

Mechanické a tepelné vlastnosti PLA biokompozitů obsahující biouhel

Diplomová práce

Studijní program:

N0722A270001 Technologie plastů a kompozitů

Autor práce:

Bc. Jakub Bašus

Vedoucí práce:

Ing. Pavel Brdlík, Ph.D.

Katedra strojírenské technologie

Konzultant práce:

Ing. Jan Novák

Katedra strojírenské technologie





Zadání diplomové práce

Mechanické a tepelné vlastnosti PLA biokompozitů obsahující biouhel

Jméno a příjmení: **Bc. Jakub Bašus**
Osobní číslo: S19000221
Studijní program: N0722A270001 Technologie plastů a kompozitů
Zadávací katedra: Katedra strojírenské technologie
Akademický rok: **2021/2022**

Zásady pro vypracování:

1. Rozbor problematiky PLA bio-kompozitů.
2. Rešerše oblasti aplikovatelných přísad a jejich vlivu na mechanické a tepelné vlastnosti PLA. Možnosti využití biouhlu.
3. Návrh a realizace výroby PLA bio-kompozitů. Realizace experimentálního měření mechanických a tepelných vlastností.
4. Vyhodnocení vlivu bio-uhlu na mechanické a tepelné vlastnosti PLA bio-kompozitů.
5. Závěr.

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

tabulky, grafy
cca 50 stran
tištěná/elektronická
Čeština



Seznam odborné literatury:

- [1] CHIELLINI, E.; SOLARO, R. (ed.). *Biodegradable polymers and plastics*. Springer Science & Business Media, 2012
- [2] THAKUR, V.K.; M.K.; KESSELER, M.R. *Handbook of Composites from Renewable Materials, Structure and Chemistry*; John Wiley & Sons, 2016; Vol. 1; ISBN 1-119-22423-3.
- [3] PILLA, Srikanth, ed. *Handbook of bioplastics and biocomposites engineering applications*. Hoboken: Wiley, 2011.
- [4] MOHANTY, Amar K.; MISRA, Manjusri; DRZAL, Lawrence T. (ed.). *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites*. CRC press, 2005.
- [5] SMITH, R. *Biodegradable polymers for industrial applications*. Boca Raton: CRC Press, 2005. ISBN 1-85573-934-8.
- [6] EBNESAJJAD, Sina (ed.). *Handbook of biopolymers and biodegradable plastics: properties, processing and applications*. William Andrew, 2012.
- [7] BABEL, W, aand STEINBÜCHEL., A, ed. *Biopolyesters*. Berlin: Springer, 2001. Advances in biochemical engineering/biotechnology, 71. ISBN 3-540-41141-0
- [8] GRIFFIN, G. J. L. *Chemistry and technology of biodegradable polymers*. London: Chapman & Hall, 1994.

Vedoucí práce: Ing. Pavel Brdlík, Ph.D.
Katedra strojírenské technologie

Konzultant práce: Ing. Jan Novák
Katedra strojírenské technologie

Datum zadání práce: 30. listopadu 2021

Předpokládaný termín odevzdání: 30. května 2023

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.

22. května 2022

Bc. Jakub Bašus

Poděkování

Tímto bych rád poděkoval vedoucímu diplomové práce Ing. Pavlu Brdlíkovi, Ph.D. za spolupráci a konzultace při zpracování mé diplomové práce a zejména pak za cenné rady, podnětné připomínky a konstruktivní kritiku, kterou mi při vedení práce poskytl. Dále Ing. Janu Novákovi za cenné rady, připomínky a konzultace.

Anotace

Diplomová práce se zabývá rozбором problematiky biopolymeru kyseliny polymléčné (PLA) obsahující biouhel. Zkoumán je vliv biouhlu na mechanické a tepelné vlastnosti biokompozitu vzhledem k velikosti částic plniva, ale také technologický vliv přípravy vzorků z hlediska technologie vstřikování do studené (40 °C) a vyhřívané (100 °C) formy. Práce je rozdělena na dvě části, teoretickou a experimentální část.

Teoretická část je zaměřena zejména na oblast aplikovatelných přísad a jejich vlivu na mechanické a tepelné vlastnosti kyseliny polymléčné (PLA). Dále se zabývá problematikou biouhlu, jeho struktury, vlastností, procesu výroby a také biouhelných kompozitů.

V experimentální části jsou hodnoceny mechanické a tepelné vlastnosti biokompozitu kyseliny polymléčné modifikované biouhlem v závislosti na hmotnostním obsahu biouhlu, velikosti částic a vlivu technologických parametrů přípravy zkušebních vzorků. Vzhledem ke známému limitujícímu faktoru kyseliny polymléčné (PLA), nízké teplotní odolnosti a křehkosti byla použita také kombinace kyseliny polymléčné s modifikátorem houževnatosti.

Klíčová slova: biokompozity, kyselina polymléčná, biouhel, modifikátor houževnatosti

Annotation

The thesis deals with the analysis of the problem of polylactic acid (PLA) biopolymer containing biochar. The influence of biochar on the mechanical and thermal properties of the biocomposite with respect to the filler particle size is investigated as well as the technological influence of sample preparation in terms of cold (40 °C) and heated (100 °C) injection moulding technology. The thesis is divided into two parts, theoretical and experimental.

The theoretical part is mainly focused on the area of applicable additives and their influence on the mechanical and thermal properties of polylactic acid (PLA). It also deals with the issues of biochar, its structure, properties, production process and also biochar composites.

In the experimental part, the mechanical and thermal properties of biochar modified polylactic acid biocomposite are evaluated as a function of biochar mass content, particle size and the effect technological parameters of test sample preparation. Due to the known limiting factor of polylactic acid (PLA), low temperature resistance and brittleness, a combination of polylactic acid with impact modifier was also used.

Keywords: biocomposites, polylactic acid, biochar, impact modifier

Obsah

Seznam použitých zkratk a symbolů.....	9
1 Úvod.....	11
2 Teoretická část.....	13
2.1 Kyselina polymléčná (PLA).....	13
2.1.1 Struktura a vlastnosti	13
2.1.2 Výroba	15
2.1.3 Využití	17
2.1.4 Modifikace.....	18
2.2 Biouhel	20
2.2.1 Struktura	20
2.2.2 Výroba	23
2.2.3 Vlastnosti	26
2.2.4 Využití	28
2.2.5 Kompozity	29
3 Experimentální část.....	35
3.1 Charakteristika biokompozitu	35
3.2 Příprava biokompozitů vstřikováním	38
3.3 Stanovení termických vlastností diferenční snímací kalorimetrií	40
3.4 Stanovení tahových vlastností.....	45
3.5 Stanovení rázových vlastností.....	47
3.6 Stanovení teploty měknutí dle Vicata	49
3.7 Stanovení tvrdosti.....	51
4 Vyhodnocení a diskuse výsledků.....	52
4.1 Vyhodnocení DSC analýzy	52
4.2 Vyhodnocení tahových vlastností	55
4.3 Vyhodnocení rázové houževnatosti	58
4.4 Vyhodnocení teploty měknutí VST	59
4.6 Vyhodnocení tvrdosti	61
5 Závěr	62
Seznam použité literatury	64
Seznam příloh	68

Seznam použitých zkratek a symbolů

PLA	Kyselina polylactonová	
PLLA	Poly-L kyselina mléčná	
PDLA	Poly-D kyselina mléčná	
PDLLA	Poly-DL kyselina mléčná	
PS	Polystyren	
PE	Polyethylen	
PET	Polyethylentereftalát	
PBAT	Polybuten adipát tereftalát	
PP	Polypropylen	
EP	Epoxidová pryskiřice	
HDPE	Vysokohustotní polyethylen	
UHMWPE	Ultravysokomolekulární polyethylen	
PC	Polykrabonát	
PFA	Polyfurfuryl alkohol	
LLDPE	Lineární nízkohustotní polyethylen	
PTT	Polytrimethylentereftalát	
HDT	Teplota průhybu při zatížení	
DSC	Diferenciální snímací kalorimetrie	
DTG	Derivační termogravimetrie	
σ_m	Mez pevnosti v tahu	[MPa]
E_t	Modul pružnosti v tahu	[MPa]
ε_{tb}	Poměrné prodloužení	[MPa]
a_{cu}	Rázová houževnatost Charpy	[kJ/m ²]
E_c	Energie potřebná k přeražení zkušebního tělesa	[J]
h	tloušťka zkušebního tělesa	[mm]
b	šířka zkušebního tělesa	[mm]
VST	Teplota měknutí Vicat	[°C]
T_g	Teplota zesklenní	[°C]

T_m	Teplota tání	[°C]
T_c	Teplota krystalizace	[°C]
ΔH_m	Změna měrné entalpie tání	[J.g ⁻¹]
ΔH_{sc}	Změna měrné entalpie studené krystalizace	[J.g ⁻¹]
ΔH_{pc}	Změna měrné entalpie rekystalizace před roztavením	[J.g ⁻¹]
λ_c	Stupeň krystalinity	[%]
$T_{p,sc}$	Teplota studené krystalizace	[°C]
$T_{p,pc}$	Teplota rekystalizace před roztavením	[°C]
ΔH_{oh}	Změna měrné entalpie plně krystalického PLLA	[J.g ⁻¹]

1 Úvod

Polymerní materiály zaznamenaly v posledních desetiletích obrovský rozvoj a dostávají se do popředí zájmu takřka ve všech průmyslových odvětvích. Díky nim lze vyrábět díly s vysokými mechanickými vlastnostmi při zachování relativně nízké hmotnosti.

Vzhledem k poměrně nízkým nákladům na průmyslovou výrobu a zpracování převládají v celosvětové spotřebě syntetické polymery nad těmi přírodními. Běžné syntetické polymery jsou zatím téměř přírodně nerozložitelné a v důsledku špatné recyklace vzniká velké množství plastového odpadu, které většinou končí mimo doporučený recyklační cyklus a je tím způsobena ekologická zátěž pro životní prostředí.

Trendem posledních let je rozvoj materiálů, které jsou produkovány z obnovitelných zdrojů. Hlavním benefitem těchto materiálů je biodegradabilita (tj. schopnost materiálu v přírodě se snadno rozložit), která by vyřešila dopad vyprodukovaného odpadu. Významným problémem jsou zejména jednorázové výrobky, se kterými se setkáváme na denní bázi jako jsou kelímky, láhve, brčka, sáčky aj. Tyto produkty hned po použití ztrácí svou hodnotu a zároveň dochází k poklesu mechanických vlastností. Z hlediska vysokých hodnot spotřeby těchto výrobků, dochází k postupnému nahrazování za ekologicky šetrnější biodegradabilní plasty.

Významným představitelem biodegradabilního polymeru je kyselina polymléčná (PLA), která se na rozdíl od syntetických polymerů vyrábí z obnovitelných zdrojů, jako je kukuřičný škrob, maniok nebo cukrová třtina. Kyselina polymléčná (PLA) vzhledem ke své transparentnosti, ekonomické dostupnosti, dobré zpracovatelnosti a zejména dobré kompostovatelnosti je často nazývána nejprogresivnějším biopolymerem. Avšak nevýhodou jsou relativně nízké mechanické vlastnosti z důvodu nízké teploty skelného přechodu, nízké tepelné deformace, a navíc při běžných zpracovatelských podmínkách nekystalizuje. Tyto nevýhody vyplývají ze struktury a kompozice makromolekulárních řetězců kyseliny polymléčné (PLA), zejména na poměru optických izomerů a dalších faktorech. Nicméně veškeré tyto nevýhody lze eliminovat vhodně zvolenými aditivami, a tím tak zvýšit aplikační potenciál výsledného biopolymeru. V případě využití vhodných biodegradovatelných aditiv přírodního původu s případným vyztužujícím účinkem, mluvíme o takzvaných „zelených“ kompozitech.

Cílem této diplomové práce je studium vlivu velikosti částic biouhlu vyrobeného z odpadních zemědělských surovin (kukuřice aj.) a jeho koncentrace na mechanické a tepelné vlastnosti kyseliny polylactonové (PLA). Statické mechanické zkoušky mají za cíl vyhodnotit chování biokompozitu pod silovým a tepelným zatížením. Struktura a morfologie bude hodnocena na základě výsledků termické analýzy metodou diferenční snímání kalorimetrie (DSC).

2 Teoretická část

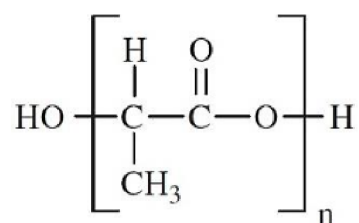
2.1 Kyselina polymléčná (PLA)

Historie kyseliny polymléčné (známé také jako kyselina polylaktidová nebo PLA) spadá do 19. století, konkrétně do roku 1845 kde je zaznamenáno, že Théophile-Jules Pelouze jako první syntetizoval kyselinu polymléčnou polykondenzací kyseliny mléčné. V roce 1932, Wallace Hume Carothers vyvinul metodu polymerace laktidu (cyklický ester kyseliny mléčné) k výrobě PLA, která byla později patentována firmou DuPont [2].

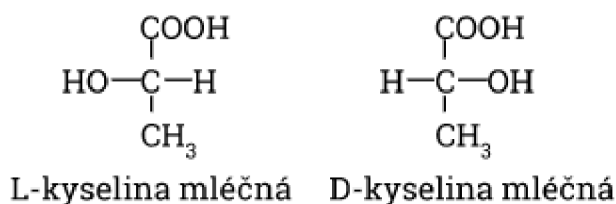
2.1.1 Struktura a vlastnosti

Kyselina polymléčná (PLA) je lineární alifatický termoplastický polyester, čirý a bezbarvý. Lze ho také charakterizovat jako materiál tuhý a pevný, ale vykazující nízkou míru houževnatosti, odolnosti proti nárazu a nízké teplotní odolnosti v porovnání s běžně rozšířenými termoplasty [1], [9].

Molekulární struktura kyseliny polymléčné (PLA) je schematicky znázorněna na obrázku 2.1. Kyselina mléčná (Kyselina 2-hydroxypropionová) existuje ve dvou základních optických izomerech L a D. Stereoizomery (nebo také enantiomery) jsou látky (sloučeniny) stejného molekulového vzorce, lišící se pouze uspořádáním atomů v trojdimenzionálním prostoru, jak lze vidět na obrázku 2.2. Izomer L (+) označuje levotočivý směr otáčení polarizovaného světla a izomer D (-) pravotočivý. [3]



Obrázek 2.1: Strukturní vzorec kyseliny polymléčné [3]



Obrázek 2.2: Stereoizomery kyseliny mléčné [3]

Směs zmiňovaných izomerů v poměru 50/50 se nazývá racemát izomerů, značí se DL (\pm) a nese zkratku PDLLA. Jelikož tento typ stereoizomeru nevykazuje žádnou uspořádanost, vyskytuje se pouze v amorfni formě. Zatímco PDLA a PLLA jsou polymery semikrystalické, jejich krystalinita se liší podle zastoupení izomeru ve struktuře. V případě zvyšujícího se množství izomeru L, dochází ke zvyšování stupně krystalinity, který může dosáhnout až 40 % u čistého PLLA. S rostoucí krystalinitou se také zároveň zvyšuje teplota tání a teplota skelného přechodu. Pokud má polymer větší obsah izomeru D (>10 %), je zcela amorfni, a naopak při obsahu menším jak 2 % se stává vysoce krystalickým. S rostoucím stupněm krystalinity roste pevnost v tahu, která dosahuje hodnot v rozmezí 20 ÷ 60 MPa a také roste modul pružnosti, který se pohybuje v hodnotách 3000 ± 4000 MPa. Zatímco s rostoucím stupněm krystalinity dochází ke snižování poměrného prodloužení [1], [4], [5], [9],[10].

Tabulka 2.1: Porovnání vybraných vlastností PLA, PLLA a PDLLA [4], [5]

VLASTNOSTI	TYP BIOPOLYMERU			
	Jednotka	PLA	PLLA	PDLLA
Hustota ρ	g/cm^3	1.21 ÷ 1.25	1.24 ÷ 1.30	1.25 ÷ 1.27
Pevnost v tahu σ	MPa	21 ÷ 60	15.5 ÷ 150	27.6 ÷ 50
Modul pružnosti E	GPa	0.35 ÷ 3.5	2.7 ÷ 4.14	1 ÷ 3.45
Poměrné prodloužení ε	%	2.5 ÷ 6	3 ÷ 10	2 ÷ 10
Teplota skelného přechodu T_g	°C	45 ÷ 60	55 ÷ 65	50 ÷ 60
Teplota tání T_m	°C	150 ÷ 162	170 ÷ 200	-
Teplota degradace	°C	~190	~200	~185 ÷ 200

Výše popsané polymery lze zpracovávat jako běžné polyolefiny, ale je důležité udržovat teplotu pod příslušnou hranicí daného stereoizomeru z důvodu předejití možné degradaci. [5]

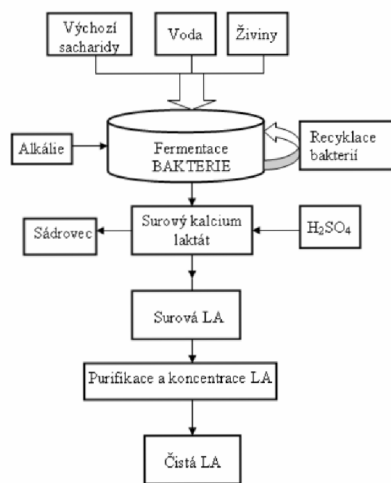
PLA krystalizuje při chlazení taveniny (krystalizace taveniny) nebo při zahřátí nad teplotu skelné přechodu (krystalizace za studena) v rozmezí 80 ÷ 150 °C, ale nejvyšší rychlost krystalizace nastává mezi 95 °C a 115 °C [11]. Miyata a Masuko ve svém výzkumu studovali netermální krystalizaci PLLA při různých rychlostech chlazení v rozmezí od 0,5 °C/min do 20 °C/min. Množství krystalinity dosažené v PLLA úzce záviselo na rychlosti chlazení. Vzorke ochlazené rychlostí vyšší než 10 °C/min nekrystalizovaly a zůstaly amorfni [12].

2.1.2 Výroba

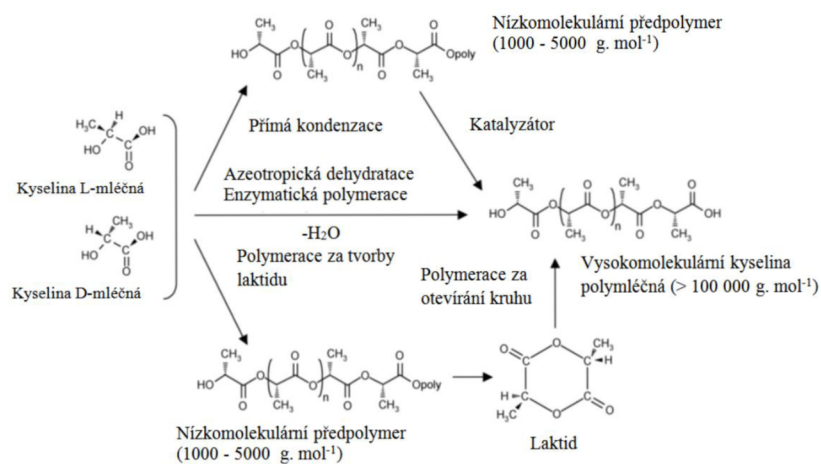
Kyselina polymléčná existuje ve formě polymerů, které jsou biologicky odbouratelné polyestery získané z kyseliny mléčné nebo kyseliny 2-hydroxypropionové běžně získané ze zemědělských plodin jako je kukuřice, brambory nebo maniok, prostřednictvím bakteriální fermentace sacharidů viz obrázek 2.3 [7].

Kyselina mléčná je monomerem pro výrobu kyseliny polymléčné a momentálně existují dva hlavní způsoby polymerace kyseliny mléčné, a to buď polykondenzační reakcí nebo polymerací s otevřením laktidových kruhů. Při polykondenzační reakci nevzniká kyselina polymléčná s dostatečnou molekulovou hmotností, což je zapříčiněno odštěpením vody jako vedlejšího produktu.

Metodou polymerace s otevřením kruhu laktidu známé také jako ROP, lze dosáhnout vysoké molekulové hmotnosti ($<100\ 000\ g\cdot mol^{-1}$). Jedná se o metodu (viz obrázek 2.3), kde kyselina mléčná začne kondenzovat pomocí rozpouštědel (Chloroform, Tetrahydrofuran nebo Ethyl-acetát) a utvoří se kruh laktidu. Následnou polymerací se z uzavřeného kruhu stane otevřený kruh se schopností se řetězit. Tato metoda je však finančně náročnější [6], [7],[8].



Obrázek 2.3: Schéma výroby kyseliny mléčné fermentací [7]



Obrázek 2.4: Způsoby polymerace PLA [8]

2.1.3 Využití

Kyselina polymléčná (PLA) zaujímá širokou oblast využití. Jedním z předností je dobrá propustnost pro plyny a kyslík, což je zejména využíváno v balení potravin. Z důvodu nižší teploty měknutí ($60\text{ }^{\circ}\text{C}$) nelze aplikovat plnění za tepla a lze tento materiál použít pouze do teploty skelného přechodu T_g ($45\text{ }^{\circ}\text{C}$) [2], [13].

Hlavní využití kyseliny polymléčné (PLA) je obalový průmysl, kde je konkurentem konvenčním plastům jako polystyren (PS), polyethylen (PE) a polyethylentereftalát (PET). Používá se především k výrobě misek na potraviny, kelímků, obalových transparentních fólií, lahví aj. viz obrázek 2.5.



Obrázek 2.5: Přehled vybraných výrobků z PLA [2]

Výrobky z PLA lze nalézt také v zemědělství (mulčovací fólie – viz obrázek 2.5), automobilovém průmyslu (vzduchový filtr, interiérové doplňky), textilním průmyslu (vlákna) nebo při výrobě elektroniky [2].

Vzhledem k tomu, že kyselina polymléčná (PLA) patří mezi bioresorbovatelné polymery, našla uplatnění ve zdravotnictví a farmacii. V tomto odvětví se využívá jako chirurgické nitě, ortopedické fixační pomůcky a také v oblasti tkáňového inženýrství pro přivádění léku nebo jako podpůrné konstrukce během růstu tkáně a další. V momentě skončení své role je organismem beze stopy rozpuštěna a vstřebána [14].

2.1.4 Modifikace

Pro zlepšení mechanických vlastností, zpracovatelnosti, a zároveň udržení vlastního biologického charakteru lze kyselinu polymléčnou (PLA) mísit s dalšími biologicky odbouratelnými materiály, jakými jsou například škrob, přírodní plniva nebo eventuálně přírodní vlákna. Lze ji také ovšem mísit s dalšími syntetickými polymery, kterými jsou převážně vinylové polymery nebo elastomery i navzdory tomu, že tyto polymery jsou nebiodegradovatelné a tudíž ovlivní konečnou biodegradabilitu [8].

Optimalizace kompozitů kyseliny polymléčné (PLA) vyztužených přírodními vlákny z hlediska mechanických a dalších vlastností je zásadní pro minimalizaci jejich nákladů, přizpůsobení jejich biologické rozložitelnosti a možné rozšíření jejich oblastí použití. K tomu mohou ovšem přispět i anorganická plniva. Z dosavadních provedených experimentů s organickými a anorganickými plnivými bylo zaznamenáno výsledků, které jsou uvedeny v tabulce 2.2 [15].

Tabulka 2.2: Organické a anorganické plnivo PLA kompozitů [15]

Typ	Plnivo	Dosažený výsledek
Organické	Juta	S objemový podílem vláken roste napětí v tahu a modul
	Lněná vlákna	Pevnost kompozitu je přibližně o 50 % vyšší než u kompozitu
	Kenafová vlákna	Výrazné zvýšená rychlost krystalizace a tahová odolnost
	Bambusová vlákna	Zvýšená pevnost v ohybu a lepší tepelné vlastnosti
	Modifikovaná mikrokystalická	Vyšší pevnost v tahu a prodloužení při přetržení v porovnání s čistým PLA
	Acetylovaná bakteriální celulóza	Výrazné zlepšení tepelných a mechanických vlastností
Anorganické	Vápník metafosfát	Vysoká pevnost v tahu a úzká distribuce velikosti pórů
	Uhlíčitan vápenatý	Srovnatelně vysoká pevnost v ohybu a žádné křehké lomové
	Uhlíkové	Dramatické zvýšení tepelných a mechanických vlastností
	Nani/mikro křemík	Zvýšená pevnost v tahu, tepelná stabilita a odolnost proti

Graupner a kol. (2009) provedli experiment, kde kompozity z různých typů přírodních vláken (bavlna, konopí, kenaf) a vlákna z modifikované celulózy s vláknitou hmotou 40 % metodou lisování. Mechanické vlastnosti těchto kompozitů jsou shrnuty v tabulce 2.3 [15]. V obecném závěru lze konstatovat, že nejlepšími charakteristickými hodnotami disponuje kompozit Lyocel-PLA, avšak dosažení dobrého spojení mezi vlákny lyocelu a matricí bylo problematické.

Tabulka 2.3: Mechanické vlastnosti kompozitů a čistého PLA experimentu od Graupnera a kol. [15]

	Pevnost v tahu [MPa]	Youngův modul [MPa]	Prodloužení při přetržení [%]	Rázová houževnatost Charpy [KJ/m ²]
Vzorek čistého PLA	30.1 ± 8.0	3820.2 ± 166.3	0.83 ± 0.3	24.4 ± 5.6
Bavlna - PLA	41.2 ± 2.0	4242.3 ± 635.0	3.07 ± 0.5	28.7 ± 4.4
Kenaf - PLA	52.9 ± 4.5	7138.6 ± 1329.9	1.05 ± 0.1	9.0 ± 2.7
Konopí - PLA	57.5 ± 3.6	8064.2 ± 1125.4	1.24 ± 0.1	9.5 ± 1.3
Lyocel - PLA	81.8 ± 6.6	6783.9 ± 522.9	4.09 ± 0.8	39.7 ± 2.6
Konopí/kenaf - PLA	61.0 ± 7.3	7763.8 ± 354.0	1.22 ± 0.2	11.8 ± 1.3
Konopí/Lyocel - PLA	71.5 ± 8.7	7034.9 ± 1037.0	1.65 ± 0.3	24.7 ± 2.8

Vzhledem k tomu, že drtivá většinu polymerů jsou si vzájemně nemísitelné nebo pouze ve velmi omezené míře, používají se kompatibilizátory za účelem snížení Gibbsovy energie, která definuje mísitelnost polymerů. Kompatibilizátory ovlivňují (snižují) mezifázové napětí mezi polymery a tím dochází ke zlepšení jejich mísitelnosti [16]. Vhodným kandidátem pro modifikaci PLA je biologicky odbouratelný polymer polybuten adipát tereftalát (PBAT). Nejenom, že je biologicky odbouratelný, ale také vykazuje dobrou houževnatost a v případě směsi s PLA dosahuje velmi dobrých výsledků mechanických vlastností [16].

2.2 Biouhel

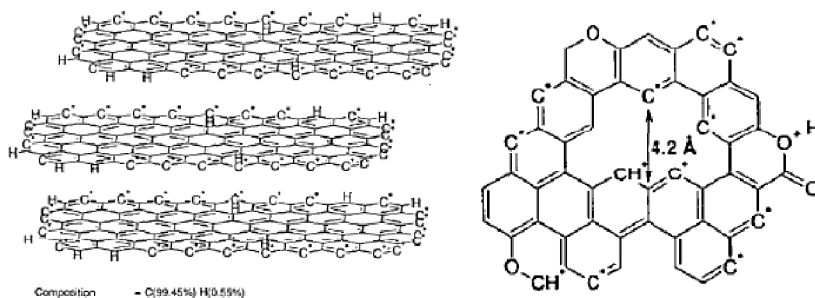
Biouhel je pevný materiál získaný termochemickou přeměnou biomasy (dřevo, zemědělské zbytky, listí aj.), v prostředí s omezeným obsahem kyslíku při relativně nízkých teplotách (<700 °C). Sušina původní biomasy zaujímá přibližně 10 až 40% hmotnosti biouhlu. Jeho základní stavební složkou je chemicky stabilní uhlík (50 až 95 % celkové hmotnosti), která nepodléhá dalšímu rozkladu a oxidaci [17].

Biouhel je vyznačován vysokou porezitou (až stovky m^2/g) a z tohoto důvodu nachází velké uplatnění jako sorbent pro odstraňování různých kontaminantů ze zemědělských půd nebo vod [18], [19], [20].

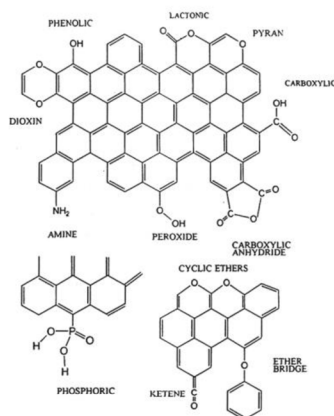
2.2.1 Struktura

Biouhel se skládá ze dvou hlavních strukturních složek: z vrstvených krystalických grafénových listů a náhodně uspořádaných amorfních aromatických struktur spojující se síťově v různých směrech, které většinou převládají [16]. Struktura biouhlu je znázorněna na obrázku 2.6. Při běžných zpracovatelských teplotách pyrolýzy, ovšem nevznikají dokonale poskládané a zarovnané listy šesteréčných kruhů uhlíku spojených dohromady bez kyslíku a vodíku, což je typické pro tvorbu grafitu. Grafit se zde naopak netvoří v žádném významném rozsahu. Struktura biouhlu obsahuje mnohem více amorfního aromatického uspořádání uhlíku, které obsahuje kyslík a vodík. [20]

Prvky jako vodík, kyslík, dusík, fosfor a síra jsou uspořádány v takzvaných aromatických kruzích jako heteroatomy (obrázek 2.7). Přítomnost heteroatomů má za následek povrchovou heterogenitu způsobenou zejména rozdíly v elektronegativitě heteroatomů vzhledem k atomům uhlíku.



Obrázek 6: Předpokládaná struktura biouhlu; vlevo je zobrazen model mikrokrytalické grafitické struktury a vpravo aromatická struktura obsahující volné radikály kyslíku a uhlíku [21]



Obrázek 2.7: Heteroatomy a funkční skupiny, které se vyskytují v biouhlu. [21]

Funkční skupiny (na povrchu i v pórech biouhlu) pracují jako donory (vazebný atom poskytující volný elektronový pár) nebo akceptory (poskytnutými elektrony zaplní své volné orbitály) elektronů. Skupiny typu OH, NH_2 OR nebo $O(C=O)R$ jsou brány jako elektronové donory, a to díky přítomnosti α nebo π elektronů. Naopak $(C=O)OH$, $(C=O)H$ nebo NO_2 jsou klasifikovány jako akceptory elektronů (z důvodu přítomnosti prázdných orbitalů). V důsledku uspořádání jednotlivých oblastí, lze v biouhlu najít oblasti schopné vázat vodu (hydrofilní) a naopak odpuzující vodu (hydrofobní) [21].

Biouhel obsahuje uhlík vázaný i celkový. Celkový uhlík představuje uhlík přítomný v uhlí za normálních podmínek. Vázaný uhlík se získá zahřátím uhlí na $900\text{ }^\circ\text{C}$ bez přístupu vzduchu, čímž se spálí veškeré těkavé látky (včetně uhlíku v uhlovodících). Uhlík, který zůstane po tomto zpracování, se nazývá vázaný uhlík [22]. Vysoký obsah vázaného uhlíku je známkou rekalitrance biouhlu, což jednoduše znamená, že biouhel je odolný vůči aerobnímu nebo anaerobnímu rozkladu. Vyšší obsah těkavých látek je dobrý předpoklad pro pórovitý materiál.

Hlavními složkami biouhlu jsou: uhlík, minerální látky (popel), těkavé látky a vlhkost [21]. Poměry těchto jednotlivých složek jsou zásadně ovlivněny vstupními surovinami, zpracovatelskými podmínkami a jejich výsledný poměr rozhoduje o fyzikálních a chemických vlastnostech biouhlu. Biouhel obecně obsahuje méně než 3 hmot. % dusíku, vyšší obsah vodíku než dusíku, kyslíku nabývá maximálně 52.37 hmot. % a síra se vyskytuje v množství do 1 hmot. %. Zbývající část ve formě popela obsahuje sodík, hořčík, draslík, vápník a další nutrienty [23].

Tabulka 2.4: Relativní poměr jednotlivých složek biouhlu [20]

Hlavní složky	Poměr [w. w ⁻¹]
Vázaný uhlík	50 ÷ 90
Těkavé látky	0 ÷ 40
Vlhkost	1 ÷ 15
Popel (minerální látky)	0.5 ÷ 5

Vstupní surovina se liší z hlediska chemického složení viz tabulka 2.5, což zásadně ovlivňuje množství i fyzikální a chemické vlastnosti budoucího biouhlu. [24]

Tabulka 2.5: Vstupní biomasa biouhlu [24]

Parametry %	Vstupní biomasa			
	Kůrové dřevo	Kukuřice	Lipnice (rostlina)	Pšenice-sláma
Uhlík	49 ± 3.5	45 ± 3.1	46 ± 4.0	45 ± 2.3
Vodík	5.9 ± 0.1	5.9 ± 2.0	5.8 ± 1.2	6.3 ± 0.3
Kyslík	41 ± 2.7	41 ± 5.6	41 ± 2.5	40 ± 1.6
Dusík	0.7 ± 0.01	1.5 ± 0.6	1.2 ± 0.02	0.9 ± 0.1
Popel	3.7 ± 0.2	6.8 ± 1.3	6.5 ± 0.6	8.2 ± 0.9
Těkavá látka	77 ± 5.8	77 ± 11.2	76 ± 2.3	75 ± 6.3
Vázaný uhlík	20 ± 2.1	16 ± 3.8	18 ± 1.2	17 ± 1.7

2.2.2 Výroba

Mezi nejběžnější metody výroby biouhlu v pevném stavu patří pyrolýza a zplyňování biomasy. Další možností získání biouhlu je proces hydrotermální karbonizace [22].

Pyrolýza

Jedná se o metodu tepelného rozkladu organických materiálů v bezkyslíkatém prostředí při teplotách v rozmezí 250 ÷ 900 °C. Tato metoda slouží k přeměně odpadní biomasy na produkty jako biouhel, syngas (směs plynů: oxid uhelnatý, oxid uhličitý, methan, voda a vodík) a bio-olej (tmavě hnědá, volně tekoucí tekutina obsahující sloučeniny s vysokým obsahem kyslíku).

Výtěžnost biouhlu během pyrolýzy závisí na druhu a povaze použité biomasy, jak lze vidět z tabulky 2.6. Teplota je hlavním faktorem rozhodujícím o účinnosti výrobku [25]. Obecně platí, že čím je teplota během procesu pyrolýzy vyšší, tím se hodnota výtěžku biouhlu snižuje.

Tabulka 2.6: Příklady vlivu vstupních surovin na výtěžku biouhlu [26]

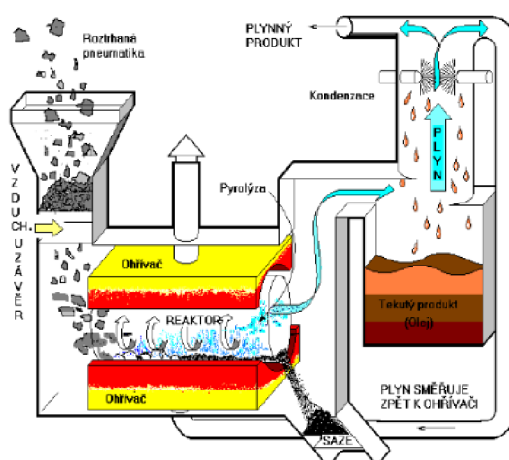
Vstupní surovina	Teplota [°C]	Výtěžek biouhlu [% hmotnost]
Borovicové piliny (<2 mm)	300 ÷ 450	26 ÷ 58
Rýžové slupky (0.25 ÷ 1.0 mm)	400 ÷ 600	25.5 ÷ 33
Kukuřičný klas (0.5 ÷ 4.0 mm)	400 ÷ 700	20.2 ÷ 34.2
Kukuřičný klas (0.5 ÷ 2.2 mm)	400 ÷ 1000	5.7 ÷ 30.6
Olivové slupky (0.5 ÷ 2.2 mm)	400 ÷ 1000	19.4 ÷ 44.5

Na základě rozdílné rychlosti ohřevu, maximální teploty a době setrvání procesu, lze rozdělit pyrolýzu na pomalou, rychlou a velmi rychlou.

Pomalá pyrolýza známá také jako karbonizace, využívá pomalé rychlosti ohřevu (5 ÷ 7 °C/min), poměrně nízké teploty (300 ÷ 600 °C) a dobu trvání v rozmezí hodin až dnů. Touto metodou získáme nejvyšší výtěžnost pevného biouhlu (20 ÷ 40 %), ale i ve stejném procentuálním rozmezí výtěžnost bio-oleje a syngasu [27] [28].

Rychlá pyrolýza probíhá za podmínek vysoké rychlosti ohřevu (>100 °C/min), krátké době procesu (<2 s) a teplota se pohybuje v rozmezí 500 až 550 °C. Tato metoda v porovnání s pomalou pyrolýzou produkuje mnohem více bio-oleje (až 70 %), zatímco výtěžnost biouhlu dosahuje hodnot 10 až 18 % a plynný syngas pouze 13 % [27], [28].

Velmi rychlá pyrolýza využívá krátké doby procesy (několik sekund), vysoké rychlosti ohřevu (kolem 1000 °C/s) a teplota dosahuje hodnot v rozmezí 900 až 1300 °C. Tato metoda se používá zejména k produkci kapalného bio-oleje jehož celkový výtěžek je až 75 % [27], [28].

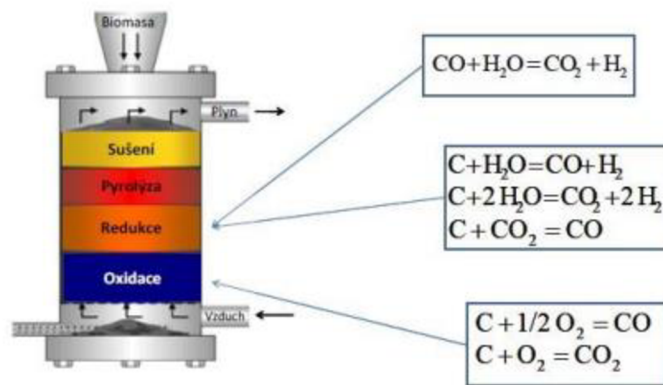


Obrázek 2.8: Válcová pec – pomalá pyrolýza [29]

Zplyňování

Mechanismus zplyňování představuje následující kroky: sušení, pyrolýza a samotné zplyňování (redukce, oxidace). Tyto kroky mohou probíhat buď všechny najednou v případě použití fluidních generátorů nebo postupně v sesuvných generátorech.

Proces zplyňování se liší od pyrolýzy přítomností oxidačních činidel (kyslík, vzduch, pára případně jejich kombinace) a průběhem procesu za vysoké teploty (nad 700 °C). Tato metoda produkuje převážně směs plynů, tj. syngas (až 85 %) a v menší míře biouhel a oleje. Výtěžek biouhlu představuje pouze 5 až 10 % z důvodu přítomnosti oxidačních činidel a vysokých teplot. [30]



Obrázek 2.9: Schéma jednotlivých kroků zplyňování u sesuvného generátoru [30]

Samotné zplyňování lze dělit na přímé (autotermní) a nepřímé (alotermní). Přímé zplyňování získává teplo přímo v reaktoru hořením části paliva, což je případ pro první tři kroky, kdežto pro nepřímé zplyňování je teplo přiváděno z okolí do reaktoru [27], [30].

Hydrotermální karbonizace

Tato metoda je považována za nákladově efektivní metodu výroby biouhlu, jelikož proces výroby probíhá při nízkých teplotách v rozmezí 180 ÷ 250 °C. Celý proces probíhá v uzavřeném reaktoru a biomasa se mísí pomocí vody. Teplota se postupně zvyšuje z důvodu udržení stability procesu a v případě překročení teploty varu vody, musí dojít i ke zvýšení tlaku, který udržuje vodu v její kapalně formě. Velkou výhodou této metody je, že materiál není nutné před termickou transformací sušit.

Podle teploty lze tuto metodu rozdělit na: nízkoteplotní hydrotermální karbonizaci (pod 300 °C), která produkuje zejména biouhel, s vysokou výtěžností 30 až 60 % a vysokoteplotní hydrotermální karbonizaci (300 ÷ 800 °C), jenž produkuje především plyny (vodík a metan) [27], [30].

Tabulka 2.7: Přehled rozdílů mezi jednotlivými procesy výroby biouhlu [26], [27]

Proces	Rychlost ohřevu [°C/min]	Teplota [°C]	Doba procesu [s]	Hlavní produkt
Pomalá pyrolýza	5 ÷ 7	300 ÷ 600	300 ÷ 550	biouhel (20 ÷ 40 %)
Rychlá pyrolýza	>100	500 ÷ 650	1 ÷ 10	bio-olej (až 75 %)
Velmi rychlá pyrolýza	1000	900 ÷ 1300	<1	bio-olej (až 75 %)
Zplyňování	-	750 ÷ 900	10 ÷ 20	syngas (až 85 %)
Hydrotermální karbonizace	-	180 ÷ 250	3600 ÷ 57600	Biouhel (30 ÷ 60 %)

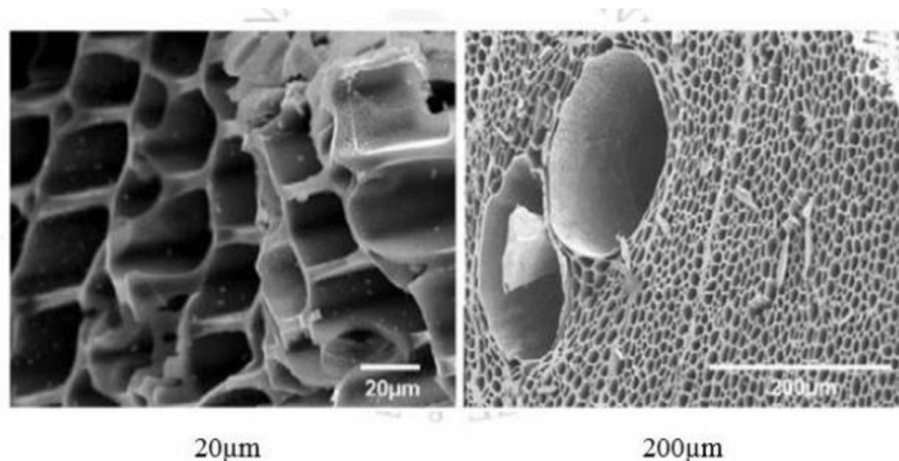
2.2.3 Vlastnosti

Výsledné vlastnosti biouhlu určují především výchozí suroviny a podmínky procesu pyrolýzy. Během procesu pyrolýzy dochází k uvolňování organických těkavých látek, které zanechávají v materiálu rozsáhlou síť pórů. Tyto póry lze rozdělit podle velikosti na [20]:

- a) mikropóry (průměr <2 nm),
- b) mesopóry (průměr 2 ÷ 50 nm),
- c) makropóry (průměr >50 nm),

Celkovou plochu biouhlu ovlivňují především mikropóry, které jsou nejvíce zodpovědné za adsorpční kapacitu molekul pro vodu, organické látky, živiny aj. [20], [31]. Mikropóry vznikají při vyšších teplotách procesu pyrolýzy a delší době zpracování. Z důvodu delší doby zpracování se dosahuje vyšších aktivačních energií, většího množství reakcí, a to má za následek větší uspořádanost struktur.

Se zvyšující se rychlostí ohřevu materiálu během pyrolýzy, nevznikají mikropóry, ale výsledný materiál je naopak tvořen z větší části makropóry a to v důsledku tavení materiálu. Makropóry napomáhají transportu adsorbovaných molekul do menších mesopórů a mikropórů [20], [31].



Obrázek 2.10: Mikroskopická porézní struktura biouhlu [32]

Z hlediska hustoty biouhlu, můžeme mluvit o dvou různých hustotách – o hustotě pevných látek a zdánlivé hustotě [20]. Hustota pevné látky je hustota na molekulární úrovni související s uhlíkatou strukturou. Zdánlivá hustota je definována jako poměr hmotnosti celého biouhlu (zahrnující porozitu a prostor mezi částicemi) k jeho objemu (celý objem částic biouhlu včetně jejich porozity a prostoru mezi částicemi). V případě zvýšení hustoty pevných látek dochází ke snížení zdánlivé hustoty [20]. Vztah mezi těmito dvěma typy hustot prokázal Guo a kol. v roce 1998 ve své studii, kde uvedl, že se zdánlivá hustota zvýšila s rostoucí porozitou z 8.3 % na 24 % při teplotách pyrolýzy 800 °C [33]. Nicméně když se teplota zvýšila na 900 °C, vzrostla zdánlivá hustota biouhlu, zatímco porozita klesla z důvodu sintrování (spékání) [33].

Schopnost biouhlu zachytit a zadržet vodu závisí (mimo jiné) na pórovitosti a propojenosti pórů [31]. Biouhel připravený při vyšší teplotě pyrolýzy (≤ 500 °C) vykazuje vyšší afinitu k vodě, v důsledku přítomnosti rozšířené nano-pórové struktury. Tento jev byl potvrzen experimentem v roce 2014, kde autoři hodnotili účinky poréznosti a hydrofobicity na příjem vody biouhlu [34]. Přestože biouhel vzniklý při nízkých teplotách má také porézní strukturu, jeho afinita k vodě je nižší z důvodu stlačeného vzduchu v pórech nebo zanesením pórů dehty a oleji [31], [34].

Mechanické vlastnosti neupravené vstupní biomasy jsou anizotropní, například pevnost je největší v podélném směru (podél směru zrn). Tato anizotropie je u biouhlu výrazně slabší, jelikož strukturální složitost se ztrácí během karbonizace [31]. Pevnost v tlaku výsledného biouhlu je nižší než u biomasy, jelikož nedochází k jejímu neustálému poklesu během procesu pyrolýzy. Toto tvrzení dokazuje ve své práci autor M. Kumar a kol. [35]. Zjistil, že pevnost v tlaku dvou různých druhů dřevitého biouhlu klesla při zpracovatelské teplotě 600 °C a zároveň se zvýšila pevnost a hustota. Změnu mechanických

vlastností v širokém teplotním rozsahu, lze vidět také z modulu pružnosti, který je nejvyšší u neupravené vstupní biomasy a klesá během torefikace (mírná forma pyrolýzy při teplotách 200 ÷ 300 °C) a opět narůstá se zvyšující se teplotou pyrolýzy. [31]

Tepelná vodivost biomasy se značně liší podle směru tepelného toku. Nejvyšší hodnoty dosahuje, když tepelný tok směřuje rovnoměrně se směrem zrn [31]. Kromě toho je vyšší hustota obecně spojena s vyšší tepelnou vodivostí, a proto vývoj porézní struktury vede ke snižování tepelné vodivosti biouhlu [31].

Elektrické vlastnosti biouhlu se výrazně mění v průběhu karbonizace. Úbytek funkčních skupin a výskyt konjugovaných dvojných vazeb vede ke zvýšení vodivosti při rostoucích teplotách pyrolýzy [31].

2.2.4 Využití

Typy vstupních surovin a podmínky procesu pyrolýzy použité při výrobě biouhlu výrazně mění jeho fyzikálně-chemické vlastnosti, jako je například oblast povrchu, polarita, atomový poměr a prvkové složení. Tyto rozdíly ve vlastnostech mají významný vliv na jeho vhodnost a účinnost pro jednotlivá využití [36]. Aplikace biouhlu v půdě zlepšuje fyzikálně-chemické a biologické vlastnosti půdy, což přispívá k sekvestraci uhlíku (proces při kterém propady uhlíku odstraňují CO_2 z atmosféry) v půdě a snižování emisí skleníkových plynů [36]. Nejen že biouhel zvyšuje úrodnost půdy, ale také zachycuje uhlík z atmosféry.

Biouhel je vysoce účinný, ekologický a levný adsorbent. Jeho kvalita hraje významnou roli při odstraňování kontaminantů. Adsorbční schopnost, je stejně jako další vlastnost závislá na teplotě pyrolýzy a typu vstupní suroviny. Plně karbonizovaný biouhel vyrobený při vyšší teplotě pyrolýzy (>500 °C), vykazuje vyšší afinitu k organickým kontaminantům díky velkému povrchu, mikroporozitě, hydrofobnosti a poměru uhlíku s dusíkem [36]. Částečně karbonizované biouhly, které jsou produkovány při nižších teplotách pyrolýzy mají vyšší obsah funkčních skupin a nižší poréznost, což je činí vhodnějším pro odstraňování anorganických polutantů [36].

Díky jeho pórovitosti, elektrické a tepelné vodivosti, vysoké stabilitě, nízkým ekonomickým nákladům a dostupnosti, má významné využití také jako elektroda pro různá elektrochemická zařízení, včetně lithium-iontových a Li-S baterií, superkondenzátorů a mikrobiálních palivových článků.

V důsledku jeho unikátní chemické struktury, vykazuje biouhel velký potenciál pro použití jako všestranný katalyzátor nebo nosič katalyzátoru v mnoha chemických procesech [36].

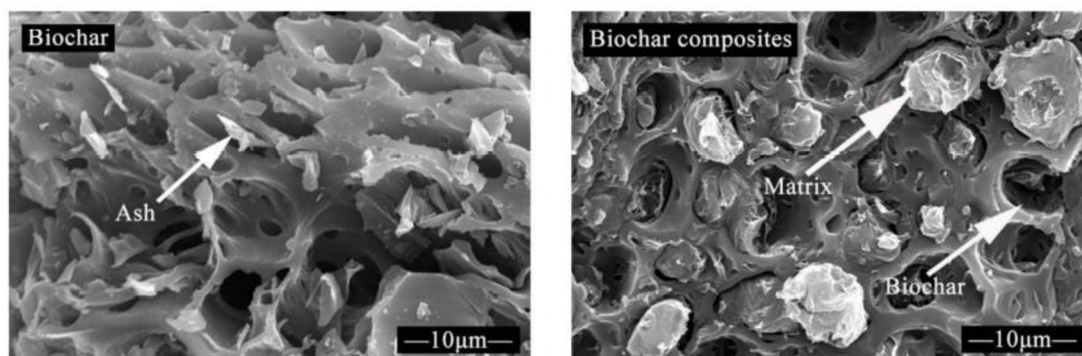
V poslední době, přitahuje velkou pozornost nahrazení přírodních vláken pro vyztužení polymerů biouhlem, a to zejména díky jeho pórovitosti, adsorpčním schopnostem, hodnotám pH, elektrické a tepelné vodivosti a v neposlední řadě nízkým nákladům. Biouhel může zvýšit rychlost degradace polymerních materiálů v půdě, což má velký význam pro ochranu životního prostředí [37].

Díky nízké hmotnosti biouhlu, se stává velmi atraktivním výběrem před konvenčními minerálními plnivy při zohlednění snížení hmotnosti v automobilovém průmyslu. Působí také jako vodivé plnivo a má velký potenciál stát se plnivem ve vodivých polymerních kompozitech [38].

2.2.5 Kompozity

Důležitou roli při tvorbě biouhelných kompozitů hrají mezipovrchové charakteristiky, zejména mezipovrchová struktura, která je významně ovlivněna vlastnostmi biouhlu [39]. Jak již bylo řečeno, biouhel má porézní strukturu, a to je hlavní faktor přispívající k jedinečnosti kompozitní struktury. V procesu tání se termoplastické polymery díky vysokým teplotám roztaví do tekutiny a jsou pod tlakem vtlačeny do pórů biouhlu a tím se vytvoří speciální struktura znázorněna na obrázku 2.11 [39].

Tato struktura, kterou Das a kolektiv charakterizovali jako fyzikálně/mechanické propojení, dokáže účinně přenášet napětí, což je důkazem toho, že biouhelné kompozity vykazují dobré mechanické vlastnosti [40]. Bylo prokázáno, že mezi biouhly a polymery nedochází k žádné chemické reakci. Z tohoto pohledu lze mezifázovou interakci biouhelných kompozitů shrnout do dvou aspektů. Prvním je fyzikálně/mechanické propojení. Poté, co polymery vyplní póry biouhlu, se díky těsnému kontaktu pevně spojí s polymery. Druhý aspekt patří polymerům, které působí jako pojiva a přispívají k vazbě biouhlu a polymerní matrice [39].



Obrázek 2.11: Mikrostruktura biouhlu (vlevo) a biouhelného kompozitu (vpravo) [39]

Jedním z klíčových ukazatelů z hlediska jejich použitelnosti, jsou mechanické vlastnosti. Ze všech mechanických vlastností jsou nejdůležitější a nejčastěji testované ohybové a tahové vlastnosti. Mnoho studií testovalo mechanické vlastnosti kompozitů z biouhlu a jejich přehled je uveden v tabulce 2.8. Nebyl zjištěn žádný významný rozdíl v mechanických vlastnostech s nízkým zastoupením biouhlu, naopak při vhodném zastoupení může významně zlepšit pevnost v ohybu, což je zapříčiněno především díky fyzikálně-mechanickému propojení a dobré disperzi biouhlu v polymerech, která účinně přenáší napětí. Obdobně lze přidavkem vhodného biouhlu výrazně zvýšit i pevnost polymerů v tahu, za což je odpovědná dobrá mezifázová slučitelnost, které vzniká díky podobné polaritě mezi biouhlem a polymerem. Kromě toho, se přidavkem biouhlu také zvyšuje modul v ohybu a modul v tahu, jak lze vidět v tabulce 2.8. To je zapříčiněno tuhostí, kterou biouhly vykazují, jelikož porézní a tuhý biouhel může účinně snížit pohyblivost polymerní matrice při tahovém zatížení. Nicméně nadměrné zastoupení biouhlu (nad 70 %) má nepříznivý vliv na vlastnosti kompozitů, stejně jako u kompozitů z přírodních vláken a agregace nadměrného množství biouhlu v kompozitním systému by měla být zodpovědná za snížení mechanických vlastností. Agregace tvořená nadměrným množstvím biouhlu ničí mezifázovou strukturu, snižuje mezifázovou vazbu a plasticitu, zvyšuje deformovatelnost a zaručuje slabší mechanické vlastnosti. Z předchozích tvrzení vyplývá, že základní vlastnosti biouhlu jsou ovlivněny podmínkami přípravy, a to zejména teplotou, což znamená že teplota přípravy biouhlu je pro mezifázovou strukturu a mechanické vlastnosti rozhodující, jak lze vidět v tabulce 2.8 [39]. Biouhel uvedený v této tabulce byl proset přes 150 µm síto, aby byla zachována velikost částic biouhlu pod 150 µm.

Tabulka 2.8: Mechanické vlastnosti vybraných biouhelných kompozitů [39]

Biokompozit	Teplota biouhlu [°C]	Zastoupení biouhlu [%]	Pevnost v ohybu [MPa]	Modul pevnosti v ohybu [GPa]	Pevnost v tahu [MPa]	Modul v tahu [GPa]
Biouhel datlové palmy / PP	900	15	-	-	34	1.36
Biouhel z borovicového dřeva / PP	900	36	59	3.2	31	3.3
Biouhel javoru / EP	1000	20	-	-	16	0.7
Biouhel z rýžových slupek / HDPE	600	50	34.95	1.76	26.25	1.87
Biouhel z prosa / PLA	500	20	60	3.4	54	1.9
Biouhel z prosa / HDPE	500	20	12	0.8	23	0.6
Nano bambusový biouhel / UHMWPE	1000	9	-	-	24.7	0.36
Kávový biouhel / EP	1000	15	-	-	25	3.26
Bavlněný biouhel / EP	400	5	-	-	23	1.6
Dřevěné uhlí / UHMWPE	500	70	-	-	102	-
Bambusový biouhel / UHMWPE / LLDPE	1100	80	-	-	28.4	1.18
Bambusový biouhel / PLA	-	7.5	38.98	0.76	51	3.7
Zerav západní biouhel / PP	700	10	62	2.4	32.3	2.5

Očekává se, že dobrá tepelná stabilita pomůže biouhelným kompozitům získat lepší tepelné vlastnosti. Touto problematikou se zabývalo již mnoho vědců a byly pozorovány spíše překvapivé výsledky. Křivka hmotnosti úbytku (DTG) vykazovala posun vrcholu k vyšším teplotám v oblasti kompozitů s biouhlem ve srovnání s čistým polymer, což naznačuje, že přídavek biouhlu zpožďuje rychlost tepelného rozkladu polymerů, a to je důkazem, že tepelně stabilní biouhel zlepšil tepelné vlastnosti polymeru. V porovnání oproti kompozitům s přírodními vlákny, dochází při nízkých teplotách k degradaci hemicelulózy a celulózy, což má za následek snížení tepelných vlastností [39].

Testy zpomalující hoření autorů Das a kol. [41] a Zhang a kol. [42] zaznamenaly, že přídavek biouhlu snížil vrchol uvolňování tepla a zvýšil limitní index kyslíku čistých polymerů, což vykazuje zlepšení požární odolnosti. Toto zlepšení můžeme analyzovat ve dvou aspektech. Za prvé, tepelně stabilní biouhel v kompozitním systému působil jako

izolant a blokoval kontakt mezi polymerem a vzduchem. Další důvod lze připsat zvýšenému obsahu popela produkovaného přípravou biouhlu, jelikož popel vyrobený z nehořlavého materiálu anorganickou hmotou, lze považovat za retardér hoření a tím se zpomaluje spalování polymeru [39].

Další důkazy o lepších tepelných vlastnostech kompozitů s biouhlem ukazuje Diferenční snímací kalorimetrie (DSC) prostřednictvím jejich chování při tání a krystalizaci. Studie autora Li a kol. [43] ukázaly, že u kompozitů s biouhlem (velikost částic pod 150 μm) lze pozorovat mírné snížení teploty tání ve srovnání s čistým polymerem a naznačuje, že přidání biouhlu snižuje tloušťku lamel a krystalů. Zajímavým výsledkem je exotermní krystalizace, ke které docházelo u fáze ochlazování. Ukázalo se, že přídavek biouhlu výrazně zvýšil teplotu krystalizace polymerů, což naznačuje že přídavek biouhlu podporuje krystalizaci polymerů [39], [43].

Zásadním faktorem pro vlastnosti kompozitu s biouhlem je také velikost částic vstupního biouhlu. V současné studii zabývající se vlivem velikostní frakce biouhlu na výslednou morfologii a makroskopické vlastnosti kompozitu [44], bylo dosaženo zajímavých výsledků. Polytrimethyltereftalát (PTT) a kyselina polymlečná (PLA) byly vybrány jako matrice směsi a biouhel s následujícím rozsahem <20 μm , 20-75 μm , 75-125 μm , 125-150 μm , 150-212 μm a 212-300 μm velikostí částic použit jako plnivo. Kompozity mající velikost částic biouhlu v rozmezí 20-75 μm vykazovaly lepší morfologii disperze složek ve srovnání s kompozity obsahující jiné rozsahy velikosti části biouhlu. Rázová pevnost se výrazně zvýšila u kompozitů s takovou morfologií, která upřednostňuje mechanismy vysoké disipace energie, a to i vzhledem ke křehkosti PTT a PLA. Z reologického pozorování vyplývá, že inkorporace biouhlu zvýšila viskozitu a pseudoplastické chování matrice zůstalo zachováno. Zvýšením teploty vstřikovací formy bylo rychle dosaženo krystalizace PTT což mělo za následek zvýšení tepelné deformace (HDT) kompozitu. Tato studie ukazuje, že kompozity s celkovým zlepšením mechanických a tepelných vlastností, lze získat výběrem biouhlu s vhodnou velikostí částic, vhodnými zpracovatelskými procesy a podmínkami [44].

Tabulka 2.9: Tání a krystalizace vybraných kompozitů biouhlu [39]

Kompozitní vzorek	Zastoupení biouhlu [%]	T_m [°C]	T_c [°C]	X_c [%]
PP	0	167	121	43
Přidán biouhel z datlové	5	164	121	33
Nylon	0	218	169	33
Přidán biouhel z rostliny Ozdobnice	20	217	195	30
PLA	0	160	129	50
Přidán biouhel z bambusu	7.5	157	135	14
PLA	0	150	126	1
Přidáno ultra jemné bambusové uhlí	40	142	94	22
PLA	0	170	103	14
Přidán kávový biouhel	2.5	168	97	23
PVA	0	215	290	58
Přidán biouhel z tvrdého	10	193	337	42
PP	0	165	117	53
Přidán biouhel z čajových	30	165	128	53
UHMWPE	0	135	120	-
Přidán biouhel z bambusu	80	133	123	-
HDPE	0	131	120	-
Přidán biouhel z topolu	70	130	123	-

Se zvyšující se teplotou přípravy biouhlu, se zvyšuje grafítizace a aromatizace. Zároveň, jak již bylo zmíněno, biouhel je bohatý na uhlík a má stabilní fyzikální a chemické vlastnosti. Tato kombinace dává biouhlu dobrou vodivost a očekává se, že zavedení biouhlu do polymerů poskytne možnost přípravy vodivých kompozitů. Na toto téma bylo provedeno mnoho studií a některé dosažené výsledky pro velikost částic biouhlu pod 150 μm jsou uvedeny v tabulce 2.10 [39].

Vodivost kompozitů s biouhlem je dána především dvěma faktory, tj. teplotou přípravy biouhlu a jeho obsahem. Vodivost se zvyšuje nárůstem těchto dvou veličin. Zvyšování teplot přípravy biouhlu vede k tomu, že při zvětšení aromatické oblasti se zvyšuje vodivost. V porovnání s kompozity s přírodními vlákny, jež jsou známé jako nevodivé v důsledku nevodivých vlastností polymerů tak i přírodních vláken, získávají kompozity s biouhlem zásadní význam pro široké uplatnění. [39]

Tabulka 2.10: Vodivost vybraných kompozitů biouhlu [39]

Kompozitní vzorek	Teplota přípravy biouhlu [°C]	Zastoupení biouhlu [%]	Vodivost [S/m]
Kávový biouhel / EP	600	5	0.02
Kávový biouhel / EP	1000	20	2.02
Jablečný biouhel / UHMWPE	700	70	0.17
Jablečný biouhel / UHMWPE	900	70	8.2
Plastový odpad biouhel /	450	5	6.54×10^{-6}
Biouhel z borovice / EP	450	25	0.6
Biouhel z ozdobnice / EP	650	20	2000
Biouhel z ozdobnice / EP	750	20	27000

3 Experimentální část

Cílem experimentální části diplomové práce bylo, zjistit vliv velikosti částic biouhlu a jeho koncentrace na mechanické a tepelné vlastnosti biokompozitu kyseliny polymléčné (PLA). Jelikož známým limitujícím faktorem kyseliny polymléčné (PLA) je nízká teplotní odolnost a křehkost, byla použita také kombinace nejen čisté kyseliny polymléčné (PLA), ale také v kombinaci s modifikátorem houževnatosti. Dalším pozorovaným aspektem byl rovněž vliv procesu (teplota a doba temperace) na výsledné vlastnosti biokompozitu.

3.1 Charakteristika biokompozitu

Pro experimentální výzkum a přípravu biokompozitu, byl použit materiál PLLA obchodního značení Luminy L130 a biouhel vyrobený z odpadních zemědělských surovin (kukuřice aj.). Dále jako aditivum pro zlepšení rázové houževnatosti byl vybrán modifikátor houževnatosti MOC 006, jedná se o masterbatch na bázi PLA.

Luminy L130 je homopolymer, který je vzhledem k jeho reologickým vlastnostem vhodný zejména pro oblast vstřikování a zvlákňování. Pro zabránění nebo snížení degradace PLLA během zpracování je dle technického listu doporučeno použít plastikační jednotku s obsahem 3 až 5násobku hmotnosti výstřiku, šnek (pro všeobecné použití) s poměrem L/D alespoň 20:1. Vybrané mechanické a fyzikální vlastnosti jsou popsány v tabulce 3.1. Tento opticky aktivní polymer s izotaktickou konfigurací řetězce odpovídající stereoizomerní kyselině poly L-mléčné, má semikrystalickou strukturu, kde podíl krystalinity je závislý na technologických podmínkách během zpracování. Při vstřikování do formy o teplotě v rozmezí 20 až 30 °C je materiál převážně v podobě amorfni, jelikož z důvodu rychlého chlazení se nevytvoří rozměrnější krystalické útvary. Naopak při teplotách formy dosahující 90 až 100 °C vykazuje materiál semikrystalickou nadmolekulární strukturu s vysokým stupněm krystalinity [46].

Tabulka 3.1: Vybrané fyzikální a mechanické vlastnosti PLLA (Luminy L130) [46]

Fyzikální vlastnosti	Hodnota	Mechanické vlastnosti	Hodnota
Hustota	1.24 g/cm ³	Modul pružnosti v tahu (ISO 527-1)	3500 MPa
Teplota tání (DSC)	175 °C	Pevnost v tahu (ISO 527-1)	50 MPa
Teplota zesklnění (DSC)	55 ÷ 60 °C	Prodloužení po přetržení (ISO 527-1)	max. 5 %
Index toku taveniny (ISO 1133-A 210°C/2.16 kg)	24 g/10 min	Vrubová houževnatost Charpy (ISO 179-1eA)	max. 5 KJ/m ²
Index toku taveniny (ISO 1133-A 190°C/2.16 kg)	10 g/10 min	Teplota měknutí Vicat, semykristalická (ISO 75-1)	100 ÷ 110 °C
Stereochemická čistota	Min. 99 % (L-isomer)	Teplota měknutí Vicat, amorfní (ISO 75-1)	55 ÷ 60 °C

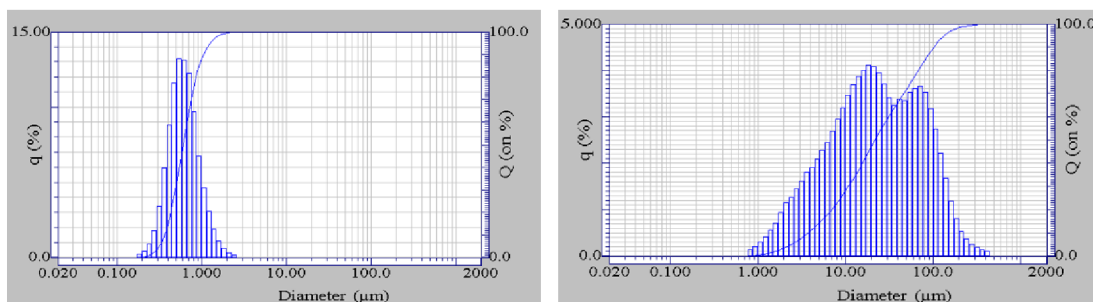
Vzhledem k tomu, že zásadním faktorem pro vlastnosti kompozitu je také velikost částic vstupního biouhlu, byl biouhel ze zemědělských plodin namlet na dvě různé velikosti za podmínek 2 000 ot/min a pomocí kotoučového mlýnu MKCA6-5 J (viz obrázek 3.1) od firmy Masuko Sangyo Co., ltd. Velikost biouhlu byla postupným procesem zmenšována v krocích po 15 µm. V případě Biouhlu 1 tomu bylo tak až do záporné vůle, která měla hodnotu 150 µm a pro Biouhel 2 do pozitivní vůle se stejnou hodnotou 150 µm. Celý cyklus měl 20 opakování a probíhal ve vodní disperzi (destilovaná voda) a poté co byl výsledný biouhel usazen, došlo k odčerpání vodní disperze a následovalo sušení ve vakuové sušárně Binder VDB3 při teplotě 70 °C po dobu 6 dní. Dále jsou jednotlivé biouhly popisovány jako Biouhel 1 a Biouhel 2. Velikosti jejich částic jsou uvedeny v tabulce 3.2 a jsou odvozeny z obrázku 3.2.



Obrázek 3.1. kotoučový mlýn MKCA6-5 J [47]

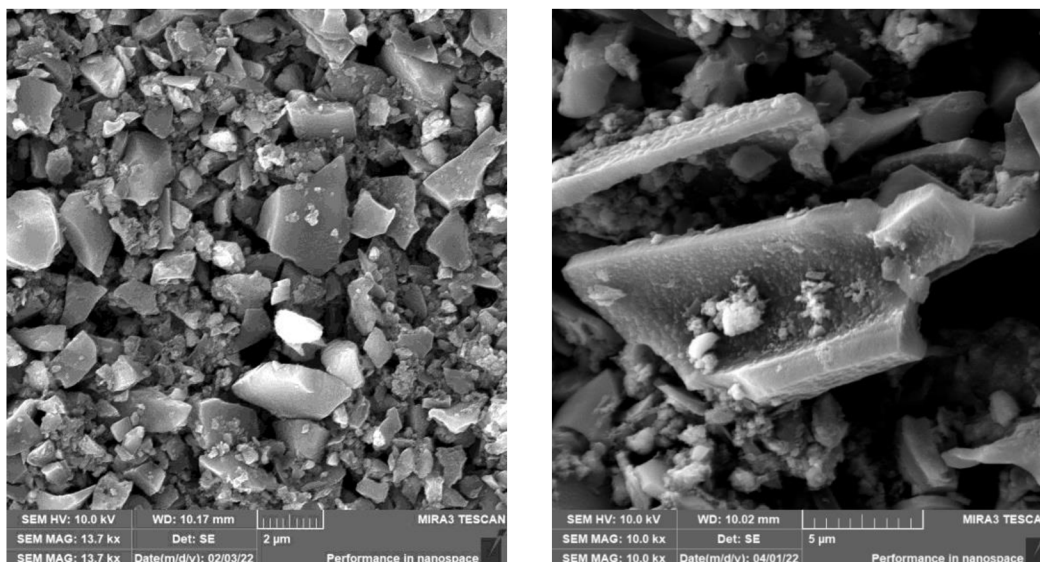
Tabulka 3.2: Velikost částic biouhlu 1 a biouhlu 2

Charakteristika	Biouhel 1	Biouhel 2
Medián	0,6061 μm	21,8267 μm
Střední hodnota	0,6723 μm	41,0747 μm
Směrodatná odchylka	0,3070 μm	49,6502 μm
Modus	0,5498 μm	18, 6238 μm



Obrázek 3.2: Velikost částic Biouhlu 1 (vlevo) a Biouhlu 2 (vpravo)

Oba Biouhly byly dále zkoumány na rastrovacím elektronovém mikroskopu (SEM) TESCAN MIRA 3 za účelem ověření velikostí částic získaných biouhly a dosažení komplexních informací o vnitřní struktuře.



Obrázek 3.3: Mikrostruktura biouhlu 1 (vlevo) a biouhlu 2 (vpravo)

3.2 Příprava biokompozitů vstřikováním

Pro výrobu zkušebních vzorků biokompozitu byl využit laboratorní mikrokompondér MC 15 HT Xplore viz obrázek 3.4. Tento mikrokompondér disponuje dvěma soufázovými kónickými šneky za účelem hnětení taveniny. Jelikož je komora mikrokompondéru konstruována na maximální množství nadávkovaného materiálu 14 g, slouží pouze pro laboratorní účely. Výhodou je naprostá kontrola koncentrací jednotlivých dávek a také dosažení vysoké homogenity z důvodu dobrého promíchání vstupních materiálů.



Obrázek 3.4 Laboratorní mikrokompondér Xplore MC 15 HT [48]

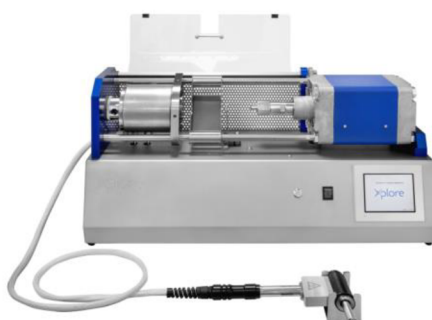
Ze současných studií (Das. A kol. [41], Zhang a kol. [39] nebo například Nagarajan a kol. [44] se biouhel a jemu podobné materiály pohybují v rozdílných koncentracích od 2 hm. % až po desítky hm. %. V našem případě bylo rozhodnuto pro 2 hm. % a 5 hm. % a dle teoretických poznatků je nutné zdůraznit, že na mechanické a tepelné vlastnosti má výrazný vliv nejen teplota procesu ale i vliv doby temperace. Přehled veškerých zkušebních šarží a parametrů je uveden v tabulce 3.3.

Nejprve bylo nadávkováno navážené množství PLLA Luminy L130, následoval biouhel a modifikátor houževnatosti MOC 006 do vodou chlazené násypné komory, která distribuuje materiál k souběžně otáčejícím se kónickým šnekům zvolenými otáčkami 100 ot/min. Veškeré vstupní materiály byly před zpracováním nejdříve zbaveny vlhkosti využitím vakuové sušárny Binder VDB3 při teplotě 70 °C po dobu 12 hodin. Teplota výhřevu komory mikrokompondéru byla zvolena 195 °C. Poté, co došlo k nadávkování požadovaného množství vstupních materiálů, došlo k intenzivnímu promíchávání v tavící komoře po dobu 5 minut.

Tabulka 3.3: Složení zkušebních kompozitních vzorků

Vzorek	Teplota formy		Velikost částic biouhlu	
	40 °C	100 °C	Biouhel 1	Biouhel 2
PLLA				
PLLA + 2 % biouhel				
PLLA + 2 % biouhel + 10 % modifikátor				
PLLA + 5 % biouhel				
PLLA + 2 % biouhel + 10 % modifikátor				

Po uplynutí této definované doby, byl materiál extrudován do vyhřáté přenosné komory, patřící k laboratornímu vstříkovacímu stroji Xplore IM 12 viz obrázek 3.5. Pneumatický píst po uložení přenosné komory do přípravku, zajistil přitlačení kuželového dosedu na vstříkovací formu a vyplnění dutiny formy. Na výrobu zkušebních těles byla použita vstříkovací forma s dutinou pro zkušební tělesa typu 1BA (v souladu s ISO 527) a s dutinou pro zkušební tělesa o rozměru (80 x 10 x 4) mm (ISO 179-1). Tělesa typu 1BA byla použita pro měření tahových vlastností a zkušební tělesa v rozměru (80 x 10 x 4) mm pro měření rázové houževnatosti, diferenciální snímací kalorimetrie, tvrdosti a teploty měknutí Vicat. Procesní parametry pro výrobu zkušebních těles jsou uvedeny v tabulce 3.4. Rozdílné nastavení (teplota a doba cyklu) byly zvoleny z hlediska zjištění vlivu na výsledné vlastnosti kompozitu. Z důvodu vysoké tekutosti materiálu v případě formy o teplotě 100 °C byla snížena teplota přenosné komory na 210 °C a zároveň pro redukci přetoků došlo ke snížení dotlaku na hodnotu 0,3 MPa.



Obrázek 3.5 Laboratorní vstříkovací stroj Xplore IM 12 [48]



Obrázek 3.6 Vstřikovací forma (ISO 527) vlevo a (ISO 179-1) vpravo [48]

Tabulka 3.4: Technologické parametry procesu vstřikování zkušebních vzorků

Zkušební těleso	Teplota formy [°C]	Doba cyklu [s]	Přenosná komora [°C]	Dotlak [MPa]
ISO 527-2	40	30	220	0,5
	100	90	210	0,3
ISO 179-1	40	30	220	0,5
	100	90	210	0,3

3.3 Stanovení termických vlastností diferenční snímací kalorimetrií

Pro stanovení termických vlastností kompozitních vzorků, byla použita metoda diferenční snímací kalorimetrie (DSC). Tato metoda je považována za jednu z nejpoužívanějších termických analýz, při které je studovaný vzorek (společně s referenčním vzorkem) zahříván a chlazen v průběhu předem definovaného teplotního programu. Referenčním vzorkem pro tuto metodu je prázdná pánvička.

Měření probíhalo na přístroji Mettler Toledo DSC1/700 (viz obr. 3.9) od firmy Mettler – Toledo s.r.o, v souladu s normou ISO 11357. Zkušební vzorky o hmotnosti 5.61 ± 0.46 mg v podobě mikrotomového řezu byly zalisovány v pánvičce a umístěny do měřicí cely DSC kalorimetru. Měření probíhalo v inertní atmosféře dusíku s průtokem $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Úkolem inertní atmosféry je zabránit oxidaci zkušebních vzorků a odvést plynné produktu, které se uvolňují během zahřívání. Z tohoto důvodu bylo víčko pánvičky opatřeno dírkou pro případný únik plynů.



Obrázek 3.9. přístroj Mettler toledo DSC1/700 [50]

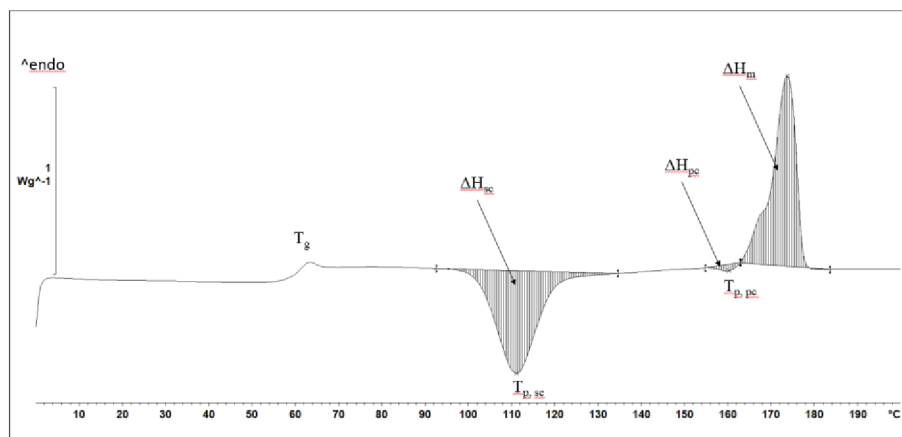
Teplotní program průběhu měření byl rozložen na 4 fáze. V první fázi došlo k ohřevu zkušebních vzorků z teploty 0 °C na teplotu 200 °C. Následoval izotermický ohřev při teplotě 200 °C po dobu 3 minut, za účelem odstranění tepelné historie a po uplynutí této doby následovala fáze chlazení z teploty 200 °C na 0 °C. V poslední, čtvrté fázi proběhl opětovný ohřev vzorku na 200 °C, který umožnil sledovat strukturní změny materiálu v důsledku studené krystalizace a tání materiálu. Rychlost ohřevu a následného chlazení byla dle normy zvolen 10 °C/min.

Za těchto podmínek naměřené DSC křivky byly vyhodnoceny v programu STARE Evaluation Software určeného pro využívaný měřicí přístroj. Počátek a konec endotermických případně exotermických křivek byl zjištěn s využitím první derivace. Zkoumané oblasti jsou znázorněny na obrázku 3.10 a hodnocené parametry v tabulce 3.9. Krystalický obsah ve struktuře materiálu byl stanoven dle rovnice (3.1) a výsledné hodnoty termických vlastností pro 1. ohřev uvedeny v tabulce 3.10 a pro druhý ohřev uvedeny v tabulce 3.11.

$$\lambda_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{pc} - \Delta H_{sc}}{\Delta H_{oh} \times W_m} \quad (3.1)$$

Kde:	λ_c – stupeň krystalinity	[%]
	ΔH_m – změna měrné entalpie tání	[J.g ⁻¹]
	ΔH_{sc} – změna měrné entalpie sekundární krystalizace	[J.g ⁻¹]
	ΔH_{pc} – změna měrné entalpie rekrystalizace před roztavením	[J.g ⁻¹]
	ΔH_{oh} – změna měrné entalpie tání plně krystalického PLLA	[J.g ⁻¹]
	W_m – hmotnostní podíl PLLA v kompozitu	[-]

Hodnota měrné entalpie tání plně krystalického PLLA (ΔH_{oh}) byla převzata z literárních zdrojů [49] a odpovídá hodnotě $106 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$



Obrázek 3.10 Názorné vyobrazení DSC křivky a její hodnocené oblasti

Tabulka 3.9: Hodnocené parametry Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC)

Teplota skelného přechodu	T_g
Teplota tání	T_m
Změna měrné entalpie tání	ΔH_m
Změna měrné entalpie sekundární krystalizace	ΔH_{sc}
Změna měrné entalpie rekrytalizace před roztavením	ΔH_{pc}
Stupeň krystalinity	λ_c
Teplota studené krystalizace	$T_{p,sc}$
Teplota rekrytalizace před roztavením	$T_{p,pc}$
Změna měrné entalpie plně krystalického PLLA	ΔH_{oh}

Tabulka 3.10: Výsledky hodnot termických vlastností pro 1. ohřev

1. OHŘEV											
Šarže		T_g [°C]	T_m [°C]	ΔH_m [J.g ⁻¹]	ΔH_{sc} [J.g ⁻¹]	ΔH_{pc} [J.g ⁻¹]	$T_{p, sc}$ [°C]	$T_{p, pc}$ [°C]	ΔH_{oh} [J.g ⁻¹]	λ_c [%]	
PLLA	40	-	176.70	40.34	31.84	1.65	108.73	160.14	106	8	
	100	-	175.67	39.38	32.82	2.07	108.39	159.78	106	6.2	
PLLA + 10% modifikátor houževnatosti	40	-	177.39	39.26	26.58	5.93	96.05	155.96	106	13.2	
	100	-	175.11	40.50	-	-	-	-	106	42.4	
PLLA + 2 % biouhel	40	Biouhel 1	-	174.55	38.83	29.64	6.32	97.09	156.66	106	8.8
		Biouhel 2	-	175.84	38.43	27.63	5.62	100.26	157.83	106	10.4
	100	Biouhel 1	-	173.77	40.47	-	-	-	-	106	39.0
		Biouhel 2	-	173.49	42.29	11.12	4.33	95.65	155.96	106	30.0
PLLA + 5 % biouhel	40	Biouhel 1	-	173.75	38.56	26.48	6.04	94.57	156.18	106	12.0
		Biouhel 2	-	172.52	36.77	27.59	5.58	97.56	155.82	106	9.1
	100	Biouhel 1	-	173.74	42.63	-	-	-	-	106	42.3
		Biouhel 2	-	174.66	40.55	-	2.58	-	158.14	106	40.2
PLLA + 2 % biouhel + 10 % modifikátor houževnatosti	40	Biouhel 1	-	175.04	37.78	25,91	5,77	95,22	155,14	106	12,7
		Biouhel 2	-	174.17	37.14	27.91	5.73	96.21	155.32	106	9.8
	100	Biouhel 1	-	173.25	37.17	3.32	2.86	91.48	155.64	106	36.2
		Biouhel 2	-	172.64	37.86	20.88	5.06	94.86	154.16	106	18.2
PLLA + 5 % biouhel + 10 % modifikátor houževnatosti	40	Biouhel 1	-	174.68	35.89	25.20	5.80	94.39	155.33	106	11.8
		Biouhel 2	-	175.78	36.50	25.53	5.34	95.38	155.48	106	12.1
	100	Biouhel 1	-	173.48	38.11	-	-	-	-	106	42.2
		Biouhel 2	-	172.64	33.84	17.83	4.41	93.38	154.02	106	17.7

Tabulka 3.11: Výsledky hodnot termických vlastností pro 2. ohřev

2.OHŘEV											
Šarže		T_g [°C]	T_m [°C]	ΔH_m [J.g ⁻¹]	ΔH_{sc} [J.g ⁻¹]	ΔH_{pc} [J.g ⁻¹]	$T_{p, sc}$ [°C]	$T_{p, pc}$ [°C]	ΔH_{oh} [J.g ⁻¹]	λ_c [%]	
PLLA	40	59.61	173.83	40.99	35.12	0.19	111.07	159.77	106	5.5	
	100	59.82	174.33	40.88	35.45	0.18	111.57	159.76	106	5.1	
PLLA + 10% modifikátor houževnatosti	40	59.76	173.24	39.83	30.27	2.22	108.36	157.76	106	10.0	
	100	60.12	173.50	42.26	15.38	4.49	101.17	157.16	106	28.0	
PLLA + 2 % biouhel	40	Biouhel 1	-	172.92	40.54	-	3.97	-	158.47	106	39.0
		Biouhel 2	60.11	172.33	39.75	15.45	4.62	101.68	156.50	106	23.3
	100	Biouhel 1	-	172.76	40.30	-	3.85	-	158.27	106	38.7
		Biouhel 2	60.28	172.61	40.39	17.64	5.28	102.16	156.64	106	21.9
PLLA + 5 % biouhel	40	Biouhel 1	-	173.19	39.87	-	1.95	-	160.65	106	39.5
		Biouhel 2	60.0	172.56	37.46	6.53	4.79	96.48	156.48	106	30.7
	100	Biouhel 1	-	173.60	39.89	-	2.08	-	160.45	106	39.6
		Biouhel 2	60.92	172.45	39.32	5.60	4.65	95.64	156.97	106	33.4
PLLA + 2 % biouhel + 10 % modifikátor houževnatosti	40	Biouhel 1	60.36	171.92	37.97	13.26	5.26	98.48	155.30	106	26.4
		Biouhel 2	59.60	172.98	37.87	28.04	2.63	106.68	156.13	106	10.5
	100	Biouhel 1	59.94	171.98	35.29	12.11	5.45	98.33	155.32	106	24.8
		Biouhel 2	59.85	172.20	37.71	23.08	3.63	104.51	156.14	106	15.6
PLLA + 5 % biouhel + 10 % modifikátor houževnatosti	40	Biouhel 1	-	172.32	38.68	-	2.83	-	157.64	106	42.9
		Biouhel 2	60.72	172.0	37.42	16.41	4.23	101.67	155.47	106	23.3
	100	Biouhel 1	-	172.14	38.01	-	3.34	-	156.97	106	42.1
		Biouhel 2	-	172,39	32.55	15.93	4.13	102.03	155.68	106	18.4

3.4 Stanovení tahových vlastností

Měření tahových vlastností bylo provedeno zkouškou tahem dle normy ISO 527 na trhacím zařízení typu TiraTest 2300 s průtahoměrem MFX 500-B, jak lze vidět na obrázku 3.7. Podstatou této metody je protahování zkušební tělesa ve směru své hlavní osy konstantní rychlostí do jeho porušení nebo okamžiku, kdy napětí v tahu nebo poměrné prodloužení dosáhnou předem zvolené hodnoty. Jelikož u plastů neexistuje pojem plastická deformace, uvažuje se deformace celková.



Obrázek 3.7 Trhací zařízení TiraTest 2300 včetně průtahoměru MFX 500-B

Touto metodou byly naměřeny hodnoty pevnosti v tahu (σ_m), modulu pružnosti v tahu (E_t) a jmenovitého poměrného prodloužení při přetržení (ϵ_{tb}) označovaného také jako celková tažnost. Zkušební tělesa typu 1BA dle normy ISO 527, byly upevněny vertikálně do pneumaticky ovládaných čelistí o vzdálenosti 60 mm trhacího zařízení se vzdáleností průtahoměru 25 mm. Zkušební vzorky byly zatíženy pozitivním předpětím o velikosti 15 N z důvodu eliminování vzniku náběhové oblasti na počátku diagramu závislosti napětí na poměrném prodloužení. Zkouška probíhala za konstantní rychlosti 1 mm/min do hodnoty poměrného prodloužení 0,25 % a poté se rychlost zvýšila na 5 mm/min až do přetržení zkušební vzorku. Výsledkem měření byla získána grafická závislost napětí na poměrném prodloužení, jejíž hodnoty jsou uvedeny v tabulce 3.5.

Tabulka 3.5: Průměrné hodnoty tahových vlastností se směrodatnou odchylkou

Šarže	Teplota formy [°C]	Pevnost v tahu σ_m		Modul pružnosti E_t		Poměrné prodloužení ε_{tb}	
		Střední hodnota \bar{x} [MPa]		Střední hodnota \bar{x} [MPa]		Střední hodnota \bar{x} [%]	
PLLA	40	67.6 ± 0.7		3641.3 ± 72.3		6.9 ± 0.96	
	100	63.9 ± 0.6		3544.7 ± 54.5		3.8 ± 0.6	
PLLA + 10% modifikátor houževnatosti	40	71.4 ± 0.7		3590.0 ± 20.0		5.8 ± 0.6	
	100	63.8 ± 1.6		3949.0 ± 120.0		2.2 ± 0.2	
		Biouhel 1	Biouhel 2	Biouhel 1	Biouhel 2	Biouhel 1	Biouhel 2
PLLA + 2 % biouhel	40	67.6 ± 0.5	62.2 ± 1.2	3810.5 ± 72.4	3735.3 ± 72.0	3.3 ± 0.4	6.0 ± 1.2
	100	65.5 ± 2.6	60.8 ± 0.4	4230.0 ± 129.0	3785.7 ± 156.2	2.5 ± 0.2	2.6 ± 0.3
PLLA + 5 % biouhel	40	65.9 ± 0.5	60.7 ± 0.7	3924.8 ± 60.4	3861.9 ± 119.9	2.9 ± 0.1	3.4 ± 0.6
	100	62.9 ± 3.7	58.3 ± 1.8	4444.2 ± 143.9	4098.7 ± 158.3	2.1 ± 0.2	2.0 ± 0.2
PLLA + 2 % biouhel + 10 % modifikátor houževnatosti	40	56.1 ± 1.8	54.9 ± 0.2	3507.8 ± 154.9	3434.5 ± 24.1	13.3 ± 2.5	10.0 ± 1.1
	100	54.8 ± 0.2	51.4 ± 0.6	3864.5 ± 96.2	3852.3 ± 113.7	7.5 ± 0.5	4.6 ± 1.3
PLLA + 5 % biouhel + 10 % modifikátor houževnatosti	40	53.2 ± 0.3	50.6 ± 1.0	3377.7 ± 84.0	3462.2 ± 96.2	13.7 ± 1.9	8.7 ± 1.1
	100	52.4 ± 1.0	47.2 ± 1.0	3916.7 ± 59.7	3823.2 ± 117.4	6.0 ± 0.6	4.8 ± 0.4

3.5 Stanovení rázových vlastností

Pro stanovení rázových vlastností byla provedena metoda rázové houževnatosti Charpy dle normy ISO 179-1, realizována na rázovém kladivu Resil Ceast 5.5 s velikostí nominální energie rázového kladiva 5 J. (viz obrázek 3.8). Normalizované zkušební těleso s délkou $l = (80 \pm 2)$ mm, šířkou $b = (10 \pm 0.2)$ mm a tloušťkou $h = (4 \pm 0.2)$ mm bylo umístěno vodorovně na dvou podpěrách a úderem rázového kladiva došlo k přeražení zkušební tělesa, přičemž těleso bylo ohýbáno nominálně konstantní rychlostí $2,9 \text{ m/s} \pm 10 \%$ a z displeje přístroje se odečetla hodnota energie spotřebované k přeražení zkušební tělesa. Výsledná hodnota rázové houževnatosti Charpy byla vypočtena dle rovnice (3.2) a hodnoty jsou uvedené v tabulce 3.6.

$$a_{cu} = \frac{E_c}{hxb} \times 10^3 \quad (3.2)$$

Kde:	a_{cu} – rázová houževnatost Charpy	[kJ/m ²]
	E_c – energie potřebná k přeražení zkušební tělesa	[J]
	h – tloušťka zkušební tělesa	[mm]
	b – šířka zkušební tělesa	[mm]



Obrázek 3.8. Rázové kladivo Charpy Resil Ceast 5.5

Tabulka 3.6: Průměrné hodnoty rázové houževnatosti se směrodatnou odchylkou

Šarže	Teplota formy [°C]	Rázová houževnatost a_{cu}	
		Střední hodnota \bar{x} [kJ/m ²]	
PLLA	40	18.0 ± 1.0	
	100	12.7 ± 4.0	
PLLA + 10% modifikátor houževnatosti	40	29.2 ± 2.3	
	100	79.2 ± 2.2	
		Biouhel 1	Biouhel 2
PLLA + 2 % biouhel	40	16.9 ± 2.6	18.2 ± 1.7
	100	27.7 ± 5.7	19.4 ± 2.6
PLLA + 5 % biouhel	40	20.5 ± 3.9	17.8 ± 2.0
	100	21.0 ± 3.8	13.9 ± 1.35
PLLA + 2 % biouhel + 10 % modifikátor houževnatosti	40	36.6 ± 5.9	28.3 ± 5.7
	100	48.8 ± 6.0	22.4 ± 5.2
PLLA + 5 % biouhel + 10 % modifikátor houževnatosti	40	95.4 ± 8.1	29.1 ± 3.8
	100	58.8 ± 8.2	19.2 ± 4.6

3.6 Stanovení teploty měknutí dle Vicata

Metoda pro získání hodnot teploty měknutí dle Vicata je standardizována normou ISO 306, jejíž podstatou je vtažení jehly o kruhovém průřezu s plochým hrotem o ploše 1 mm^2 do hloubky 1 mm pod povrch zkušební tělesa, které je současně zahříváno předepsanou stálou rychlostí a tato teplota je označována jako VST (Vicat Softening Temperature). Celá tato zkouška probíhá v temperační lázni se silikonovým olejem. Měření bylo provedeno pro každou šarži ve 3 zkušebních tělesech o velikosti strany 10 mm a tloušťce 4 mm, dle normy ISO 306. Metoda měření byla zvolena jako B120 definující zatížení 50 N s rychlostí nárůstu teploty 120 K/hod. Zkouška probíhala na přístroji HDT/Vicat a od firmy Zwick/Roell (viz obr. 3.9). Nejprve byla jednotlivá zkušební tělesa umístěna a přidržena plochými hroty a při dosažení počáteční teploty $25 \text{ }^\circ\text{C}$ se vzorky ponořily do temperační lázně se silikovým olejem, kde setrvaly na konstantní teplotě po dobu 2 minut. Následovalo zatížení zkušebních vzorků závažím o velikosti 50 N, což by mělo eliminovat počáteční kríp a po uplynutí doby 5 minut došlo k nárůstu teploty již předepsanou rychlostí 120 K/hod. Přístroj zaznamenával průběh dosažené hloubky jehlanu v závislosti na teplotě. Hodnoty teplot uvedené v tabulce 3.7, jsou výsledné hodnoty, při kterých jehlan dosáhl stanoveného vtisku.



Obrázek 3.9 Zařízení pro měření HDT/Vicat A od firmy Zwick/Roell [51]

Tabulka 3.7: Průměrné hodnoty teploty měknutí VST se směrodatnou odchylkou

Šarže	Teplota formy [°C]	Teplota měknutí VST	
		Střední hodnota \bar{x} [°C]	
PLLA	40	60.2 ± 0.2	
	100	60.8 ± 0.3	
PLLA + 10% modifikátor houževnatosti	40	59.4 ± 0.3	
	100	90.7 ± 1.4	
		Biouhel 1	Biouhel 2
PLLA + 2 % biouhel	40	61.2 ± 0.2	60.2 ± 0.1
	100	95.6 ± 0.5	66.3 ± 0.9
PLLA + 5 % biouhel	40	61.2 ± 0.4	60,2 ± 0,3
	100	98.5 ± 0.8	87,3 ± 4,3
PLLA + 2 % biouhel + 10 % modifikátor houževnatosti	40	60.4 ± 0.3	59.73 ± 0.5
	100	85.2 ± 2.1	62,2 ± 0,3
PLLA + 5 % biouhel + 10 % modifikátor houževnatosti	40	60.3 ± 0.2	60 ± 0.2
	100	94.6 ± 0.6	61.6 ± 0.6

3.7 Stanovení tvrdosti

Pro stanovení hodnot tvrdosti jednotlivých šarží byla použita metoda SHORE D dle normy ISO 868. Principem této metody je vtlačování indentoru v našem případě kuželu do povrchu plastu silou $F_m = 50$ N vyvozenou tlakem ocelové pružiny. Hloubka vtlačení slouží jako míra tvrdosti, která je definována stupnicí 0 až 100. V našem případě, byla hodnota tvrdosti odečtena po 15 sekundách po dotyku vtlačovaného tělesa se zkušebním vzorkem a naměřené hodnoty jsou uvedené v tabulce 3.8.

Tabulka 3.8: Průměrné hodnoty tvrdosti se směrodatnou odchylkou

Šarže	Teplota formy [°C]	Tvrdost SHORE D	
		Střední hodnota \bar{X} [-]	
PLLA	40	75.1 ± 1.7	
	100	76.6 ± 0.8	
PLLA + 10% modifikátor houževnatosti	40	73.2 ± 0.1	
	100	75.6 ± 0.3	
		Biouhel 1	Biouhel 2
PLLA + 2 % biouhel	40	78.4 ± 1.0	73.2 ± 1.1
	100	82.3 ± 0.3	78.0 ± 0.8
PLLA + 5 % biouhel	40	77.0 ± 1.9	76.9 ± 0.4
	100	82.4 ± 0.2	79.5 ± 0.5
PLLA + 2 % biouhel + 10 % modifikátor houževnatosti	40	72.0 ± 1.0	72.1 ± 0.7
	100	75.2 ± 0.4	73.2 ± 0.3
PLLA + 5 % biouhel + 10 % modifikátor houževnatosti	40	74.1 ± 1.4	71.0 ± 0.9
	100	78.2 ± 0.4	73.2 ± 0.3

4 Vyhodnocení a diskuse výsledků

V této části diplomové práce jsou hodnoceny vlastnosti biokompozitů obsahující biouhel, a to zejména vliv velikosti částic biouhlu, jeho koncentrace a vliv teploty formy. Teplota formy 40 °C dále vedena jako studená forma a teplota formy 100 °C uvažována jako vyhřívaná forma. Vybrané šarže biokompozitů jsou studovány z pohledu termický křivek získaných z diferenční snímací kalorimetrie a sestavených grafických závislostí pro vybrané mechanické vlastnosti.

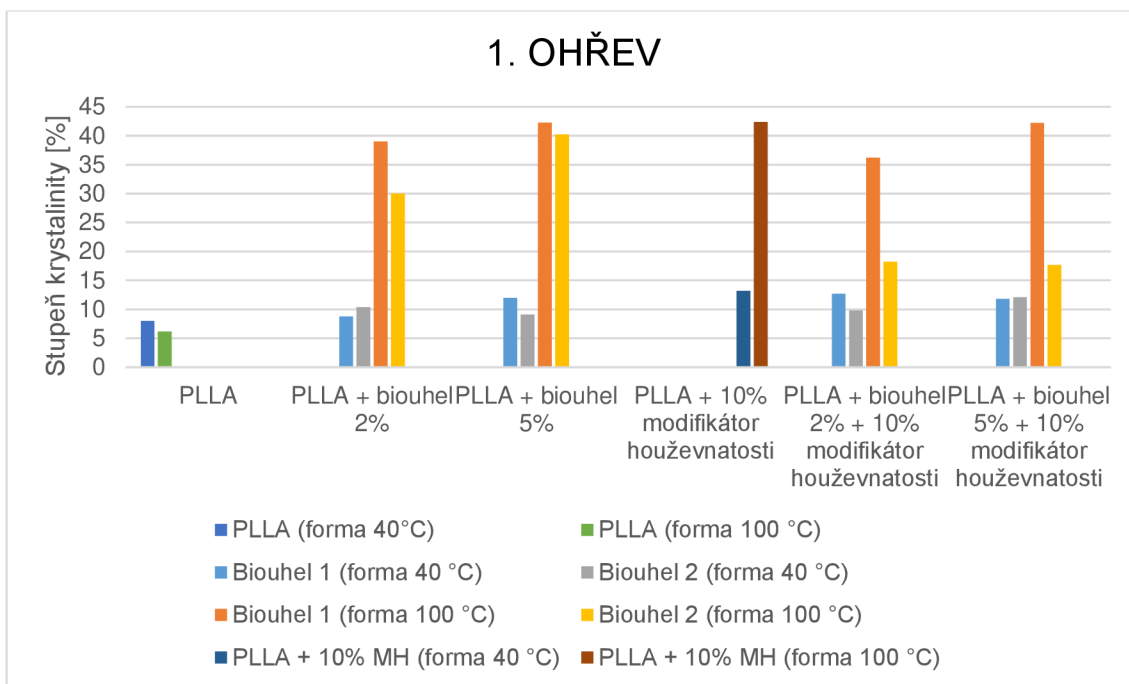
4.1 Vyhodnocení DSC analýzy

Z prvního ohřevu, který je zatížen podmínkami zpracování zkušební vzorku lze vidět, že matrice čistého PLLA vykazuje pro studenou a vyhřívanou formu velmi nízkých hodnot stupně krystalinity. Stupeň krystalinity nevzroste ani v druhém ohřevu, který charakterizuje materiálové hledisko již po odstranění tepelné historie zpracování. V případě 2 hm. % modifikace biouhlem nedošlo k výraznému navýšení stupně krystalinity v důsledku intenzivního chlazení (teplota formy 40 °C). Nicméně z druhého ohřevu je možné pozorovat značný krystalizační potenciál v případě aplikace biouhlu č.1 (průměrná velikost částic 0,6723 μm), jelikož stupeň krystalinity zde vzrostl na 39 %. Biouhel č.2 s průměrnou velikostí částic 41,0747 μm se vyznačoval znatelně nižší uspořádaností. Z dosažených výsledků je rovněž zjevný značný rozdíl teploty a doby temperace na utvářenou strukturu. Vhodnější podmínky zapříčinily nárůst stupně krystalinity biouhlu č. 1 na 39 %, zatímco při stejných technologických podmínkách vykazoval biouhel č.2 nižší stupeň krystalizace. Zvyšující se podíl biouhlu (5 hm. %) zapříčinil pouze nepatrný nárůst stupně krystalinity u obou verzí biouhlu při vstříkávání do „studené“ formy. Také v této koncentraci teplotně a časově vhodnější podmínky pro tvorbu uspořádané struktury (forma 100 °C, 90 s doba temperace) zajistily vyšší podíl krystalické struktury. Je – li porovnán vliv velikosti částic biouhlu, může být konstatováno, že se zvyšujícím se podílem biouhlu č. 2 vzrostl také stupeň krystalinity. V případě biouhlu č. 1 tomu tak nebylo a úroveň krystalinity byla srovnatelná s koncentrací 2 hm. %. Lze tedy konstatovat (i vzhledem k hodnotám druhého ohřevu), že maximální krystalizační potenciál je dosažen pro PLLA biokompozitu obsahující biouhel č.1 již při koncentraci 2 hm. % (forma 100 °C, 90 s doba temperace).

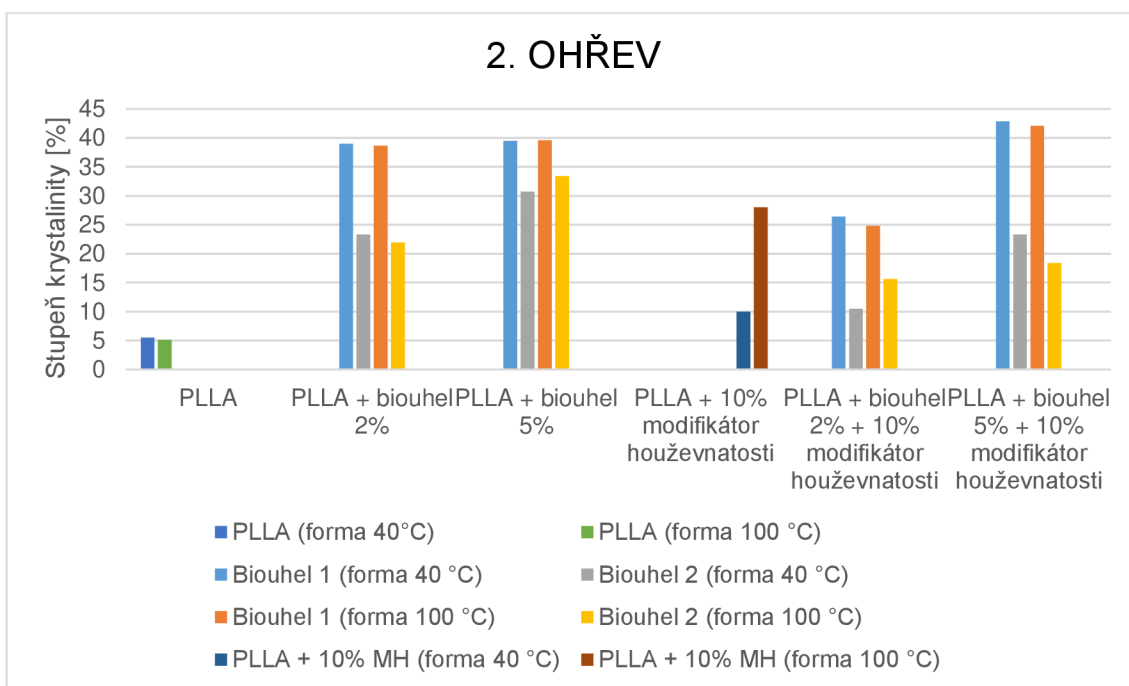
V kombinaci PLLA s modifikátorem houževnatosti (10 hm. %) bylo dosaženo výrazně vyšších hodnot stupně krystalinity pro vyhřívanou formu v porovnání s čistým PLLA. V případě studené formy není nárůst tak významný a z druhého ohřevu vyplývá, že tato kombinace PLLA s modifikátorem houževnatosti nevykazuje krystalizační potenciál jako tomu je v případě PLLA biokompozitu obsahující biouhel (2 i 5 hm. %.).

Při aplikaci 2 hm. % biouhlu společně s modifikátorem houževnatosti byl zaznamenán nepatrný nárůst stupně krystalinity při intenzivním chlazení formy (forma 40 °C, 30 s doba temperace). Rozdíly vlivu velikosti částic biouhlu na uspořádanou strukturu se plně projeví až ve druhém ohřevu. Rovněž v této materiálové kombinaci biouhel č. 2 způsobuje nižší nárůst stupně krystalinity. V případě navýšení teploty formy a doby temperace, dochází také ke zvyšování uspořádané struktury, avšak tyto nárůsty nedosahují takových hodnot jako je tomu v případě použití biouhlu bez modifikátoru houževnatosti. Biouhel č. 1 zajišťuje díky svým velikostem částic vyšší stupeň krystalinity PLLA biokompozitu. Rovněž, jak v případě aplikace PLLA se samotným biouhlem, navýšení koncentrace na 5 hm. % nezajistí v důsledku intenzivního chlazení žádné významné změny, je-li do biokompozitu přidáno ještě 10 hm. % modifikátoru houževnatosti (hodnoceno z prvního ohřevu). Vyšší teplota formy a doba temperace zajistí vyšší úroveň krystalické struktury u obou biouhlů. V případě aplikace biouhlu č. 1, dochází k nárůstu stupně krystalinity vůči materiálové kombinaci modifikátoru houževnatosti s 2 hm. % biouhlu č. 1, a to jak v prvním, tak i druhém ohřevu. Biouhel č. 2 dosahoval obdobné úrovně krystalinity jako v materiálové variantě 2 hm. % biouhlu č.2 s modifikátorem houževnatosti (10 hm. %).

Teploty skelného přechodu (hodnoceno z druhého ohřevu) nevykazovaly významné odchylky u všech naměřených šarží. V případě modifikace biouhlem, došlo k mírnému poklesu teploty tání ve srovnání s čistým PLLA což naznačuje, že přidání biouhlu snižuje tloušťku lamel a krystalů. Obdobných výsledků dosahovala studie autora Li a kol. [43]. Ovšem na teplotu rekrystalizace před roztavením měl značný vliv jak samotný biouhel č. 2, který tyto hodnoty posouval směrem k nižším hodnotám °C, tak ve stejném trendu i modifikátor houževnatosti. Kombinace biouhlu s modifikátorem houževnatosti snížilo teplotu rekrystalizace před roztavení v průměru o 3 °C a velikost částic biouhlu 1, již nevykazovaly značný význam jako tomu bylo při aplikaci bez modifikátoru houževnatosti.



Obrázek 4.1. Porovnání stupně krystalinity jednotlivých kombinací (1. ohřev)



Obrázek 4.2. Porovnání stupně krystalinity jednotlivých kombinací (2. ohřev)

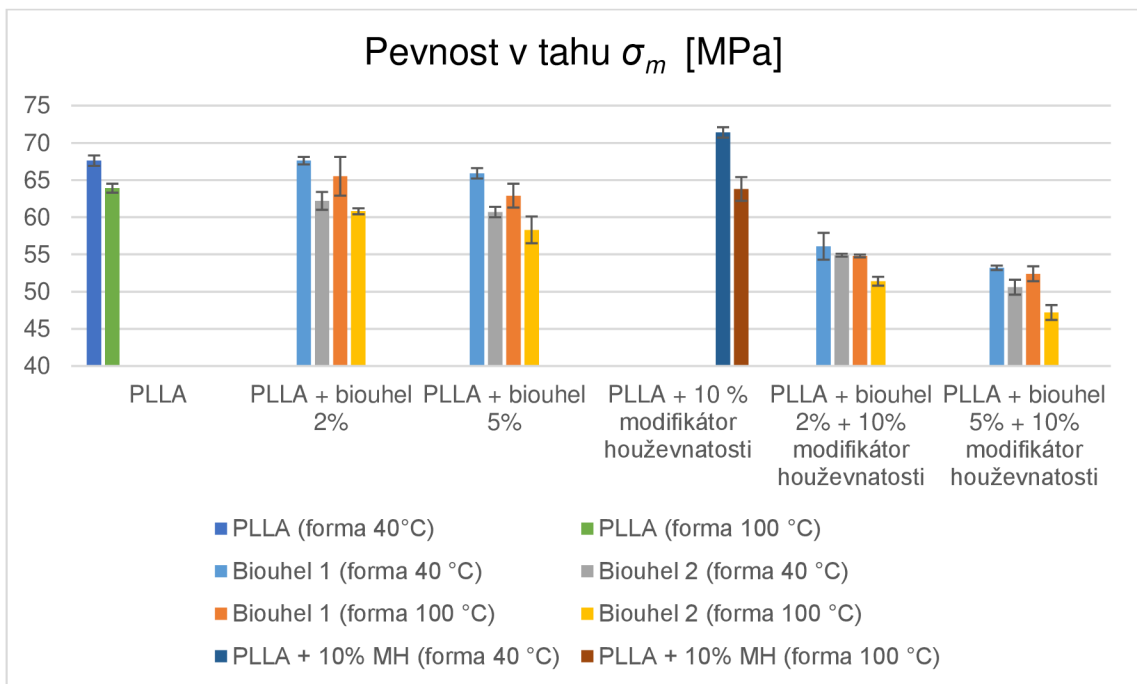
4.2 Vyhodnocení tahových vlastností

Pro vyhodnocení tahových vlastností, byly zhotoveny grafické závislosti meze pevnosti v tahu (σ_m), modulu pružnosti (E_t) a jmenovitého poměrného prodloužení při přetržení (ε_{tb}) v závislosti na hmotnostním obsahu biouhlu (2 a 5) hm. % v PLLA matrici s a bez přídavku modifikátoru houževnatosti MOC 006 (10) hm %. Veškeré naměřené hodnoty pro biouhel č. 1 a biouhel č. 2 jsou uvedeny na obrázku 4.3 až 4.5.

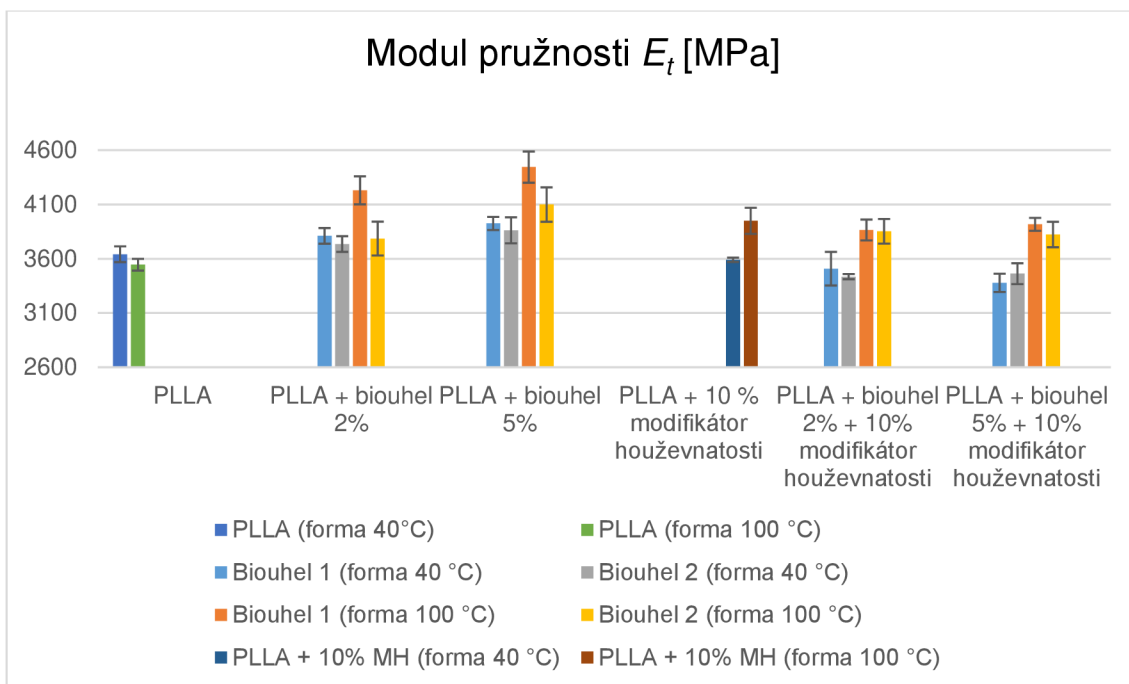
Z dosažených výsledků je možné konstatovat, že při aplikaci 2 hm. % biouhlu č.1, tedy biouhlu o průměrné velikost částic 0,6723 μm , nebyl zjištěn žádný (vzhledem k úrovni směrodatných odchylek) nárůst ani pokles hodnot meze pevnosti, a to jak při teplotě ve „studené“ (40 °C) tak „vyhřívání“ (100 °C) formě. V případě aplikace biouhlu č. 2 (průměrná velikost částic 41,0747 μm), byl zaznamenán nepatrný pokles pevnosti v tahu vzhledem k oboum teplotním stavům. Dále bylo zjištěno, že biouhel č. 1 i biouhel č. 2 v této materiálové koncentraci zajistil nepatrný nárůst modulu pružnosti, jenž byl s rostoucí teplotou formy markantnější. Vliv velikosti částic biouhlu se projevil až při vyhřívání formě (100 °C), kde biouhel č. 1 dosáhl nejvyššího nárůstu oproti čistému PLLA a vykazuje hodnotu 4230 MPa. Při navýšení koncentrace biouhlu v PLLA na 5 hm. % nebylo u studené formy (40 °C) biouhlu č.1 dosaženo významného snížení pevnosti v tahu, nárůstu modulu pružnosti ani poměrného prodloužení. Rovněž biouhel v této koncentraci nedosahoval žádných výrazných změn v těchto hodnotách oproti nižší koncentraci biouhlu. Při vyšší teplotě formy, je z výsledků evidentní nepatrný pokles pevnosti PLLA s biouhlem č. 1 a výrazný nárůst modulu pružnosti. Pokles pevnosti a nárůst modulu pružnosti je zapříčiněn vyšší teplotou formy u biouhlu č.2. Obdobně jako při 2 hm. % platí, že pro biouhel č. 2 byly dosažené hodnoty modulu pružnosti a pevnosti v tahu nižší.

V případě aplikace modifikátoru houževnatosti při teplotě formy 40 °C a doby temperace 30 s, došlo k nepatrnému nárůstu pevnosti v tahu a žádné významné změně v modulu pružnosti a poměrného prodloužení.

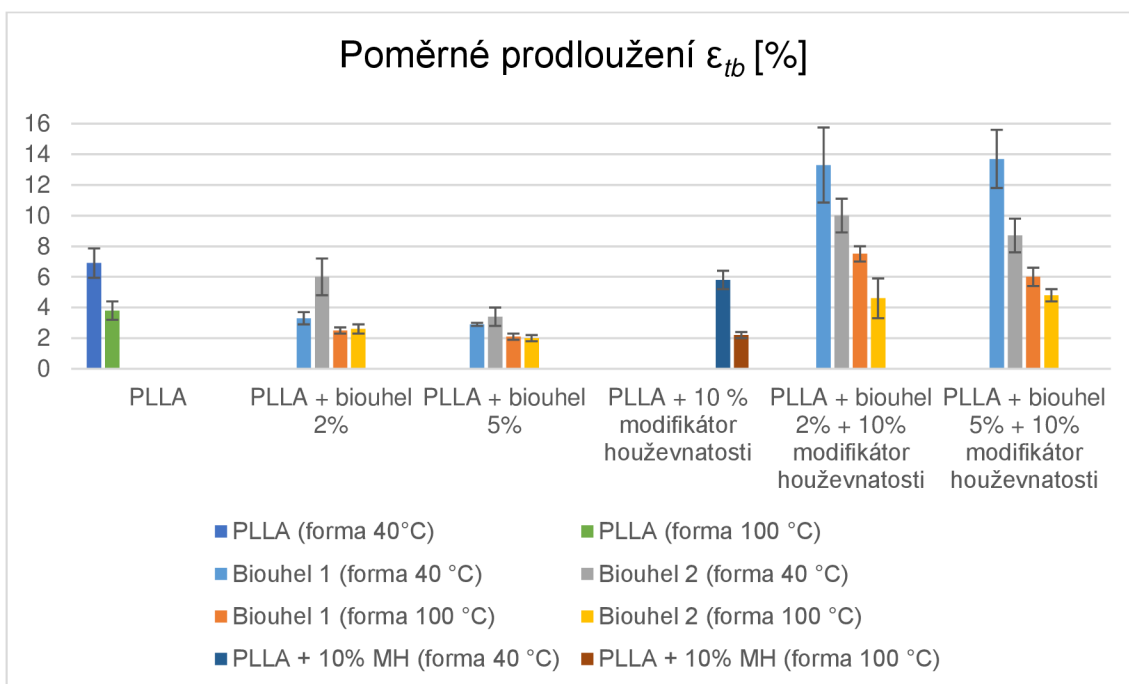
V případě aplikace biouhlu ve 2 hm. % v kombinaci s modifikátorem houževnatosti (10 hm. %) v PLLA, byl zjištěn významný pokles pevnosti v tahu u obou procesních parametrů a pouze nepatrný nárůst modulu pružnosti v případě vyhřívané formy (100 °C). Při 5 hm. % koncentraci byl evidován další pokles pevnosti v tahu a modulu pružnosti. Lze tedy potvrdit výše zmiňované závěry o vlivu biouhlu na hodnocené mechanické vlastnosti s upozorněním na skutečnost, že přidáním modifikátoru houževnatosti byly rozdíly menší.



Obrázek 4.3 Porovnání pevnosti v tahu jednotlivých kombinací



Obrázek 4.4 Porovnání modulu pružnosti jednotlivých kombinací



Obrázek 4.5 Porovnání Poměrného prodloužení jednotlivých kombinací

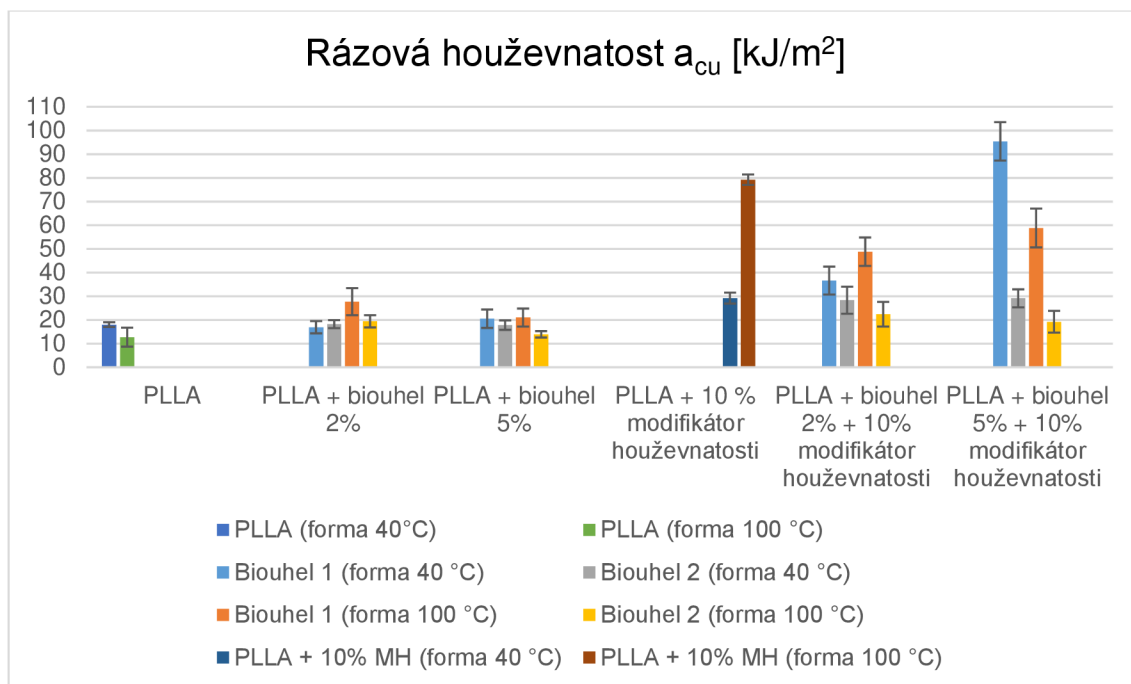
4.3 Vyhodnocení rázové houževnatosti

Z naměřených hodnot rázové houževnatosti Charpy, viz tabulka 3.6 byly sestrojeny grafické závislosti zobrazené na obrázku 4.6. Rázová houževnatost čistého PLLA dosahuje vzhledem ke směrodatné odchylce shodné hodnoty jak pro studenou (40 °C), tak vyhřívanou (100 °C) formu.

Z dosažených výsledků lze konstatovat, že vzhledem k dosažené úrovni směrodatné odchylky je hodnota rázové houževnatosti při teplotě formy 40 °C a době temperace 30 s pro PLLA s 2 hm. % koncentrace biouhlu č.1 srovnatelná s čistým PLLA. Vzhledem k vyšší hodnotě směrodatné odchylky není možné konstatovat, že navýšení koncentrace biouhlu č. 1 na 5 hm. % přineslo významné změny. Při vyšší teplotě formy již však může být vyslovena hypotéza, že biouhel č. 2 ve 2 hm. % koncentrace zvyšuje rázovou houževnatost PLLA. V případě 5 hm. % koncentrace došlo k nepatrnému poklesu rázové houževnatosti oproti nižší koncentraci téhož aditiva. Vliv velikosti částic se stejně jako vliv na strukturní i mechanické změny příliš neprojevil ve změnách rázové houževnatosti při intenzivním teplotním poklesu (40 °C forma). Při vyšší teplotě formy (100 °C) a delší době temperace (90 s) je nižší rázová houževnatost biopolymeru PLLA obsahující větší velikosti částic biouhlu zjevná.

Z dosažených výsledků je dále zcela evidentní pozitivní vliv modifikátoru houževnatosti na hodnoty rázové houževnatosti. Enormní nárůst byl zaznamenán zejména u vyhřívané formy (100 °C).

Zajímavých výsledků bylo dosaženo při kombinaci obou přísad, kde při 2 % hm. koncentraci biouhlu č. 1 a procesní variantě studené formy byl evidován významně vyšší nárůst rázové houževnatosti oproti aplikaci samotného modifikátoru houževnatosti. Ještě vyšších hodnot rázové houževnatosti bylo dosaženo při stejné procesní variantě a koncentraci 5 hm. % biouhlu č.1. V případě vyhřívané formy (100 °C) bylo dosaženo navýšení rázové houževnatosti, ale její úroveň byla nižší než při aplikaci samotného modifikátoru houževnatosti. Biouhel č. 2, tedy biouhel s většími částicemi nepřinesl u 2 % i 5 % hm. koncentrace u procesní varianty studené formy (40 °C, doba temperace 30 s) takový nárůst rázové houževnatosti. Hodnoty byly na úrovni aplikace samotného modifikátoru houževnatosti. V případě vyšších hodnot teploty formy docházelo k poklesu rázové houževnatosti.

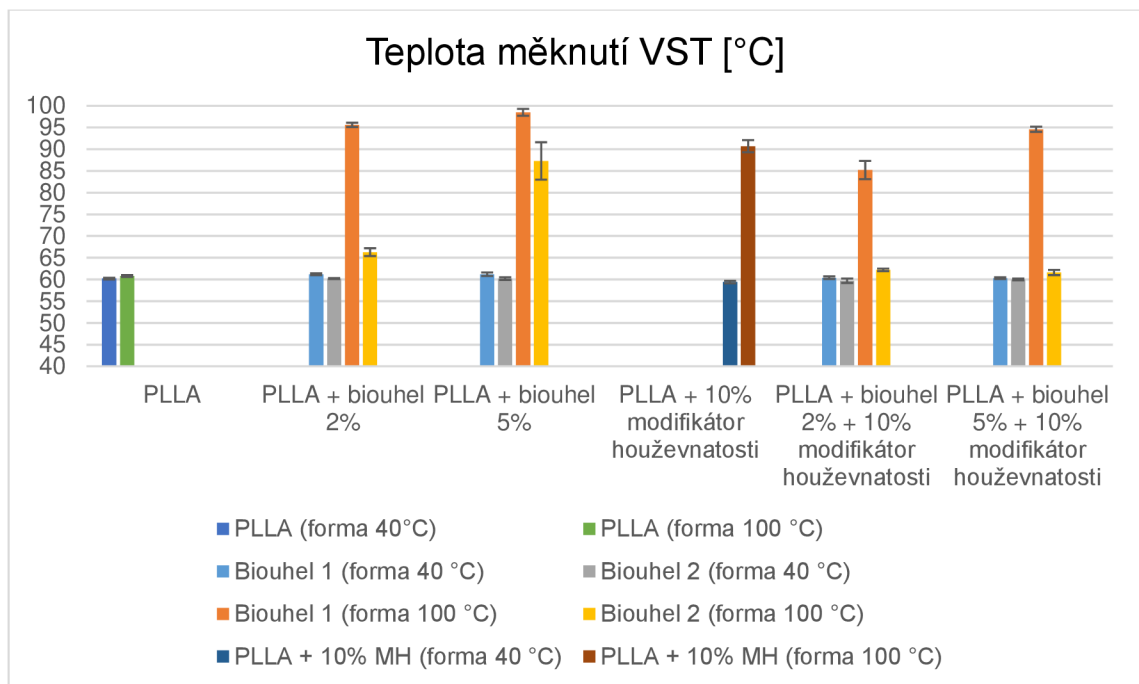


Obrázek 4.6 Porovnání Rázové houževnatosti Charpy jednotlivých kombinací

4.4 Vyhodnocení teploty měknutí VST

Pro vyhodnocení teploty měknutí dle VICATA byly sestrojeny grafické závislosti viz obrázek 4.7. Z naměřených hodnot lze konstatovat, že velikost částic biouhlu a teplota formy má výrazný vliv na teplotu měknutí VST. Čistě PLLA dosahuje hodnot teploty měknutí VST v souladu s materiálovým listem. Nebyl zjištěn žádný nárůst ani pokles teploty měknutí v případě čistého PLLA, a to jak při teplotě ve „studené“ (40 °C) tak „vyhřívané“ (100 °C) formě. Při aplikaci obou biouhlů ve 2 i 5 hm. % koncentrace nebylo v případě studené formy (40 °C) a doby temperace (30 s) zaznamenáno rozdílu v teplotách měknutí, a to jak pro biouhel č. 1 tak i biouhel č. 2. Z hlediska krystalické struktury vhodnější podmínky (forma 100 °C, doba temperace 90 s) již evokovaly zjevné změny. Biouhel č. 1 ve 2 % hm. koncentraci zajistil nárůst teploty měknutí VST na hodnotu 95,6 °C, kdežto nárůst PLLA obsahující biouhel č. 2 byl pouze na hodnotu 66,3 °C. Se zvyšující koncentrací se hodnota teploty měknutí u biouhlu č. 1 příliš neměnila. Naproti tomu u biouhlu č. 2 výrazně vzrostla (v důsledku vyššího krystalického podílu), ale nedosahuje takové úrovně jako je tomu pro biouhel č.1. Modifikátor houževnatosti měl v PLLA obdobný efekt. Při nízké teplotě a době temperace nedocházelo prakticky k žádným změnám. K výrazným změnám došlo až při vyšších teplotách formy a doby temperace. Kombinace PLLA s modifikátorem houževnatosti (10 hm. %) a koncentrací 2 nebo 5 hm. % biouhlu č. 1

a biouhlu č. 2 ve studené formě (40 °C), nevykazovala žádné změny a teplota měknutí vykazuje stejné úrovně jako pro čisté PLLA. V případě vyhřívání formy (100 °C) a doby temperace (90 s) došlo k nárůstu hodnoty teploty měknutí VST pouze pro biouhel č.1, zatímco biouhel č. 2 vykazoval hodnotu dosahující úrovně jako při nízké teplotě formy (40 °C) a krátké doby temperace (30 s).

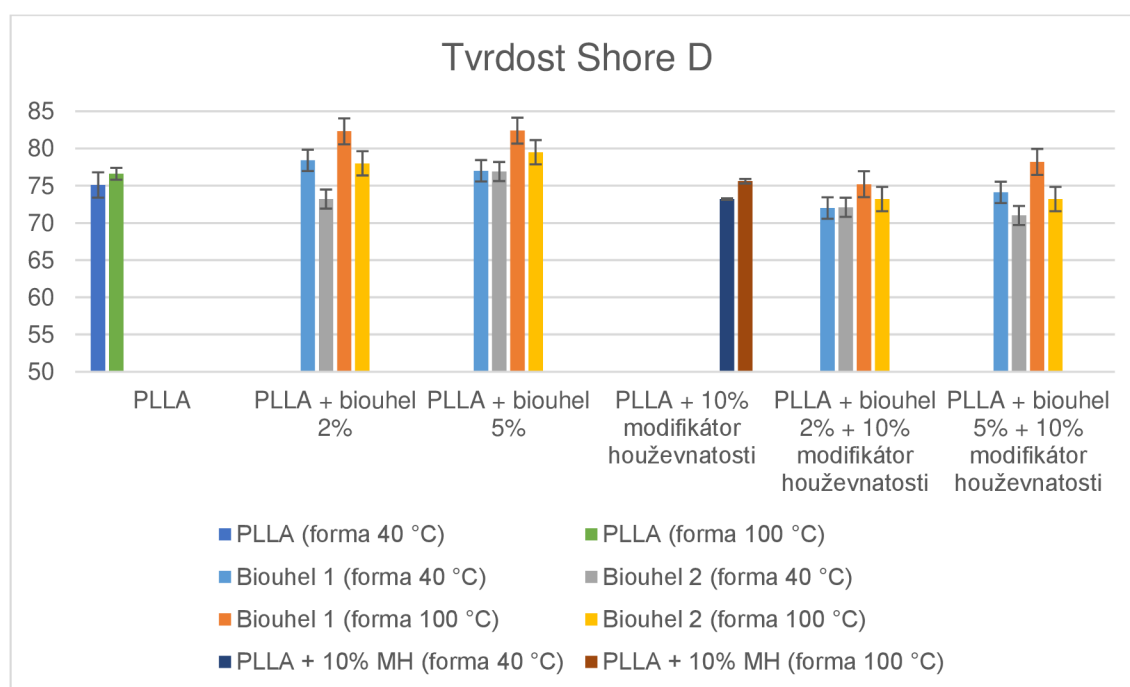


Obrázek 4.7 Porovnání Teploty měknutí VST jednotlivých kombinací

4.6 Vyhodnocení tvrdosti

Z naměřených hodnot tvrdosti Shore D, byly sestrojeny grafické závislosti viz obrázek 4.8. Z dosažených výsledků lze konstatovat, že pro čisté PLLA jsou hodnoty tvrdosti Shore D (vzhledem k úrovni směrodatných odchylek) při teplotě ve „studené“ (40 °C) a „vyhřívané“ (100 °C) formě srovnatelné.

V případě aplikace biouhlu v koncentracích 2 hm. % a 5 hm. % bylo za podmínek studené formy (40 °C) a doby temperace (30 s) dosaženo mírného nárůstu hodnoty tvrdosti v případě biouhlu č.1 a pro biouhel č. 2 jsou dosažené hodnoty v rámci směrodatných odchylek na úrovni čistého PLLA. Zatímco, za výhodnějších podmínek (forma 100 °C, doba temperace 90 s) bylo dosaženo pro biouhel č.1 výrazně vyšších hodnot tvrdosti Shore D. Modifikátor houževnatosti (10 hm. %) způsobil v PLLA pouze mírný pokles hodnoty tvrdosti Shore D v případě studené formy (40 °C) a pro vyhřívanou formu (100 °C) jsou změny hodnoty v rámci směrodatných odchylek zanedbatelné. Kombinace PLLA s modifikátorem houževnatosti (10 hm. %) a koncentrací 2 nebo 5 hm. % biouhlu č. 1 a biouhlu č. 2 ve studené formě (40 °C), jsou také v rámci úrovně směrodatných odchylek na stejné úrovni a nejvýznamnější nárůst hodnoty tvrdosti Shore D byl dosažen v kombinaci biouhlu č.1 a vyhřívané formy (90 °C) s dobou temperace (90 s).



Obrázky 4.8 Porovnání Tvrdosti shore D jednotlivých kombinací

5 Závěr

Vzhledem k tomu, že přírodní materiály nabízí širokou škálu inspirací a lze je postupným technologickým vývojem dále zkoumat, otevírají se člověku dveře do dosud neprobádaných oblastí. V současné době jsme schopni pozorovat a popisovat materiály včetně jejich uspořádanosti od makro – do nano rozměrů. Velký potenciál mají tyto materiály zejména v oblastech mechanických a fyzikálních vlastností, které jsou důležitým aspektem takřka ve všech průmyslových odvětvích. V neposlední řadě je také brán zřetel na biodegradabilitu. Významným představitelem biodegradabilního materiálu, je kyselina polymléčná (PLA), která se vyrábí z obnovitelných zdrojů, jako je kukuřičný škrob, maniok nebo cukrová třtina. V posledních letech přitahuje velkou pozornost biouhel (zuhelnatělá biomasa), který díky svým vlastnostem, schopnostem a ekonomické dostupnosti, je nejen využíván za účelem aplikace do zemědělských půd, ale stává se velmi atraktivní volbou v porovnání s konvenčními minerálními plnivy polymerů.

Cílem této diplomové práce bylo studium vlivu velikosti částic biouhlu (produkovan ze zemědělských plodin), který byl mlet na dvě různé velikosti pomocí kotoučového mlýnu MKCA6-5 J. Tímto způsobem byl získán biouhel č.1 o střední hodnotě velikosti částic 0,67 μm (medián 0,60 μm) a biouhel č. 2 o střední hodnotě velikosti částic 41,07 μm (medián 21,8 μm) a jeho koncentrace (2 hm. % a 5 hm. %) na mechanické a tepelné vlastnosti biokompozitu kyseliny polymléčné (PLA). Z hlediska známého limitujícího faktoru kyseliny polymléčné (PLA), nízké teplotní odolnosti a křehkosti, byla aplikována také kombinace čisté kyseliny polymléčné (PLA) s modifikátorem houževnatosti (10 hm. %). Dalším pozorovaným aspektem byl rovněž vliv procesních podmínek (zahrnující teplotu a dobu temperace zkušebních vzorků) na výsledné vlastnosti biokompozitu.

Z naměřených křivek Diferenciální snímací kalorimetru vyplývá, že biouhel plní obdobnou funkci jako nukleační činidla, tj. podporuje krystalizaci PLA matrice. Podobnost můžeme nalézt například u Talku. Z dosažených výsledků je patrný značný vliv teploty a doby temperace na utvářenou strukturu. Při teplotně a časově vhodnějších podmínkách pro tvorbu krystalické struktury (vyhřívání forma 100 °C, doba temperace 90 s) se již plně projevil nukleační efekt této přísady. Tyto vhodnější podmínky způsobily nárůst stupně krystalinity biouhlu č. 1 na 39 %, zatímco při stejných technologických podmínkách vykazoval biouhel č. 2 nižší stupeň krystalinity. Zvyšující se podíl biouhlu (2 a 5 hm %) způsobil nepatrný nárůst stupně krystalinity u obou velikostí biouhlů při vstřikování do studené formy (40 °C, doba temperace 30 s), avšak při vhodnějších podmínkách

(100 °C forma, 90 s doba temperace) bylo dosaženo většího podílu krystalické struktury. Dosažené výsledky ukazují, že maximální krystalizační potenciál je dosažen pro PLLA biokompozitu obsahujícího biouhel č. 1 již při koncentraci 2 hm. %. Při aplikaci biouhlu společně s modifikátorem houževnatosti, lze z dosažených výsledků konstatovat, že v případě navýšení teploty formy a doby temperace, dochází k výraznému navýšení uspořádané struktury, avšak tyto nárůsty nedosahují takových hodnot stupně krystalinity, jako je tomu v případě aplikace samotného biouhlu bez modifikátoru houževnatosti.

Z dosažených výsledků stupně krystalinity, bylo předpokládáno zvýšení meze pevnosti v tahu, což se nepotvrdilo, a naopak se zde projevil vliv velikosti částic biouhlu 2 (střední hodnota velikosti částic 41,07 μm), který snížil mez pevnosti v tahu a hodnoty tvrdosti Shore D, jak pro studenou (40 °C, doba temperace 30 s) tak i vyhřívanou (100 °C, doba temperace 90 s) formu.

Hodnoty modulu pružnosti a rázové houževnatosti výrazně stouply zejména v případě vhodných podmínek pro vznik krystalické struktury (teplota formy 100 °C, doba temperace 90 s) na úkor poklesu poměrného prodloužení. Vliv modifikátoru houževnatosti byl výrazně zaznamenán na hodnoty rázové houževnatosti, kde došlo k enormnímu nárůstu zejména u vyhřívané formy (100 °C). Zajímavých výsledků bylo dosaženo při kombinaci modifikátoru houževnatosti s biouhlem, kde při 2 % hm. koncentraci biouhlu č. 1 (střední hodnota velikosti částic 0,67 μm) a procesní variantě studené formy (teplota formy 40 °C, doba temperace 30 s) byl evidován významně vyšší nárůst rázové houževnatosti oproti aplikaci samotného modifikátoru houževnatosti.

Z hlediska krystalické struktury, vhodnější podmínky (teplota formy 100 °C, doba temperace 90 s) společně s velikostí částic biouhlu č.1 a biouhlu č.2 výrazně ovlivnily teplotu měknutí VST. Biouhel č. 1 ve 2 % hm. koncentraci zajistil nárůst teploty měknutí až na hodnotu 95,6 °C (čisté PLLA vykazuje hodnotu 60,8 °C), kdežto biouhel č. 2 za stejných zpracovatelských podmínek zajistil nárůst pouze na hodnotu 66,3 °C.

Veškeré provedené experimenty poukázaly na značný vliv procesních podmínek zahrnující teplotu a dobu temperace, ale také rovněž na vliv velikosti částic biouhlu. Na základě všech zmíněných závěrů a uvedených vlastností nejen biouhlu ale i kyseliny polymléčné (PLA), by v navazujícím výzkumu bylo dobré provést další studium mechanických vlastností a zaměřit se také na vliv stárnutí a biodegradace.

Seznam použité literatury

- [1] SIN, Lee Tin, Abdul Razak RAHMAT a Wan Aizan Wan Abdul RAHMAN. *Polylactic acid: PLA Biopolymer technology and Applications* [online]. 2013. ISBN 978-1-4377-4459-0.
- [2] MASUTANI, Kazunari a Yoshiharu KIMURA. PLA Synthesis. From the Monomer to the Polymer. *Poly(lactic acid) Science and Technology: Processing, Properties, Additives and Applications* [online]. 2015. ISBN 978-1-78262-480-6.
- [3] RUDNIK, Ewa. Compostable polymer materials — definitions, structures and methods of preparation. *Compostable Polymer Materials* [online]. 2008.
- [4] Z. NASER, Ahmed, Ibrahim DEIAB a Basil M. DARRAS. *Poly(lactic acid) (PLA) and polyhydroxyalkanoates (PHAs), green alternatives to petroleum-based plastics: a review*. Dostupné z: doi: <https://doi.org/10.1039/D1RA02390J>
- [5] DESTEFANO, Vincent, Salaar KHAN a Alonzo TABADA. *Applications of PLA in modern medicine* [online]. Dostupné z: doi: <https://doi.org/10.1016/j.engreg.2020.08.002>
- [6] AURAS, Rafael, Bruce HARTE a Susan SELKE. *An Overview of Poly lactides as Packaging Materials* [online]. Dostupné z: doi: <https://doi.org/10.1002/mabi.200400043>
- [7] GROOT, Wim, Jan Van KRIEKEN, Olav SLIEKERSL a Sicco de VOS. *Production and purification of lactic acid and lactide* [online]. 2010.
- [8] AURAS, Rafael, Loong TAK LIM, Susan E. M. SELKE a Hideto TSUJI. *Poly(Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*. 15 September 2010. ISBN 9780470293669.
- [9] FARAH, Shady, Daniel G. ANDERSON a Robert LANGER. *Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review* [online]. Dostupné z: doi: <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.06.012>
- [10] RAQUEZ, Jean Marie, Rinda Ramy RATIARISON, Marius MURARIU a Philippe DUBOIS. Reactive Extrusion of PLA-based Materials: from Synthesis to Reactive Melt-blending. *Poly(lactic acid) Science and Technology: Processing, Properties, Additives and Applications* [online]. 2015. ISBN 978-1-78262-480-6.
- [11] LANNACE, S., L. SORRENTINO a E. Di. *Biomedical Foams for Tissue Engineering Applications* [online]. 2014. ISBN 978-0-85709-696-8.
- [12] KALB, B. a A.J. PENNING. *General crystallization behaviour of poly(l-lactic acid)* [online]. 1980. Dostupné z: doi:10.1016/0032-3861(80)90315-8
- [13] *Podrobný popis výhod kyseliny polymléčné* [online]. [cit. 2022-05-18]. Dostupné z: <https://cz.chinabiomaterial.com/info/detailed-description-of-the-advantages-of-poly-55911602.html>

- [14] HNÁTKOVÁ, Eva. *Využití biologicky rozložitelných polymerů pro konstrukční prvky v oblasti medicíny*. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [15] XIAO, Lin, Bo WANG, Guang YANG a Mario GAUTHIER. *Poly(Lactic Acid)-Based Biomaterials: Synthesis, Modification and Applications* [online]. 2012. Dostupné z: doi:10.5772/23927
- [16] AL-ITRY, Racha Al, Khalid LAMNAWAR a Abderrahim MAAZOUZ. *Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy* [online]. 2012. Dostupné z: doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.06.028
- [17] MARTÍNEK, Ondřej. *Biouhel – staronový pomocník pro řešení aktuálních výzev?* [online]. 2020. Dostupné z: https://www.enviprofi.cz/33/biouhel-staronovy-pomocnik-pro-reseni-aktualnich-vyzev-uniqueidgOkE4NvrWuOKaQDKuox_ZwsdMuTKXXS7nZAGfpGfOwo/
- [18] *INTERNATIONAL BIOCHAR INITIATIVE* [online]. Dostupné také z: <https://biochar-international.org/>
- [19] [online]. Dostupné také z: ww.biouhel.cz
- [20] LEHMANN, Johannes a Stephen JOSEPH. *Biochar for Environmental Management*. 2015. ISBN 9780367779184.
- [21] VERHEIJEN, F., S. JEFFERY, A.C. BASTOS, M. VAN DER VELDE a I. DIAFAS. *Biochar Application to Soils*. 2010. ISBN 978-92-79-14293-2.
- [22] QIAN, Kezhen, Ajay KUMAR, Hailin ZHANG, Danielle BELLMER a Raymond HUHNE. *Recent advances in utilization of biochar* [online]. 2014. Dostupné z: doi: 10.1016/j.rser.2014.10.074
- [23] TAN, Zhongxin, Carol S.K. LIN, Xiaoyan JI a Thomas J. RAINEY. *Returning biochar to fields: A review* [online]. 2017. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsoil.2017.03.017
- [24] BŘENDOVÁ, Kateřina, Jiřina SZÁKOVÁ, Miloslav LHOTKA, Tereza KRULIKOVSKÁ, Miroslav PUNČOCHÁŘ a Pavel TLUSTOŠ. *Biochar physicochemical parameters as a result of feedstock material and pyrolysis temperature: predictable for the fate of biochar in soil?* [online]. Dostupné z: doi:10.1007/s10653-017-0004-9
- [25] WEI, Jing, Chen TU, Guodong YUAN, et al. *Assessing the effect of pyrolysis temperature on the molecular properties and copper sorption capacity of a halophyte biochar* [online]. 2019. Dostupné z: doi:10.1016/j.envpol.2019.04.128
- [26] LI, Jing, Jianjun DAI, Guangqing LIU, Hedong ZHANG, Zuopeng GAO, Jie FU, Yanfeng HE a Yan HUANG. *Biochar from microwave pyrolysis of biomass: A review*. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.09.010>

- [27] YAASHIKAA, P.R., P. SENTHIL KUMAR, Sunita VARJANI a A. SARAVANAN. *A critical review on the biochar production techniques, characterization, stability and applications for circular bioeconomy* [online]. Dostupné z: doi:10.1016/j.btre.2020.e00570
- [28] NOVOTNY, Etelvino, Márcia THAÍS DE MELO CARVALHO a Beáta E. MADARI. *Biochar: Pyrogenic carbon for agricultural use - A critical review* [online]. Dostupné z: doi:10.1590/01000683rbc20140818
- [29] ŠMARDA, Marek. *MIKROVLNNÁ PYROLÝZA SUBSTRÁTŮ ODPADNÍ POVAHY*. 2016. Diplomová práce. VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ. Vedoucí práce Doc. Ing. Jaroslav Jicha, CSc.
- [30] POHOŘELÝ, Michael a Michal JEREMIÁŠ. *Zplyňování biomasy – možnosti uplatnění* [online]. [cit. 2022-03-07]. Dostupné z: <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/zplynovani-biomasy-moznosti-uplatneni>
- [31] WEBER, Kathrin a Peter QUICKER. *Properties of biochar*. Dostupné z: doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.12.054>
- [32] *Characteristics of biochar: biological properties* [online]. 2013. Dostupné z: <http://doctor-biochar.blogspot.com/2013/11/characteristics-of-biochar-biological.html>
- [33] GUO, Jia a Aik Chong LUA. *Characterization of chars pyrolyzed from oil palm stones for the preparation of activated carbons* [online]. 1998. Dostupné z: doi:10.1016/s0165-2370(98)00074-6
- [34] GRAY, Myles, Mark G. JOHNSON, Maria I. DRAGILA a MARKUS KLEBER. *Water uptake in biochars: The roles of porosity and hydrophobicity* [online]. 2013. Dostupné z: doi: 10.1016/j.biombioe.2013.12.01
- [35] KUMAR, M., B.B. VERMA a R.C. GUPTA. *Mechanical Properties of Acacia and Eucalyptus Wood Chars* [online]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1080/00908319950014425>
- [36] DAFUL, Asfaw Gezae, R MEEGALLA, LORIDON a Marie LORIDON. *Recent Perspectives in Biochar Production, Characterization and Applications* [online]. Dostupné z: doi:10.5772/intechopen.99788
- [37] ZHANG, Qingfa, Hongzhen CAI, Weiming YI, Hanwu LEI, Haolu LIU, Weihong WANG a Roger RUAN. *Biocomposites from Organic Solid Wastes Derived Biochars: A Review* [online]. [cit. 2022-03-24]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.3390/ma13183923>
- [38] GIORCELLI, Mauro, Amer KHAN, Nicola M. PUGNO, Carlo ROSSO a Alberto TAGLIAFERRO. *Biochar as a cheap and environmental friendly filler able to improve polymer mechanical properties* [online]. 2018. Dostupné z: doi:10.1016/j.biombioe.2018.11.036

- [39] ZHANG, Qingfa, Hongzhen CAI, Weiming YI, Hanwu LEI, Haolu LIU, Weihong WANG a Roger RUAN. *Biocomposites from Organic Solid Wastes Derived Biochars: A Review*. 2020. Dostupné z: doi:10.3390/ma13183923
- [40] DAS, Oisik, Debes BHATTACHARYYA, David HUI a Kin-Tak LAU. *Mechanical and flammability characterisations of biochar/polypropylene biocomposites* [online]. [cit. 2022-03-26]. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.09.020
- [41] DAS, Oisik, Nam KYEUN KIM, Alexander L. KALAMKAROV, Ajit K. SARMAH a Debes BHATTACHARYYA. *Biochar to the rescue: Balancing the fire performance and mechanical properties of polypropylene composites*. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.09.006
- [42] ZHANG, Qingfa, Donghong ZHANG, Hang XU, et al. *Biochar filled high-density polyethylene composites with excellent properties: Towards maximizing the utilization of agricultural wastes*. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112185
- [43] LI, Suiyi, Haiying WANG, Chuchu CHEN, Xiaoyan LI, Qiaoyun DENG a Dagang LI. *Mechanical, electrical, and thermal properties of highly filled bamboo charcoal/ultra-high molecular weight polyethylene composites*. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1002/pc.24839
- [44] NAGARAJAN, Vidhya, Amar K. MOHANTY a Manjusri MISRA. *Biocomposites with Size-Fractionated Biocarbon: Influence of the Microstructure on Macroscopic Properties* [online]. 2016. Dostupné z: doi:10.1021/acsomega.6b00175
- [46] *PD Luminy® L130* [online]. 2016. Dostupné také z: https://www.corbion.com
- [47] *MKCA6-5* [online]. Dostupné také z: https://www.masuko.com
- [48] *Micro compounder MC 15 HT* [online]. Dostupné také z: https://www.xplore-together.com
- [49] SARASUA, Jose Ramon, Robert E. PRUD'HOMME, Muriel WISNIEWSKI, Alain L e BORGNE a Nicolas SPASSKY. *Crystallization and Melting Behavior of Polylactide* [online]. 1997. Dostupné z: doi:10.1021/ma971545p
- [50] *Mettler toledo DSC1/700* [online]. Dostupné také z: www.mt.com
- [51] *HDT/Vicat A* [online]. Dostupné také z: www.zwickroell.com

Seznam příloh

Příloha 1: Materiálový list biopolymeru PLLA Luminy L130

Příloha 2: Materiálový list modifikátoru houževnatosti NATUREPLAST MOC 006

Příloha 3: Záznamy DSC analýzy biokompozitů

Příloha 1: Materiálový list biopolymeru PLLA Luminy® L130



Product Data

rev.no. 4/K002

Print date 22-Dec-2016

Luminy® L130

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.

Physical properties	Density (literature value)	1.24 g/cm ³
	Melt flow index (ISO 1133-A at 210°C/2.16kg)	24 g/10 min
	Melt flow index (ISO 1133-A at 190°C/2.16kg)	10 g/10 min
	Stereochemical purity (Corbion method)	min. 99 (% L-isomer)
	Appearance (visual)	crystalline white pellets
	Residual monomer (Corbion method)	max. 0.3 %
	Water / moisture (Coulometric Karl-Fisher)	max. 400 ppm
	Melting temperature T _m (DSC)	175 °C
	Glass transition temp. T _g (DSC)	55-60 °C
	<i>Typical properties, not to be interpreted as specifications</i>	

Mechanical properties	Tensile modulus (ISO 527-1)	3500 MPa
	Tensile strength (ISO 527-1)	50 MPa
	Elongation at break (ISO 527-1)	max. 5 %
	Charpy notched impact, 23°C (ISO 179-1eA)	max. 5 kJ/m ²
	Heat deflection temp., amorphous (ISO 75-1)	55-60 °C ¹⁾
	Heat deflection temp., crystalline (ISO 75-1)	100-110 °C
	<i>Typical properties, not to be interpreted as specifications</i>	

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

Startup and shutdown

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

Luminy® L130

Recommended injection molding temperature settings	Throat	20-40 °C
	Feed zone	155-175 °C
	Compression zone	180-220 °C
	Metering zone	180-220 °C
	Nozzle	180-220 °C
	Tmelt	180-220 °C
	Tmold, amorphous	20-30 °C
	Tmold, crystalline	90-100 °C
	Back pressure (Bar, specific)	50-100 bar
	Screw speed	as slow as possible
	<i>Typical settings may require optimization</i>	

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

Storage conditions It is recommended to store PLA polymers in its closed, original moisture-barrier packaging at temperatures below 50°C. Storage in direct sunlight should be avoided. The supplied PLA homopolymer pellets are typically semi-crystalline, unless otherwise stated.

Packaging Luminy L130 is available in 700 kg aluminum-lined octabins.

Compostability Composting of organic waste helps to divert organic waste from landfill or incineration. Composting is a biological process in which organic wastes are degraded by microorganisms into carbon dioxide, water and humus, a soil nutrient. Corbion PLA polymers are in compliance with the EN-13432 standard. Corbion PLA has been certified compostable by Vincotte (OK Compost S478) and by European Bioplastics (Seedling).

Food contact status Corbion PLA polymers are compliant with EU commission regulation 10/2011 of 14 January 2011 (and amendments) on plastic materials and articles intended to come into contact with food. Given the composition of the PLA polymers they can be considered suitable for use in food contact applications. Regarding lactic acid, it should be taken into account that it is to be considered as a dual use substance according Regulation 10/2011, since lactic acid is approved as a food additive (additive number E270). For lactic acid there are no Specific Migration Limits set in Regulation 10/2011. The regulation does include an overall migration limit of 10 mg/dm² of the overall migration from finished plastic articles into food. It is the responsibility of the manufacturer of the final product, when intended as a food contact product, to determine that the use of the product is safe and also suitable for the intended application. While it is Corbion's conclusion that the above mentioned polymers are permitted, it is the final product which must meet the given regulations and the manufacturer should take responsibility to check if the final product is in compliance with these Regulations.

Luminy® L130

¹⁾ HDT B, 0.45MPa flatwise. HDT depends on processing conditions. For crystalline resins, formulation included 3 - 7% nucleating agent (D070) and molding took place in a 90 - 100°C tool

Příloha 2: Materiálový list modifikátoru houževnatosti NATUREPLAST MOC 006



Technical data sheet

NATUREPLAST MOC 006

Impact modifier masterbatch

Injection moulding, extrusion
and thermoforming

General properties

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

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

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

NaturePlast

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

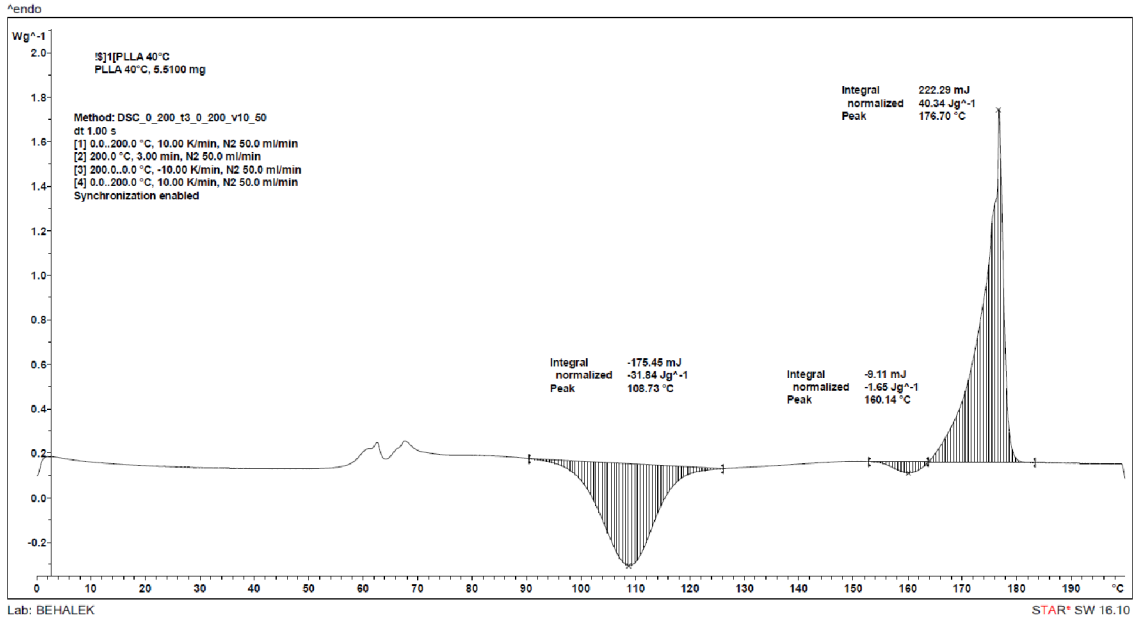
Application	Properties
Film, sheet	Prevents formation of cracks during processing of transparent, colored PLA, mono-, coex-film and sheet for thermoforming and cut sheet application
Injection molding	To improve impact properties of injection molded parts
Color	Neutral
Haze (ASTM 1003) @ 8% dosage in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

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

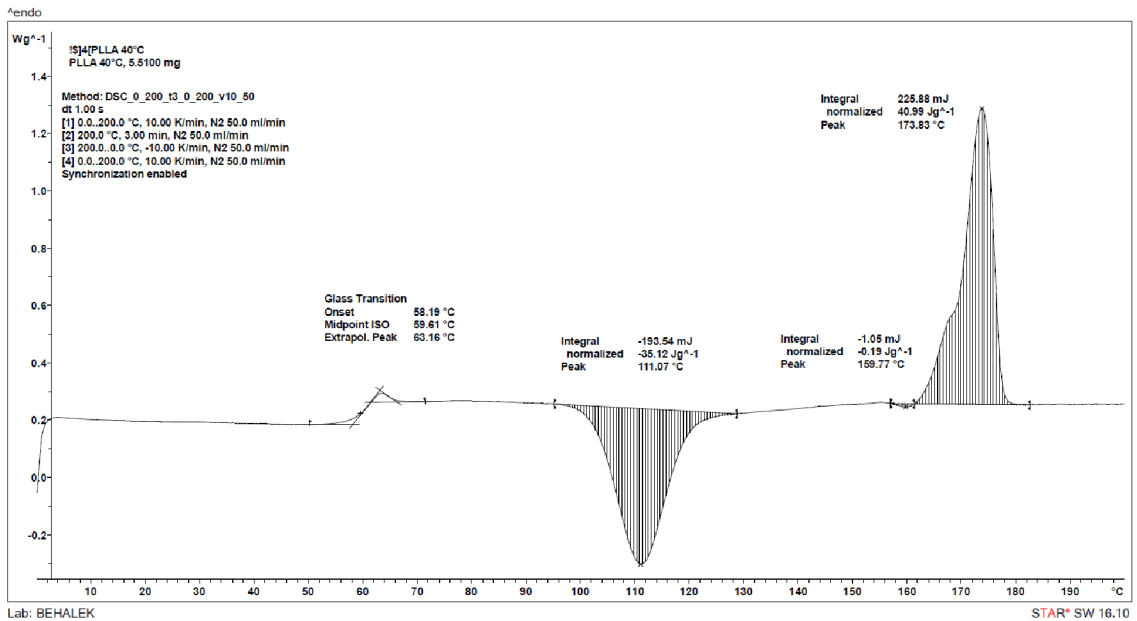
NaturePlast

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

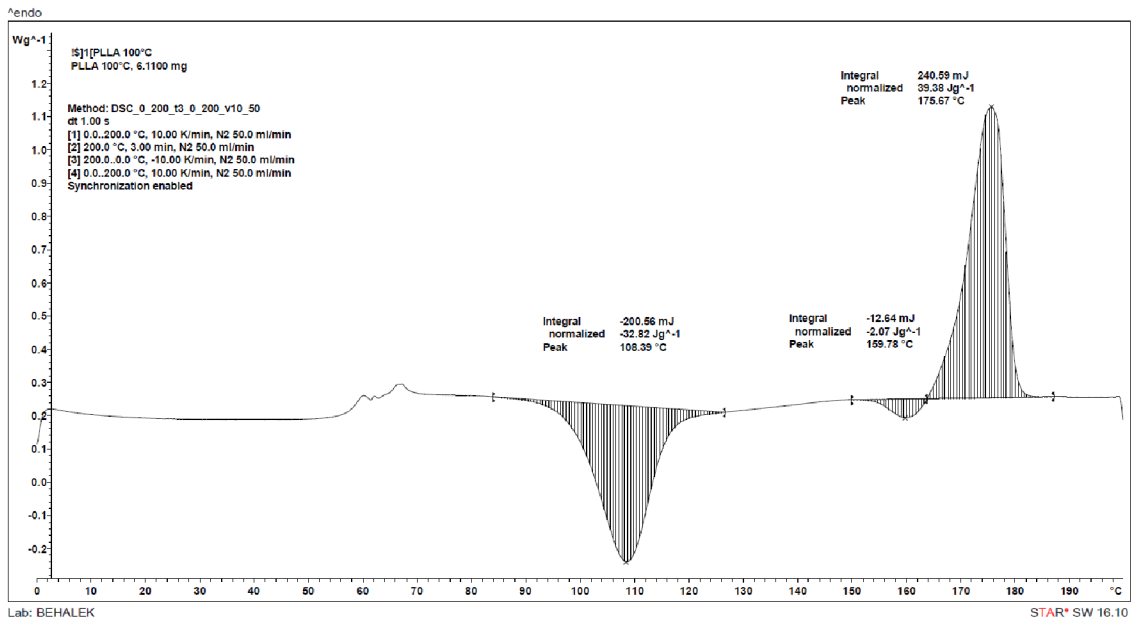
Příloha 3: Záznamy DSC analýzy biokompozitu



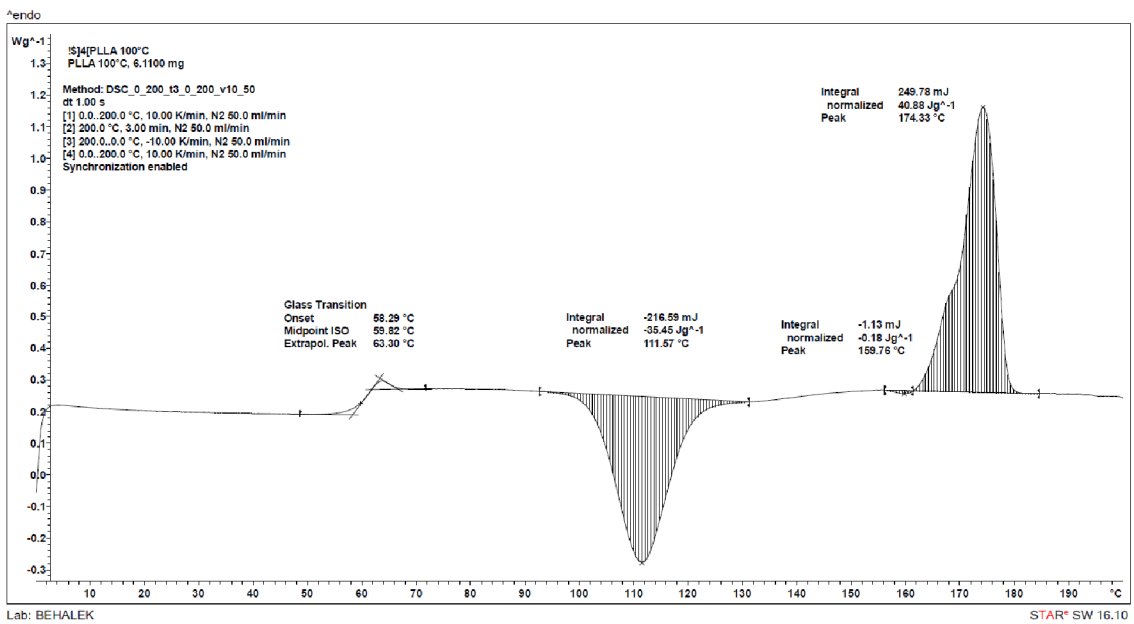
P3/1 DSC křivka PLLA (40 °C) 1. ohřev



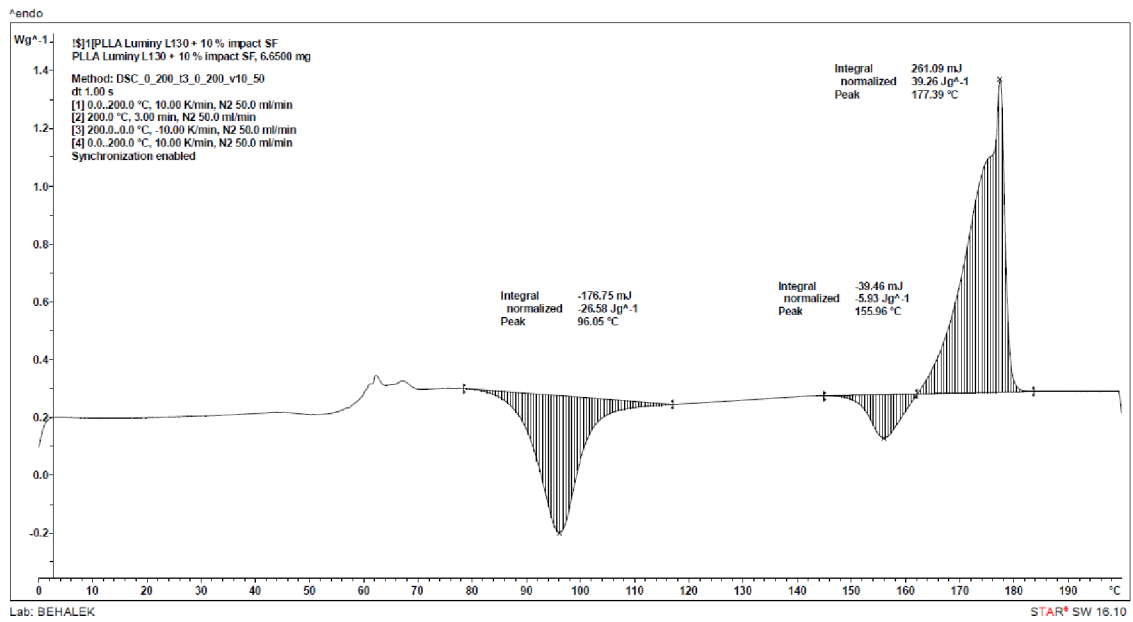
P3/2 DSC křivka PLLA (40 °C) 2. ohřev



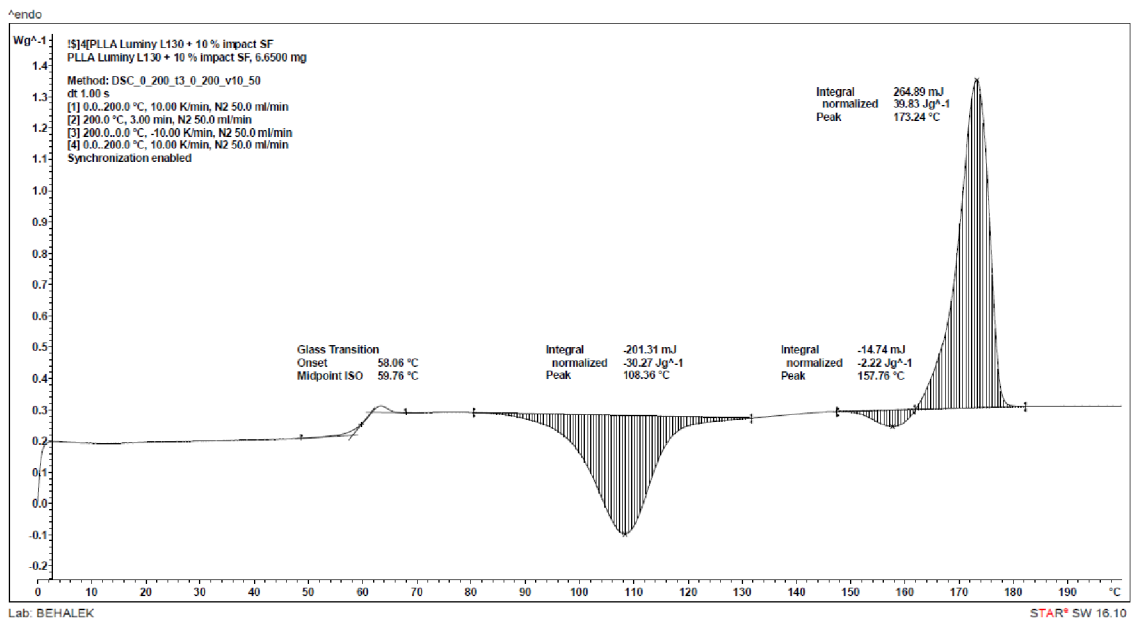
P3/3 DSC křivka PLLA (100 °C) 1.ohřev



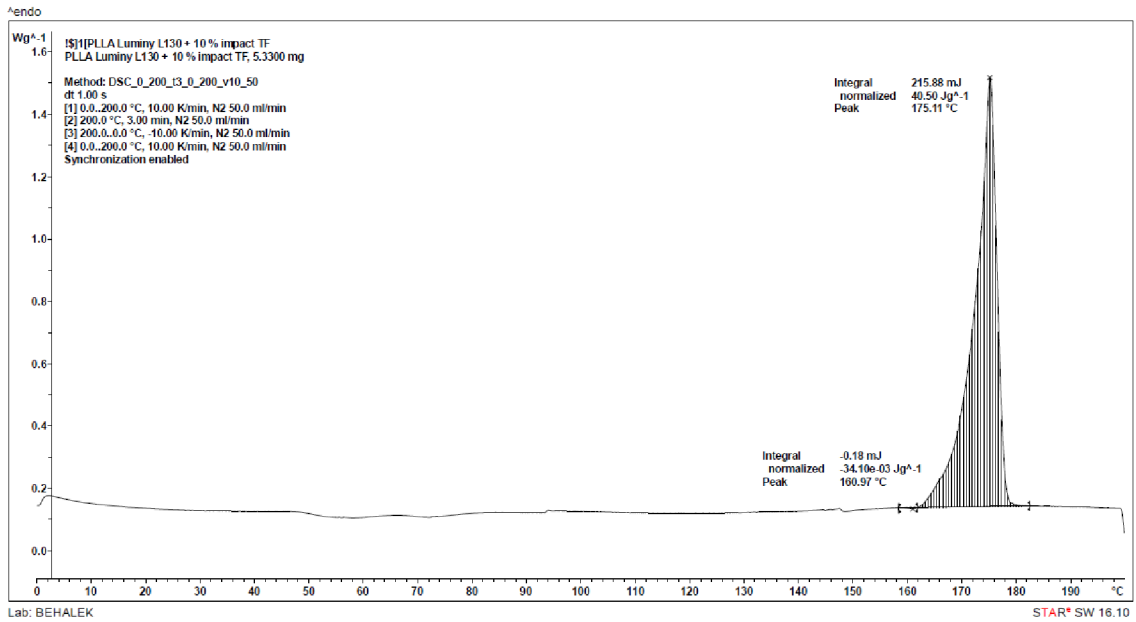
P3/4 DSC křivka PLLA (100 °C) 2.ohřev



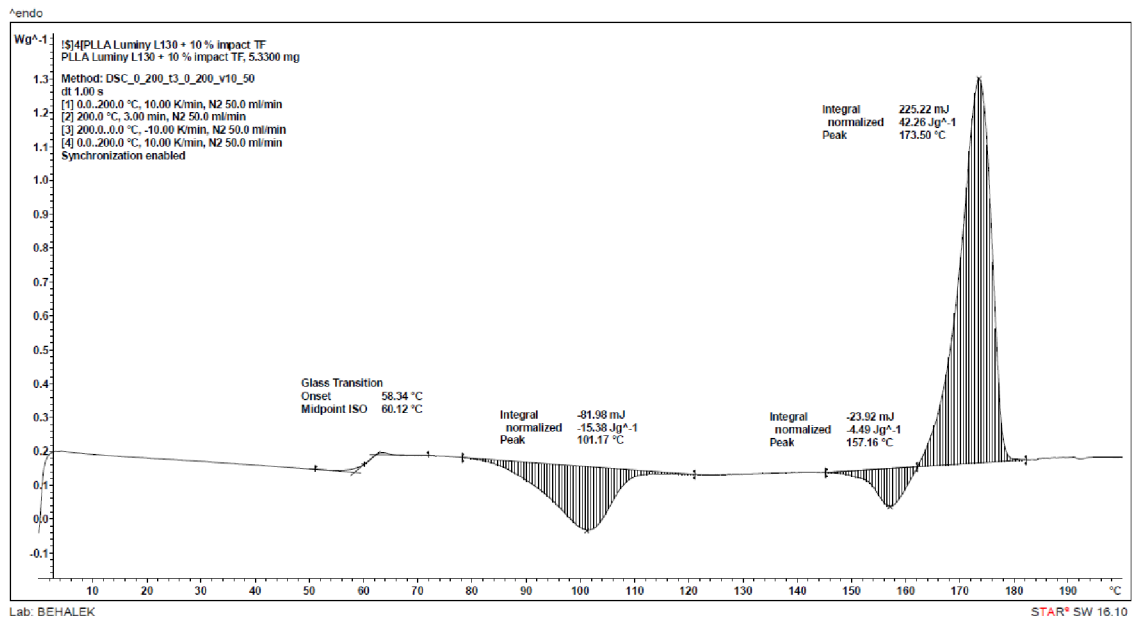
P3/5 DSC křivka PLLA + 10% modifikátor houževnatosti (40 °C) 1.ohřev



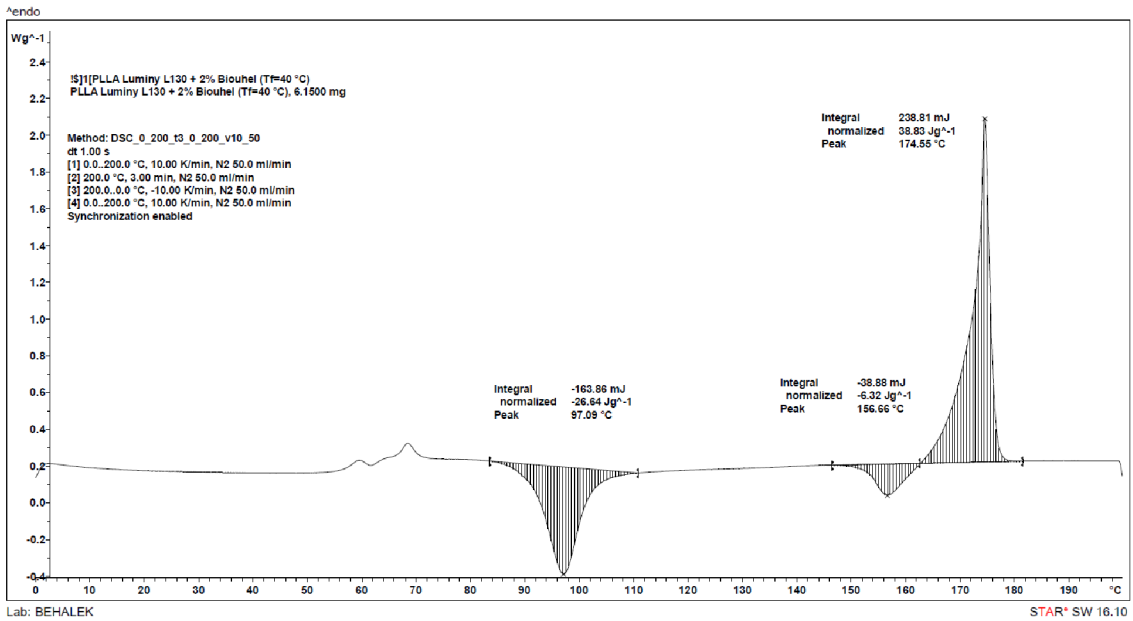
P3/6 DSC křivka PLLA + 10% modifikátor houževnatosti (40 °C) 2.ohřev



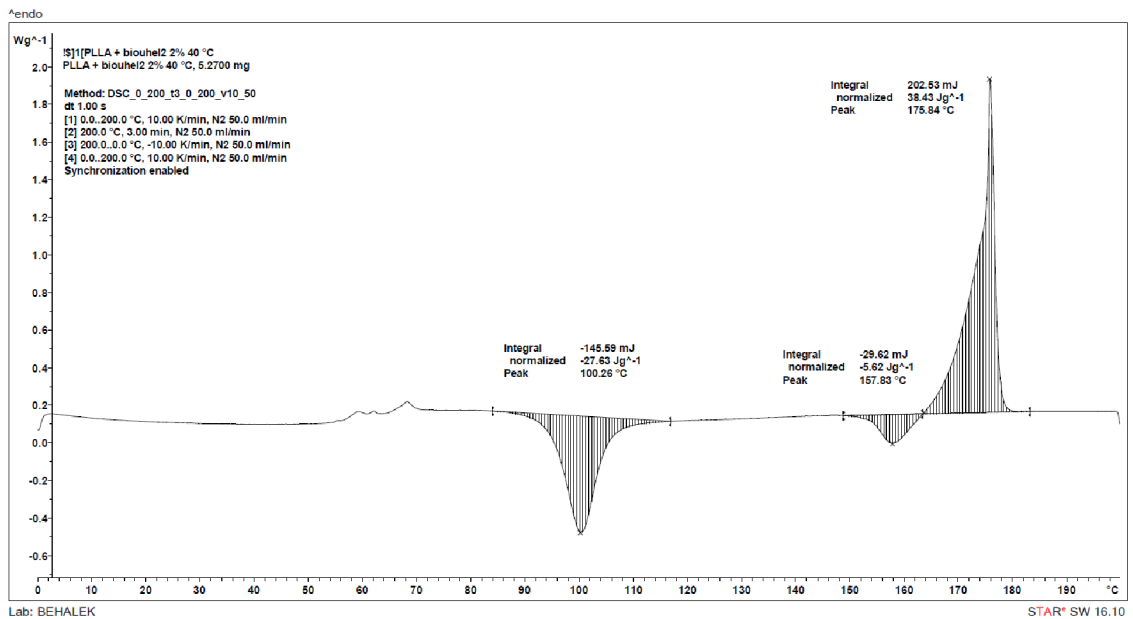
P3/7 DSC křivka PLLA + 10% modifikátor houževnatosti (100 °C) 1.ohřev



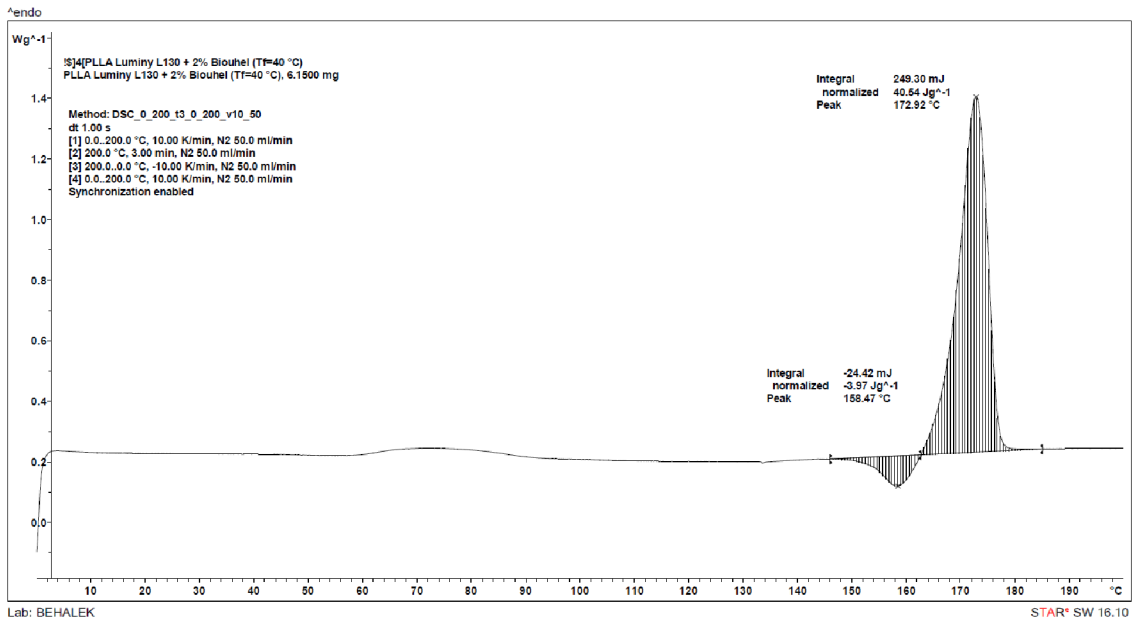
P3/8 DSC křivka PLLA + 10% modifikátor houževnatosti (100 °C) 2.ohřev



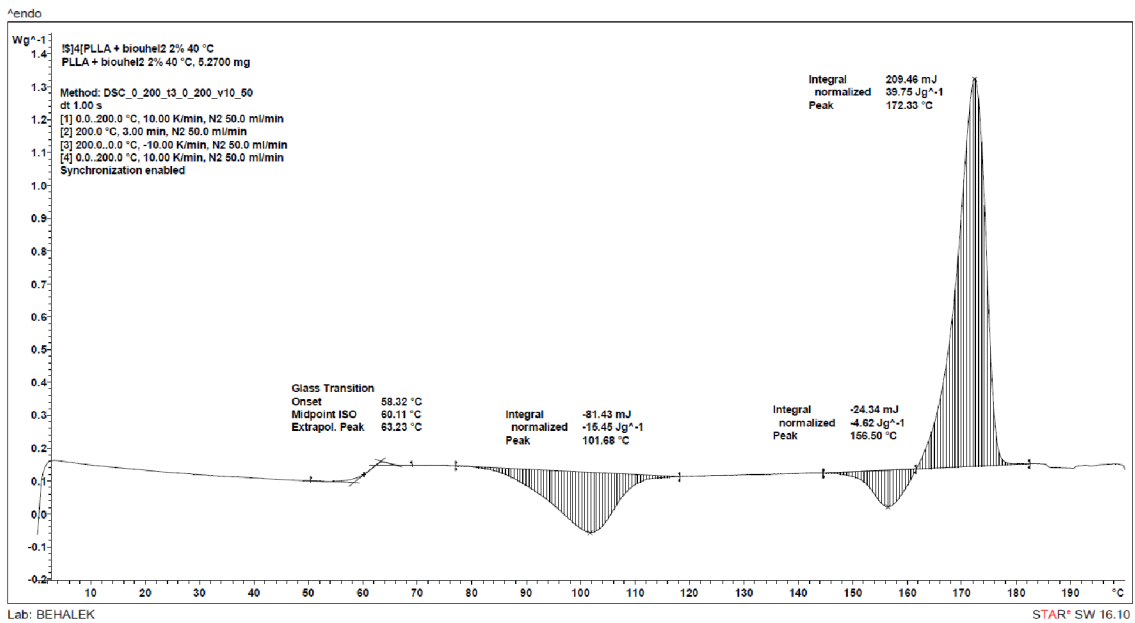
P3/9 DSC křivka PLLA + 2 % biouhel 1 (40 °C) 1.ohřev



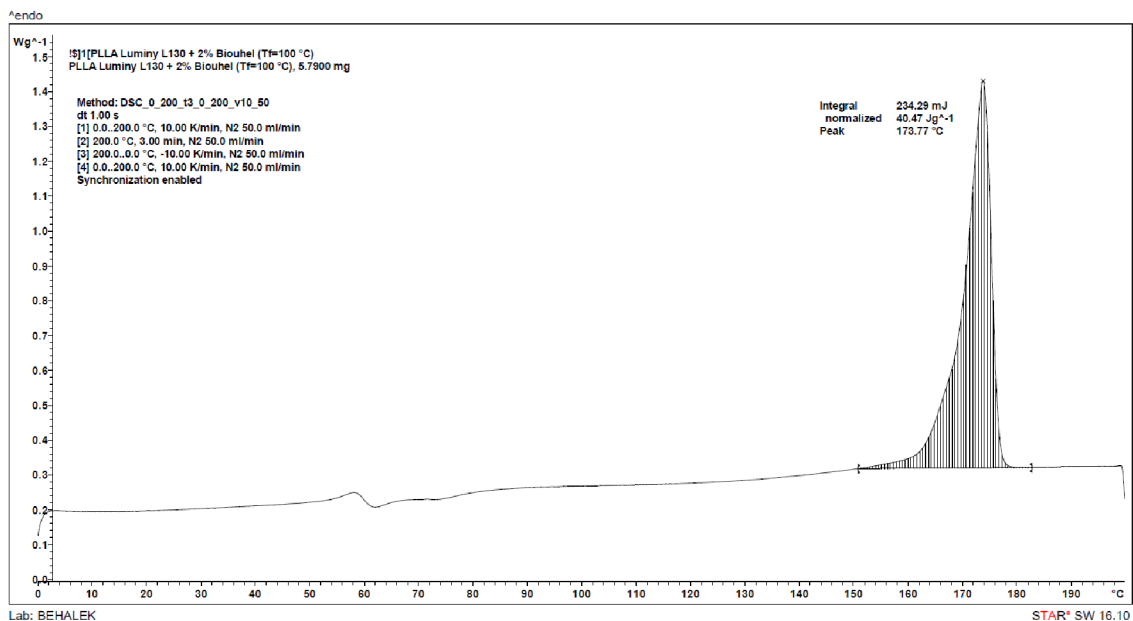
P3/10 DSC křivka PLLA + 2 % biouhel 2 (40 °C) 1.ohřev



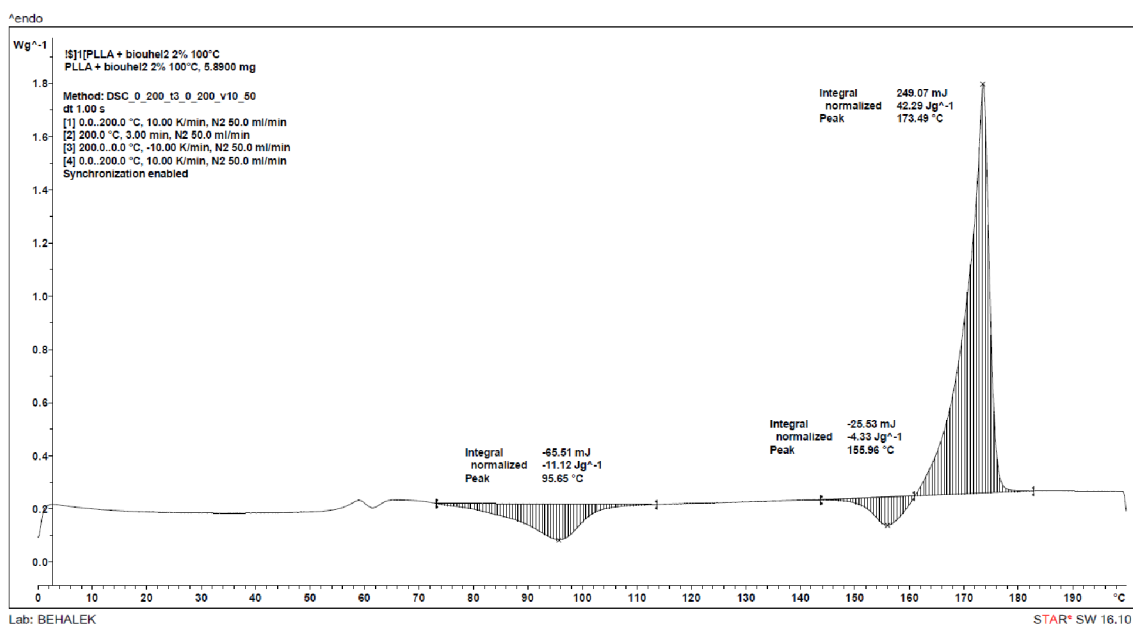
P3/11 DSC křivka PLLA + 2 % biouhel 1 (40 °C) 2.ohřev



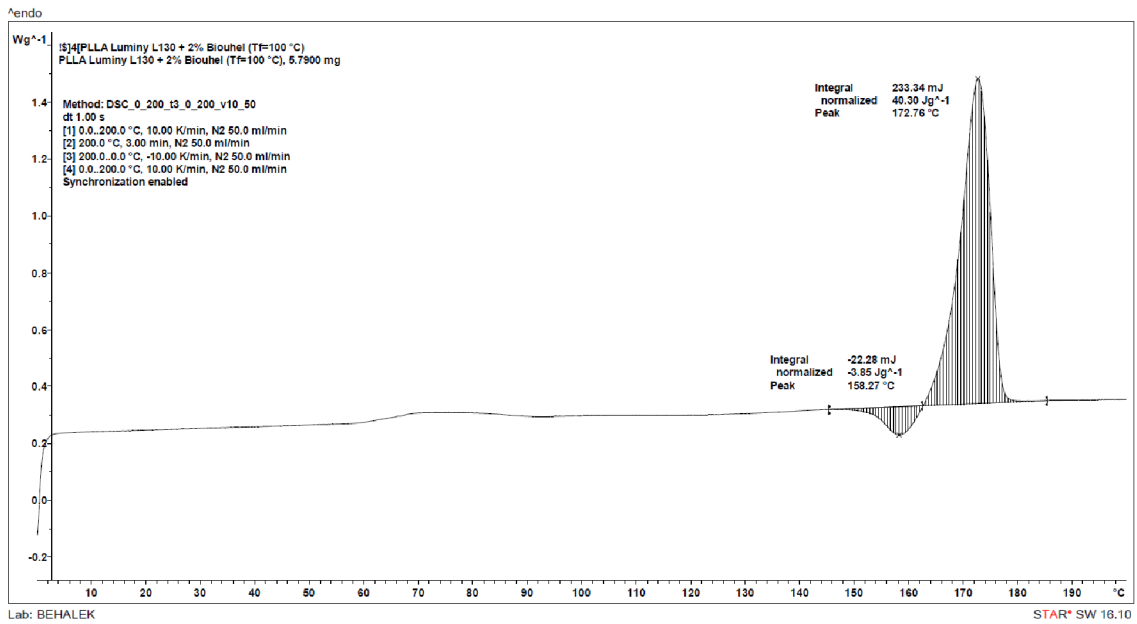
P3/12 DSC křivka PLLA + 2 % biouhel 2 (40 °C) 2.ohřev



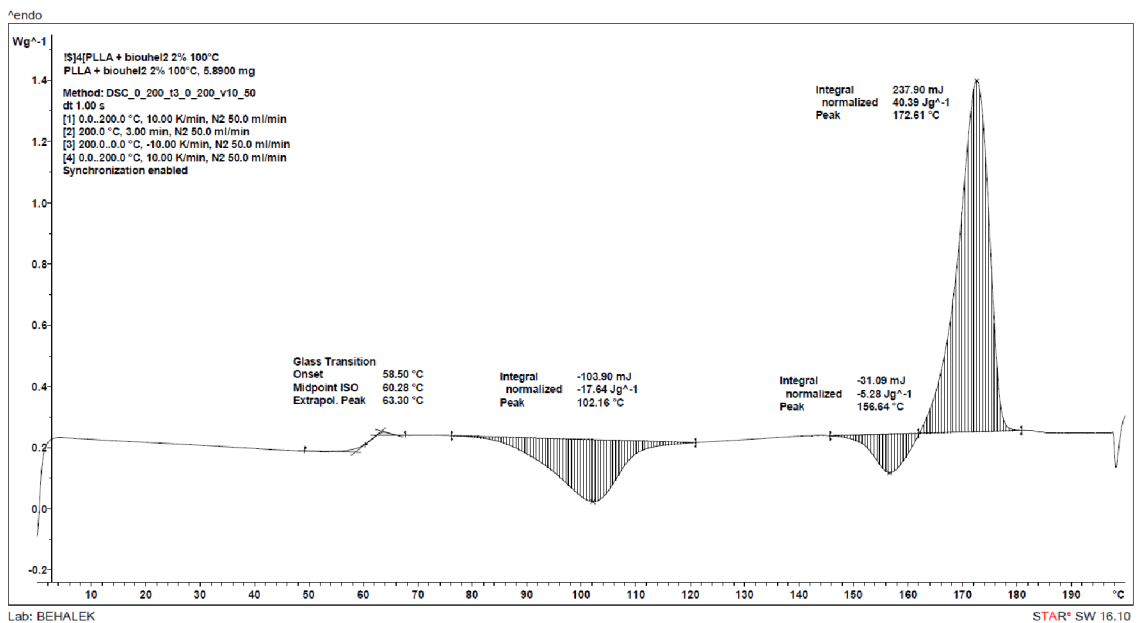
P3/13 DSC křivka PLLA + 2 % biouhel 1 (100 °C) 1.ohřev



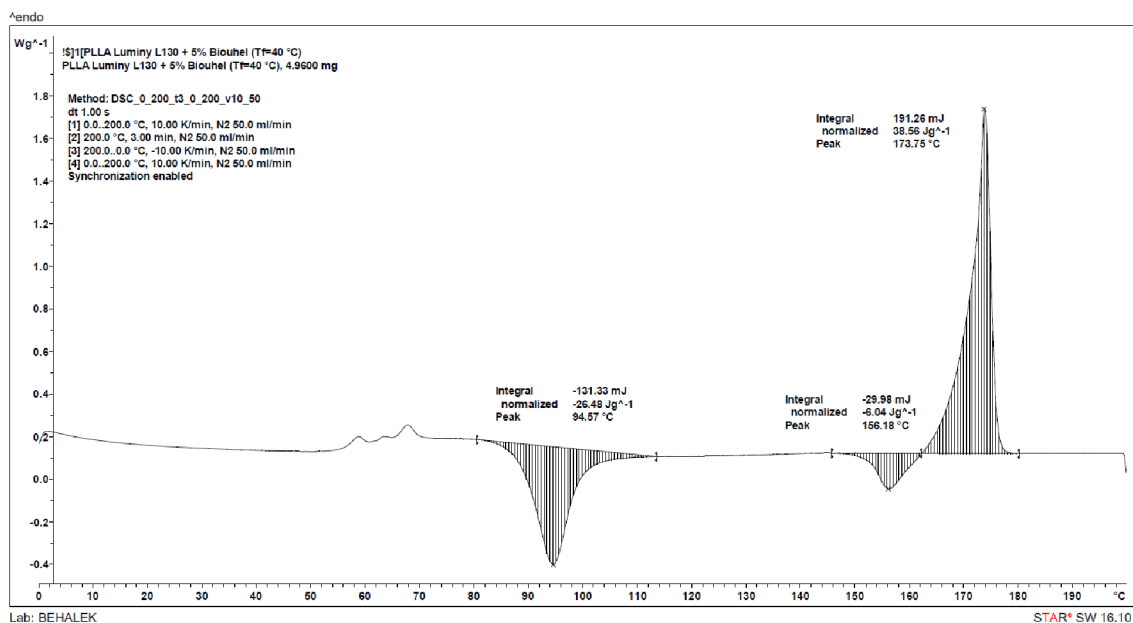
P3/14 DSC křivka PLLA + 2 % biouhel 2 (100 °C) 1.ohřev



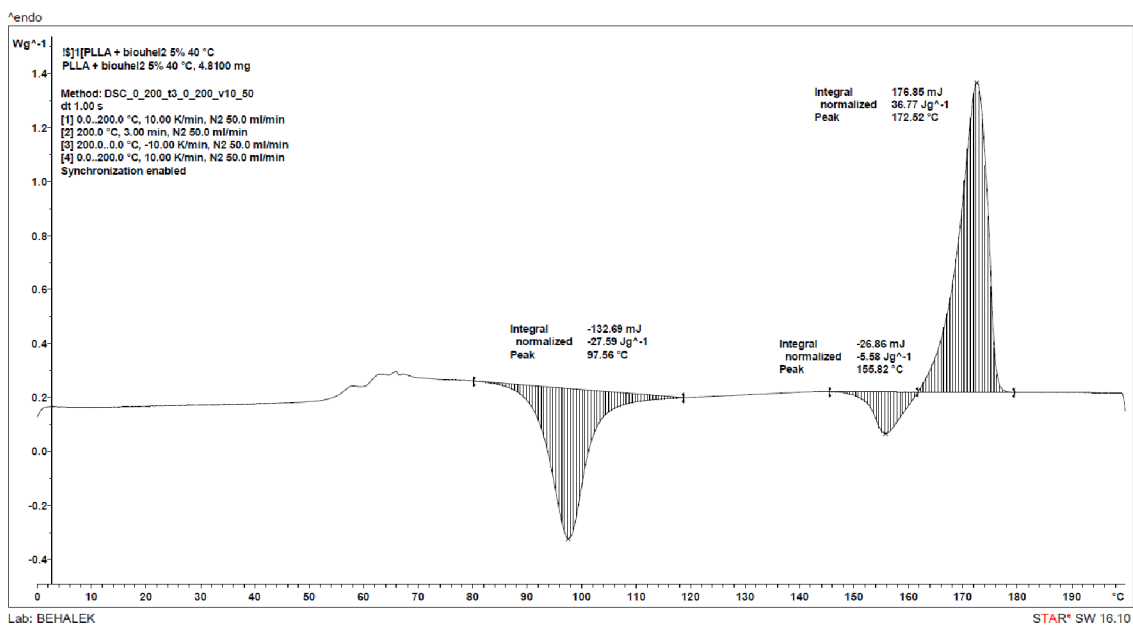
P3/15 DSC křivka PLLA + 2 % biouhel 1 (100 °C) 2.ohřev



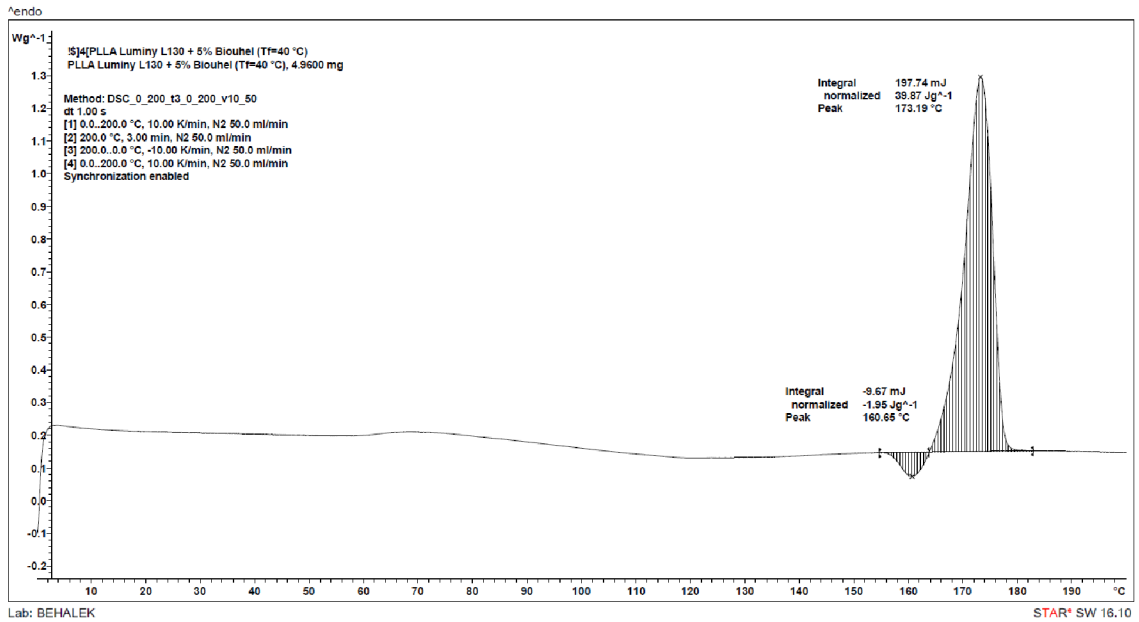
P3/16 DSC křivka PLLA + 2 % biouhel 1 (100 °C) 2.ohřev



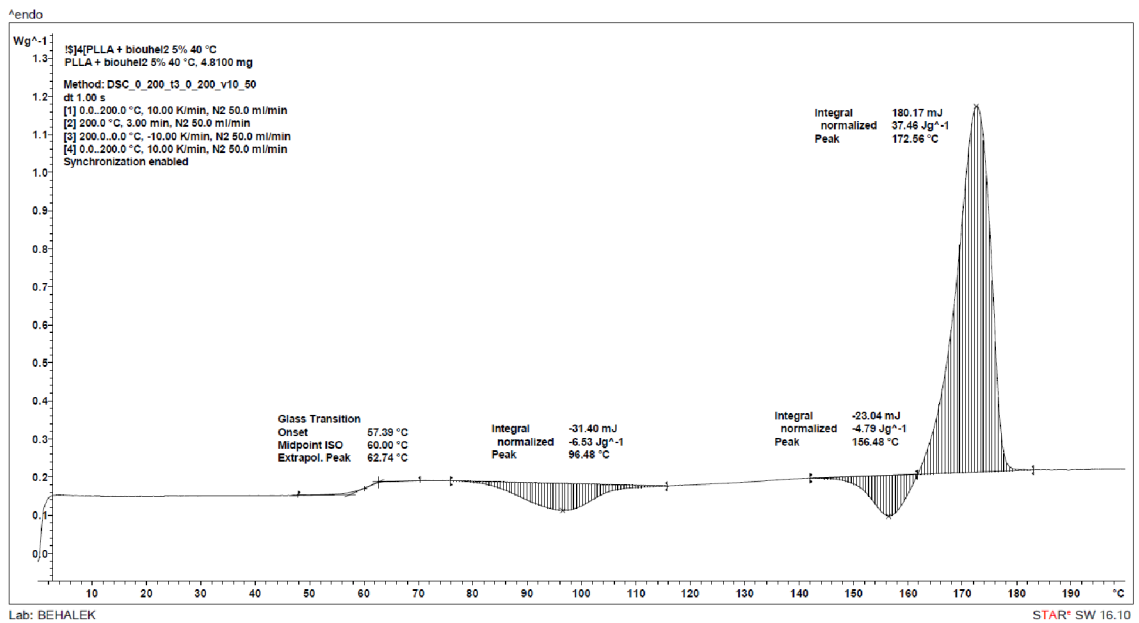
P3/17 DSC křivka PLLA + 5 % biouhel 1 (40 °C) 1.ohřev



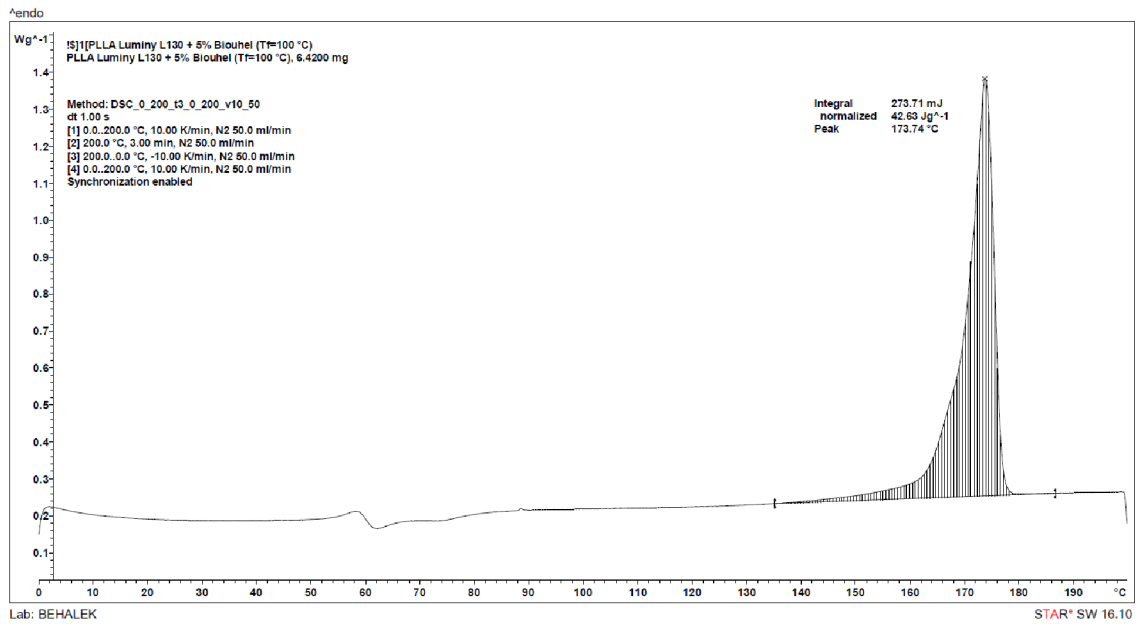
P3/18 DSC křivka PLLA + 5 % biouhel 2 (40 °C) 1.ohřev



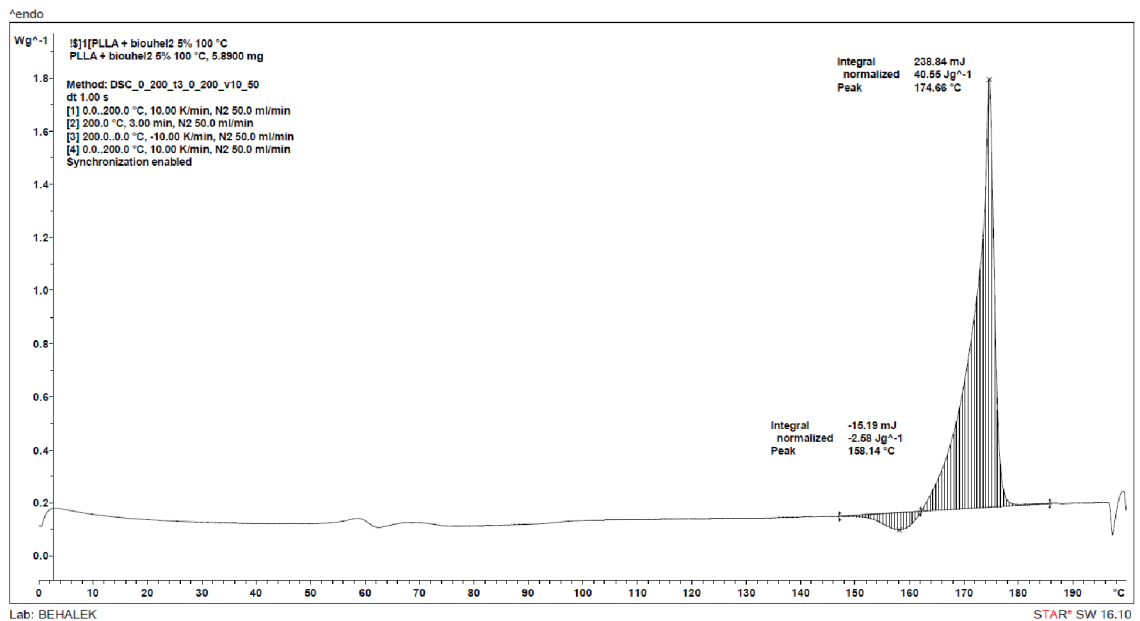
P3/19 DSC křivka PLLA + 5 % biouhel 1 (40 °C) 2.ohřev



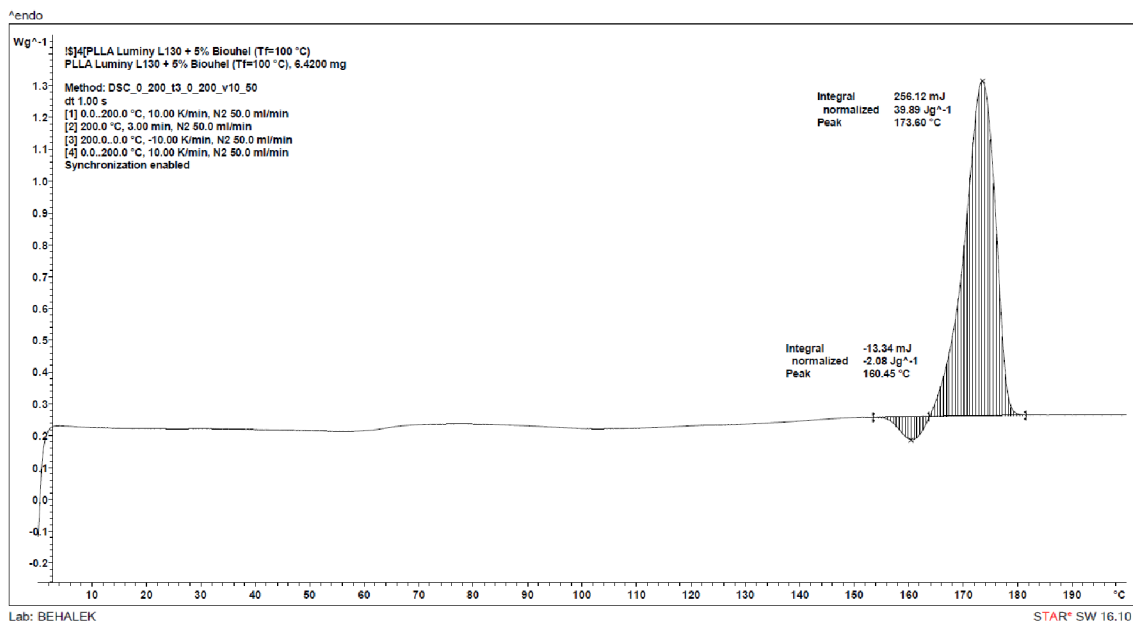
P3/20 DSC křivka PLLA + 5 % biouhel 2 (40 °C) 2.ohřev



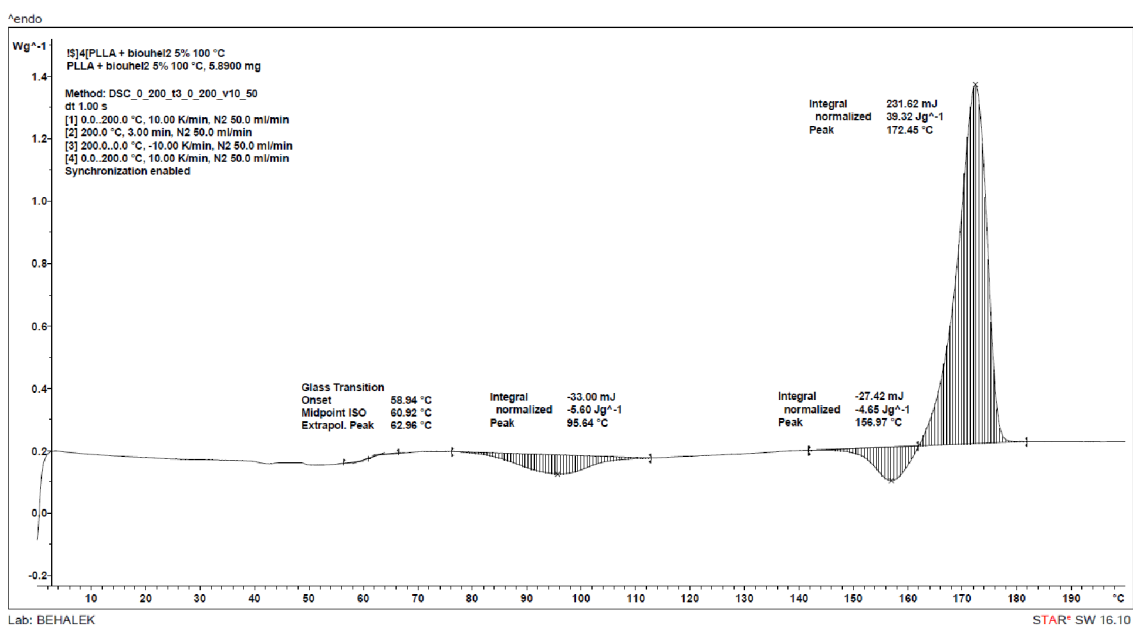
P3/21 DSC křivka PLLA + 5 % biouhel 1 (100 °C) 1.ohřev



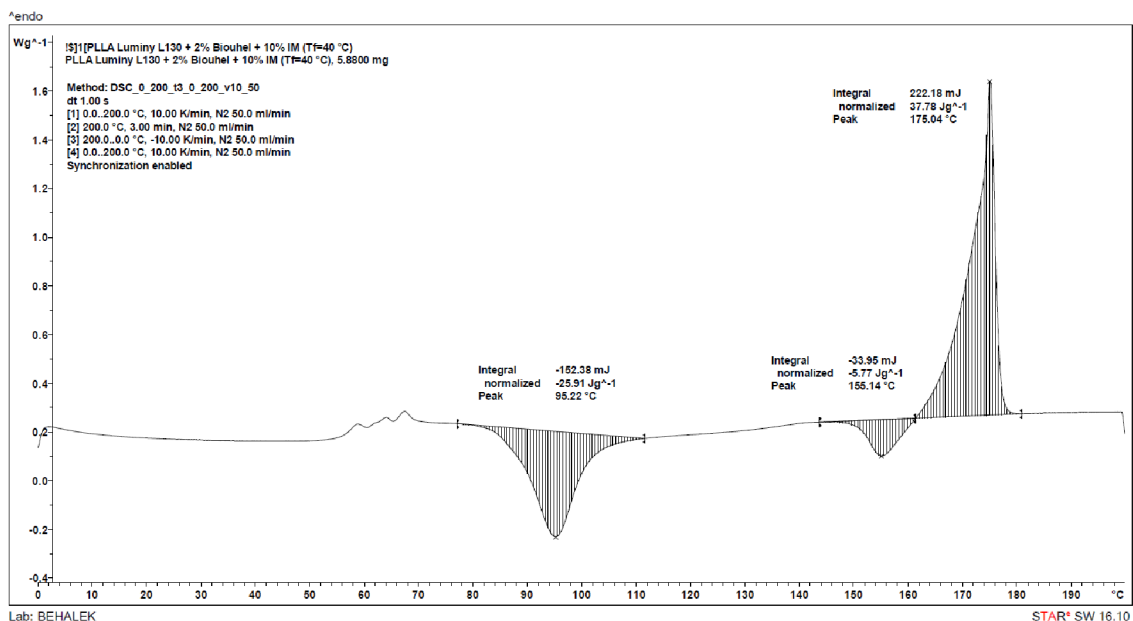
P3/22 DSC křivka PLLA + 5 % biouhel 2 (100 °C) 1.ohřev



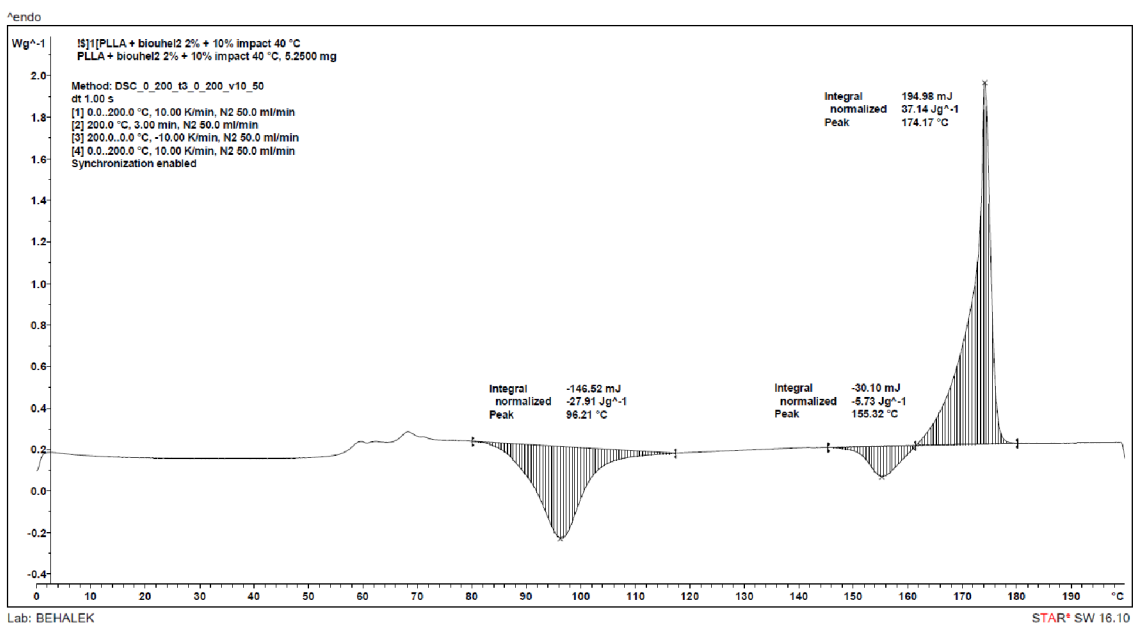
P3/23 DSC křivka PLLA + 5 % biouhel 1 (100 °C) 2.ohřev



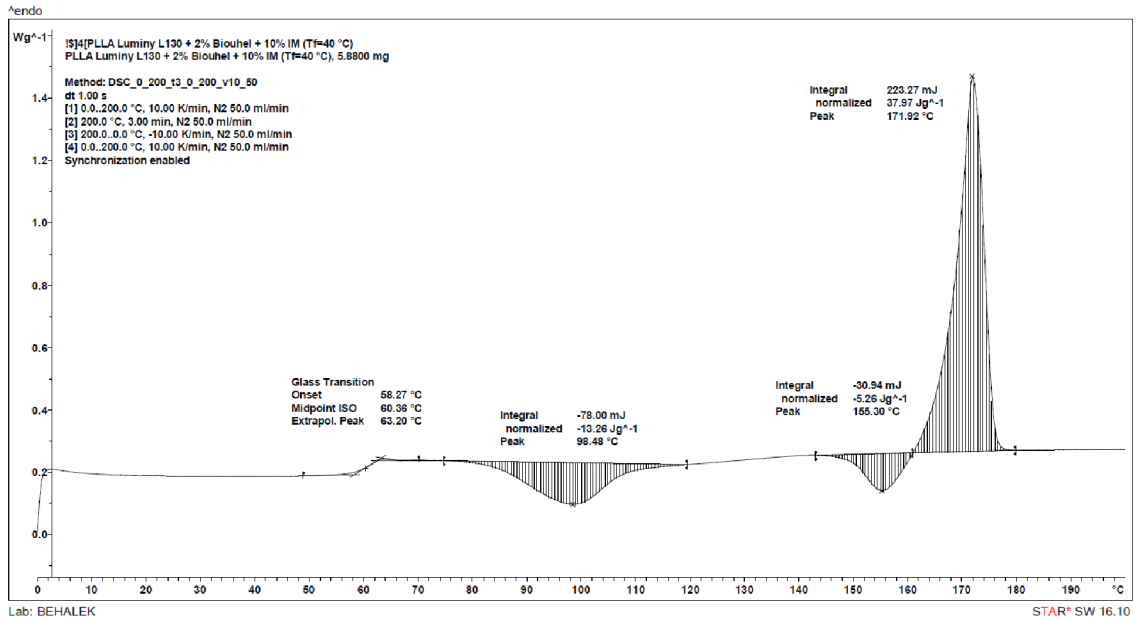
P3/24 DSC křivka PLLA + 5 % biouhel 2 (100 °C) 2.ohřev



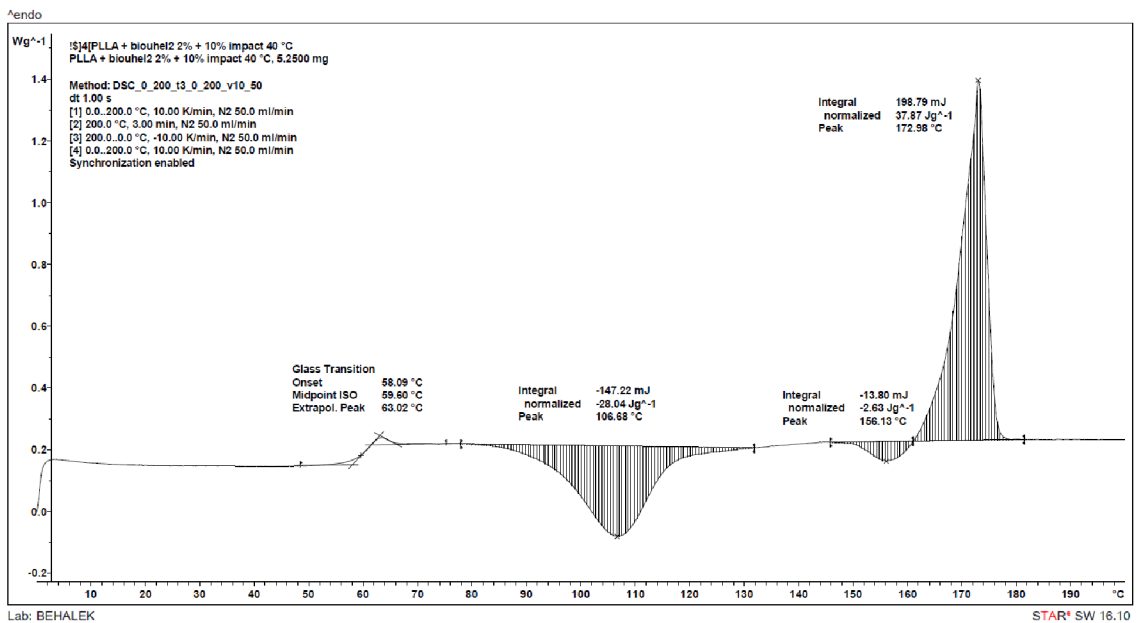
P3/25 DSC křivka PLLA + 2 % biouhel 1 + 10% modifikátor houževnatosti (40 °C) 1.ohřev



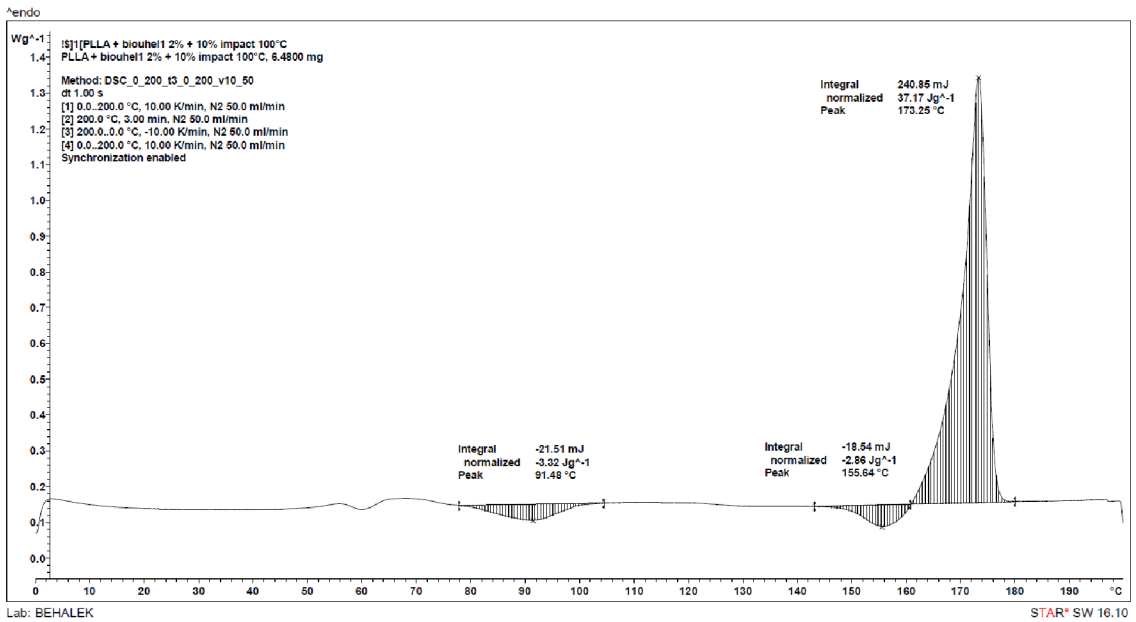
P3/26 DSC křivka PLLA + 2 % biouhel 2 + 10% modifikátor houževnatosti (40 °C) 1.ohřev



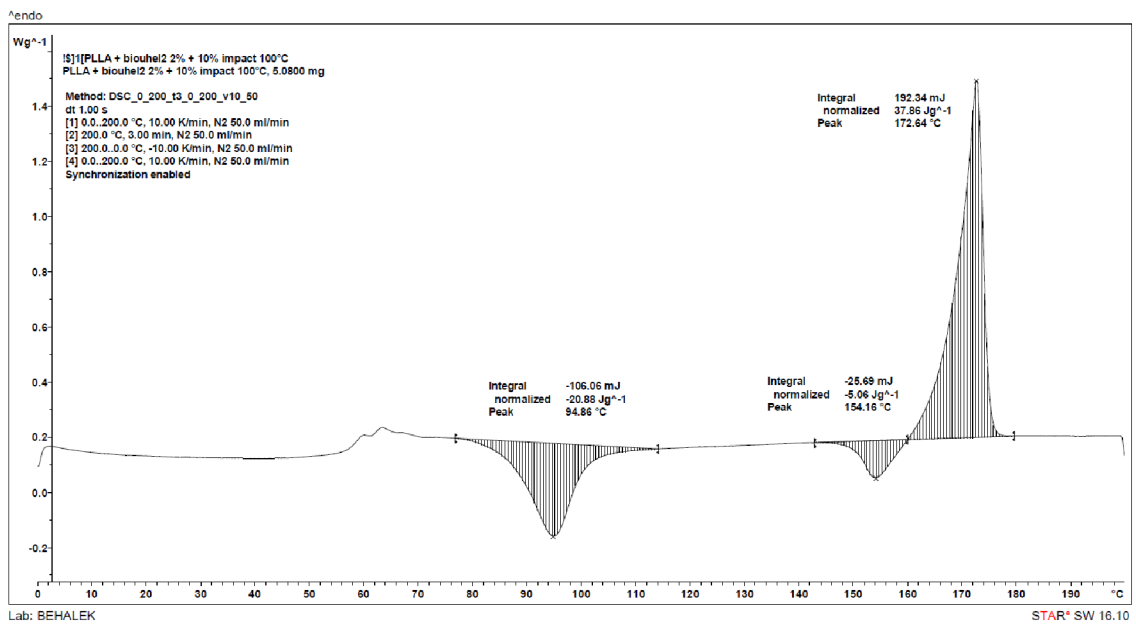
P3/27 DSC křivka PLLA + 2 % biouhel 1 + 10% modifikátor houževnatosti (40 °C) 2.ohřev



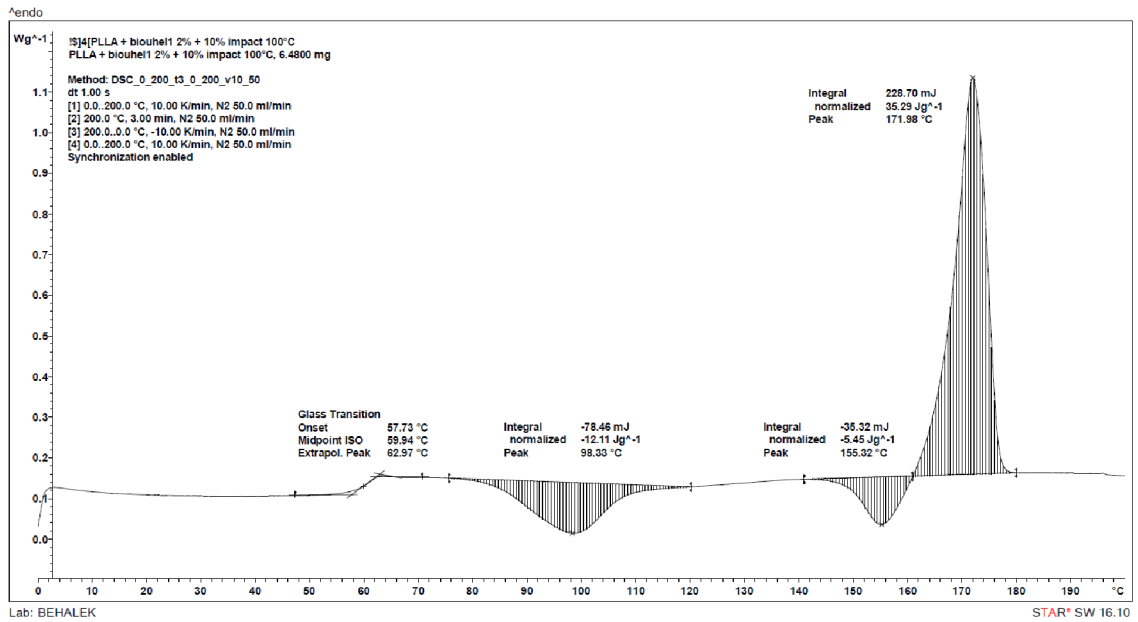
P3/28 DSC křivka PLLA + 2 % biouhel 2 + 10% modifikátor houževnatosti (40 °C) 2.ohřev



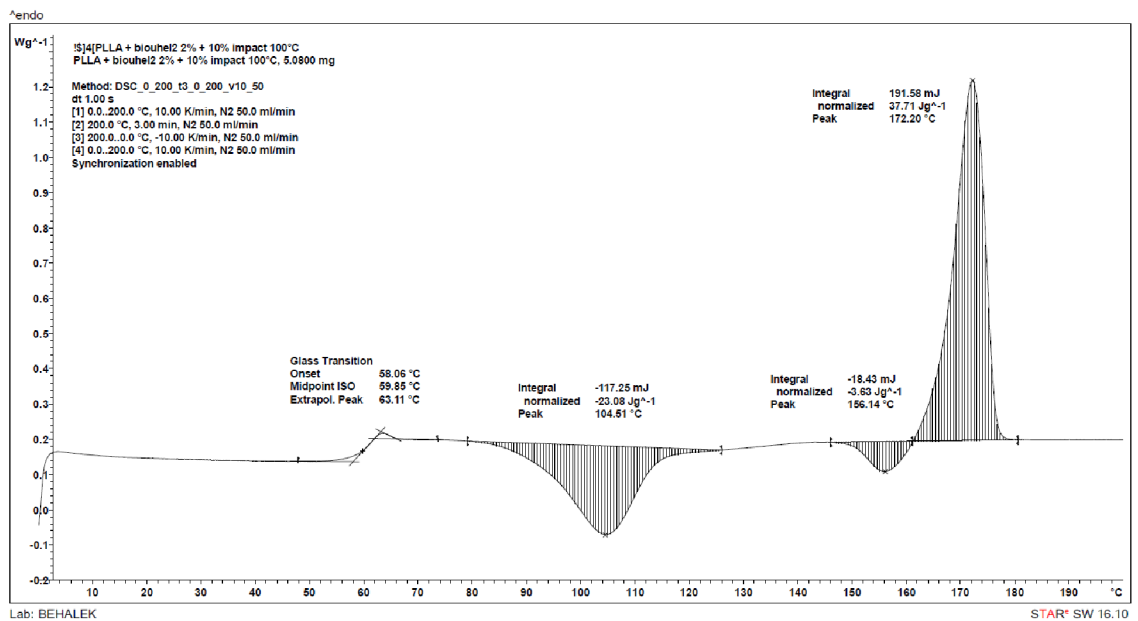
P3/29 DSC křivka PLLA + 2 % biouhel 1 + 10% modifikátor houževnatosti (100 °C) 1.ohřev



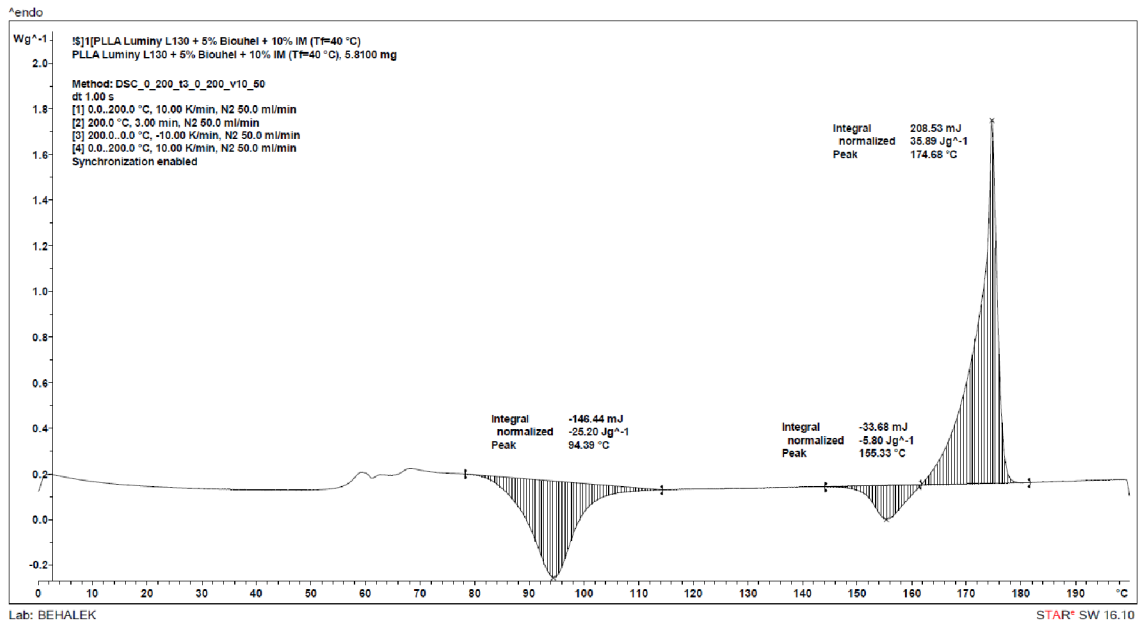
P3/30 DSC křivka PLLA + 2 % biouhel 2 + 10% modifikátor houževnatosti (100 °C) 1.ohřev



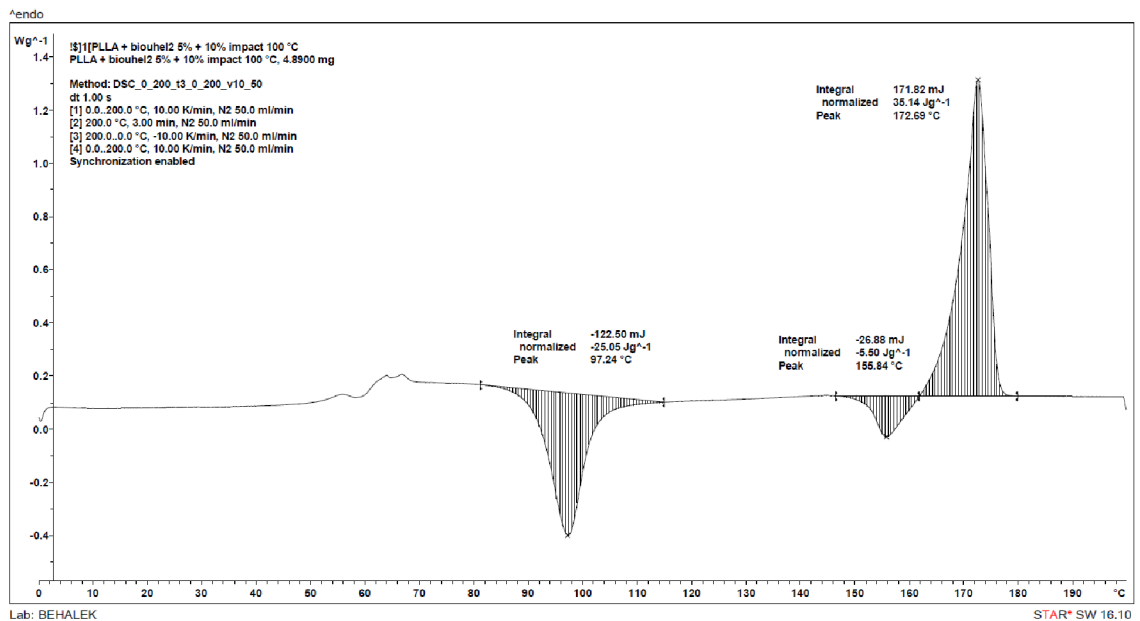
P3/31 DSC křivka PLLA + 2 % biouhel 1 + 10% modifikátor houževnatosti (100 °C) 2.ohřev



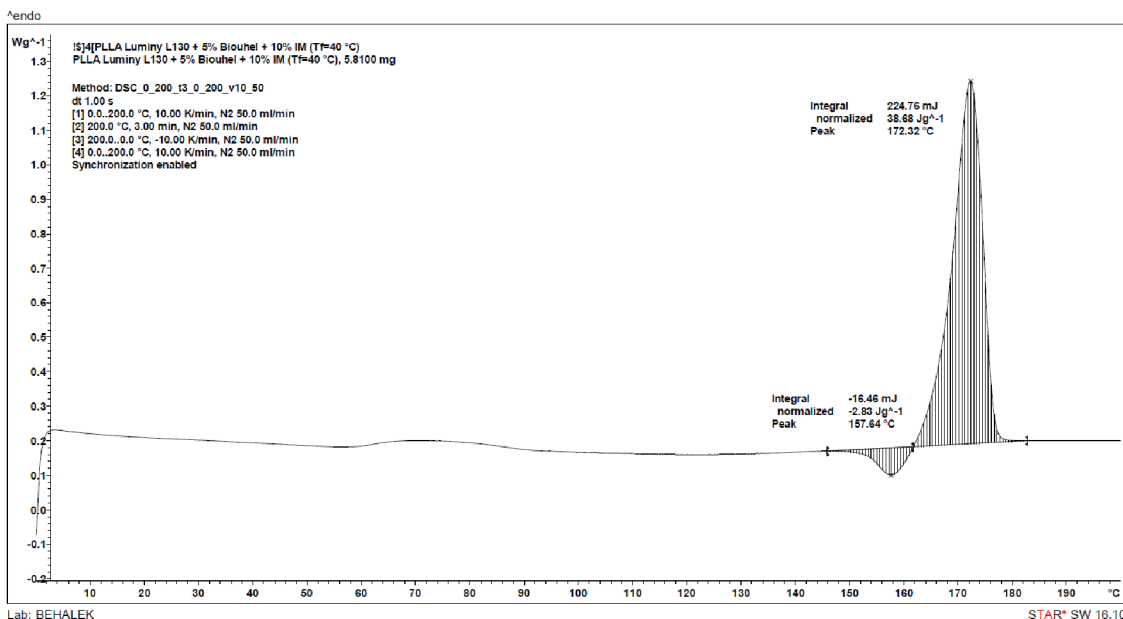
P3/32 DSC křivka PLLA + 2 % biouhel 2 + 10% modifikátor houževnatosti (100 °C) 2.ohřev



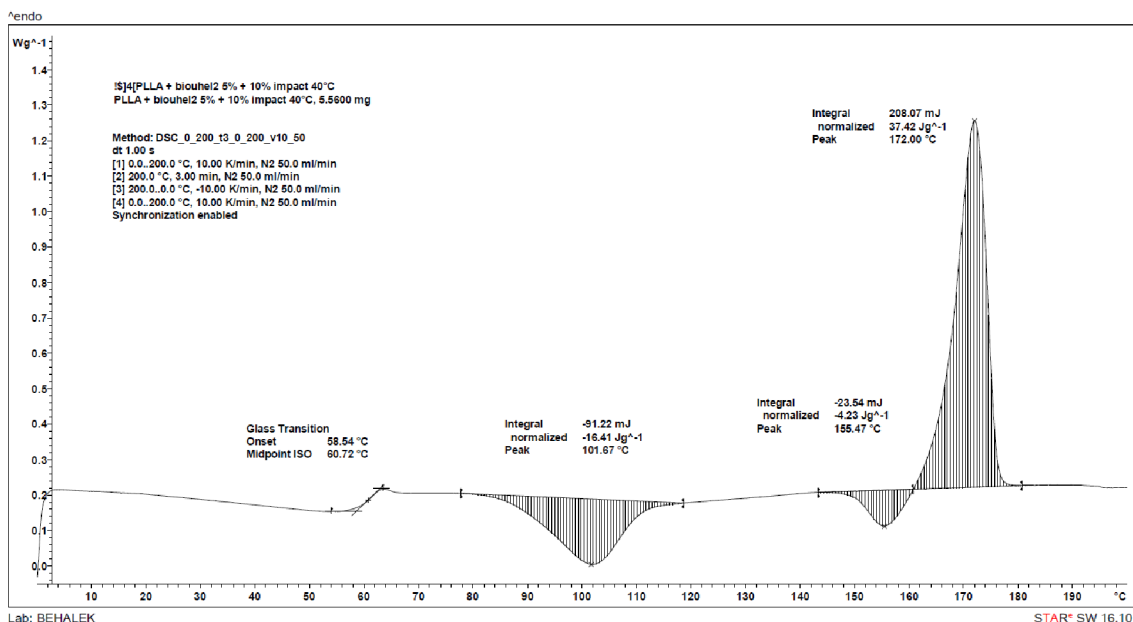
P3/33 DSC křivka PLLA + 5 % biouhel 1 + 10% modifikátor houževnatosti (40 °C) 1.ohřev



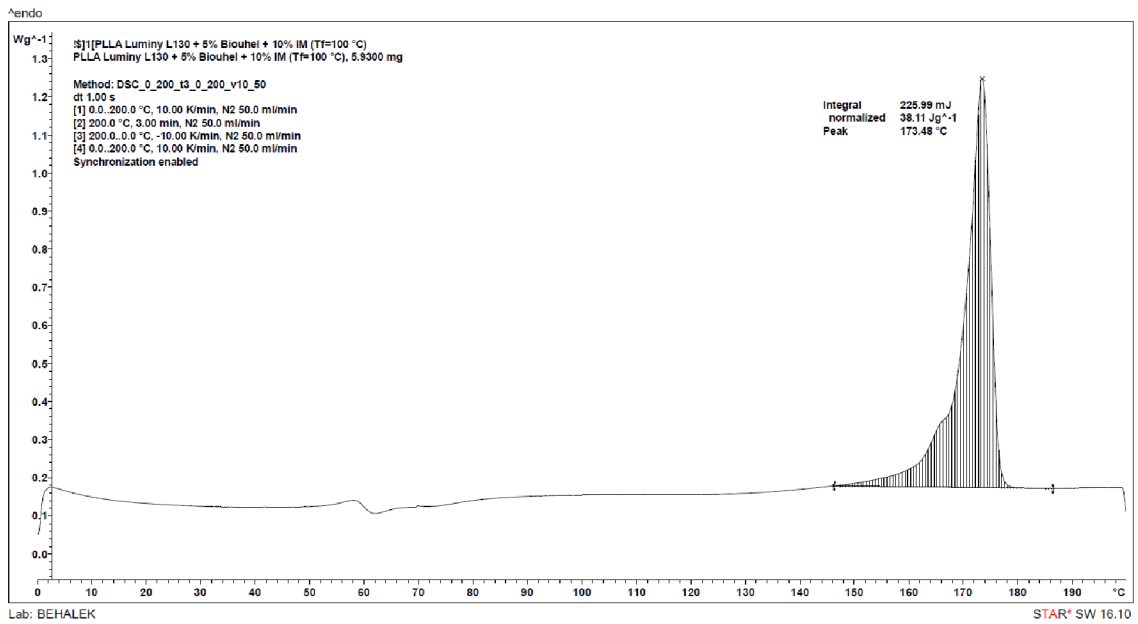
P3/34 DSC křivka PLLA + 5 % biouhel 2 + 10% modifikátor houževnatosti (40 °C) 1.ohřev



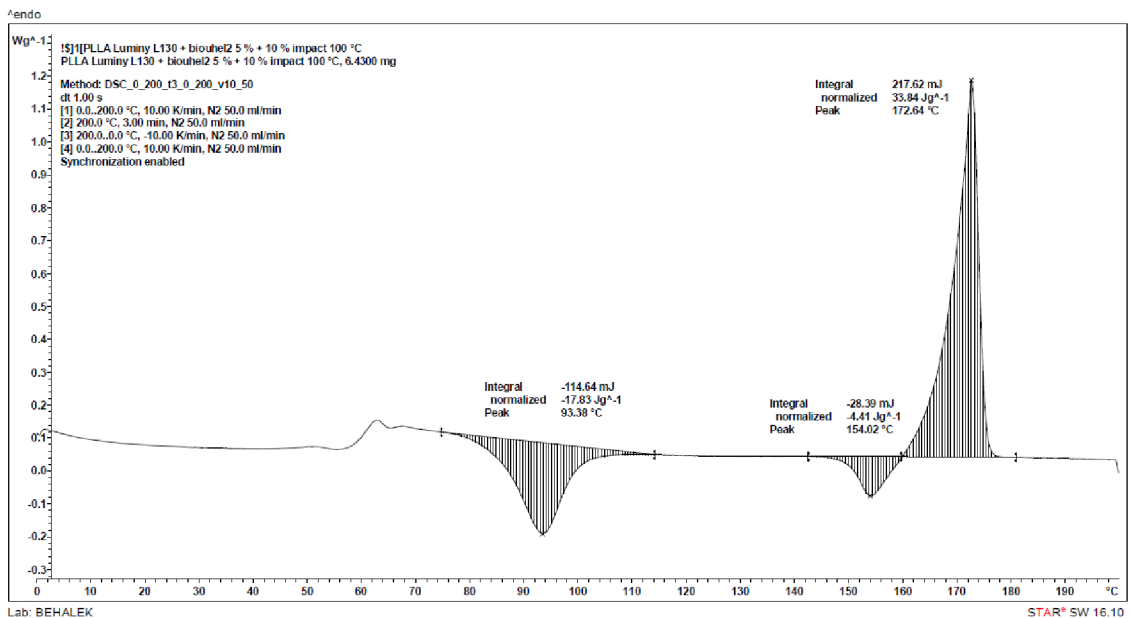
P3/35 DSC křivka PLLA + 5 % biouhel 1 + 10% modifikátor houževnatosti (40 °C) 2.ohřev



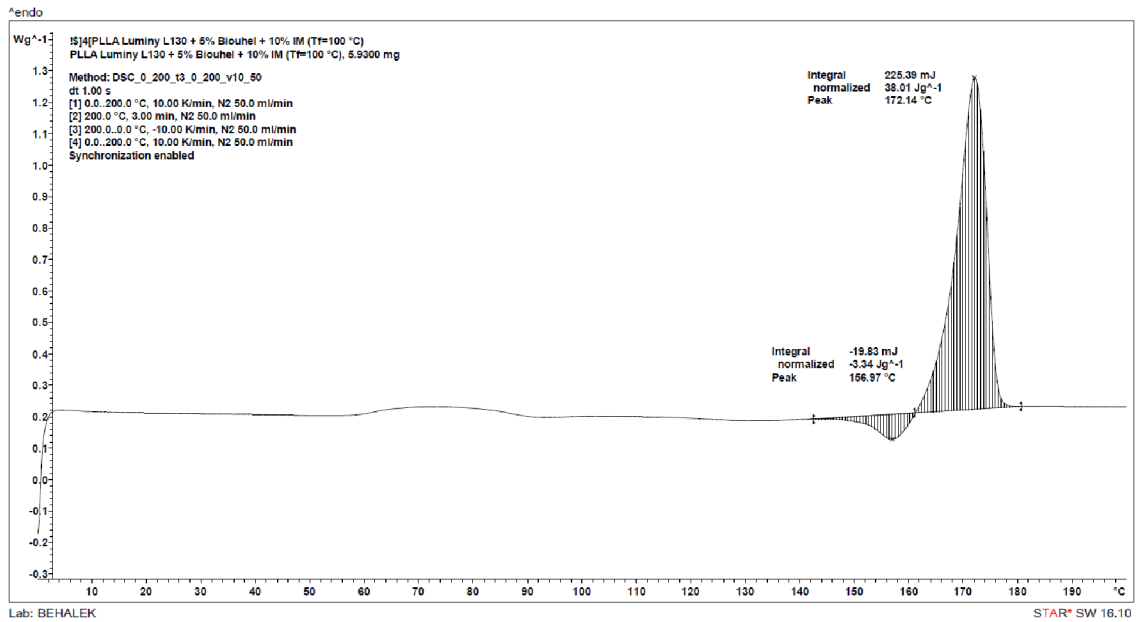
P3/36 DSC křivka PLLA + 5 % biouhel 2 + 10% modifikátor houževnatosti (40 °C) 2.ohřev



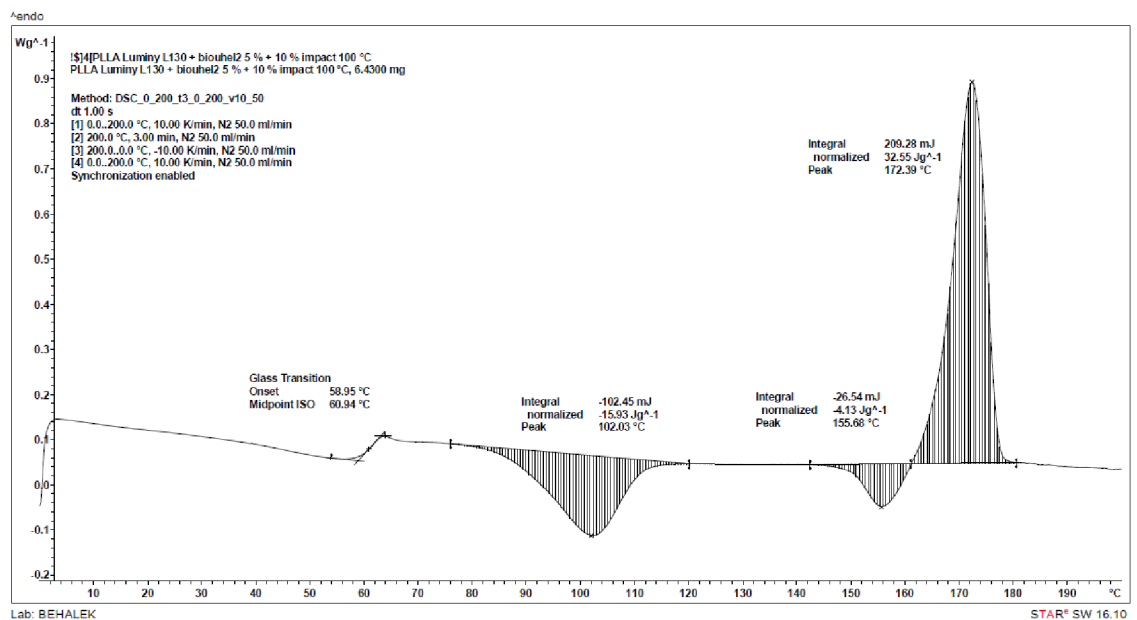
P3/37 DSC křivka PLLA + 5 % biouhel 1 + 10% modifikátor houževnatosti (100 °C) 1.ohřev



P3/38 DSC křivka PLLA + 5 % biouhel 2 + 10% modifikátor houževnatosti (100 °C) 1.ohřev



P3/39 DSC křivka PLLA + 5 % biouhel 1 + 10% modifikátor houževnatosti (100 °C) 2.ohřev



P3/40 DSC křivka PLLA + 5 % biouhel 2 + 10% modifikátor houževnatosti (100 °C) 2.ohřev