., E. PIORKOWSKA, K. GADZINOWSKA a M. STASIAK. Plasticization of Poly(L-lactide) with Poly(propylene glycol). *Biomacromolecules* [online]. 2006, **7**(7), 2128–2135. ISSN 1525-7797. Dostupné z: doi:10.1021/bm060089m
- [43] HU, Y., M. ROGUNOVA, V. TOPOLKARAEV, A. HILTNER a E. BAER. Aging of poly(lactide)/poly(ethylene glycol) blends. Part 1. Poly(lactide) with low stereoregularity. In *Honour of Ian Ward's 75th Birthday* [online]. 2003, **44**(19), 5701–5710. ISSN 0032-3861. Dostupné z: doi:10.1016/S0032-3861(03)00614-1
- [44] HASSOUNA, Fatima, Jean-Marie RAQUEZ, Frédéric ADDIEGO, Philippe DUBOIS, Valérie TONIAZZO a David RUCH. New approach on the development of plasticized polylactide (PLA): Grafting of poly(ethylene glycol)(PEG) via reactive extrusion. *European Polymer Journal*. 2011, **47**(11), 2134–2144. ISSN 0014-3057.
- [45] PUTHUMANA, Manju, P. SANTHANA GOPALA KRISHNAN a Sanjay Kumar NAYAK. Chemical modifications of PLA through copolymerization. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization* [online]. 2020, **25**(8), 634–648. ISSN 1023-666X. Dostupné z: doi:10.1080/1023666X.2020.1830650
- [46] QUYNH, Tran Minh, Hiroshi MITOMO, Long ZHAO a Shigeo ASAI. The radiation crosslinked films based on PLLA/PDLA stereocomplex after TAIC absorption in supercritical carbon dioxide. *Carbohydrate polymers*. 2008, **72**(4), 673–681. ISSN 0144-8617.
- [47] MITOMO, Hiroshi, Ayako KANEDA, Tran Minh QUYNH, Naotsugu NAGASAWA a Fumio YOSHII. Improvement of heat stability of poly(L-lactic acid) by radiation-induced crosslinking. *Polymer*. 2005, **46**(13), 4695–4703. ISSN 0032-3861.
- [48] YANG, Sen-lin, Zhi-Hua WU, Wei YANG a Ming-Bo YANG. Thermal and mechanical properties of chemical crosslinked polylactide (PLA). *Polymer Testing* [online]. 2008, **27**(8), 957–963. ISSN 0142-9418. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymertesting.2008.08.009
- [49] QUYNH, Tran Minh, Hiroshi MITOMO, Naogutsu NAGASAWA, Yuki WADA, Fumio YOSHII a Masao TAMADA. Properties of crosslinked polylactides (PLLA & PDLA) by radiation and its biodegradability. *European Polymer Journal*. 2007, **43**(5), 1779–1785. ISSN 0014-3057.
- [50] BEDNAREK, Melania, Katarina BORSKA a Przemysław KUBISA. New Polylactide-Based Materials by Chemical Crosslinking of PLA. *Polymer Reviews* [online]. 2020, 1–27. ISSN 1558-3724. Dostupné z: doi:10.1080/15583724.2020.1855194
- [51] TAKAMURA, Masumi, Tomoyuki NAKAMURA, Tatsuhiro TAKAHASHI a Kiyohito KOYAMA. Effect of type of peroxide on cross-linking of poly(L-lactide). *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2008, **93**(10), 1909–1916. ISSN 0141-3910. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymdegradstab.2008.07.001
- [52] TAKAMURA, Masumi, Tomoyuki NAKAMURA, Seigou KAWAGUCHI, Tatsuhiro TAKAHASHI a Kiyohito KOYAMA. Molecular characterization and crystallization behavior of peroxide-induced slightly crosslinked poly(L-lactide) during extrusion. *Polymer Journal* [online]. 2010, **42**(7), 600–608. ISSN 1349-0540. Dostupné z: doi:10.1038/pj.2010.42

- [53] TAKAMURA, Masumi, Masataka SUGIMOTO, Seigou KAWAGUCHI, Tatsuhiro TAKAHASHI a Kiyohito KOYAMA. Influence of extrusion temperature on molecular architecture and crystallization behavior of peroxide-induced slightly crosslinked poly(L-lactide) by reactive extrusion. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2012, **123**(3), 1468–1478. ISSN 0021-8995. Dostupné z: doi:10.1002/app.34618
- [54] KRATOCHVÍL, Bohumil, Václav ŠVORČÍK a Dalibor VOJTĚCH. *Úvod do studia materiálů*. B.m.: Vysoká škola chemicko-technologická Praha, 2005. ISBN 80-7080-568-4.
- [55] *Young's Modulus - Density* [online]. [vid. 2021-05-28]. Dostupné z: http://www-materials.eng.cam.ac.uk/mpsite/interactive_charts/stiffness-density/NS6Chart.html
- [56] EHRENSTEIN, Gottfried W. *Polymerní kompozitní materiály*. V ČR 1. vyd. Praha: Scientia, 2009. ISBN 978-80-86960-29-6.
- [57] LAŠ, Vladislav. *Mechanika kompozitních materiálů*. B.m.: Západočeská univerzita, 2008. ISBN 80-7043-689-1.
- [58] SUN, Jingyao, Jingjing SHEN, Shoukai CHEN, Merideth A. COOPER, Hongbo FU, Daming WU a Zhaogang YANG. Nanofiller Reinforced Biodegradable PLA/PHA Composites: Current Status and Future Trends. *Polymers* [online]. 2018, **10**(5). ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym10050505
- [59] JANČÁŘ, Josef, VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ., a CHEMICKÁ FAKULTA. *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2003. ISBN 80-214-2443-5.
- [60] NETRAVALI, Anil a Shitij CHABBA. Composites get greener. *Materials Today - MATER TODAY* [online]. 2003, **6**, 22–29. Dostupné z: doi:10.1016/S1369-7021(03)00427-9
- [61] MURARIU, Marius a Philippe DUBOIS. PLA composites: From production to properties. *PLA biodegradable polymers* [online]. 2016, **107**, 17–46. ISSN 0169-409X. Dostupné z: doi:10.1016/j.addr.2016.04.003
- [62] FU, Shao-Yun, Bernd LAUKE a Y.-W 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**, 933–961. Dostupné z: doi:10.1016/j.compositesb.2008.01.002
- [63] MURARIU, M, F LAOUTID, Ph DUBOIS, G FONTAINE, S BOURBIGOT, E DEVAUX, C CAMPAGNE, M FERREIRA a S SOLARSKI. Pathways to biodegradable flame retardant polymer (nano) composites. In: *Polymer Green Flame Retardants*. B.m.: Elsevier, 2014, s. 709–773.
- [64] BRZEZIŃSKI, Marek a Tadeusz BIELA. Polylactide nanocomposites with functionalized carbon nanotubes and their stereocomplexes: A focused review. *Materials Letters*. 2014, **121**, 244–250. ISSN 0167-577X.
- [65] BATTEGAZZORE, Daniele, Amir NOORI a Alberto FRACHE. Natural wastes as particle filler for poly (lactic acid)-based composites. *Journal of Composite Materials*. 2019, **53**(6), 783–797. ISSN 0021-9983.
- [66] SONGTIPYA, Ladawan, Thitirat LIMCHU, Suphatchara PHUTTHARAK, Ponusa SONGTIPYA a Ekwipoo KALKORNSURAPRANEE. Poly (lactic acid)-based Composites Incorporated with Spent

- Coffee Ground and Tea Leave for Food Packaging Application: A Waste to Wealth. In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. B.m.: IOP Publishing, 2019, s. 012047. ISBN 1757-899X.
- [67] BALLESTEROS, Lina F, José A TEIXEIRA a Solange I MUSSATTO. Chemical, functional, and structural properties of spent coffee grounds and coffee silverskin. *Food and bioprocess technology*. 2014, **7**(12), 3493–3503. ISSN 1935-5149.
- [68] MUSSATTO, Solange I, Ercília MS MACHADO, Silvia MARTINS a José A TEIXEIRA. Production, composition, and application of coffee and its industrial residues. *Food and Bioprocess Technology*. 2011, **4**(5), 661–672. ISSN 1935-5149.
- [69] GARCÍA-GARCÍA, Daniel, A CARBONELL, MD SAMPER, David GARCÍA-SANOQUERA a R BALART. Green composites based on polypropylene matrix and hydrophobized spend coffee ground (SCG) powder. *Composites part B: engineering*. 2015, **78**, 256–265. ISSN 1359-8368.
- [70] WU, Chin-San. Renewable resource-based green composites of surface-treated spent coffee grounds and polylactide: Characterisation and biodegradability. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2015, **121**, 51–59. ISSN 0141-3910. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymdegradstab.2015.08.011
- [71] 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. In: *Key Engineering Materials*. B.m.: Trans Tech Publ, 2019, s. 87–93. ISBN 3-0357-1552-1.
- [72] SUADUANG, N, S ROSS, GM ROSS, S PRATUMSHAT a S MAHASARANON. Effect of spent coffee grounds filler on the physical and mechanical properties of poly (lactic acid) bio-composite films. *Materials Today: Proceedings*. 2019, **17**, 2104–2110. ISSN 2214-7853.
- [73] SUADUANG, Nattawut, Sukunya ROSS, Gareth M. ROSS, Supatra WANGSOUB 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
- [74] KIM, Jang-Kyo a Yiu-Wing MAI. *Engineered interfaces in fiber reinforced composites*. B.m.: Elsevier, 1998. ISBN 0-08-053097-4.
- [75] KU MARSILLA, K.I. a C.J.R. VERBEEK. Modification of poly(lactic acid) using itaconic anhydride by reactive extrusion. *European Polymer Journal* [online]. 2015, **67**, 213–223. ISSN 0014-3057. Dostupné z: doi:10.1016/j.eurpolymj.2015.03.054
- [76] *Total Corbion PLA* [online]. [vid. 2021-04-11]. Dostupné z: <https://www.total-corbion.com/about-total-corbion-pla/>
- [77] *PDS Luminy L130* [online]. [vid. 2021-05-23]. Dostupné z: <https://www.total-corbion.com/downloads/>
- [78] Nařízení Komise (EU) č. 10/2011 ze dne 14. ledna 2011 o materiálech a předmětech z plastů určených pro styk s potravinami. nedatováno, 89.
- [79] *Retsch : Rotorové mlýny : ZM 200 : Funkce a charakteristiky* [online]. [vid. 2021-05-13]. Dostupné z: <https://www.retsch.cz/cz/produkty/mleti/rotorove-mlyny/zm-200/funkce-a-charakteristiky/>

- [80] *Retsch : Kulové mlýny : CryoMill : Funkce a charakteristiky* [online]. [vid. 2021-05-13]. Dostupné z: <https://www.retsch.cz/cz/produkty/mleti/kulove-mlyny/cryomill/oscilacni-mlyn-cryomill/>
- [81] *vybaveni-73.jpg (360×270)* [online]. [vid. 2021-05-28]. Dostupné z: <https://www.ipm.cz/wp-content/uploads/2018/05/vybaveni-73.jpg>
- [82] *s-l1600.jpg (1600×1233)* [online]. [vid. 2021-05-23]. Dostupné z: <https://i.ebayimg.com/images/g/Z9kAAOSwzVdfmvNj/s-l1600.jpg>
- [83] *ČSN EN ISO 11357: Plasty - Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC)*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2017.
- [84] SARASUA, Jose-Ramon, Robert E. PRUD'HOMME, Muriel WISNIEWSKI, Alain LE BORGNE a Nicolas SPASSKY. Crystallization and Melting Behavior of Polylactides. *Macromolecules* [online]. 1998, **31**(12), 3895–3905. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/ma971545p
- [85] COBURN, Nigel, Paula DOUGLAS, Derya KAYA, Jaipal GUPTA a Tony MCNALLY. Isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of composites of poly(propylene) and MWCNTs. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research* [online]. 2018, **1**(1), 99–110. ISSN 2542-5048. Dostupné z: doi:10.1016/j.aiepr.2018.06.001
- [86] ZENZINGEROVÁ, Soňa. Polymerní směsi obsahující polybutylentereftalát (PBT)-reakční směšování. 2019.
- [87] KRATOCHVÍL, Jaroslav a Ivan KELNAR. A simple method of evaluating non-isothermal crystallization kinetics in multicomponent polymer systems. *Polymer Testing* [online]. 2015, **47**, 79–86. ISSN 0142-9418. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymertesting.2015.07.010
- [88] Multimedia center / downloads. *Weiss Technik* [online]. [vid. 2021-05-28]. Dostupné z: <https://www.weiss-technik.com/en/multimedia-center-downloads/operating-manual/weiss-technik>
- [89] *ČSN EN IEC 60068-2-5: Zkoušení vlivů prostředí - Část 2-5: Zkoušky - Zkouška S: Simulované sluneční záření na úrovni zemského povrchu a návod pro zkoušky slunečním zářením a působením klimatických vlivů*. ed. 2. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2018.
- [90] *DIN 75220: Ageing of automotive components in solar simulation units*. 1992.
- [91] *Grafické rozhraní pro zobrazení měření teploty, vlhkosti a tlaku vzduchu v Chlumci nad Cidlinou* [online]. [vid. 2021-05-15]. Dostupné z: <https://www.qpro.cz/Archiv-teploty-vlhkosti-tlaku-v-Chlumci>
- [92] *Fotovoltaika - sluneční záření v České republice* [online]. [vid. 2021-05-15]. Dostupné z: <http://www.isofenenergy.cz/Slunecni-zareni-v-CR.aspx>
- [93] *ČSN EN 60068-2-30: Zkoušení vlivů prostředí - Část 2-30: Zkoušky - Zkouška Db: Vlhké teplo cyklické (cyklus 12 h + 12 h)*. ed. 2. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2006.
- [94] *ČSN EN ISO 527: Plasty – Stanovení tahových vlastností*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2020.

- [95] GUPTA, Anju, William SIMMONS, Gregory T. SCHUENEMAN a Eric A. MINTZ. Lignin-coated cellulose nanocrystals as promising nucleating agent for poly(lactic acid). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2016, **126**(3), 1243–1251. ISSN 1588-2926. Dostupné z: doi:10.1007/s10973-016-5657-6
- [96] YANG, W., E. FORTUNATI, F. DOMINICI, G. GIOVANALE, A. MAZZAGLIA, G.M. BALESTRA, J.M. KENNY a D. PUGLIA. Synergic effect of cellulose and lignin nanostructures in PLA based systems for food antibacterial packaging. *European Polymer Journal* [online]. 2016, **79**, 1–12. ISSN 0014-3057. Dostupné z: doi:10.1016/j.eurpolymj.2016.04.003
- [97] BĚHÁLEK, Luboš, Martin BORŮVKA, Pavel BRDLÍK, Jiří HABR, Petr LENFELD, Dora KROISOVÁ, Filip VESELKA a Jan NOVÁK. Thermal properties and non-isothermal crystallization kinetics of biocomposites based on poly(lactic acid), rice husks and cellulose fibres. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2020, **142**(2), 629–649. ISSN 1588-2926. Dostupné z: doi:10.1007/s10973-020-09894-3
- [98] NEKHAMANURAK, Bawornkit, Pajaera PATANATHABUTR a Nattakarn HONGSRIPHAN. The Influence of Micro-/Nano-CaCO₃ on Thermal Stability and Melt Rheology Behavior of Poly(Lactic Acid). *11th Eco-Energy and Materials Science and Engineering (11th EMSES)* [online]. 2014, **56**, 118–128. ISSN 1876-6102. Dostupné z: doi:10.1016/j.egypro.2014.07.139
- [99] PANTANI, Roberto a Andrea SORRENTINO. Influence of crystallinity on the biodegradation rate of injection-moulded poly(lactic acid) samples in controlled composting conditions. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2013, **98**(5), 1089–1096. ISSN 0141-3910. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymdegradstab.2013.01.005
- [100] SHAW, Montgomery T a William J MACKNIGHT. *Introduction to polymer viscoelasticity*. B.m.: John Wiley & Sons, 2018. ISBN 1-119-18181-X.
- [101] *EUR-Lex - 52018DC0028 - EN - EUR-Lex* [online]. [vid. 2021-06-01]. Dostupné z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/ALL/?uri=CELEX:52018DC0028>

Seznam příloh

Příloha 1: Materiálový list biopolymeru PLLA Luminy L130

Příloha 2: Měření velikosti částic kávové sedliny

Příloha 3: Záznamy TG křivek

Příloha 4: Záznam průběhu atmosférického stárnutí

Příloha 5: Záznamy DSC analýzy kompozitních fólií před a po atmosférickém stárnutí

Příloha 6: Záznamy statické zkoušky tahem

Příloha 7: Záznamy měření ztrát deformační energie

Příloha 1: Materiálový list biopolymeru PLLA Luminy® L130

Product Data Sheet

Luminy® L130

Revision date 07 May 2019

Page 1 of 3

Date previous version 01 Sep 2017

Version & language 7.0/972 - EN

Product availability Global

Product status Commercial

PRODUCT DATA SHEET
LUMINY® L130

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

DESCRIPTION

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

TYPICAL PROPERTIES*

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

* Typical properties, not to be interpreted as specifications.
[†] HDT @ 0.45MPa flexural. HDT depends on processing conditions. For crystalline resins, formulation included 3-7% nucleating agent (Luminy® D570) and molding took place in a 90-100°C mold.

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 LD 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

Pre-drying	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 _{barrel}	180-220°C
T _{cooling}	20-30°C
T _{mold cavity}	90-100°C
Back pressure (Bar, specific)	50-100 bar
Screw speed	As slow as possible

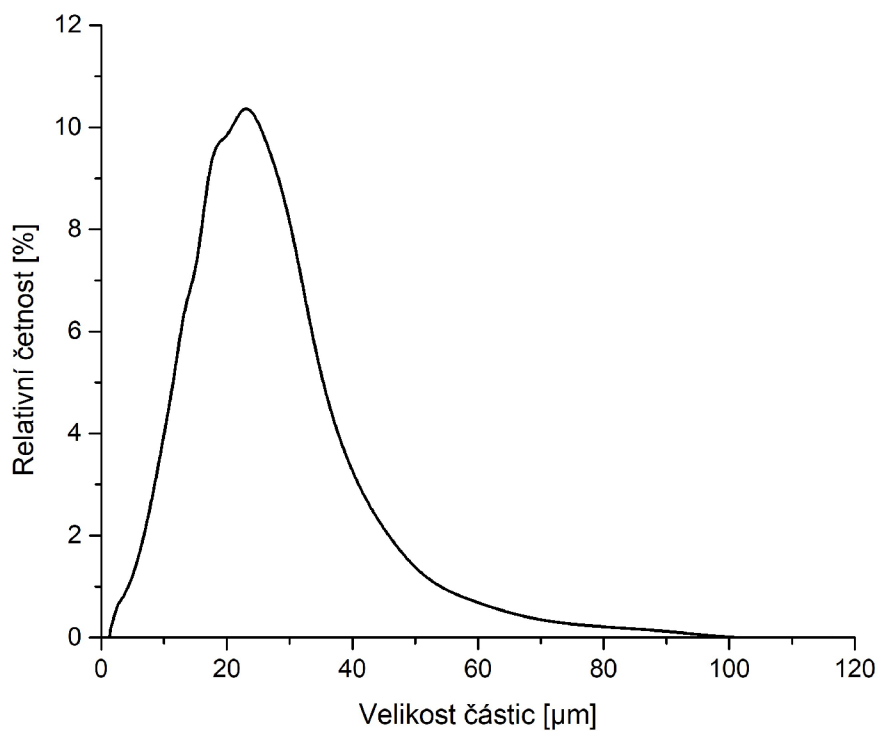
Typical settings, may require optimization

© Copyright 2019 Total Corbion PLA. All rights reserved. No part of this publication may be copied, disseminated, reproduced, stored in a retrieval system or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without permission of the publisher. No representation or warranty is made as to the truth or accuracy of any data, information or opinions contained herein or as to their suitability for any purpose, condition or application. Please refer 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 product in conflict with existing safety clearing any material or its use. TOTAL is a trademark owned and registered by Total S.A., used with license by Total Corbion PLA BV. CORBION is a trademark owned and registered by CORBION N.V., used with license by Total Corbion PLA BV.

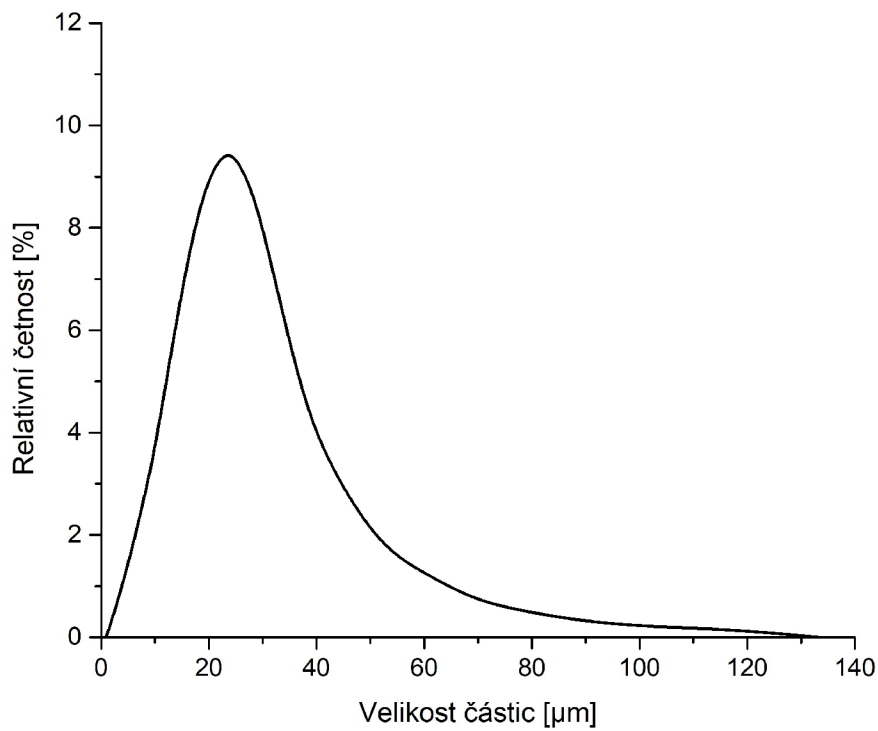
P1/1 Materiálový list PLLA Luminy® L130

106

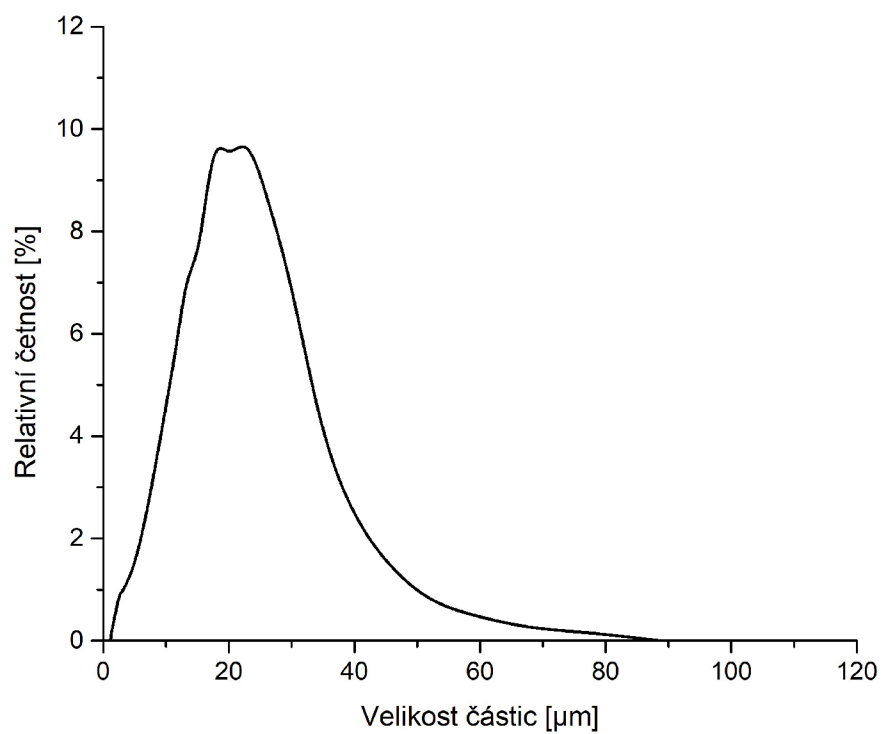
Příloha 2: Měření velikosti částic namleté kávové sedliny na analyzátoru Horiba LA-920



P2/1 Distribuční křivka prvního měření velikosti částic kávové sedliny

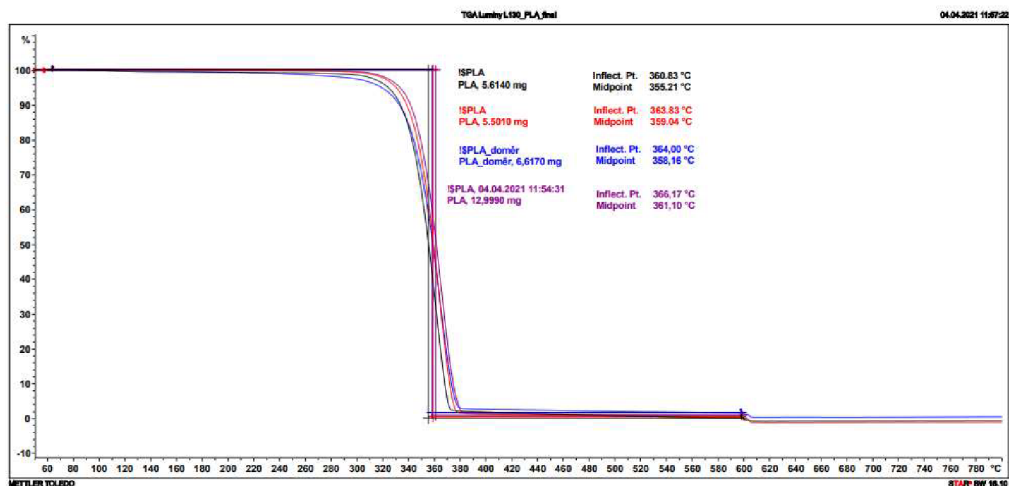


P2/2 Distribuční křivka druhého měření velikosti částic kávové sedliny

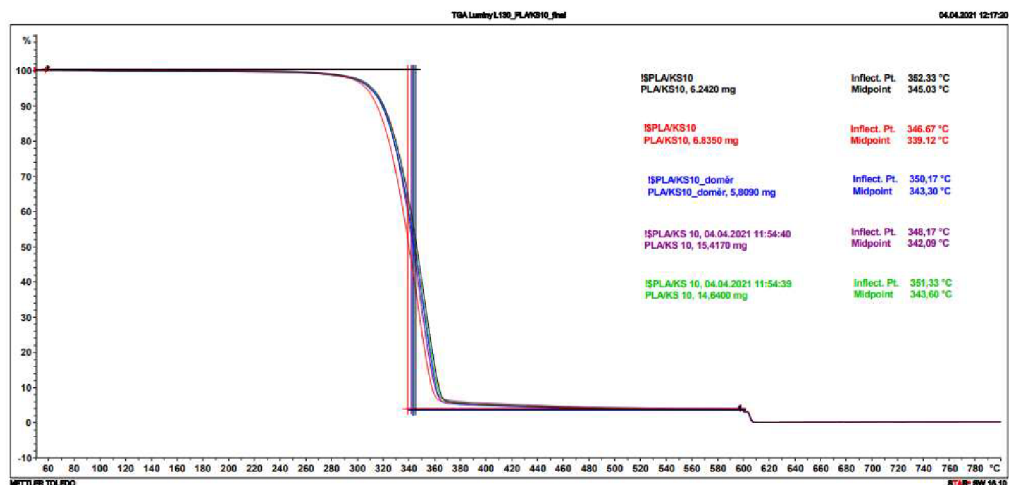


P2/3 Distribuční křivka třetího měření velikosti částic kávové sedliny

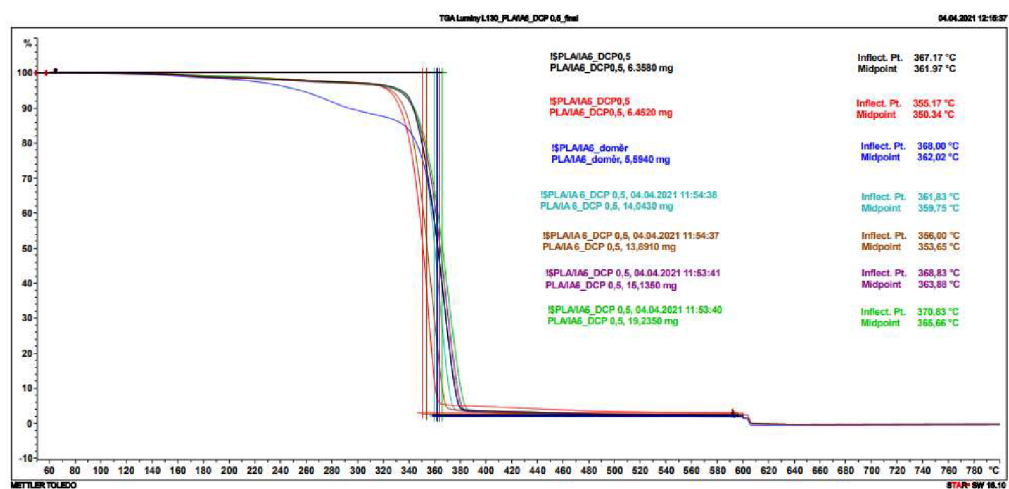
Příloha 3: Záznamy TG křivek



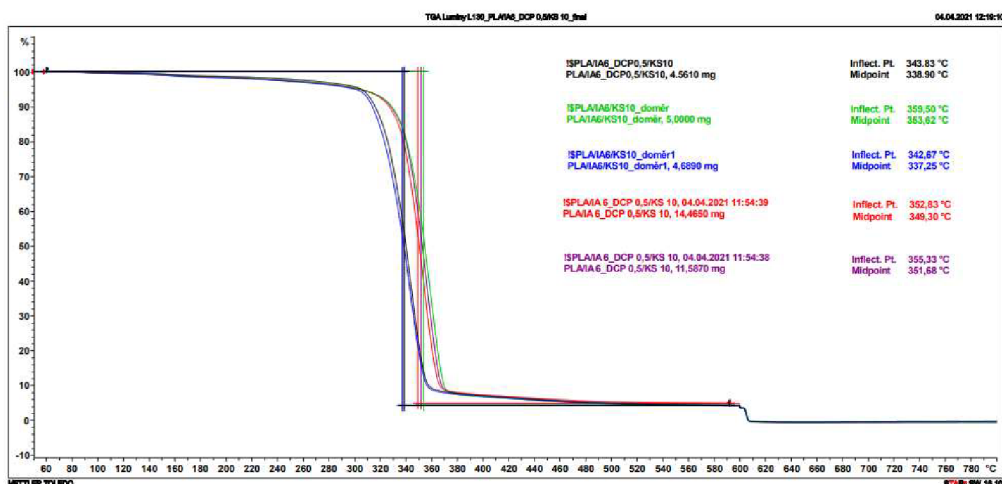
P3/1 TG křivky PLLA Luminy L130 (teplota degradace při maximálním úbytku hmotnosti)



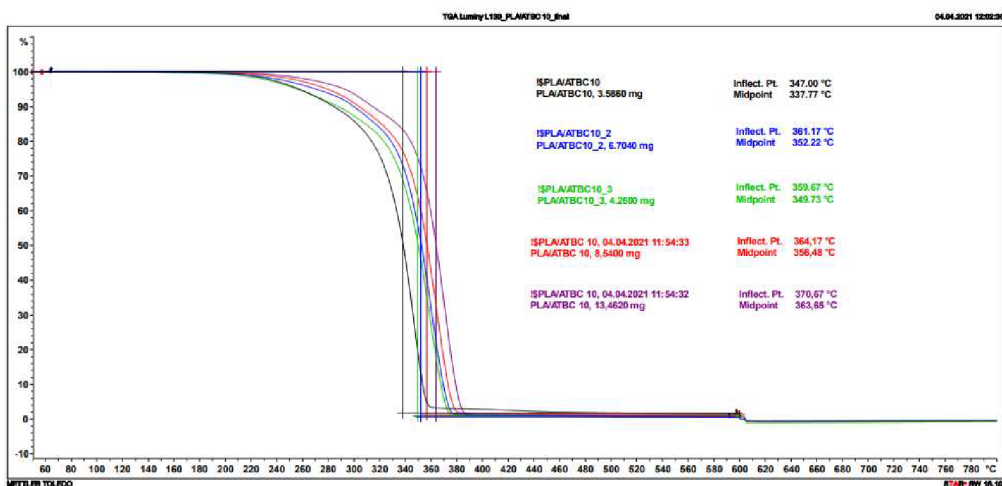
P3/2 TG křivky PLLA/KS (teplota degradace při maximálním úbytku hmotnosti)



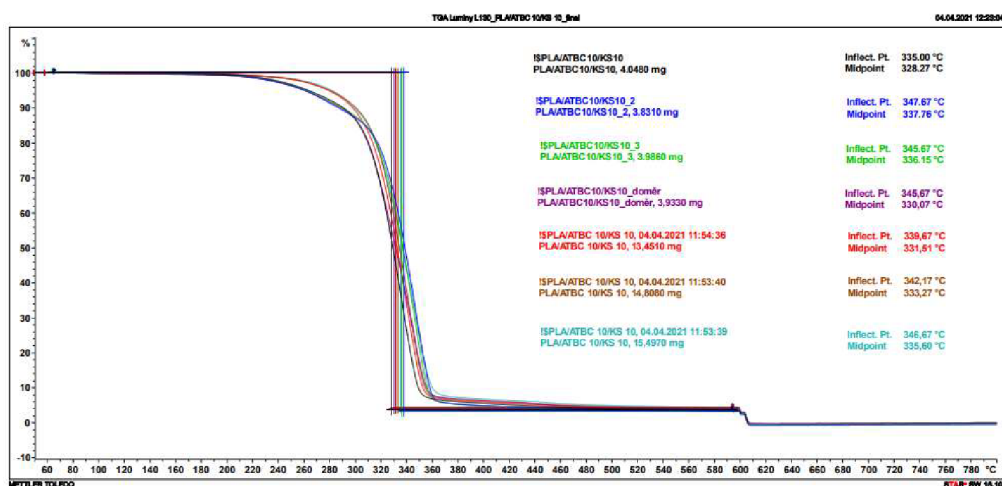
P3/3 TG křivky PLLA/PLLA-g-IA (teplota degradace při maximálním úbytku hmotnosti)



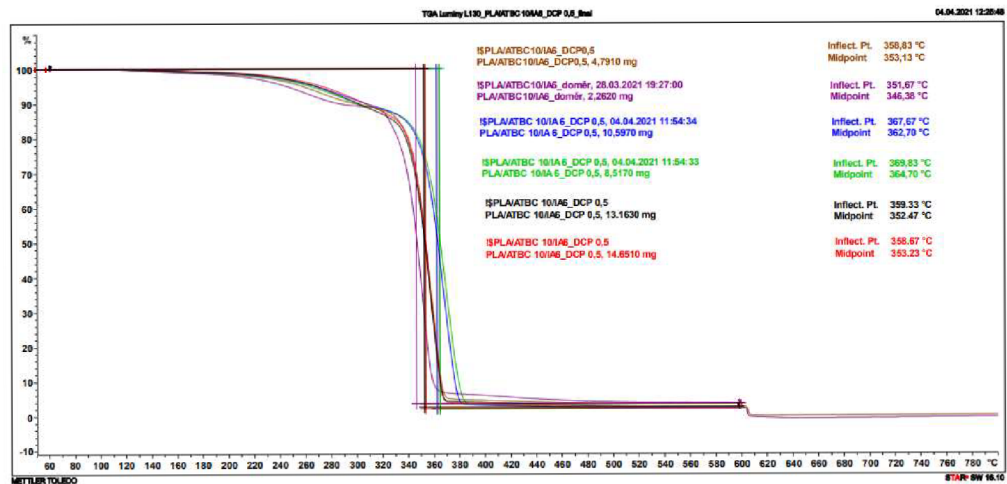
P3/4 TG křivky PLLA/PLLA-g-IA/KS (teplota degradace při maximálním úbytku hmotnosti)



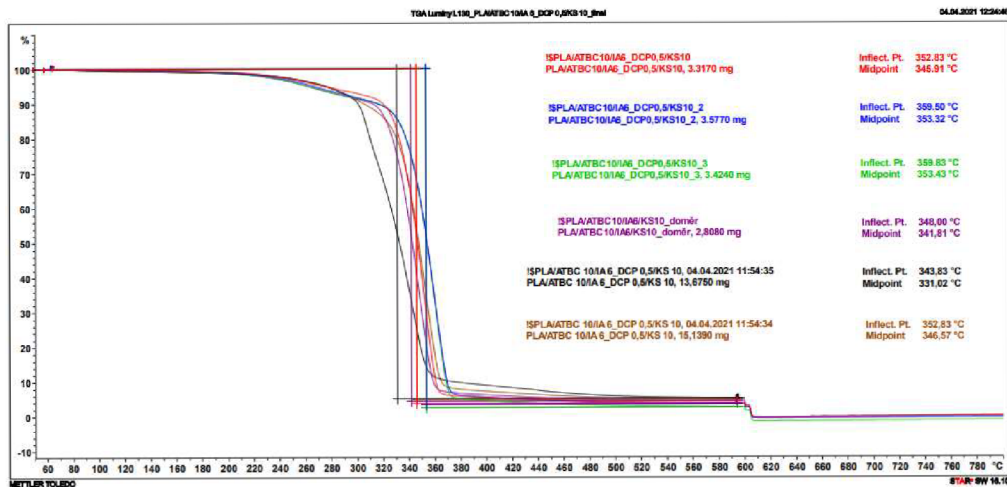
P3/5 TG křivky PLLA/ATBC (teplota degradace při maximálním úbytku hmotnosti)



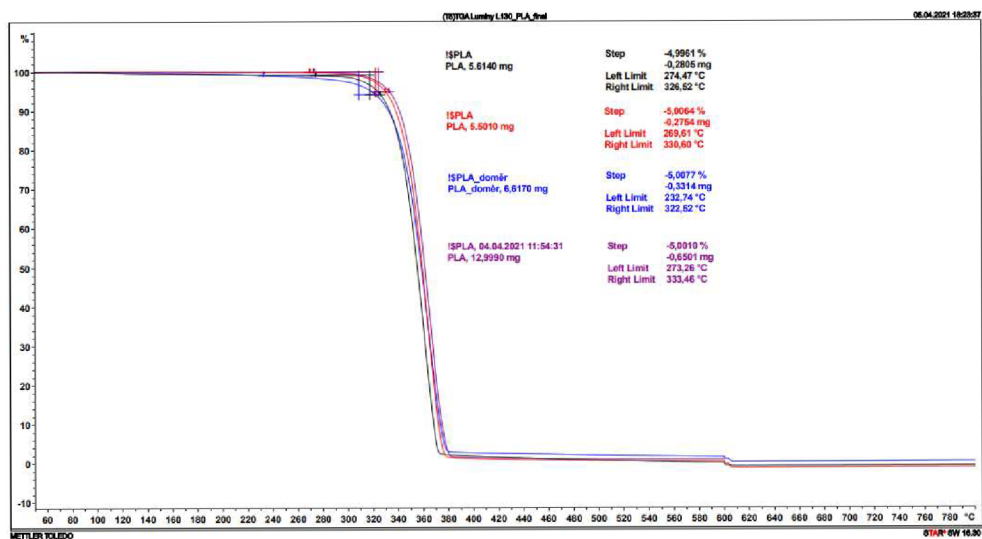
P3/6 TG křivky PLLA/ATBC/KS (teplota degradace při maximálním úbytku hmotnosti)



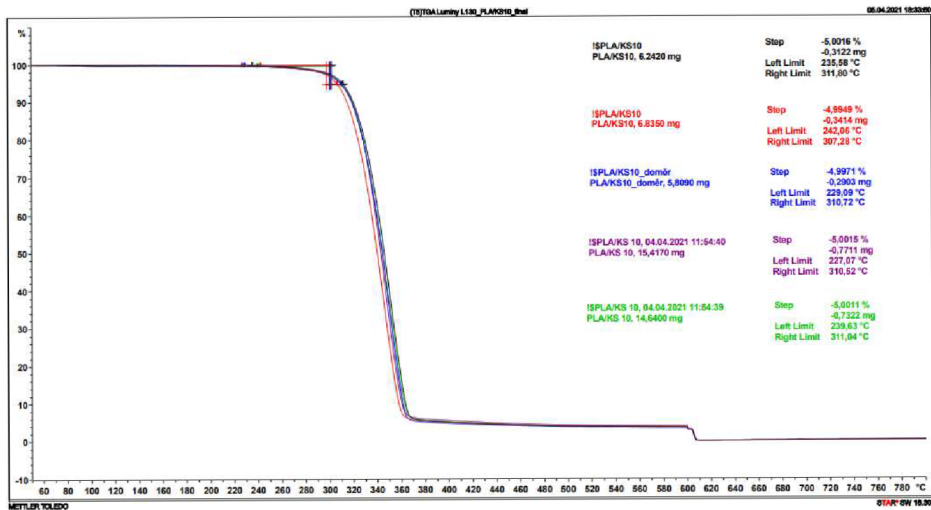
P3/7 TG křivky PLLA/PLLA-g-IA/ATBC (teplota degradace při maximálním úbytku hmotnosti)



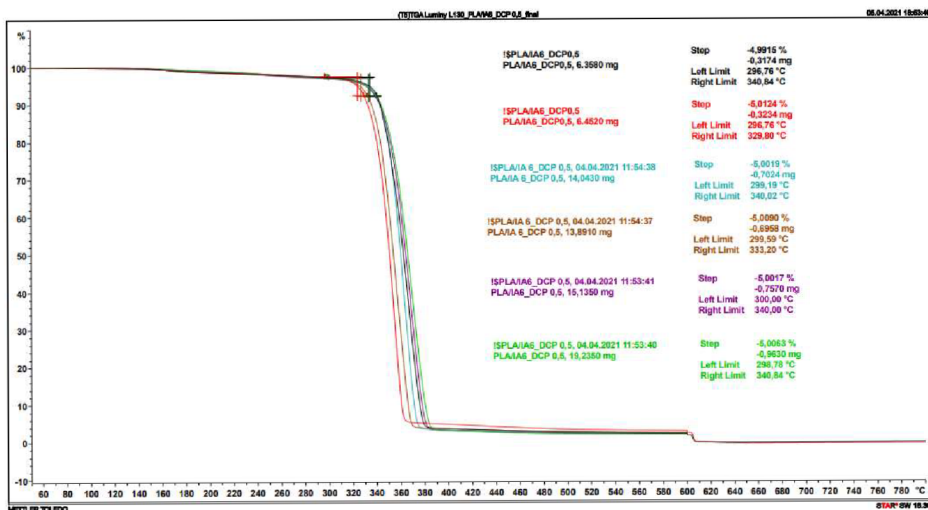
P3/8 TG křivky PLLA/PLLA-g-IA/ATBC/KS (teplota degradace při maximálním úbytku hmotnosti)



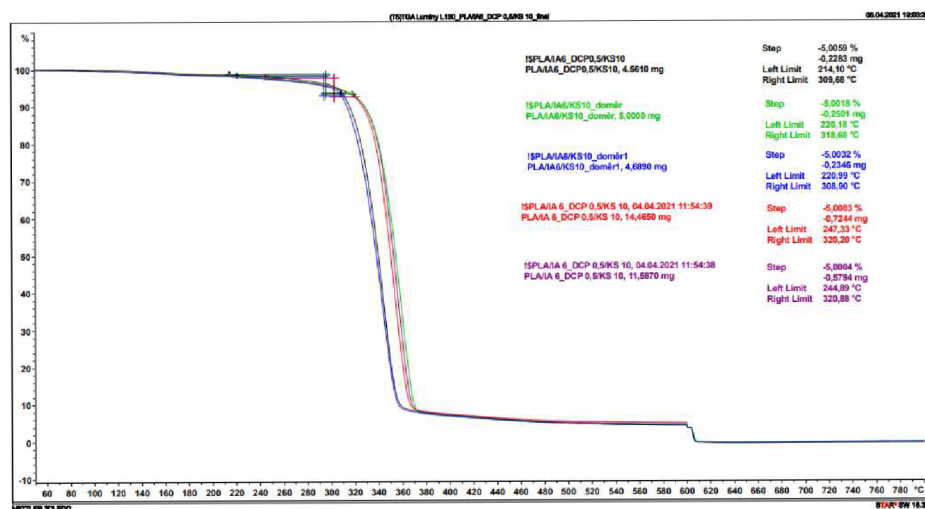
P3/9 TG křivky PLLA Luminy L130 (teplota počátku degradace)



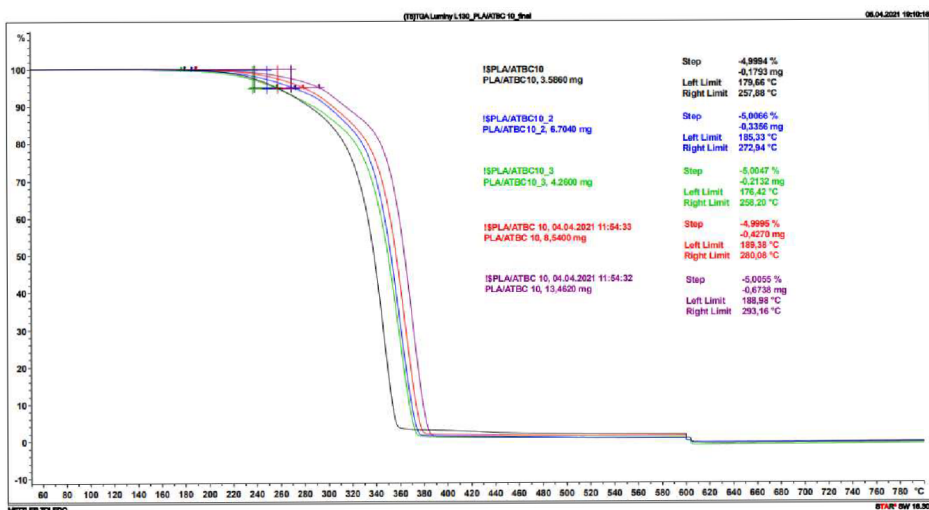
P3/10 TG křivky PLLA/KS (teplota počátku degradace)



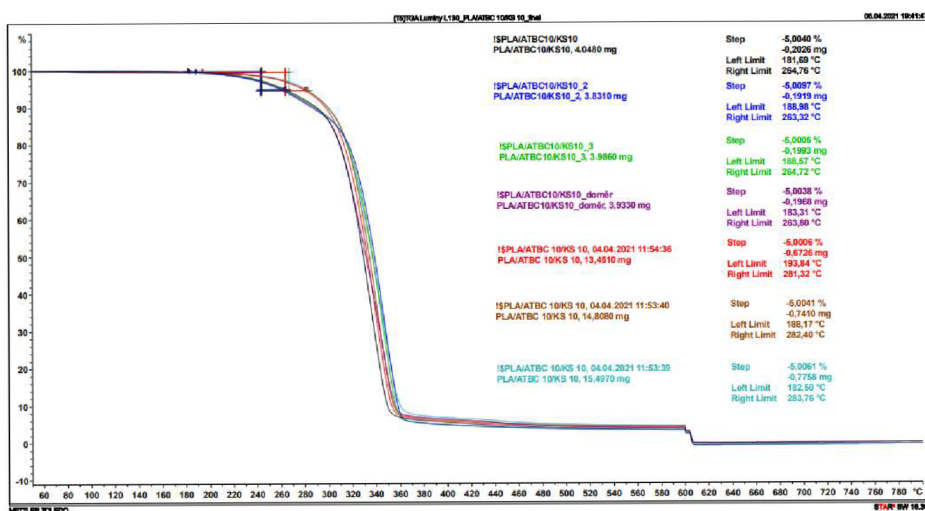
P3/11 TG křivky PLLA/PLLA-g-IA (teplota počátku degradace)



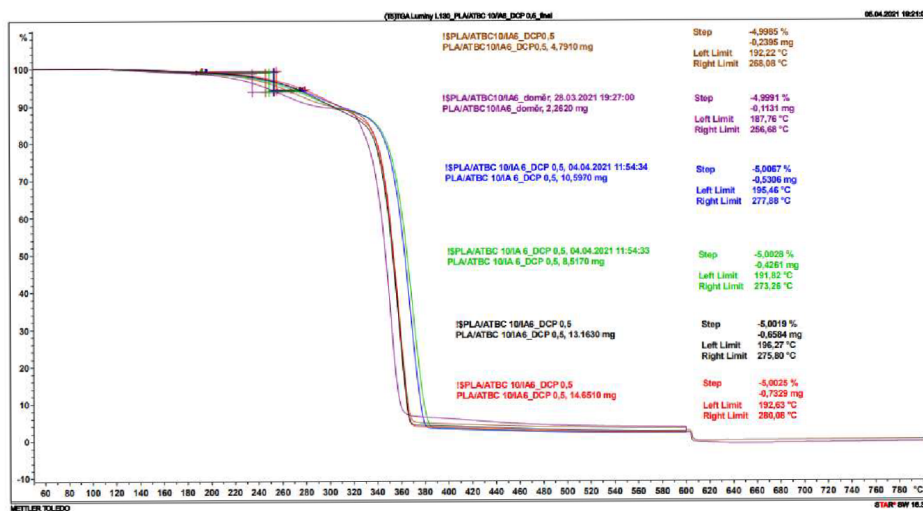
P3/12 TG křivky PLLA/PLLA-g-IA/KS (teplota počátku degradace)



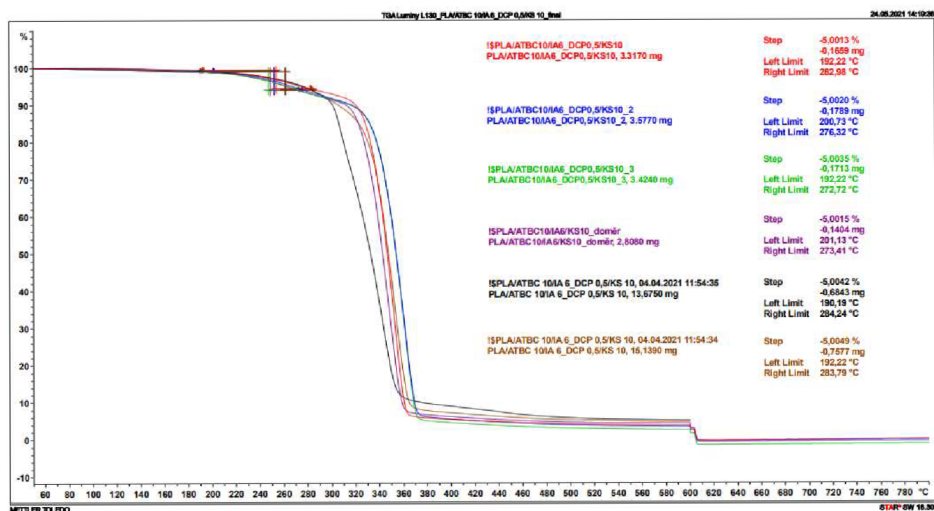
P3/13 TG křivky PLLA/ATBC (teplota počátku degradace)



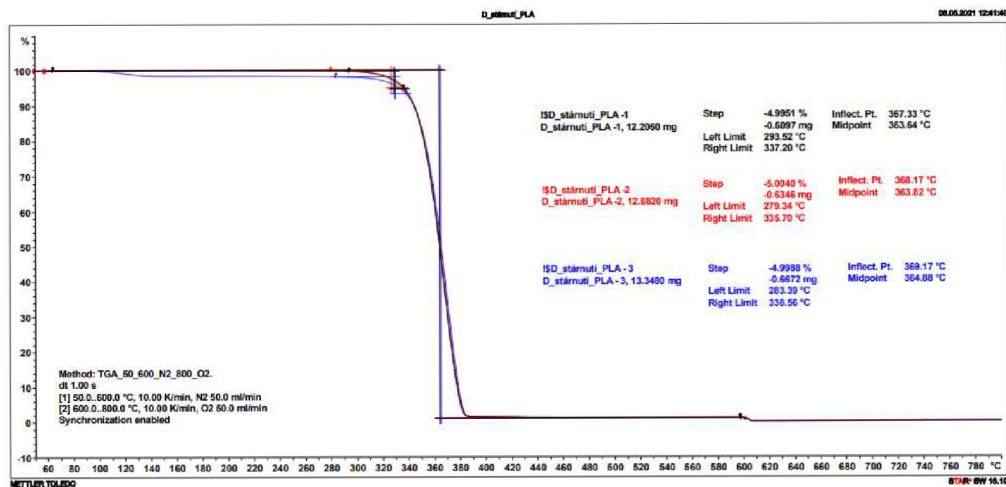
P3/14 TG křivky PLLA/ATBC/KS (teplota počátku degradace)



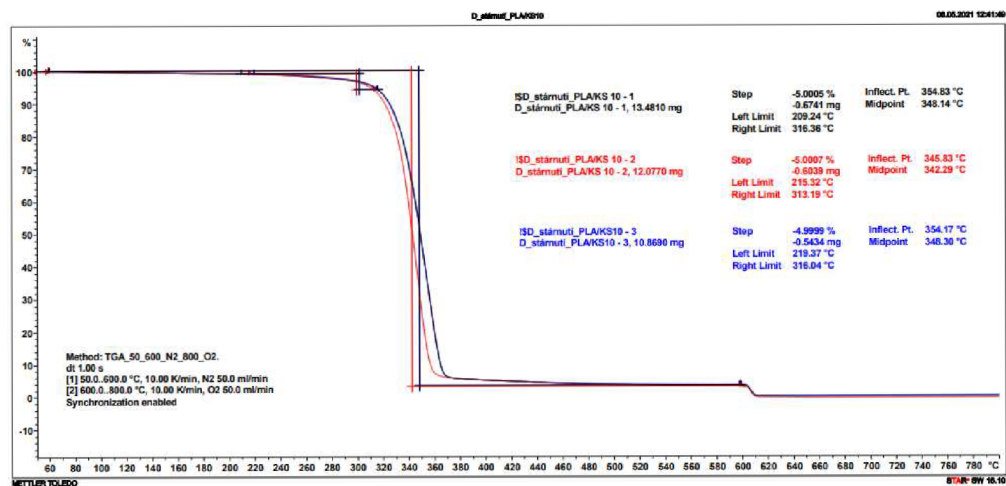
P3/15 TG křivky PLLA/PLLA-g-IA/ATBC (teplota počátku degradace)



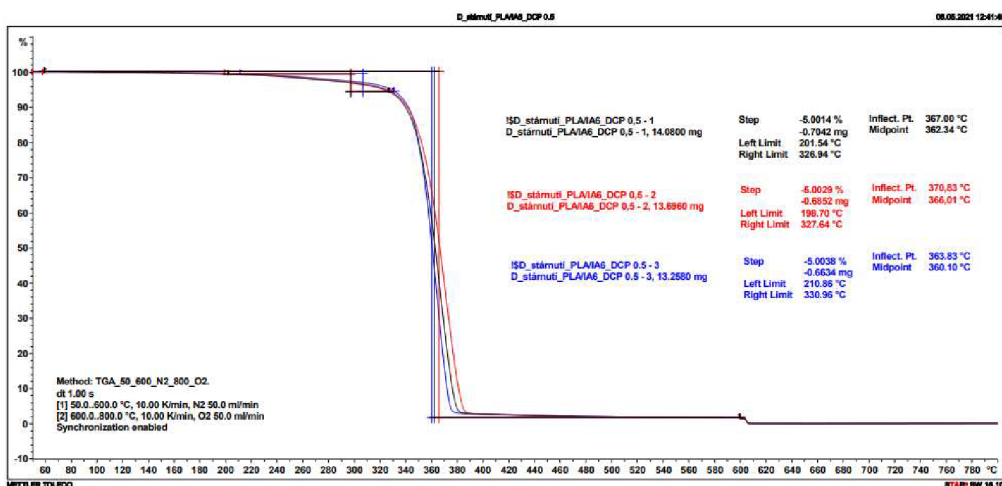
P3/16 TG křivky PLLA/PLLA-g-IA/ATBC/KS (teplota počátku degradace)



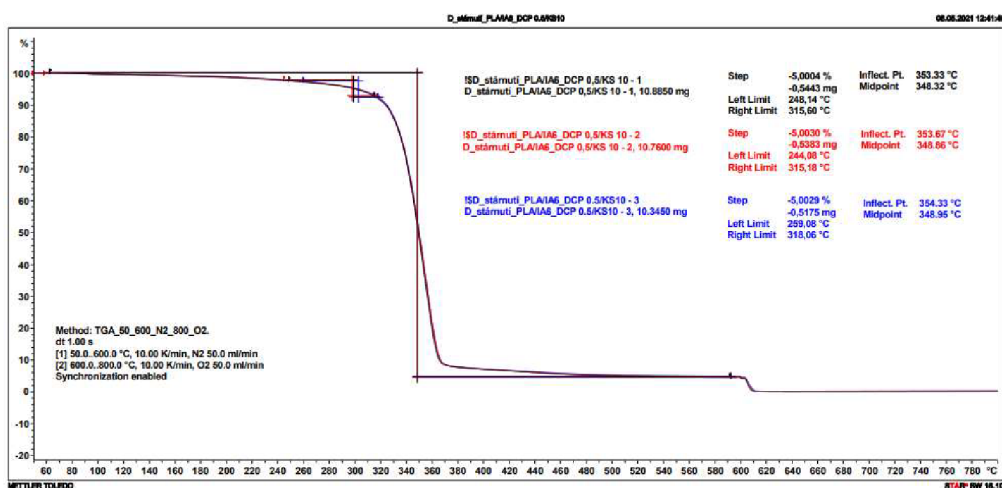
P3/17 TG křivky PLLA Luminy L130 po atmosférickém stárnutí



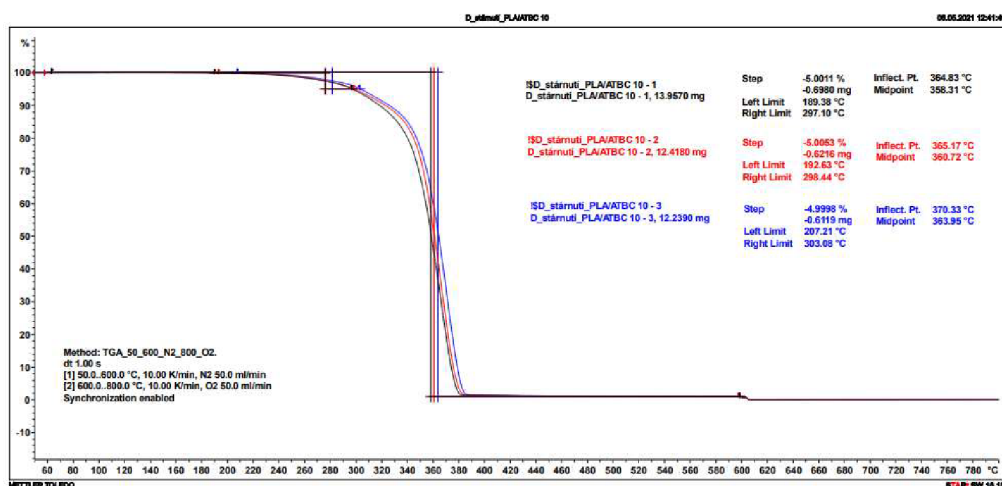
P3/18 TG křivky PLLA/KS po atmosférickém stárnutí



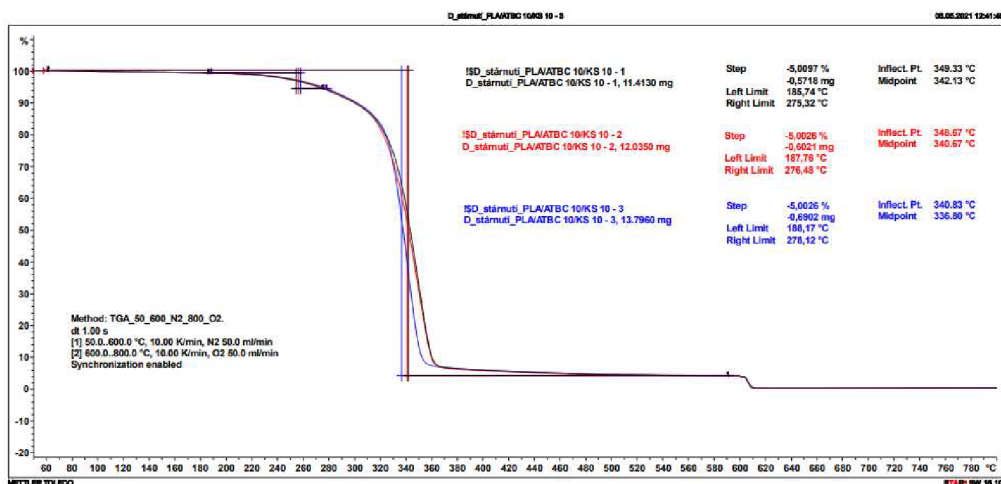
P3/19 TG křivky PLLA/PLLA-g-IA po atmosférickém stárnutí



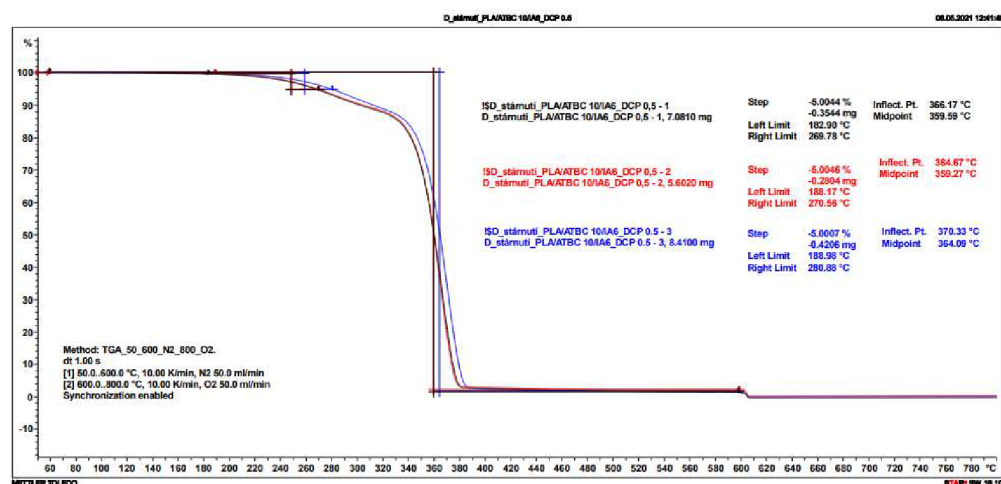
P3/20 TG křivky PLLA/PLLA-g-IA/KS po atmosférickém stárnutí



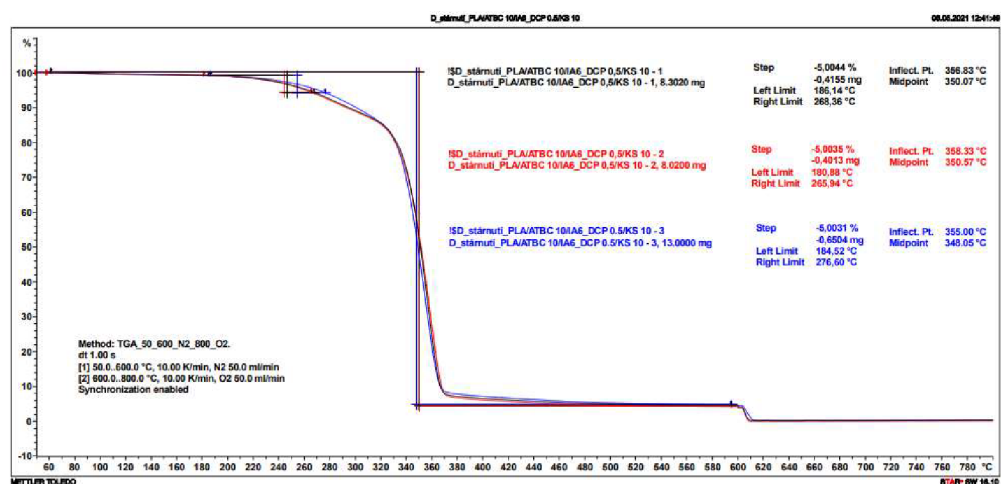
P3/21 TG křivky PLLA/ATBC po atmosférickém stárnutí



P3/22 TG křivky PLLA/ATBC/KS po atmosférickém stárnutí

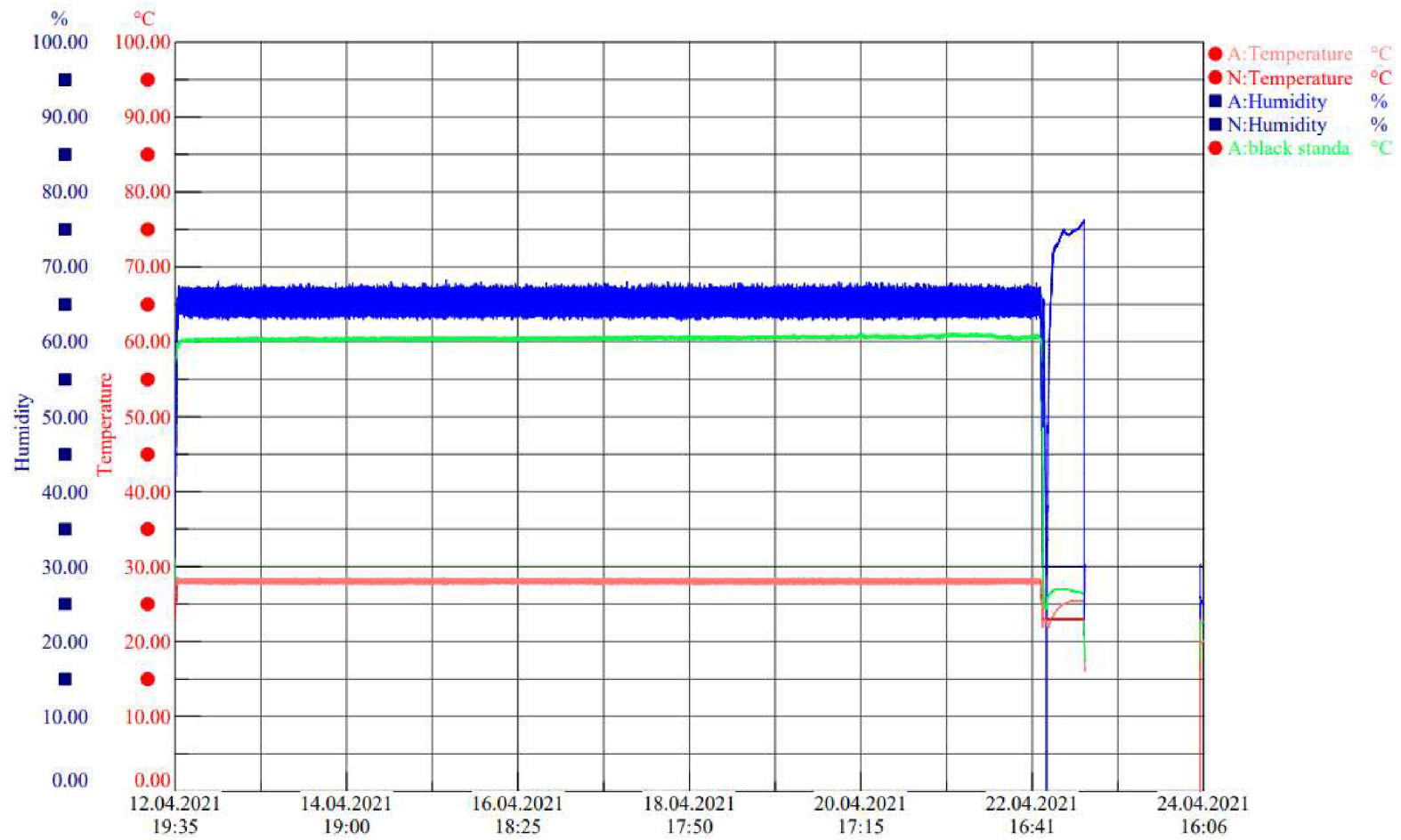


P3/23 TG křivky PLLA/PLLA-g-IA/ATBC po atmosférickém stárnutí



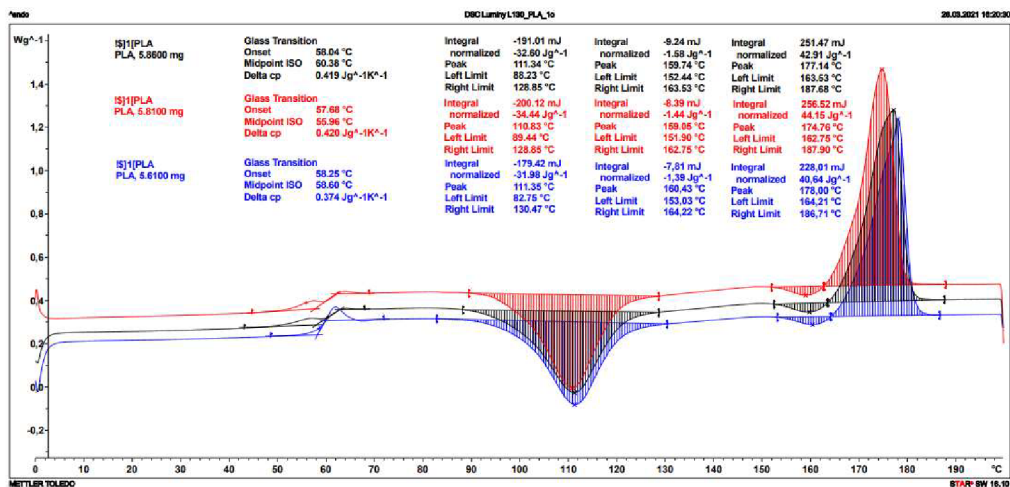
P3/24 TG křivky PLLA/PLLA-g-IA/ATBC/KS po atmosférickém stárnutí

Příloha 4: Záznam průběhu atmosférického stárnutí

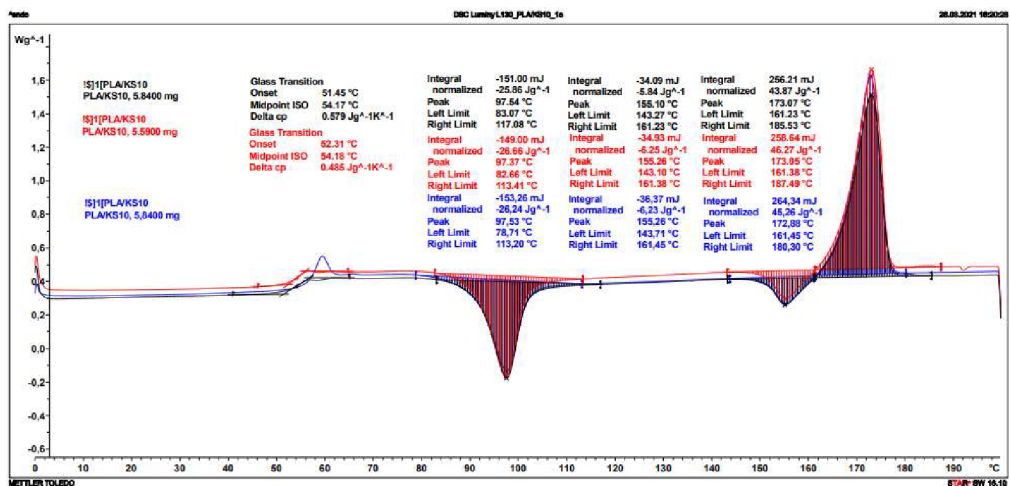


P4/1 Záznam průběhu atmosférického stárnutí

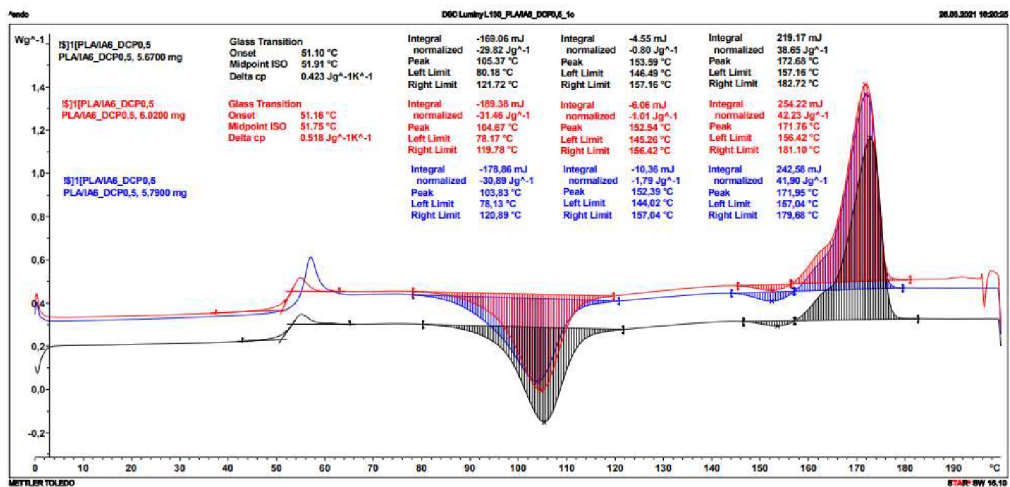
Příloha 5: Záznamy DSC analýzy kompozitních fólií před a po atmosférickém stárnutí



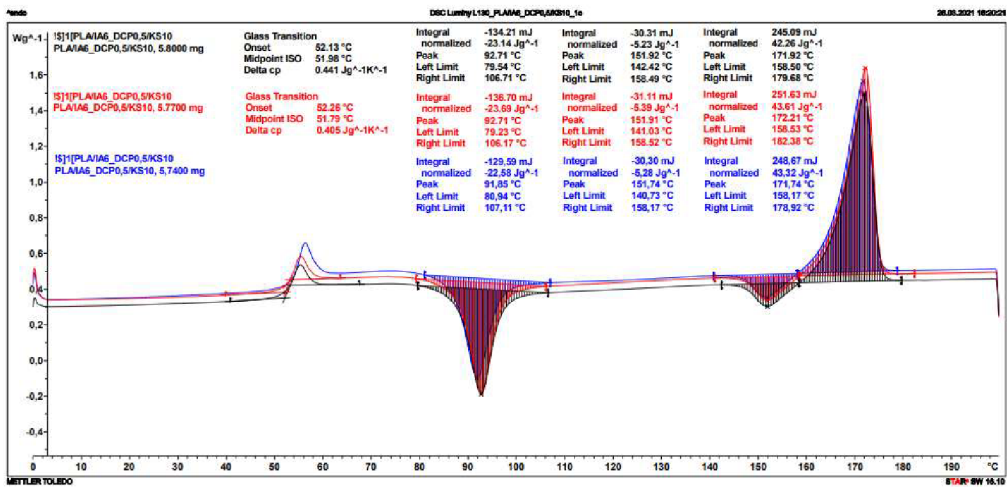
P5/1 DSC křivky PLLA Luminy L130 před atmosférickým stárnutím



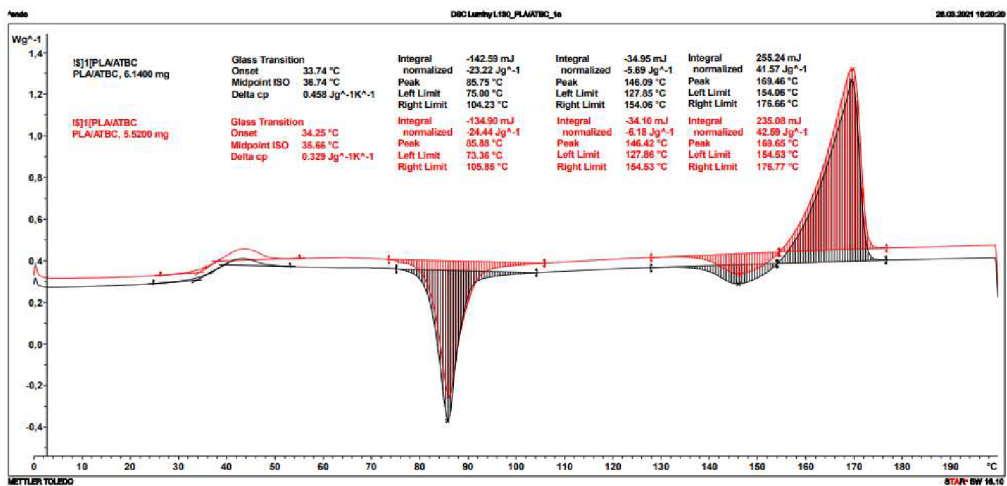
P5/2 DSC křivky PLLA/KS před atmosférickým stárnutím



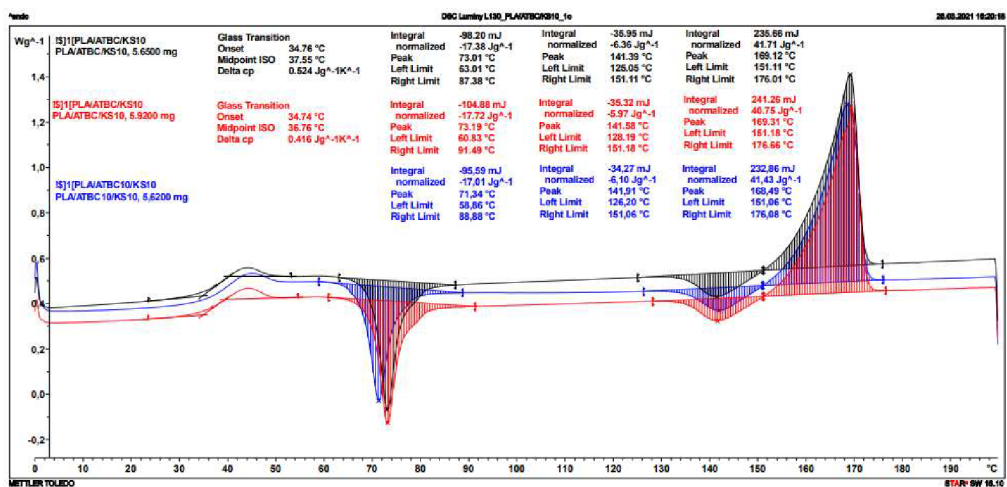
P5/3 DSC křivky PLLA/PLLA-g-IA před atmosférickým stárnutím



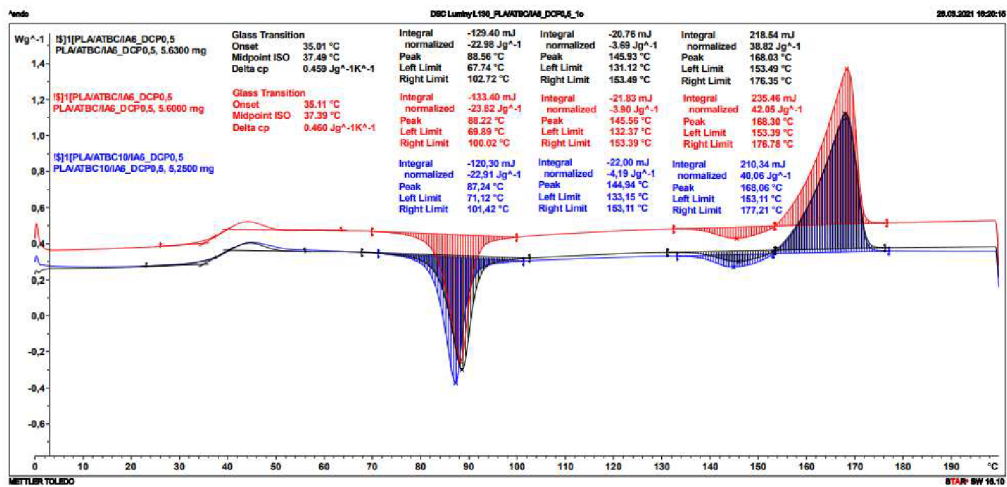
P5/4 DSC křivky PLLA/PLLA-g-IA/KS před atmosférickým stárnutím



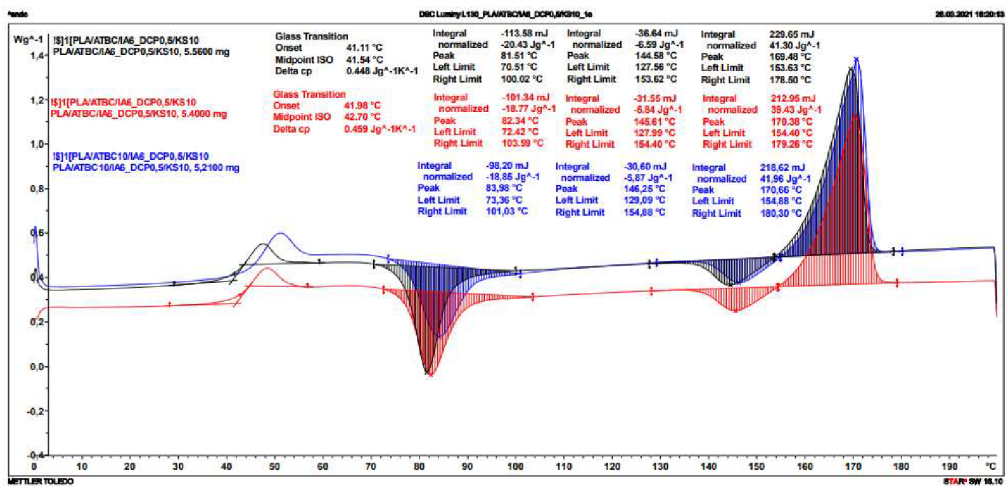
P5/5 DSC křivky PLLA/ATBC před atmosférickým stárnutím



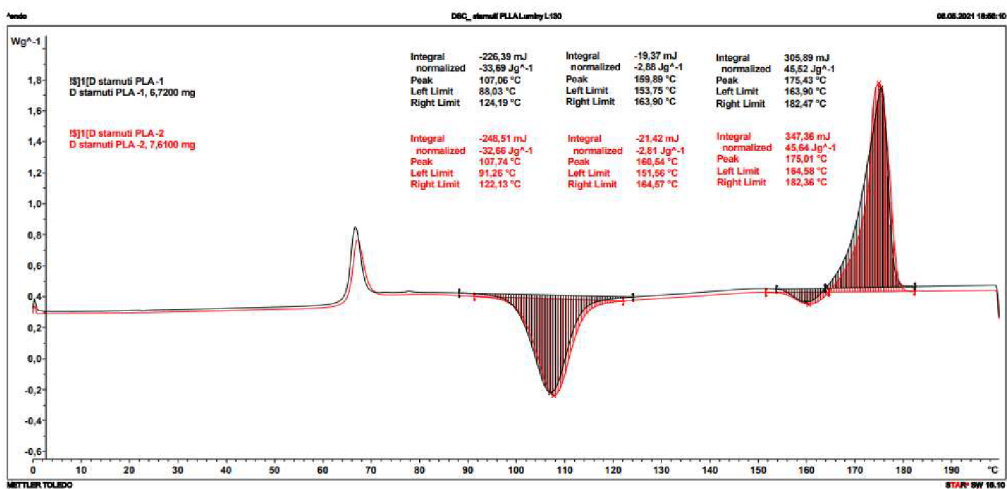
P5/6 DSC křivky PLLA/ATBC/KS před atmosférickým stárnutím



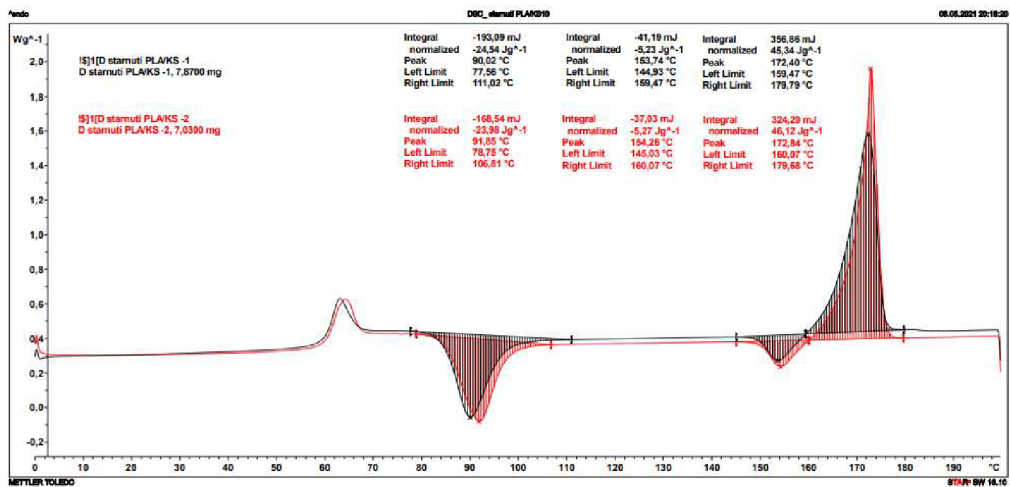
P5/7 DSC křivky PLLA/PLLA-g-IA/ATBC před atmosférickým stárnutím



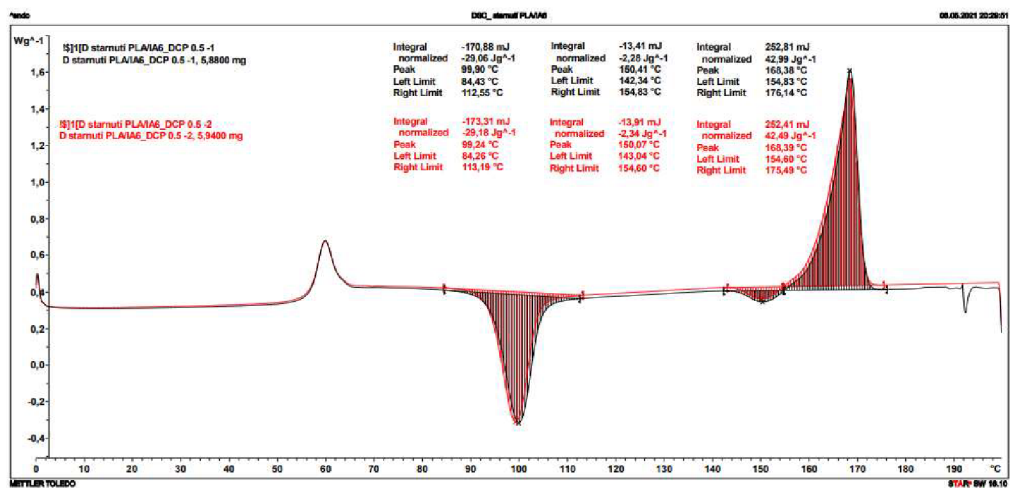
P5/8 DSC křivky PLLA/PLLA-g-IA/ATBC/KS před atmosférickým stárnutím



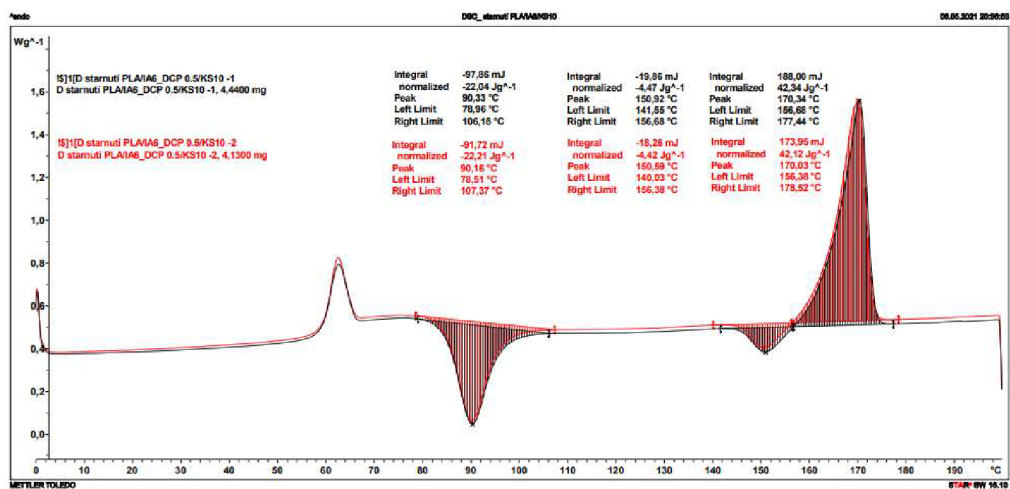
P5/9 DSC křivky PLLA Luminy L130 po atmosférickém stárnutí



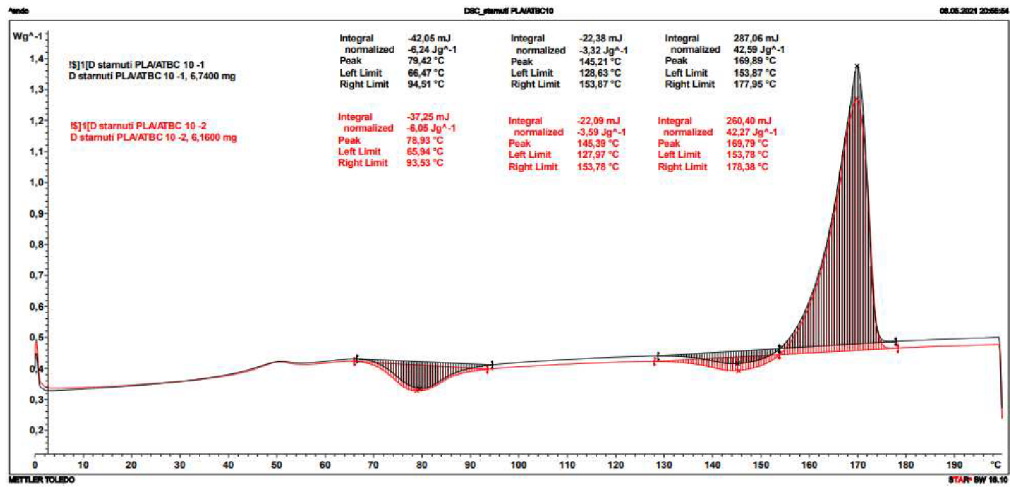
P5/10 DSC křivky PLLA/KS po atmosférickém stárnutí



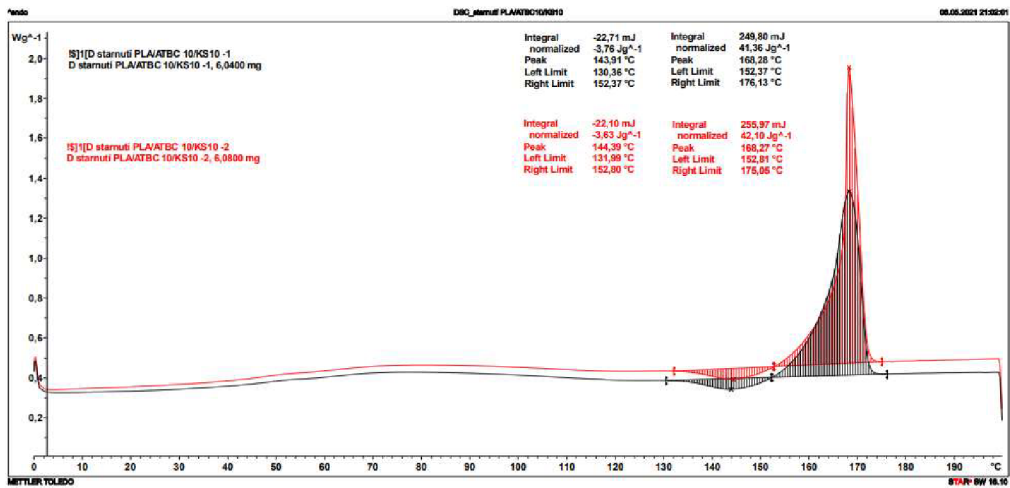
P5/11 DSC křivky PLLA/PLLA-g-IA po atmosférickém stárnutí



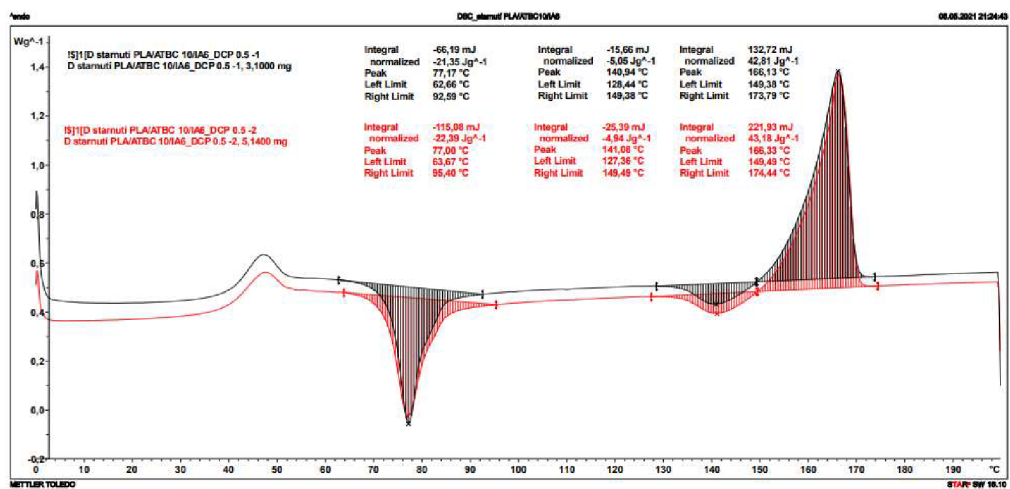
P5/12 DSC křivky PLLA/PLLA-g-IA/KS po atmosférickém stárnutí



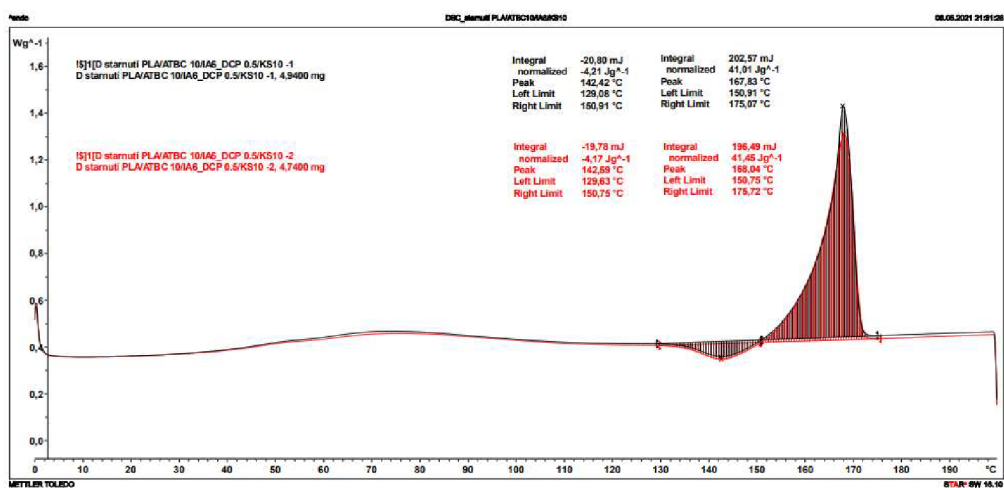
P5/13 DSC křivky PLLA/ATBC po atmosférickém stárnutí



P5/14 DSC křivky PLLA/ATBC/KS po atmosférickém stárnutí



P5/15 DSC křivky PLLA/PLLA-g-IA/ATBC po atmosférickém stárnutí



P5/16 DSC křivky PLLA/PLLA-g-IA/ATBC/KS po atmosférickém stárnutí

Příloha 6: Záznam měření statické zkoušky tahem

PLLA Luminy L130					
vzorek	<i>h</i> [mm]	<i>b</i> [mm]	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ε_{tb} [%]
1	0,22	14,60	3553	51,4	6,9
2	0,22	14,66	3835	53,1	7,5
3	0,24	14,60	3514	46,0	7,7
4	0,21	15,06	3302	50,7	6,9
5	0,22	14,92	3673	48,2	6,0
6	0,23	14,80	3303	46,3	8,9
7	0,24	15,15	3393	46,7	8,0
8	0,21	15,00	3729	52,9	7,0
9	0,23	14,75	3327	51,8	8,9
10	0,23	14,65	3667	52,3	8,1
PRŮMĚR			3530	49,9	7,6
SMĚRODATNÁ ODCH.			193	2,8	0,9

P6/1 Tahové vlastnosti PLLA Luminy L130

PLLA/KS					
vzorek	<i>h</i> [mm]	<i>b</i> [mm]	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ε_{tb} [%]
1	0,18	15,11	3952	37,5	17,8
2	0,19	14,84	3299	35,9	12,6
3	0,20	15,00	3353	32,7	20,7
4	0,18	14,80	3580	35,8	22,2
5	0,18	15,15	3614	36,8	20,3
6	0,18	15,25	3521	37,1	18,8
7	0,19	15,17	3402	34,9	18,8
8	0,17	14,85	3930	38,9	22,5
9	0,17	15,06	3714	38,4	24,1
10	0,18	15,00	3628	34,6	14,5
PRŮMĚR			3599	36,3	19,2
SMĚRODATNÁ ODCH.			222	1,9	3,6

P6/2 Tahové vlastnosti PLLA/KS

PLLA/PLLA-g-IA					
vzorek	<i>h</i> [mm]	<i>b</i> [mm]	<i>E_t</i> [MPa]	σ_m [MPa]	ε_{tb} [%]
1	0,20	14,90	3398	47,5	5,6
2	0,20	14,96	3856	47,3	4,4
3	0,20	14,87	3353	43,2	3,8
4	0,20	14,90	3524	45,4	5,9
5	0,22	14,82	3698	43,4	3,2
6	0,21	14,68	3638	44,7	4,2
7	0,20	14,96	3457	46,0	3,7
8	0,20	14,72	3561	44,7	3,5
9	0,19	14,75	3804	46,5	3,1
10	0,20	14,70	3742	48,1	3,9
PRŮMĚR			3603	45,7	4,1
SMĚRODATNÁ ODCH.			173	1,7	0,9

P6/3 Tahové vlastnosti PLLA/PLLA-g-IA

PLLA/PLLA-g-IA/KS					
vzorek	<i>h</i> [mm]	<i>b</i> [mm]	<i>E_t</i> [MPa]	σ_m [MPa]	ε_{tb} [%]
1	0,14	15,10	3149	31,4	7,5
2	0,15	15,14	3282	30,7	13,2
3	0,15	15,06	3452	35,0	14,3
4	0,14	15,07	3493	32,5	17,6
5	0,14	15,40	3221	31,4	7,6
6	0,14	15,13	3518	33,7	11,5
7	0,15	14,90	3001	33,5	8,1
8	0,14	14,80	3426	33,6	7,6
9	0,13	14,80	3750	34,9	11,1
10	0,14	14,90	3564	33,8	14,4
PRŮMĚR			3386	33,1	11,3
SMĚRODATNÁ ODCH.			221	1,5	3,6

P6/4 Tahové vlastnosti PLLA/PLLA-g-IA/KS

PLLA/ATBC					
vzorek	<i>h</i> [mm]	<i>b</i> [mm]	<i>E_t</i> [MPa]	σ_m [MPa]	ε_{tb} [%]
1	0,12	14,95	2953	37,4	9,0
2	0,12	14,82	3136	41,5	9,0
3	0,14	15,09	3019	40,1	2,6
4	0,12	14,97	3072	41,5	11,4
5	0,14	15,06	2483	37,8	4,7
6	0,12	14,98	2201	40,4	5,0
7	0,13	15,07	2718	36,1	10,6
8	0,13	15,00	3108	37,2	5,5
9	0,13	14,83	2808	37,3	7,3
10	0,12	14,85	2840	40,1	8,0
PRŮMĚR			2834	38,9	7,3
SMĚRODATNÁ ODCH.			300	2,0	2,8

P6/5 Tahové vlastnosti PLLA/ATBC

PLLA/ATBC/KS					
vzorek	<i>h</i> [mm]	<i>b</i> [mm]	<i>E_t</i> [MPa]	σ_m [MPa]	ε_{tb} [%]
1	0,12	14,88	2287	26,6	44,4
2	0,14	14,60	2263	24,5	24,1
3	0,12	14,84	2222	25,2	49,6
4	0,13	14,90	1834	25,5	18,8
5	0,13	14,40	2246	26,0	44,0
6	0,12	15,00	2021	24,2	41,2
7	0,12	14,65	1759	24,7	44,5
8	0,14	14,70	2000	24,3	31,2
9	0,11	14,90	1888	25,5	41,3
10	0,13	14,90	1973	24,0	23,3
PRŮMĚR			2049	25,1	36,2
SMĚRODATNÁ ODCH.			193	0,9	10,9

P6/6 Tahové vlastnosti PLLA/ATBC/KS

PLLA/PLLA-g-IA/ATBC					
vzorek	<i>h</i> [mm]	<i>b</i> [mm]	<i>E_t</i> [MPa]	σ_m [MPa]	ε_{tb} [%]
1	0,11	14,90	1267	23,0	177,7
2	0,10	15,00	1605	26,5	39,2
3	0,10	14,90	1730	29,1	67,8
4	0,12	15,03	1542	25,3	112,7
5	0,09	14,62	1567	25,5	117,2
6	0,13	15,04	1446	23,7	293,4
7	0,11	14,90	1383	22,8	28,9
8	0,12	14,72	1397	24,4	73,0
9	0,11	15,10	1402	24,3	112,2
10	0,12	14,98	1411	23,8	247,4
PRŮMĚR			1475	24,8	127,0
SMĚRODATNÁ ODCH.			135	1,9	87,6

P6/7 Tahové vlastnosti PLLA/PLLA-g-IA/ATBC

PLLA/PLLA-g-IA/ATBC/KS					
vzorek	<i>h</i> [mm]	<i>b</i> [mm]	<i>E_t</i> [MPa]	σ_m [MPa]	ε_{tb} [%]
1	0,11	14,72	1374	22,0	169,7
2	0,11	14,73	1079	20,0	238,0
3	0,10	14,85	987	19,4	218,0
4	0,11	14,76	795	19,0	246,3
5	0,10	14,47	1515	26,2	241,9
6	0,10	14,61	1284	22,1	273,7
7	0,08	14,90	1573	26,7	237,5
8	0,08	14,90	1543	25,7	264,4
9	0,10	15,00	1219	22,1	254,6
10	0,10	14,76	1560	24,6	266,4
PRŮMĚR			1293	22,8	241,1
SMĚRODATNÁ ODCH.			271	2,9	30,0

P6/8 Tahové vlastnosti PLLA/PLLA-g-IA/ATBC/KS

PLLA Luminy L130					
vzorek	<i>h</i> [mm]	<i>b</i> [mm]	<i>E_t</i> [MPa]	σ_m [MPa]	ε_{tb} [%]
1	0,23	14,52	3850	52,3	9,2
2	0,23	14,66	4078	49,4	5,0
3	0,23	14,43	3857	56,2	6,7
4	0,12	15,06	4028	59,2	5,5
5	0,23	14,68	3934	58,1	10,5
6	0,12	15,06	3874	55,4	5,0
7	0,23	14,62	3860	57,3	5,8
8	0,23	14,50	3943	53,4	8,6
9	0,12	15,06	4021	50,6	6,2
10	0,21	14,67	3921	58,6	7,6
PRŮMĚR			3937	55,1	7,0
SMĚRODATNÁ ODCH.			81	3,5	1,9

P6/9 Tahové vlastnosti PLLA Luminy L130 po atmosférickém stárnutí

PLLA/KS					
vzorek	<i>h</i> [mm]	<i>b</i> [mm]	<i>E_t</i> [MPa]	σ_m [MPa]	ε_{tb} [%]
1	0,19	14,27	3742	43,6	3,5
2	0,19	14,97	3685	48,8	3,8
3	0,19	14,84	3969	43,4	4,7
4	0,20	14,31	4010	44,3	3,8
5	0,19	15,00	3754	43,5	4,1
6	0,20	15,00	3692	46,4	3,5
7	0,19	15,00	3725	45,6	3,9
8	0,19	14,97	3893	42,2	4,4
9	0,20	14,31	4032	47,3	3,5
10	0,19	15,00	3648	43,5	4,3
PRŮMĚR			3815	44,9	4,0
SMĚRODATNÁ ODCH.			146	2,1	0,4

P6/10 Tahové vlastnosti PLLA/KS po atmosférickém stárnutí

PLLA/PLLA-g-IA					
vzorek	<i>h</i> [mm]	<i>b</i> [mm]	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ε_{tb} [%]
1	0,21	15,04	3948	51,0	3,2
2	0,23	15,04	3436	45,7	3,6
3	0,20	15,05	3553	49,6	3,1
4	0,22	14,91	3318	53,9	3,7
5	0,19	14,67	3774	52,8	3,1
6	0,20	14,35	3602	53,2	2,9
7	0,20	14,55	3678	55,3	2,9
8	0,23	14,99	3623	51,4	3,5
9	0,21	15,10	3671	48,1	4,0
10	0,18	14,87	3520	49,1	3,3
PRŮMĚR			3612	51,0	3,3
SMĚRODATNÁ ODCH.			175	2,9	0,4

P6/11 Tahové vlastnosti PLLA/PLLA-g-IA po atmosférickém stárnutí

PLLA/PLLA-g-IA/KS					
vzorek	<i>h</i> [mm]	<i>b</i> [mm]	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ε_{tb} [%]
1	0,16	14,52	4007	45,4	2,3
2	0,19	14,54	3776	40,6	2,2
3	0,13	14,58	4026	48,7	2,3
4	0,16	14,60	3749	42,1	2,1
5	0,15	14,66	3693	44,5	2,9
6	0,17	14,62	3899	40,6	2,3
7	0,14	14,53	4007	47,9	2,4
8	0,15	14,62	4041	47,1	2,6
9	0,16	14,45	3834	43,3	2,3
10	0,15	14,62	3885	45,1	2,2
PRŮMĚR			3892	44,5	2,4
SMĚRODATNÁ ODCH.			126	2,9	0,2

P6/12 Tahové vlastnosti PLLA/PLLA-g-IA/KS po atmosférickém stárnutí

PLLA/ATBC					
vzorek	<i>h</i> [mm]	<i>b</i> [mm]	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ε_{tb} [%]
1	0,12	14,97	2002	33,5	143,2
2	0,11	14,89	2364	34,0	16,8
3	0,12	15,00	2304	41,6	3,5
4	0,14	15,09	2285	35,2	60,8
5	0,13	14,65	2673	37,6	6,8
6	0,12	14,97	2453	36,8	59,5
7	0,13	14,77	1516	31,9	103,6
8	0,11	15,16	2006	32,8	102,5
9	0,11	14,98	1990	33,0	33,3
10	0,13	15,01	2201	39,9	11,6
PRŮMĚR			2179	35,6	54,2
SMĚRODATNÁ ODCH.			319	3,3	48,6

P6/13 Tahové vlastnosti PLLA/ATBC po atmosférickém stárnutí

PLLA/ATBC/KS					
vzorek	<i>h</i> [mm]	<i>b</i> [mm]	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ε_{tb} [%]
1	0,12	15,00	2324	29,8	18,0
2	0,13	15,08	1774	26,3	18,1
3	0,13	14,96	1994	28,4	17,9
4	0,12	15,02	2003	27,9	12,1
5	0,13	14,90	2073	27,8	19,9
6	0,11	14,97	2242	29,4	23,2
7	0,13	14,98	1940	26,9	23,4
8	0,10	15,10	2103	29,2	26,5
9	0,11	15,04	2024	27,9	26,0
10	0,12	15,06	2028	28,0	25,6
PRŮMĚR			2051	28,2	21,1
SMĚRODATNÁ ODCH.			153	1,1	4,6

P6/14 Tahové vlastnosti PLLA/ATBC/KS po atmosférickém stárnutí

PLLA/PLLA-g-IA/ATBC					
vzorek	<i>h</i> [mm]	<i>b</i> [mm]	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ε_{tb} [%]
1	0,10	15,17	2157	33,4	45,6
2	0,11	15,11	1768	28,5	74,9
3	0,10	15,02	1828	30,5	8,9
4	0,09	15,36	1834	30,6	12,1
5	0,09	15,01	1771	31,8	9,8
6	0,10	15,52	2161	32,3	47,3
7	0,10	15,42	1740	27,8	14,1
8	0,09	15,27	1563	27,1	30,2
9	0,10	15,16	1757	29,0	71,5
10	0,08	15,30	1836	31,3	8,6
PRŮMĚR			1842	30,2	32,3
SMĚRODATNÁ ODCH.			185	2,1	26,1

P6/15 Tahové vlastnosti PLLA/PLLA-g-IA/ATBC po atmosférickém stárnutí

PLLA/PLLA-g-IA/ATBC/KS					
vzorek	<i>h</i> [mm]	<i>b</i> [mm]	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ε_{tb} [%]
1	0,08	15,37	2302	33,9	8,3
2	0,11	15,01	2525	35,3	6,4
3	0,11	15,17	2058	29,7	5,8
4	0,10	15,39	1970	30,5	6,9
5	0,12	15,18	2063	29,6	8,1
6	0,10	15,27	1935	29,0	9,9
7	0,09	15,14	2122	31,5	13,8
8	0,10	15,29	2047	29,7	9,9
9	0,10	15,30	2660	31,0	13,2
10	0,11	15,53	1875	26,5	9,6
PRŮMĚR			2156	30,7	9,2
SMĚRODATNÁ ODCH.			259	2,5	2,7

P6/16 Tahové vlastnosti PLLA/PLLA-g-IA/ATBC/KS po atmosférickém stárnutí

Příloha 7: Záznam měření deformačních ztrát při tahovém zatěžování

PLLA	a	b	ϵ_{pl} [%]	F_{max} [N]
1	0,22	15,02	0,048	143
2	0,22	15,09	0,042	149
3	0,21	14,70	0,044	133
4	0,22	15,05	0,044	140
5	0,22	15,15	0,040	137
PRŮMĚR	0,22	15,00	0,04	140
ODCH.	0,00	0,18	0,00	5,98

P7/1 Deformační ztráty při tahovém zatěžování fólií PLLA Luminy L130

PLLA/KS	a	b	ϵ_{pl} [%]	F_{max} [N]
1	0,20	14,75	0,138	122
2	0,20	14,71	0,115	120
3	0,20	14,92	0,110	122
4	0,20	14,67	0,122	121
5	0,20	14,67	0,113	123
PRŮMĚR	0,20	14,74	0,12	121
ODCH.	0,00	0,10	0,01	1,30

P7/2 Deformační ztráty při tahovém zatěžování fólií PLLA/KS

PLLA/PLLA-g-IA	a	b	ϵ_{pl} [%]	F_{max} [N]
1	0,20	14,70	0,095	115
2	0,20	14,50	0,112	93
3	0,20	14,90	0,094	94
4	0,20	14,61	0,114	110
5	0,20	14,84	0,097	96
PRŮMĚR	0,20	14,71	0,10	102
ODCH.	0,00	0,16	0,01	10

P7/3 Deformační ztráty při tahovém zatěžování fólií PLLA/PLLA-g-IA

PLLA/PLLA-g-IA/KS	a	b	ϵ_{pl} [%]	F_{max} [N]
1	0,18	14,95	0,266	88
2	0,18	14,95	0,273	94
3	0,18	14,85	0,267	95
4	0,18	14,80	0,279	95
5	0,18	15,11	0,278	96
PRŮMĚR	0,18	14,93	0,27	93
ODCH.	0,00	0,12	0,01	3

P7/4 Deformační ztráty při tahovém zatěžování fólií PLLA/PLLA-g-IA/KS

PLLA/ATBC	a	b	ϵ_{pl} [%]	F_{max} [N]
1	0,13	14,90	0,115	67
2	0,13	14,93	0,151	60
3	0,13	14,93	0,121	57
4	0,13	15,06	0,113	63
5	0,13	15,10	0,130	64
PRŮMĚR	0,13	14,98	0,13	62
ODCH.	0,00	0,09	0,02	3,69

P7/5 Deformační ztráty při tahovém zatěžování fólií PLLA/ATBC

PLLA/ATBC/KS	a	b	ϵ_{pl} [%]	F_{max} [N]
1	0,14	15,50	0,333	45
2	0,12	15,05	0,287	45
3	0,14	15,15	0,285	51
4	0,14	15,20	0,292	51
5	0,12	15,35	0,282	48
PRŮMĚR	0,13	15,25	0,30	48
ODCH.	0,01	0,18	0,02	3,04

P7/6 Deformační ztráty při tahovém zatěžování fólií PLLA/ATBC/KS

PLLA/PLLA-g-IA/ATBC	a	b	ϵ_{pl} [%]	F_{max} [N]
1	0,10	15,00	0,467	28
2	0,10	15,10	0,364	38
3	0,10	15,60	0,305	43
4	0,10	15,20	0,367	33
5	0,10	15,20	0,357	35
PRŮMĚR	0,10	15,22	0,37	35
ODCH.	0,00	0,23	0,06	5,31

P7/7 Deformační ztráty při tahovém zatěžování fólií PLLA/PLLA-g-IA/ATBC

PLLA/PLLA-g-IA/ATBC/KS	a	b	ϵ_{pl} [%]	F_{max} [N]
1	0,07	14,90	0,433	26
2	0,07	15,00	0,468	23
3	0,08	14,80	0,416	25
4	0,08	14,80	0,487	22
5	0,08	14,80	0,476	23
PRŮMĚR	0,08	14,86	0,46	24
ODCH.	0,01	0,09	0,03	1,51

P7/8 Deformační ztráty při tahovém zatěžování fólií PLLA/PLLA-g-IA/ATBC/KS

PLLA	a	b	ϵ_{pl} [%]	F_{max} [N]
1	0,22	14,53	0,022	141
2	0,22	15,00	0,026	149
3	0,23	15,30	0,024	151
4	0,22	15,00	0,024	148
5	0,22	15,22	0,020	152
PRŮMĚR	0,22	15,01	0,02	148
ODCH.	0,00	0,30	0,00	4,13

P7/9 Deformační ztráty při tahovém zatěžování fólií PLLA Luminy L130 po atmosférickém stárnutí

PLLA/KS	a	b	ϵ_{pl} [%]	F_{max} [N]
1	0,18	14,64	0,082	110
2	0,19	14,91	0,072	121
3	0,19	14,56	0,078	123
4	0,18	14,25	0,085	113
5	0,18	14,82	0,080	115
PRŮMĚR	0,18	14,64	0,08	116
ODCH.	0,01	0,26	0,00	5,60

P7/10 Deformační ztráty při tahovém zatěžování fólií PLLA/KS po atmosférickém stárnutí

PLLA/PLLA-g-IA	a	b	ϵ_{pl} [%]	F_{max} [N]
1	0,20	15,02	0,052	94
2	0,19	14,75	0,063	119
3	0,19	14,75	0,055	112
4	0,19	15,04	0,046	131
5	0,19	15,00	0,064	121
PRŮMĚR	0,19	14,91	0,06	115
ODCH.	0,00	0,15	0,01	13,73

P7/11 Deformační ztráty při tahovém zatěžování fólií PLLA/PLLA-g-IA po atmosférickém stárnutí

PLLA/PLLA-g-IA/KS	a	b	ϵ_{pl} [%]	F_{max} [N]
1	0,17	14,80	0,112	97
2	0,17	14,59	0,104	102
3	0,17	14,82	0,102	94
4	0,17	14,52	0,104	108
5	0,17	14,40	0,112	89
PRŮMĚR	0,17	14,63	0,11	98
ODCH.	0,00	0,18	0,01	7,27

P7/12 Deformační ztráty při tahovém zatěžování fólií PLLA/PLLA-g-IA/KS po atmosférickém stárnutí

PLLA/ATBC	a	b	ϵ_{pl} [%]	F_{max} [N]
1	0,13	15,12	0,142	54
2	0,11	14,91	0,108	59
3	0,11	15,03	0,142	40
4	0,12	15,05	0,141	52
5	0,11	15,10	0,133	54
PRŮMĚR	0,12	15,04	0,13	52
ODCH.	0,01	0,08	0,01	6,93

P7/13 Deformační ztráty při tahovém zatěžování fólií PLLA/ATBC po atmosférickém stárnutí

PLLA/ATBC/KS	a	b	ϵ_{pl} [%]	F_{max} [N]
1	0,13	14,92	0,140	45
2	0,12	14,77	0,152	43
3	0,11	14,92	0,152	38
4	0,12	15,04	0,145	43
5	0,11	15,04	0,152	39
PRŮMĚR	0,12	14,94	0,15	42
ODCH.	0,01	0,11	0,01	2,94

P7/14 Deformační ztráty při tahovém zatěžování fólií PLLA/ATBC/KS po atmosférickém stárnutí

PLLA/PLLA-g-IA/ATBC	a	b	ϵ_{pl} [%]	F_{max} [N]
1	0,08	14,86	0,229	35
2	0,08	14,92	0,213	38
3	0,08	15,18	0,110	32
4	0,08	15,28	0,141	34
5	0,08	15,14	0,321	28
PRŮMĚR	0,08	15,08	0,20	33
ODCH.	0,00	0,18	0,08	3,52

P7/15 Deformační ztráty při tahovém zatěžování fólií PLLA/PLLA-g-IA/ATBC po atmosférickém stárnutí

PLLA/PLLA-g-IA/ATBC/KS	a	b	ϵ_{pl} [%]	F_{max} [N]
1	0,10	15,00	0,155	41
2	0,10	15,38	0,153	36
3	0,09	15,44	0,167	34
4	0,09	15,42	0,121	36
5	0,10	15,64	0,138	39
PRŮMĚR	0,10	15,38	0,15	37
ODCH.	0,01	0,23	0,02	2,66

P7/16 Deformační ztráty při tahovém zatěžování fólií PLLA/PLLA-g-IA/ATBC/KS po atmosférickém stárnutí