



Vlastnosti biokompozitu PLA s celulóзовými vlákny a minerálním plnivem CaCO₃

Diplomová práce

Studijní program:

N2301 Strojní inženýrství

Studijní obor:

Strojírenská technologie a materiály

Autor práce:

Bc. Vojtěch Rajnoha

Vedoucí práce:

Ing. Luboš Běhálek, Ph.D.

Katedra strojírenské technologie

Konzultant práce:

Ing. Martin Borůvka, Ph.D.

Katedra strojírenské technologie





Zadání diplomové práce

Vlastnosti biokompozitu PLA s celulóзовými vlákny a minerálním plnivem CaCO₃

Jméno a příjmení: **Bc. Vojtěch Rajnoha**
Osobní číslo: **S18000224**
Studijní program: **N2301 Strojní inženýrství**
Studijní obor: **Strojírenská technologie a materiály**
Zadávací katedra: **Katedra strojírenské technologie**
Akademický rok: **2019/2020**

Zásady pro vypracování:

1. Zpracování literární rešerše na dané téma (biodegradabilní polymery, charakteristika a struktura PLA polymerů, biokompozity s přírodními vlákny apod.).
2. Kompaundace kompozitů na bázi PLA a alfa-celulóзовých vláken s různým obsahem minerálního plniva CaCO₃ s/bez chemické úpravy sloučeninami na bázi maleinanhidridu.
3. Výroba zkušebních těles vstříkáním.
4. Studium užitečných vlastností kompozitních struktur.
5. Studium krystalizace a krystalického podílu kompozitních struktur metodou DSC.
6. Vyhodnocení výsledků, jejich diskuse a závěr.

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

tabulky/grafy
cca 50 stran textu
tištěná/elektronická
Čeština



Seznam odborné literatury:

- [1] Sabu, Thomas, et al. *Polymer Composites, Volume 3: Biocomposites*. Weinheim: Wiley, 2013. ISBN 978-3-527-32980-9.
- [2] Figueiro, Raul, Raha, Sohel. *Advances in Natural Fibre Composites: Raw Materials, Processing and Analysis*. Cham: Springer, 2018. ISBN 978-3-319-64640-4.
- [3] Sanyang, Muhammed Lamin, Jawaid, Mohammad. *Bio-based Polymers and Nanocomposites: Preparation, processing, Properties and Performance*. Cham: Springer, 2019. ISBN 978-3-030-05824-1.
- [4] Di Lorenzo, Maria Laura, Androsch, René. *Industrial Applications of Poly(lactic acid)*. Cham: Springer, 2019. ISBN 978-3-319-75458-1.
- [5] Di Lorenzo, Maria Laura. *Crystallization behavior of poly(l-lactic acid)*. *European Polymer Journal*, 2005, DOI: 10.1016/j.europolymj.2004.10.020
- [6] Di Lorenzo, Maria Laura, Androsch, René. *Synthesis, Structure and Properties of Poly(lactic acid)*. Cham: Springer, 2018. ISBN 978-3-319-64229-1.
- [7] Běhálek, Luboš, Borůvka, Martin et al. *Thermal properties and non-isothermal crystallization kinetics of biocomposites based on poly(lactic acid), rice husks and cellulose fibres*. Rukopis JTAC v recenzním řízení.
- [8] Wunderlich, Bernhard. *Thermal Analysis of Polymeric Materials*. Heidelberg: Springer, 2005. ISBN 3-540-23269-5.

Vedoucí práce:

Ing. Luboš Běhálek, Ph.D.
Katedra strojírenské technologie

Konzultant práce:

Ing. Martin Borůvka, Ph.D.
Katedra strojírenské technologie

Datum zadání práce:

31. října 2019

Předpokládaný termín odevzdání: 30. dubna 2021

prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld
děkan



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

V Liberci dne 1. listopadu 2019

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.

10. června 2020

Bc. Vojtěch Rajnoha



Vlastnosti biokompozitu PLA s celulóзовými vlákny a minerálním plnivem CaCO₃

Properties of PLA biocomposite with cellulose fibers and mineral filler CaCO₃

Abstrakt

Tato diplomová práce se zabývá studiem struktury, termických a fyzikálních vlastností biopolymerních kompozitních struktur obsahujících celulóзовá vlákna a uhličitan vápenatý. Práce je rozdělena na dvě části, teoretickou a experimentální. V teoretické části je řešena problematika biopolymerů, vláknových a částicových kompozitů. Dále se zabývá podrobným rozбором uhličitanu vápenatého a celulóзовých vláken. Samostatná podkapitola je věnována vlastnostem a výrobě kyseliny polymléčné. V experimentální části je nejdříve popsán postup výroby vyhotovených kompozitních struktur. Načež jsou hodnoceny, strukturní, termické a mechanické vlastnosti v závislosti na množství a typu použitého plniva. V závěrečné části práce je diskuze vyhodnocených výsledků s doporučením pro další výzkumnou činnost.

Klíčová slova: kyselina polymléčná, polymerní kompozity, biokompozity, částicové plnivo, vláknové plnivo, uhličitan vápenatý, celulóзовá vlákna

Abstract

This diploma thesis deals with the study of the structure, thermal and physical properties of biopolymer composite structures containing cellulose fibers and calcium carbonate. The work is divided into two parts, theoretical and experimental. The theoretical part addresses the issue of biopolymers, fiber and particle composites. It also deals with a detailed analysis of calcium carbonate and cellulose fibers. A separate subchapter is devoted to the properties and production of polylactic acid. In the experimental part, the process of production of composite structures is first described. Then, the structural, thermal and mechanical properties are evaluated depending on the amount and the type of filler used. In the final part of the thesis there is a discussion of the evaluated results with recommendations for further research activities.

Keywords: polylactic acid, polymer composites, biocomposites, particulate filler, fiber filler, calcium carbonate, cellulose fibers





Poděkování:

Rád bych tímto poděkoval panu Ing. Luboši Běhálkovi, Ph.D. a panu Ing. Martinu Borůvkovi, Ph.D. za odborné vedení a čas, který mi věnovali při psaní a konzultaci této práce.

Dále bych chtěl poděkovat své rodině za podporu a pomoc v průběhu studia.

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





Obsah

1	Úvod.....	11
2	Teoretická část	13
2.1	Kompozitní materiály.....	13
2.1.1	Částicové polymerní kompozity	16
2.1.2	Vláknové polymerní kompozity	18
2.2	Biokompozity	20
2.3	Kyselina polymléčná.....	25
2.3.1	Výroba kyseliny polymléčné	27
2.3.2	Vlastnosti kyseliny polymléčné	28
2.3.3	Aplikační využití kyseliny polymléčné	29
3	Experimentální část.....	31
3.1	Charakteristika materiálového systému	32
3.2	Kompaundace materiálových systémů a jejich granulace	33
3.3	Příprava zkušebních těles	36
3.4	Stanovení strukturních a tepelných vlastností materiálů.....	37
3.4.1	Diferenční snímací kalorimetrie	38
3.4.2	Termogravimetrie	43
3.4.3	Stanovení teploty průhybu při zatížení	46
3.5	Stanovení mechanických vlastností	47
3.5.1	Stanovení tahových vlastností	47
3.5.2	Stanovení ohybových vlastností	49
3.5.3	Rázová houževnatost Charpy.....	51
3.6	Studie morfologie lomových ploch.....	52
4	Vyhodnocení a diskuze výsledků.....	55
4.1	Vyhodnocení strukturních a teplotních vlastností.....	55
4.1.1	Vyhodnocení strukturních a teplotních vlastností metodou diferenční snímací kalorimetrie.....	55
4.1.2	Vyhodnocení termické degradace kompozitních struktur	62





4.1.3	Vyhodnocení teploty průhybu při zatížení.....	64
4.2	Vyhodnocení mechanických vlastností.....	65
4.2.1	Vyhodnocení tahových vlastností.....	65
4.2.2	Vyhodnocení ohybových vlastností.....	67
4.2.3	Vyhodnocení rázové houževnatosti	69
5	Závěr	71
	Použitá literatura.....	73
	Seznam příloh	81





Seznam zkratek a symbolů

Zkratka / symbol	Vysvětlení	Jednotka
E_c	korigovaná energie spotřebovaná pro přeražení zkušebního tělesa	[J]
E_f	modulu pružnosti v ohybu	[MPa]
E_t	modul pružnosti v tahu	[MPa]
HDT	teplota průhybu při zatížení	[°C]
L	délka vláken	[mm]
MFI	hmotnostní index toku taveniny	[g/10 min]
M_w	molární hmotnost	[g/mol]
S	směrodatná odchylka zjišťované veličiny	
T_5	teplota tepelného rozkladu při úbytku 5 % hmotnosti	[°C]
T_f	teplota průhybu při zatížení	[°C]
T_g	teplota skelného přechodu	[°C]
T_{inflex}	při maximálním úbytku hmotnosti	[°C]
$T_{p,c}$	teplota primární krystalizace	[°C]
$T_{p,m}$	teplota tání	[°C]
$T_{p,sc}$	teplota sekundární krystalizace	[°C]
$T_{p,sc1}$	teplota první sekundární krystalizace	[°C]
$T_{p,sc2}$	teplota druhé sekundární krystalizace	[°C]
X	střední hodnota zjišťované veličiny	
a_{cu}	rázová houževnatost Charpy zkušebního tělesa	[kJ/m ²]
b	šířka zkušebního tělesa	[mm]
d	průměr vláken	[mm]
h	tloušťka zkušebního tělesa	[mm]
x_c	stupeň krystalinity	[%]
w_m	hmotnostní podíl	[-]
Δc_p	změna měrné tepelné kapacity v oblasti skelného přechodu	
ΔH_{m100}	změna entalpie tání plně krystalické PLA	[J/g]
ΔH_{sc}	změna měrné entalpie tání	[J/g]
ΔH_{sc1}	změna měrné entalpie sekundární (studené) krystalizace	[J/g]
ΔH_{sc2}	změna měrné entalpie sekundární krystalizace před roztavením	[J/g]
ε_1	poměrné prodloužení (0,05 %)	[-]
ε_2	poměrné prodloužení (0,25 %)	[-]
ε_{f1}	deformace ohybem (0,05 %)	[-]
ε_{f2}	deformace ohybem (0,25 %)	[-]
ε_{tb}	Jmenovité poměrné prodloužení	[-]
σ_1	tahové napětí při poměrném prodloužení ε_1	[MPa]





σ_2	tahové napětí při poměrném prodloužení ε_2	[MPa]
σ_{f1}	ohybové napětí pro deformaci ε_{f1}	[MPa]
σ_{f2}	ohybové napětí pro deformaci ε_{f2}	[MPa]
σ_{fM}	pevnost v ohybu	[MPa]
σ_m	mez pevnosti v tahu	[MPa]
ABS	akrylonitrilbutadienstyren	
CeF	celulózová vlákna	
DCP	dikumylperoxid	
DSC	diferenční snímací kalorimetrie	
LA	kyselina mléčná	
MA	maleinanhydrid	
PDLA	kyselina poly-D-laktidová	
PDLLA	kyselina poly-D, L-laktidová	
PET	polyethyltereftalát	
PLA	kyselina polymléčná	
PLLA	kyselina poly-L-laktidová	
PP	polypropylen	
PS	polystyren	
PVC	polyvinylchlorid	
ROP	polymerace s otevíráním laktidových kruhů	
sc-PLA	stereokomplex PLA	
SEM	skenovací elektronová mikroskopie	
TG	termogravimetrie	
UV	ultrafialové záření	
$(C_6H_{10}O_5)_n$	celulóza	
$CaCO_3$	uhličitan vápenatý	
CH_3CO	acetyl	
NaOH	hydroxid sodný	





1 Úvod

O kompozitech se často mluví jako o materiálech budoucnosti s širokým aplikačním potenciálem. Díky variabilitě jednotlivých složek je možné připravit kompozitní materiál na míru, pro konkrétní účel použití, který bude vyhovovat požadavkům z hlediska jeho fyzikálních i environmentálních vlastností. To ovšem není možné bez hluboké znalosti problematiky kompozitních materiálů a použití sofistikovaných vývojových postupů a nástrojů. Vlastnosti polymerních kompozitů lze řídit v širokém rozmezí hodnot v závislosti na druhu polymerní matrice, výztuže, jejím objemovém podílu i prostorovém uspořádání. Z environmentálního hlediska a principů udržitelnosti jsou největším přínosem kompozity na bázi biopolymerů a přírodních vláken, tedy kompozitní systémy z obnovitelných zdrojů, které se stále více využívají na pevnostně méně náročné a zároveň lehké díly.

Výzkumu a vývoji nových kompozitních materiálů s přírodními plnivými a biopolymerní matricí pro technické aplikace se dlouhodobě věnuje také tým katedry strojírenské technologie Technické univerzity v Liberci. Pracovníci a studenti katedry se zabývají např. aplikačními možnostmi biopolymerních kompozitů plněných nanokrystaly celulózy [1], rýžovými slupkami [2], kávovou sedlinou [3], drcenými obaly plodů stromu *Juglans regia* [4], sisalovými vlákny [5], vlákny banánovníku [6 - 7], kokosovými vlákny, vlákny konopí [6], celulózy [2] apod. Ve své nejnovější studii, zabývající se termickými vlastnostmi a kinetikou neizotermické krystalizace biokompozitů na bázi kyseliny polylactonové (PLA, Ingeo 3001D) s celulóзовými vlákny o průměrné velikosti 400 μm a průřezu 45 μm [6], prokázali, že přidáním technické celulózy obsahující 10 hm. % až 20 hm. % uhličitanu vápenatého (CaCO_3) dochází ke zvyšování stupně krystalinity polymerního systému. Autoři se domnívají, že tato skutečnost je pravděpodobně způsobena nukleačním účinkem CaCO_3 . Tyto závěry opírají o zveřejněné výsledky výzkumu Eirase a Pessana [7], kteří prokázali nukleační účinek nanočástic CaCO_3 při krystalizaci polypropylenu (PP, přidávané množství CaCO_3 bylo 3 hm. % až 10 hm. %). Příčinou nukleačního efektu CaCO_3 může být ale jeho velikost v jednotkách nanometrů. Cílem diplomové práce je proto ověřit nukleační efekt CaCO_3 při krystalizaci biopolymeru PLA, resp. biopolymerního kompozitu PLA s celulóзовými vlákny. V rámci řešení diplomové práce budou kompaundací připraveny heterogenní polymerní





systemy z PLA obsahující samostatně CaCO_3 a vlákna čisté (alfa) celulózy a dále PLA kompozity s celulóзовými vlákny o různém hmotnostním poměru CaCO_3 . Nukleační účinek plniva bude sledován metodou diferenční snímací kalorimetrie (DSC) na základě stanovení stupně krystalinity a studia vývoje primární i sekundární (studené) krystalizace materiálu. Hodnoceny budou také základní mechanické a tepelné vlastnosti výstřiků v závislosti na materiálovém složení. Při přípravě kompozitů bude použita a hodnocena chemická modifikace celulóзовých vláken pomocí anhydridu kyseliny maleinové (MA), u níž je předpoklad zlepšení mezifázového rozhraní mezi vlákny a matricí. Výsledky chemické modifikace budou hodnoceny na základě mikroskopického studia lomové plochy výstřiků a jejich užitných vlastností.

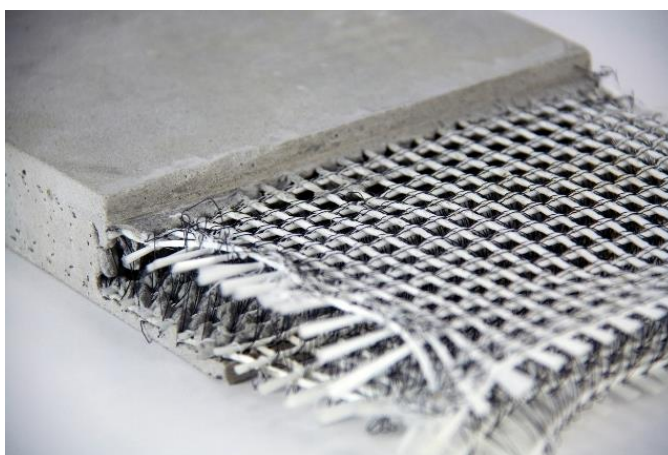


2 Teoretická část

Teoretická část diplomové práce je zaměřena na problematiku polymerních kompozitů. V první části se práce zabývá jejich obecnou charakteristikou, na níž je navázáno popisem částicových a vláknových polymerních kompozitů. S ohledem na zaměření diplomové práce je největší pozornost věnována výztuži na bázi uhlíčitanu vápenatého a celulózových vláken. Dále jsou charakterizovány biopolymery používané při přípravě biokompozitů, přičemž největší důraz je kladen na využití kyseliny polyléčné (PLA).

2.1 Kompozitní materiály

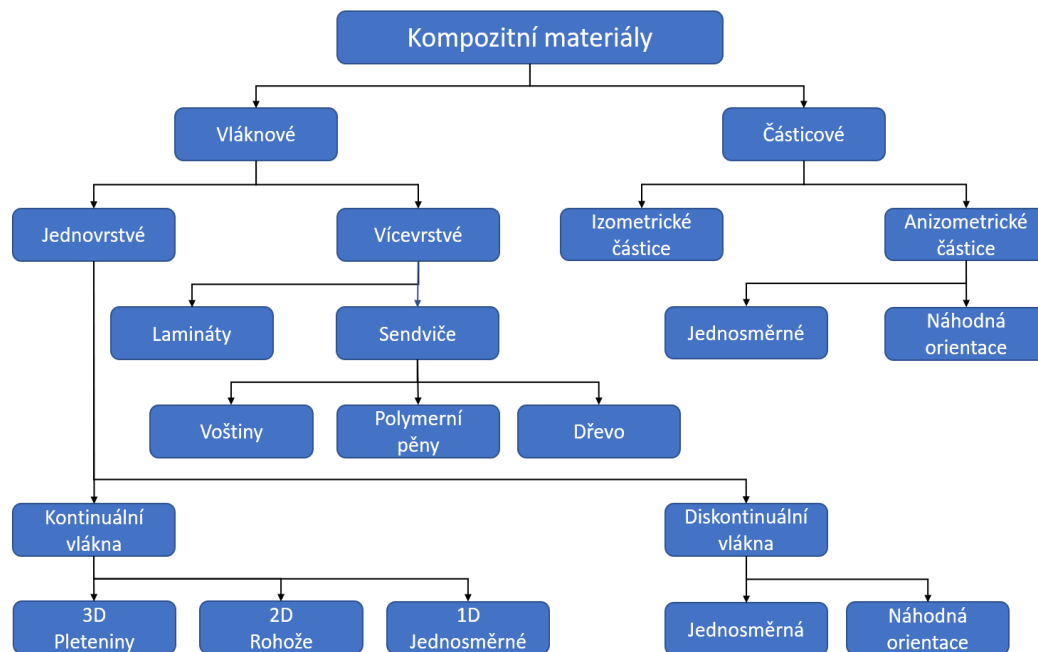
Kompozitní materiály jsou dvou nebo vícesložkové struktury tvořeny částmi, jež jsou chemicky a fyzikálně odlišné. Skládají se z homogenní spojitě a nespojitě fáze, přičemž homogenní část je nazývána maticí a nespojitě části se nazývají výztuže, viz obr. 1.



Obr. 1 Kompozitní vlákenné výztuže [8]

K dosažení požadovaných vlastností kompozitu je důležité vhodně zvolit výztuž, maticí a případná aditiva, která zvyšují mezifázovou adhezi na rozhraní matrice a výztuže. Jako matrice bývají používány polymery, kovy i keramika [9]. Nemalý význam pak hraje také poměr jednotlivých složek, který se určuje objemově nebo hmotnostně. Posledním faktorem ovlivňujícím výsledné vlastnosti kompozitního systému je velikost a tvar výztuže, který může být částicový, vláknový nebo deskový (viz obr. 2)

[10]. Podle tohoto se následně označují jednotlivé kompozity, přičemž jejich vlastnosti mohou být ovlivněny orientací, technologickými podmínkami při jejich zpracování a velikostí vláken [11].



Obr 2. Rozdělení kompozitních materiálů [10]

Primární funkcí matrice je zajistit spojitost kompozitního dílu a udržet orientaci výztuže. Matrice musí dále zajistit ochranu výztuže před vnějším prostředím, zprostředkovat zatížení vláken v místech vnějšího zatížení, v místech přerušení vláken, mezi vlákny a zamezit spojitému šíření trhlin [8]. Obecným mechanickým požadavkem na matrici je dobrá adheze k výztuži a dobrá mezní tažnost. Špatná adheze vede ke ztrátě vyztužujícího efektu plniva, a k poškození kompozitního materiálu [9]. Pro zajištění dobré adheze je nutný kontakt povrchů dvou materiálů (na atomární úrovni) a s ním související soudržnost povrchů, která je charakterizována povrchovou energií. Dalším faktorem ovlivňujícím adhezi jsou kohezní síly mezi styčnými plochami. Vyztužující plniva jsou proto často modifikována (povrchově upravena) pomocí vazebných činidel, fyzikálními nebo chemickými postupy [11]. Při fyzikálních úpravách nedochází ke změně chemického složení plniva. Při chemické modifikaci povrchu plniva (např. plazmatem) vznikají mezi polymerní matricí a plnivem kovalentní vazby, mezi dvě nekompatibilní části kompozitu (např. polární celulózová vlákna a hydrofobní matrici) je zavedeno vazebné činidlo (např. na bázi maleinanhidridu), které je kompatibilní s každou z nich.





Nejčastější chemickou úpravou u polymerních kompozitů je úprava alkalická (vhodná pro všechny typy celulóзовých vláken), která spočívá v mercerizaci plniva v roztoku NaOH, dále modifikace sloučeninami na bázi maleinanhydridu, silanová úprava (pomocí siloxanů), úprava pomocí enzymů nebo acetylace. Při této úpravě dochází k substituci acetylové skupiny (CH_3CO) do sloučeniny místo aktivního vodíkového atomu z hydroxylové skupiny, přičemž hlavním cílem je změna hydrofilního chování plniva na hydrofobní [6].

Modifikace struktury polymerního kompozitu maleinanhydridem je dnes běžný postup používaný při výrobě většiny vláknových kompozitních materiálů s polymerní matricí. Tato metoda je založena na chemickém principu, který spočívá v přimíchávání maleinanhydridu společně s dikumylperoxidem (DCP) do taveniny. I samotné přidání tohoto aditiva má vliv na mechanické a tepelné vlastnosti polymeru, neboť napomáhá k jeho zesíťování [12]. Zajišťuje výrazné zlepšení adhezních sil vláknových i částicových plniv založených na bázi skla, kovu nebo celulózy. Oproti ostatním chemickým modifikacím dochází k úpravě nejen povrchu vláken, ale i samotné polymerní matrice. Zlepšením adhezních sil vláken i změnou matrice je dosaženo výraznějšího zlepšení mechanických vlastností kompozitů, než je tomu u jiných metod upravujících pouze plniva. Další výraznou výhodou je velmi nízká náročnost při modifikaci, neboť na trhu je řada výrobců, která dodává aditivum na maleinanhydridové bázi zpracované ve formě granulátu. Jednou z těchto firem je například DuPont [13]. Granulát stačí přimíchat v požadovaném poměru ke kompozitnímu materiálu ve fázi vstřikování, případně je možné tento materiál zkompaundovat a využít v jiném procesu. Takto vzniklý polymerní kompozit většinou obsahuje (2 – 7) % maleinanhydridu [13].

Fyzikální úprava povrchu plniva mění jeho strukturní a povrchové vlastnosti a tím ovlivňuje vazebné síly mezi plnivem a matricí. Mezi nejpoužívanější způsoby patří úprava povrchu plniva korónovým výbojem, plazmou nebo ozonem [15 – 16].

Keramické matrice jsou tvořeny keramikou, případně sklem. Mají vynikající pevnost v tahu i za zvýšených teplot a zároveň vynikající chemickou odolnost. Jsou velmi citlivé na vrubové zatížení a mají vysokou křehkost [9]. Kovové matrice se vyznačují dobrou teplotní a elektrickou vodivostí a smykovou pevností. Díky vodivosti se velmi snadno povlakuje, čímž se zvyšuje jejich povrchová odolnost. Nejčastěji jsou využívány slitiny hliníku, titanu nebo tzv. super slitiny, které jsou založeny na niklu, kobaltu a železe [14]. Polymerní matrice jsou využívány především vzhledem k jejich dobré korozní





a chemické odolnosti i vynikajícím dielektrickým vlastnostem. Další velkou výhodou je jejich nízká hmotnost v poměru k modulu pružnosti nebo pevnosti [15].

2.1.1 Částicové polymerní kompozity

Částicové polymerní kompozity se svého rozmachu dočkaly v 70. letech 20. století v důsledku ropné krize a tím zapříčiněnému zvyšování cen polymerů [16]. Kvůli této krizi začalo docházet k částečnému nahrazování polymerního materiálu za levnější přírodní anorganický materiál (plniva), jehož cílem nebylo zlepšení užitečných vlastností daného kompozitu, ale snížení jeho ceny. Částicové kompozity mají oproti čistému polymeru zpravidla větší tvarovou stálost za zvýšené teploty, menší smrštění, větší tepelnou vodivost a menší teplotní roztažnost [17]. Používají se různé minerály na bázi hlinitokřemičitanu (talek, kaolín, slída) a uhličitanu (vápenec a těživec), případně další přírodní materiály, např. rýžové slupky [2], mletá kávová sedlina [18] apod. Například vlastnostmi kompozitu na bázi polypropylenu s různou velikostí a obsahem talku se zabýval např. Schöne a kol. [19], který zjistil, že optimální houževnatost byla dosažena u kompozitů s nižší velikostí částic talku.

S ohledem na zaměření diplomové práce jsou následující odstavce věnovány minerálnímu plnivu na bázi uhličitanu vápenatého (CaCO_3).

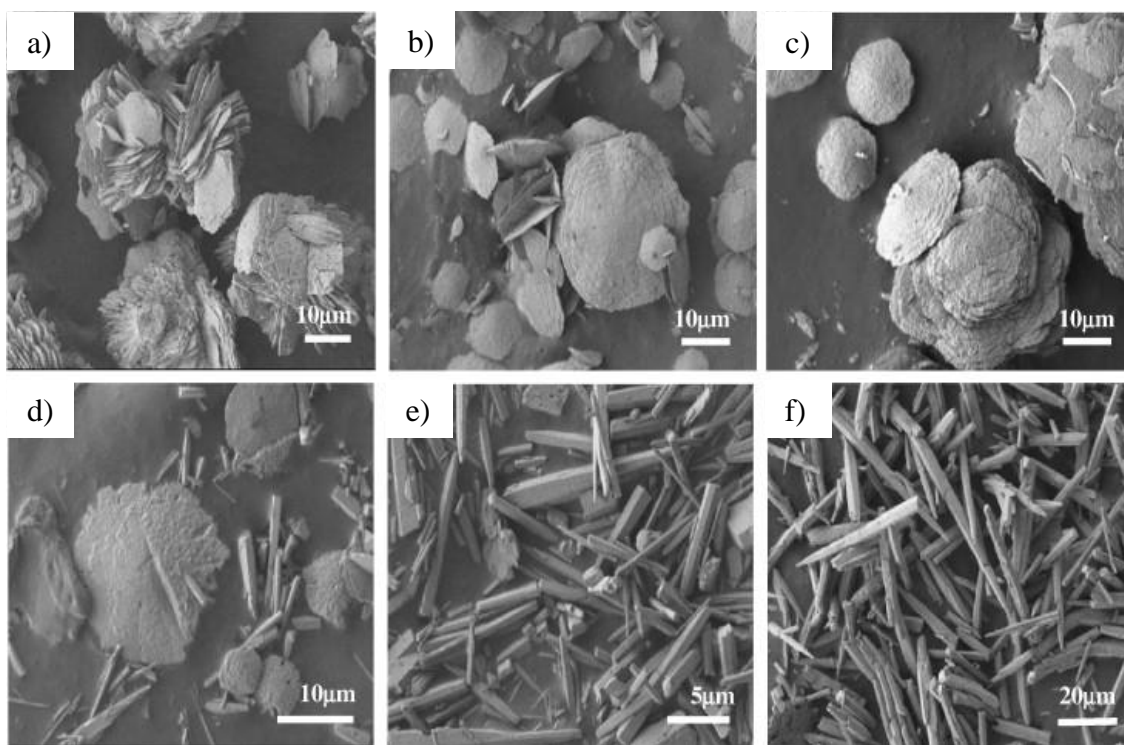
Uhličitan vápenatý je bílá krystalická látka, která není rozpustná ve vodě. Je využívána v mnoha průmyslových odvětvích, jako je stavebnictví, potravinářský průmysl či zemědělství. U částicových polymerních kompozitů se jedná o nejrozšířenější plnivo [20]. Hlavními důvody tak masivního využití v polymerních směsích je jeho snadná dostupnost a s tím související nízká cena [17]. Dalšími důvody jsou snadná dispergovatelnost nebo lehce získatelná vysoká chemická čistota, kterou popisují ve svém výzkumu López-Periago a kol. [21].

Uhličitan vápenatý je možno nalézt v usazeninách tvořených z odumřelých organismů žijících v mořích. Postupným hromaděním těchto usazenin vznikla sedimentární hornina pojmenovaná jako vápenec. Vápenec je až z 95 % tvořen uhličitanem vápenatým ve vysoké čistotě [22]. V přírodě se vyskytuje primárně ve dvou typech minerálů, kalcitu a aragonitu. Dalšími minerály obsahujícími uhličitan vápenatý jsou dolomit, křída, travertin či mramor [23]. Z těchto přírodních zdrojů pak bývá nejčastěji získáván mletím. Suchým mletím mívají částice uhličitanu vápenatého velikost



od 5 μm do 100 μm [24]. Mokrým mletím je získávána směs v kašovitém stavu s velikostí částic až 0,01 μm [17].

Druhou možností získání uhličitanu vápenatého je chemická výroba. Touto cestou vzniká krystalická struktura s názvem veratit. Takto vzniklá struktura je metastabilní hexagonální modifikace, jež krystalizuje za běžné teploty i tlaku. Samotná krystalická struktura i velikost jednotlivých částic jsou závislé na podmínkách v průběhu tvorby a formování krystalu. Například Chen a Xiang [25] zjistili, že výsledná struktura uhličitanu vápenatého může být snadno řízena reakční teplotou. Při 30 $^{\circ}\text{C}$ dochází ke tvorbě lamel s průměrem cca 25 μm , při 80 $^{\circ}\text{C}$ byly naopak tvořeny tyčinky s průměry od 1 μm do 5 μm , viz obr. 3.



Obr. 3 Vliv teploty na morfologii CaCO_3 , **a)** 30 $^{\circ}\text{C}$, **b)** 40 $^{\circ}\text{C}$, **c)** 50 $^{\circ}\text{C}$, **d)** 60 $^{\circ}\text{C}$, **e)** 70 $^{\circ}\text{C}$, **f)** 80 $^{\circ}\text{C}$ [25]

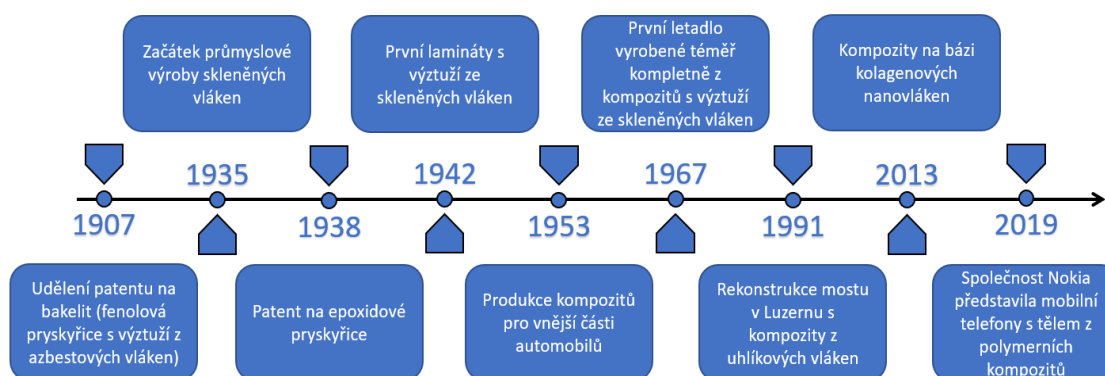
Vlastnosti uhličitanu vápenatého záleží na jeho krystalické struktuře, která vychází ze způsobu jeho vzniku a zpracování. Přírodní uhličitan vápenatý dosahuje hustoty 2800 kg/m^3 . Uplatňuje se velmi často jako plnivo pro různé typy termoplastů, jeho relativní měkkost však při vyšších koncentracích způsobuje nižší tuhost samotného kompozitu. Pritchard [24] při výzkumu chemické odolnosti uhličitanu vápenatého zjistil jeho pozitivní vliv na odolnost v zásaditém prostředí a dále potvrdil jeho zvýšenou



teplotní odolnost i odolnost vůči atmosférické vlhkosti. V porovnání s jinými typy plniv má však uhlíčitán vápenatý nižší vyztužující efekt [21].

2.1.2 Vláknové polymerní kompozity

Vláknové polymerní kompozity jsou nejrozšířenější formou kompozitních struktur. Počátky jejich průmyslové výroby se datují do 30. let 20. století a byly založeny na matrici z reaktoplastu s použitím skleněných vláken jako výztuže. Z důvodu jejich vysoké pevnosti v poměru k hmotnosti byly z počátku používány v leteckém průmyslu, což mělo mj. za následek jejich udržení v popředí vývoje. V průběhu dalších let se začalo s používáním různých druhů organických i anorganických vláken. Ke konci 60. let byla využívána uhlíková vlákna a v 70. letech se začala používat aramidová vlákna. Dnes jsou uhlíková i aramidová vlákna v průmyslu běžně využívána. V 90. letech se započalo s rozšiřováním vývoje kompozitních materiálů s přírodními vlákny, která by byla šetrnější k životnímu prostředí. V současnosti narůstá stále větší počet aplikací kompozitních materiálů s přírodními vlákny v automobilovém průmyslu. Nejpoužívanější jsou vlákna konopí, lnu, bavlny nebo celulóza. Díly z těchto materiálů nalézají uplatnění u interiérových i exteriérových součástek. Stručný vývoj je naznačen v obr. 4. [26].

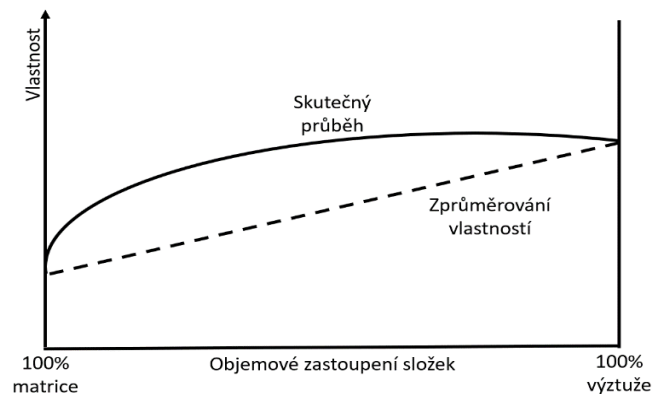


Obr. 4 Historie polymerních kompozitů [26]

Vláknové kompozity bývají vysokopevnostní materiály, přičemž jejich vlastnosti jsou závislé na fyzikálně chemických vlastnostech vláken a polymerní matrice. Dále závisí na obsahu vláken v matrici, jejich délce, orientaci a soudržnosti na mezifázovém rozhraní. Při tvorbě vláknového polymerního kompozitu je vždy třeba dbát na velký

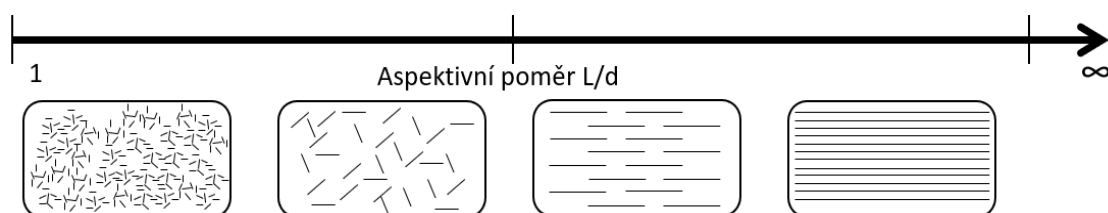


rozdíl mechanických vlastností vláken a matrice. Vlákná musí mít vždy lepší mechanické vlastnosti. Přesné vlastnosti výsledného kompozitu nelze předem určit, neboť jsou výrazně ovlivněny synergickým efektem. Podstatou synergického efektu je spolupůsobení složek kompozitního materiálu tak, že jeho výsledné vlastnosti jsou lepší, než jaké je možno zjistit zprůměrováním vlastností jednotlivých fází, viz obr. 5 [27].



Obr. 5 Vliv synergického efektu [27]

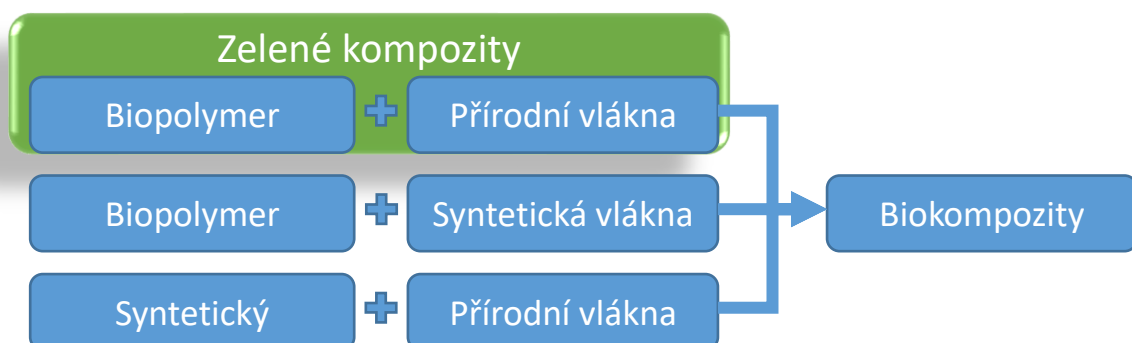
Největší vliv na výsledné chování kompozitu má orientace vláken vzhledem ke směru namáhání výrobku. Pokud je směr namáhání veden ve směru orientace vláken, vykazují vláknové kompozitní materiály podstatně vyšší pevnost než v případě kolmého směru [14]. Spolu se směrem orientace vláken se na výsledných vlastnostech kompozitu podílí tzv. aspektivní poměr, tj. poměr velikosti a průřezu vláken (L/d), viz obr. 6. Nejnižší pevnosti je dosahováno při poměru 1, neboť v tomto případě se téměř jedná o částicový kompozitní materiál. Naopak při dosažení největšího možného poměru L/d je docíleno nejlepších možných vlastností. To znamená, že i při použití dvou kompozitních materiálů se stejným počtem a délkou vláken, avšak s jiným aspektivním poměrem, lze dosáhnout lepších mechanických vlastností u vláknového kompozitu s menším průřezem vláken [11]. Vlastnosti kompozitu je však možné dále chemicky nebo fyzikálně poupravit, například povrchovou úpravou vláken směřující ke zlepšení adheze mezi vlákny a matricí [28].



Obr. 6 Aspektivní poměr L/d [29]

2.2 Biokompozity

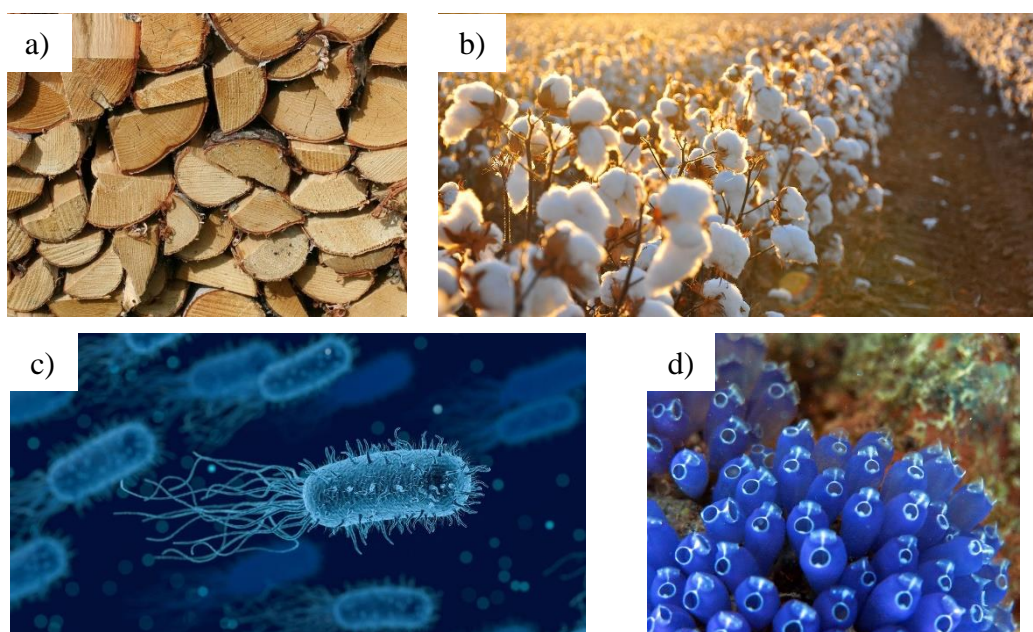
Biokompozity jsou materiály obsahující alespoň jednu přírodní složku. Největší snahou dnešní doby je sestavení biokompozitu plně z přírodních složek. Tyto materiály bývají označovány jako „zelené kompozity“ (viz obr. 7) a měly by být šetrnější k životnímu prostředí [30]. Největší využití biokompozitů lze nalézt v medicíně, kde dochází k lepší snášenlivosti s lidským tělem, v obalovém průmyslu, ale také v automobilovém průmyslu, kde je kladen velký nárok na co nejnižší ekologickou zátěž [31]. Hlavní důvod zvyšujícího se počtu využití biokompozitů spočívá v přidávání přírodních vláken jako vyztužujícího prvku. Jedná se např. o vlákna na bázi celulózy či konopí, která zvyšují mechanické vlastnosti čistých biopolymerů. Přírodní vlákna zajišťují také lepší tvarovou stálost kompozitu za zvýšených teplot, v závislosti na typu polymerní matrice [11]. Vyznačují se minimálními abrazivními účinky, ale jejich nevýhodou je vysoká navlhavost, menší rozměrová stálost a degradace oxidací [9]. S ohledem na zaměření diplomové práce je pozornost dále věnována celulózovým vláknům. Nejvhodnějším typem polymerního kompozitu z environmentálního hlediska jsou materiály na bázi biopolymeru s přírodním plnivem, které umožňují řízený biologický rozpad po ukončení životnosti dílu. U kompozitů s přírodními vlákny (lnu, konopí, celulózy) se navíc očekává, že biochemie pomůže novými enzymatickými pochody připravit vlákna takových vlastností, která by umožnila u polymerních kompozitů náhradu skleněných vláken. Jedním z cílů současného materiálového výzkumu je tak příprava materiálů šetrných k životnímu prostředí (např. materiálů na bázi biopolymeru s přírodními plnivy) [31].



Obr. 7 Způsoby výroby biokompozitu [30]

Celulóza $(C_6H_{10}O_5)_n$ je světově nejrozšířenější biopolymer spadající do skupiny polysacharidů. Jedná se o lineární, polydisperzní polymer vznikající v rostlinách.

Celulóza se nevyskytuje v přírodě samostatně, vždy bývá spojena s jinými látkami, jako jsou vosky, pektiny či lignin. Celkově se celosvětově vyprodukuje cca 1,5 miliardy tun celulózy ročně [32]. Přibližně stejné množství je i biologicky odbouráno. Nespornou výhodou celulózy je její dostupnost, neboť se jedná o velmi rychle obnovitelný zdroj a dají se použít i její odpadní části po zpracování dřeva či jiných rostlin. Surové dřevo obsahuje 40 % - 50 % celulózy, bavlněné vlákno až 90 % [33]. Působením vlhkosti, zvýšené teploty, ale především mikroorganismů dochází v přírodě k velmi rychlému rozkladu celulózových vláken. V organismech většiny savců je celulóza téměř nestravitelná, jelikož zde chybí enzym podporující její rozklad. V čisté podobě je celulóza nerozpustná v rozpouštědlech a při zvyšování teplot dochází k její degradaci. Nejvíce se využívá jako základní surovina pro výrobu papíru, v textilním průmyslu například k výrobě umělého hedvábí nebo ve stavebnictví pro výrobu izolačního materiálu [34].

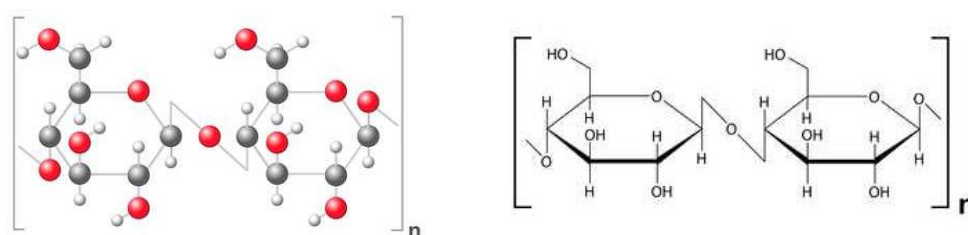


Obr. 8 Zdroje celulózy [35]
a) dřevo, b) bavlna, c) bakterie, d) pláštěnci

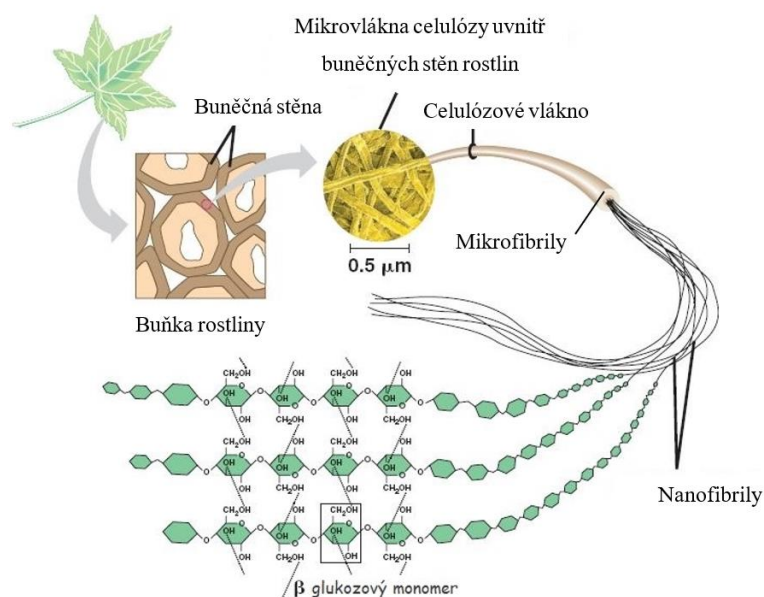
Jak již bylo uvedeno, celulóza tvoří značný podíl biomasy vyskytující se na zemském povrchu. Největší procento je zastoupeno v rostlinách, jejím alternativním zdrojem mohou být i pláštěnci, či některé bakterie produkující celulózu, viz obr. 8. V rostlinách patří k základním stavebním jednotkám buněčných stěn společně s ligninem, hemicelulózou a dalšími látkami [35].



Samotná struktura celulózy je tvořena glukózovými jednotkami (D-glukózou), jež jsou složeny v makromolekulární celek. Celulóza vzniká polykondenzační reakcí, přičemž postupným řetězením makromolekul vznikají oligosacharidy a následně polysacharidy. Pro tento typ reakce je charakteristické uskupení s odlišnými konci řetězce, kde jeden je redukující a druhý neredukující. Samotný řetězec celulózy je držěn vodíkovými můstky (viz obr. 9). Toto spojení má za následek zvýšení odolnosti proti rozpouštědlům [36].



Obr. 9 Chemická struktura celulózy [37]



Obr. 10 Morfologie celulózy [38]

Samotná celulózová vlákna se nachází v buněčné stěně rostlin. Jednotlivá vlákna mohou být dále rozdělena do morfologické struktury, ve které se vlákno dělí na makrofibrily. Tyto části se dělí na mikrofibrily neboli mikrofibrilní vlákna. Tato vlákna jsou složena z jednotlivých strukturních částí, v nichž se střídají jak amorfní, tak



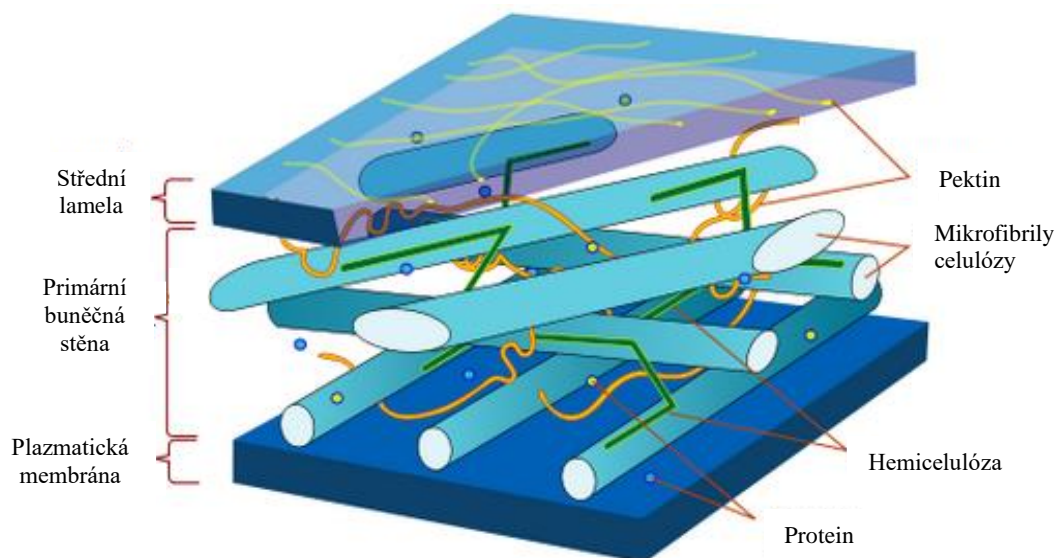


krystalické úseky. Za nejmenší jednotku celé celulózy se dají považovat jednotlivé monomerní jednotky celulózy (viz obr. 10) [39].

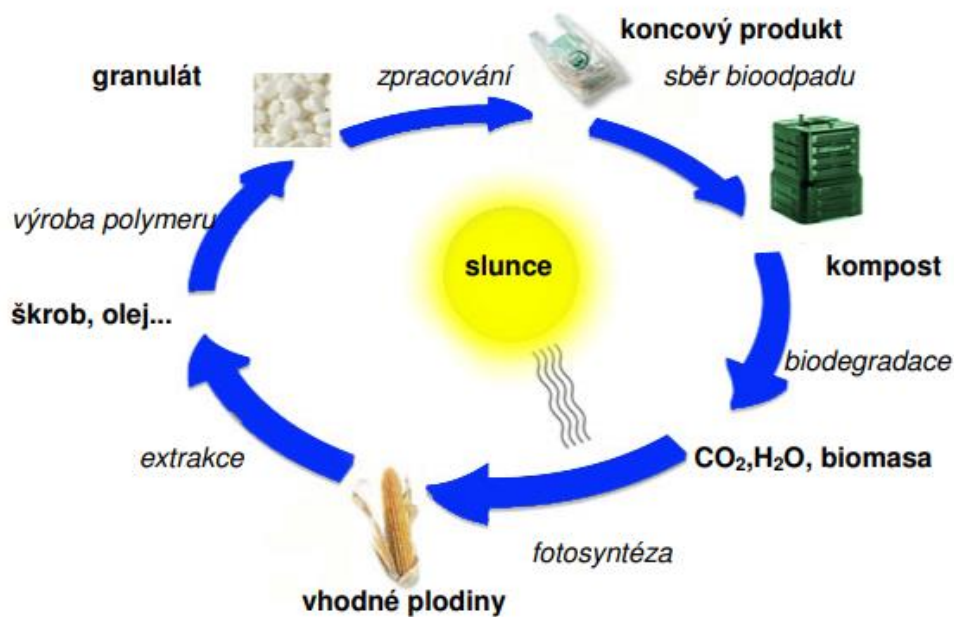
Rostlinná celulóza je složena z jednotlivých monomerních řetězců a její velikost se pohybuje kolem 100 nm, přičemž její šířka se nachází v rozmezí 1,5 nm a 3,5 nm [39]. Jak již bylo řečeno, tyto jednotky se spojují do svazků nanofibril dosahujících délky 10 nm až 30 nm a dále mikrofibril, které se rozměrově pohybují kolem stovek nanometrů v délce a přibližně 100 nm na šířku. V buněčných stěnách jsou tyto svazky obklopeny dalšími látkami, kterými mohou být například lignin, pektin či hemicelulóza. V přírodě se lze setkat s obrovským množstvím tvarů výsledných polymerních kompozitů s celulózovými vlákny, neboť vlákna z různých rostlin se liší jak tvarem, tak i velikostí [36]. V průmyslu se k přípravě přírodních kompozitů užívá jen několik typů vláken, převážně s polypropylenovou maticí. Jako výztuže jsou použita vlákna lnu, konopí nebo sisalu. Při růstu rostlin dochází k vývoji vláken na základě stavby primární buněčné stěny. Tato stěna je několikrát tenčí než sekundární stěny. Rozměr samotné buněčné stěny jednotlivých rostlinných vláken se pohybuje od 4 μm do 6 μm na šířku a 13 μm až 30 μm na délku [39]. Primární buněčná stěna obsahuje kromě celulózy dále různé lipidy, pektiny a hemicelulózu. Všechny tyto složky jsou ve stěně náhodně uspořádány a vytvářejí celulózové sítě, které mají rozměr kolem 100 nm. Tyto sítě jsou odlišné pro různé druhy rostlin. Tímto náhodným uspořádáním jsou dány i fyzikální a chemické vlastnosti jednotlivých druhů vláken, neboť jsou závislé na typu rostliny (viz obr. 11). Sekundární vrstva je složena ze tří podvrstev, které mají dohromady tloušťku cca 4 μm . V této vrstvě lze nalézt mikrofibrily vedené ve spirále. Úhel natočení spirály má pak zásadní vliv na mechanické vlastnosti vláken, hlavně na jejich pevnost v tahu [36].

Dalším druhem je organická celulóza. Jedná se o organickou látku skládající se z nanofibril. Tento druh celulózy je produkován bakteriemi jako ochrana před UV zářením [40]. Morfologie je závislá na druhu bakterií i na způsobu jejich kultivace. Při porovnání rostlinné a bakteriální celulózy má bakteriální celulóza mnohem vyšší čistotu, neboť neobsahuje lignin, hemicelulózu ani jiné látky. Takto vzniklá celulóza dosahuje stupně krystalinity $>80\%$. S tím souvisí i její velmi dobré mechanické vlastnosti. Naopak pórovitost takto vzniklé celulózové struktury umožňuje vynikající absorpci vody. Vzniklá síť může obsahovat až 99 % vody v nevysušeném stavu [36]. Po vysušení však ztrácí schopnost rehydratace do počátečního stavu. Organická celulóza se nejčastěji využívá ve zdravotnictví na léčení popálenin nebo jako zubní výplň [41].





Obr. 11 Uspořádání v rostlinné buněčné stěně [42]



Obr. 12 Cyklus biopolymeru [43]

Biodegradovatelné polymery, které jsou používány jako polymerní matrice v biokompozitech, jsou materiály, u nichž vlivem působení záření a mikroorganismů dochází k biologickému rozkladu. Jsou vytvářeny biochemickými procesy rostlin, mikroorganismů a zvířat. Nejběžnějším příkladem u rostlin je celulóza nebo škrob. U zvířat se jedná o proteiny nebo chitin [44]. K získání biodegradovatelného polymeru vede několik cest. Jednou z nich je použití přírodních zdrojů, například částí rostlin. Další možností je pak chemická úprava struktury běžného polymeru, případně jeho aktivace.





Tyto polymery lze rozdělit do několika skupin, a to na biopolymery syntetické a speciální. Díky tomu, že jsou biopolymery biologicky rozložitelné a zároveň jsou z přírodních zdrojů, lze hovořit o tzv. cyklu biopolymeru (viz obr. 12) [43].

Hlavním rozdílem mezi biopolymerem a syntetickým polymerem je stavba makromolekulárního řetězce, přičemž biopolymery obsahují větší množství dusíku a kyslíku, což zapříčiňuje možnost jejich biologického rozpadu. Mezi biopolymery patří zejména polysacharidy a proteiny, což jsou základní stavební složky všech živočišných a rostlinných organismů na Zemi [40]. Proteiny jsou vysokomolekulární látky tvořící základ všech živých buněk. Tvořeny jsou různými kombinacemi aminokyselin. Proteiny je možné dělit na živočišné a rostlinné. Mezi živočišné proteiny patří: kolagen, kreatin a želatina. Kolagen není rozpustný ve vodě a zároveň má poměrně dobrou tuhost. Samotná želatina je získávána z kolagenu, přičemž její fyzikálně chemické vlastnosti jsou velmi snadno modifikovatelné. Rostlinné proteiny je pak možno získat například z brambor či rýže [40]. Nejčastěji průmyslově využívaným biopolymerem dnešní doby je kyselina polylactonová (PLA), které je vzhledem k řešenému tématu diplomové práce věnována samostatná kapitola.

2.3 Kyselina polylactonová

Kyselina polylactonová (PLA), známá také jako kyselina polyaktidová, je řazena do skupiny biodegradabilních polymerních látek. K první syntéze došlo v roce 1845 Teophile-Jules Pelouzem kondenzací z kyseliny mléčné (LA) [45]. Kvůli vysokým výrobním nákladům bylo její použití dlouhou dobu limitováno pouze na biomedicínské aplikace (např. implantáty či biologicky aktivní prvky s řízeným uvolňováním látek). V tomto období se PLA dala vyrábět pouze jako nízkomolekulární, z čehož plynulo velké omezení aplikačních možností. Za období největšího rozšíření PLA lze považovat 90. léta 20. století, kdy ve firmě Cargill Inc. vyvinuli postup pro polymeraci PLA s vysokou molekulovou hmotností [46]. V roce 1997 byla založena společnost Cargill Dow, jež začala s komerční výrobou PLA pod obchodním názvem NatureWorks® [46]. Díky tomu se z PLA postupně začal stávat komoditní materiál, což zapříčinilo velmi rychlý rozmach tohoto biopolymeru. Dnes již lze nalézt nepřehledné množství výrobců PLA, přičemž nejznámější jsou uvedeni v tab. 1 [47].



Tab. 1 Výrobci PLA [47]

Výrobce	Obchodní značka	Země původu
Cargill Dow	NatureWorks®	USA
Galactic	Galactid®	Belgie
Mitsui Chem.	Lecea®	Japonsko
Shimadzu	Lacty®	Japonsku
Chronopol	Heplon®	USA
Toyota	Eco plastic®	Japonsko
Treafan	Treofan®	Nizozemsko
Mitsubishi	Ecolaju®	Japonsko

PLA je materiál, který je možno svými vlastnostmi v podstatě přirovnat k běžným termoplastickým polymerům, jako je PP, PS a PET [48]. Jedná se o tuhý a křehký semikrystalický materiál. Při velmi rychlém ochlazení u ní převládá amorfni stav. Oproti běžným polymerům, které jsou vyráběny z ropných frakcí, vykazuje velmi vysokou biokompatibilitu a je náchylnější k hydrolyze [49]. Za použití kompatibilizátorů, které snižují napětí na mezifázovém rozhraní, lze docílit dobré mísitelnosti s běžnými polymery. Díky struktuře kyseliny mléčné, která obsahuje chirální asymetrický uhlík, se vyskytuje ve dvou enantiomerech jako L-kyselina mléčná (levotočivá) a D-kyselina mléčná (pravotočivá). Oba enantiomery mají stejné fyzikální vlastnosti, pouze každý stáčí rovinu polarizovaného světla opačně. Setkat se lze tedy s několika typy PLA: PDLA, PLLA a PDLA (viz tab. 2) [50].

Tab. 2 Vlastnosti PLA v závislosti na stereoizomerii [50]

Vlastnost	Jednotka	PDLA	PLLA	PDLA
Hustota	[kg/m ³]	1248	1290	1250
Teplota skelného přechodu	[°C]	40-50	55-80	43-53
Střední teplota tání	[°C]	120-150	173-178	-
Teplota degradace	[°C]	≈200	≈200	185-200

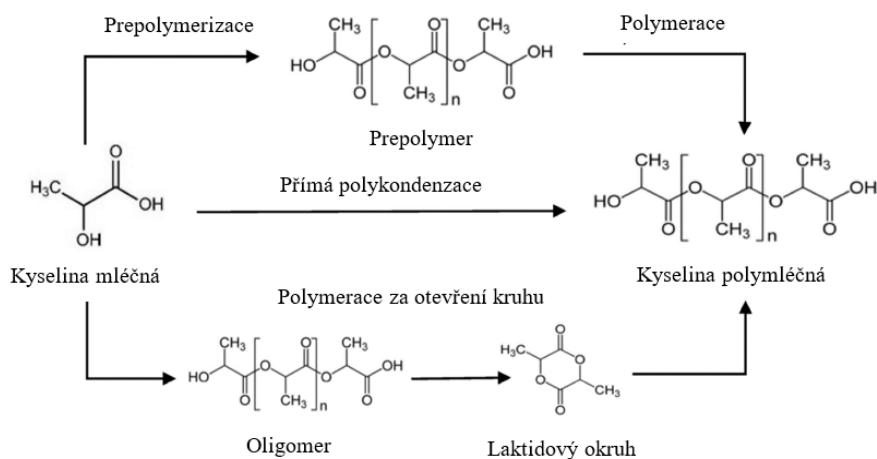
Polymer PDLA, kde DL značí poměr 1:1 pravotočivých a levotočivých izomerů, může vznikat např. kopolymerací L- a D-kyseliny polymléčné (racemické směsi kyseliny mléčné) nebo z meso-laktidu [47]. Tento typ nemůže vytvářet krystalickou strukturu a nachází se pouze v amorfni podobě. Další typy kyseliny polymléčné jsou pak PLLA a PDLA, které mají izotaktickou strukturu a jejich stereogenní uhlíky mají stejnou absolutní konfiguraci. Vyskytují se v semikrystalické podobě. Stupeň krystalinity PLA je



závislý na vzájemném poměru D-izomerů a L-izomerů, kdy při obsahu cca 13 % izomeru D je materiál téměř amorfní [48]. V případě obsahu D-izomeru kolem 2 % je naopak velmi krystalický. Poměrem izomerů L a D je ovlivněna i rychlosti biodegradace [49] [51]. Všechny základní varianty PLA jsou zpracovávány jako běžné polyolefiny. Na trhu se však objevují i nové high-tech polymery PLA, které mají například zvýšenou teplotní nebo chemickou odolnost. Příkladem je polymer s označením sc-PLA (stereokomplex PLA) od firmy Purac, který má teplotu tání až 230 °C [52].

2.3.1 Výroba kyseliny polymléčné

Hlavní výchozí surovinou pro výrobu PLA je biomasa. Nejčastěji se využívá kukuřice, cukrová řepa, brambory či sója. Na přípravu 1 tuny PLA je potřeba přibližně 10 tun cukrové třtiny nebo 2,5 tuny kukuřice [53]. Z takto získané rostlinné biomasy je následně získáván škrob, který je přeměňován na glukózu. Tato přeměna je docílena působením zvýšených teplot. Dále nastává proces fermentace, kdy je glukóza za pomoci mikroorganismů převáděna na kyselinu mléčnou (LA) [48]. Druhým způsobem výroby kyseliny mléčné je chemická syntéza z laktonitrilu. Samotnou výrobu kyseliny polymléčné lze rozdělit do tří různých postupů, viz obr. 13. Prvním je přímá polykondenzace z kyseliny mléčné, přičemž vzniká nízkomolekulární polymerní řetězec. Takto vzniklý materiál je velmi křehký a většinou i nepoužitelný, dokud nedojde k úpravě makromolekulární délky řetězce, což je prováděno vhodnými činidly. Druhým způsobem je polymerace z kyseliny mléčné, a to za použití xylenového roztoku. Tímto způsobem je získána PLA již s dostatečně vysokou molekulovou hmotností, aniž by bylo nutné použít činidla [54].



Obr. 13 Způsoby výroby PLA [55]





Posledním způsobem je polymerace za otevření kruhu, tzv. ROP (ring-opening polymerization). Při tomto způsobu dochází k otevření laktidového kruhu a ke spojení vzniklých struktur do vysoce molekulárního polymeru ($M_w > 600000$ g/mol). Tento způsob je nejvíce rozšířen pro komerční využití, avšak i finančně nejnáročnější [48].

2.3.2 Vlastnosti kyseliny polyléčné

PLA je termoplastický materiál, který se vyskytuje v semikrystalické i čistě amorfní formě. V běžné praxi je nejvyužívanější semikrystalický polymer ve formě PLLA. PDLLA se naopak využívá častěji ve zdravotnictví nebo pro výzkumné práce v oblasti biodegradability [49].

Mechanické vlastnosti jsou velmi rozdílné v závislosti na molekulové hmotnosti a stereoizomerii. Kyselina polyléčná se běžně vyznačuje dobrou tuhostí i pevností, pevnost v tahu bývá až 70 MPa a modul pružnosti v tahu je v rozmezí od 3000 MPa do 4000 MPa [56]. Naopak PLA má poměrně vysokou křehkost, která má vliv na její nízkou tažnost. Toto omezení ovlivňuje její aplikační možnosti, pokud je využívána ve své čisté podobě bez dalších přísad [57, 60].

Optické vlastnosti jsou významně ovlivněny stupněm krystalinity. Při snižujícím se podílu krystalické fáze dochází k lepší optické průhlednosti (poklesu indexu lomu). Čistě amorfní nebo velmi málo krystalická PLA se vyznačuje vysokým leskem. Vysoce krystalická PLA je mléčně zakalená [57].

Termické vlastnosti se vyznačují velkým rozsahem teploty tání (130 °C až 230 °C), na rozdíl od teploty skelného přechodu (45 °C až 60 °C). Přechodové teploty jsou závislé především na obsahu krystalické fáze, molekulové hmotnosti a přítomnosti nečistot v materiálu. S rostoucím obsahem D-izomeru, jenž snižuje stupeň krystalinity, dochází k poklesu teplot skelného přechodu i tání krystalitů, viz tab. 3 [58].

Tab. 3 Mezní teploty PLA [58]

POMĚR (L/L,D)	T _g [°C]	T _m [°C]
100/0	63	178
95/5	59	164
90/10	56	150
85/15	56	140
20/20	56	125





Z dalších vlastností pak stojí za zmínku například dobré bariérové vlastnosti, které společně s dobrými optickými a mechanickými vlastnostmi zajišťují její velké rozšíření v obalovém a potravinářském průmyslu. Hodnoty propustnosti světla se nachází někde mezi PS a PET. Proto je využívána například pro výrobu lahví, které jsou snadno biologicky rozložitelné. Hustota PLA se pohybuje od 1250 kg/m^3 (amorfní PLA) do 1500 kg/m^3 (krystalické PLA) [58].

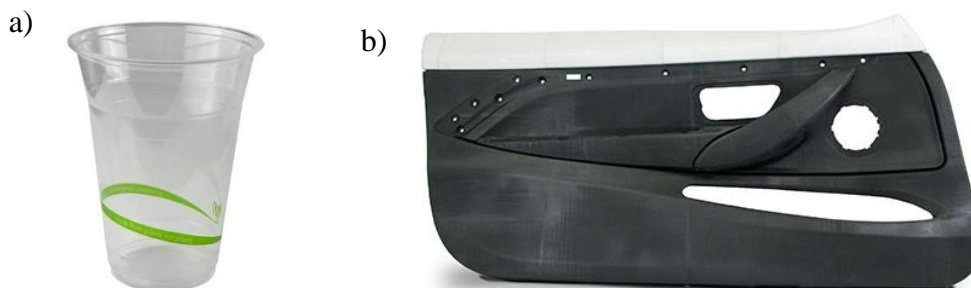
Jednou z nejvíce využívaných vlastností PLA, zejména ve zdravotnictví, je její biokompatibilita. PLA nemá žádný negativní toxický nebo karcinogenní vliv. Stejně tak jako i veškeré látky, které se vytvářejí v průběhu její degradace. Veškeré produkty po rozkladu jsou hydroxykyseliny, které lze běžně najít v lidském organismu. Tyto produkty se poté začlení do normálního tělního cyklu a dojde k jejich vyloučení z organismu [59].

2.3.3 Aplikační využití kyseliny polymléčné

Kyselinu polymléčnou lze nalézt v široké škále různých výrobků. Vzhledem k dobré paropropustnosti je tento materiál využíván pro balení potravin. Tato vlastnost má však negativní účinek na balení potravin sycených plyny. Nižší teplota skelného přechodu, která se pohybuje v rozmezí od $45 \text{ }^\circ\text{C}$ do $60 \text{ }^\circ\text{C}$, značně omezuje používání výrobků z PLA v amorfní formě za vyšších teplot. Používá se proto pro uskladňování chlazených potravin [48] [60]. Tvarovou stálost za vyšších teplot lze pozitivně ovlivnit pomocí stereokomplexace optických izomerů. PLA stereokomplex (sc-PLA) vzniká interakcí mezi PLLA a PDLA v tavenině nebo v roztoku. Výsledkem těchto interakcí je o cca $50 \text{ }^\circ\text{C}$ vyšší teplota tání než u samotného PLLA a PDLA homopolymeru, jak ukazuje studie Tsuji [61].

PLA se nejčastěji využívá tedy v obalovém průmyslu, kde zvládá konkurovat běžně užívaným polymerům, jako jsou PE nebo PP. Kromě běžných průhledných obalových fólií, se využívá např. k výrobě jednorázových kelímků (viz obr. 14a) nebo pěnových materiálů, jako jsou podnosy pro potraviny. Postupně se aplikuje pro výrobu lahví a dalších nádob, které jsou nyní vyráběny z polyethylentereftalátu (PET), který však není biokompatibilní. S výrobky z PLA se lze setkat i v zemědělství, jsou to například kompostovací pytle nebo matrice hnojiv s postupným uvolňováním [62]. Dále v automobilovém průmyslu, kde slouží pro výrobu různých krytů (viz obr 14b), rohoží či vzduchových filtrů. Méně využívaná je v textilním průmyslu nebo pro výrobu spotřebního zboží [51].





Obr. 14 Využití PLA: **a)** jednorázový kelímek, **b)** dveřní bočnice [63]

Díky své biokompatibilitě se uplatňuje i ve zdravotnictví a farmacii. Je používána především jako nosný nebo spojovací materiál. Dále se používá jako výplň stehů a stentů [49]. Z čisté PLA jsou pak zhotovovány například šrouby pro upevňování kostí či vazů. Spoje se postupně v těle rozkládají tím, jak dochází k uzdravování. Není proto nutná jejich reoperace, jako tomu bývá u jiných materiálů [64]. Obrovskou výhodou je, že dobu potřebnou ke vstřebání je možné pevně stanovit podle chemického složení a tloušťky materiálu. PLA lze také pro zlepšení biokompatibility a obnovu kostní tkáně modifikovat s cílem řízeného uvolňování modifikujících látek [51].

Další modifikace PLA je prováděna za účelem zlepšení jejích strukturálních mechanických vlastností nebo snížení ceny. Modifikátory mohou být fyzikální nebo chemické povahy. Nejpoužívanějšími jsou různá změkčovadla, nukleační činidla nebo modifikátory houževnatosti. Modifikátory houževnatosti jsou pro PLA používány zejména kvůli její nízké rázové houževnatosti, což má za následek omezení její použitelnosti v automobilovém průmyslu, kde začala být více využívána s ohledem na její biodegradabilitu. Jiným typem modifikace PLA je pak běžně používaná modifikace stereoizomerie (změna poměru L-laktidu a D-laktidu). Změna tohoto poměru, jak již bylo uvedeno, má za následek změnu teploty tání, změnu krystalizace a s tím související změny mechanických a fyzikálních vlastností [59]. Vlastnosti PLA lze ovlivnit také použitím různých typů komonomerů nebo polymerních směsí. Vzhledem k nízké ceně se velmi často mísí s běžně nerozložitelnými polymery (PVC, PE, ABS, elastomery). Při použití těchto materiálů v množství do 5 hm. %, je možné společně s kompatibilizátory docílit zvýšení rázové houževnatosti na 3 až 5násobek čistého PLA [65].

3 Experimentální část

Cílem experimentální části diplomové práce bylo zhodnotit nukleační účinek minerálního plniva na bázi uhličitanu vápenatého (CaCO_3) při zpracování PLA a PLA kompozitů s celulóзовými vlákny (CeF). V rámci experimentální studie byly proto připraveny polymerní systémy s 1,5 hm. % až 10 hm. % uhličitanu vápenatého v matrici PLA, resp. v kompozitním systému PLA s 10 hm. % alfa celulóзовých vláken. K přípravě PLA kompozitů s celulóзовými vlákny bylo použito chemické modifikace vláken a matrice pomocí anhydridu kyseliny maleinové (MA) s cílem zvýšení mezifázové vazby mezi vláknem a matricí (viz tab. 4). Nukleační účinek CaCO_3 byl hodnocen studiem nadmolekulární struktury polymerního systému metodou DSC a stanovením jeho mechanických a termických vlastností.

Tab. 4 Materiálové složení polymerních vzorků

Plnivo A	Obsah plniva A	Plnivo B	Obsah plniva B	Aditivum	Obsah aditiva	Označení vzorku	
PLA matrice	Celulóзовá vlákna (CeF)	Uhličitan vápenatý (CaCO_3)	0 hm. %	0 hm. %	Maleinanhydrid (MA)	0 %	PLA
			0 hm. %	1,5 hm. %		0 %	PLA 1,5 CaCO_3
			0 hm. %	5 hm. %		0 %	PLA 5 CaCO_3
			0 hm. %	10 hm. %		0 %	PLA 10 CaCO_3
			10 hm. %	0 hm. %		0 %	PLA 10 CeF
			10 hm. %	1,5 hm. %		0 %	PLA 10 CeF 1,5 CaCO_3
			10 hm. %	5 hm. %		0 %	PLA 10 CeF 5 CaCO_3
			10 hm. %	10 hm. %		0 %	PLA 10 CeF 10 CaCO_3
			10 hm. %	0 hm. %		3 %	PLA 10 CeF 3 MA
			10 hm. %	1,5 hm. %		3 %	PLA 10 CeF 3 MA 1,5 CaCO_3
			10 hm. %	5 hm. %		3 %	PLA 10 CeF 3 MA 5 CaCO_3
			10 hm. %	10 hm. %		3 %	PLA 10 CeF 3 MA 10 CaCO_3

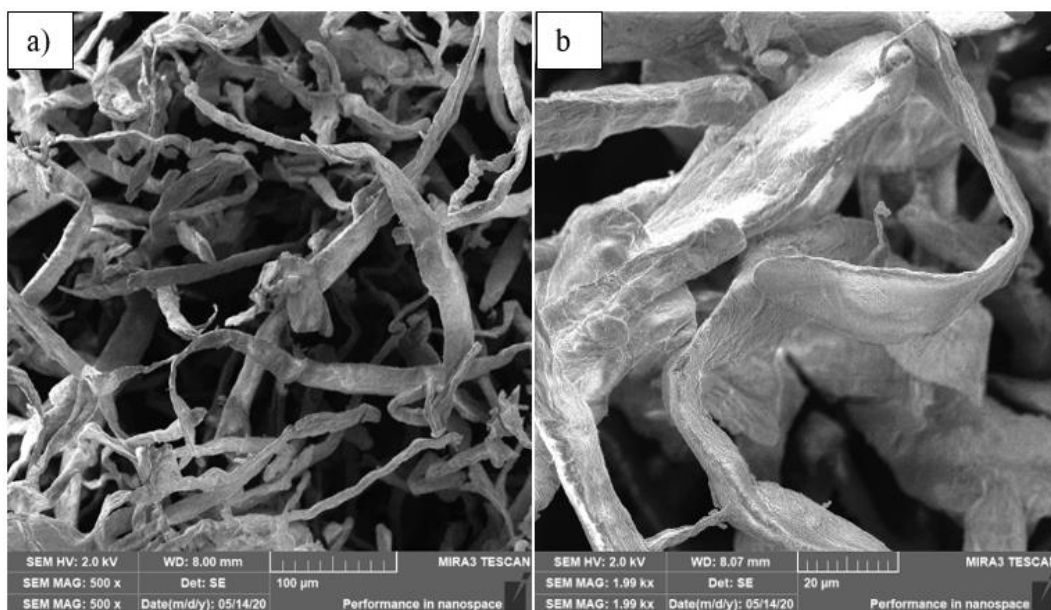


3.1 Charakteristika materiálového systému

Z široké škály biodegradovatelných polymerů byla pro účely diplomové práce zvolena kyselina polymléčná, u které se již dříve prokázalo, že přidáním technické celulózy obsahující uhličitán vápenatý dochází ke zvyšování stupně krystaliny. Tato kyselina polymléčná je prodávána pod obchodním názvem Ingeo™ Biopolymer 3001D a její základní mechanické vlastnosti jsou uvedeny v tab. 5 [66]. Granulát byl zakoupen u firmy NatureWorks LLC. Tento transparentní polymer, který obtížně krystalizuje, je primárně určen pro technologii vstřikování při teplotách kolem 200 °C. Teplotní stálost se pohybuje kolem 50 °C. Ostatní typické vlastnosti jsou uvedeny v materiálovém listu v příloze 1 [66].

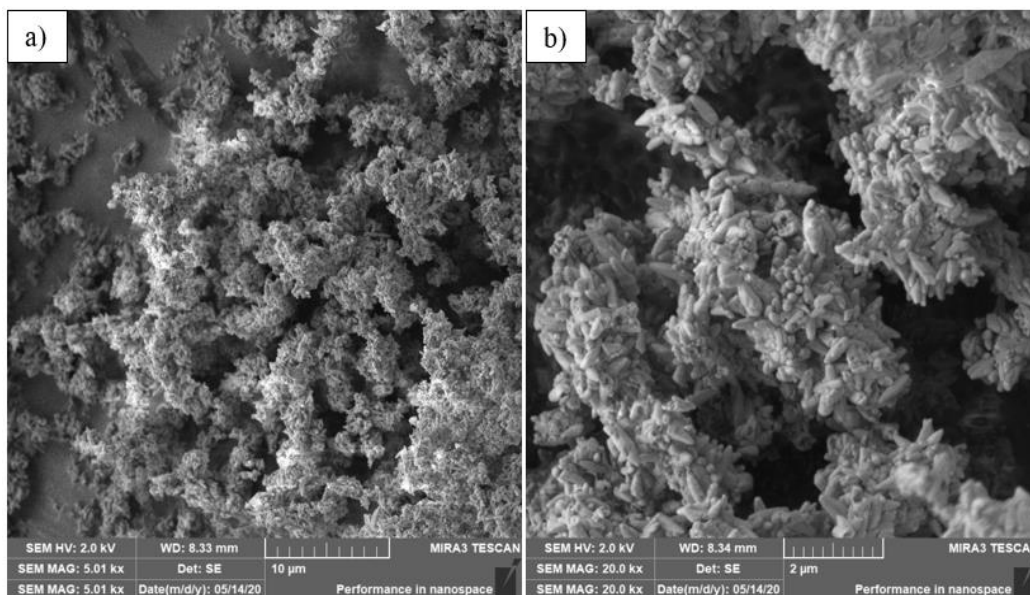
Tab. 5 Vybrané mechanické vlastnosti PLA Ingeo™ 3001D [66]

Vlastnost	Hodnota	Jednotka	Norma
Index toku taveniny	22	g/10 min	ISO 1133
Doporučená teplota taveniny	200	°C	-
Napětí na mezi kluzu	62	MPa	ISO 527-1/-2
Napětí na mezi pevnosti	62	MPa	ISO 527-1/-2
Poměrné prodloužení při přetržení	3,5	%	ISO 527-1/-2
Modul pružnosti v ohybu	3600	MPa	ISO 178
Hustota	1240	kg/m ³	ISO 1183



Obr. 15 SEM snímky celulóзовých vláken Arbocel,
a) přehledový snímek, b) detailní snímek povrchu vláken



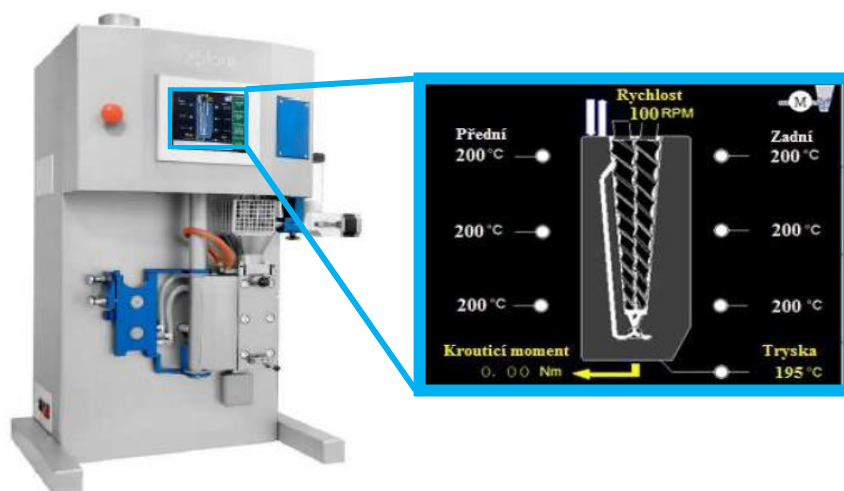


Obr. 16 SEM snímky uhličitanu vápenatého, a) přehledový snímek, b) detailní snímek

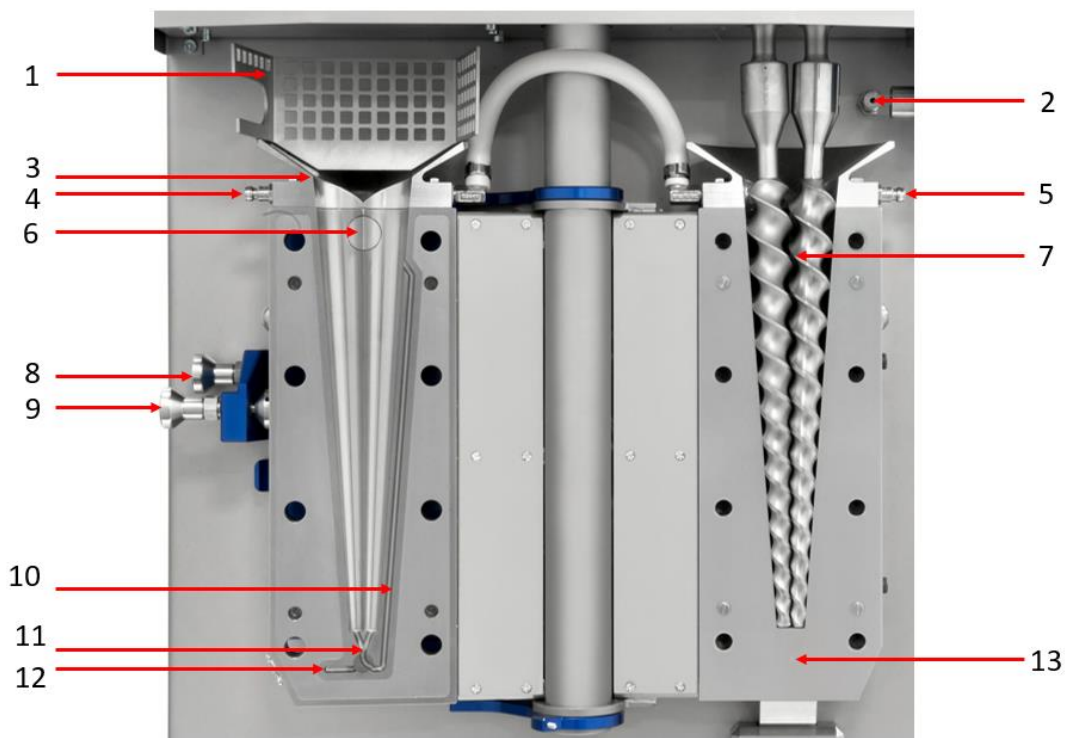
3.2 Kompaundace materiálových systémů a jejich granulace

Pro vlastní přípravu zkušebních těles bylo zapotřebí připravit tři různé druhy masterbatche: PLA s uhličitanem vápenatým, PLA s celulózovými vlákny a PLA s maleinanhydridem. Pro přípravu PLA s uhličitanem vápenatým byl použit laboratorní mikro kompounder Xplore MC 15HT, viz obr. 17 a obr. 18. Tento kompounder je určen zejména pro malé množství materiálu (do 15 ml). Z tohoto důvodu byly připraveny masterbatche s vysokou koncentrací uhličitanu vápenatého, která činila 35,7 hm. % (9 g PLA a 5 g CaCO₃). Tato koncentrace byla zvolena tak, aby bylo při vstříkovaní těles možné jednoduchým mísením docílit požadovaných hmotnostních procent přísad v matrici. Pro přesné odměření hmotností byly použity laboratorní váhy AND GF-300 s přesností 0,01 g. Při samotné kompaundaci byly použity kónické šneky používané standardně v tomto zařízení. Otáčky šneků byly zvoleny 100 ot/min. Teplota ohřevu komory byla na základě doporučení výrobce materiálu 200 °C, přičemž samotný kroupounder umožňuje regulaci teplot v šesti různých topných zónách (viz obr. 17). V komoře se dále nachází zpětný kanál, kterým je tavenina v případě zavření trysky vracena na čela šneků, čímž dochází k lepšímu promíchání a distribuci částic. Promísený materiál byl po ustálení krouticího momentu, který nepřímo značí homogenitu taveniny, odebírán ve formě struny chlazené ve vodní lázni. Takto získané struny byly následně sušeny ve vakuové sušárně BINDER VD 53 při teplotě 80 °C po dobu 12 hodin. Po vysušení byla struna nožovým mlýnem sekána na granulát o velikosti (1 mm – 4 mm),

který byl následně použit při procesu vystřikování jako masterbatch s uhlíčenem vápenatým.



Obr. 17 Mikro kompounder Xplore MC 15 HT s detailem teplotního profilu



Obr. 18 Pohled do otevřené komory mikro kompounderu

- 1) kryt komory, 2) konektor pro připojení plynu, 3) násypka chlazená vodou, 4) a 5) vstup a výstup chladicího média, 6) zátka plnění, 7) míchací šneky 8) čep pro desku chlazenou vodou, 9) čep pro zajištění přední poloviny komory, 10) vratný kanál, 11) ventil řídící tok taveniny, 12) extruzní kanál, 13) teplotní čidlo





Jako druhý byl připraven masterbatch s PLA matricí a celulóзовými vlákny. Tento masterbatch byl připravován jako granulát s požadovaným hmotnostním poměrem PLA (4,2 kg) a celulóзовých vláken (1,8 kg) tak, aby při vstřikování dílů bylo docíleno 10 hm. %. Pro přípravu granulátu byl použit vytlačovací stroj Collin LabLine ZK 25E, který byl přímo napojen na granulační jednotku ECON EWA 10. Sestava zařízení je znázorněna na obr. 19. Kompoundační jednotka Collin je vybavena dvoušnekovým extrudérem, přičemž šneky jsou děleny do několika částí (dopravní, hnětací a míchací zóny). Samotné šneky jsou o průměru 25 mm a délce 36D. Princip kompondace spočíval ve vložení granulátu PLA s celulóзовými vlákny do hlavní násypky, ze které byla tato směs odebírána a následně za pomoci tření a tepla tavena. Po roztavení došlo k homogenizaci taveniny, která následně vstupovala do vytlačovací hlavy stroje. V místě vytlačovací hlavy byla připojena nožová hlava granulační jednotky, kde byl materiál odřezáván. Tato granulační jednotka umožňuje výrobu granulátu za tepla i za studena. Pro podmínky experimentu byla zvolena teplá granulace, neboť zde není nutné další sušení granulátu. Při tomto způsobu je odříznutý granulát ochlazován pouze proudícím vzduchem, kterým je zároveň odnášen do cyklónu, odkud byl sypán do nádob pro pozdější vstřikování. Veškeré procesní parametry kompondace jsou uvedeny v tab. 6.



Obr. 19 Sestava kompondační a granulační linky



Tab. 6 Procesní parametry granulační linky

Teplotní profil							
Násypka	6. zóna	5. zóna	4. zóna	3. zóna	2. zóna	1. zóna	Extruder
40 °C	135 °C	145 °C	149 °C	144 °C	146 °C	145 °C	150 °C
Otáčky šneku		150 ot/min		Rychlost výroby		4000 kg/h	
Otáčky nožové hlavy		3000 ot/min		Otáčky ventilátoru		2800 ot/min	

Pro přípravu kompatibilizačních aditiv umožňující zlepšení adheze na mezifázovém rozhraní bylo použito roubování maleinanhydridu (MA) na makromolekulární řetězce kyseliny polymléčné. Příprava mezifázového kompatibilizátoru (PLA-g-MA), který zvyšuje adhezi mezi přírodním (polárním) plnivem a nepolárním polymerem, byla provedena pomocí reaktivní extruze PLA a MA v přítomnosti radikálového iniciátoru ve formě dikumylperoxidu (DCP). Nejprve byly přesně zváženy poměry DCP/MA tak, aby bylo dosaženo finální koncentrace 0,1/3 hm. % u vstříkovaných vzorků. Následně byla směs DCP/MA rozpuštěna v acetonu pomocí magnetického míchadla MR Hei-Tec. PLA granulát, umístěný v laboratorní nádobě, byl přelit roztokem (DCP/MA/aceton) a následně byl umístěn do vakuové sušárny BINDER VD 53 při teplotě 80 °C po dobu 24 h. Směs získaná po odtěžení rozpouštědla byla dávkována do násypky zařízení Collin LabLine ZK 25E. Reaktivní extruze byla iniciována štěpením PLA pomocí DCP při zvýšené teplotě v kompauderu, kde následně došlo k roubování MA na makromolekulární řetězce PLA. Reaktivní extruze probíhala kontinuálně při nastaveném teplotním profilu (165 °C, 170 °C, 175 °C, 180 °C, 180 °C a 180 °C) v šesti kontrolovaných zónách kompauderu od násypky až po vytlačovací hlavu. Obvodová rychlost šneků byla nastavena na 100 ot/min a rychlost dávkování na 30 ot/min. S cílem minimalizovat použité rozpouštědla, nebyly připravené PLA-g-MA kompatibilizátory před dalším zpracováním zbaveny nezreagovaného MA monomeru. Pelety masterbatche byly následně umístěny do vakuové sušárny (80 °C, 12 h).

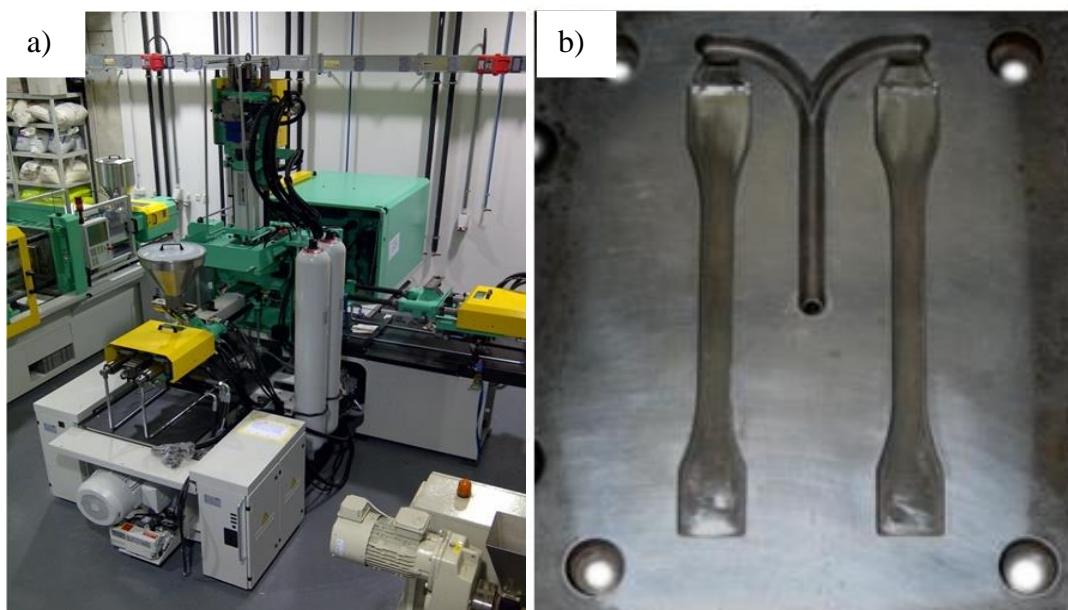
3.3 Příprava zkušebních těles

Z vytvořeného granulátu, masterbatchu a čistého PLA byla pro hodnocení strukturních a užitných vlastností materiálů vstříkována víceúčelová zkušební tělesa typu A dle ČSN EN ISO 3167. Tato tělesa byla zhotovena na vstříkovacím stroji ARBURG

ALLROUNDER 520 S 1600-290 (viz obr. 20a) za pomoci univerzální vstřikovací formy s vyměnitelnou tvarovou vložkou, viz obr. 20b. Technologické parametry vstřikování jsou uvedeny v tab. 7.

Tab. 7 Technologické podmínky vstřikování

Parametr	Hodnota	Jednotka
Doba cyklu	60	[s]
Dotlak	55	[MPa]
Doba dotlaku	40	[s]
Rychlost vstřikování	35	[mm/s]
Zpětný tlak při dávkování	0,3	[MPa]
Teplota formy	25	[°C]
Teplota taveniny	190	[°C]
Uzavírací síla	400	kN



*Obr. 20 Zařízení použitá při vstřikování:
a) vstřikovací stroj ARBURG 520 S 1600-290, b) vložka vstřikovací formy*

3.4 Stanovení strukturních a tepelných vlastností materiálů

V této kapitole jsou popsány použité zkušební metody, přičemž největší význam byl kladen na studium krystalizace materiálů. Ta byla zkoumána pomocí metody



diferenční snímací kalorimetrie (DSC), přičemž k samotnému měření byl použit kalorimetr Mettler Toledo DSC 1/700. Druhou metodou bylo studium termické degradace materiálu pomocí termogravimetrie (TG), k tomu bylo použito zařízení Mettler Toledo TGA 2. Poslední zkoumanou vlastností byla teplota průhybu při zatížení (HDT) na zařízení Zwick/Roell HDT/Vicat A, která odráží tvarovou stálost materiálu za zvýšených teplot.

3.4.1 Diferenční snímací kalorimetrie

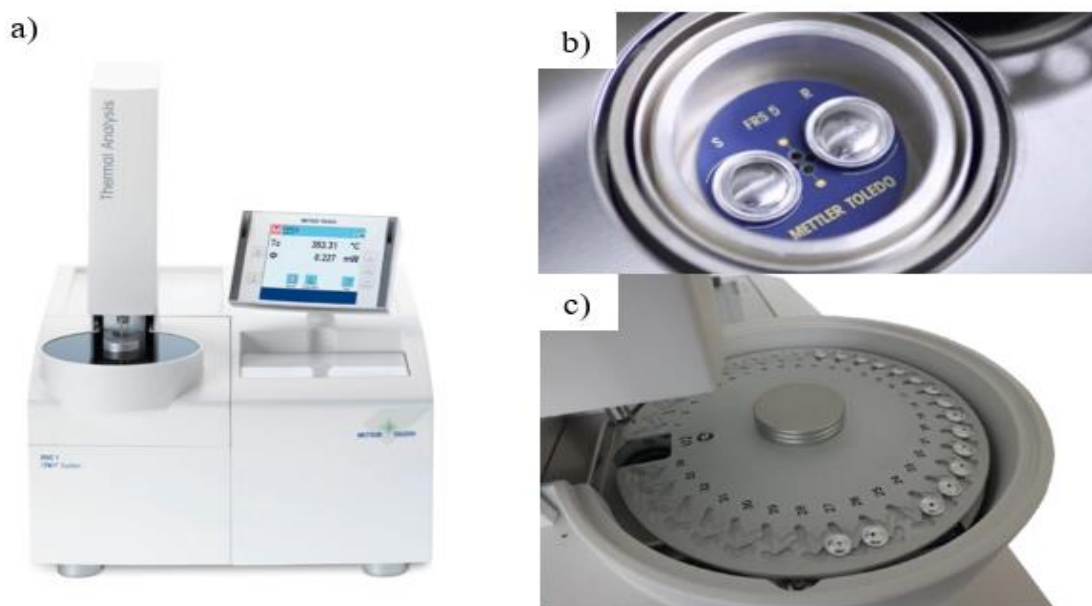
Diferenční snímací kalorimetrie (DSC) je základní hodnotící metoda termických vlastností materiálu. Pomocí této metody je možné zkoumat např. teplotu tání, teplotu skelného přechodu, primární a sekundární krystalizaci, měrnou tepelnou kapacitu a na základě entalpických přeměn tání a sekundární krystalizace lze stanovit také stupeň krystalinity. Princip metody spočívá v lineárním ohřevu a (nebo) chlazení studovaného a referenčního vzorku, zalisovaných v pánvičce, při zachování nulového teplotního rozdílu mezi nimi. Referenční vzorek je v použitém rozsahu teplot teplotně inertní. U polymerů se jako referenční vzorek používá vzduch. V průběhu měření, které probíhá v inertní atmosféře (dusíku), je zaznamenáván rozdílný tepelný tok mezi vzorky v závislosti na teplotě nebo na čase. K experimentálnímu měření byl použit DSC kalorimetr, který pracuje na principu metody tepelného toku, kde se vzorky vkládají na společný termoelektrický disk (topné těleso, viz obr. 21). V důsledku rozdílné tepelné kapacity vzorků se zaznamenává teplotní rozdíl, z něhož je odvozen rozdíl rychlosti tepelného toku mezi vzorky.

Experimentální měření bylo provedeno na diferenčním snímacím kalorimetru DSC1/700 od firmy Mettler Toledo při různé rychlosti chlazení (5 °C/min až 40 °C/min), umožňující základní studium vlivu plniva na kinetiku krystalizaci polymeru PLA. Vzorky tak byly po odstranění tepelné historie materiálu chlazeny a následně teplotně zatěžovány čtyřmi po sobě jdoucími cykly s různou rychlostí chlazení (viz tab. 8 a obr. 23). Pro pozdější hodnocení mechanických vlastností výstřiků a diskusi dosažených výsledků byla vyhodnocena také první fáze ohřevu (před odstraněním tepelné historie materiálu), která odráží reálný stav nadmolekulární struktury zhotovených těles.

Pro minimalizaci metodických faktorů souvisejících s přípravou vzorků a ovlivňujících přesnost výsledků DSC měření, byly ze zkušebních těles připraveny mikrotomové řezy s konstantní tloušťkou 300 μm, které byly odebrány ze středové části



víceúčelových zkušebních těles pomocí rotačního mikrotomu Leica RM 2255 (viz obr. 22a). Od tohoto řezu byla následně oddělena část odpovídající hmotnosti $9,5 \pm 0,5$ mg. Hmotnost vzorku byla zjišťována na analytických vahách Mettler Toledo XSE 105 Dual Range (viz obr. 22b). Vzorek byl následně vložen a zalisován do hliníkové pánvičky pomocí ručního lisu Mettler Toledo (viz obr. 21c, d). Takto zalisovaný vzorek byl umístěn do automatického podavače kalorimetru (viz obr. 21c), odkud byl následně odebírán do měřicí cely, kde byl zatěžován definovaným teplotním cyklem.



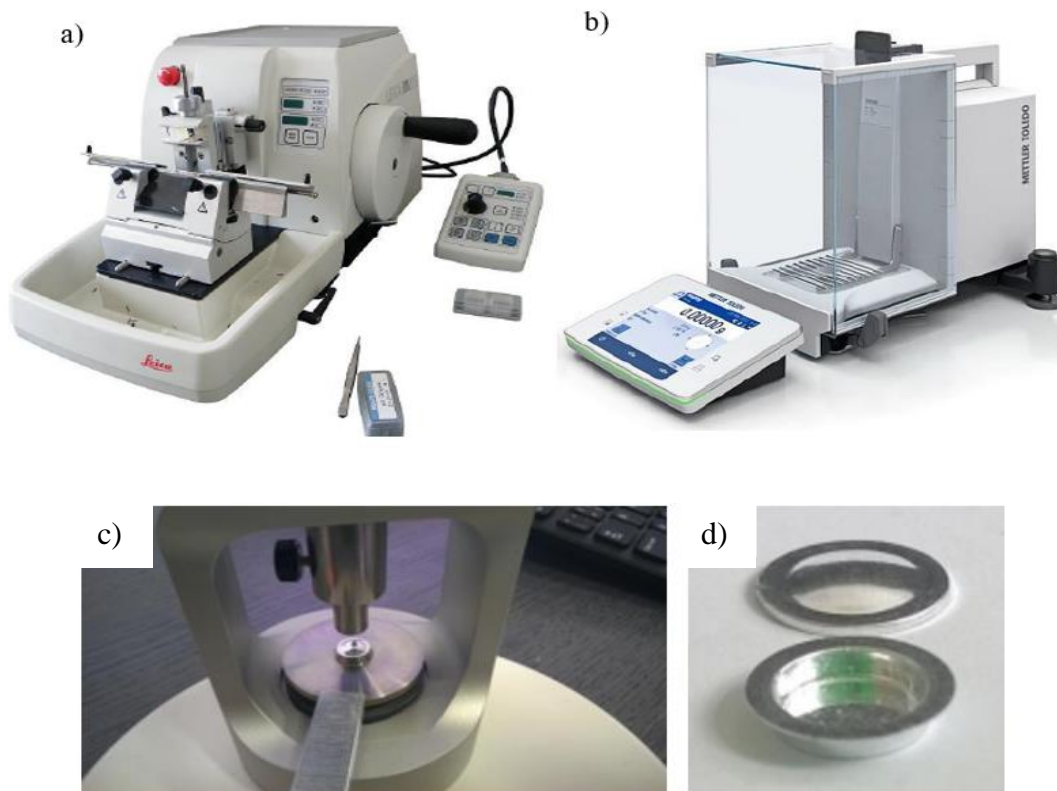
Obr. 21 DSC kalorimetr:

a) kalorimetr DSC Mettler Toledo 1/700, b) termoelektrický disk se zkušebním a referenčním vzorkem c) umístění vzorků na automatickém podavači

Tab. 8 Teplotní program DSC analýzy

Počáteční teplota ohřevu	0 [°C]	Počáteční teplota ochlazování	200 [°C]
Koncová teplota ohřevu	200 [°C]	Koncová teplota ochlazování	0 [°C]
Inertní plyn	Dusík	Výdrž na teplotách 0 °C a 200 °C	120 [s]
Rychlost průtoku plynu	50 [ml/min]	Rychlost ohřevu všech cyklů	10 [°C/min]
Rychlost ochlazování v jednotlivých cyklech			
1. cyklus	2. cyklus	3. cyklus	4. cyklus
10 [°C/min]	40 [°C/min]	20 [°C/min]	5 [°C/min]





Obr. 22 Zařízení použité k přípravě vzorků:
a) rotační mikrotom Leica RM2255, b) analytická váha Mettler Toledo, c) ruční lis Mettler Toledo, d) prázdná Al pánvička s víčkem



Obr. 23 Průběh zatěžovacího teplotního profilu vzorku během DSC analýzy

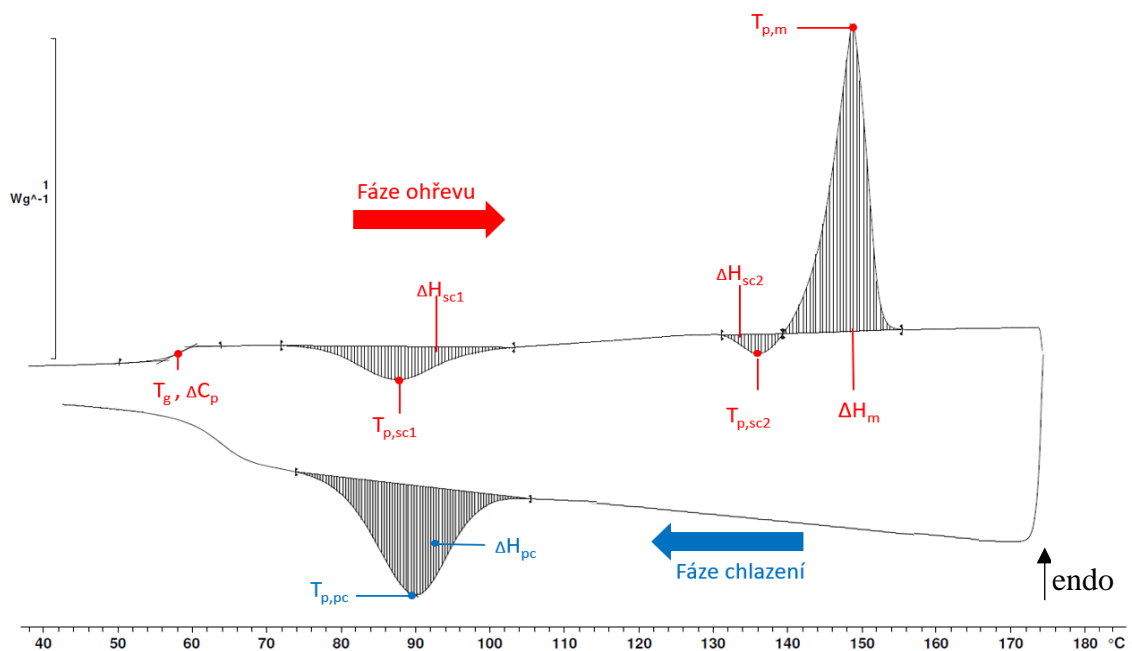
Z naměřených DSC křivek byly v jednotlivých fázích ohřevu a chlazení (za pomoci programu STARE Evaluation Software) vyhodnoceny: teplota skelného přechodu (T_g), teplota tání ($T_{p,m}$), teplota primární ($T_{p,c}$) a sekundární krystalizace ($T_{p,sc}$), změna měrné entalpie tání (ΔH_m), změna měrné entalpie primární (ΔH_c) a sekundární

krystalizace (ΔH_{sc}) a změna měrné tepelné kapacity v oblasti skelného přechodu (Δc_p), která je nepřímo úměrná stupni krystalinity materiálu (viz obr. 24). Jednotlivé DSC křivky byly hodnoceny samostatně pro každou fázi ohřevu i chlazení. Tyto křivky jsou uvedeny v přílohách 3 až 62. Počátky a konce teplot jednotlivých fázových přeměn byly stanoveny pomocí první derivace DSC křivky, hodnoty měrné entalpie tání, primární a sekundární krystalizace byly vyhodnoceny integrací DSC křivky v daném teplotním intervalu. Stupeň krystalinity polymerního systému byl stanoven dle rovnice (1). Přehled naměřených a vypočtených hodnot je uveden v tab. 9 Výsledky prvního ohřevu, odrážející strukturní stav výstřiků, jsou uvedeny v tab. 10.

$$x_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{sc1} - \Delta H_{sc2}}{\Delta H_{m100} * w_m} * 100 \quad (1)$$

kde je: x_c	stupeň krystalinity	[%]
ΔH_m	změna měrné entalpie tání	[J/g]
ΔH_{sc1}	změna měrné entalpie sekundární (studené) krystalizace	[J/g]
ΔH_{sc2}	změna měrné entalpie sekundární krystalizace před roztavením	[J/g]
ΔH_{m100}	změna entalpie tání plně krystalické PLA	[J/g]
w_m	hmotnostní podíl PLA v kompozitním vzorku	[-]

Hodnota ΔH_{m100} pro plně krystalickou PLA odpovídá hodnotě 93 J/g [67].



Obr. 24 Záznam DSC křivky pro PLA



Tab. 9 Tepelné a strukturální vlastnosti PLA struktur v závislosti na rychlosti chlazení

Polymerní systém	Rychlost ochlazování	T_g [°C]	ΔC_p [J/g.K]	$T_{p,sc1}$ [°C]	ΔH_{sc1} [J/g]	$T_{p,sc2}$ [°C]	ΔH_{sc2} [J/g]	$T_{p,m}$ [°C]	ΔH_m [J/g]	$T_{p,pc}$ [°C]	ΔH_{pc} [J/g]	X_c [%]
PLA	5	60,40	0,44	109,20	27,61	-	-	169,43	36,83	97,48	3,81	9,91
	10	60,14	0,48	109,24	32,46	-	-	169,60	37,58	95,71	0,28	5,51
	20	60,17	0,50	109,25	32,43	-	-	169,76	37,27	-	-	5,20
	40	60,34	0,48	109,25	32,38	-	-	169,77	37,20	-	-	5,18
PLA 1,5 CaCO ₃	5	60,68	0,43	111,55	29,78	-	-	169,66	37,51	97,90	3,50	8,44
	10	60,42	0,47	109,37	30,34	-	-	169,64	37,34	97,96	2,13	7,64
	20	60,51	0,50	111,60	34,82	-	-	169,99	38,18	-	-	3,67
	40	60,61	0,48	111,27	34,85	-	-	170,16	38,00	-	-	3,44
PLA 5 CaCO ₃	5	60,77	0,37	110,17	21,78	153,19	0,30	169,29	36,24	97,82	7,20	16,03
	10	60,64	0,41	103,80	21,31	154,87	1,19	169,09	36,04	97,81	6,72	15,33
	20	60,54	0,47	110,61	31,68	-	-	169,97	36,39	-	-	5,33
	40	60,67	0,44	109,94	31,26	-	-	170,12	35,93	-	-	5,29
PLA 10 CaCO ₃	5	60,39	0,34	108,47	17,76	153,03	0,70	168,27	37,20	97,91	10,55	22,39
	10	60,54	0,35	100,79	17,32	154,04	1,70	168,44	36,54	97,48	9,56	20,93
	20	59,85	0,40	109,94	31,91	-	-	169,46	36,37	-	-	5,33
	40	60,37	0,41	108,26	30,84	-	-	169,29	35,41	-	-	5,46
PLA 10 CeF	5	62,17	0,18	110,55	1,73	-	-	169,63	37,84	104,89	29,96	43,14
	10	60,99	0,32	98,26	13,75	154,36	2,23	168,73	39,50	97,84	14,62	28,10
	20	60,44	0,49	104,18	28,96	155,84	0,64	168,92	36,64	95,59	0,75	8,41
	40	60,62	0,47	105,39	30,33	156,83	0,08	169,26	35,22	-	-	5,74
PLA 10 CeF 1,5 CaCO ₃	5	63,23	0,17	-	-	-	-	169,99	35,68	104,65	30,52	43,35
	10	60,94	0,31	97,95	12,44	154,39	2,08	169,26	37,19	97,33	14,00	27,54
	20	60,81	0,45	104,87	26,75	156,03	0,55	169,28	34,30	94,90	0,73	8,50
	40	60,78	0,46	106,42	29,41	-	-	169,80	34,53	-	-	6,22
PLA 10 CeF 5 CaCO ₃	5	61,49	0,16	-	-	-	-	169,31	40,21	105,15	31,75	50,87
	10	60,81	0,27	96,27	9,46	154,06	2,02	169,23	37,98	97,51	16,60	33,52
	20	60,18	0,43	102,88	26,38	155,21	1,36	168,76	36,49	94,57	1,06	11,07
	40	60,52	0,43	103,75	29,20	156,04	0,56	169,10	35,10	-	-	6,76
PLA 10 CeF 10 CaCO ₃	5	62,18	0,16	-	-	-	-	168,62	39,49	103,81	30,90	53,08
	10	60,44	0,29	97,45	12,72	153,56	2,14	168,27	37,65	97,16	12,71	30,63
	20	60,02	0,43	103,39	27,10	155,04	0,90	168,26	35,74	95,57	0,63	10,40
	40	60,27	0,46	103,58	27,92	155,87	0,73	168,60	34,24	-	-	7,51
PLA 10 CeF 3 MA	5	63,30	0,18	-	-	-	-	170,42	38,23	105,25	32,91	47,25
	10	60,85	0,32	96,76	11,13	154,37	2,03	168,88	40,04	97,86	16,76	33,22
	20	60,47	0,47	103,20	27,85	156,18	1,24	169,04	37,28	95,27	0,92	10,12
	40	60,54	0,50	104,74	30,41	157,00	0,28	169,39	35,76	-	-	6,27
PLA 10 CeF 3 MA 1,5 CaCO ₃	5	62,90	0,15	-	-	-	-	170,24	37,38	106,08	32,50	47,01
	10	60,57	0,27	94,92	7,62	154,37	1,99	169,22	38,10	98,53	19,22	35,83
	20	60,37	0,43	102,36	26,12	155,53	1,66	168,73	36,28	95,59	1,28	10,69
	40	60,47	0,43	104,74	29,48	156,35	0,45	169,08	34,91	-	-	6,26
PLA 10 CeF 3 MA 5 CaCO ₃	5	62,13	0,16	-	-	-	-	169,50	38,61	105,81	31,48	50,63
	10	60,01	0,24	94,27	6,68	153,73	2,05	168,11	37,21	98,34	18,84	37,35
	20	60,05	0,46	101,37	25,33	154,89	1,93	168,26	35,80	94,56	1,33	11,20
	40	60,13	0,45	102,75	28,72	155,88	0,90	168,61	34,63	-	-	6,57
PLA 10 CeF 3 MA 10 CaCO ₃	5	62,85	0,16	-	-	-	-	169,89	37,50	106,14	29,96	52,37
	10	61,09	0,20	94,28	4,79	154,58	1,66	169,48	34,65	97,66	19,58	39,38
	20	60,39	0,42	100,55	22,83	154,92	1,88	168,67	34,26	94,20	1,47	13,34
	40	60,81	0,39	102,09	25,98	156,08	1,22	169,02	32,65	-	-	7,61



Tab. 10 Tepelné a strukturální vlastnosti PLA struktur odrážející reálný stav vstřikovaných vzorků

Polymerní systém	$T_{p,sc1}$ [°C]	ΔH_{sc1} [J/g]	$T_{p,sc2}$ [°C]	ΔH_{sc2} [J/g]	$T_{p,m}$ [°C]	ΔH_m [J/g]	x_c [%]
PLA	105,70	29,78	-	-	172,68	38,00	8,84
PLA 1,5 CaCO ₃	103,70	29,67	157,03	0,72	171,54	36,95	7,16
PLA 5 CaCO ₃	99,33	26,87	154,71	2,07	169,07	35,69	7,64
PLA 10 CaCO ₃	97,84	24,44	155,72	2,21	172,92	37,01	12,38
PLA 10 CeF	104,70	28,55	157,84	0,41	173,10	37,25	9,90
PLA 10 CeF 1,5 CaCO ₃	101,37	26,78	156,05	1,31	170,27	34,95	8,33
PLA 10 CeF 5 CaCO ₃	97,85	25,57	154,56	2,66	169,59	35,79	9,56
PLA 10 CeF 10 CaCO ₃	96,51	24,35	154,56	2,77	169,94	35,67	11,49
PLA 10 CeF 3 MA	103,55	28,27	156,68	0,50	170,53	36,72	9,83
PLA 10 CeF 3 MA 1,5 CaCO ₃	100,86	26,65	155,70	1,44	169,92	36,18	10,17
PLA 10 CeF 3 MA 5 CaCO ₃	98,85	24,37	156,06	2,08	172,52	36,94	13,76
PLA 10 CeF 3 MA 10 CaCO ₃	95,68	22,22	153,93	2,54	169,65	34,17	13,14

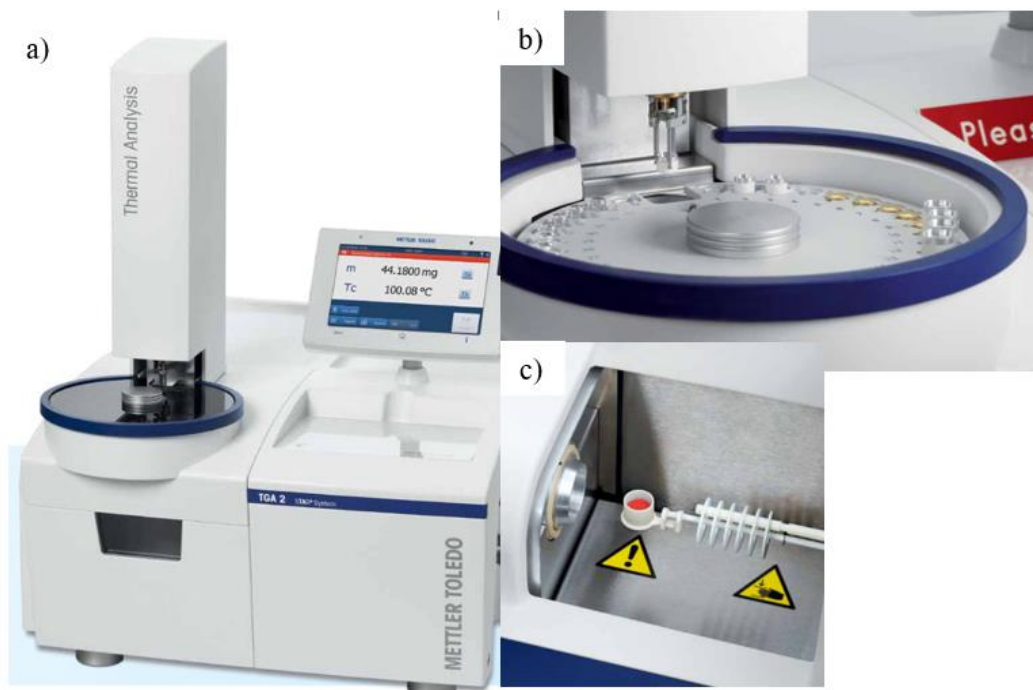
3.4.2 Termogravimetrie

Termogravimetrie (TG) je další ze základních metod termické analýzy. Principem metody je zkoumání změny hmotnosti vzorku v daném prostředí v závislosti na jeho tepelném zatížení. V rámci experimentálního výzkumu bylo metody použito pro stanovení tepelného rozkladu materiálu v inertní atmosféře dusíku za pomoci zařízení Mettler Toledo TGA 2 (viz obr. 25). Z naměřených TG křivek byly zjišťovány teploty tepelného rozkladu při úbytku 5 % hmotnosti (T_5) a při maximálním úbytku hmotnosti (T_{inflex}), který byl stanoven pomocí křivky derivační termogravimetrie.

Vzorky pro TG byly z výstřiků odebírány stejným způsobem jako u DSC měření, viz kap. 3.4.1. Zároveň byly připraveny vzorky celulóзовých vláken a uhličitanu vápenatého. Materiál vzorků byl vkládán do kelímků z oxidu hlinitého (Al₂O₃). Na tento kelímek bylo umístěno víčko s otvorem, který umožňuje únik vzniklých zplodin vznikajících při zahřívání vzorku. Takto připravený kelímek byl umístěn do zásobníku analyzátoru (viz obr. 25b), z něhož byl následně automaticky přemístován do měřicí



komory termogravimetru (viz obr. 25c). Ohřev vzorků byl rozdělen do dvou navazujících fází, první část (do 600 °C) probíhala v inertní atmosféře dusíku, druhá v oxidační atmosféře kyslíku (do 800 °C). Přesné podmínky měření jsou uvedeny v tab. 11.



Obr. 25 TGA analyzátor: **a)** Mettler Toledo TGA 2, **b)** detail zásobníku, **c)** detail otevřené pisky

Tab. 11 Podmínky měření TG

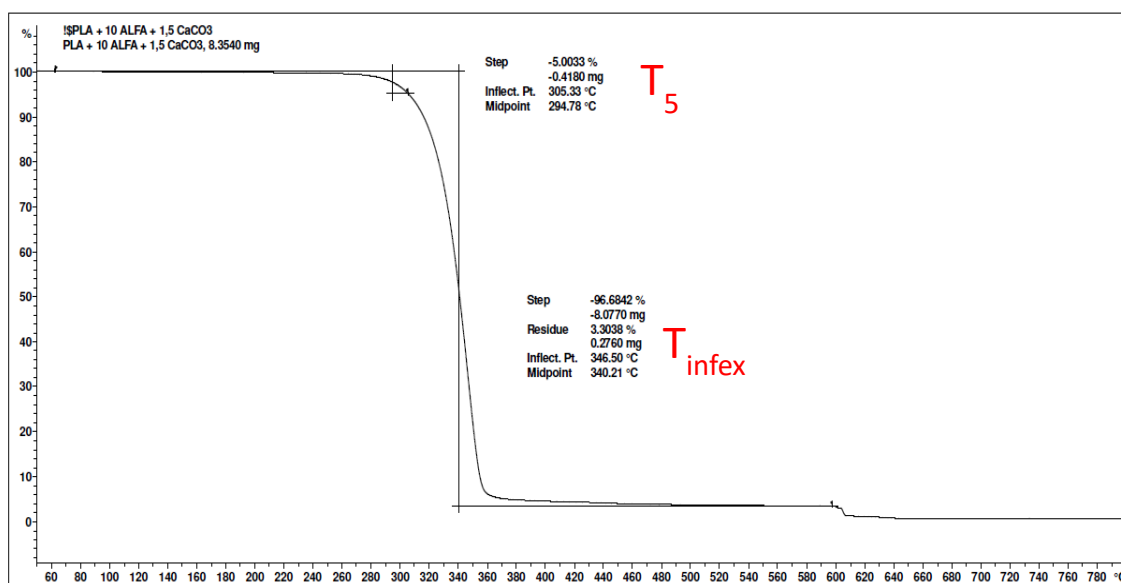
	I. Fáze ohřevu		II. Fáze ohřevu	
	Hodnota	Jednotka	Hodnota	Jednotka
Počáteční teplota	50	°C	600	°C
Koncová teplota	600	°C	800	°C
Rychlost ohřevu	10	°C/min	10	°C/min
Použitý plyn	Dusík		Kyslík	
Průtok plynu	50	ml/min	50	ml/min

Příklad TG křivky je zobrazen na obr. 26. Naměřené hodnoty tepelného rozkladu materiálu (T_5) a (T_{inflex}) jsou uvedeny v tab. 12. Záznamy TG křivek pro všechny studované materiálové systémy jsou uvedeny v přílohách 63 až 110.



Tab. 12 Teploty degradace PLA struktur a jejich složek

Vzorek	T ₅ [°C]	T _{inflex} [°C]
Celulózová vlákna	284,7	355,3
Uhličitan vápenatý	600,0	780,5
PLA	332,8	361,7
PLA 1,5 CaCO ₃	292,5	345,3
PLA 5 CaCO ₃	289,8	335,5
PLA 10 CaCO ₃	282,1	332,5
PLA 10 CeF	322,3	359,2
PLA 10 CeF 1,5 CaCO ₃	305,3	346,5
PLA 10 CeF 5 CaCO ₃	287,8	334,3
PLA 10 CeF 10 CaCO ₃	276,5	328,8
PLA 10 CeF 3 MA	300,1	344,8
PLA 10 CeF 3 MA 1,5 CaCO ₃	303,6	342,2
PLA 10 CeF 3 MA 5 CaCO ₃	292,7	333,5
PLA 10 CeF 3 MA 10 CaCO ₃	282,7	329,7



Obr. 26 Příklad termogravimetrické křivky



3.4.3 Stanovení teploty průhybu při zatížení

Teplota průhybu při zatížení (T_f) bývá často označována zkratkou HDT (Head Deflection Temperature) a je jedním ze základních ukazatelů teplotní odolnosti plastů. Měření je prováděno dle normy ČSN EN ISO 75. Principem samotné zkoušky je zatížení zkušební vzorku třibodovým ohybem tak, aby bylo dosaženo předepsaného ohybového napětí. Toto zatížení je prováděno v temperační lázni s minerálním olejem, která je zahřívána konstantní rychlostí 120 °C/h, a výsledkem měření je teplota, při které je dosažen smluvní průhyb vzorku, resp. přírůstek deformace v ohybu 0,2 %. Měření bylo prováděno na přístroji HDT/Vicat A od firmy Zwick/Roell. Tento přístroj obsahuje 2 segmenty se třemi samostatně měřícími pozicemi (viz obr. 27). Jako zkušební tělesa byly použity středové části z víceúčelových zkušebních těles o rozměrech 80 mm x 10 mm x 4 mm. Vzorky byly umístěny na podpěry zařízení tak, aby byla podélná osa zkušební tělesa kolmá k podpěrám (vzdálenost podpěr byla 64 mm). Zatěžovací zařízení se umístilo do temperační lázně s počáteční teplotou 27 °C. Po dvou minutách byla zkušební tělesa uprostřed vzorku zatížena ohybníkem tak, aby ohybové napětí odpovídalo velikosti 1,8 MPa (standardní metoda dle ISO 75). Po pěti minutách od prvního působení síly (po odstranění počátečního krípu) se vynuloval průhyb a zahájilo měření stálou rychlostí 120 °C/h, při kterém byla sledována grafická závislost průhybu vzorku na teplotě. Zaznamenávána byla teplota, při níž se počáteční průhyb tělesa zvýšil o smluvní průhyb, resp. teplota, při které došlo k přírůstku deformace o 0,2 %. Pro každý materiálový systém byly testovány tři vzorky, jejichž průměrné hodnoty teploty průhybu při zatížení jsou uvedeny v tab. 13. Veškerá naměřená data jsou uvedena v příloze 141.



Obr. 27 Zařízení HDT/Vicat A [68]

Tab. 13 Střední hodnoty teploty průhybu při zatížení PLA struktur

Vzorek	T_f [°C]
PLA	51,2 ± 0,3
PLA 1,5 CaCO ₃	55,7 ± 0,3
PLA 5 CaCO ₃	55,8 ± 0,3
PLA 10 CaCO ₃	55,7 ± 0,3
PLA 10 CeF	55,5 ± 0,3
PLA 10 CeF 1,5 CaCO ₃	55,6 ± 0,3
PLA 10 CeF 5 CaCO ₃	55,7 ± 0,2
PLA 10 CeF 10 CaCO ₃	55,4 ± 0,2
PLA 10 CeF 3 MA	55,3 ± 0,4
PLA 10 CeF 3 MA 1,5 CaCO ₃	55,8 ± 0,3
PLA 10 CeF 3 MA 5 CaCO ₃	55,5 ± 0,2
PLA 10 CeF 3 MA 10 CaCO ₃	55,4 ± 0,2

3.5 Stanovení mechanických vlastností

Tato kapitola se zabývá popisem a výsledky jednotlivých mechanických zkoušek PLA struktur. Za pomoci trhačického zařízení TiraTest 2300 byly stanoveny jejich tahové vlastnosti, pomocí zařízení Hounsfield H10KT byly zjišťovány ohybové vlastnosti a pomocí zařízení CeastResil 5.5 byla měřena jejich rázová houževnatost metodou Charpy. Mechanické vlastnosti byly stanoveny ve standardním prostředí 23/50 dle ČSN EN ISO 291.

3.5.1 Stanovení tahových vlastností

Tato zkouška byla provedena za účelem stanovení modulu pružnosti v tahu (E_t), meze pevnosti v tahu (σ_m) a jmenovitého poměrného prodloužení (ϵ_{tb}). Pro zkoušku tahem byla použita víceúčelová zkušební tělesa typu A dle ČSN EN ISO 3167, která odpovídají tělesům typu 1A dle ČSN EN ISO 527.

Stanovení modulu pružnosti v tahu bylo provedeno metodou ISO 527/1A/1 (rychlost zkoušení 1 mm/min, počáteční měřená délka 50 mm). Pro jeho měření bylo víceúčelové trhačické zařízení TiraTest 2300 opatřeno průtahoměrem MFL-300B, viz

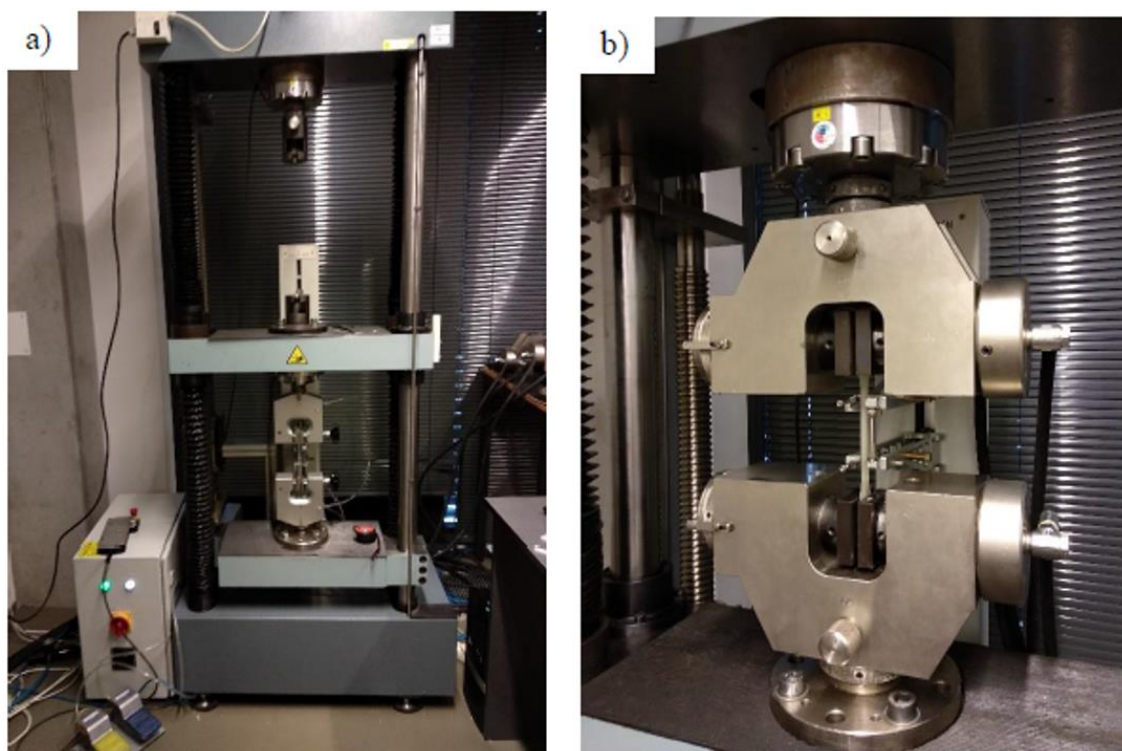


obr. 28. Modul pružnosti v tahu byl stanoven jako sekantový modul, tj. z napětí, odpovídající poměrnému prodloužení $\varepsilon_1 = 0,05 \%$ a $\varepsilon_2 = 0,25 \%$ dle rovnice (2):

$$E_t = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \quad (2)$$

kde je: σ_1	tahové napětí při poměrném prodloužení ε_1	[MPa]
σ_2	tahové napětí při poměrném prodloužení ε_2	[MPa]
ε_1	poměrné prodloužení (0,05 %)	[-]
ε_2	poměrné prodloužení (0,25 %)	[-]

Pevnost v tahu a jmenovité poměrné prodloužení při přetržení byly stanoveny dle metody ISO 527/1A/5 (rychlost posuvu 5 mm/min, upínací vzdálenost mezi čelistmi 115 mm). Dílčí výsledky naměřených hodnot jsou uvedeny v přílohách 125 až 130 a průměrné hodnoty tahových vlastností jsou uvedeny v tab. 14.



Obr. 28 Zařízení pro stanovení tahových vlastností: **a)** víceúčelové trhací zařízení TiraTest, **b)** detail upnutí vzorku s přiloženým průtahoměrem



Tab. 14 Střední hodnoty tahových vlastností PLA struktur

Vzorek	σ_m [MPa]	E_t [MPa]	ε_{tb} [%]
PLA	61,2 ± 0,6	3505 ± 37	5,8 ± 1,4
PLA 1,5 CaCO ₃	58,3 ± 0,6	3642 ± 94	3,7 ± 0,7
PLA 5 CaCO ₃	56,8 ± 0,5	3737 ± 39	3,0 ± 0,3
PLA 10 CaCO ₃	55,8 ± 0,3	3986 ± 66	2,5 ± 0,3
PLA 10 CeF	54,1 ± 0,5	3759 ± 62	3,4 ± 0,5
PLA 10 CeF 1,5 CaCO ₃	54,5 ± 0,3	3887 ± 117	2,9 ± 0,5
PLA 10 CeF 5 CaCO ₃	55,2 ± 1,3	4099 ± 320	2,5 ± 0,3
PLA 10 CeF 10 CaCO ₃	54,6 ± 0,5	4139 ± 110	2,5 ± 0,1
PLA 10 CeF 3 MA	54,2 ± 0,3	3877 ± 120	3,0 ± 0,3
PLA 10 CeF 3 MA 1,5 CaCO ₃	53,9 ± 0,5	3796 ± 72	3,0 ± 0,3
PLA 10 CeF 3 MA 5 CaCO ₃	54,7 ± 0,5	4122 ± 321	2,4 ± 0,4
PLA 10 CeF 3 MA 10 CaCO ₃	53,7 ± 0,3	4242 ± 66	1,9 ± 0,6

3.5.2 Stanovení ohybových vlastností

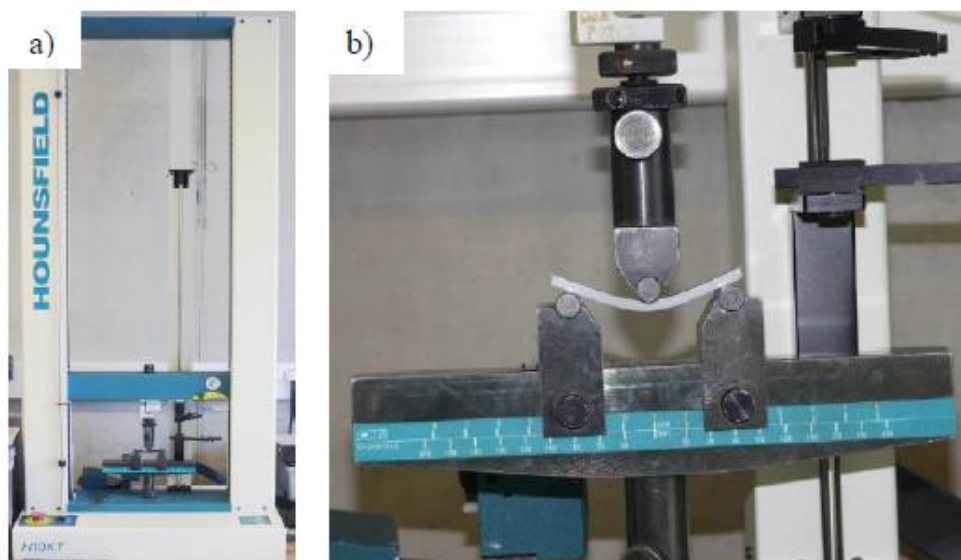
Tato zkouška byla použita za účelem zjišťování chování PLA struktur při namáhání tříbodovým ohybem pro stanovení pevnosti v ohybu (σ_{fM}) a modulu pružnosti v ohybu (E_f) za definovaných podmínek dle ČSN EN ISO 178. Jako zkušební těleso byl použit vzorek obdélníkového průřezu (odebraný ze středové části víceúčelového zkušební tělesa) o rozměrech 80 mm x 10 mm x 4 mm umístěný na dvou podpěrách a uprostřed prohýbán trnem konstantní rychlostí 2 mm/min (viz obr. 29). Modul pružnosti v ohybu byl stanoven dle rovnice (3):

$$E_f = \frac{\sigma_{f2} - \sigma_{f1}}{\varepsilon_{f2} - \varepsilon_{f1}} \quad (3)$$

kde je: σ_{f1} ohybové napětí pro deformaci ε_{f1} [MPa]
 σ_{f2} ohybové napětí pro deformaci ε_{f2} [MPa]
 ε_{f1} deformace ohybem (0,05 %) [-]
 ε_{f2} deformace ohybem (0,25 %) [-]



Jednotlivé střední hodnoty ohybových charakteristik jsou uvedeny v tab. 15, dílčí naměřené výsledky jsou přiloženy v přílohách 131 až 136.



Obr. 29 Zařízení pro stanovení ohybových vlastností:
a) zkušební zařízení Hounsfield H10KT, b) detail zatěžovaného zkušební vzorku

Tab. 15 Střední hodnoty ohybových vlastností PLA struktur

Vzorek	σ_{fM} [MPa]	E_f [MPa]
PLA	105,2 ± 0,6	3066 ± 77
PLA 1,5 CaCO ₃	102,1 ± 1,2	3545 ± 28
PLA 5 CaCO ₃	100,9 ± 0,2	3722 ± 134
PLA 10 CaCO ₃	92,0 ± 2,8	3918 ± 56
PLA 10 CeF	98,2 ± 0,6	3736 ± 30
PLA 10 CeF 1,5 CaCO ₃	101,0 ± 0,7	3784 ± 43
PLA 10 CeF 5 CaCO ₃	97,6 ± 1,7	3917 ± 43
PLA 10 CeF 10 CaCO ₃	96,4 ± 0,7	4014 ± 45
PLA 10 CeF 3 MA	98,7 ± 0,5	3728 ± 60
PLA 10 CeF 3 MA 1,5 CaCO ₃	98,4 ± 0,8	3752 ± 88
PLA 10 CeF 3 MA 5 CaCO ₃	97,2 ± 0,8	3936 ± 24
PLA 10 CeF 3 MA 10 CaCO ₃	93,0 ± 2,3	4121 ± 57



3.5.3 Rázová houževnatost Charpy

Rázová houževnatost Charpy byla stanovena metodou ISO 179-1/eU na zkušebních tělesech obdélníkového průřezu o rozměrech 80 mm x 10 mm x 4 mm (odebraných ze středové části víceúčelových zkušebních těles). Směr rázu byl veden středem vzdálenosti mezi podpěrami na úzkou stranu tělesa nominálně konstantní rychlostí 2,9 m/s. Výsledná rázová houževnatost byla vypočtena dle rovnice (4). Střední hodnoty rázové houževnatosti jsou uvedeny v tab. 16 a dílčí výsledky v přílohách 137 až 140.

$$a_{cu} = \frac{E_c}{b * h} * 10^3 \quad (4)$$

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

Tab. 16 Střední hodnoty rázové houževnatosti Charpy PLA struktur

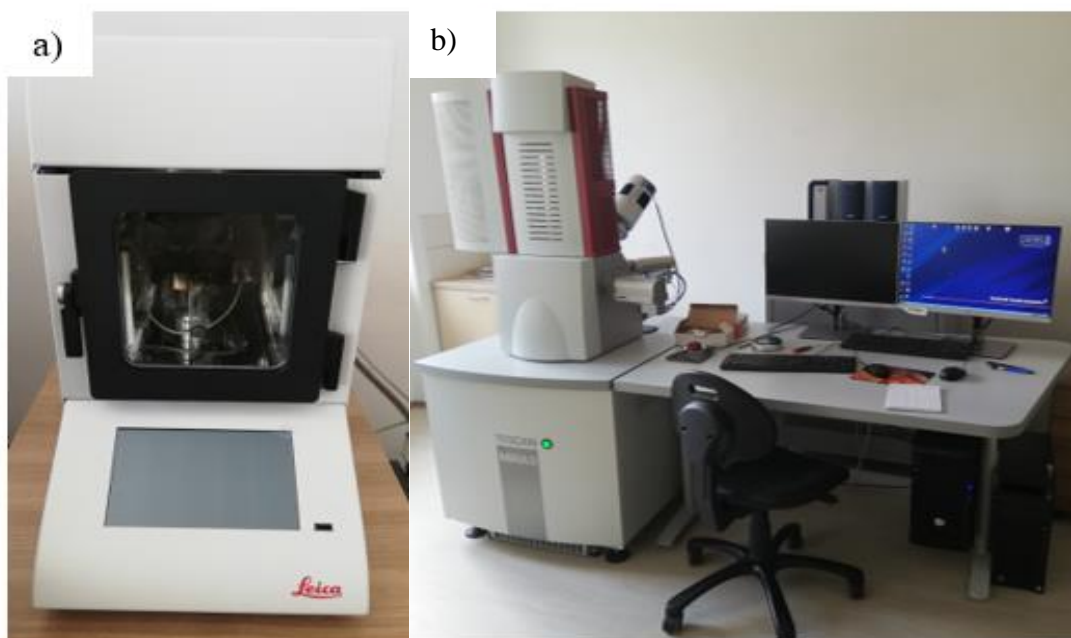
Vzorek	a_{cu} [kJ/m ²]
PLA	18,6 ± 1,2
PLA 1,5 CaCO ₃	15,9 ± 1,3
PLA 5 CaCO ₃	13,8, ± 1,5
PLA 10 CaCO ₃	12,0 ± 1,4
PLA 10 CeF	17,0 ± 1,8
PLA 10 CeF 1,5 CaCO ₃	17,5 ± 1,8
PLA 10 CeF 5 CaCO ₃	15,0 ± 1,4
PLA 10 CeF 10 CaCO ₃	12,2 ± 2,0
PLA 10 CeF 3 MA	15,9 ± 2,0
PLA 10 CeF 3 MA 1,5 CaCO ₃	15,2 ± 1,9
PLA 10 CeF 3 MA 5 CaCO ₃	13,9 ± 1,4
PLA 10 CeF 3 MA 10 CaCO ₃	12,6 ± 2,0



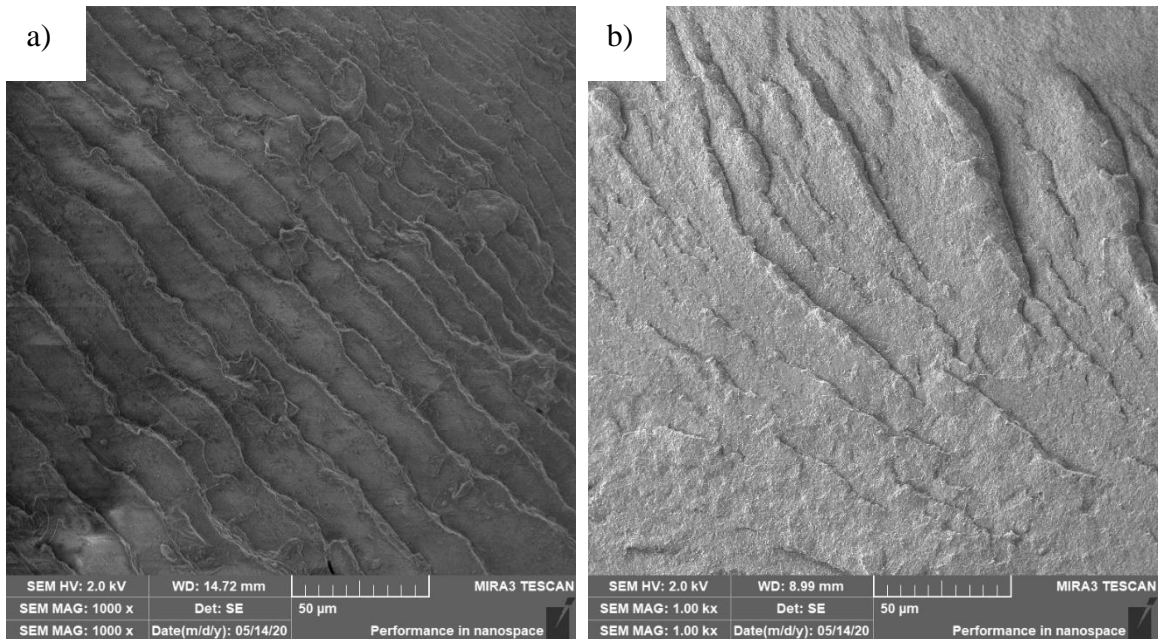
3.6 Studie morfologie lomových ploch

Pro studium morfologie lomových ploch polymerních systémů vytvořených v rámci diplomové práce byla použita rastrovací elektronová mikroskopie (SEM). Samotné měření probíhalo ve vakuové komoře, kdy na vzorek dopadá svazek urychlených elektronů. Za pomoci elektrického nebo magnetického pole je možné tento svazek zaměřit na jednotlivé části vzorku a tím docílit požadovaného zvětšení.

Příprava vzorků spočívala v uložení zkušebních těles do mrazicího boxu (FRYKA B35-50), kde byla zchlazena na teplotu $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ a při této teplotě kondicionována po dobu 12 hodin. Tato tělesa byla následně přeražena na rázovém kladivu CeastResil 5.5. Z takto přeražených těles byly odebrány vzorky požadované velikosti, jež byly za pomoci uhlíkové pásky připevněny na terčíky. Pro docílení lepšího odrazu elektronů došlo před samotným pozorováním k pokovení vzorků. K tomuto účelu bylo použito pokovovací zařízení Leica EM ACE200 (viz obr. 30a) a nanese na vrstva stříbra o tloušťce 3 nm. Takto pokovené vzorky byly vloženy do komory elektronového mikroskopu TESCAN MIRA3 (viz obr. 30b). Snímky vybraných polymerních systémů jsou znázorněny na obr. 31 až obr. 33.

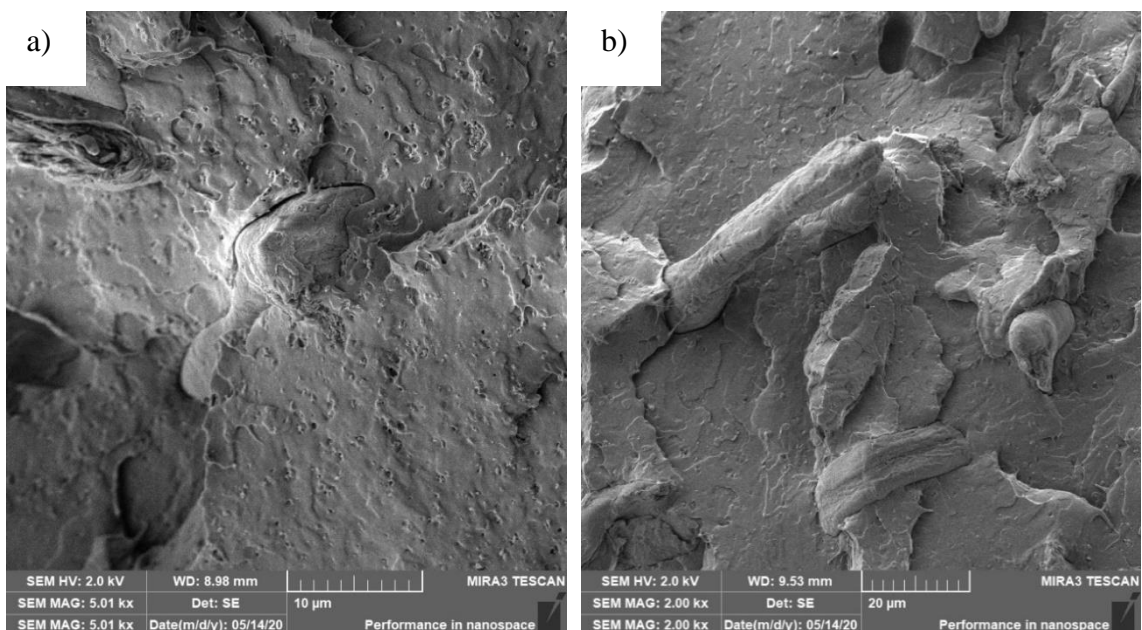


Obr. 30 Zařízení použitá při studii lomových ploch:
a) pokovovací zařízení Leica EM ACE200, b) elektronový mikroskop TESCAN MIRA3



Obr. 31 Přehledové snímky polymerních systémů:
a) čistá PLA, b) PLA 10 CaCO₃

Na obr. 31a je znázorněna struktura křehkého lomu čisté polymerní PLA matrice. Na obr. 31b se nachází PLA matrice obsahující 10 hm. % uhlíčitanu vápenatého, na kterém je možné pozorovat rovnoměrnou distribuci částic. Z obou uvedených snímků je patrné, že došlo k předpokládanému křehkému lomu takto připraveného polymerního systému.

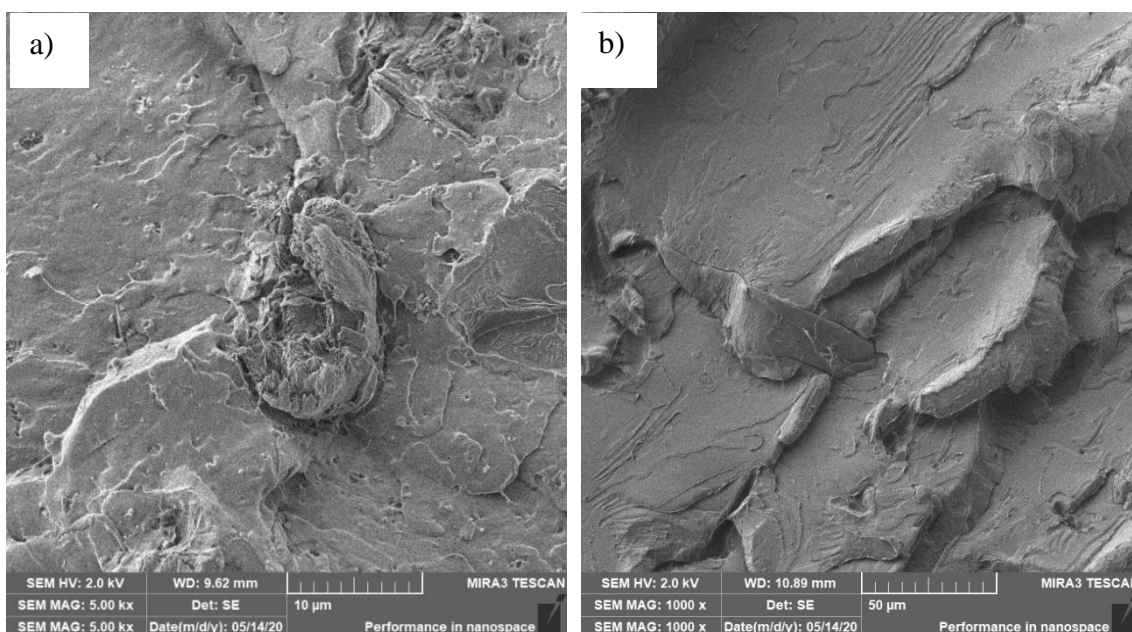


Obr. 32 Snímky PLA struktur s CeF a CaCO₃ roubované maleinanhydridem:
a) PLA 10 CeF 3 MA 5 CaCO₃, b) PLA 10 CeF 3 MA 1,5 CaCO₃



Na obr. 32 lze vidět dva polymerní systémy s přidáním celulóзовými vlákny s různým obsahem uhličitanu vápenatého. Na obr. 32a je znázorněn polymerní systém obsahující 10 hm. % celulóзовých vláken a 5 hm. % uhličitanu vápenatého, na obr 32b se nachází polymerní systém s nižším obsahem uhličitanu vápenatého (1,5 hm. %). Z obou snímků je zřejmé rovnoměrné rozmístění uhličitanu vápenatého ve struktuře PLA matrice. Zároveň u obou snímků je parná dobrá adheze polymerní matrice k celulóзовým vláknům.

Z obr. 33a, kde je zobrazen snímek polymerního systému bez roubování maleinanhydridem, lze vidět dobrou adhezi celulóзовých vláken k PLA matrici. Mezi polymerním systémem s modifikací a bez modifikace MA tak není žádný výrazný rozdíl, což potvrdily i provedené mechanické zkoušky. Z obr. 33b, na kterém je znázorněn referenční snímek PLA matrice s celulóзовými vlákny, je viditelná dobrá adheze polymerní matrice k celulóзовým vláknům.



Obr. 33 Snímky polymerních struktur s celulóзовými vlákny bez maleinanhydridu:
a) PLA 10 CeF 1,5 CaCO₃, **b)** PLA 10 CeF



4 Vyhodnocení a diskuze výsledků

V této části diplomové práce je hodnocen nukleační účinek minerálního plniva na bázi uhličitanu vápenatého při výrobě kompozitních struktur s PLA matricí a celulózovými vlákny. Tento účinek je vyhodnocován v závislosti na hmotnostním obsahu uhličitanu vápenatého v kompozitním systému. Samotný nukleační účinek byl hodnocen na základě změny stupně krystalinity, teplotních vlastností materiálů v oblasti jejich primární a sekundární krystalizace a mechanických vlastností vyhotovených kompozitních systémů.

4.1 Vyhodnocení strukturních a teplotních vlastností

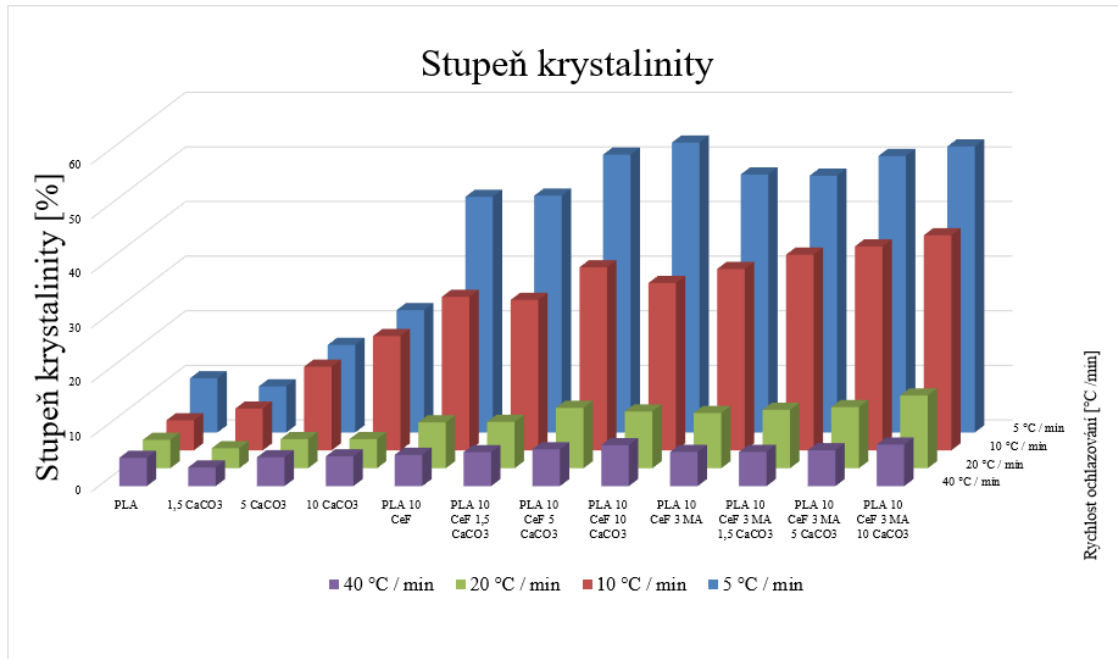
V této podkapitole jsou vyhodnoceny teplotní a strukturní vlastnosti PLA kompozitů na základě experimentálního měření pomocí DSC metody, TG analýzy a stanovení teploty průhybu při zatížení, viz kap. 3.4. Největší pozornost je věnována změnám stupně krystalinity kompozitních struktur v závislosti na obsahu plniva při různých rychlostech ochlazování.

4.1.1 Vyhodnocení strukturních a teplotních vlastností metodou diferenční snímací kalorimetrie

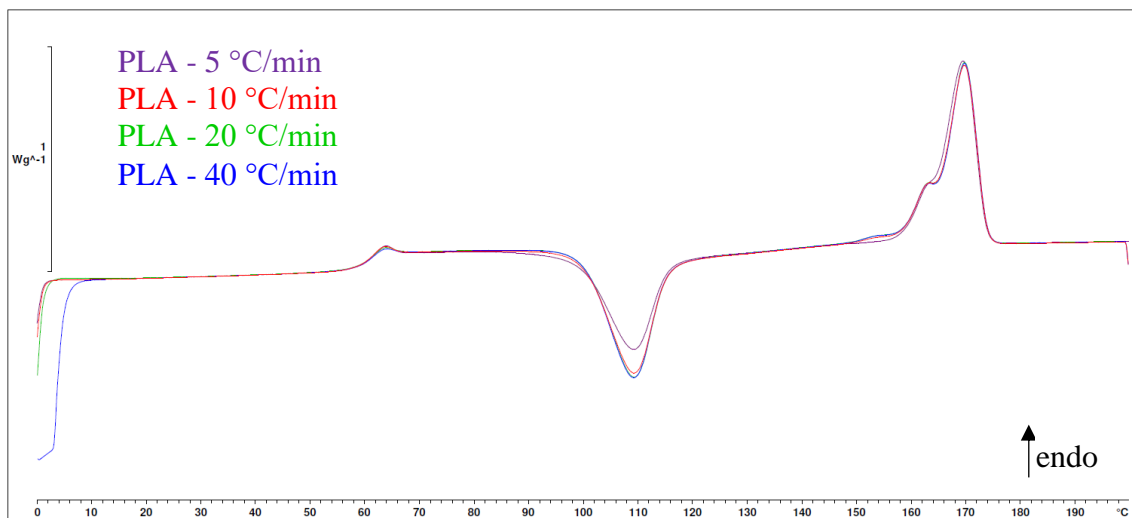
Diferenční snímací kalorimetrie byla použita k hodnocení průběhu krystalizace připravených PLA struktur. Hodnoceny byly jednotlivé fáze ohřevu a chlazení dle teplotního cyklu popsaného na obr. 23, který umožňuje analýzu vlivu rychlosti chlazení na teplotní a strukturní změny kompozitního systému. Diskutovány jsou také výsledky z první fáze ohřevu (před odstraněním tepelné historie materiálů), které odráží reálné strukturní vlastnosti vyhotovených vzorků a jsou v interakci s výsledky jejich mechanických vlastností diskutovaných v kap. 4.2. Hlavními sledovanými parametry materiálů byly: teplota a změna entalpie primární krystalizace ($T_{p,c}$, ΔH_c), teplotní a entalpické změny v oblasti sekundární krystalizace ($T_{p,sc}$, ΔH_{sc}) a v oblasti tání ($T_{p,m}$, ΔH_m), pomocí nichž byl stanoven stupeň krystalinity (x_c). Teploty skelného přechodu (T_g) a tání ($T_{p,m}$) jsou určeny typem polymerní matrice a nejsou ovlivněny přidáními plnivy (viz tab. 9), jejich hodnoty jsou konstantní, nezávislé na typu a množství použitého plniva ($T_g = 60 \pm 1 \text{ °C}$ a $T_{p,m} = 169 \pm 1 \text{ °C}$).



Výsledky DSC analýzy potvrzují obecné poznatky, že se snižující se rychlostí chlazení dochází u polymerních materiálů k nárůstu entalpických přeměn v oblasti primární krystalizace z taveniny a tím i krystalického podílu v jejich struktuře, dále pak že čistá biopolymerní matrice PLA 3001D velmi obtížně krystalizuje [3]. Změna stupně krystalinity polymerních struktur (v závislosti na rychlosti chlazení a jejich materiálové kompozici) je uvedena na obr. 34.

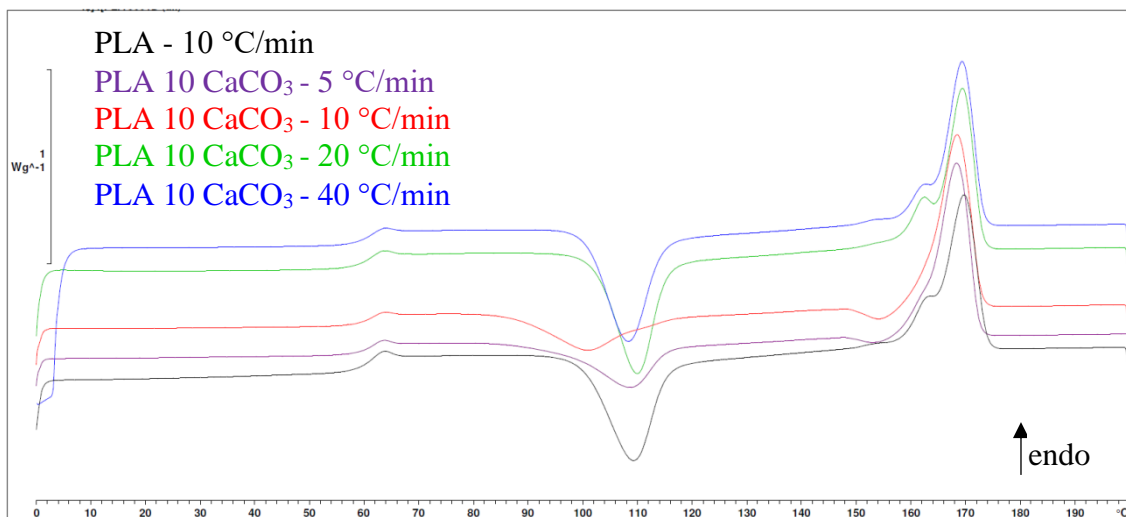


Obr. 34 Porovnání stupně krystalinity v závislosti na druhu PLA systému a rychlosti jeho chlazení z taveniny



Obr. 35 DSC křivky (fáze ohřevu: 10 °C/min): vliv rychlosti chlazení taveniny na termické a strukturální vlastnosti PLA matrice

Na obr. 35 je znázorněn vliv rychlosti chlazení taveniny na termické a strukturní vlastnosti PLA matrice. Tento vliv je zjišťován z fáze ohřevu, která následuje po fázi chlazení při dané rychlosti. Z obrázku nejsou patrné výrazné rozdíly, což potvrdil i výpočet stupně krystalinity, který je pro rychlosti 10 °C/min až 40 °C/min roven 5 %. Nárůst je patrný až u rychlosti chlazení 5 °C/min, kdy stupeň krystalinity dosáhl hodnoty 9,9 %, což vypovídá o špatné krystalizaci matrice PLA 3001D.

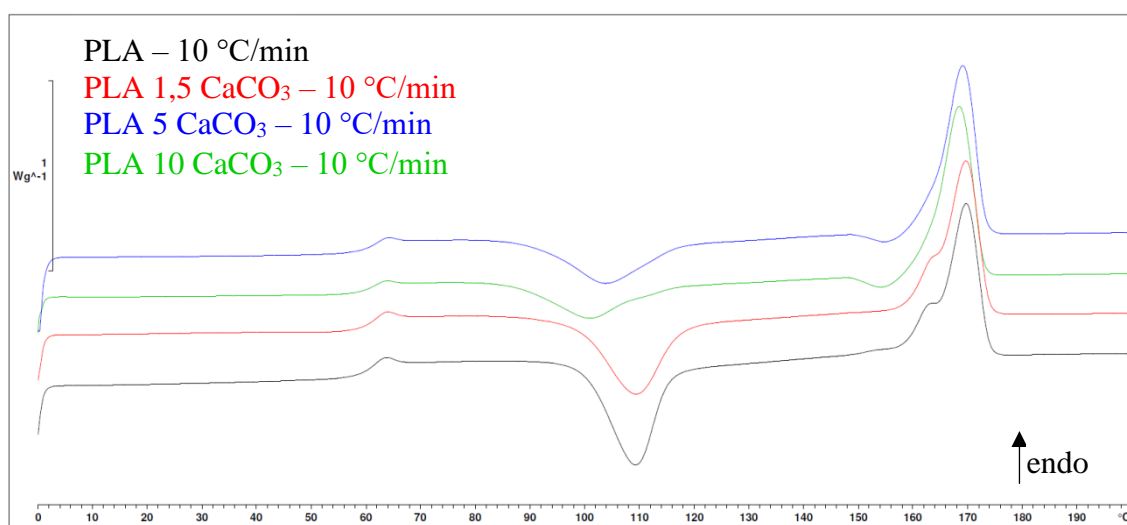


Obr. 36 DSC křivky (fáze ohřevu: 10 °C/min): vliv rychlosti chlazení na termické a strukturní vlastnosti polymerního systému PLA s 10 hm. % CaCO₃

Z obr. 36, na kterém je zobrazeno porovnání vlivu plniva a rychlosti chlazení na termické a strukturní vlastnosti polymerního systému PLA obsahující 10 hm. % uhličitanu vápenatého, je patrné, že přidáním 10 hm. % CaCO₃ dojde ke snížení podílu sekundární krystalizace materiálu. Tato změna je zapříčiněna zvýšením změny entalpie primární krystalizace (viz tab. 10), což vede u polymeru k nárůstu stupně krystalinity. Při rychlosti chlazení taveniny 10 °C/min dojde vlivem 10 hm. % CaCO₃ k nárůstu stupně krystalinity z 5,5 % na 20,9 %. Z uvedených křivek je dále patrný snižující se podíl sekundární krystalizace v závislosti na rychlosti ochlazování taveniny. Při rychlosti chlazení 40 °C/min bylo u polymerního systému PLA s 10 hm.% CaCO₃ dosaženo stupně krystalinity 5,5 %, zatímco při rychlosti chlazení 5 °C/min bylo dosaženo stupně krystalinity 22 % (4 násobný nárůst), avšak ani u takto pomalé rychlosti chlazení nedošlo k odstranění fáze sekundární (dodatečné) krystalizace materiálu.

Na následujícím obr. 37 je zhodnocen samotný vliv množství uhličitanu vápenatého na krystalizaci PLA při standardizované rychlosti chlazení taveniny

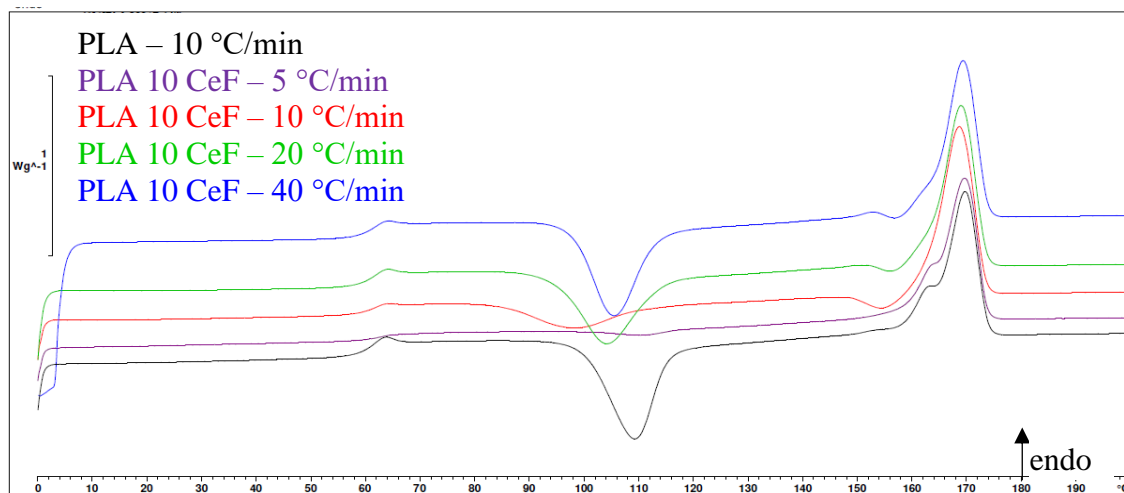
10 °C/min. Na první pohled je patný snižující se podíl sekundární krystalizace materiálu, při zvyšujícím se množstvím uhličitanu vápenatého. Krystalinita se měnila od 7,6 % při obsahu 1,5 hm. % CaCO₃ do 20,1 % při obsahu 10 hm. % uhličitanu vápenatého. Zároveň je patrný posuv střední hodnoty teploty sekundární krystalizace ze 109 °C u PLA matrice na 100 °C u polymerního systému obsahujícího 10 hm. % CaCO₃. Tento posuv je dán zvyšujícím se podílem plniva v matrici. Se zvyšující se rychlostí chlazení taveniny je však pozitivní vliv zvyšujícího se množství minerálního plniva na krystalizaci PLA eliminován a krystalinita PLA s CaCO₃ (v množství 1,5 až 10 hm. %) je shodná s krystalinitou samotné PLA.



Obr. 37 DSC křivky (fáze ohřevu: 10 °C/min): vliv obsahu uhličitanu vápenatého na termické a strukturní vlastnosti PLA matrice

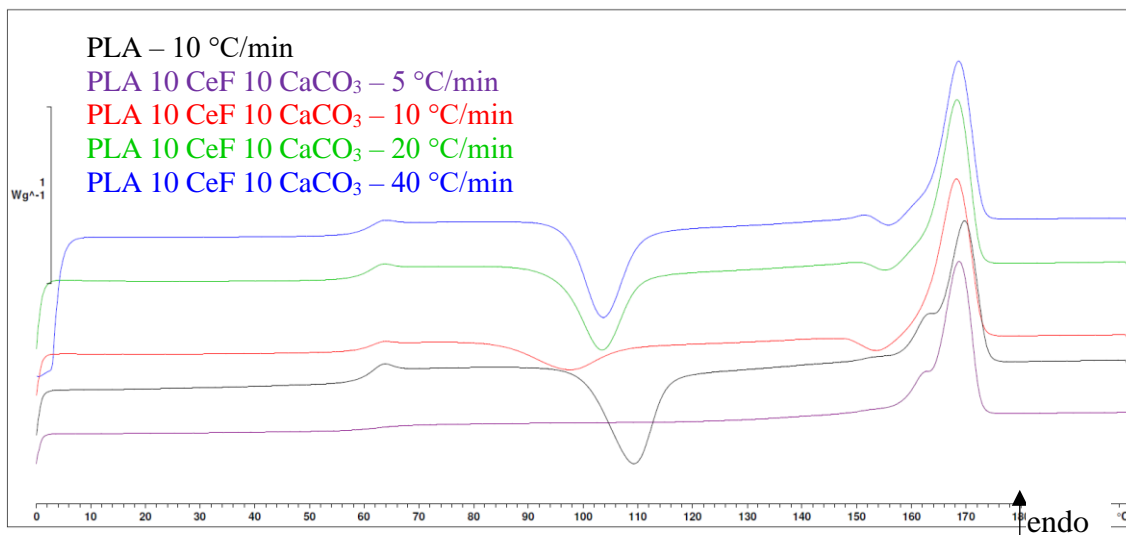
Dále byl zkoumán účinek 10 hm. % celulóзовých vláken na krystalizaci PLA, který je uveden na obr. 38. Z uvedeného obrázku je patrný rychlejší úbytek sekundární krystalizace při snižující se rychlosti chlazení, nežli tomu bylo u PLA se stejným množstvím uhličitanu vápenatého (10 hm. %). Zároveň při rychlosti ochlazování 5 °C/min byla sekundární krystalizace takřka odstraněna a u materiálu bylo dosaženo stupně krystalinity 43 %, což je téměř dvojnásobek krystalinity PLA matrice s 10 hm. % uhličitanu vápenatého (22 %) a více jak čtyřnásobek při srovnání s matricí PLA (10 %). Toto svědčí o skutečnosti, že celulóзовá vlákna mají na stupeň krystalinity větší vliv, než uhličitan vápenatý, resp. že celulóзовá vlákna mají větší nukleační účinek při krystalizaci PLA. Rozdíly v nukleačním účinku použitých plniv se však výrazně snižují se zvyšující se rychlostí chlazení taveniny. Při rychlosti chlazení 40 °C/min dosahuje materiálová

struktura PLA 10 CeF stupně krystalinity 5,7 %, u PLA 10 CaCO₃ hodnoty 5,5 % a samotná polymerní matrice 5,2 %. Všechny tři typy polymerních struktur vykazují tedy při rychlosti chlazení ≥ 40 °C/min stejný krystalický podíl ve struktuře materiálu.



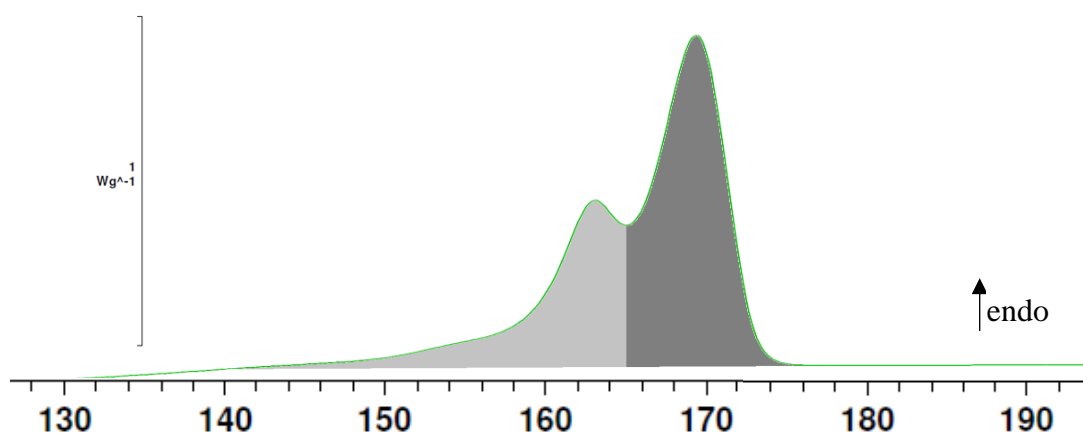
Obr. 38 DSC křivky (fáze ohřevu: 10 °C/min): vliv rychlosti chlazení na termické a strukturální vlastnosti polymerního systému PLA s 10 hm. % CaCO₃

Při hodnocení průběhu krystalizace je patrné, že PLA, jako špatně krystalizující polymer, vykazuje při všech testovaných rychlostech oblast sekundární (dodatečné, studené) krystalizace (viz obr. 35). Krystalizace za studena je exotermický proces, který nastává při zahřívání vzorku v důsledku předchozí nedostatečné primární krystalizace z taveniny vlivem rychlého chlazení. Pod teplotou skelného přechodu je pohyblivost makromolekul omezená, a proto ke studené krystalizaci může docházet pouze nad touto teplotou. Tato oblast se u studovaných materiálů nachází cca. v rozmezí od 90 °C do 110 °C v závislosti na obsahu a typu plniva (viz obr. 37) a týká se oblastí, které při primární krystalizaci nedosáhly rovnovážného stavu. Z literární rešerše vyplývá, že vlivem studené krystalizace dochází u polymerů k nárůstu tloušťky krystalických lamel a jejich dodatečného smrštění. Oblast sekundární krystalizace se nepodařilo odstranit samotným přidáním minerálního plniva (do sledovaného množství 10 hm. %), její odstranění bylo zaznamenáno až při 10 hm. % celulóзовých vláken a $\geq 1,5$ hm. % uhličitanu vápenatého v PLA matrici, avšak pouze při rychlosti ochlazování 5 °C/min (viz obr. 39).



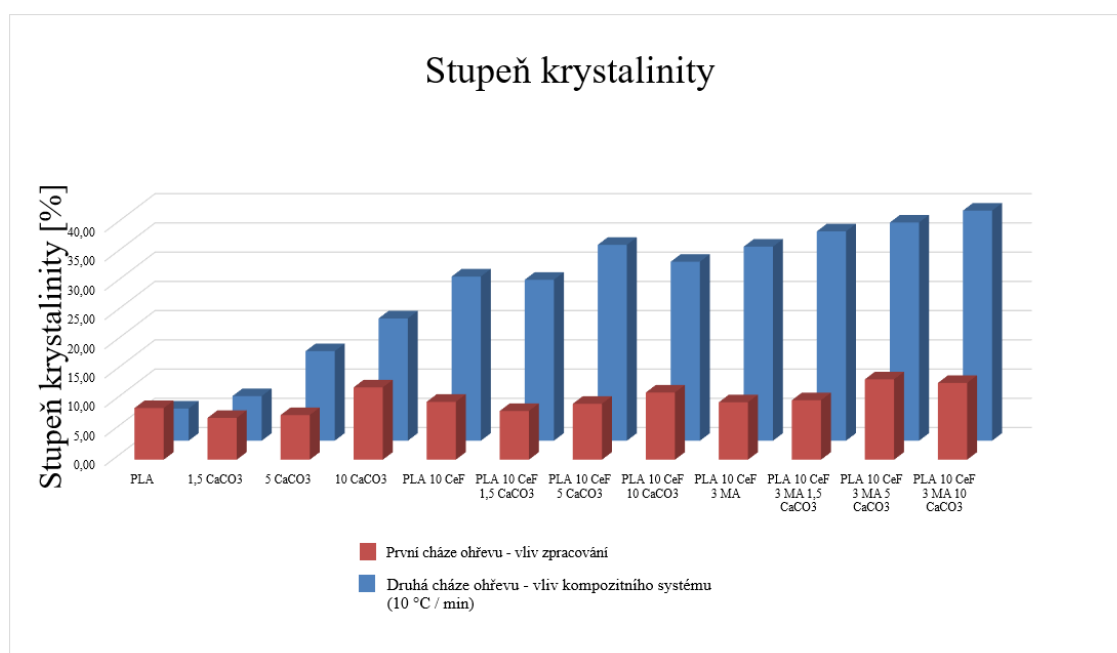
Obr. 39 DSC křivky (fáze ohřevu: 10 °C/min): vliv rychlosti chlazení na průběh sekundární krystalizace PLA

Vliv maleinanhydridové úpravy je patrný u čisté PLA matrice s 10 hm. % CeF, kdy došlo ke zvýšení stupně krystalinity případně u PLA matrice s 10 hm. % CeF a 1,5 hm. % CaCO₃ a to pouze u nízkých rychlostí chlazení taveniny kdy dochází k nárůstu stupně krystalinity o 9 % až 18 %. Při zvyšování hm. % uhličitanu vápenatého, případně při zvyšování rychlosti chlazení dochází k vymizení vlivu maleinanhydridové úpravy. Tento vliv byl prokázán po odstranění teplotní historie výstřiků. Naopak při hodnocení reálného stavu výstřiků dochází k nejvyššímu navýšení stupně krystalinity u kompozitní struktury s obsahem 5 hm. % uhličitanu vápenatého kdy vzrostl stupeň krystalinity o 44 %. V případě 10 hm. % CaCO₃ došlo k nárůstu o 14 %.



Obr. 40 Rozdílné teploty tání pravidelných (α) a nepravidelných (α') krystalitů

V některých DSC křivkách kompozitních PLA struktur bylo pozorováno několik vrcholů tání (viz příklad na obr. 40). Toto chování souvisí s transformačními přeměnami α' -/ α polymorfních krystalitů, jak ve svých studiích uvádí např. Di Lorenzo [69] nebo Zhang J a kol. [70]. Z těchto studií je zřejmé, že polymorfní přeměny PLA jsou závislé na rychlosti chlazení i na množství a typu nukleačních přísad. Obdobně je tomu i v rámci této diplomové práce, viz obr. 36 až obr. 38. Více vrcholů v oblasti tání značí přítomnost nedokonalých α' -krystalitů, které začínají tát při nižší teplotě. Tyto nedokonalé krystality jsou metastabilní a při překonání teplotní hranice jejich stability dojde k transformaci na stabilní (α) formu. Z obr. 37 vyplývá, že se zvyšujícím se množstvím CaCO_3 dochází k eliminaci nestabilních α' -krystalitů, obdobný efekt byl zaznamenán také přidáním 10 hm. % celulósových vláken, viz obr. 38.



Obr. 41 Porovnání stupně krystalinity při prvním a druhém ohřevu

Na obr. 41 je zhodnocen stupeň krystalinity kompozitních materiálů u PLA výstřiků, který odráží termodynamické podmínky chlazení při jejich výrobě. Výsledky jsou porovnány se stupni krystalinity materiálových struktur po odstranění jejich tepelné historie a následném chlazení standardizovanou rychlostí 10 °C/min. Z výsledků je patrný poměrně nízký stupeň krystalinity materiálů výstřiků, který je dán strukturními vlastnostmi PLA matrice a rychlostí jejich chlazení při zpracování. Polymerní materiály byly vstřikovány do „studené“ formy s teplotou temperace 25 °C (odpovídající





materiálové specifikaci PLA), což představuje velmi vysokou rychlost chlazení, která měla za následek potlačení primární krystalizace materiálu z taveniny.

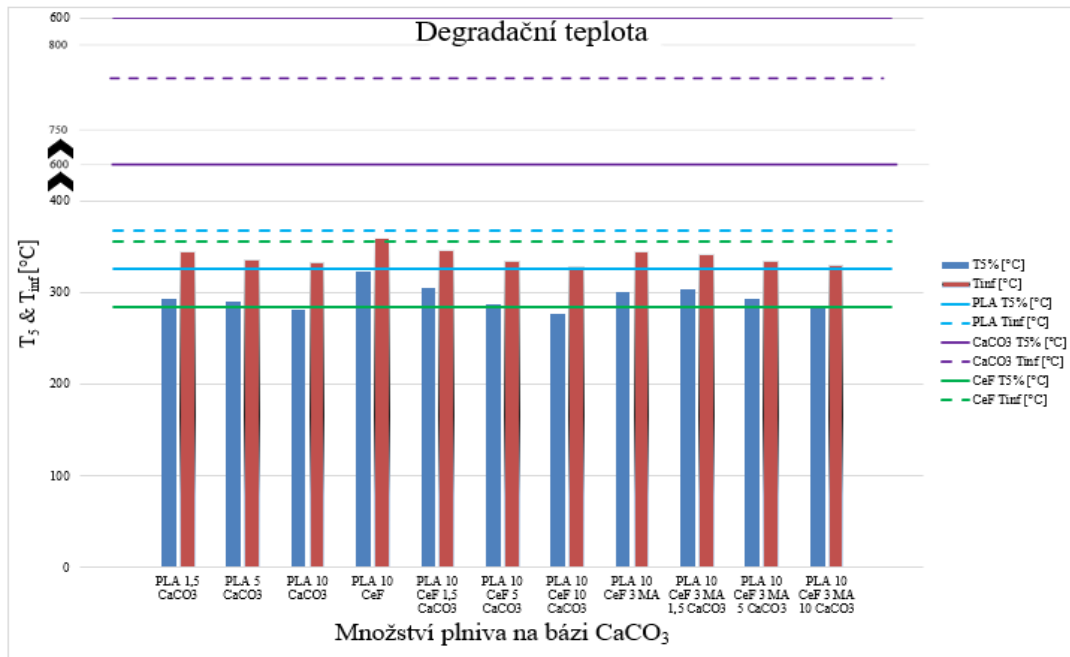
Patrný je však nárůst krystalinity při přidání 10 hm. % uhličitanu vápenatého a to o 3,5 % oproti čisté PLA matici (na rozdíl od přidání 10 hm. % celulózných vláken). Obdobného zvýšení stupně krystaliny bylo dosaženo i u polymerních systémů s maleinanhydridovou úpravou. U těchto systémů došlo ke zvýšení o 1,6 % až 4,2 % v závislosti na množství minerálního plniva. Zvýšení stupně krystalinity při použití maleinanhydridové úpravy odpovídá předchozím experimentálním výzkumům realizovaným na FS TUL [2]. Tento nízký rozdíl ve stupni krystalinity materiálů výstřiků (7,2 % až 13,8 %) má poté vliv na mechanické zkoušky v následujících kapitolách, kdy nemusí být pozorovaný rozdíl ve vlastnostech materiálových systémů, vzhledem k minimálním rozdílům v krystalinitě.

4.1.2 Vyhodnocení termické degradace kompozitních struktur

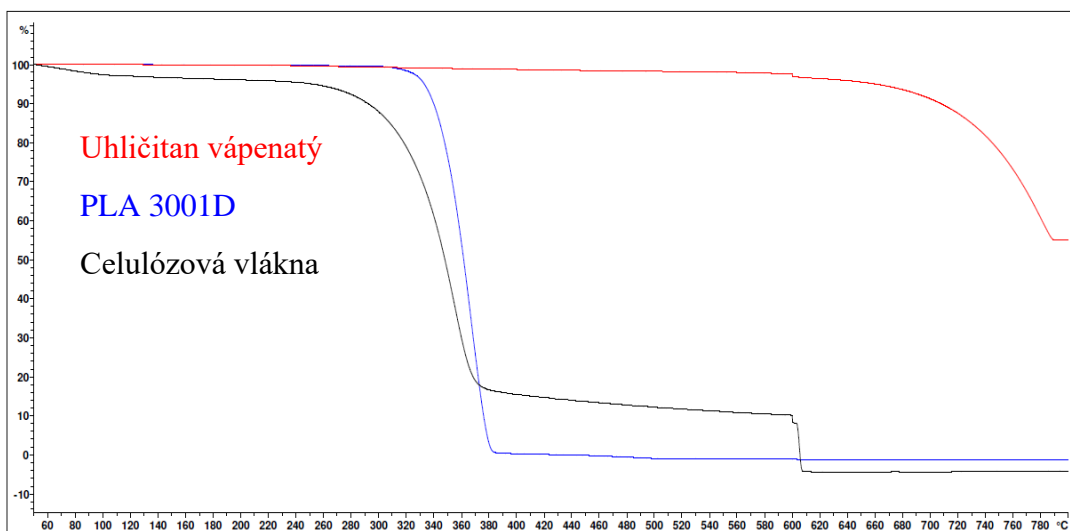
Z naměřených hodnot termogravimetrické analýzy (uvedených v tab. 12) byla sestrojena grafická závislost teploty rozkladu na materiálovém složení kompozitních struktur (viz obr. 42). Teplota rozkladu je znázorněna pomocí teplot, při nichž došlo k 5 % úbytku hmotnosti (T_5) a maximálnímu úbytku hmotnosti vzorků (T_{inflex}). Teplota T_5 bývá v literatuře označována jako počátek termické degradace materiálu. Z grafické závislosti na obr. 42 je patrné, že s přibývajícím množstvím částicového plniva (CaCO_3) dochází u polymerních systémů ke snižování počáteční teploty termického rozkladu. Toto zjištění neodpovídá teoretickým poznatkům, kdy by uhličitan vápenatý, s počáteční teplotou degradace 600 °C, měl posouvat počátek degradace matrice do vyšších teplot. Ke stejným závěrům dospěli i Nekhamanurak a kol. [72]. Při studiu vlivu uhličitanu vápenatého na PLA matici zjistili, že povrch použitého uhličitanu vápenatého je ošetřen mastnou kyselinou, která zabraňuje shlukování částic během skladování a manipulace. Tato kyselina poté při vyšší teplotě reagovala s PLA řetězci a docházelo k jejich štěpení, což zapříčinilo snížení počátku termické degradace oproti čisté PLA matici. Z výsledků experimentálního měření diplomové práce lze konstatovat, že u PLA s 10 hm. % CaCO_3 došlo k poklesu počáteční teploty degradace o 13,4 %. Nejnižší pokles je patrný u kompozitního systému obsahujícího 10 hm. % celulózných vláken (pokles o 1 %), takto nízký pokles je způsoben blízkými teplotami rozkladu celulózných vláken a PLA matrice (viz obr. 39). Při použití obou typů výztuží došlo k poklesu o 6 % až 14 %.



Shodným způsobem se mění i teplota termického rozkladu při maximálním úbytku hmotnosti materiálu, kdy byl zaznamenán pokles o 2,2 % u matrice s celulóзовými vlákny a až o 10,3 % u PLA matrice roubované maleinanhydridem obsahující 10 hm. % celulóзовých vláken i uhličitanu vápenatého.



Obr. 42 Porovnání počátku a průběhu degradačních teplot PLA struktur



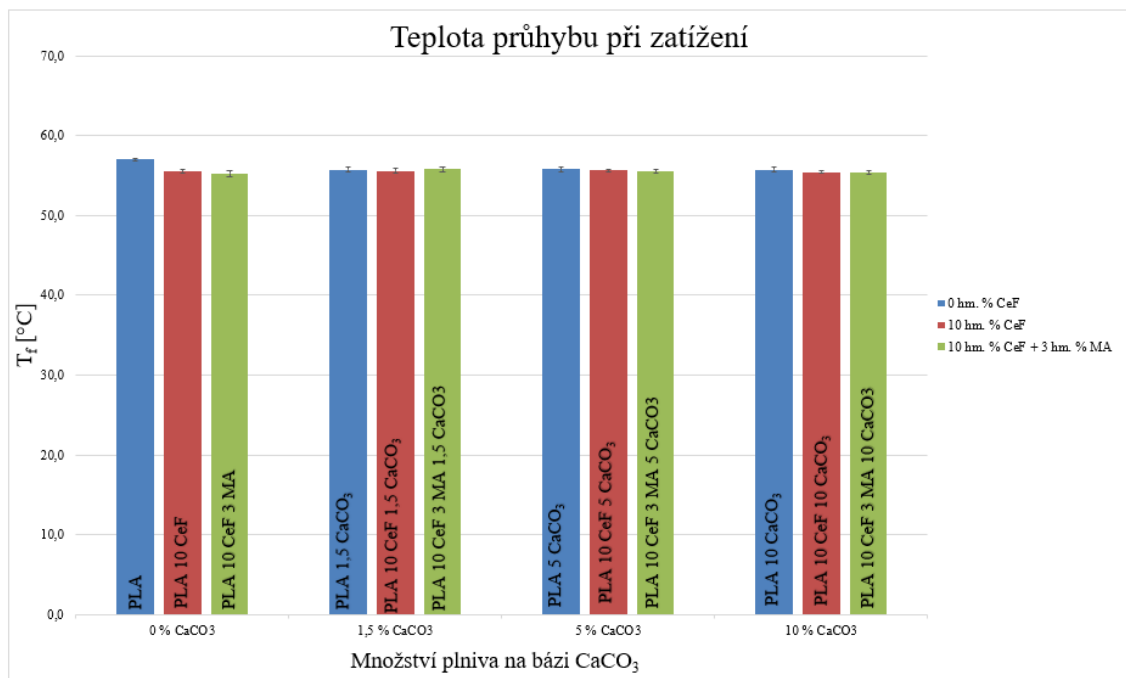
Obr. 43 Termogram čistých složek: PLA, uhličitan vápenatý, celulóзовá vlákna

Z obr. 42 je zřejmé, že počátek termického rozkladu celulóзовých vláken (T₅) nastává cca o 48 °C dříve než u PLA matrice, zatímco teploty termického rozkladu při

nejvyšším úbytku hmotnosti (T_{inflex}) se liší pouze o 6 °C. Tento rozdíl teplot vypovídá o pozvolnějším zlomu TG křivky celulóзовých vláken, resp. o užší teplotní oblasti termické degradace PLA matrice. Rozdílný průběh termické degradace čistých složek (PLA, CaCO_3 , celulóзовá vlákna) je patrný z obr. 43.

4.1.3 Vyhodnocení teploty průhybu při zatížení

Teplota průhybu při zatížení byla vyhodnocena metodou A dle ČSN EN ISO 75, viz tab. 13. Přidáním celulóзовých vláken i uhličitanu vápenatého do PLA matrice byl zaznamenán její mírný pokles cca o 2 °C, viz obr. 44. Tato změna je na základě praktických zkušeností s měřením teploty průhybu polymerních materiálů při zatížení na hranici statistické významnosti. Z výsledků je zřejmé, že přidáním vyššího množství minerálního plniva se teplota průhybu nemění. Její hodnota je odrazem struktury PLA matrice, u které převládá amorfnní podíl (viz hodnoty stupně krystalinity materiálů výstřiků uvedených v kap. 4.1.1 na obr. 41, u nichž se v důsledku rychlého chlazení nepodařilo vlivem plniva výrazně zvýšit stupeň krystalinity) a koresponduje tak s teplotou počátku skelného přechodu, což je typické chování amorfnních termoplastů.



Obr. 44 Porovnání teploty průhybu při zatížení

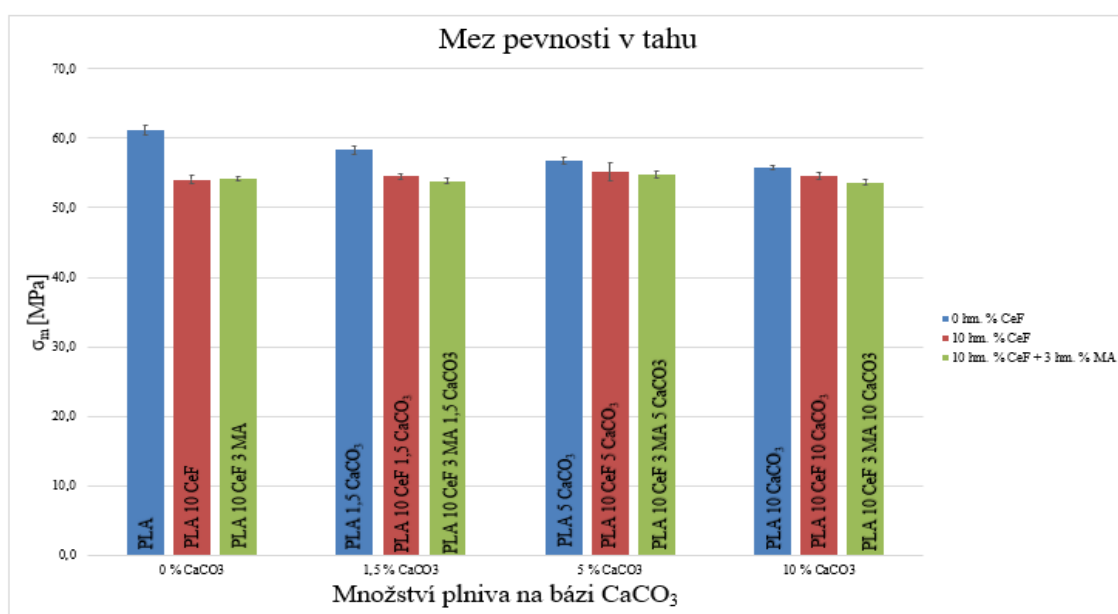
4.2 Vyhodnocení mechanických vlastností

Hodnocení mechanických zkoušek probíhalo na základě zjištěných průměrných hodnot z experimentální části této práce. Ve výsledcích jsou místy patrné velké směrodatné odchylky, které jsou však u kompozitních materiálů běžné. Další ovlivnění mechanických vlastností může být zapříčiněno rychlostí ochlazování vzorků při vstřikování a tím výrazného podílu amorfnní fáze ve struktuře výstřiků, viz kap. 4.1.1.

4.2.1 Vyhodnocení tahových vlastností

Při vyhodnocování tahových vlastností byly za pomoci dat naměřených dle ISO 527/1A hodnoceny mez pevnosti v tahu (σ_m), modul pružnosti v tahu (E_t) a jmenovité poměrné prodloužení při přetržení (ϵ_{tb}), viz obr. 45 až obr. 47.

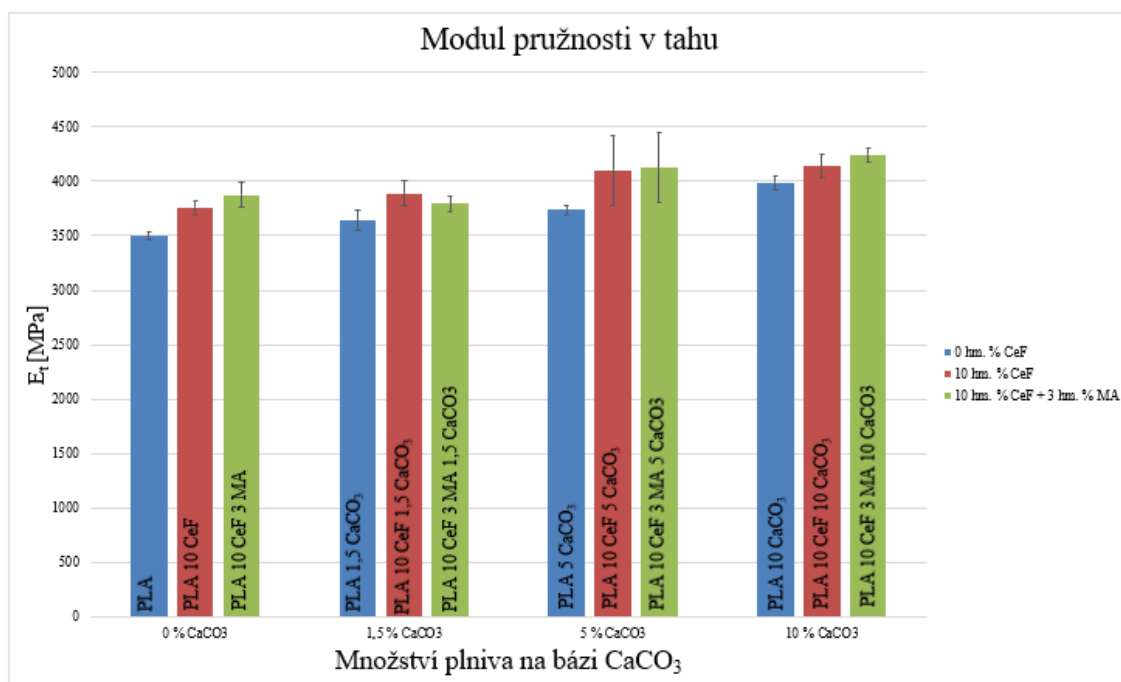
Z obr. 45 je patrný klesající trend meze pevnosti při zvyšování podílu minerálního částicového plniva v PLA. Zaznamenán byl pokles o 4,7 % v případě PLA se 1,5 hm. % uhlíčitanu vápenatého až 8,8 % při obsahu 10 hm. % tohoto plniva. V případě přidání 10 hm. % celulózoých vláken, došlo k poklesu meze pevnosti v tahu o 11,6 %. V případě přidání uhlíčitanu vápenatého do PLA matrice s 10 hm. % celulózoých vláken ke změně pevnosti materiálu nedochází. Z grafické závislosti je patrné, že přidáním 10 hm. % celulózoých vláken dojde k eliminaci negativního efektu částicového plniva na mez pevnosti v tahu. Stejného poznatku bylo dosaženo i při studiu MA úpravy PLA, kdy je rozdíl meze pevnosti taktěž nevýrazný (± 1 %).



Obr. 45 Porovnání meze pevnosti v tahu



Další hodnocenou vlastností byl modul pružnosti v tahu (viz obr. 46), z tohoto obrázku je patrný rostoucí trend modulu pružnosti v tahu s přibývajícím množstvím částicového plniva. Při přidání 1,5 hm. % uhličitanu vápenatého došlo ke zvýšení modulu pružnosti PLA o 3,9 %. V případě 10 hm. % uhličitanu vápenatého byl nárůst modulu pružnosti o 13,7 %. Z vyhodnocených hodnot je patrné, že hodnota modulu pružnosti je u PLA pozitivně ovlivněna i přidáním 10 hm. % celulóзовých vláken (o 7,2 %), avšak méně, než tomu tak bylo v případě materiálového systému PLA s 10 hm. % CaCO_3 . V případě PLA systémů s celulóзовými vlákny i uhličitanem vápenatým se modul pružnosti v tahu navýší o 3,4 % při 1,5 hm. % CaCO_3 až 10,1 % při 10 hm. % CaCO_3 . U kompozitních systémů s maleinanhydridovou úpravou PLA dochází vlivem minerálního plniva k obdobné změně modulu pružnosti v tahu, avšak s ohledem na rozptyl měřených hodnot (vyjádřený směrodatnou odchylkou) je tato na hranici statistické významnosti.

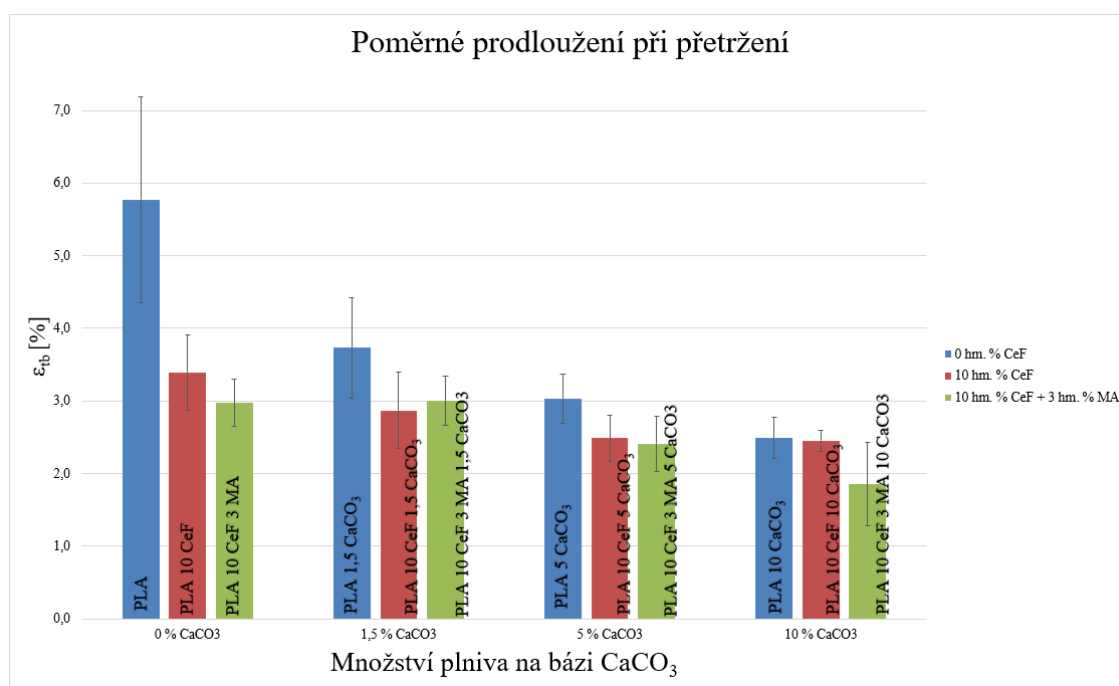


Obr 46 Porovnání modulu pružnosti v tahu

Poslední vyhodnocenou tahovou vlastností je poměrné prodloužení při přetržení, resp. celková tažnost (viz obr. 47). Při hodnocení byl potvrzen negativní vliv částicového plniva na již tak křehkou PLA matici. S přidáním uhličitanu vápenatého došlo ke snížení poměrného prodloužení materiálového systému o 36,2 % až 56,9 % (v závislosti na zkoumaném obsahu CaCO_3). Přidáním 10 hm. % celulóзовých vláken došlo k poklesu



o 41,4 %. V případě přidání uhličitanu vápenatého do PLA matrice s 10 hm. % CeF došlo ke snížení celkové tažnosti o 14,7 % u 1,5 hm. % CaCO₃ až 26,5 % u 10 hm. % CaCO₃. U PLA kompozitního systému s maleinanhydridovou úpravou obsahující 10 hm. % celulózových vláken nedošlo s přidáním 1,5 hm. % CaCO₃ k žádné změně poměrného prodloužení při přetržení. V případě 10 hm. % CaCO₃ došlo k poklesu o 36,7 %. Z naměřených hodnot je zřejmé, že roubováním maleinanhydridu na řetězce PLA došlo k omezení jejich pohyblivosti a materiálový systém je křehčí. Hodnocení vlivu částicového i vláknového plniva na celkovou tažnost materiálu, se však kvůli velkým směrodatným odchylkám měřených hodnot, způsobených velmi nízkou tažností PLA matrice, vnitřní napjatostí ve zkušebních tělesech a dalšími ovlivňujícími faktory, jeví jako irelevantní.



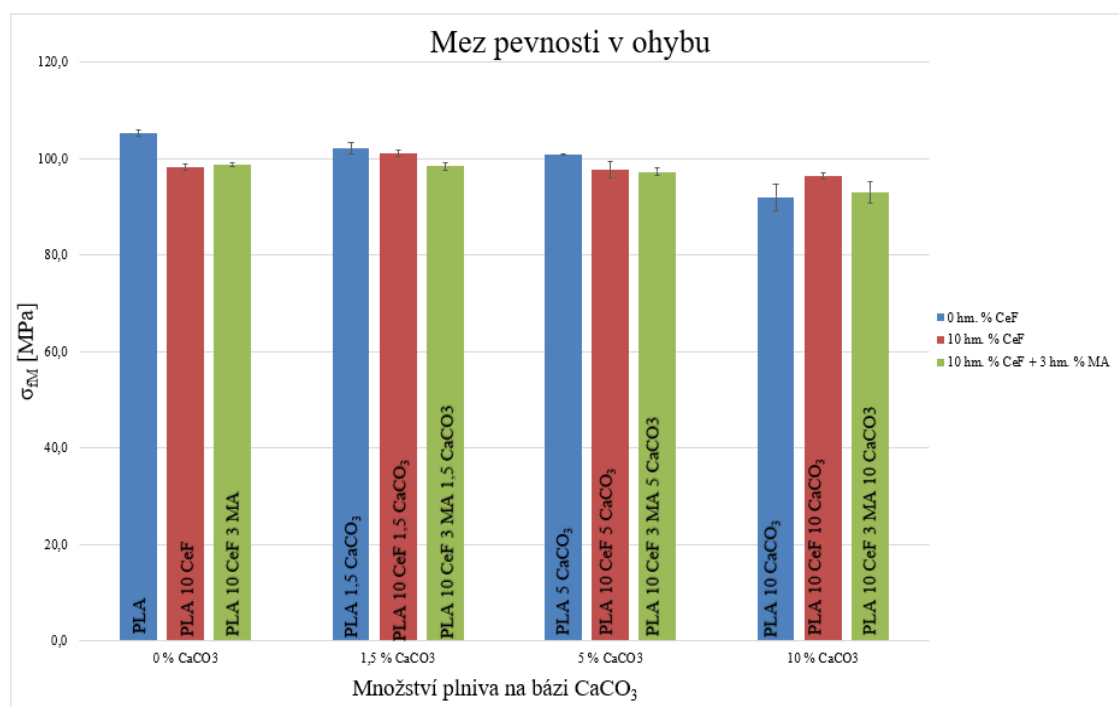
Obr. 47 Porovnání poměrného prodloužení při přetržení

4.2.2 Vyhodnocení ohybových vlastností

Měření ohybových vlastností bylo provedeno metodou ISO 178, z naměřených a vypočtených hodnot v tab. 15 byly sestaveny grafické závislosti množství použitého plniva na mez pevnosti v ohybu (σ_{FM}) a modul pružnosti v ohybu (E_f), viz obr. 48 a obr. 49.



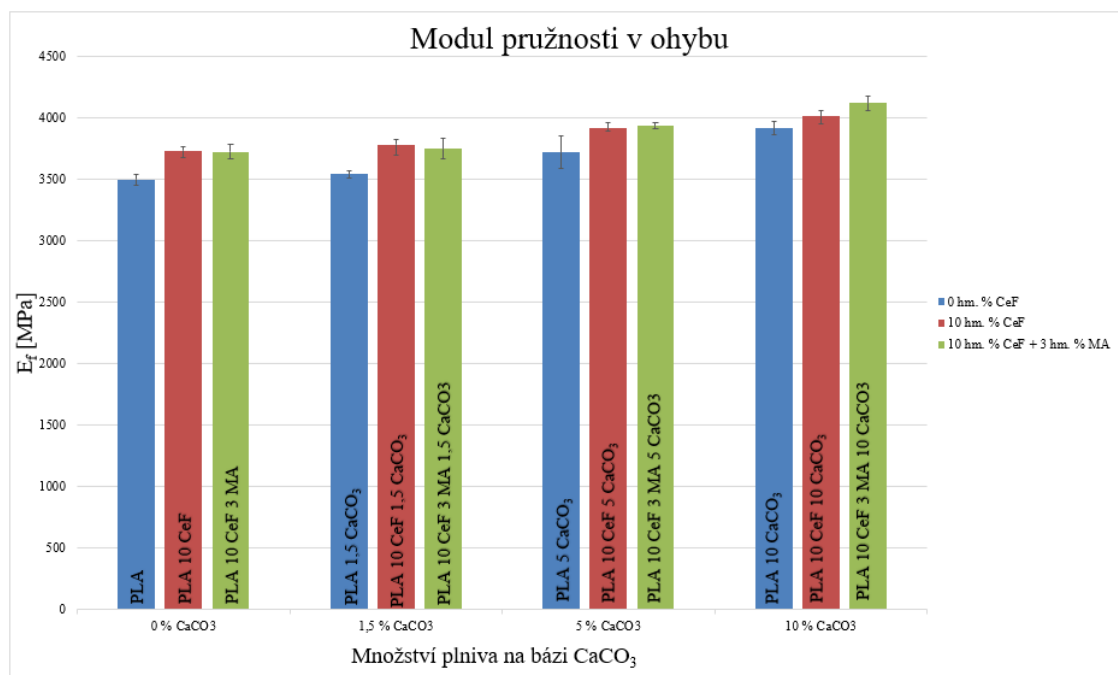
Z výsledků meze pevnosti v ohybu patrných z obr. 48 lze usoudit, že přidáním minerálního plniva na bázi uhličitanu vápenatého dochází k poklesu pevnosti v ohybu. Při použití 1,5 hm. % CaCO_3 dojde ke snížení meze pevnosti v ohybu o 2,9 % a přidáním 10 hm. % CaCO_3 se mez pevnosti sníží o 12,5 %, obdobně jako v případě tahové pevnosti. Přidáním 10 hm. % celulózových vláken dojde ke snížení meze pevnosti o 6,6 %. V případě materiálového systému s 10 hm. % CeF a CaCO_3 je změna pevnosti v ohybu s rostoucím množstvím minerálního plniva (do 10 hm. %) statisticky nevýznamná. Obdobně je tomu i u materiálového systému s maleinanhydridovou úpravou PLA.



Obr. 48 Porovnání modulu pružnosti v ohybu polymerních systémů

Při hodnocení výsledků modulu pružnosti v ohybu (viz obr. 49) bylo zjištěno, že přidáváním uhličitanu vápenatého dochází k růstu modulu pružnosti v ohybu. Přidáním 1,5 hm. % CaCO_3 bylo docíleno zvýšení o 1,3 %. Přidáním 10 hm. % CaCO_3 došlo ke zvýšení o 12 %. U kompozitního systému obsahující pouze 10 hm. % celulózových vláken, došlo k nárůstu modulu pružnosti v ohybu o 7,7 %, tedy obdobně jako u modulu pružnosti v tahu. Minerální plnivo má tedy vyšší vyztužující efekt než celulózová vlákna. V případě kombinace 10 hm. % celulózových vláken a uhličitanu vápenatého dochází k mírnějšímu nárůstu modulu pružnosti v ohybu než přidáním samotného minerálního plniva do PLA matrice. Tento nárůst modulu pružnosti činí 0,5 %

pro 1,5 hm. % CaCO_3 až 7,4 % pro 10 hm. % CaCO_3 . Stejně tak jako v předchozích případech je i zde vliv maleinanhydridové úpravy PLA nevýznamný.



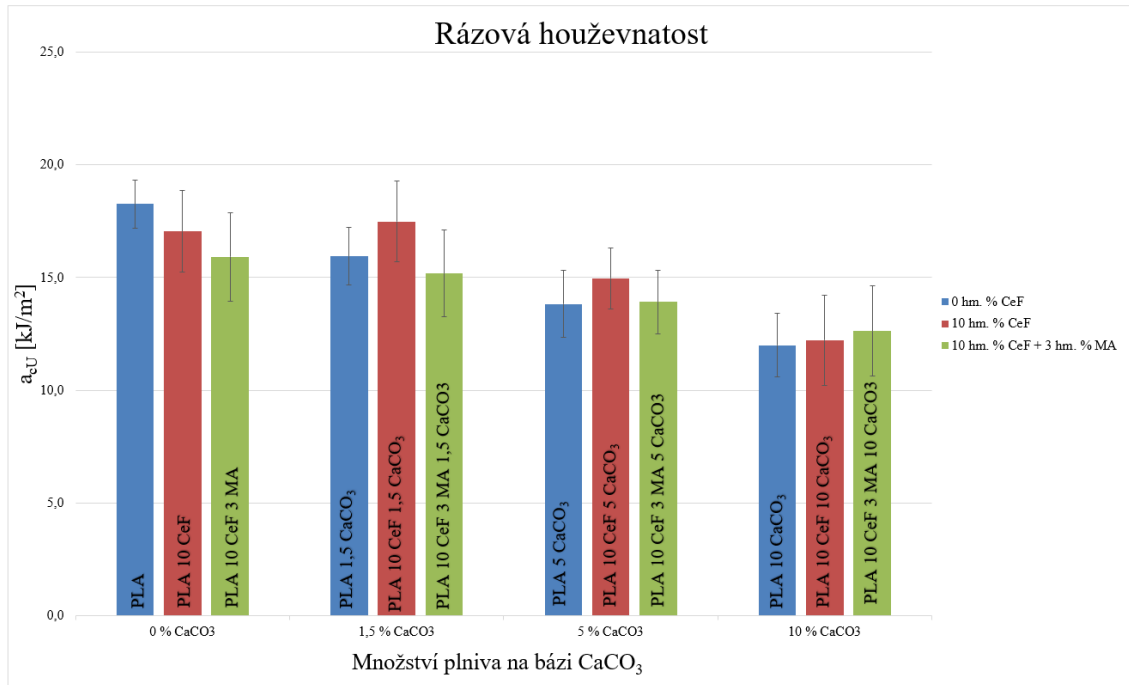
Obr. 49 Porovnání modulu pružnosti v ohybu polymerních systémů

4.2.3 Vyhodnocení rázové houževnatosti

Z naměřených a vypočtených hodnot viz tab. 16. byly sestrojeny grafické závislosti rázové houževnatosti na množství plniva na bázi uhličitanu vápenatého (viz obr. 50). Z výsledků experimentálního měření je viditelný pokles rázové houževnatosti při zvyšování hm. % uhličitanu vápenatého v PLA matrici. Tento pokles je 13,1 % při 1,5 hm. % CaCO_3 až 34,4 % při 10 hm. % CaCO_3 . V případě polymerního systému obsahujícího pouze 10 hm. % celulókových vláken došlo k poklesu rázové houževnatosti o 7,1 %. V případě kompozitních struktur s celulóзовými vlákny a uhličitanem vápenatým dochází k poklesu rázové houževnatosti až při obsahu CaCO_3 větším než 1,5 hm. %, konkrétně při 5 hm. % CaCO_3 o 11,8 % a při 10 hm. % CaCO_3 o 28,2 %. U kompozitů PLA/CeF/ CaCO_3 s maleinanhydridovou úpravou nebyl s ohledem na rozptyl měřených hodnot zaznamenán jednoznačný pokles rázové houževnatosti (oproti kompozitům bez chemické úpravy maleinanhydridem), který byl očekáván v důsledku omezeného pohybu makromolekul.



Výsledky rázové houževnatosti odpovídají poznatkům o křehkosti PLA matrice, jejíž křehkost je dále zvyšována přidáním částicového plniva, které má větší vliv než krátké vláknité plnivo (při stejném jeho množství v polymerním systému).



Obr. 50 Porovnání rázové houževnatosti polymerních systémů

5 Závěr

Cílem diplomové práce bylo ověření nukleačního účinku uhličitanu vápenatého na krystalizaci biopolymeru PLA, resp. biokompozitních PLA struktur s celulóзовými vlákny. Uhličitan vápenatý byl v PLA a kompozitním systému zastoupen v množství 1,5, 5 a 10 hm. %, obsah celulóзовých vláken byl 10 hm. %. Druhým cílem práce bylo zhodnotit vliv chemické modifikace PLA pomocí anhydridu kyseliny maleinové na zlepšení mezifázového rozhraní mezi PLA matricí a celulóзовými vlákny.

Studium nukleačního účinku uhličitanu vápenatého bylo zhodnoceno stanovením stupně krystalinity, sledováním primární a sekundární krystalizace PLA a PLA/CeF kompozitu metodou DSC při různých rychlostech chlazení taveniny a jeho obsahu. Z DSC analýzy byl zjištěn pozitivní vliv uhličitanu vápenatého na krystalizaci polymerní matrice. S rostoucím množstvím CaCO_3 docházelo ke zvyšování stupně krystalinity PLA i kompozitu PLA/CeF, a to zejména při pomalé rychlosti chlazení.

V případě chlazení 5 °C/min a obsahu 5 hm. % CaCO_3 v PLA došlo k nárůstu stupně krystalinity oproti čisté PLA matrici o 61,7 % v případě 10 hm. % CaCO_3 o 126 %. Zároveň však při obsahu 10 hm. % celulóзовých vláken v PLA matrici došlo u tohoto kompozitního systému při nejnižší rychlosti chlazení (5 °C/min) ke zvýšení stupně krystalinity o 335 %. Z toho je patrné že celulóзова vlána mají na stupeň krystalinity vyšší účinek, nebyl tedy potvrzen předpokládaný vyšší nukleační účinek CaCO_3 , ze kterého se vycházelo při zpracování této diplomové práce. Tento výrazný rozdíl ve stupni krystalinity se však se zvyšující se rychlostí chlazení velmi rychle snižuje. V případě chlazení 40 °C/min byl pozorovaný rozdíl nulový.

Pozitivním zjištěním bylo prokázání kladného účinku uhličitanu vápenatého na snižování velikosti sekundární krystalizace se zvyšujícím se obsahem CaCO_3 . Negativním zjištěním však byly degradační chemické reakce při vyšších teplotách, které snižují počátek termického rozkladu PLA kompozitních struktur obsahující uhličitan vápenatý. Tato chemická reakce je způsobena pravděpodobně segregacním prostředkem použitým na uhličitan vápenatý, který zabraňuje jeho shlukování. Tento segregacní prostředek při vyšších teplotách reaguje s PLA řetězci a dochází k jejich štěpení.

Dalšími hodnotícími parametry byla teplota průhybu při zatížení, u které nehrálo množství použitého plniva vliv. U PLA výstřiků s minerálním plnivem převládala stále amorfní struktura a jejich tvarová stálost za vyšších teplot byla tak jednoznačně dána





teplotou skelného přechodu, na rozdíl od vysoce krystalického polymeru, kde je tato pozitivně ovlivněna také množstvím minerálního plniva.

Posledními hodnocenými kritérii byly standartní mechanické zkoušky (tah, ohyb, ráz). Při těchto zkouškách vykazovaly kompozitní struktury mírně klesající trend u meze pevnosti v tahu i v ohybu (maximálně o 12 %), v závislosti na zvyšujícím se hmotnostním obsahu použitého plniva. V případě modulu pružnosti v tahu a v ohybu naopak docházelo k jeho nárůstu, a to v obou případech maximálně o 18 %. Jako poslední byla zkoumána rázová houževnatost, při které se potvrdily negativní dopady částicového plniva na již křehkou PLA matici.

Z uvedených poznatků o stupni krystalinity zjišťovaných za pomoci DSC analýzy po odstranění teplotní historie vzorků byl zjevný vyšší pozitivní vliv na stupeň krystalinity při použití celulózových vláken. Tento pozitivní vliv se však při zvyšování rychlosti chlazení snižoval. Při nejvyšší hodnocené rychlosti (40 °C/min) nebyl žádný rozdíl mezi celulózovými vlákny a uhličitanem vápenatým (při stejném hm. %). V případě hodnocení reálného stavu výstřiků za pomoci mechanických zkoušek, byl zaznamenán výraznější negativní účinek (zvýšení křehkosti) při použití uhličitanu vápenatého než celulózových vláken. Naopak u těchto výrobků došlo při použití 10 hm. % uhličitanu vápenatého v PLA matici k většímu nárůstu krystalinity (o 20 %) než se stejným hm. % celulózových vláken. Tento nárůst však neměl vliv na hodnocení mechanických vlastností.

Druhý cíl práce byl hodnocen na základě lomových struktur daných polymerních systémů, přičemž ze získaných snímků bylo patrné, že dochází k dobré adhezi mezi celulózovými vlákny a maticí. Stejný poznatek byl však zjištěn i u systémů bez maleinanhydridové modifikace. Z čehož vyplývá, že tento typ modifikace nejspíše nemá významný pozitivní efekt na zlepšení adheze mezi vlákny a maticí, čemuž odpovídaly i výsledky mechanických vlastností polymerních systémů s modifikací a bez modifikace.

Zároveň bych rád poukázal na další možný výzkum v této oblasti, který by měl být zaměřen na možný biologický dopad těchto biokompozitních materiálů, respektive na jejich biodegradabilitu. Další možným směrem by mohla být aplikace při výrobě tenkostěnných dílů, např. fólií, u kterých nedochází k tak rychlému chlazení, jako u dílů vstříkovaných do „studené“ formy a tím potlačení krystalinity materiálu.





Použitá literatura

- [1] BORŮVKA, Martin. *Výzkum aplikačních možností bio-kompozitních materiálů plněných nanokrystaly celulózy*. Liberec, 2019. Doktorská. TU v Liberci.
- [2] BĚHÁLEK, Luboš, Martin BORŮVKA a Pavel BRDLÍK. *Thermal properties and non-isothermal crystallization kinematicz of biocomposites based on poly(lactid acid), rice husk and cellulose fibres*. Liberec: JTAC, 2020.
- [3] VALEŠ, Petr. *Studie struktury a vlastností polymerních kompozitů na bázi PLA a kávové sedliny*. Liberec, 2019. Diplomová práce. TU v Liberci. Vedoucí práce Luboš Běhálek.
- [4] HABR, Jiří, Jiří BOBEK a Martin SEIDL. *Polymerní kompozit s částicovým plnivem rostlinného původu*. Česká Republika. CZ 307809 B6. Uděleno 10.4.2019.
- [5] NGAOWTHONG, Chakaphan, Martin BORŮVKA a Luboš BĚHÁLEK. Recycling of sisal fiber reinforced polypropylene and polylactic acid composites: Thermo-mechanical properties, morphology, and water absorption behavior. *Waste Management*. 2019, (97), 71-81. ISSN 0956053X.
- [6] BĚHÁLEK, Luboš, Martin SEIDL a Josef DOBRÁNSKY. Crystallization of polylactic acid composites with banana and hemp fibres by means of DSC and XRD methods. *Applied Mechanics and Materials*. 2014, (616), 325-332. ISSN 16609336.
- [7] HABR, Jiří. *Výzkum technologie přípravy a zpracování biokompozitů s PLA maticí a vlákny rostlinného původu*. Liberec, 2016, 142 s. Dostupné také z: <https://dspace.tul.cz/handle/15240/20086>. Disertační. TU v Liberci. Vedoucí práce Prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld.
- [8] EIRAS, Daniel a Luiz Antonio PESSAN. Influence of calcium carbonate nanoparticles on the crystallization of polypropylene. *Material Research*. 2009, 12(4), 523-527. ISSN 1516-1439.
- [9] *Kompozitní vlákenné výztuže* [online]. 2020 [cit. 2020-01-19]. Dostupné z: <http://neyar.kristinejaynephography.com/composite-material/report-calls-for-new-approach-to-use-of-composite-materials.html>





- [10] *Nauka o materiálu II – kompozity* [online]. Liberec: KMT TU v Liberci [cit. 2020-01-18]. Dostupné z: http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt_bakalari/NOM2/NOM2.htm
- [11] *Rozdělení kompozitních materiálů* [online]. Praha, 2018 [cit. 2020-01-19]. Dostupné z: https://www.opi.zcu.cz/download/kompozity09_10.pdf
- [12] EHRENSTEIN, Gottfried W. *Polymerní kompozitní materiály*. V ČR 1. vyd. Praha: Scientia, 2009. ISBN isbn978-80-86960-29-6.
- [13] MOHANTY, S., S.K. NAYAK, K. VERMA a S.S. TRIPATHY. Effect of MAPP as coupling agent on the performance of sisal-PP composites. *Journal of reinforced plastics and composites*. 2004, **204**(23), 2047-2063. ISSN 0731-6844.
- [14] Fusabond functional polymer. *DuPont* [online]. 1995 [cit. 2020-04-10]. Dostupné z: <http://www.dupont.com/products-and-services/plastics-polymers-resins/ethylene-copolymers/brands/fusabond-functional-polymers.html>
- [15] KIM, Jang-Kyo a Yiu-Wing MAI. *Engineered interfaces in fiber reinforced composites*. 1st ed. Amsterdam: Elsevier, 1998. ISBN 00-804-2695-6.
- [16] KOLÁŘOVÁ, K., V. VOSMANSKÁ, S. RIMPELOVÁ a V. ŠVORČÍK. Effect of plasma treatment on cellulose fiber. *Cellulose*. Springer Science, 2013, **2**(22), 953–961. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10570-013-9863-0>.
- [17] DAŘOUREK, Karel. *Kompozitní materiály - druhy a jejich užití*. Vyd. 1. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2007. ISBN 9788073722791.
- [18] MÜSSIG, Jörg. *Industrial application of natural fibres: structure, properties, and technical applications*. Chichester: Wiley, 2010. ISBN 04-706-9508-0.
- [19] NOVOTNÝ, Radovan. Doby, kdy přichází strašák stagflace. *Investujeme.cz* [online]. Praha: Fincentrum & Swiss Life Select a.s., 2008 [cit. 2020-04-02]. Dostupné z: <https://www.investujeme.cz/clanky/doby-kdy-prichazi-strasak-stagflace/>
- [20] WYPYCH, George. *Handbook of Fillers*. 4rd. Toronto: Elsevier Books, 2016, 938 s. ISBN 1-895198-19-4. EAN 9781895198911.
- [21] Renewable resource-based green composites of surface-treated spent coffee grounds and polylactide: Characterisation and biodegradability. *Polymer Degradation and Stability*. 2015, (121), 51-59.





- [22] SCHÖNE, J. a W. GRELLMANN. Properties of Polypropylene Talc Compounds with different talc particle size and loading. *Journal of Plastics Technology*. 2012, , 230-251.
- [23] TEGOTHOFF, F. Wolfgang, J. ROHLER a E. KROKER. *Calcium Carbonate: From the Cretaceous Period into the 21st Century*. 3rd. Basel: Birkhäuser, 2012, 341 s. ISBN 3-7643-6425-4.
- [24] LÓPEZ-PERIAGO, Ana M., Roberta PACCIANI, Carlos GARCÍA-GONZÁLEZ, Lourdes F. VEGA a Concepción DOMINGO. A breakthrough technice for the preparati-on of high-yield precipitated calcium carbonate. *The Journal of Supercritical Fluids*,. 3rd. 2010, (52), 289-305.
- [25] ŠTĚPEK, Jiří, Antonín KUTA a Jiří ZELINGER. *Technologie zpracování a vlastnosti plastů*. 1st. Praha: SNTL - Státní nakladatelství technické literatury, 1989, 638 s. ISBN 04-602-89.
- [26] Krystalové tvary. *Multimediální studijní texty z mineralogie pro bakalářské studium* [online]. Brno: MUNI [cit. 2020-04-03]. Dostupné z: https://www.sci.muni.cz/mineralogie/kap_2_3_kryst_tvary/kap_2_3_kryst_tvary.htm
- [27] PRITCHARD, G. *Plastics Additives: An A-Z reference*. 3rd ed. Londýn: Springer Science & Business Media, 2012, –1, 633 s. ISBN 0 412 72720.
- [28] CHEN, J. a L. XIANG. Controllable synthesis of calcium carbonate polymorphs at different temperatures. *Powder Technology*. 2009, (189), 64-69.
- [29] *Vláknové kompozity. Jak se vyrábějí a kde najdeme jejich využití?* [online]. Praha: Talentica s.r.o., 2017 [cit. 2020-01-20]. Dostupné z: <https://www.talentica.cz/vlaknove-kompozity/>
- [30] STRÁDAL, Milan. *Porovnání dvou přístupů k určení celkové odezvy kompozitů s viskoelastickou maticí*. Praha, 2011. Dostupné také z: http://mech.fsv.cvut.cz/~zemanj/teaching/12_stradal.pdf. Diplomová. České vysoké učení technické v Praze. Vedoucí práce Doc. Ing. Jan Zeman, Ph.D.
- [31] ELHAJJAR, Rani, Valeria LA SAPONARA a Anastasia MULIANA. *Smart Composites: Mechanics and Design*. Florida: CRC Press, 2017, 430 s. ISBN 978-1-138-07551-1.





- [32] HÁJEK, Tomáš. *Struktura a vlastnosti biopolymeru PLA s nanokrystaly celulózy a modifikátorem houževnatosti*. Liberec, 2018. Diplomová. TUL. Vedoucí práce Běhálek.
- [33] STEIDL, Josef. Plasty a kompozity naplňují materiálové požadavky moderního strojírenství. *MM průmyslové spektrum*. Praha, 2005, (1), 35. ISSN 1212-2572.
- [34] NETRAVALI, A. N. a S. CHABBA. Composites get greener. *Materials today*. 2003, (6), 23-29. ISSN 13697021.
- [35] KIM, Jaehwan, Sungryul YUN a Zoubeida OUNAIES. Discovery of Cellulose as a Smart Material. *Macromolecules*. 2006, **39**(12), 4202-4206. DOI: 10.1021/ma060261e. ISSN 0024-9297. Dostupné také z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ma060261e>
- [36] NOVÁČEK, František. *Fytochemické základy botaniky*. Vyd. 2., dopl. Olomouc: Fontána, 2008. ISBN 978-80-7336-457-1.
- [37] KLEMM, Dieter, Brigitte HEUBLEIN, Hans-Peter FINK a Andreas BOHN. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 2005, **44**(22), 3358-3393 [cit. 2020-04-14]. DOI: 10.1002/anie.200460587. ISSN 1433-7851. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/anie.200460587>
- [38] MOHANTY, Amar K., Manjusri MISRA a Lawrence T. DRZAL. *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites*. Boca Raton, FL: Taylor & Francis, 2005. ISBN 978-0849317415.
- [39] ORLANDO, J.Rojas, ed. *Cellulose Chemistry and Properties: Fibers, Nanocelluloses and Advanced Materials*. 1. New York: Dodrecht London: Springer International Publishing Switzerland, 2016. ISBN 978-3-319-26015-0.
- [40] Cellulose polymer chemical formula. *123rf* [online]. [cit. 2020-04-10]. Dostupné z: https://www.123rf.com/photo_47554009_stock-vector-cellulose-polymer-chemical-formula-and-3d-model-molecular-structure-vector-eps-8.html
- [41] BÉDUÉ, Olivier, Jean-Luc WERTZ a Jean P. MERCIER. *Cellulose science and technology*. Florida: EPFL Press, 2010. ISBN 978-1-4398-0799-6.
- [42] Carbohydrate Polymers. *A Level Notes* [online]. Sam Adam-Day, 2018 [cit. 2020-04-10]. Dostupné z: <https://alevelnotes.com/notes/biology/biological->





molecules/biological-molecules/carbohydrate-polymers

- [43] Plant Cell Struktur Dinding. *Greelane* [online]. Germany, 2006 [cit. 2020-04-10]. Dostupné z: <https://www.greelane.com/id/sains-teknologi-matematika/ilmu/cell-wall-373613/>
- [44] NWABUNMA, Richard F. *Biopolymer nanocomposites: processing, properties, and applications*. New Jersey: John Wiley: Hoboken, 2013. ISBN 978-111-8218-358.
- [45] ŠVACHOVÁ, Veronika. *Modifikace celulózy pro medicínální účely*. Brno, 2010. Dostupné také z: https://is.muni.cz/th/zyfnr/finalni_bakalarska_prace.pdf. Bakalářská. Masarykova Univerzita. Vedoucí práce Milan Albertim.
- [46] AVÉROUS, L. a E. POLLET. *Biodegradable Polymers*. 2012, , 13-39. ISSN 1865-3529, 1865-3537.
- [47] *What are bioplastics?* [online]. 2019 [cit. 2020-01-21]. Dostupné z: <https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/>
- [48] Nitrocellulose: CHEMICAL COMPOUND. *Encyclopædia Britannica* [online]. Encyclopædia Britannica, Inc [cit. 2020-04-03]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/nitrocellulose#ref241764>
- [49] PLATT, David K. *Biodegradable Polymers: Market Report*. iSmithers Rapra Publishing, 2006, 158 s. ISBN 1-85957-519-6.
- [50] VROMAN. Biodegradable polymers. *Journal Materials*. 2009. ISSN 1996-1944.
- [51] MAŠKOVÁ, Gabriela. *Krystalizace PLA kompozitů s přírodními vlákny*. Liberec, 2012. Bakalářská. TU v Liberci. Vedoucí práce Luboš Běhálek.
- [52] BIDMONOVÁ, Hana. *Nanovláknenné membrány jako nosiče léčiv 2.: Polyvinylalkohol, chitosan, kyselina (D,L) polymlečná*. Hradec Králové, 2009. Dostupné také z: <https://is.cuni.cz/webapps/zzp/download/120021139/?lang=cs>. Diplomová. UK v Hradci Králové. Vedoucí práce Pavel Doležal.
- [53] ROSATO, Donald. *Reinforced plastics handbook*. 3rd ed. New York: Elsevier Advanced Technology, 2004. ISBN 978-008-0516-011.
- [54] MARTINKOVÁ, Martina. *Izolace mikroorganismů produkujících depolymerizační enzymy*. Zlín, 2013. Dostupné také z: http://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/24563/martinkov%C3%A1_2013_b





- p. pdf?sequence=1&isAllowed=y. Bakalářská. UTB ve Zlíně. Vedoucí práce Marek Koutný.
- [55] *Technický týdeník: Vysoce výkonná kyselina polymléčná u tepelného tvarování a vstřikování* [online]. 2013 [cit. 2020-01-22]. Dostupné z: http://www.technickytydenik.cz/rubriky/archiv/vysoce-vykonna-kyselinapolymlecna-u-tepelneho-tvarovani-a-vstrikovani_19813.html
- [56] Bioplasty – Polylaktid (PLA). *Bioplasty* [online]. [cit. 2020-01-25]. Dostupné z: <http://www.bio-plasty.cz/bioplasty-polylaktid-pla/>
- [57] AURAS, Rafael. *Poly(lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications/ edited by Rafael Auras ... [et al.]*. Hoboken, N.J.: Wiley, 2010. ISBN isbn978-0-470-29366-9.
- [58] *Newly Developed Techniques on Polycondensation, Ring-Opening Polymerization and Polymer Modification: Focus on Poly(Lactic Acid)* [online]. 2016 [cit. 2020-01-22]. Dostupné z: <https://www.mdpi.com/1996-1944/9/3/133/htm>
- [59] ENGELBERG, I. a J. KOHN. Physico/mechanical properties of degradable polymers used in medical applications: A comparative study. *Biomaterials*. 1991, (12), 292–304.
- [60] JIMÉNEZ, Alfonso, Mercedes PELTZER a Roxana RUSECKAITE. *Poly(lactic acid) science and technology: processing, properties, additives and applications*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2015. RSC polymer chemistry series, 12. ISBN isbn978-1-78262-480-6.
- [61] HENTON, D., P. GRUBER, J. LUNT a J. RANDALL. Natural fibers, biopolymers, and biocomposites. *Poly(lactic acid) technology*. 2005.
- [62] RASAL, R., A. JANORKAR a D. HIRD. Poly(lactic acid) modification. *Polymer Science*. 2010, **35**, 338-356.
- [63] ŠMOTEK, Jiří. *Biodegradovatelné nanokompozitní materiály*. Zlín, 2013. Dostupné také z: digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/24546/šmotek_2013_dp.pdf. Diplomová. UTB ve Zlíně. Vedoucí práce Alena Kalendová.
- [64] TSUJI, Hideto. Poly(lactic acid) stereocomplexes: A decade of progress. *PLA biodegradable polymers*. 2016, (107), 97-135, 392 s. DOI:





10.1016/j.addr.2016.04.017.

- [65] AHMED, Jasim a Sunil K. VARSHNEY. *Polylactides—chemistry, properties and green packaging technology: International journal of food properties*. 2011, **14**(1), 37-58.
- [66] Nápojový kelímek 0.45L, transparentní, PLA bioplast. *Produkty z BIO rozložitelných materiálů* [online]. [cit. 2020-03-22]. Dostupné z: <https://www.ekoplasty.cz/napojovy-kelimek-0-5l-transparentni-pla-bioplast>
- [67] HROMADOVÁ, Romana. *Biopolymerní fólie pro balení potravin*. Zlín, 2013. Dostupné také z: http://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/25185/hromadov%C3%A1_2013_bp.pdf?sequence=1. Bakalářská. UTB ve Zlíně. Vedoucí práce Jana Navrátilová.
- [68] AFRIFAH, Kojo A. a Laurent M. MATUANA. Impact Modification of Polylactide with a Biodegradable Ethylene/Acrylate Copolymer. *Macromolecular Materials and Engineering*. Wiley Online Library, 2010, **9**(295), 802-811.
- [69] Ingeo™ Biopolymer 3001D Technical Data Sheet: Injection Molding Process Guide. *Natureworksllc* [online]. USA [cit. 2020-05-12]. Dostupné z: https://www.natureworksllc.com/~media/Files/NatureWorks/Technical-Documents/Technical-Data-Sheets/TechnicalDataSheet_3001D_injection-molding_pdf.pdf
- [70] LIZUNDIA, E., J. L. VILAS a L. M. LEÓN. Crystallization, structural relaxation and thermal degradation. *Poly(l-lactide)/cellulose nanocrystal renewable nanocomposites: Carbohydr. Polym.* 2015, (123), 256-265.
- [71] Vicat / HDT Compact Series. *Coesfeld materialtest* [online]. Dortmund: Coesfeld GmbH & Co. KG [cit. 2020-05-24]. Dostupné z: http://products.coesfeld.com/epages/44402782.sf/en_GB/?ObjectPath=/Shops/44402782/Products/40-197-...
- [72] DI LORENZO, Maria Laura a René ANDROSCH. Influence of α' -/ α -crystal polymorphism on properties of poly(l-lactic acid). *Polymer International*. Society of Chemical Industry, 2018, **3**(68), 320-334. DOI: 10.1002/pi.5707.
- [73] ZHANG, Jianming, Kohji TASHIRO a Hideto TSUJI. Disorder-to-Order Phase





Transition and Multiple Melting Behavior of Poly(l-lactide) Investigated by Simultaneous Measurements of WAXD and DSC. *Macromolecules*. American Chemical Society, 2008, **41**(41), 1352–1357. DOI: 10.1021/ma0706071.





Seznam příloh

- Příloha 1:** Materiálový list PLA Ingeo™ 3001D
- Příloha 2:** Materiálový list celulókových vláken
- Příloha 3:** DSC termogram PLA 3001D – fáze prvního ohřevu
- Příloha 4:** DSC termogram PLA 1,5 CaCO₃ – fáze prvního ohřevu
- Příloha 5:** DSC termogram PLA 5 CaCO₃ – fáze prvního ohřevu
- Příloha 6:** DSC termogram PLA 10 CaCO₃ – fáze prvního ohřevu
- Příloha 7:** DSC termogram PLA 10 CeF – fáze prvního ohřevu
- Příloha 8:** DSC termogram PLA 10 CeF 1,5 CaCO₃ – fáze prvního ohřevu
- Příloha 9:** DSC termogram PLA 10 CeF 5 CaCO₃ – fáze prvního ohřevu
- Příloha 10:** DSC termogram PLA 10 CeF 10 CaCO₃ – fáze prvního ohřevu
- Příloha 11:** DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA – fáze prvního ohřevu
- Příloha 12:** DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA 1,5 CaCO₃ – fáze prvního ohřevu
- Příloha 13:** DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA 5 CaCO₃ – fáze prvního ohřevu
- Příloha 14:** DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA 10 CaCO₃ – fáze prvního ohřevu
- Příloha 15:** DSC termogram PLA 3001D – fáze ohřevu – po chlazení 5 °C / min
- Příloha 16:** DSC termogram PLA 1,5 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 5 °C / min
- Příloha 17:** DSC termogram PLA 5 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 5 °C / min
- Příloha 18:** DSC termogram PLA 10 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 5 °C / min
- Příloha 19:** DSC termogram PLA 10 CeF – fáze ohřevu – po chlazení 5 °C / min
- Příloha 20:** DSC termogram PLA 10 CeF 1,5 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 5 °C / min
- Příloha 21:** DSC termogram PLA 10 CeF 5 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 5 °C / min
- Příloha 22:** DSC termogram PLA 10 CeF 10 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 5 °C / min
- Příloha 23:** DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA – fáze ohřevu – po chlazení 5 °C / min
- Příloha 24:** DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA 1,5 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 5 °C / min
- Příloha 25:** DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA 5 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 5 °C / min
- Příloha 26:** DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA 10 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 5 °C / min
- Příloha 27:** DSC termogram PLA 3001D – fáze ohřevu – po chlazení 10 °C / min
- Příloha 28:** DSC termogram PLA 1,5 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 10 °C / min
- Příloha 29:** DSC termogram PLA 5 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 10 °C / min
- Příloha 30:** DSC termogram PLA 10 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 10 °C / min
- Příloha 31:** DSC termogram PLA 10 CeF – fáze ohřevu – po chlazení 10 °C / min
- Příloha 32:** DSC termogram PLA 10 CeF 1,5 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 10 °C / min
- Příloha 33:** DSC termogram PLA 10 CeF 5 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 10 °C / min
- Příloha 34:** DSC termogram PLA 10 CeF 10 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 10 °C / min
- Příloha 35:** DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA – fáze ohřevu – po chlazení 10 °C / min





- Příloha 36:** DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA 1,5 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 10 °C / min
- Příloha 37:** DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA 5 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 10 °C / min
- Příloha 38:** DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA 10 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 10 °C / min
- Příloha 39:** DSC termogram PLA 3001D – fáze ohřevu – po chlazení 20 °C / min
- Příloha 40:** DSC termogram PLA 1,5 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 20 °C / min
- Příloha 41:** DSC termogram PLA 5 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 20 °C / min
- Příloha 42:** DSC termogram PLA 10 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 20 °C / min
- Příloha 43:** DSC termogram PLA 10 CeF – fáze ohřevu – po chlazení 20 °C / min
- Příloha 44:** DSC termogram PLA 10 CeF 1,5 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 20 °C / min
- Příloha 45:** DSC termogram PLA 10 CeF 5 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 20 °C / min
- Příloha 46:** DSC termogram PLA 10 CeF 10 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 20 °C / min
- Příloha 47:** DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA – fáze ohřevu – po chlazení 20 °C / min
- Příloha 48:** DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA 1,5 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 20 °C / min
- Příloha 49:** DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA 5 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 20 °C / min
- Příloha 50:** DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA 10 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 20 °C / min
- Příloha 51:** DSC termogram PLA 3001D – fáze ohřevu – po chlazení 40 °C / min
- Příloha 52:** DSC termogram PLA 1,5 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 40 °C / min
- Příloha 53:** DSC termogram PLA 5 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 40 °C / min
- Příloha 54:** DSC termogram PLA 10 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 40 °C / min
- Příloha 55:** DSC termogram PLA 10 CeF – fáze ohřevu – po chlazení 40 °C / min
- Příloha 56:** DSC termogram PLA 10 CeF 1,5 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 40 °C / min
- Příloha 57:** DSC termogram PLA 10 CeF 5 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 40 °C / min
- Příloha 58:** DSC termogram PLA 10 CeF 10 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 40 °C / min
- Příloha 59:** DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA – fáze ohřevu – po chlazení 40 °C / min
- Příloha 60:** DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA 1,5 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 40 °C / min
- Příloha 61:** DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA 5 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 40 °C / min
- Příloha 62:** DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA 10 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 40 °C / min
- Příloha 63:** DSC termogram PLA 3001D – fáze chlazení – rychlostí 5 °C / min
- Příloha 64:** DSC termogram PLA 1,5 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 5 °C / min
- Příloha 65:** DSC termogram PLA 5 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 5 °C / min
- Příloha 66:** DSC termogram PLA 10 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 5 °C / min
- Příloha 67:** DSC termogram PLA 10 CeF – fáze chlazení – rychlostí 5 °C / min
- Příloha 68:** DSC termogram PLA 10 CeF 1,5 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 5 °C / min
- Příloha 69:** DSC termogram PLA 10 CeF 5 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 5 °C / min
- Příloha 70:** DSC termogram PLA 10 CeF 10 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 5 °C / min
- Příloha 71:** DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA – fáze chlazení – rychlostí 5 °C / min
- Příloha 72:** DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA 1,5 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 5 °C / min





- Příloha 73:** DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA 5 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 5 °C / min
- Příloha 74:** DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA 10 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 5 °C / min
- Příloha 75:** DSC termogram PLA 3001D – fáze chlazení – rychlostí 10 °C / min
- Příloha 76:** DSC termogram PLA 1,5 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 10 °C / min
- Příloha 77:** DSC termogram PLA 5 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 10 °C / min
- Příloha 78:** DSC termogram PLA 10 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 10 °C / min
- Příloha 79:** DSC termogram PLA 10 CeF – fáze chlazení – rychlostí 10 °C / min
- Příloha 80:** DSC termogram PLA 10 CeF 1,5 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 10 °C / min
- Příloha 81:** DSC termogram PLA 10 CeF 5 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 10 °C / min
- Příloha 82:** DSC termogram PLA 10 CeF 10 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 10 °C / min
- Příloha 83:** DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA – fáze chlazení – rychlostí 10 °C / min
- Příloha 84:** DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA 1,5 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 10 °C / min
- Příloha 85:** DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA 5 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 10 °C / min
- Příloha 86:** DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA 10 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 10 °C / min
- Příloha 87:** DSC termogram PLA 3001D – fáze chlazení – rychlostí 20 °C / min
- Příloha 88:** DSC termogram PLA 1,15 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 20 °C / min
- Příloha 89:** DSC termogram PLA 5 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 20 °C / min
- Příloha 90:** DSC termogram PLA 10 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 20 °C / min
- Příloha 91:** DSC termogram PLA 10 CeF – fáze chlazení – rychlostí 20 °C / min
- Příloha 92:** DSC termogram PLA 10 CeF 1,15 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 20 °C / min
- Příloha 93:** DSC termogram PLA 10 CeF 5 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 20 °C / min
- Příloha 94:** DSC termogram PLA 10 CeF 10 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 20 °C / min
- Příloha 95:** DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA – fáze chlazení – rychlostí 20 °C / min
- Příloha 96:** DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA 1,5 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 20 °C / min
- Příloha 97:** DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA 5 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 20 °C / min
- Příloha 98:** DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA 10 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 20 °C / min
- Příloha 99:** DSC termogram PLA 3001D – fáze chlazení – rychlostí 40 °C / min
- Příloha 100:** DSC termogram PLA 1,5 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 40 °C / min
- Příloha 101:** DSC termogram PLA 5 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 40 °C / min
- Příloha 102:** DSC termogram PLA 10 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 40 °C / min
- Příloha 103:** DSC termogram PLA 10 CeF – fáze chlazení – rychlostí 40 °C / min
- Příloha 104:** DSC termogram PLA 10 CeF 1,5 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 40 °C / min
- Příloha 105:** DSC termogram PLA 10 CeF 5 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 40 °C / min
- Příloha 106:** DSC termogram PLA 10 CeF 10 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 40 °C / min
- Příloha 107:** DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA – fáze chlazení – rychlostí 40 °C / min
- Příloha 108:** DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA 1,5 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 40 °C / min
- Příloha 109:** DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA 5 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 40 °C / min





- Příloha 110:** DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA 10 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 40 °C / min
- Příloha 111:** TG termogram PLA 3001 D
- Příloha 112:** TG termogram celulóзовých vláken
- Příloha 113:** TG termogram uhličitanu vápenatého
- Příloha 114:** TG termogram PLA 1,15 CaCO₃
- Příloha 115:** TG termogram PLA 5 CaCO₃
- Příloha 116:** TG termogram PLA 10 CaCO₃
- Příloha 117:** TG termogram PLA 10 CeF
- Příloha 118:** TG termogram PLA 10 CeF 1,5 CaCO₃
- Příloha 119:** TG termogram PLA 10 CeF 5 CaCO₃
- Příloha 120:** TG termogram PLA 10 CeF 10 CaCO₃
- Příloha 121:** TG termogram PLA 10 CeF 3 MA
- Příloha 122:** TG termogram PLA 10 CeF 3 MA 1,5 CaCO₃
- Příloha 123:** TG termogram PLA 10 CeF 3 MA 5 CaCO₃
- Příloha 124:** TG termogram PLA 10 CeF 3 MA 10 CaCO₃
- Příloha 125:** Tahové vlastnosti pro PLA 3001 a PLA 1,5 CaCO₃
- Příloha 126:** Tahové vlastnosti pro PLA 5 CaCO₃ a PLA 10 CaCO₃
- Příloha 127:** Tahové vlastnosti pro PLA 10 CeF a PLA 10 CeF 1,5 CaCO₃
- Příloha 128:** Tahové vlastnosti pro PLA 10 CeF 5 CaCO₃ a PLA 10 CeF 10 CaCO₃
- Příloha 129:** Tahové vlastnosti pro PLA 10 CeF 3 MA a PLA 10 CeF 3 MA 1,5 CaCO₃
- Příloha 130:** Tahové vlastnosti pro PLA 10 CeF 3 MA 5 CaCO₃ a PLA 10 CeF 3 MA 10 CaCO₃
- Příloha 131:** Ohybové vlastnosti pro PLA 3001 a PLA 1,5 CaCO₃
- Příloha 132:** Ohybové vlastnosti pro PLA 5 CaCO₃ a PLA 10 CaCO₃
- Příloha 133:** Ohybové vlastnosti pro PLA 10 CeF a PLA 10 CeF 1,5 CaCO₃
- Příloha 134:** Ohybové vlastnosti pro PLA 10 CeF 5 CaCO₃ a PLA 10 CeF 10 CaCO₃
- Příloha 135:** Ohybové vlastnosti pro PLA 10 CeF 3 MA a PLA 10 CeF 3 MA 1,5 CaCO₃
- Příloha 136:** Ohybové vlastnosti pro PLA 10 CeF 3 MA 5 CaCO₃ a PLA 10 CeF 3 MA 10 CaCO₃
- Příloha 137:** Rázové vlastnosti pro PLA 3001D a PLA 1,5 CaCO₃ a PLA 5 CaCO₃
- Příloha 138:** Rázové vlastnosti pro PLA 10 CaCO₃ a PLA 10 CeF a PLA 10 CeF 1,5 CaCO₃
- Příloha 139:** Rázové vlastnosti pro PLA 10 CeF 5 CaCO₃ a PLA 10 CeF 10 CaCO₃ a PLA 10 CeF 3 MA
- Příloha 140:** Rázové vlastnosti pro PLA 10 CeF 3 MA 1,5 CaCO₃ a PLA 10 CeF 3 MA 5 CaCO₃
a PLA 10 CeF 3 MA 10 CaCO₃
- Příloha 141:** Teplota průhybu při zatížení





Ingeo™ Biopolymer 3001D Technical Data Sheet

Injection Molding Process Guide

Ingeo 3001D is a product from NatureWorks LLC. The biopolymer, is designed for injection molding applications. It is designed for clear applications with heat deflection temperatures lower than 120°F (49°C). See Table 1 for properties.

Applications

The variety of products made with 3001D is growing every day. Applications include cutlery, cups, plates, cosmetics, and outdoor novelties.

Processing Information

3001D biopolymer injection molding applications can be processed on conventional injection molding equipment. The material is stable in the molten state, provided that the drying procedures are followed. Mold flow is highly dependent on melt temperature. It is recommended to balance screw speed, back pressure, and process temperature to control melt temperature. Injection speed should be medium to fast.

Machine Configuration

Ingeo biopolymer 3001D will process on conventional injection molding machinery. A general purpose screw designed to minimize residence time and shear works well. One should size the machine for minimum residence time in the barrel. Please refer to the Ingeo Injection Molding Guide for more information.

Process Details

Startup and Shutdown

1. 3001D is not compatible with a wide variety of resins and special purging sequences should be followed:
2. Clean extruder and bring temperatures to steady state with low-viscosity, general-purpose polystyrene or polypropylene.
3. Vacuum out hopper system to avoid contamination.
4. Introduce Ingeo polymer into the extruder at the operating conditions used in Step 1.
5. Once Ingeo polymer has purged, reduce barrel temperatures to desired set points.
6. At shutdown, purge machine with high-viscosity polystyrene or polypropylene.

Table 1 - Typical Material & Application Properties ⁽¹⁾

Physical Properties	Ingeo Resin	ASTM Method
Specific Gravity	1.24	D792
MFR, g/10 min (210°C, 2.16kg)	22	D1238
Clarity	Transparent	
Mechanical Properties		
Tensile Yield Strength, psi (MPa)	9,000 (62)	D638
Tensile Elongation, %	3.5	D638
Notched Izod Impact, ft-lb/in (J/m)	0.3 (16)	D256
Flexural Strength (MPa)	15,700 (108)	D790
Flexural Modulus (MPa)	515,000 (3600)	D790
Heat Distortion Temperature (°C)	55	E2092

(1) Typical properties; not to be construed as specifications.

Processing Temperature Profile

Melt Temperature	390°F	200°C
Feed Throat	70°F	20°C
Feed Temperature (crystalline pellets)	330°F	165°C
Feed Temperature (amorphous pellets)	300°F	150°C
Compression Section	380°F	195°C
Metering Section	400°F	205°C
Nozzle	400°F	205°C
Mold	75°F	25°C
Screw Speed	100-175 rpm	
Back Pressure	50-100 psi	
Mold Shrinkage	.004 in/in. +/- .001	

Note: These are starting points and may need to be optimized. For thin walled parts temperatures up to 450F may be needed.





Data sheet

**Grade
BC 200**

ARBOCEL®

natural cellulose fibres

Basic raw material

highly pure cellulose

Characteristic

medium sized fibre, white

Physical and chemical properties

cellulose content	approx. 99.5 %
average fibre length	300 µm
average fibre thickness	20 µm
bulk density	70 g/l - 90 g/l
whiteness (absolute value at 461 nm)	86 % +/- 5 %
residue on ignition (850 °C, 4 h)	approx. 0.3 %
pH-value	6 +/- 1

Screen analysis

Screen residue (in accordance with DIN 53 734/air jet sieve) with an interior mesh aperture of:

<u>300 µm</u>	<u>100 µm</u>	<u>32 µm</u>
max. 0.5 %	max. 15 %	40 -80 %

As with all natural products slight differences to the above given values may arise.

General references

ARBOCEL® cellulose fibres are environment friendly products, gained from replenishable raw materials.

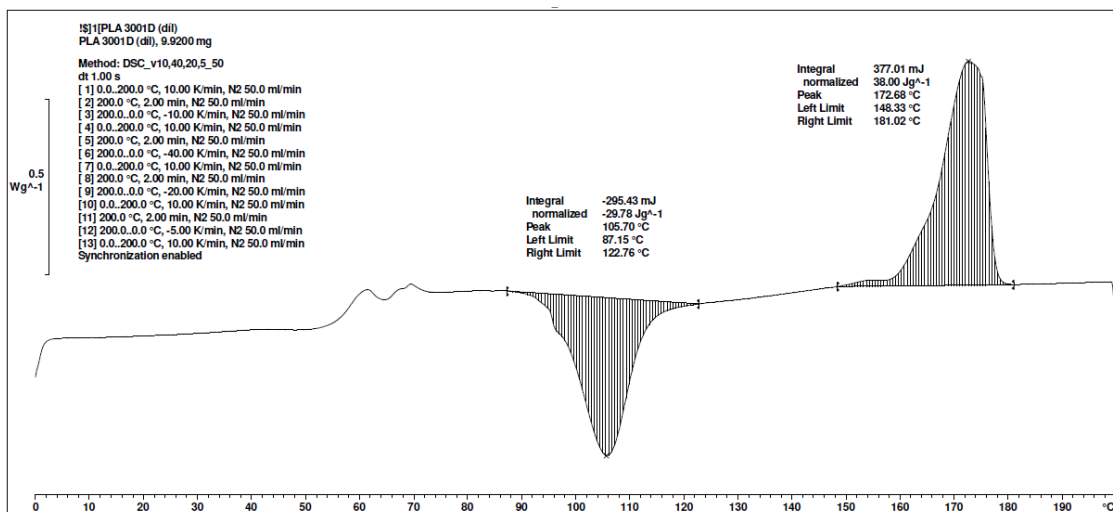
Among other things, they are used as thickeners, for fibre reinforcement, as an absorbent and diluent or as a carrier and filler in most manifold application fields.

CAS-Nr.: 9004-34-6

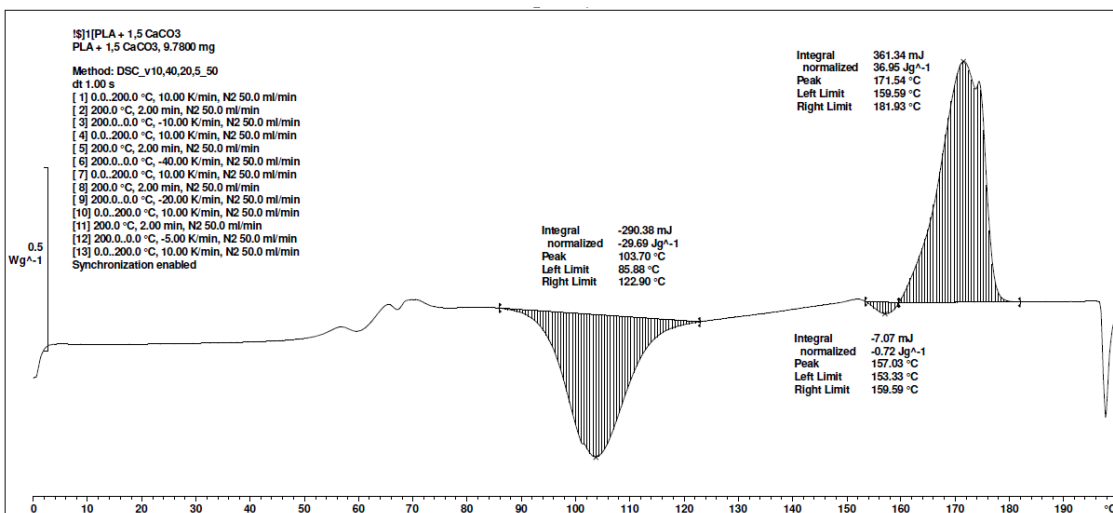




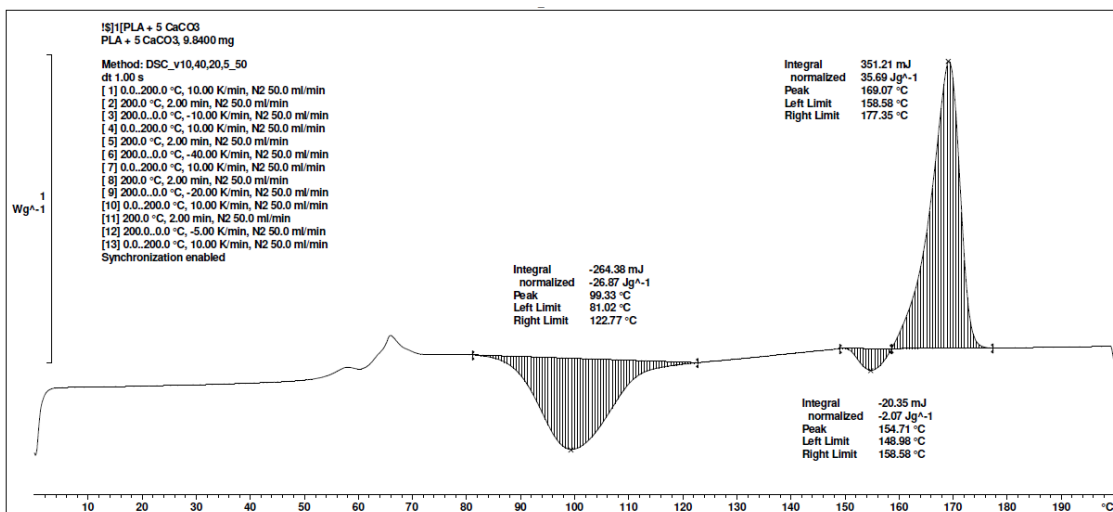
Příloha 3: DSC termogram PLA 3001D – fáze prvního ohřevu



Příloha 4: DSC termogram PLA 1,5 CaCO₃ – fáze prvního ohřevu

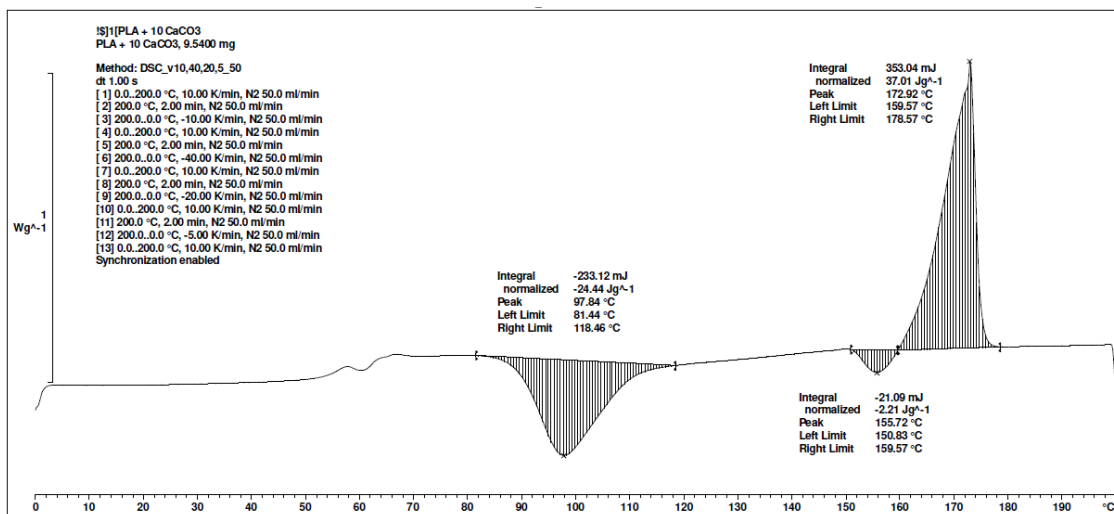


Příloha 5: DSC termogram PLA 5 CaCO₃ – fáze prvního ohřevu

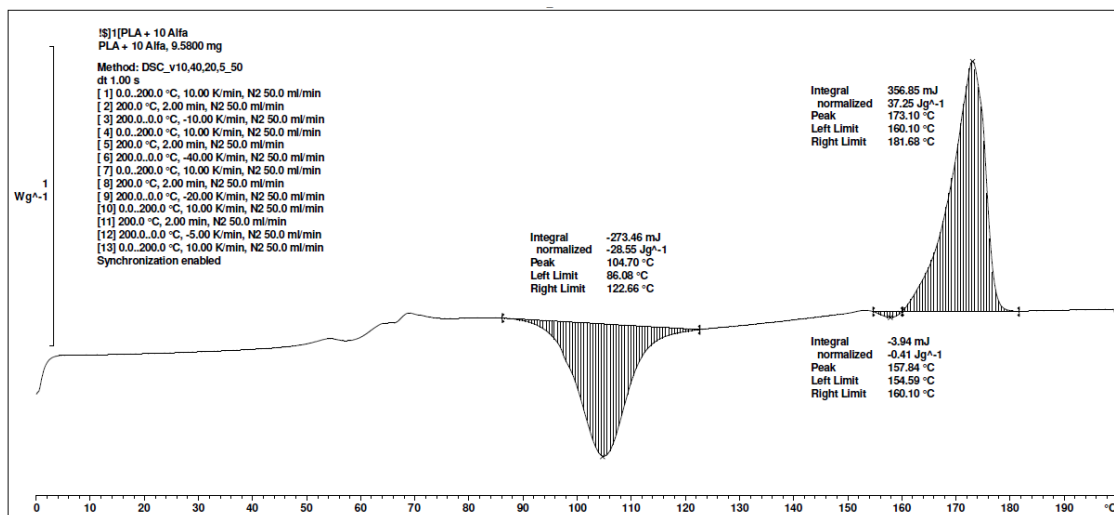




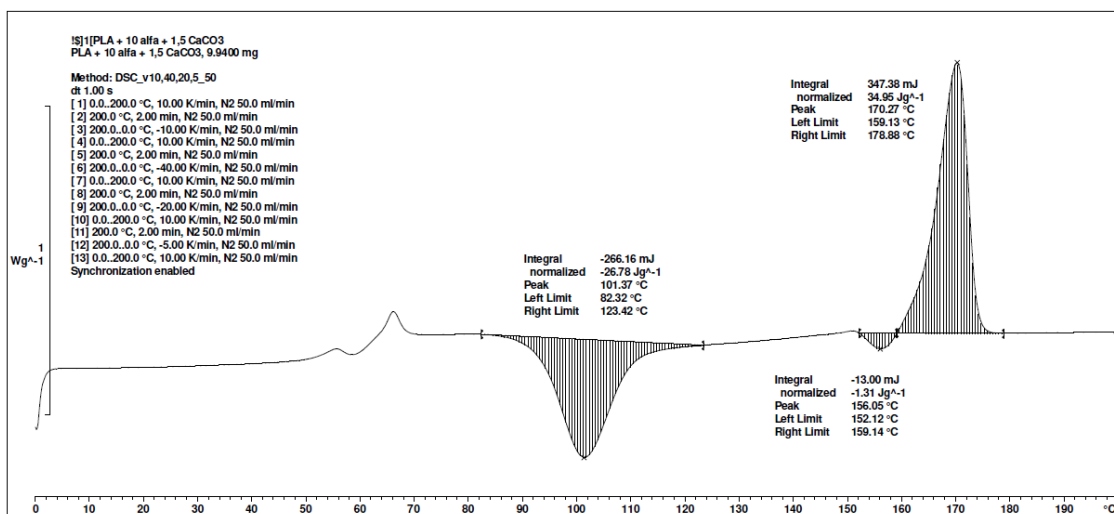
Příloha 6: DSC termogram PLA 10 CaCO₃ – fáze prvního ohřevu



Příloha 7: DSC termogram PLA 10 CeF – fáze prvního ohřevu

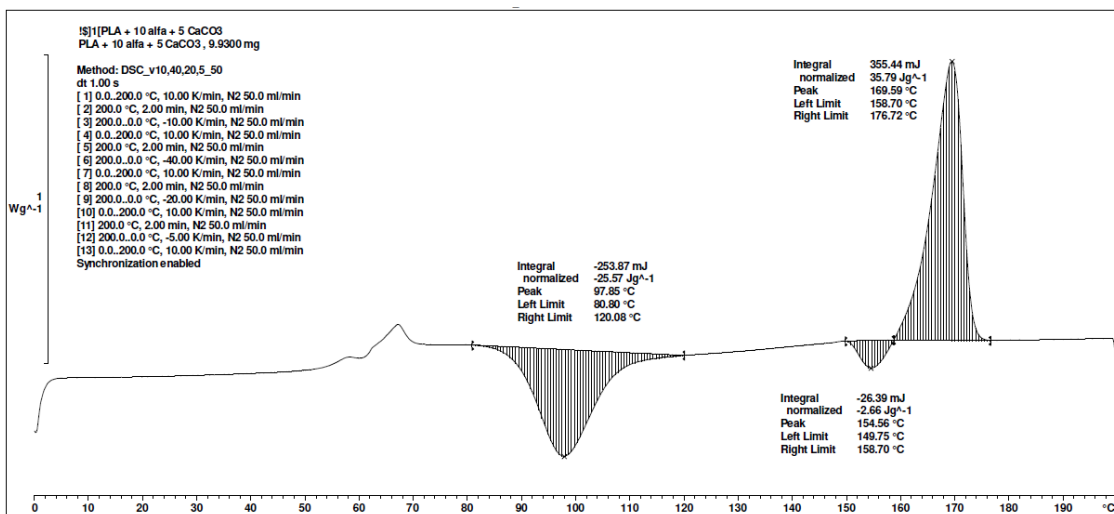


Příloha 8: DSC termogram PLA 10 CeF 1,5 CaCO₃ – fáze prvního ohřevu

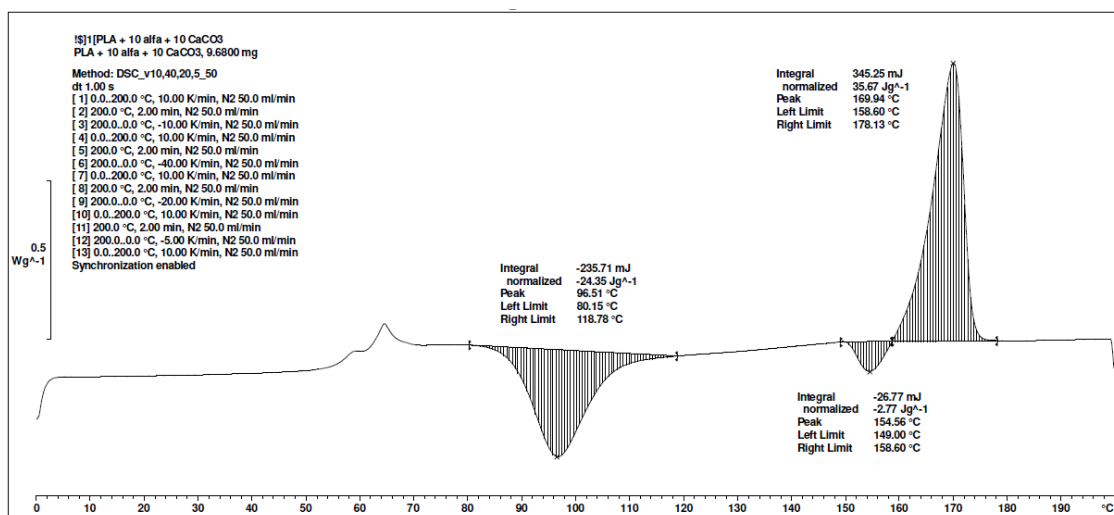




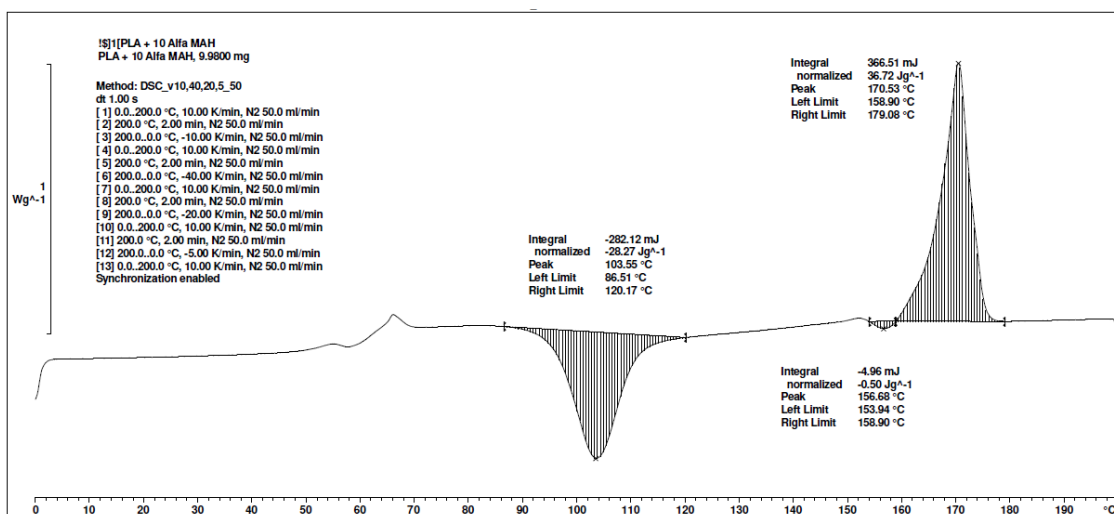
Příloha 9: DSC termogram PLA 10 CeF 5 CaCO₃ – fáze prvního ohřevu



Příloha 10: DSC termogram PLA 10 CeF 10 CaCO₃ – fáze prvního ohřevu

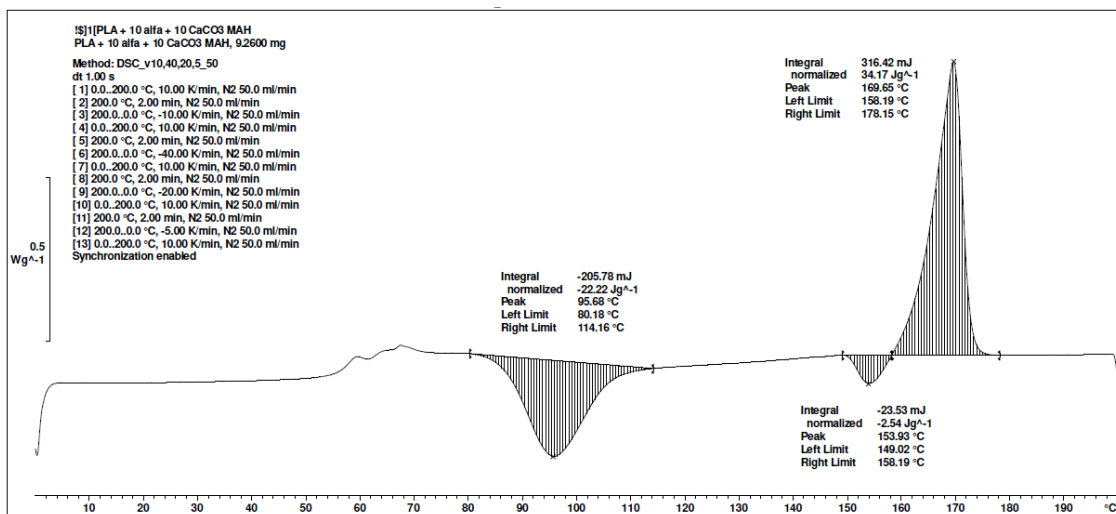


Příloha 11: DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA – fáze prvního ohřevu

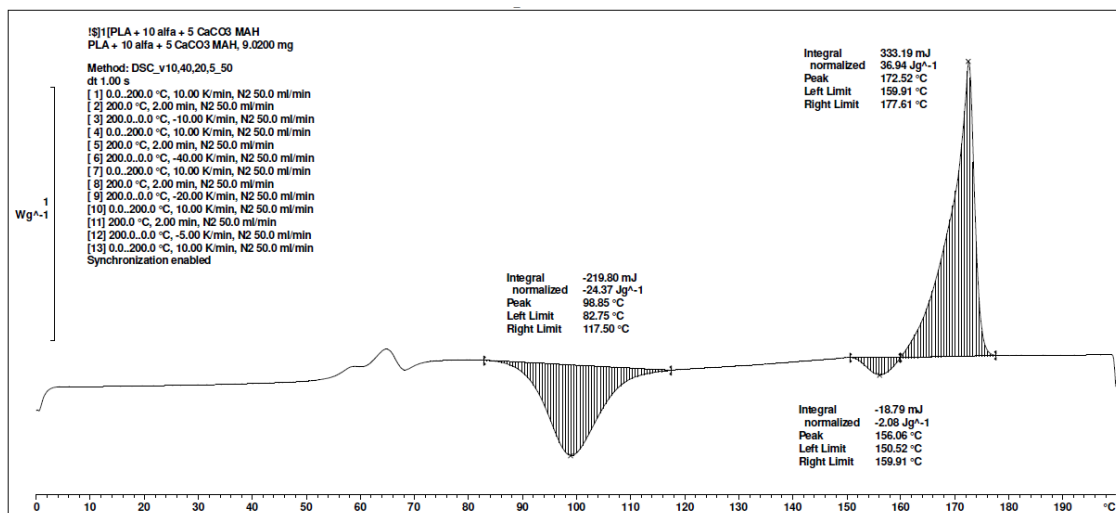




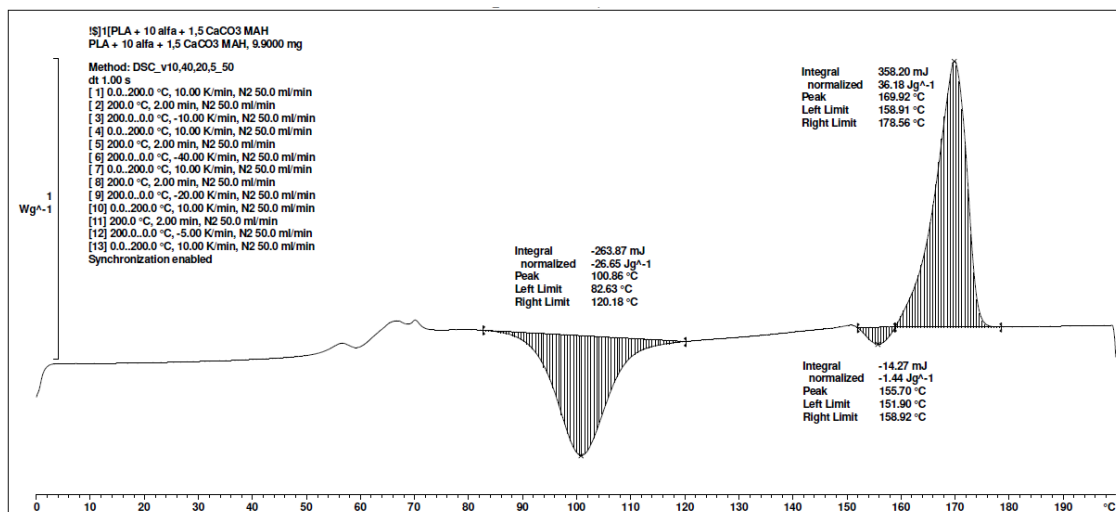
Příloha 12: DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA 1,5 CaCO₃ – fáze prvního ohřevu



Příloha 13: DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA 5 CaCO₃ – fáze prvního ohřevu

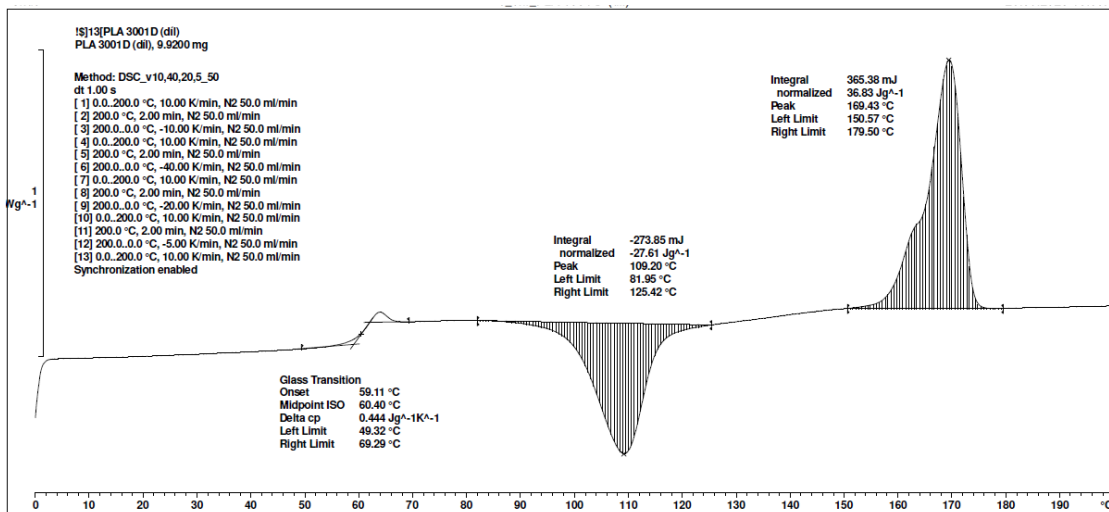


Příloha 14: DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA 10 CaCO₃ – fáze prvního ohřevu

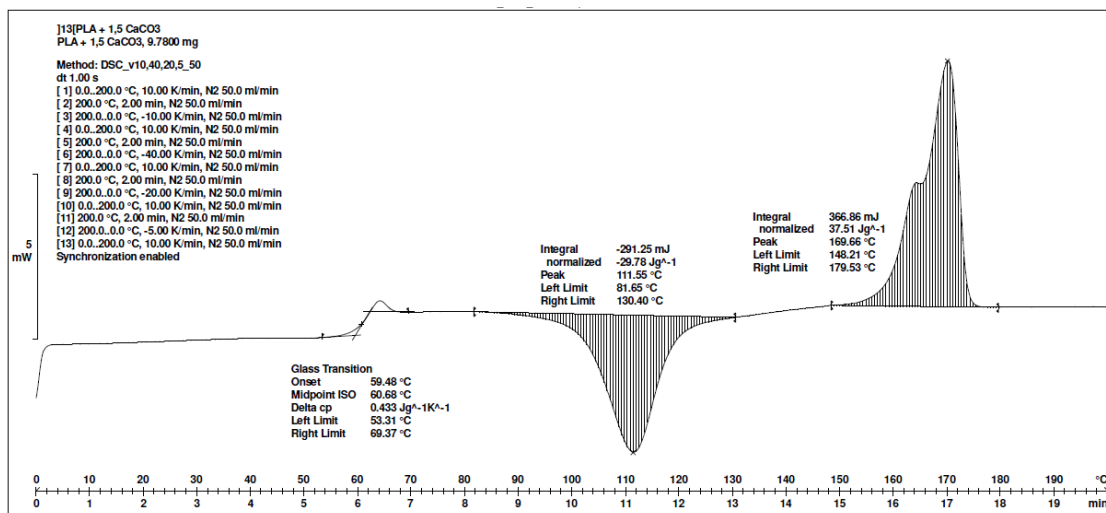




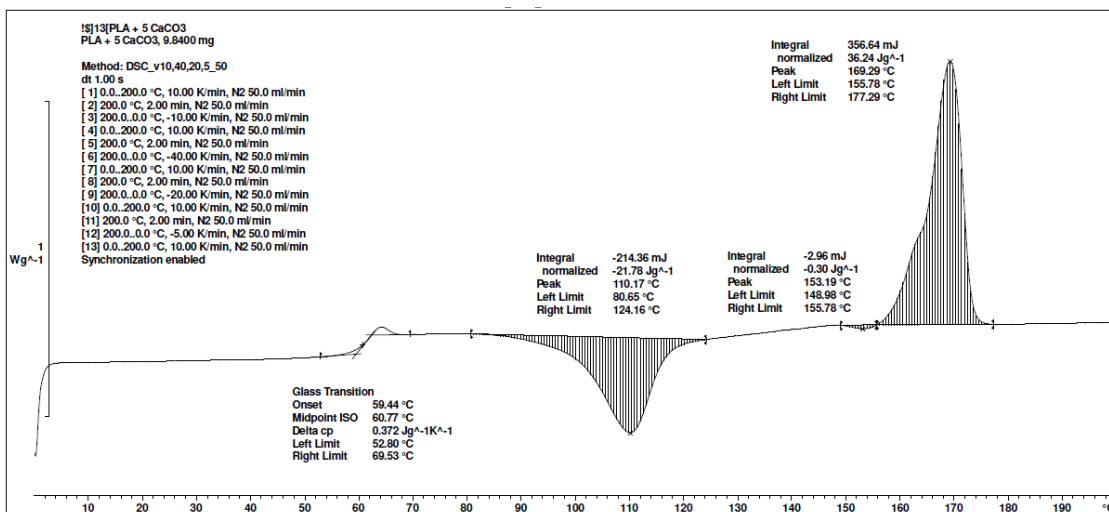
Příloha 15: DSC termogram PLA 3001D – fáze ohřevu – po chlazení 5 °C / min



Příloha 16: DSC termogram PLA 1,5 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 5 °C / min

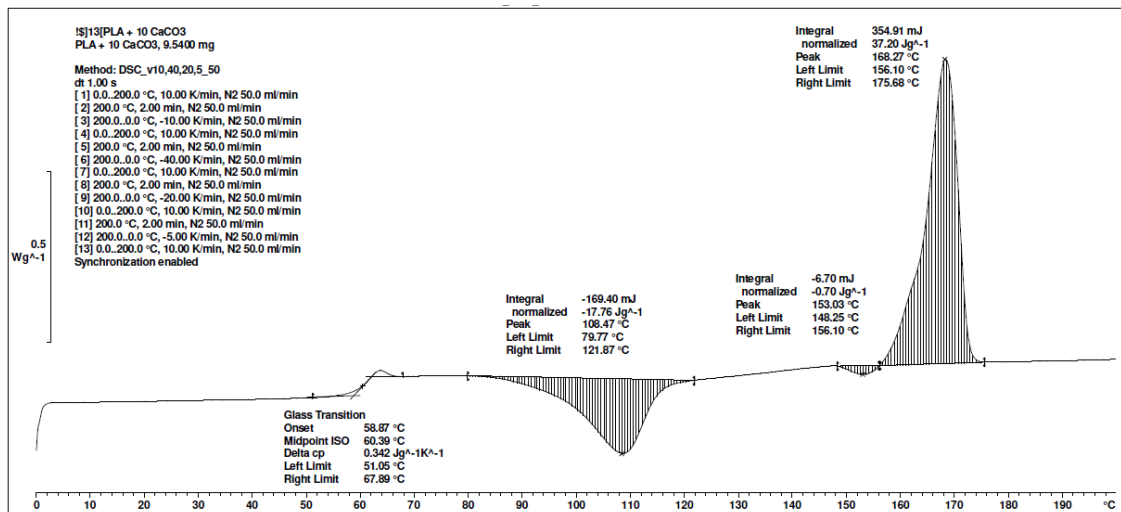


Příloha 17: DSC termogram PLA 5 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 5 °C / min

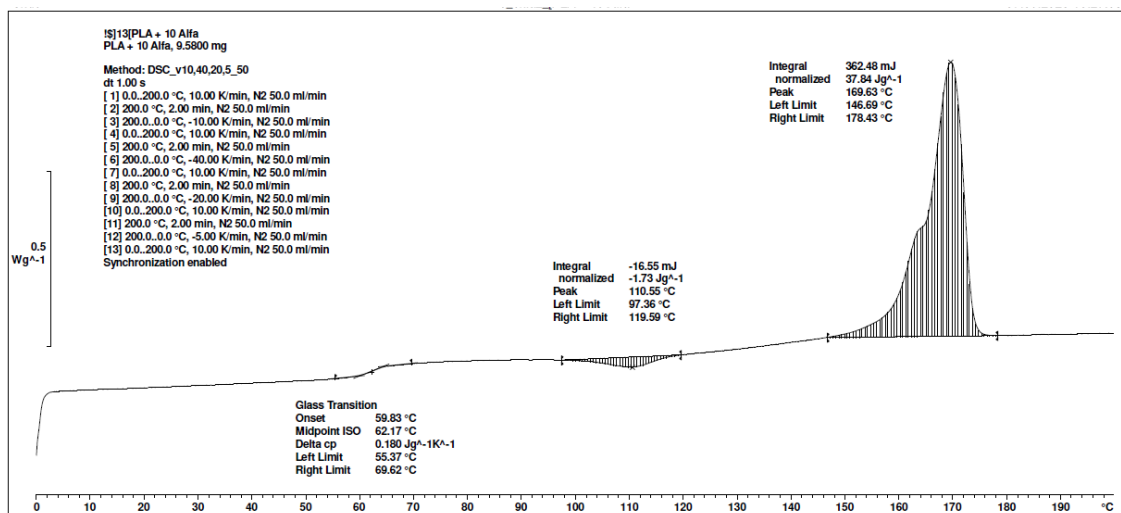




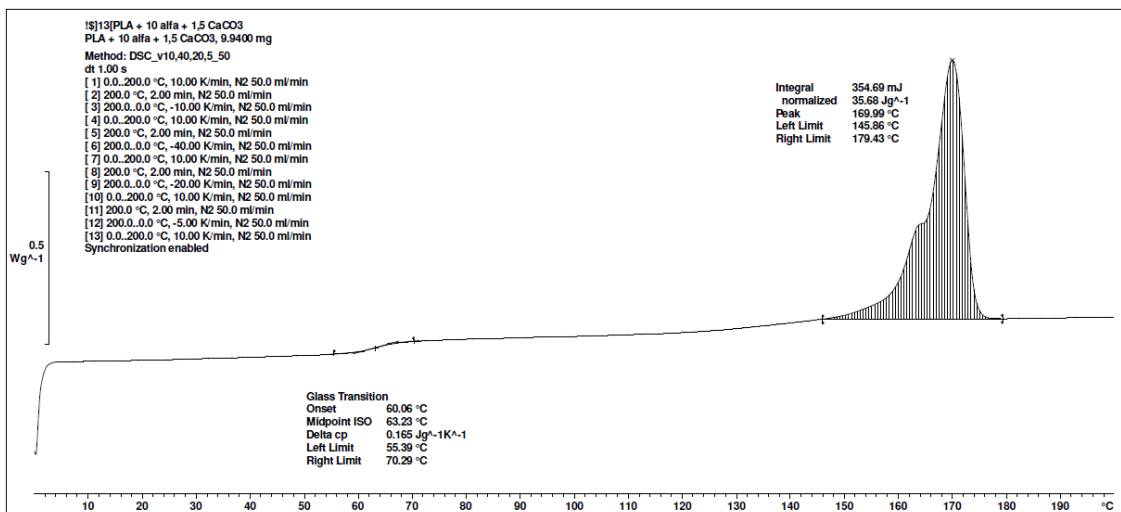
Příloha 18: DSC termogram PLA 10 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 5 °C / min



Příloha 19: DSC termogram PLA 10 CeF – fáze ohřevu – po chlazení 5 °C / min

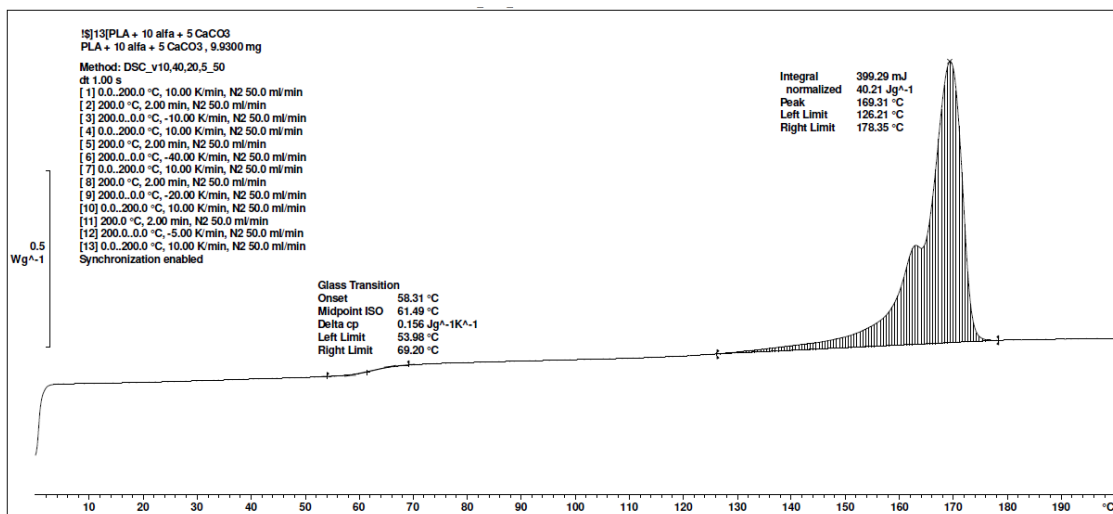


Příloha 20: DSC termogram PLA 10 CeF 1,5 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 5 °C / min

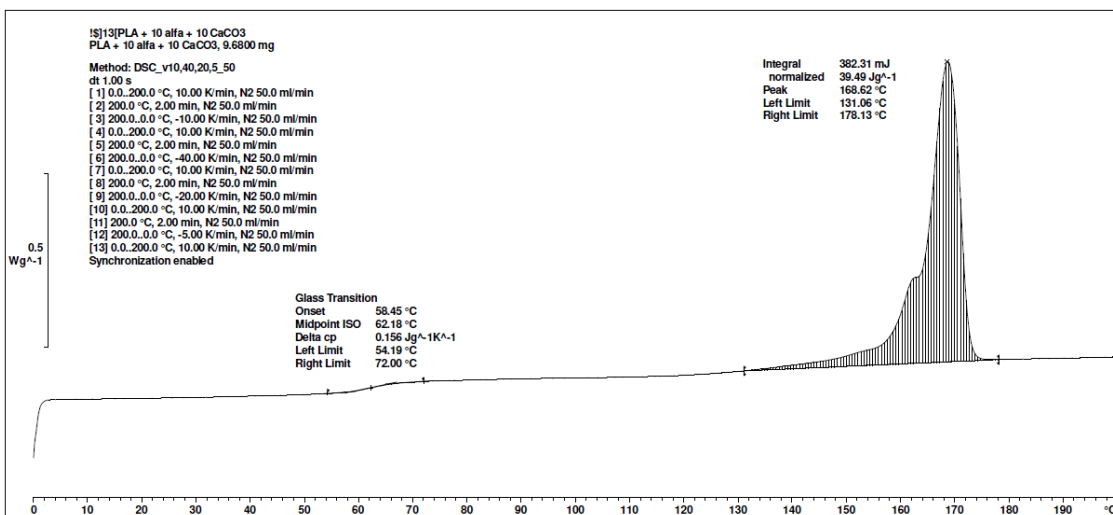




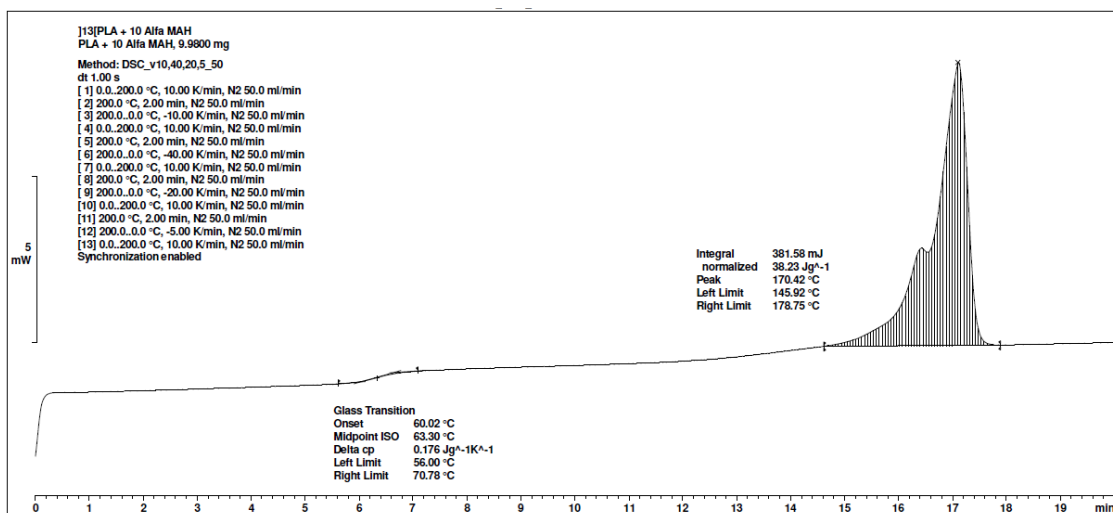
Příloha 21: DSC termogram PLA 10 CeF 5 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 5 °C / min



Příloha 22: DSC termogram PLA 10 CeF 10 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 5 °C / min

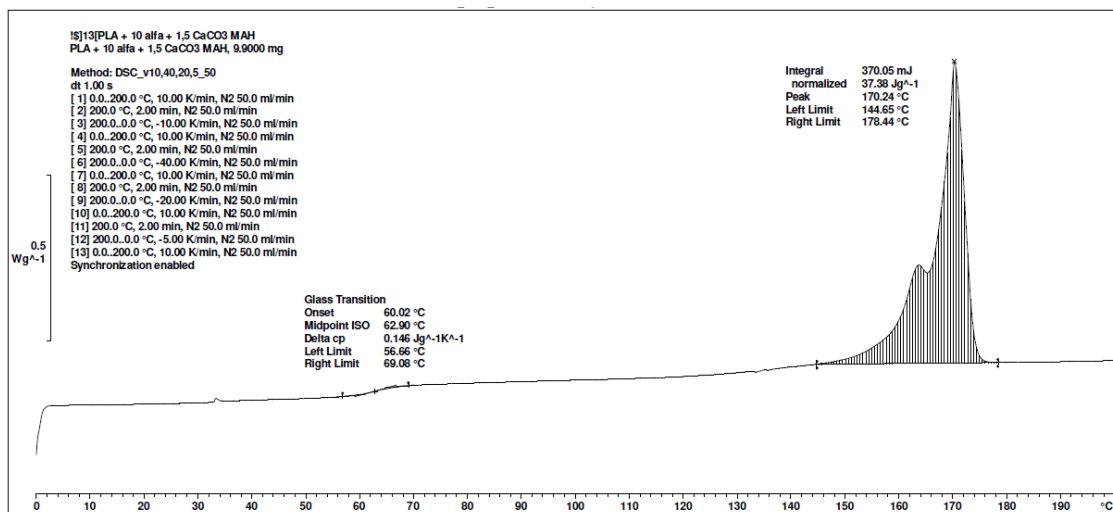


Příloha 23: DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA – fáze ohřevu – po chlazení 5 °C / min

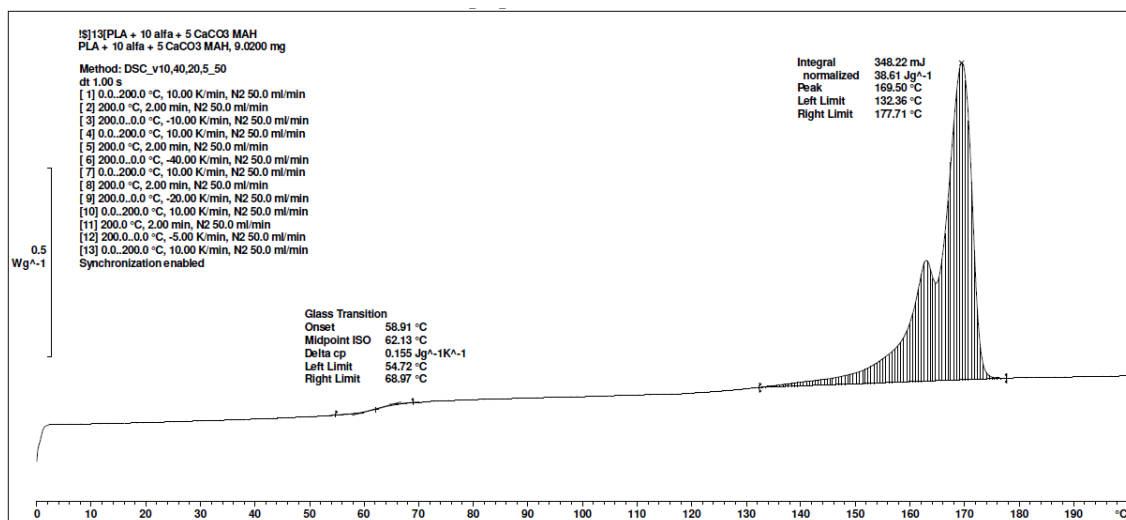




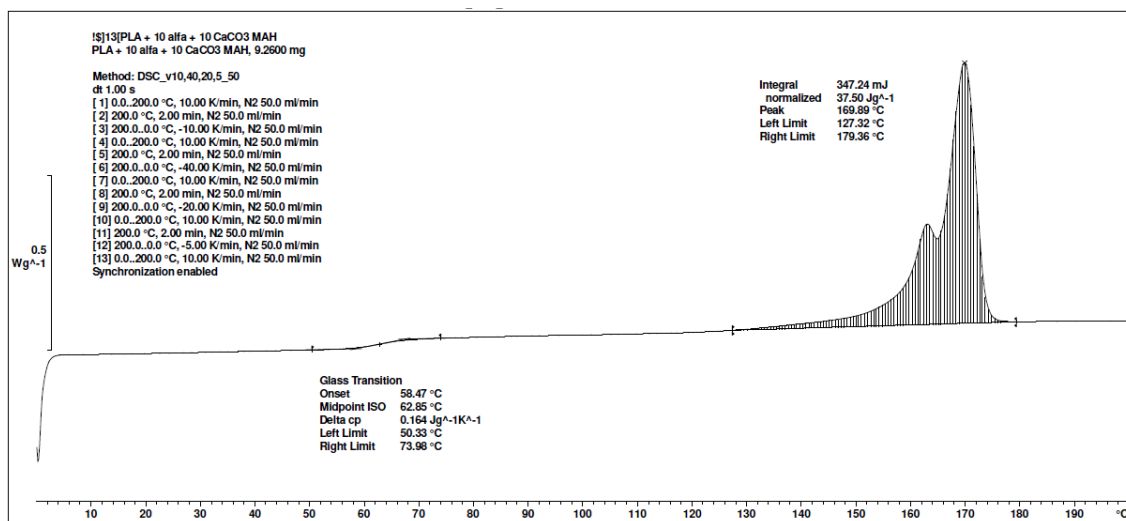
Příloha 24: DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA 1,5 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 5 °C / min



Příloha 25: DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA 5 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 5 °C / min

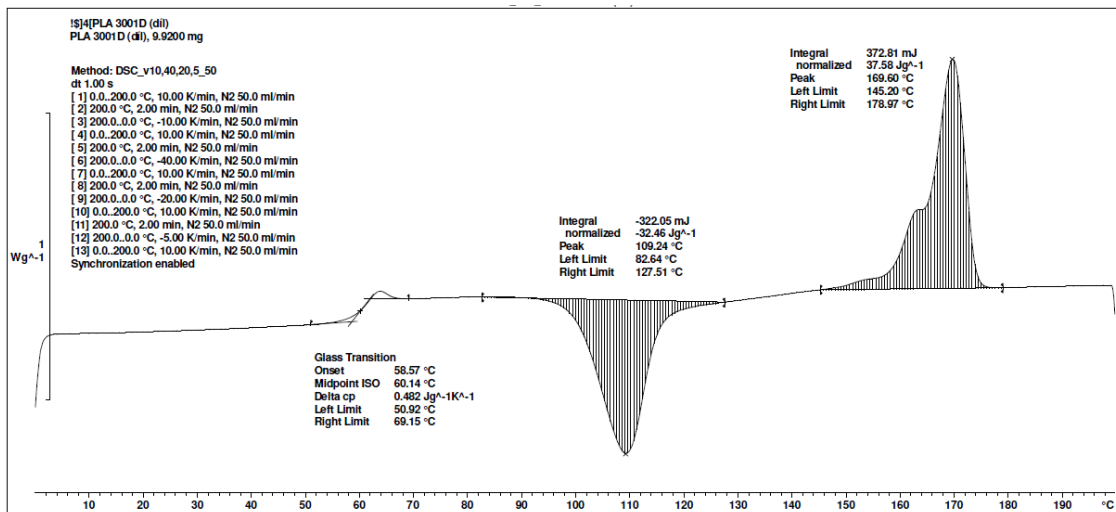


Příloha 26: DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA 10 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 5 °C / min

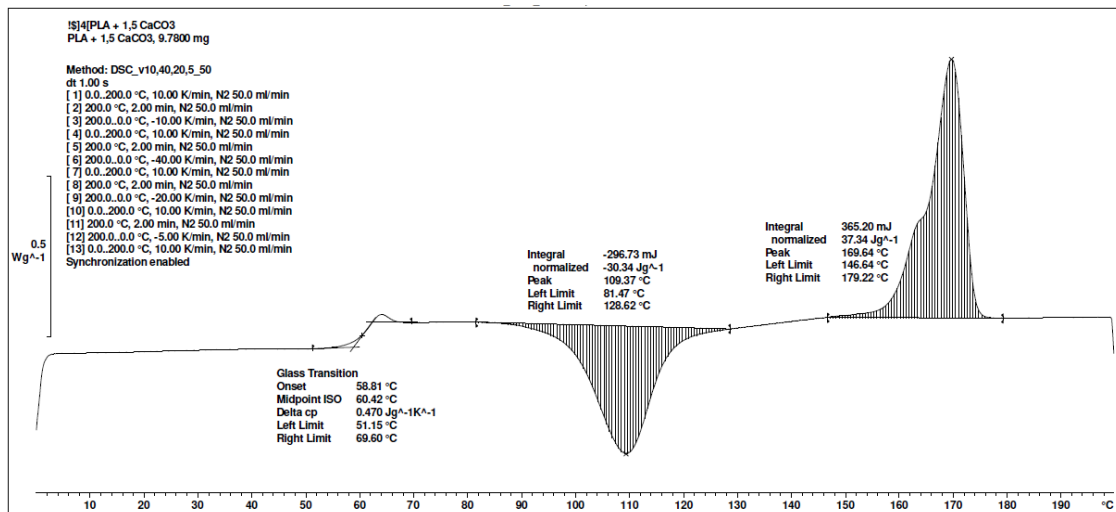




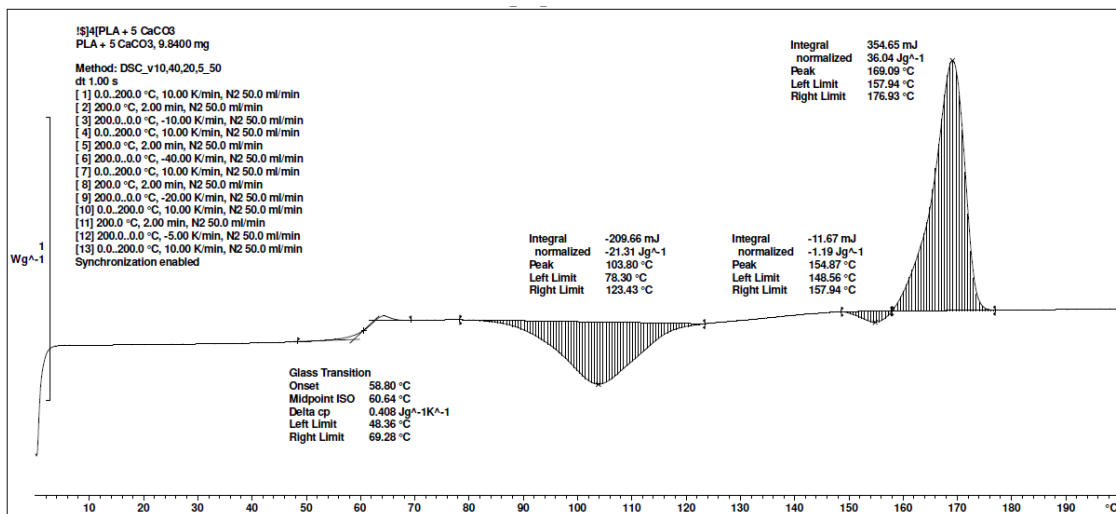
Příloha 27: DSC termogram PLA 3001D – fáze ohřevu – po chlazení 10 °C / min



Příloha 28: DSC termogram PLA 1,5 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 10 °C / min

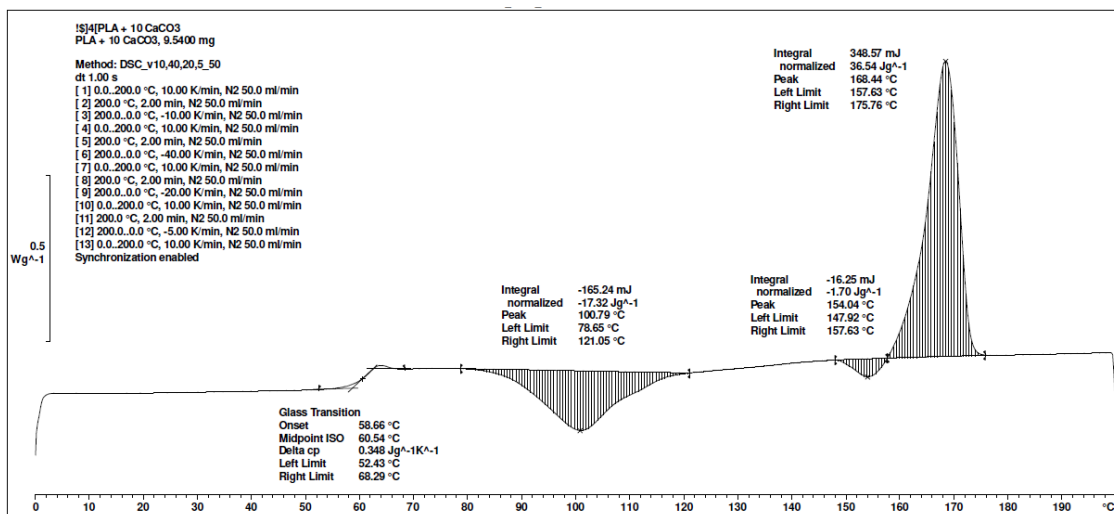


Příloha 29: DSC termogram PLA 5 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 10 °C / min

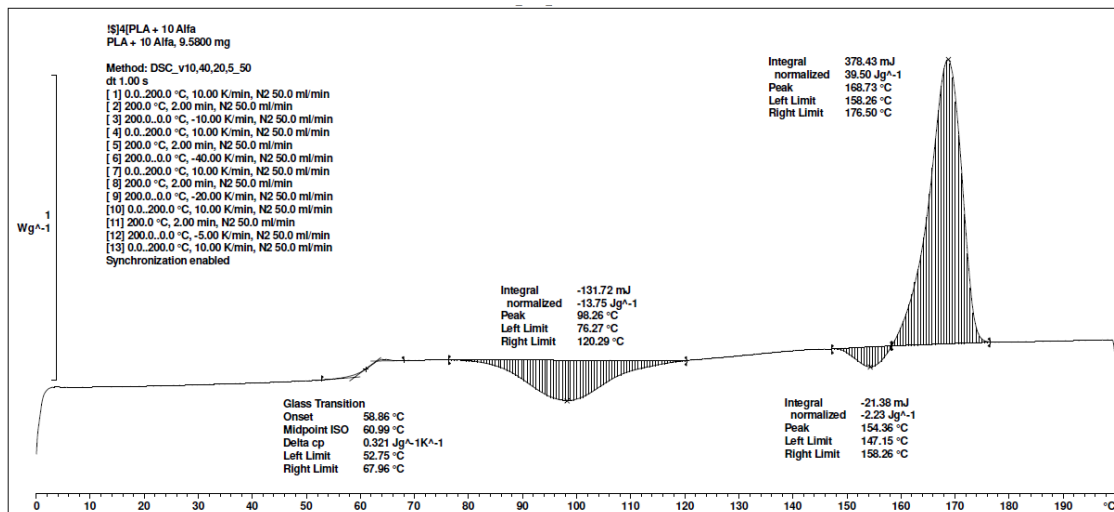




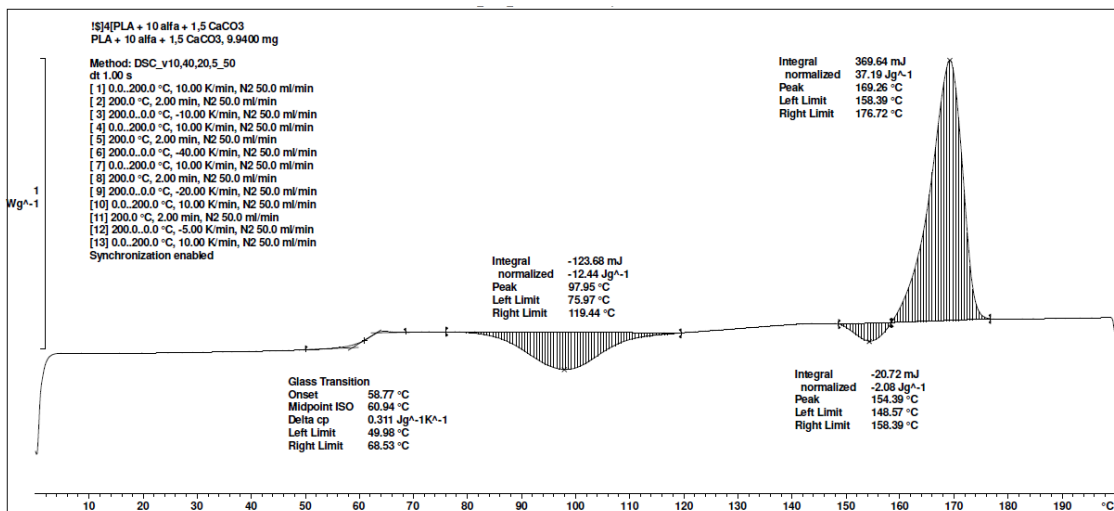
Příloha 30: DSC termogram PLA 10 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 10 °C / min



Příloha 31: DSC termogram PLA 10 CeF – fáze ohřevu – po chlazení 10 °C / min

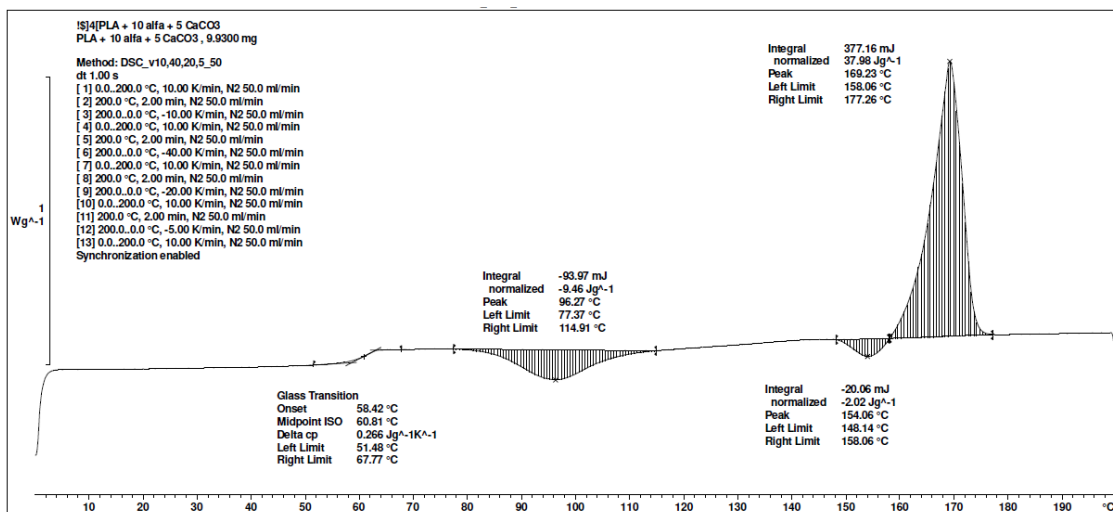


Příloha 32: DSC termogram PLA 10 CeF 1,5 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 10 °C / min

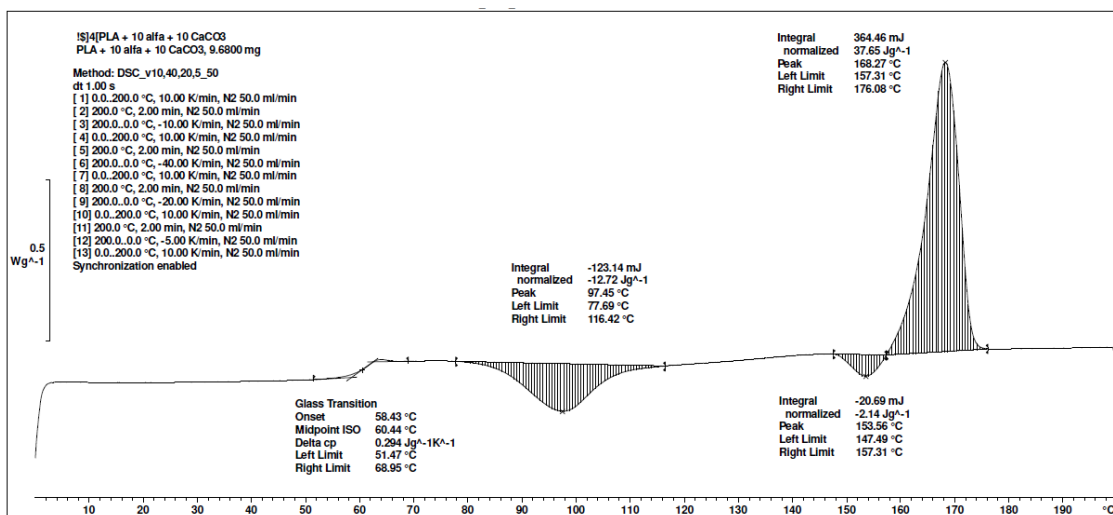




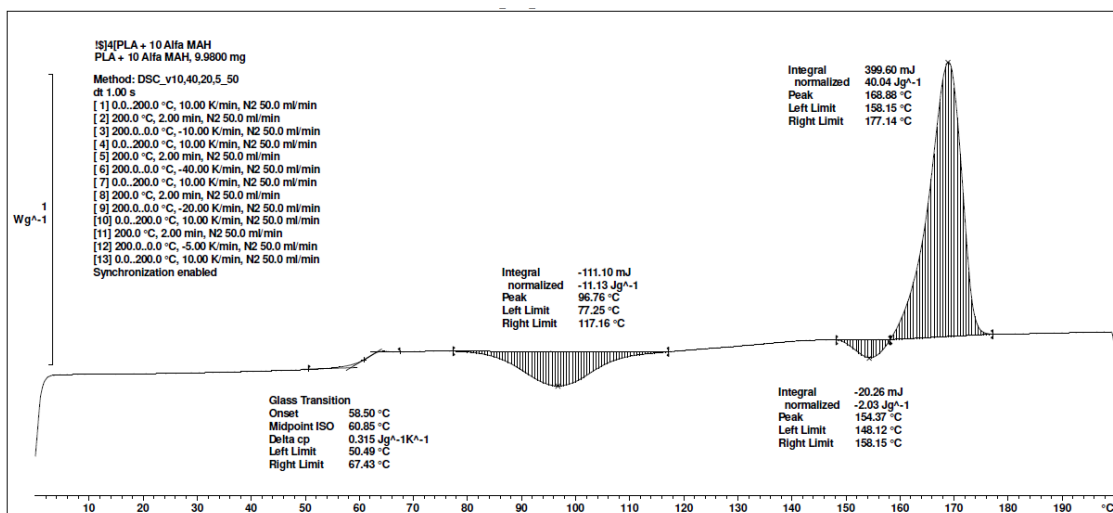
Příloha 33: DSC termogram PLA 10 CeF 5 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 10 °C / min



Příloha 34: DSC termogram PLA 10 CeF 10 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 10 °C / min

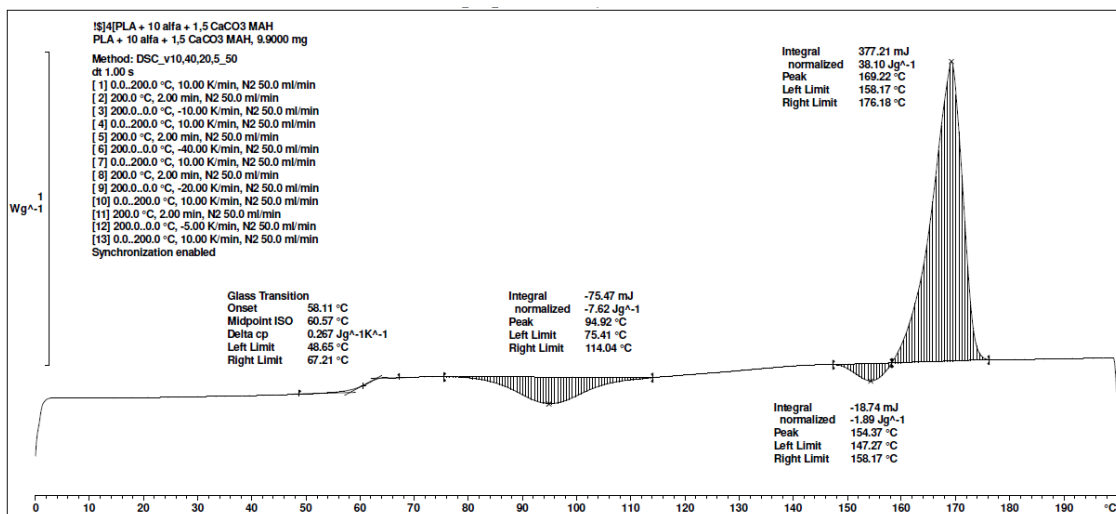


Příloha 35: DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA – fáze ohřevu – po chlazení 10 °C / min

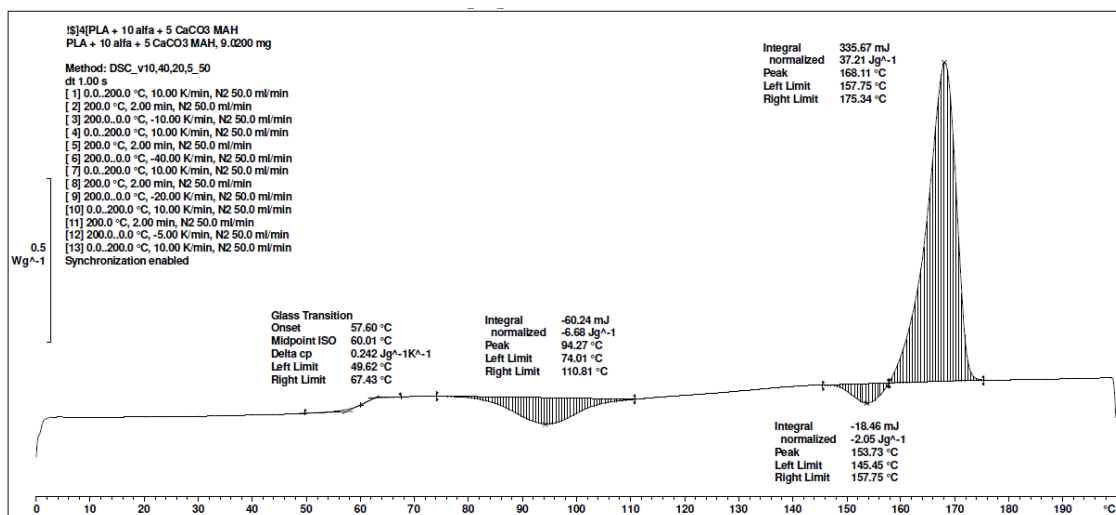




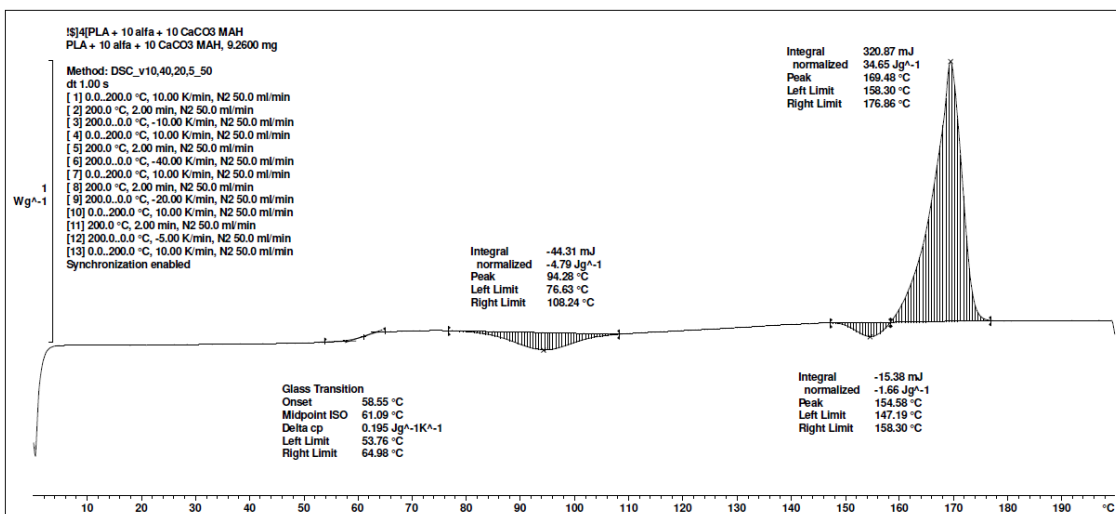
Příloha 36: DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA 1,5 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 10 °C / min



Příloha 37: DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA 5 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 10 °C / min

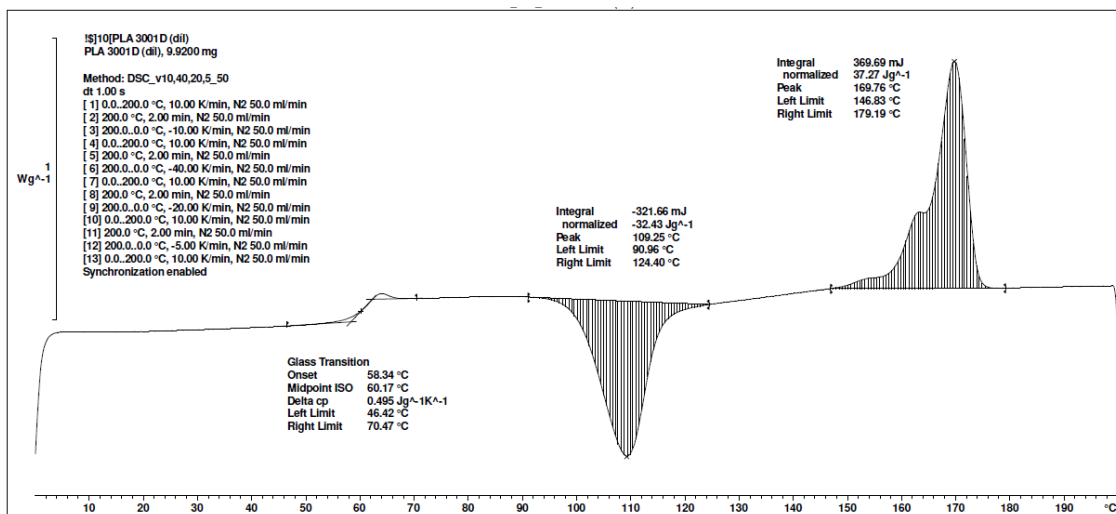


Příloha 38: DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA 10 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 10 °C / min

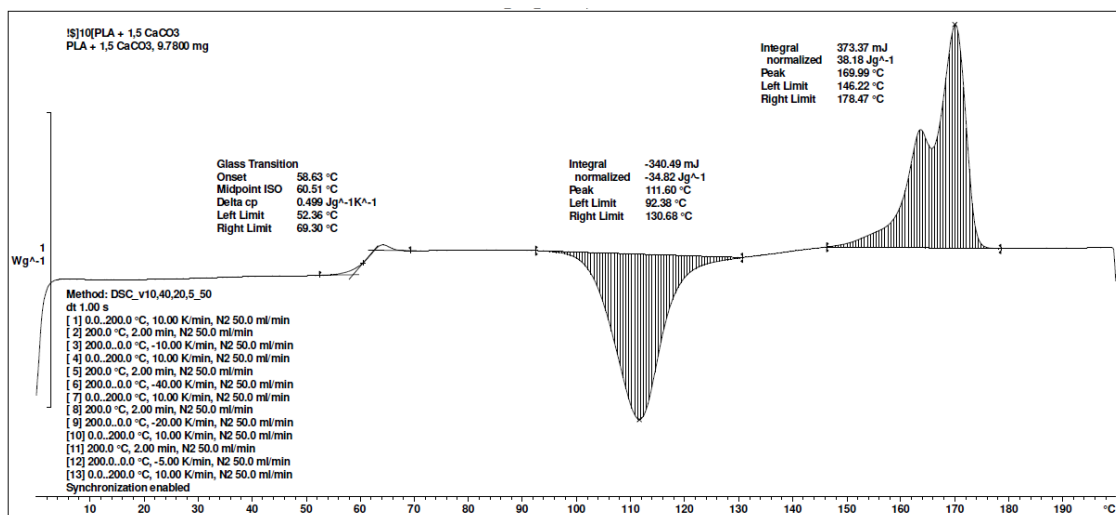




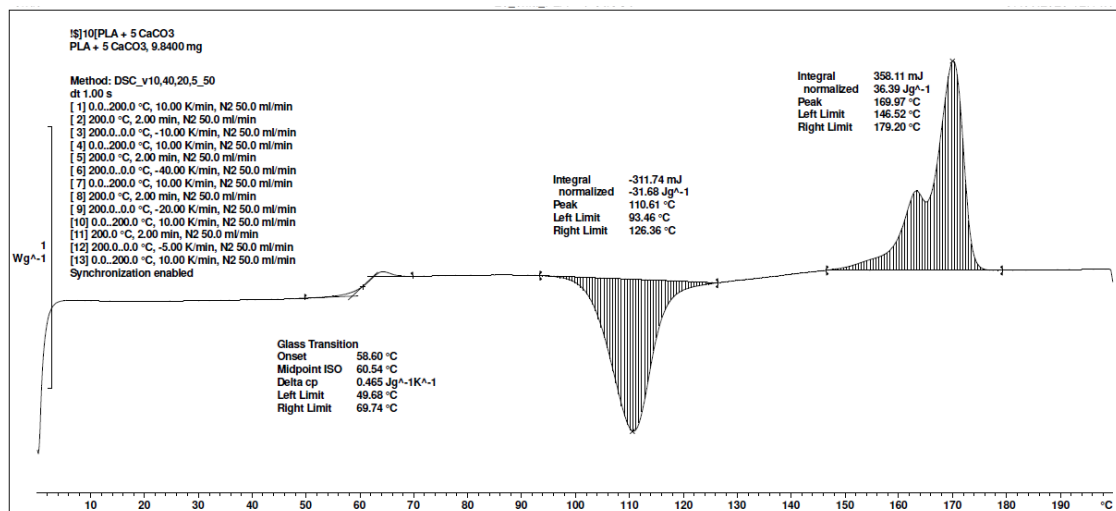
Příloha 39: DSC termogram PLA 3001D – fáze ohřevu – po chlazení 20 °C / min



Příloha 40: DSC termogram PLA 1,5 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 20 °C / min

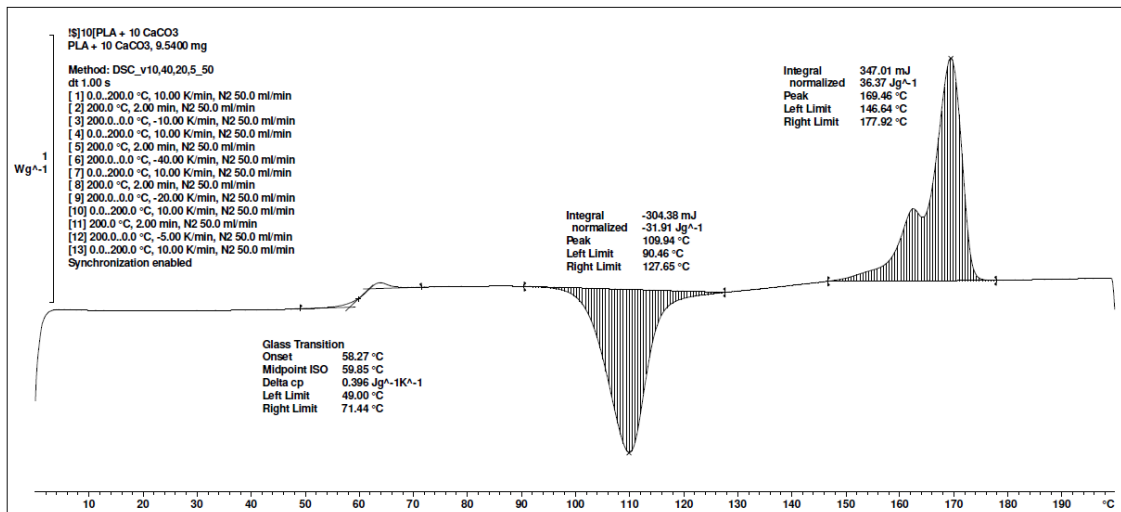


Příloha 41: DSC termogram PLA 5 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 20 °C / min

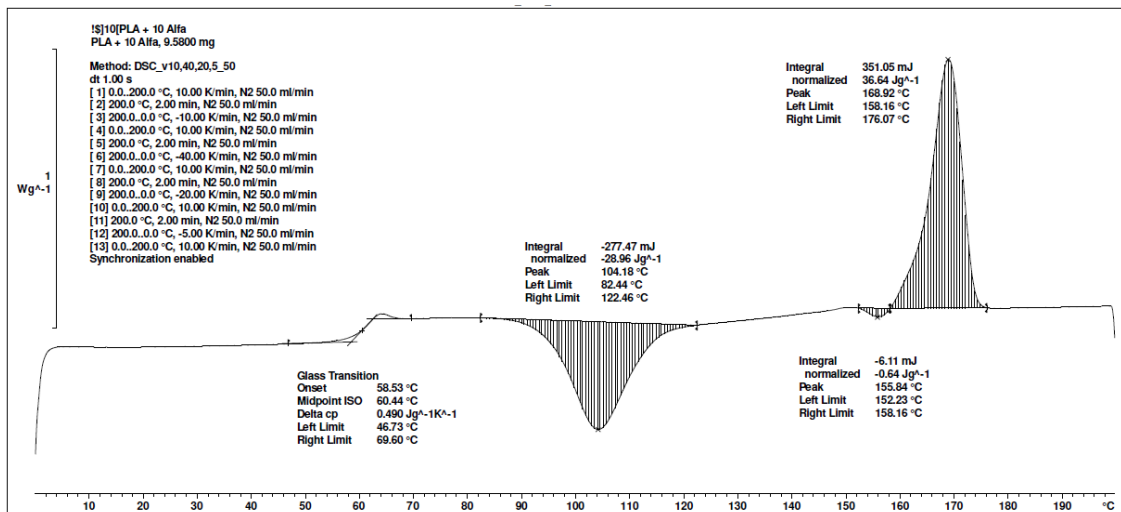




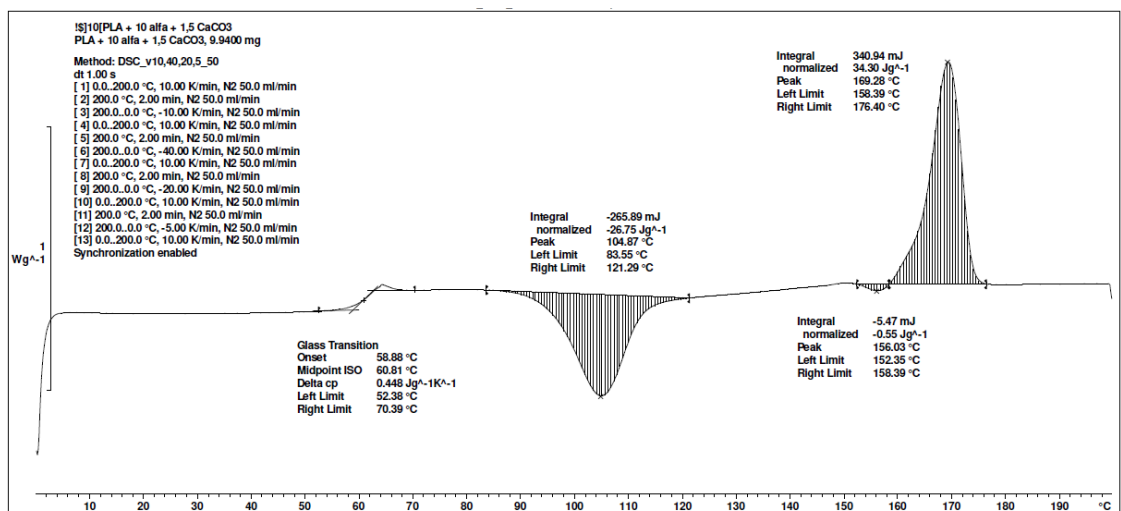
Příloha 42: DSC termogram PLA 10 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 20 °C / min



Příloha 43: DSC termogram PLA 10 CeF – fáze ohřevu – po chlazení 20 °C / min

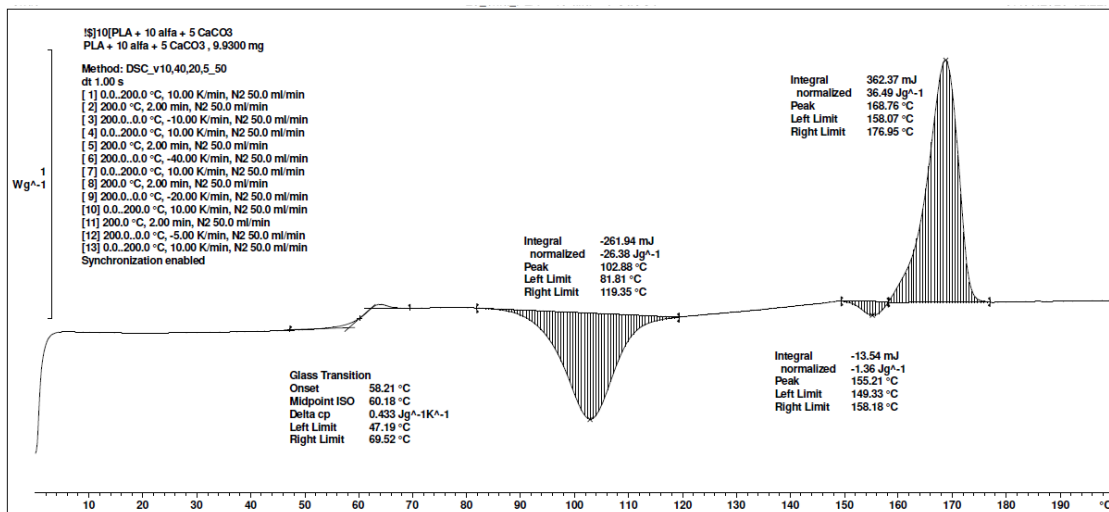


Příloha 44: DSC termogram PLA 10 CeF 1,5 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 20 °C / min

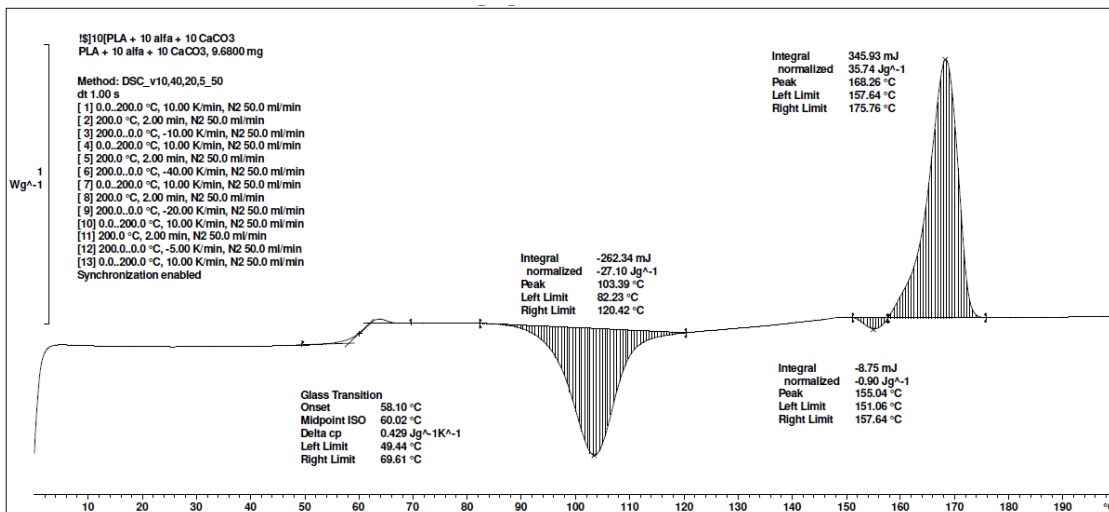




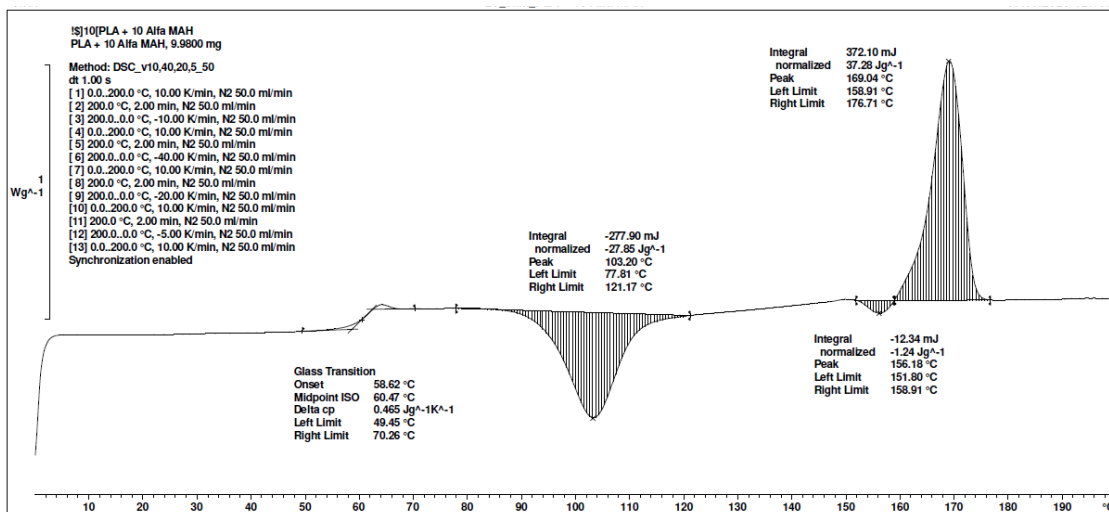
Příloha 45: DSC termogram PLA 10 CeF 5 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 20 °C / min



Příloha 46: DSC termogram PLA 10 CeF 10 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 20 °C / min

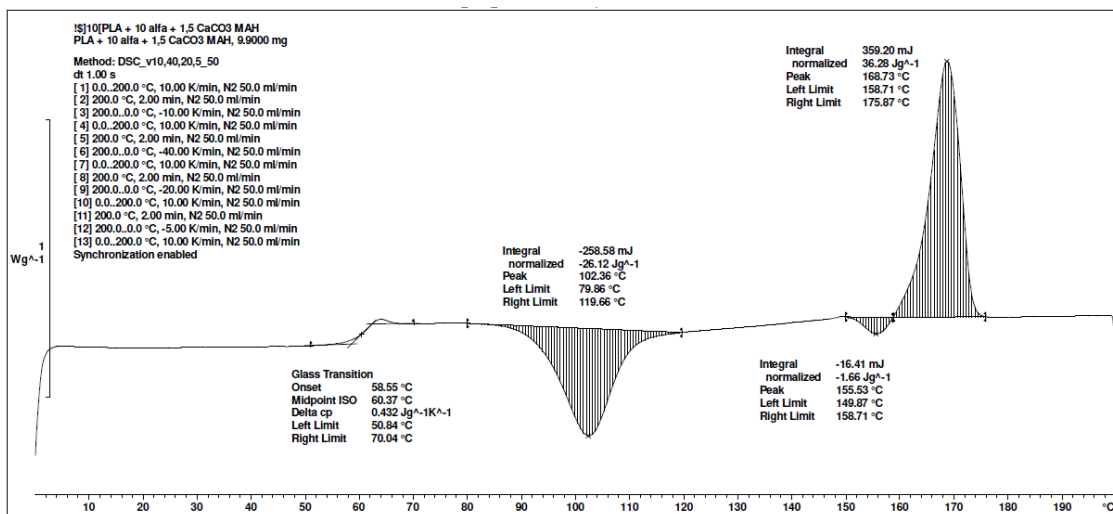


Příloha 47: DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA – fáze ohřevu – po chlazení 20 °C / min

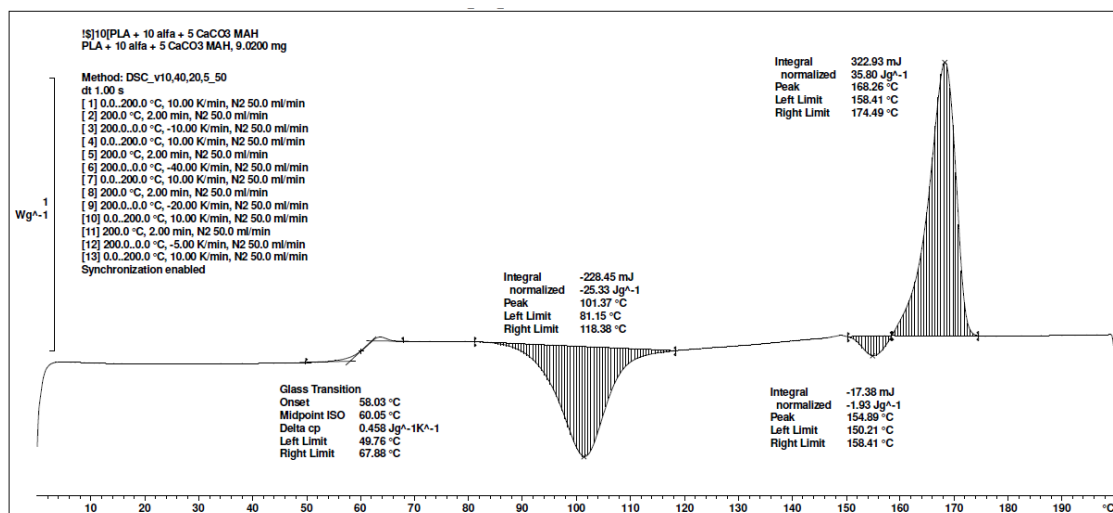




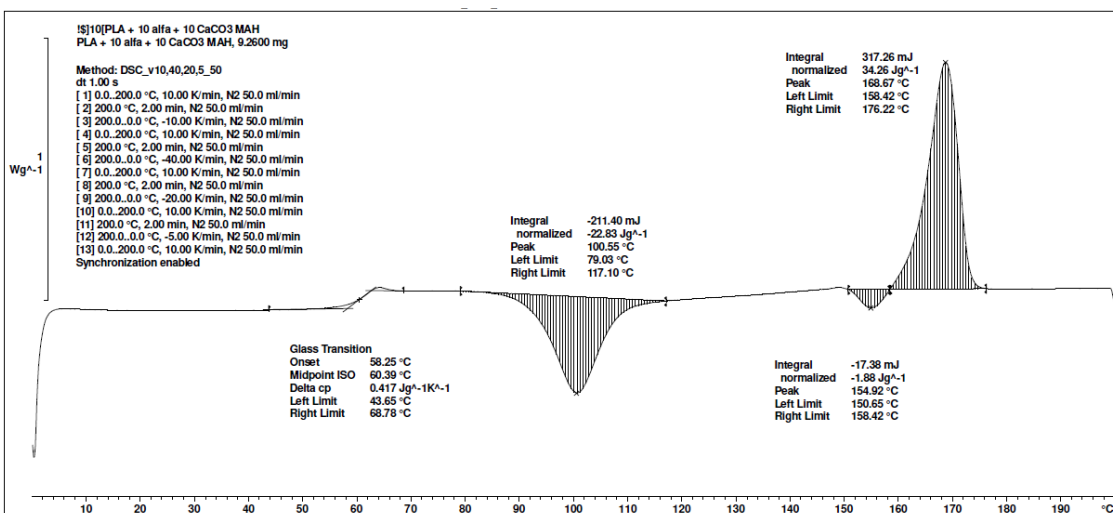
Příloha 48: DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA 1,5 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 20 °C / min



Příloha 49: DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA 5 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 20 °C / min

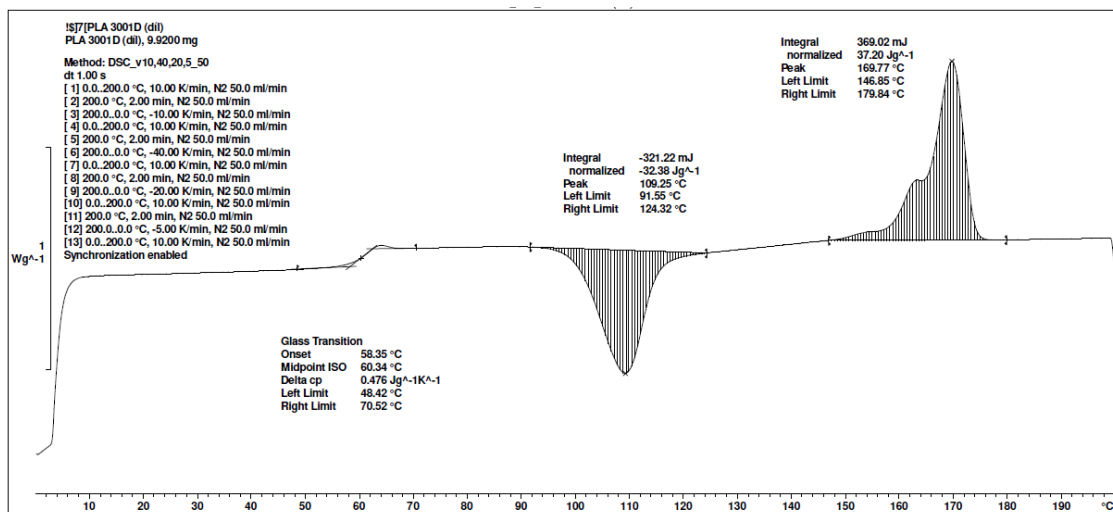


Příloha 50: DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA 10 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 20 °C / min

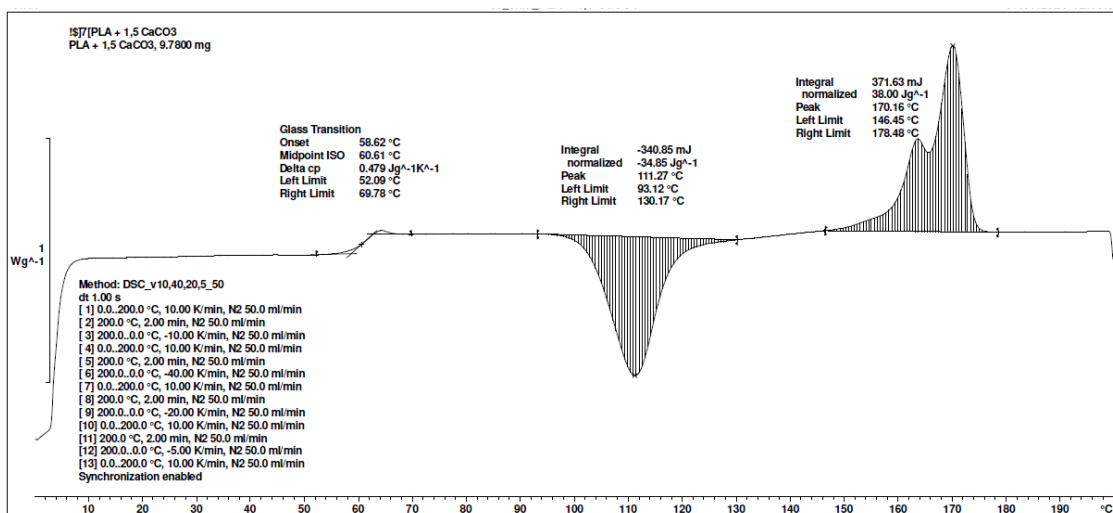




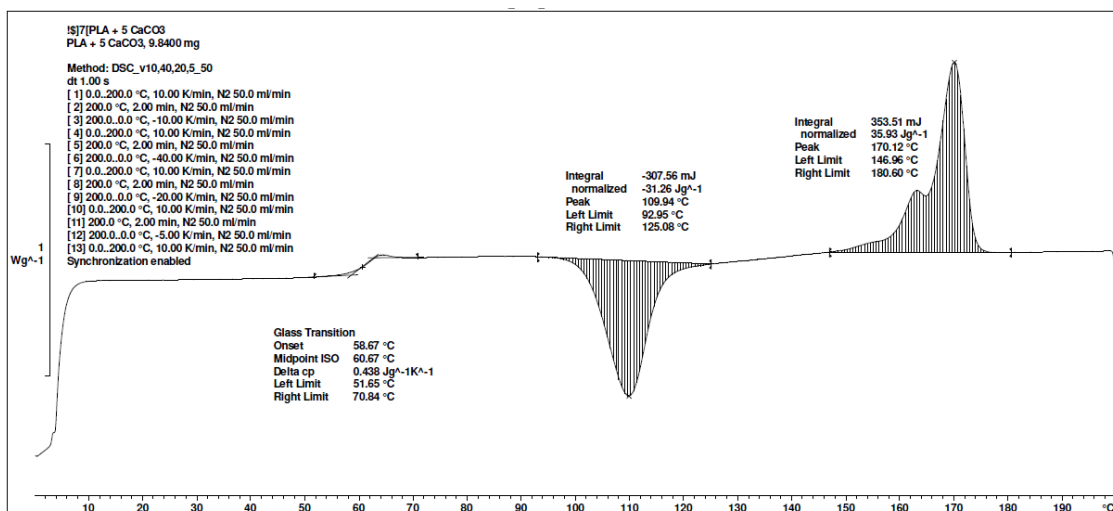
Příloha 51: DSC termogram PLA 3001D – fáze ohřevu – po chlazení 40 °C / min



Příloha 52: DSC termogram PLA 1,5 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 40 °C / min

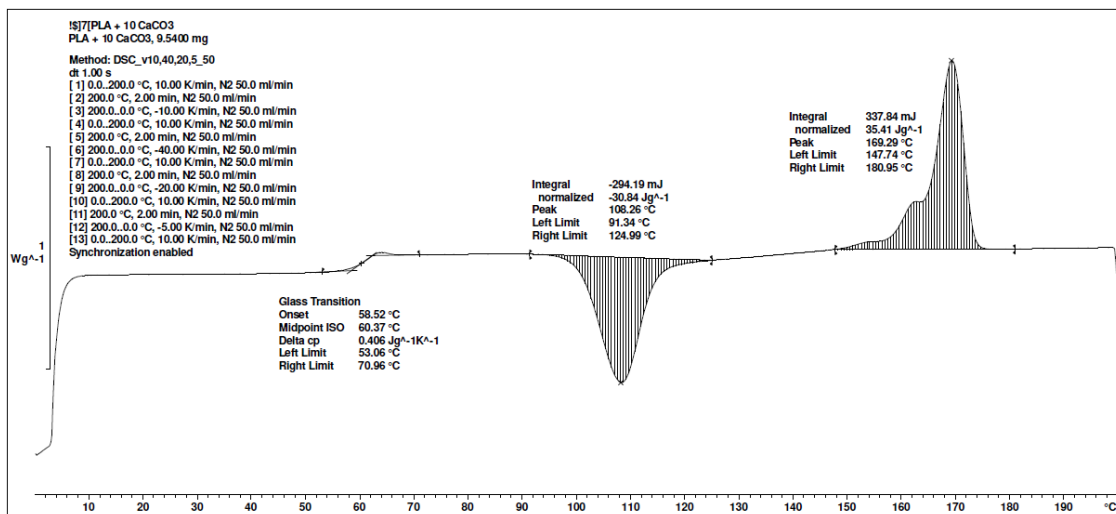


Příloha 53: DSC termogram PLA 5 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 40 °C / min

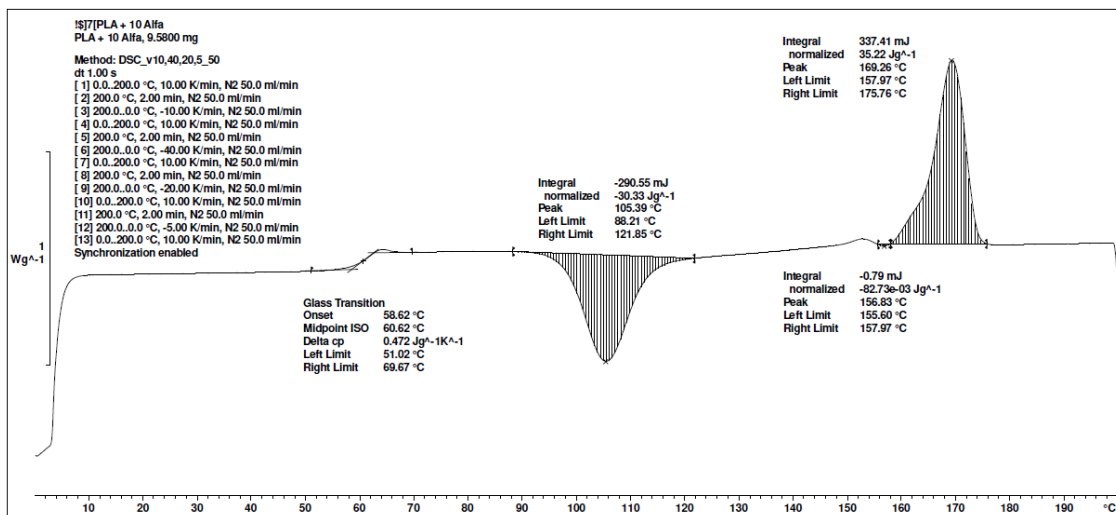




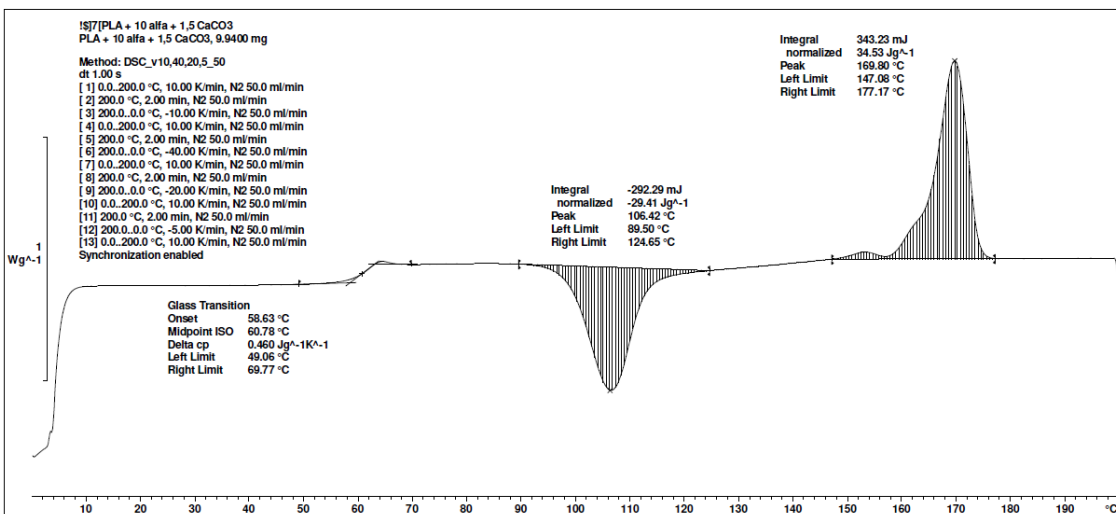
Příloha 54: DSC termogram PLA 10 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 40 °C / min



Příloha 55: DSC termogram PLA 10 CeF – fáze ohřevu – po chlazení 40 °C / min

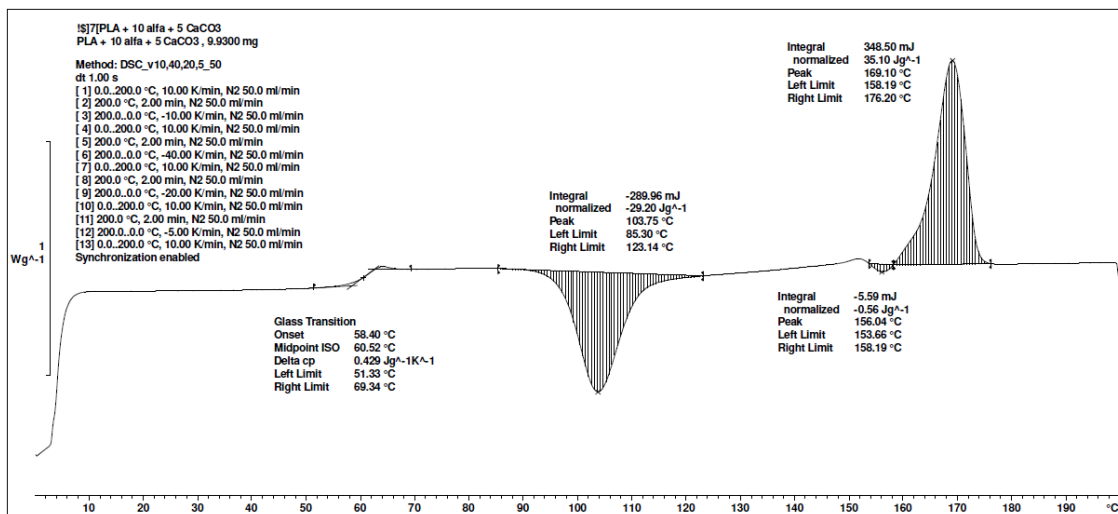


Příloha 56: DSC termogram PLA 10 CeF 1,5 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 40 °C / min

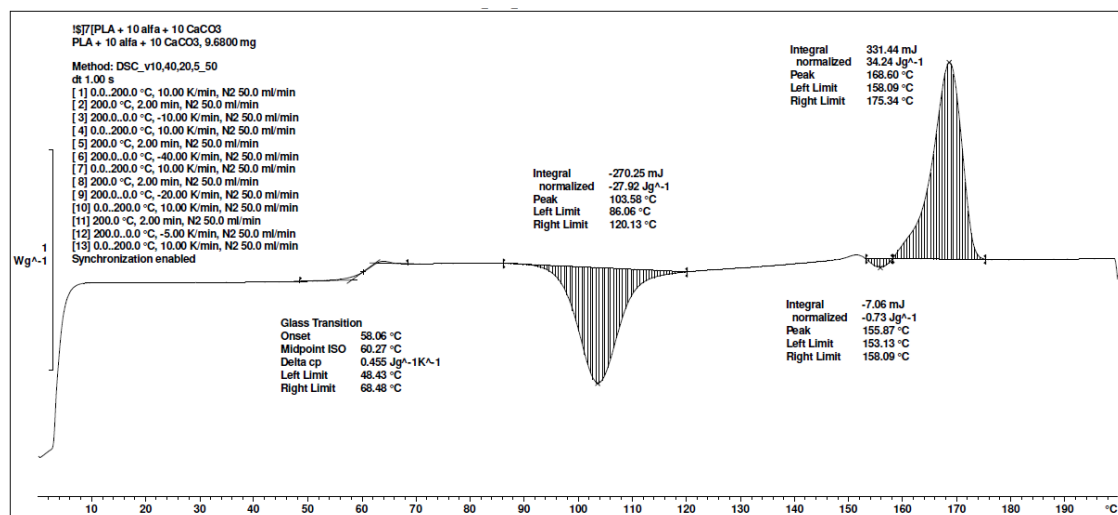




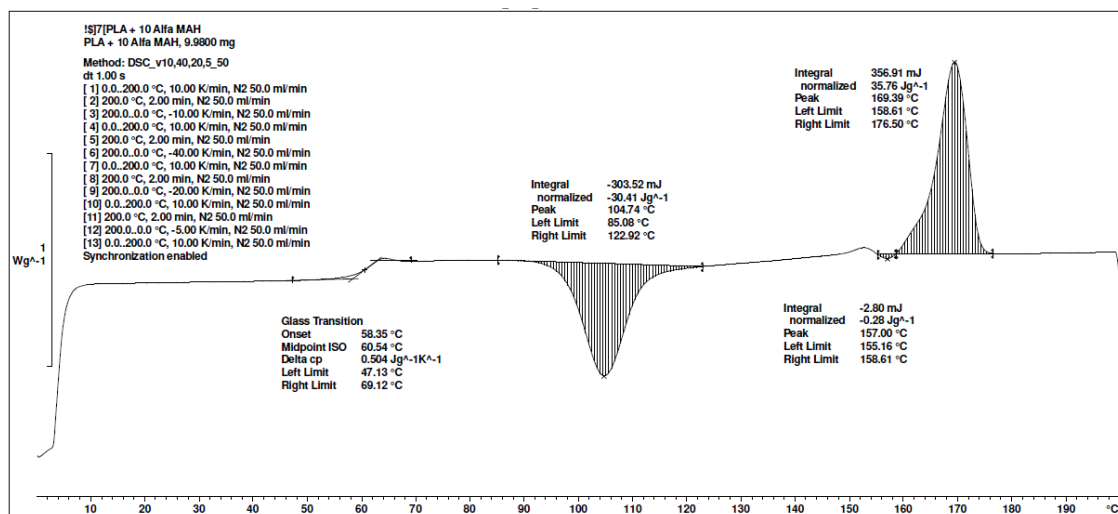
Příloha 57: DSC termogram PLA 10 CeF 5 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 40 °C / min



Příloha 58: DSC termogram PLA 10 CeF 10 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 40 °C / min

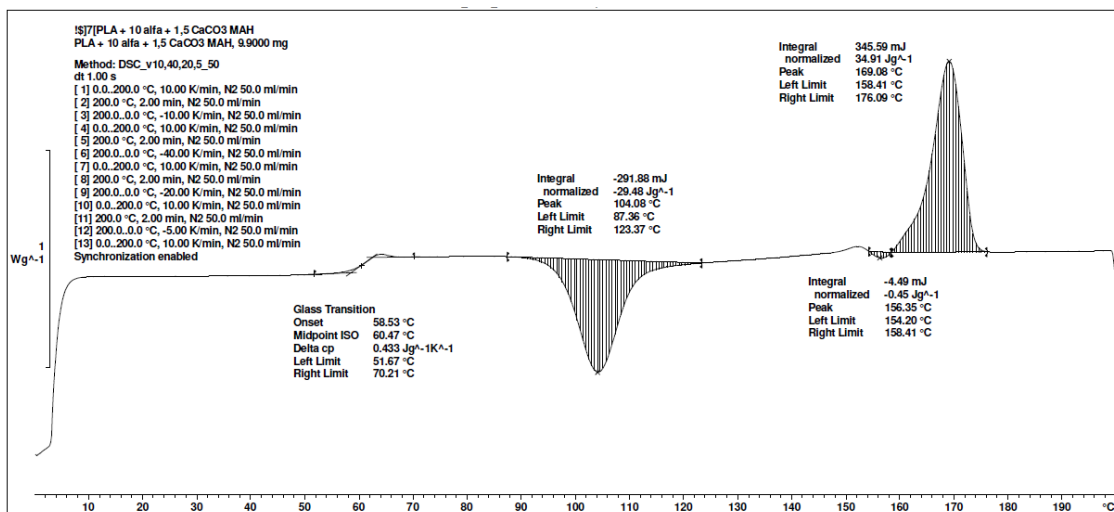


Příloha 59: DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA – fáze ohřevu – po chlazení 40 °C / min

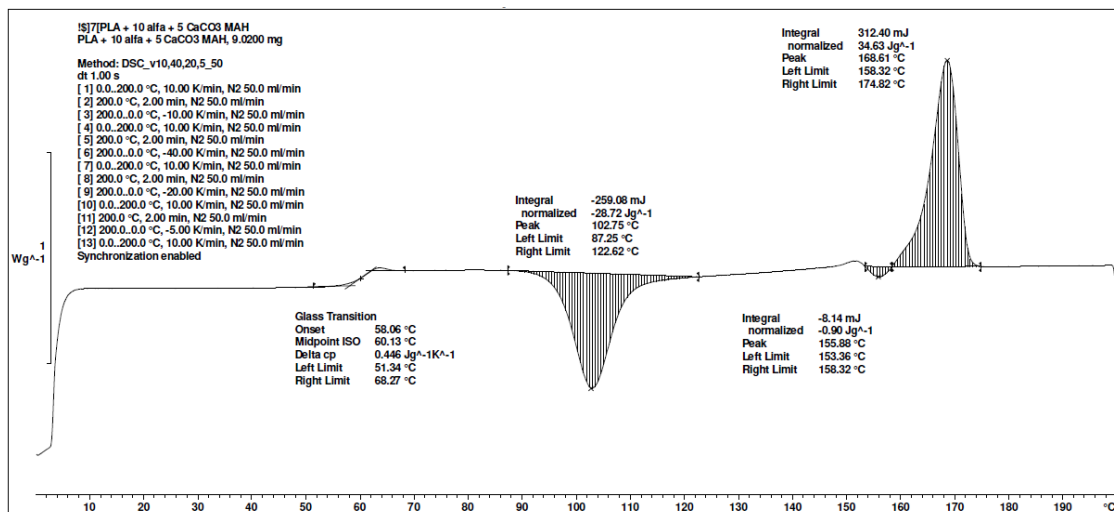




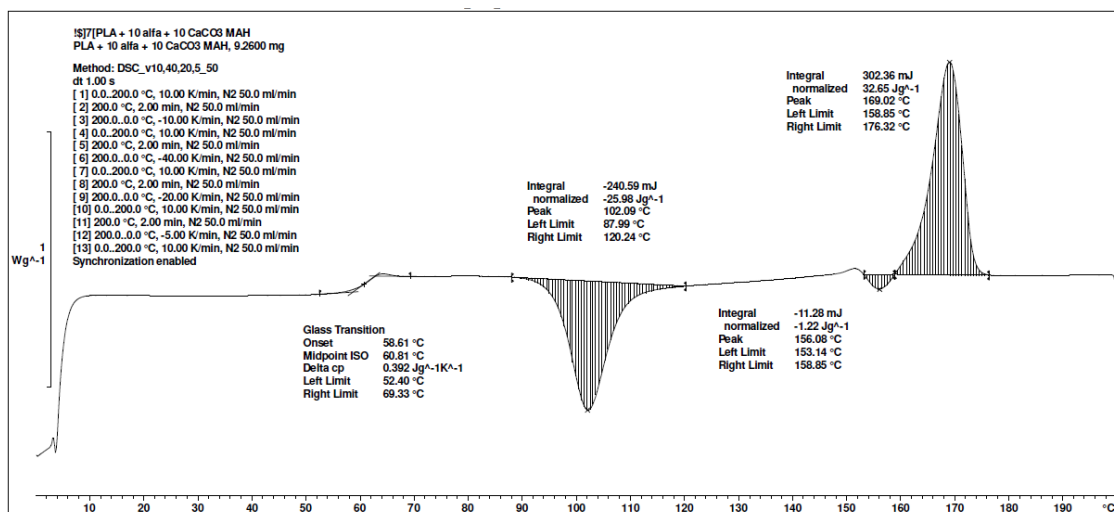
Příloha 60: DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA 1,5 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 40 °C / min



Příloha 61: DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA 5 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 40 °C / min

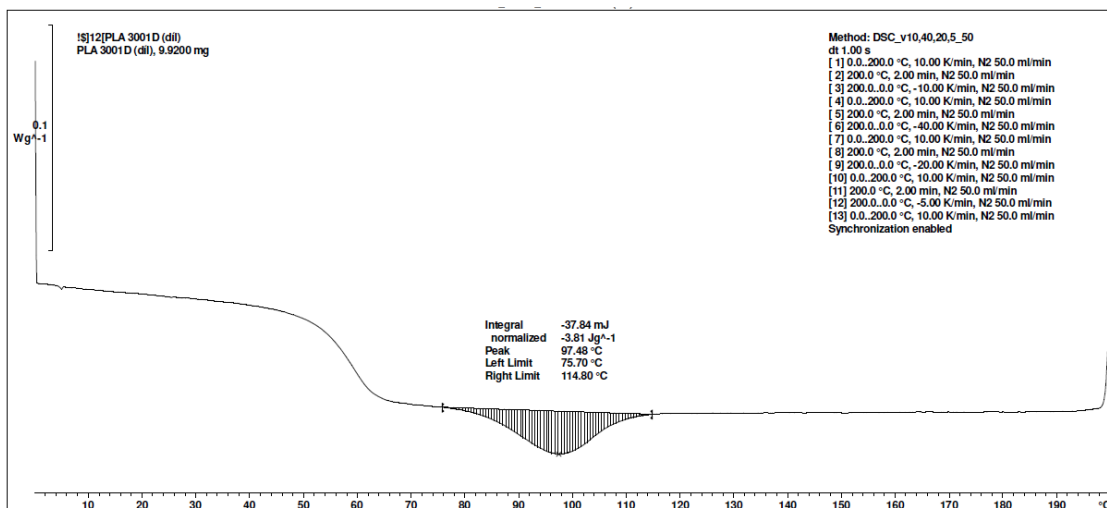


Příloha 62: DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA 10 CaCO₃ – fáze ohřevu – po chlazení 40 °C / min

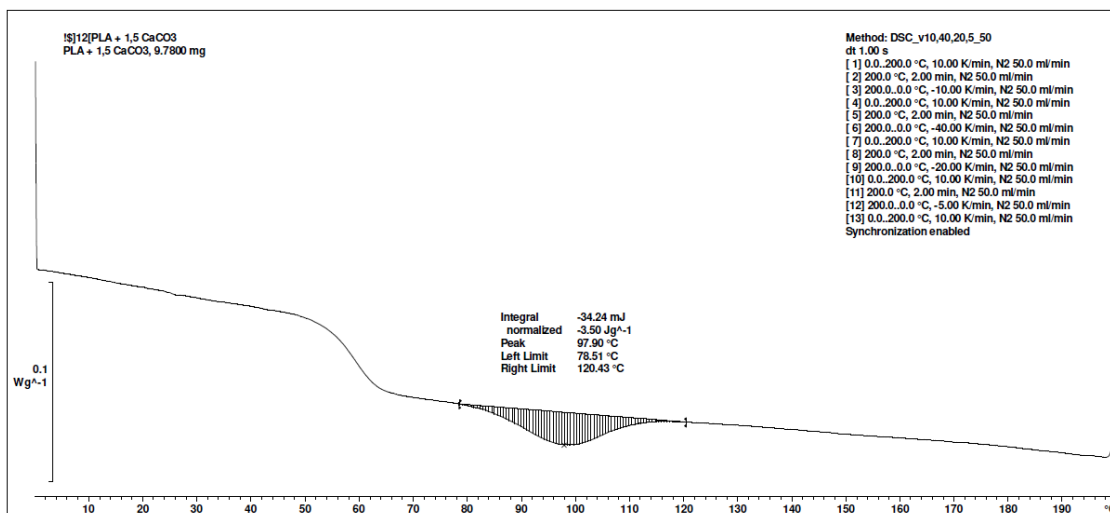




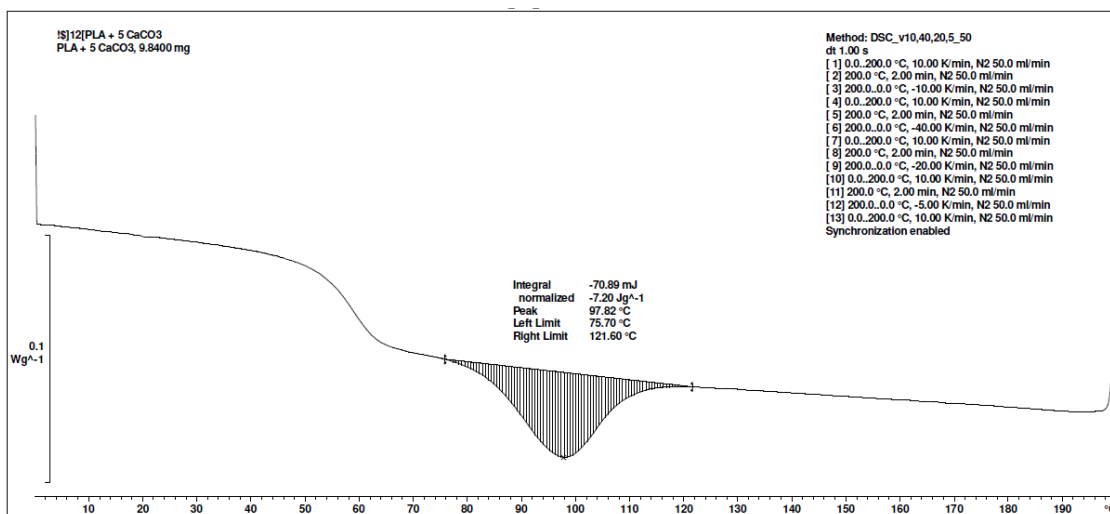
Příloha 63: DSC termogram PLA 3001D – fáze chlazení – rychlostí 5 °C / min



Příloha 64: DSC termogram PLA 1,5 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 5 °C / min

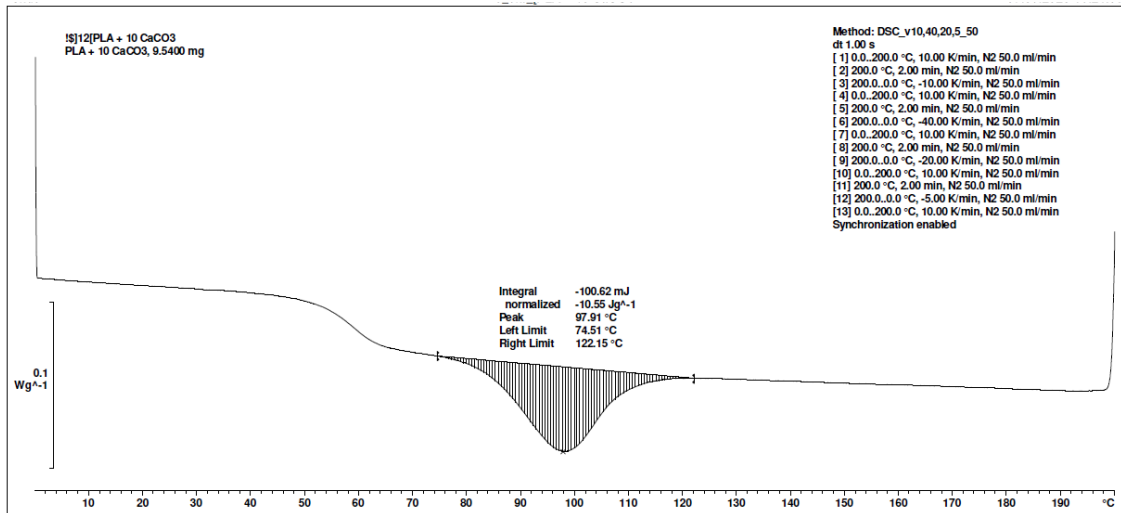


Příloha 65: DSC termogram PLA 5 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 5 °C / min

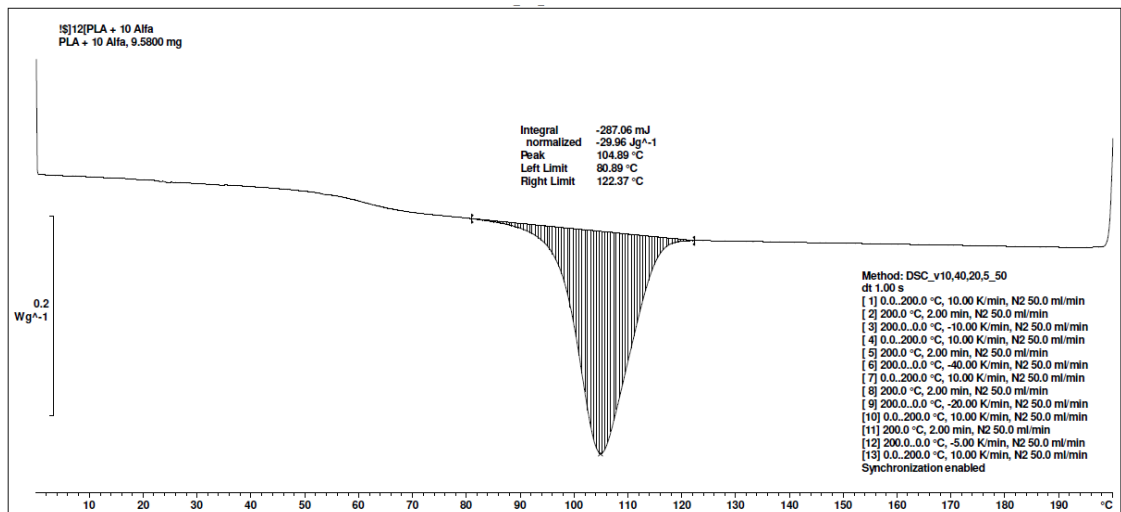




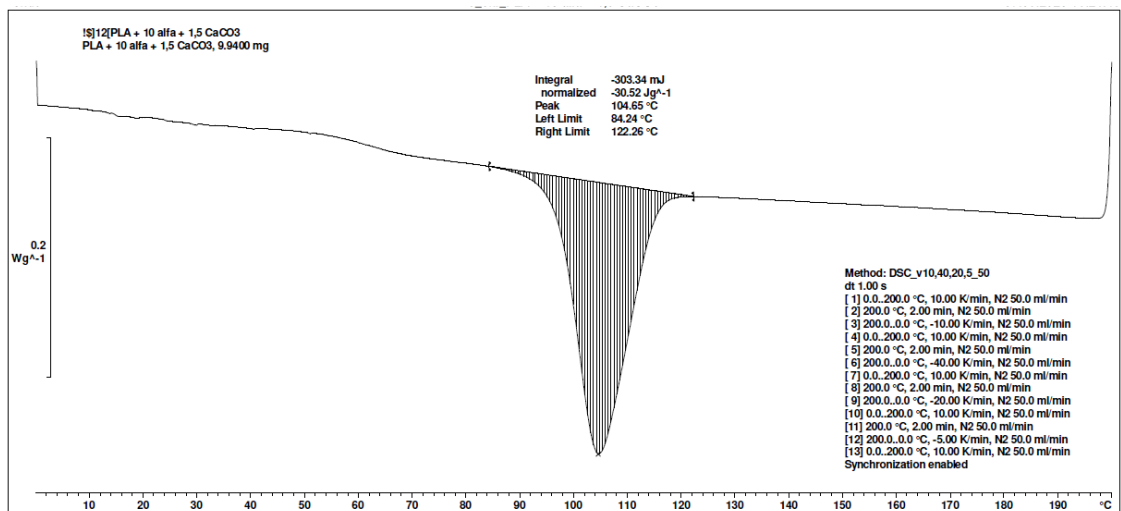
Příloha 66: DSC termogram PLA 10 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 5 °C / min



Příloha 67: DSC termogram PLA 10 CeF – fáze chlazení – rychlostí 5 °C / min

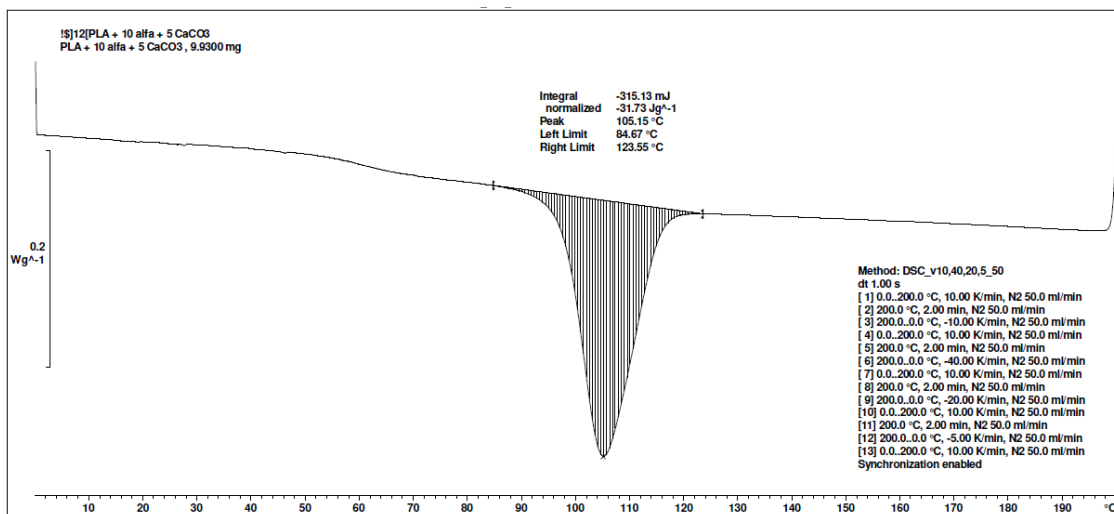


Příloha 68: DSC termogram PLA 10 CeF 1,5 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 5 °C / min

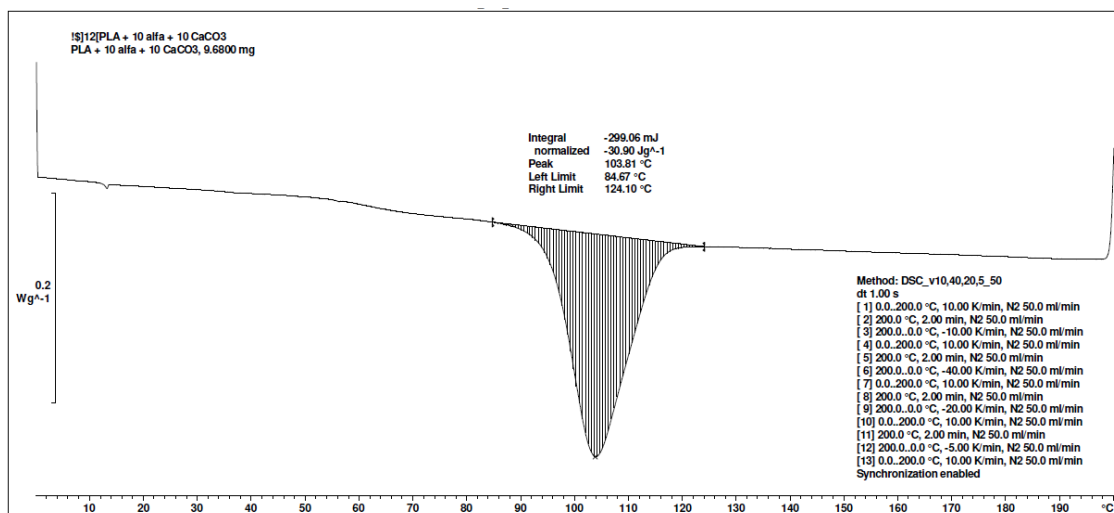




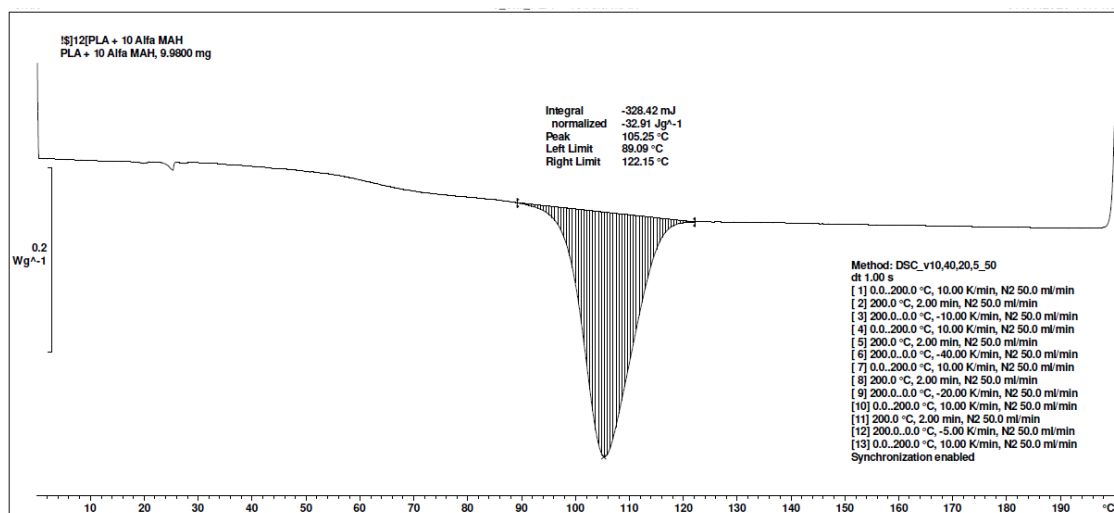
Příloha 69: DSC termogram PLA 10 CeF 5 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 5 °C / min



Příloha 70: DSC termogram PLA 10 CeF 10 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 5 °C / min

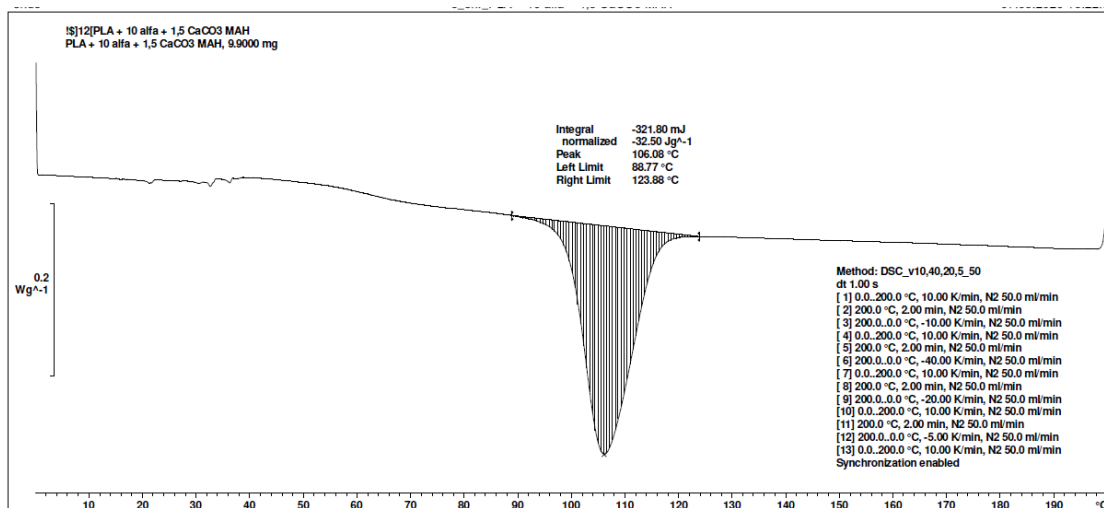


Příloha 71: DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA – fáze chlazení – rychlostí 5 °C / min

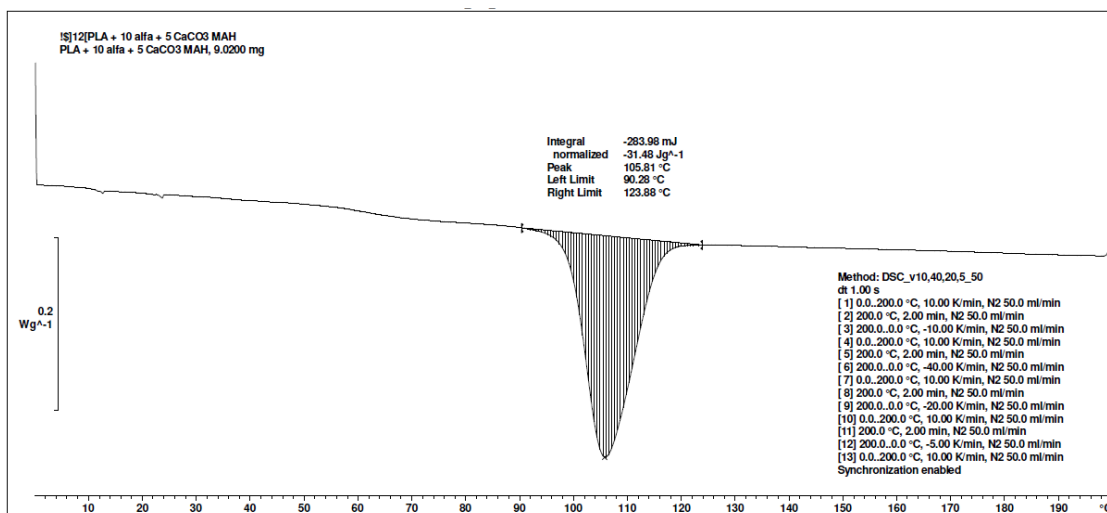




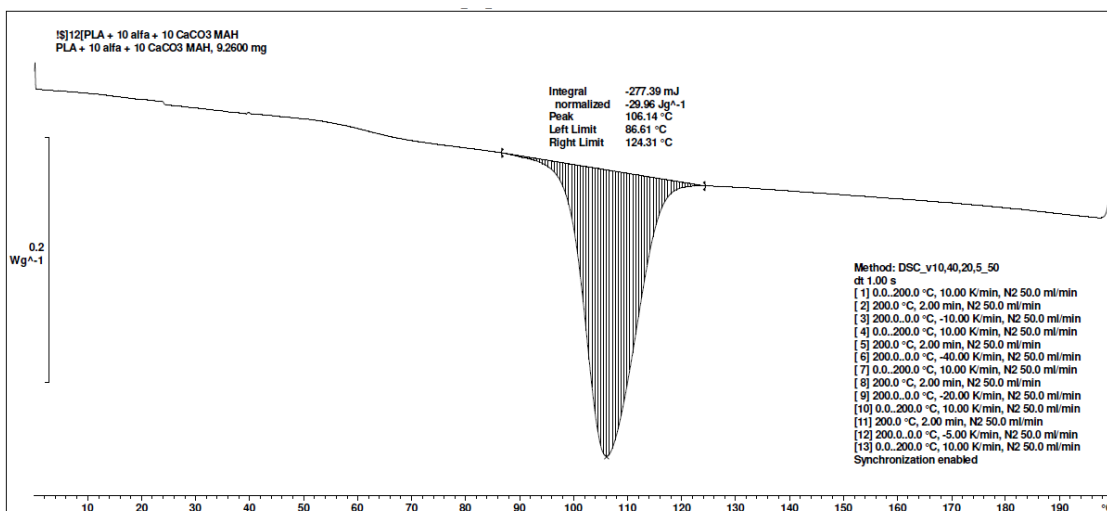
Příloha 72: DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA 1,5 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 5 °C / min



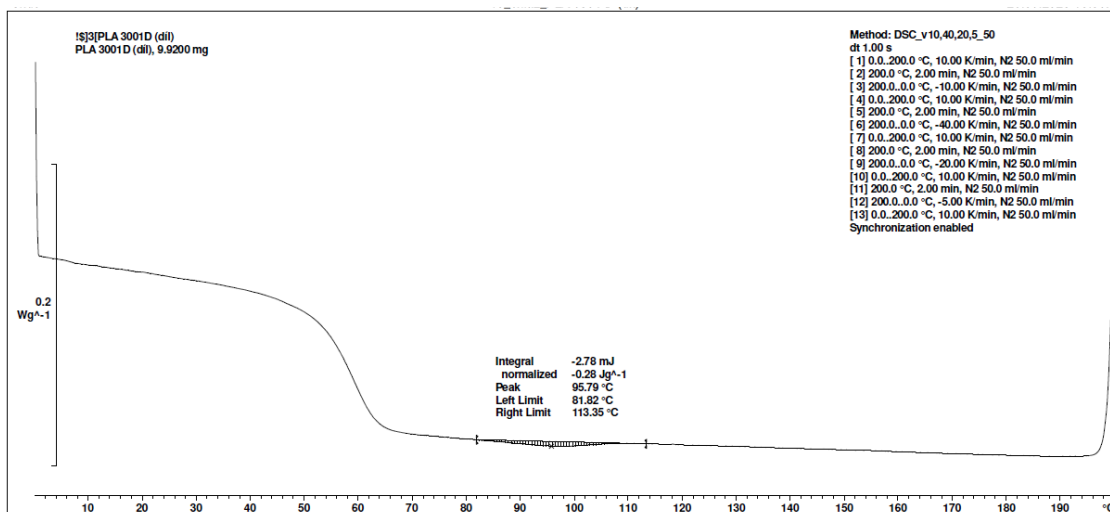
Příloha 73: DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA 5 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 5 °C / min



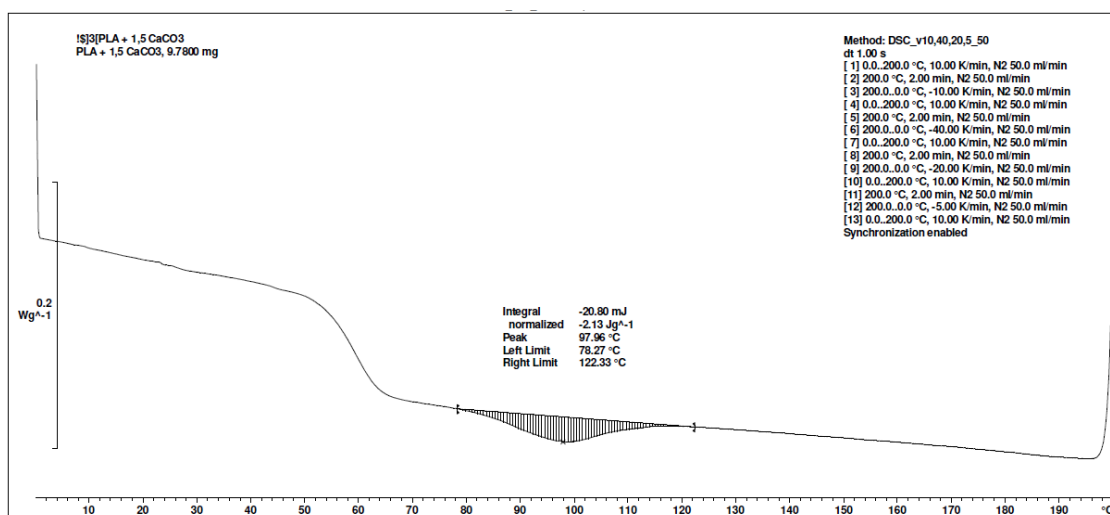
Příloha 74: DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA 10 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 5 °C / min



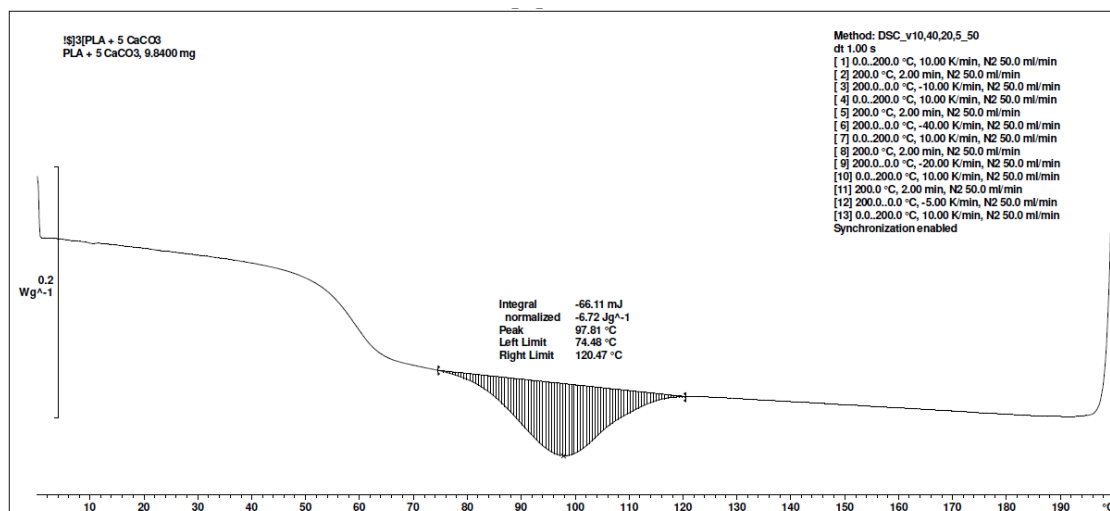
Příloha 75: DSC termogram PLA 3001D – fáze chlazení – rychlostí 10 °C / min



Příloha 76: DSC termogram PLA 1,5 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 10 °C / min

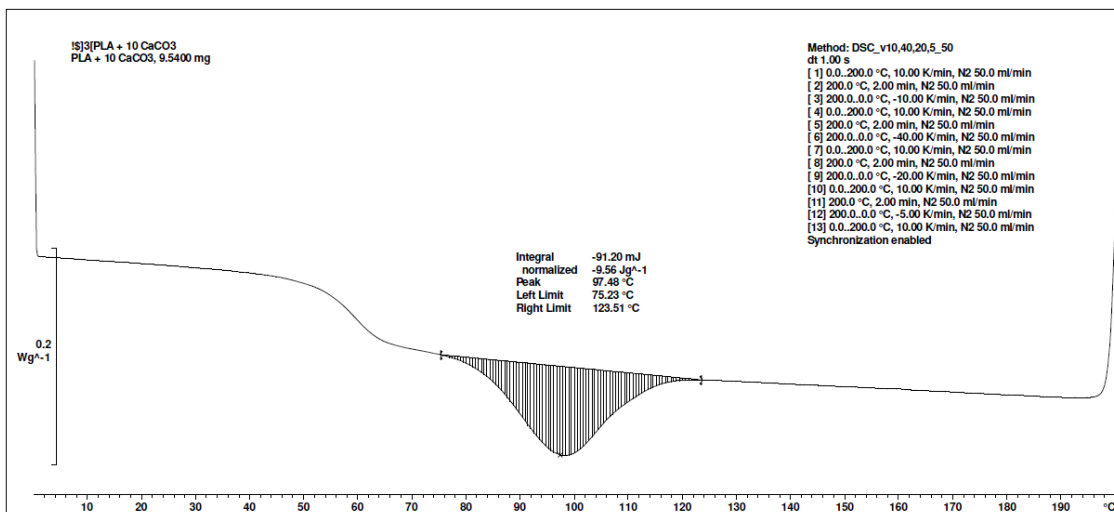


Příloha 77: DSC termogram PLA 5 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 10 °C / min

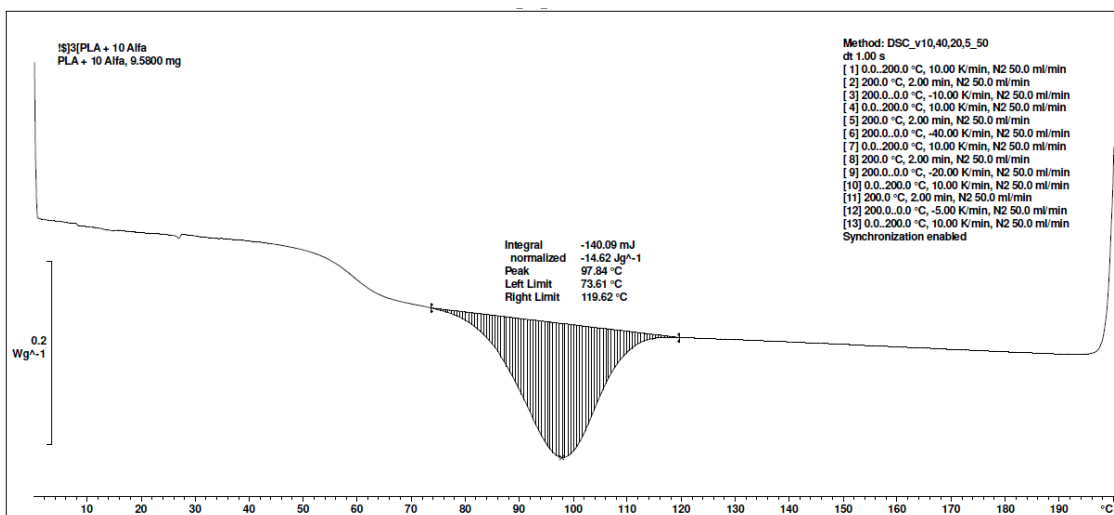




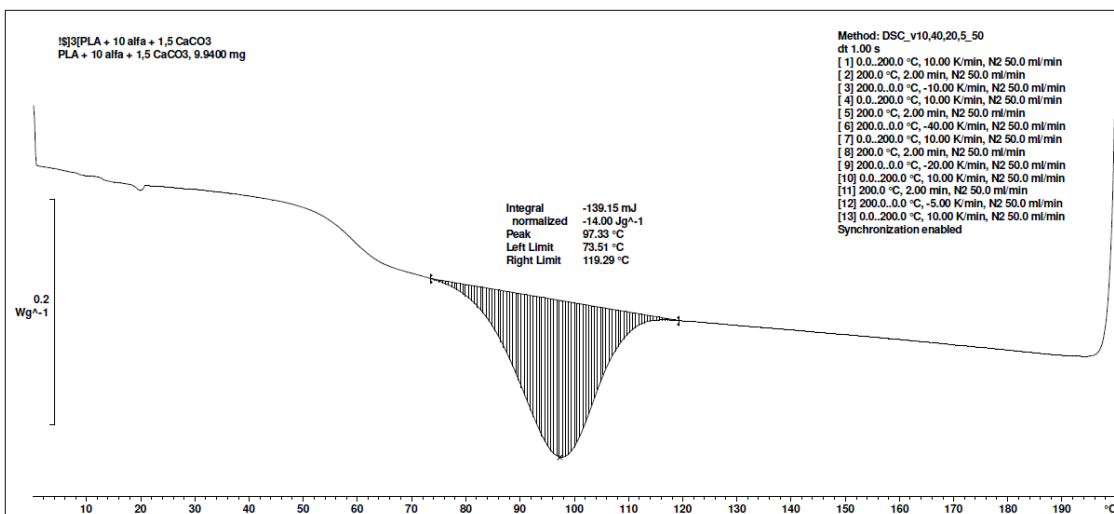
Příloha 78: DSC termogram PLA 10 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 10 °C / min



Příloha 79: DSC termogram PLA 10 CeF – fáze chlazení – rychlostí 10 °C / min

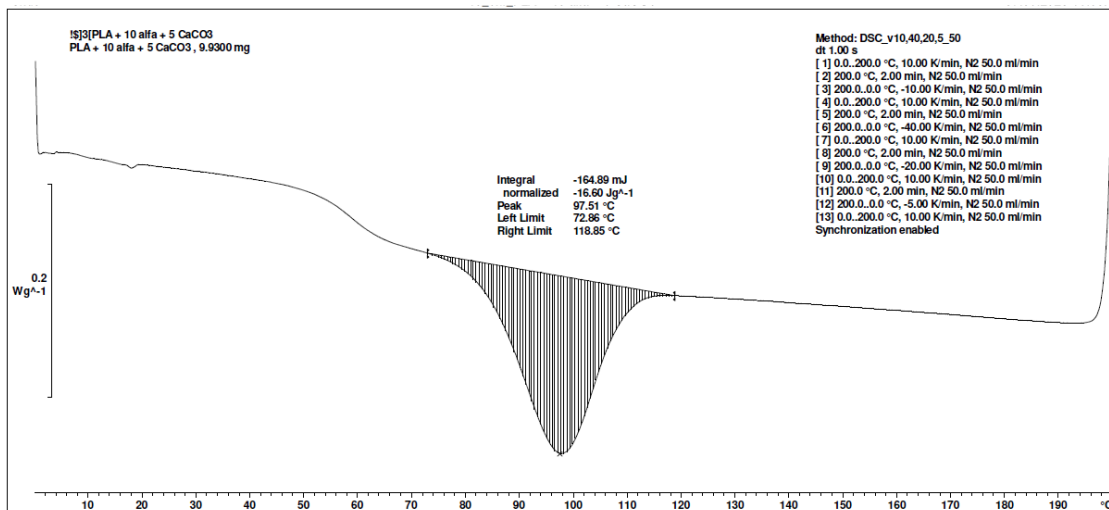


Příloha 80: DSC termogram PLA 10 CeF 1,5 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 10 °C / min

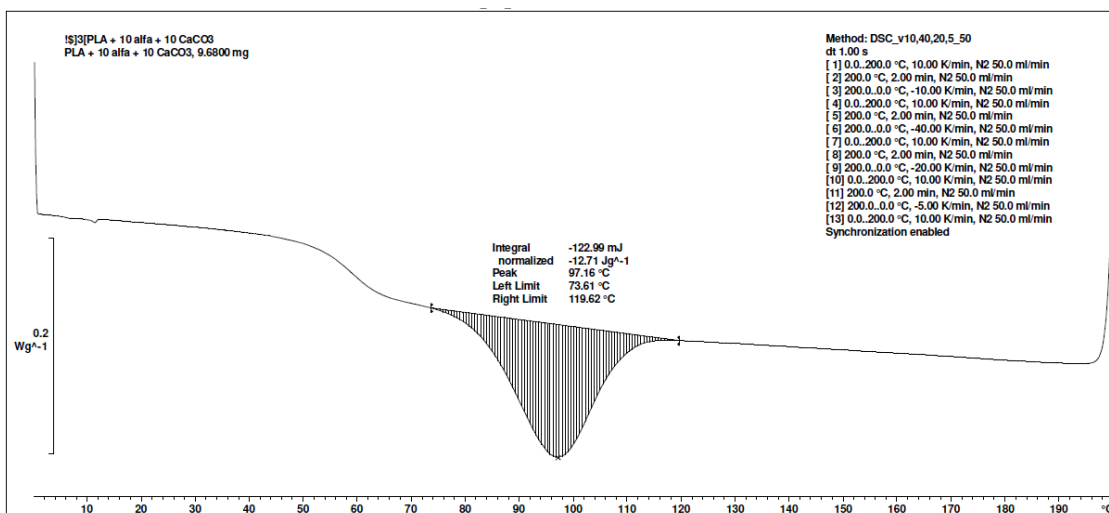




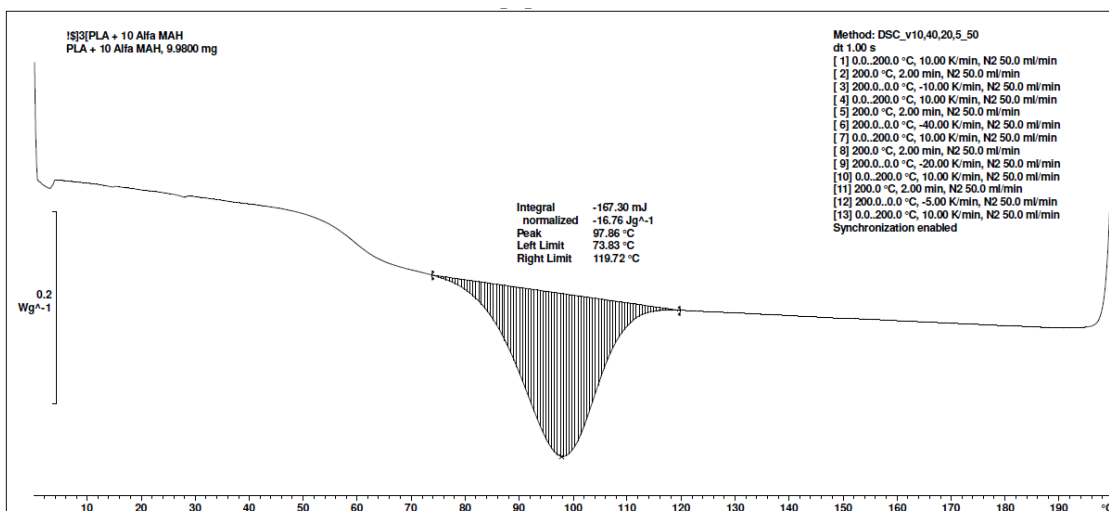
Příloha 81: DSC termogram PLA 10 CeF 5 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 10 °C / min



Příloha 82: DSC termogram PLA 10 CeF 10 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 10 °C / min

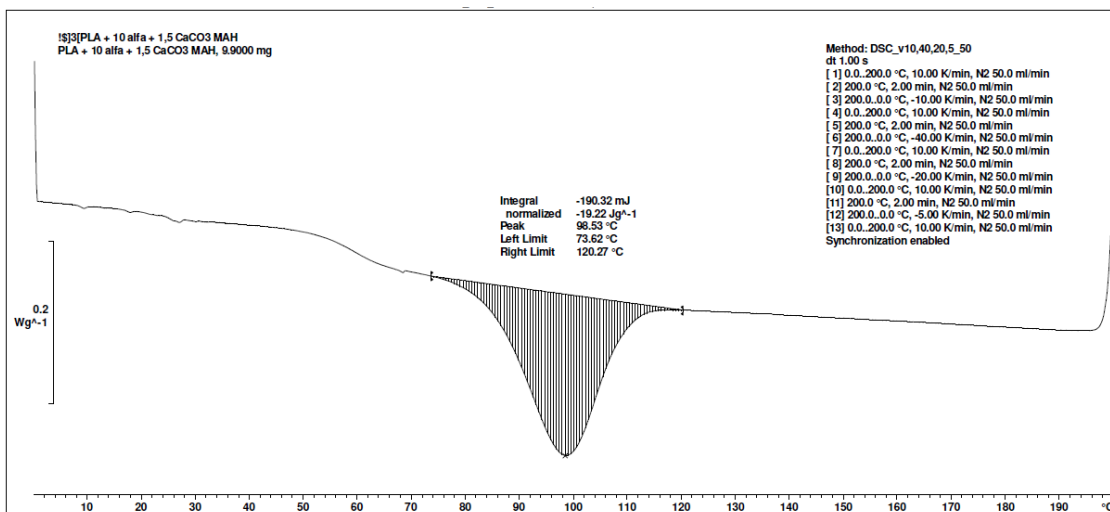


Příloha 83: DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA – fáze chlazení – rychlostí 10 °C / min

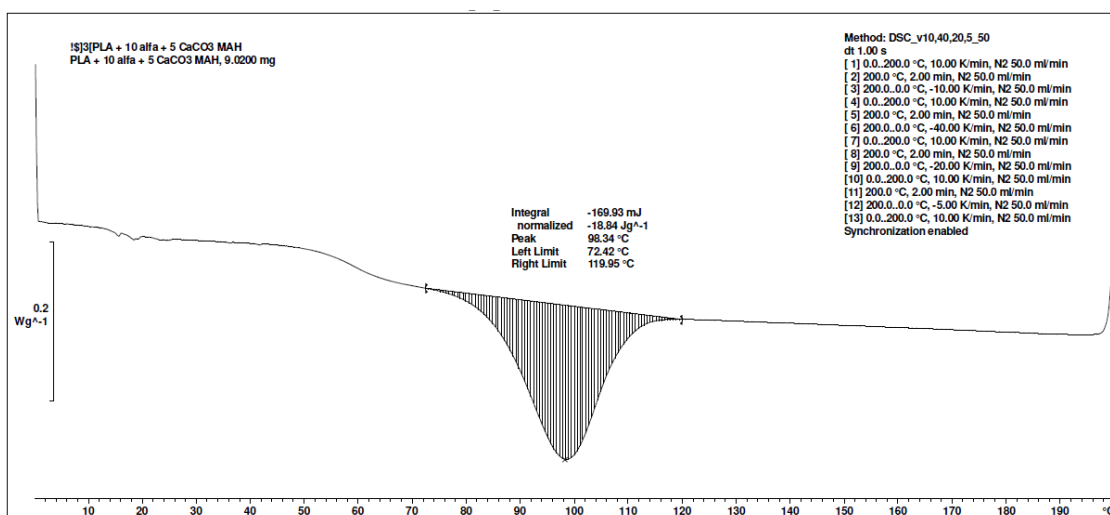




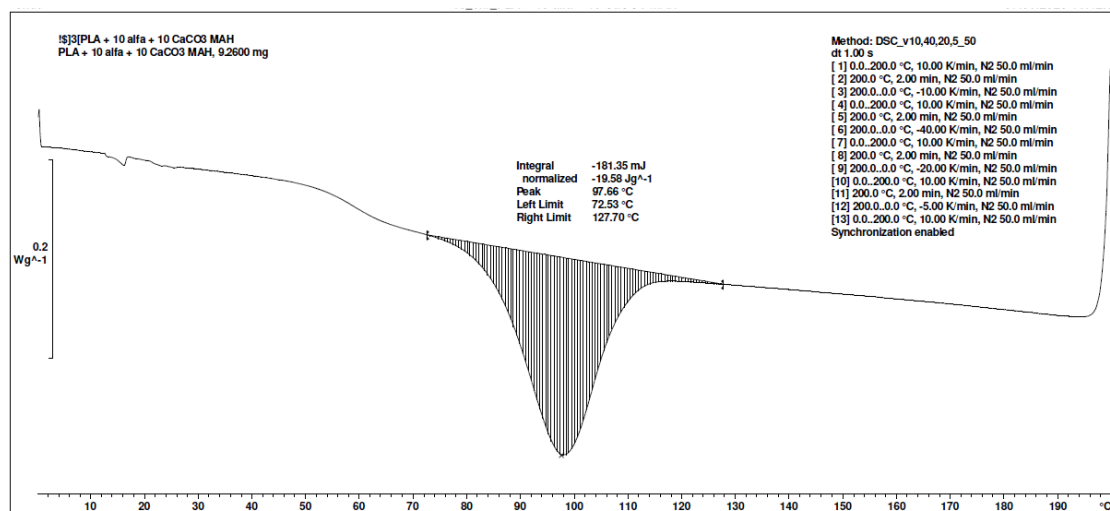
Příloha 84: DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA 1,5 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 10 °C / min



Příloha 85: DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA 5 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 10 °C / min

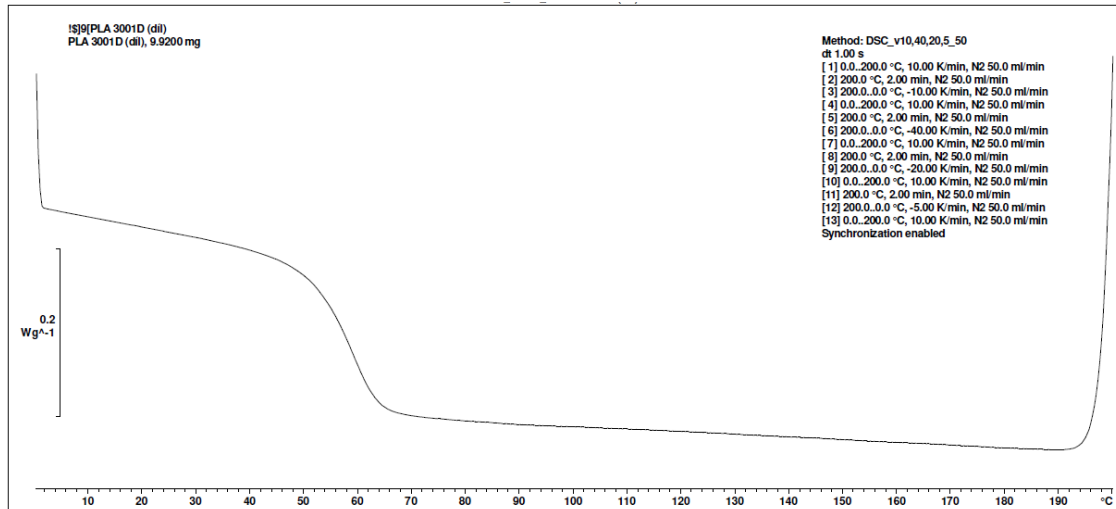


Příloha 86: DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA 10 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 10 °C / min

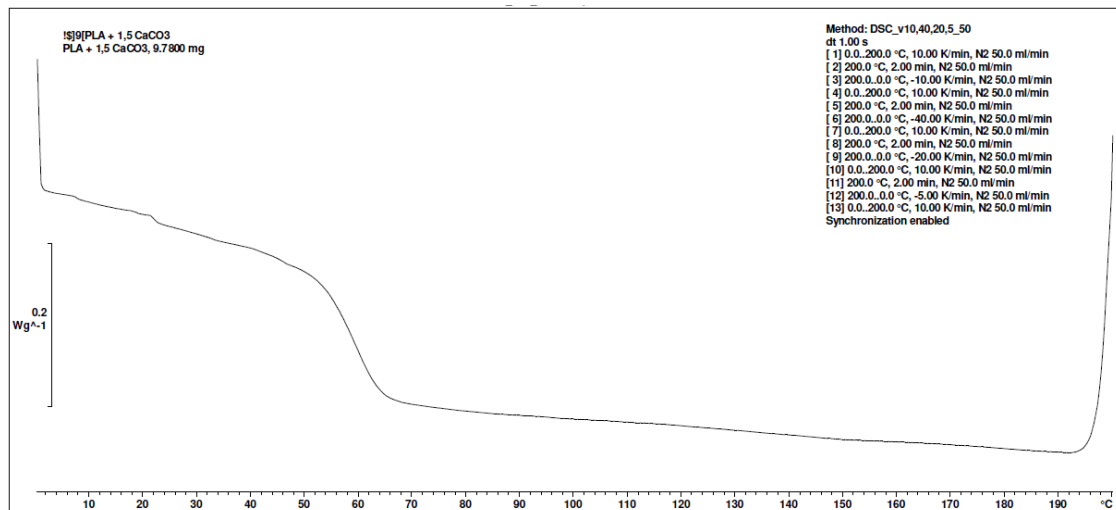




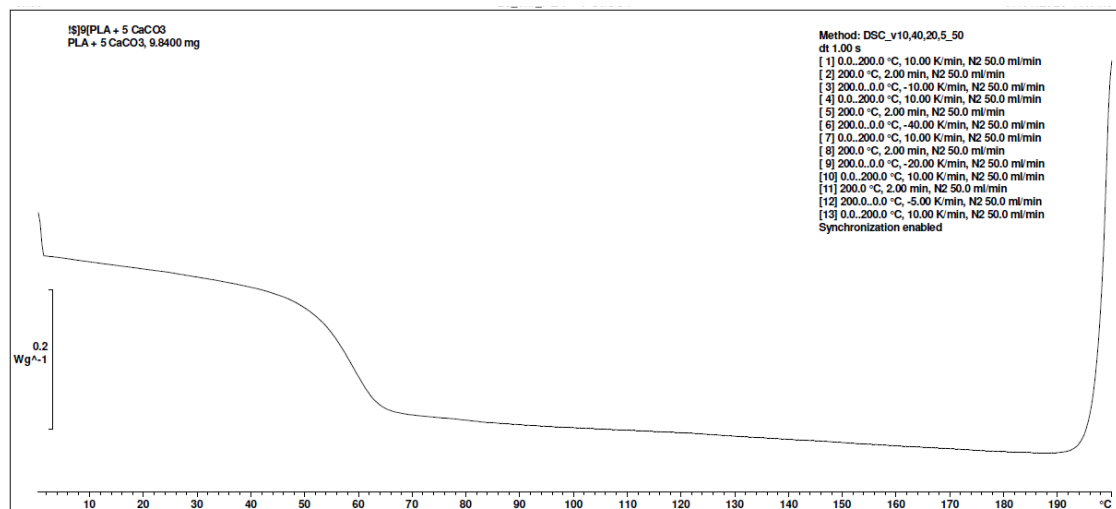
Příloha 87: DSC termogram PLA 3001D – fáze chlazení – rychlostí 20 °C / min



Příloha 88: DSC termogram PLA 1,5 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 20 °C / min

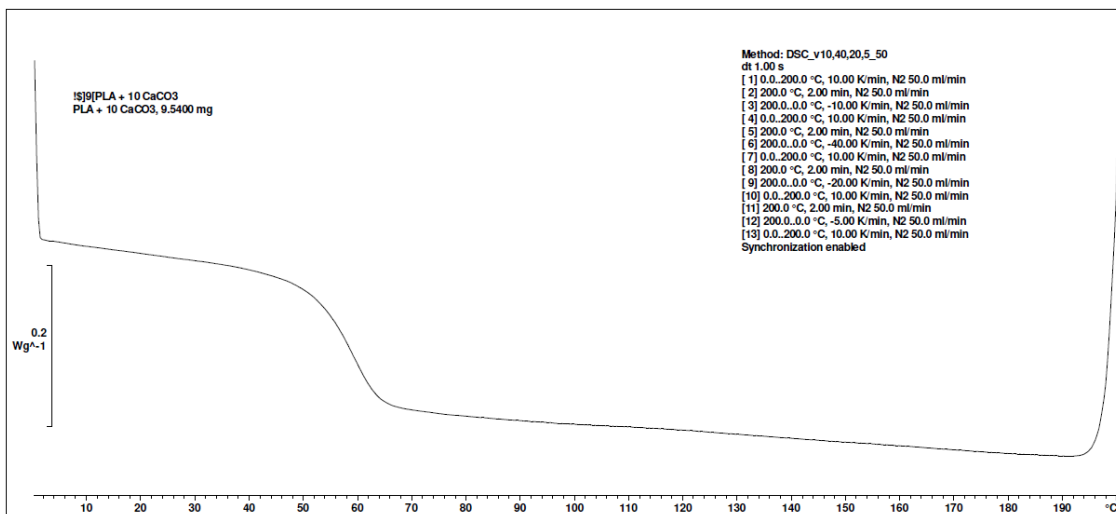


Příloha 89: DSC termogram PLA 5 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 20 °C / min

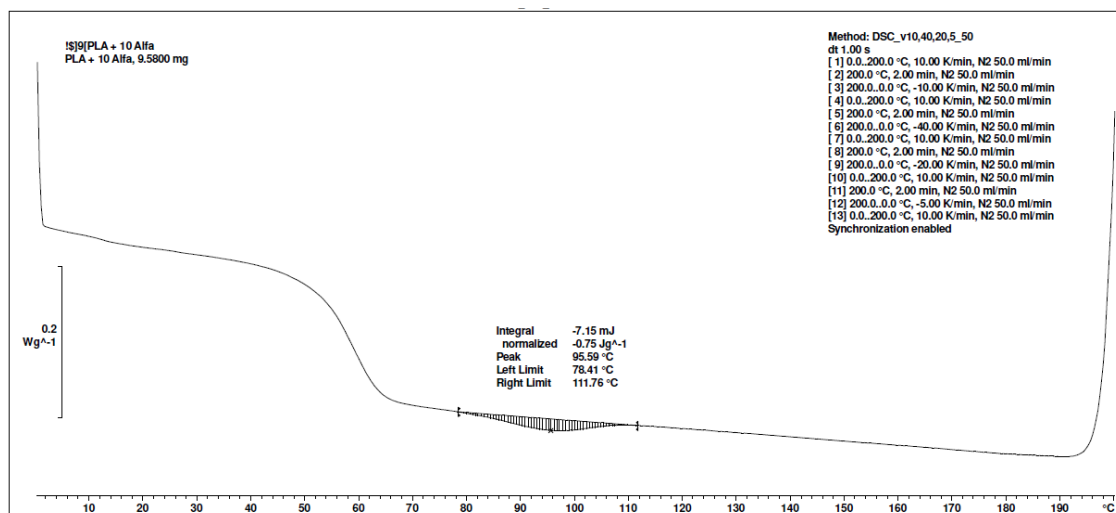




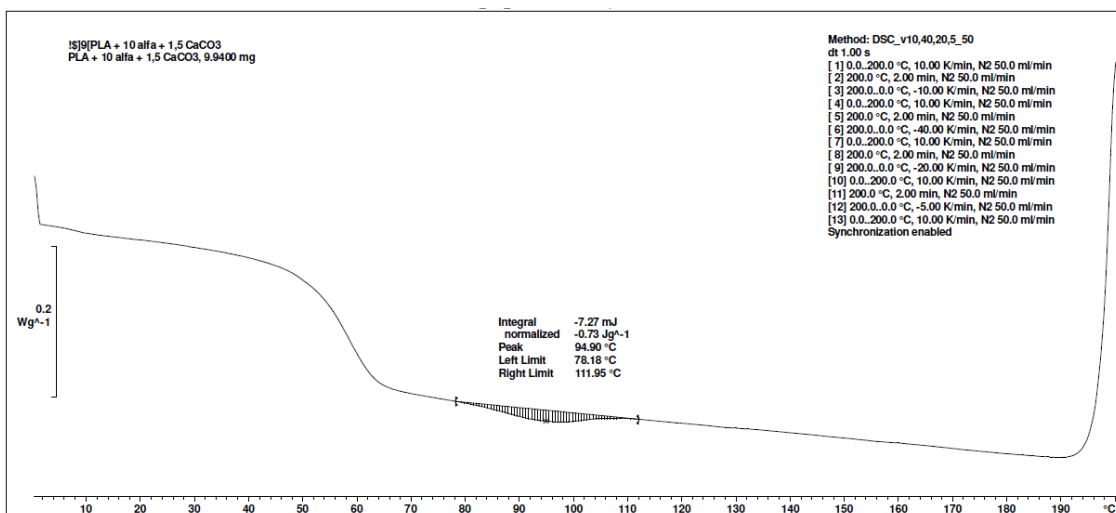
Příloha 90: DSC termogram PLA 5 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 20 °C / min



Příloha 91: DSC termogram PLA 10 CeF – fáze chlazení – rychlostí 20 °C / min

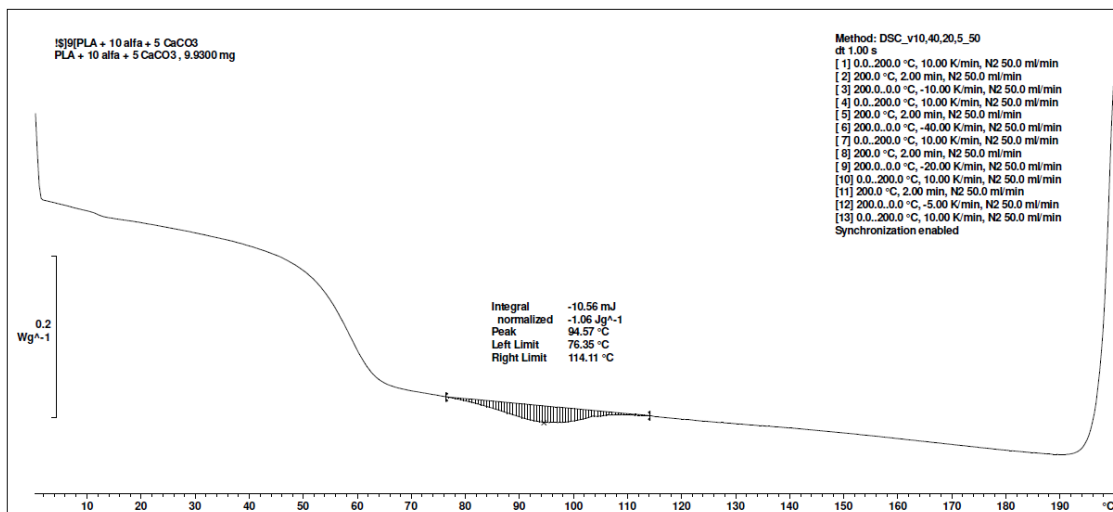


Příloha 92: DSC termogram PLA 10 CeF 1,5 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 20 °C / min

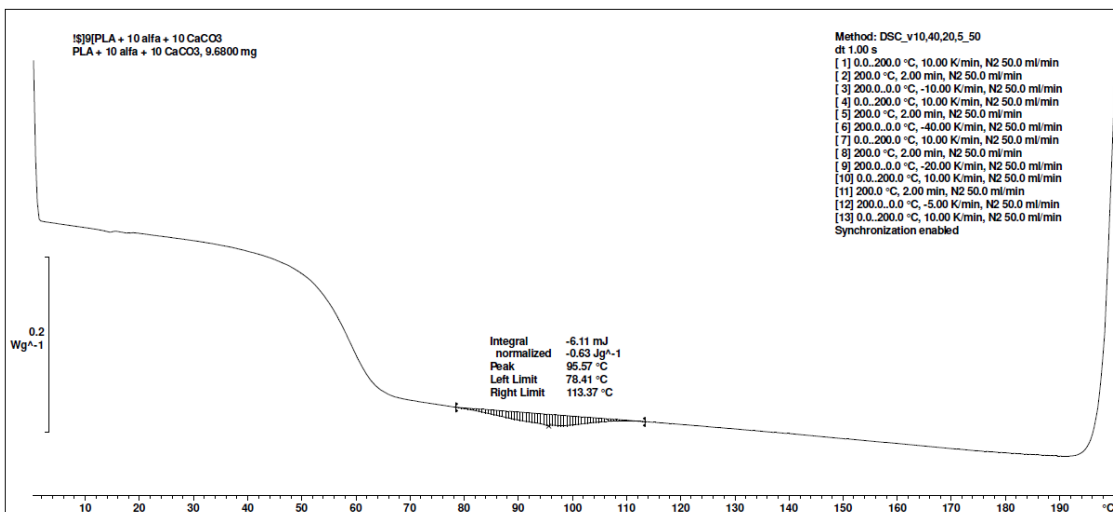




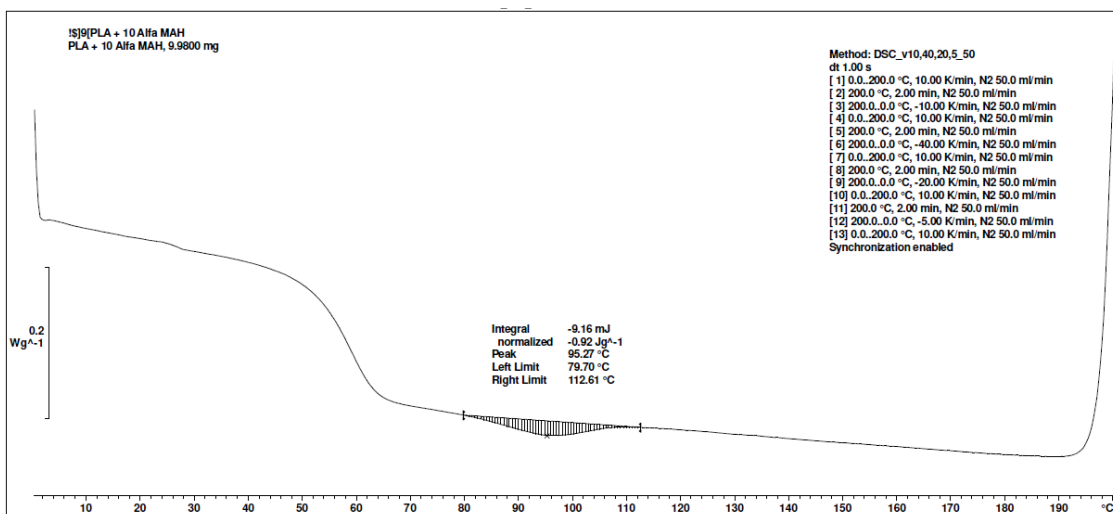
Příloha 93: DSC termogram PLA 10 CeF 5 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 20 °C / min



Příloha 94: DSC termogram PLA 10 CeF 10 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 20 °C / min

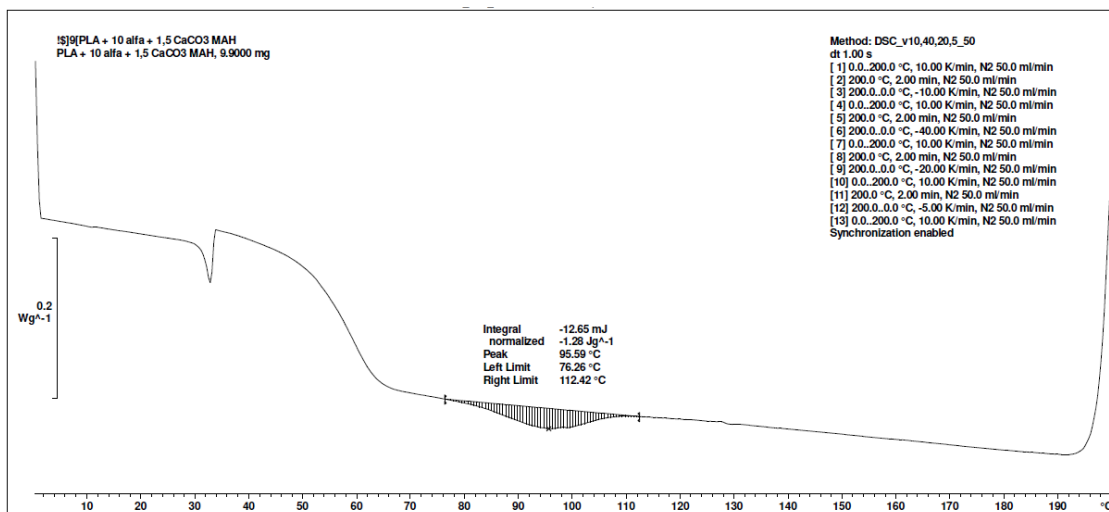


Příloha 95: DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA – fáze chlazení – rychlostí 20 °C / min

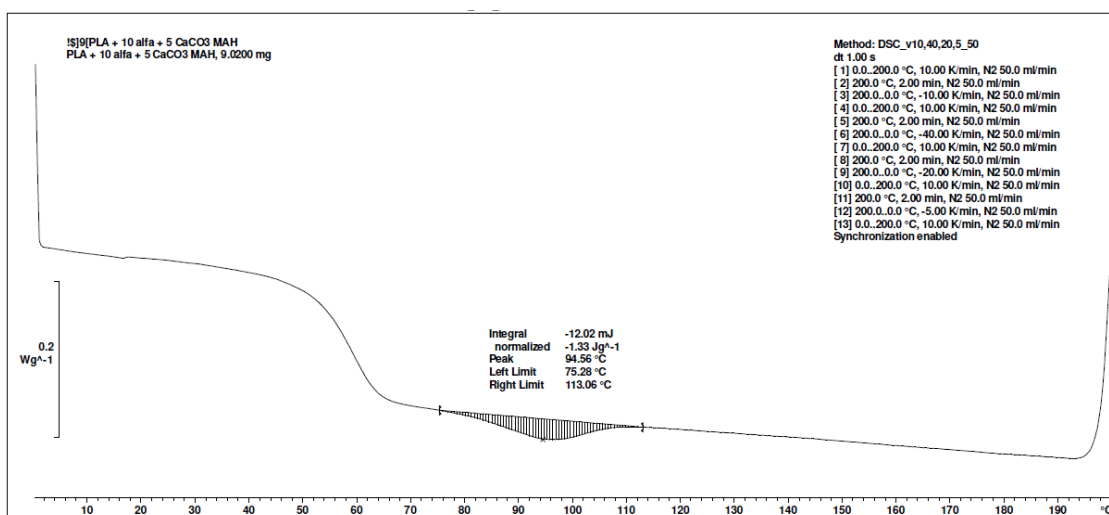




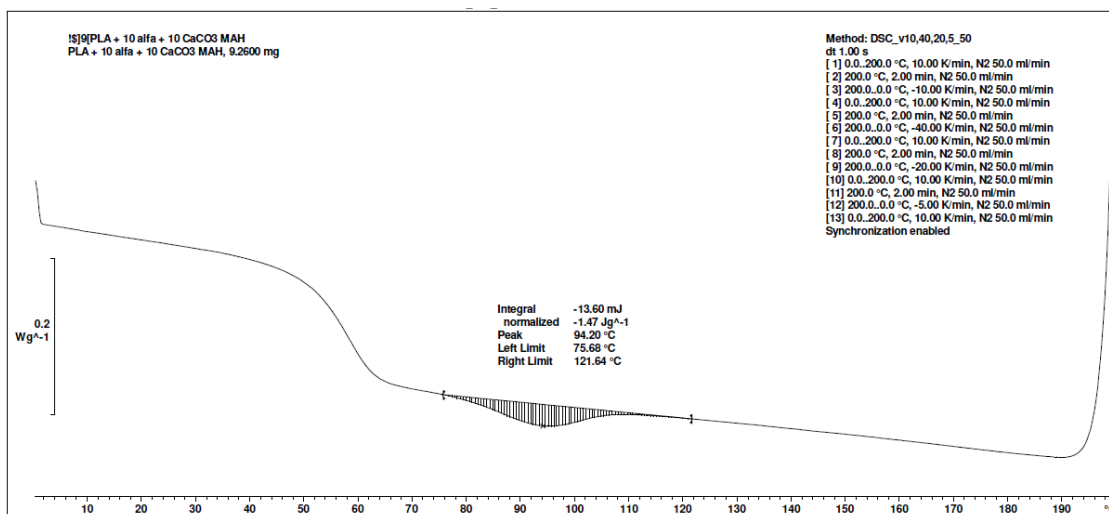
Příloha 96: DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA 1,5 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 20 °C / min



Příloha 97: DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA 5 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 20 °C / min

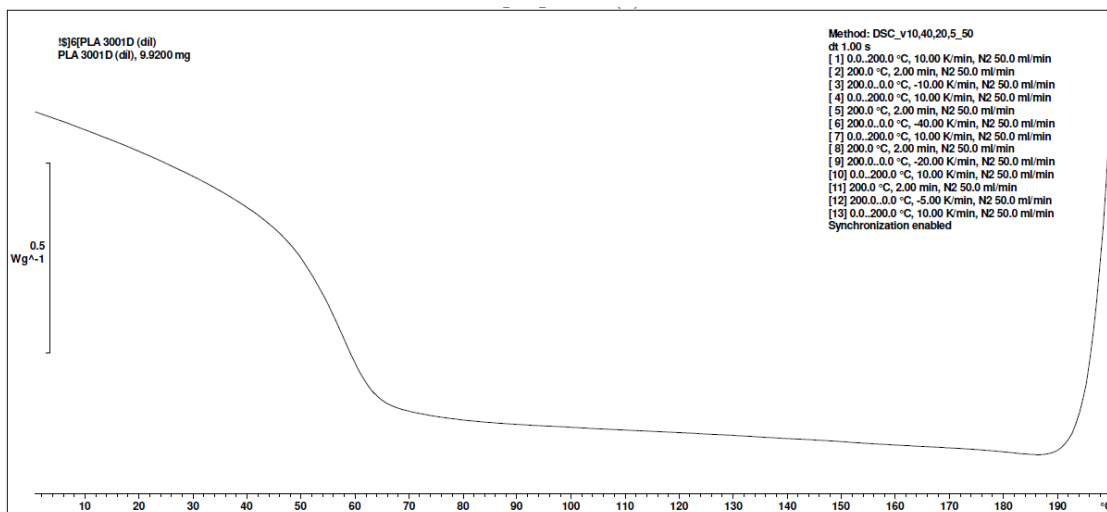


Příloha 98: DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA 10 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 20 °C / min

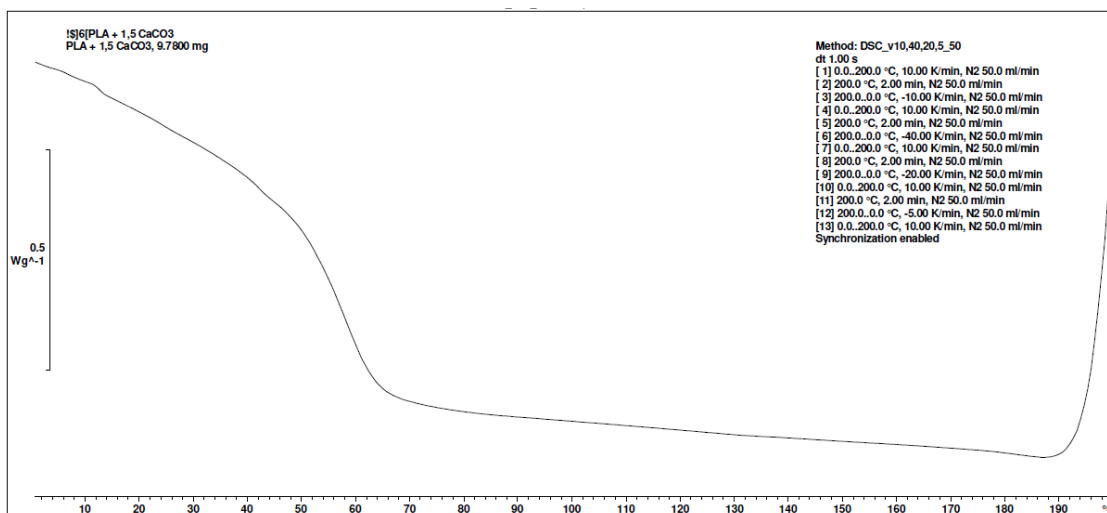




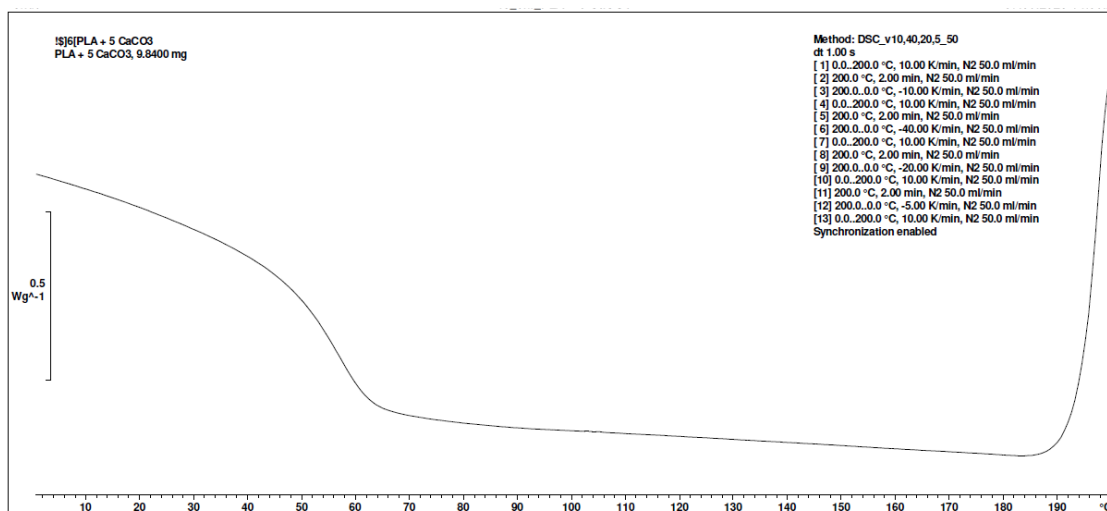
Příloha 99: DSC termogram PLA 3001D – fáze chlazení – rychlostí 40 °C / min



Příloha 100: DSC termogram PLA 1,5 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 40 °C / min

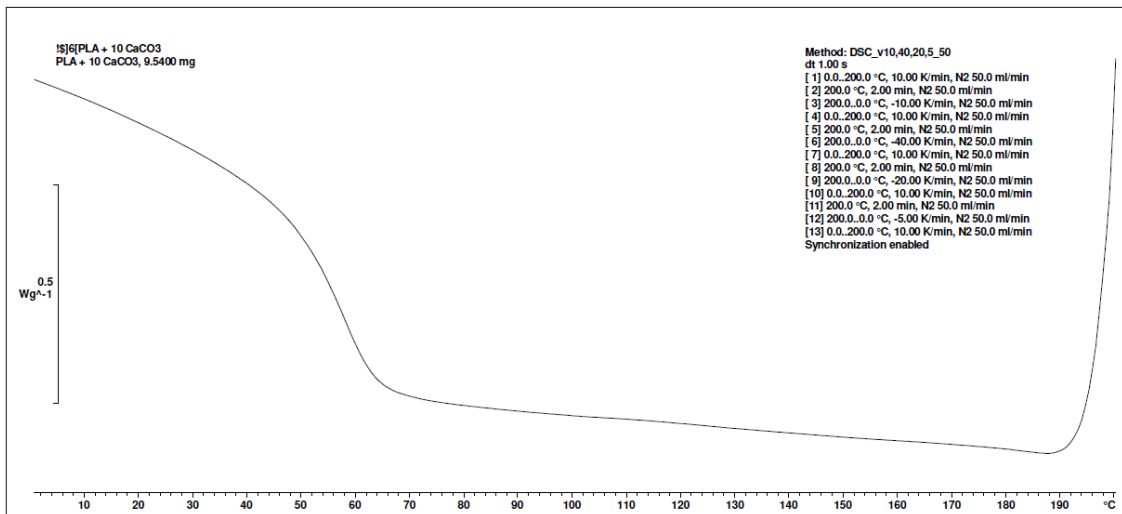


Příloha 101: DSC termogram PLA 5 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 40 °C / min

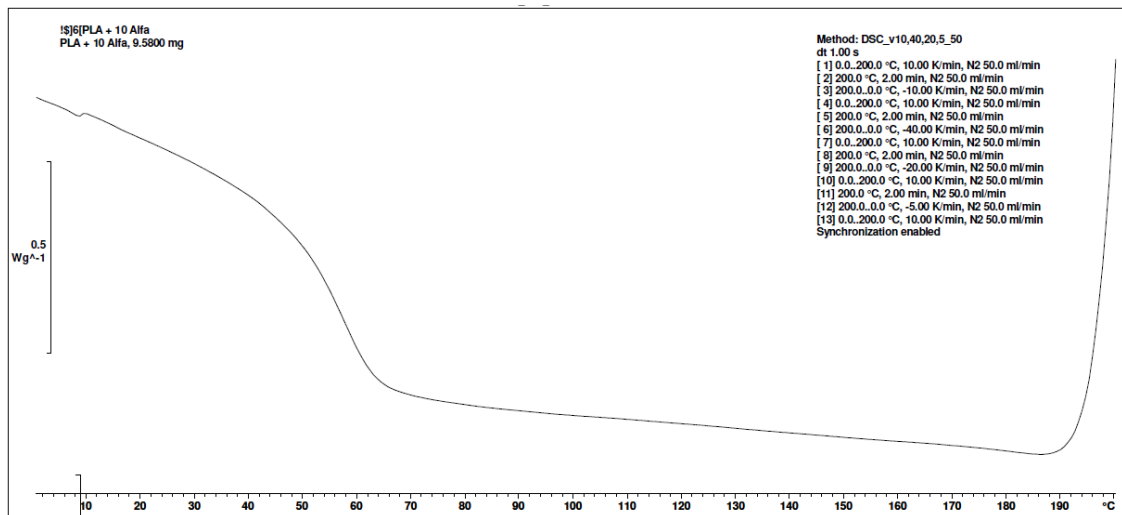




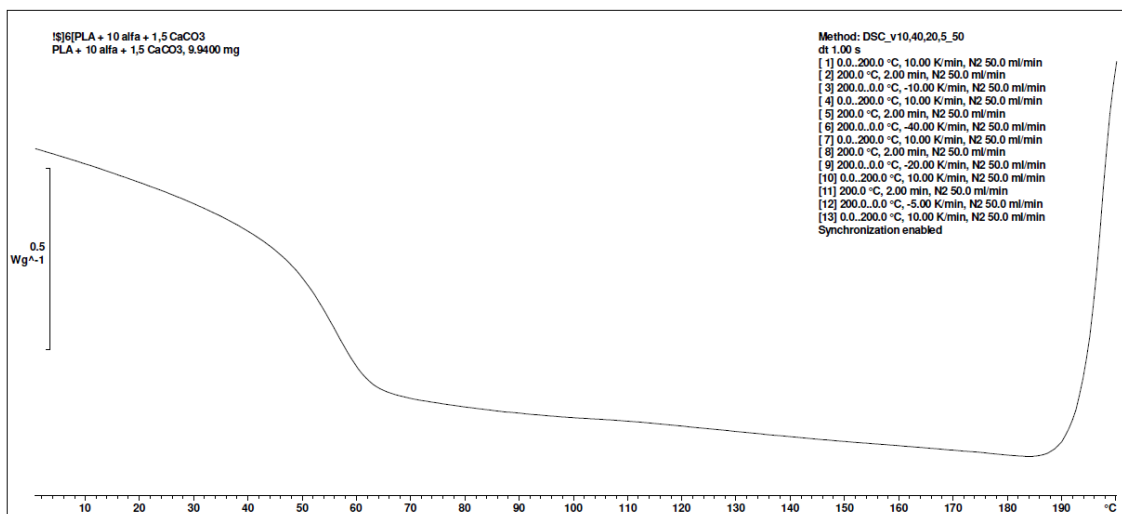
Příloha 102: DSC termogram PLA 10 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 40 °C / min



Příloha 103: DSC termogram PLA 10 CeF – fáze chlazení – rychlostí 40 °C / min

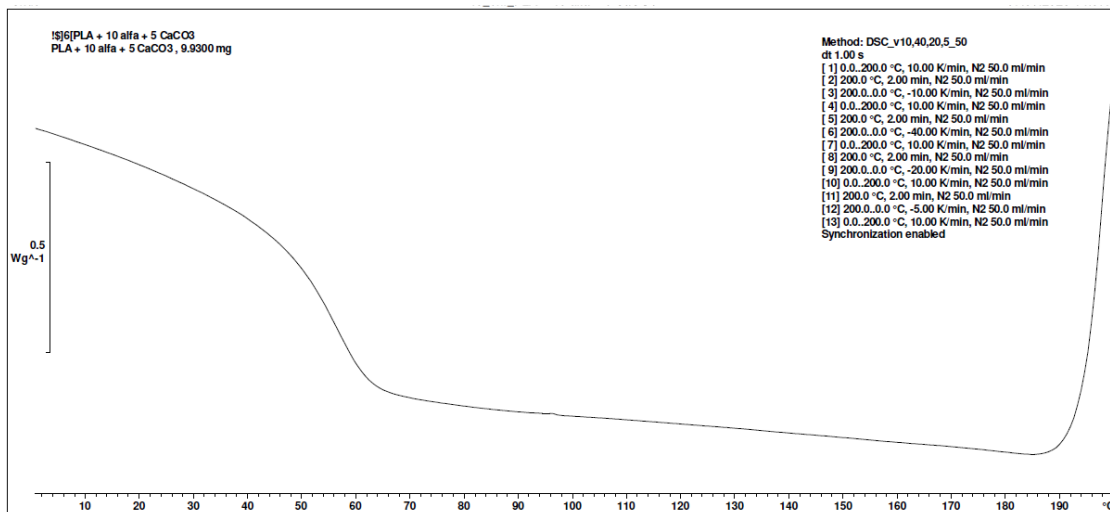


Příloha 104: DSC termogram PLA 10 CeF 1,5 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 40 °C / min

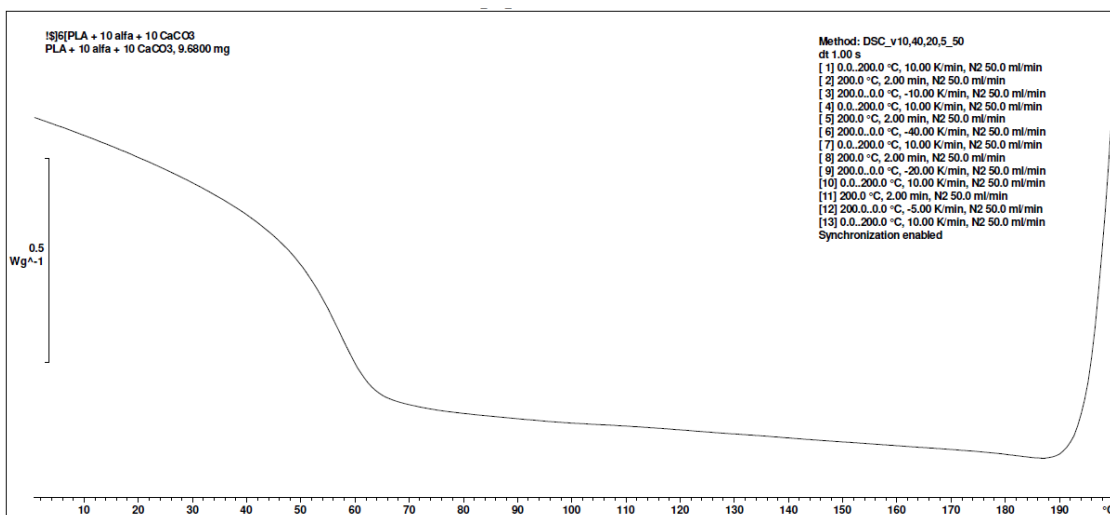




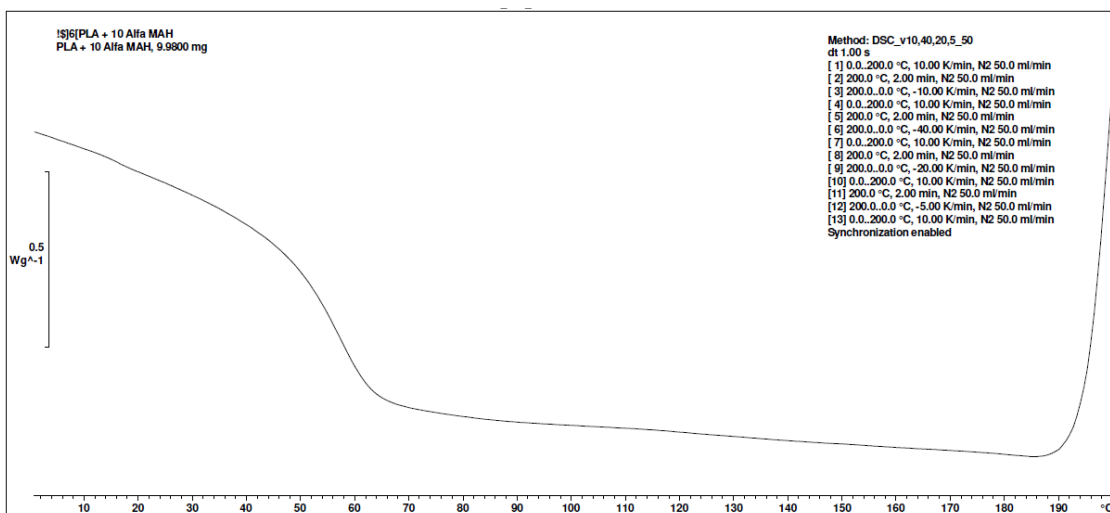
Příloha 105: DSC termogram PLA 10 CeF 5 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 40 °C / min



Příloha 106: DSC termogram PLA 10 CeF 10 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 40 °C / min

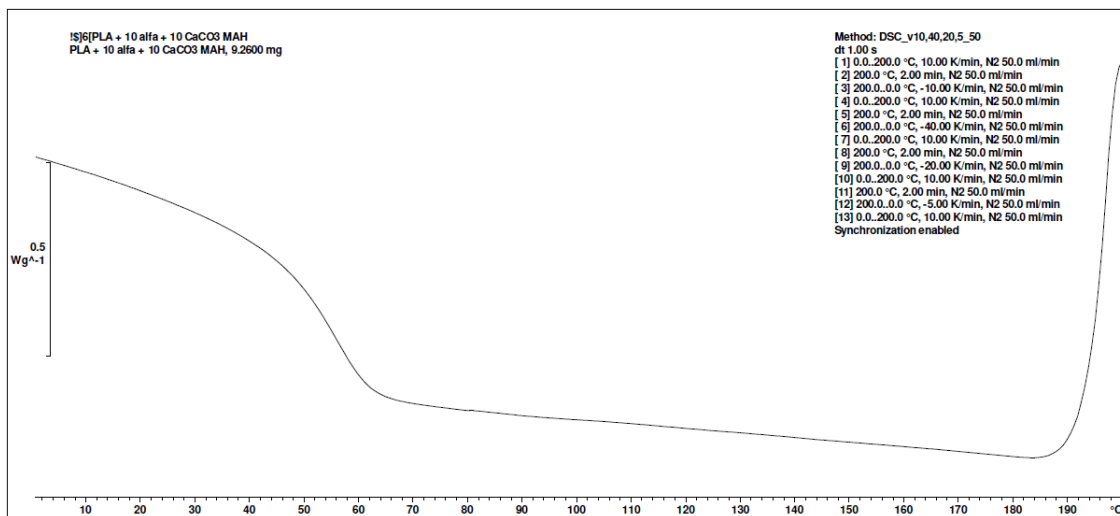


Příloha 107: DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA – fáze chlazení – rychlostí 40 °C / min

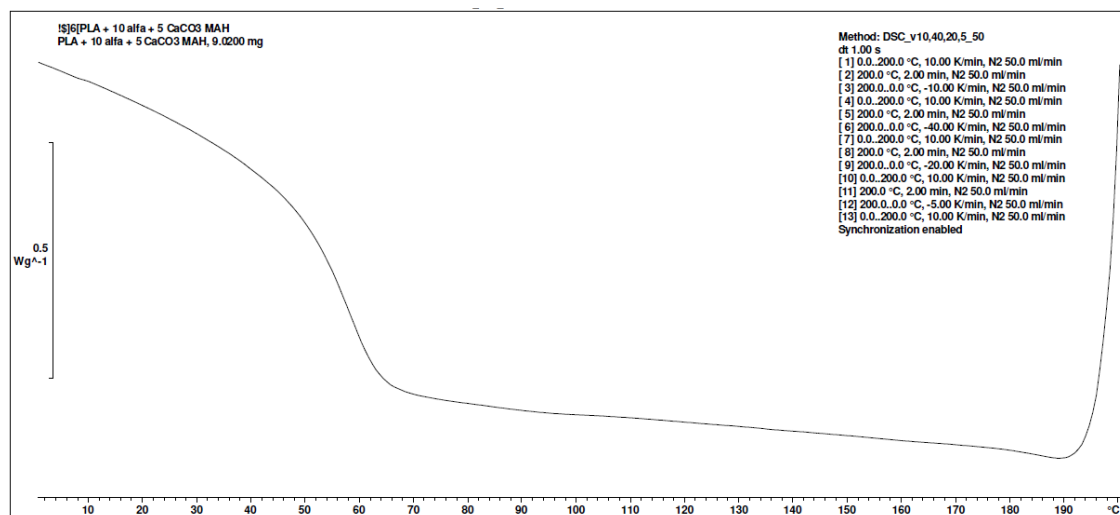




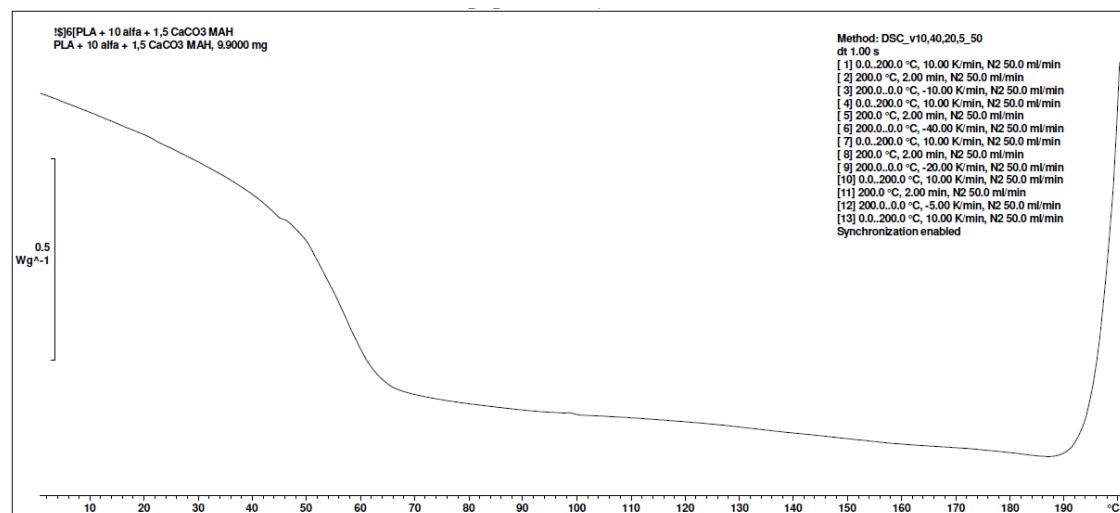
Příloha 108: DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA 1,5 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 40 °C / min



Příloha 109: DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA 5 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 40 °C / min

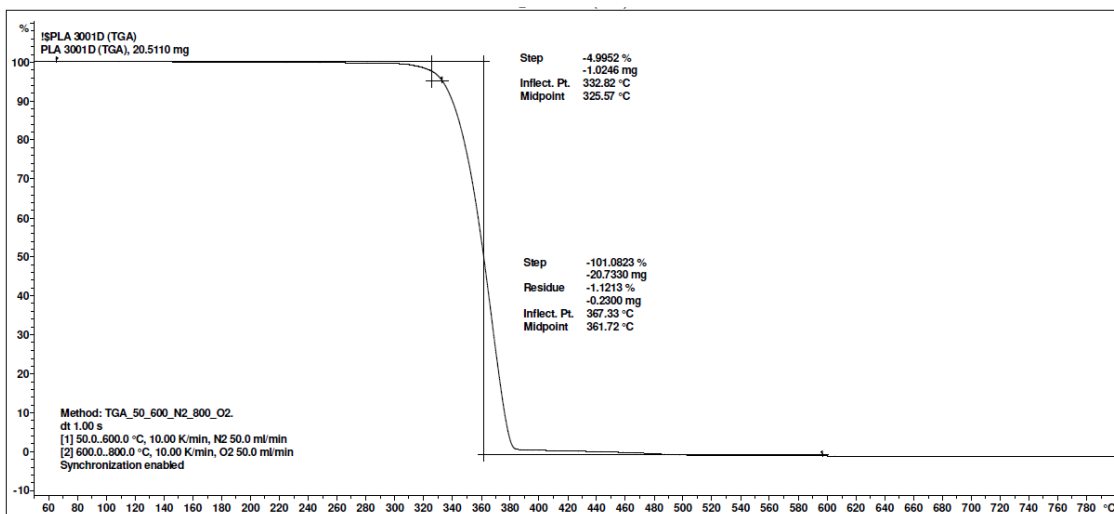


Příloha 110: DSC termogram PLA 10 CeF 3 MA 10 CaCO₃ – fáze chlazení – rychlostí 40 °C / min

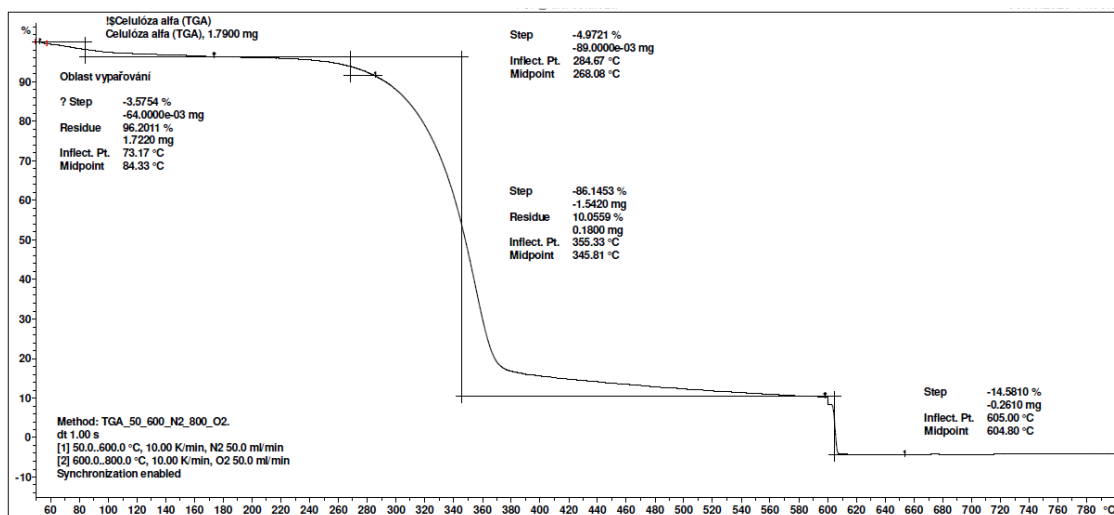




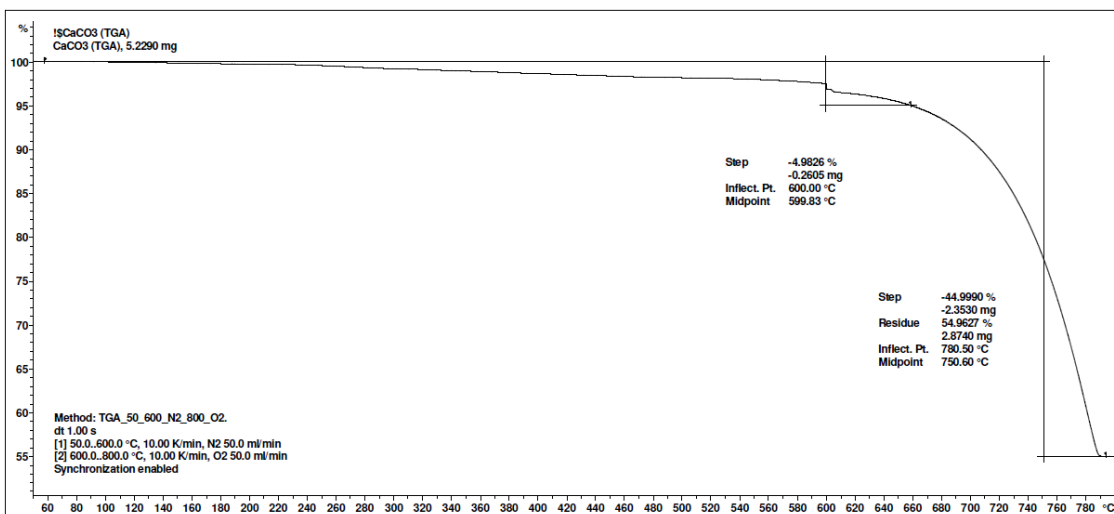
Příloha 111: TG termogram PLA 3001 D



Příloha 112: TG termogram celulóзовých vláken

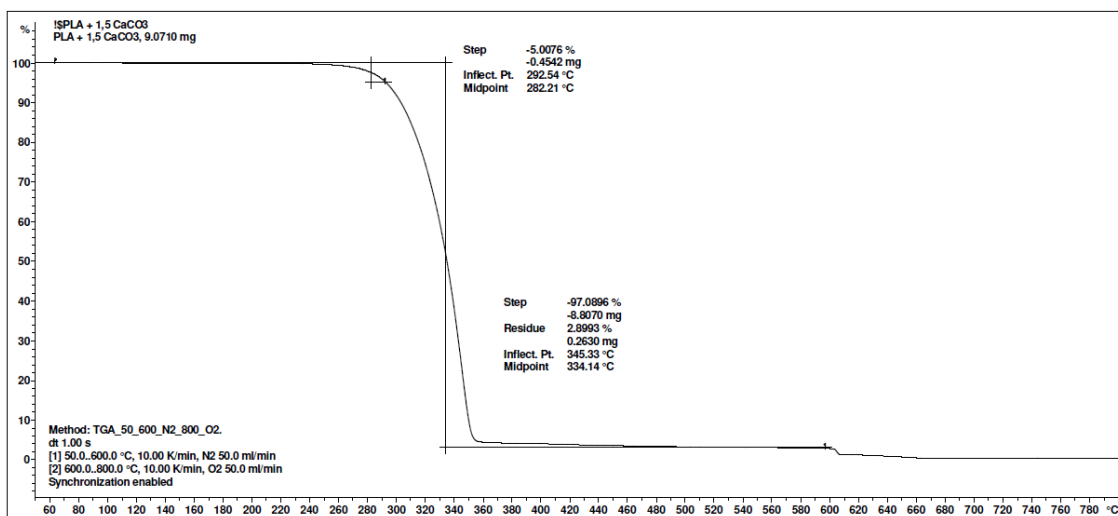


Příloha 113: TG termogram uhličitanu vápenatého

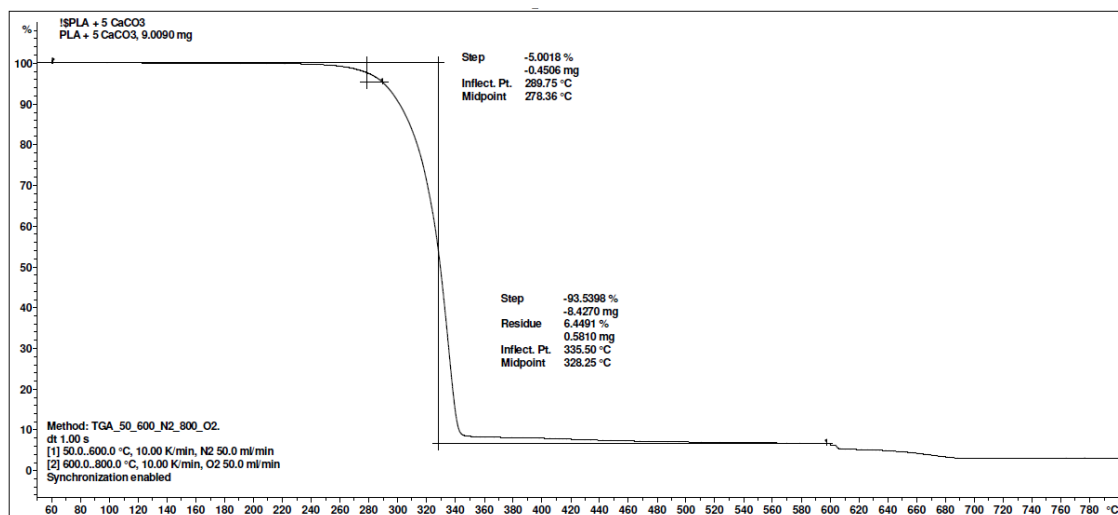




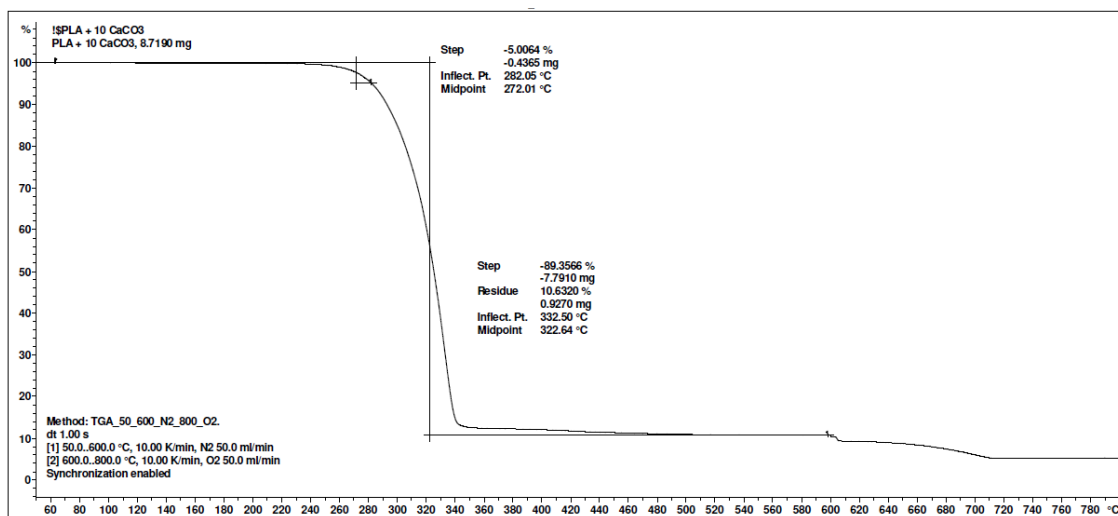
Příloha 114: TG termogram PLA 1,5 CaCO₃



Příloha 115: TG termogram PLA 5 CaCO₃

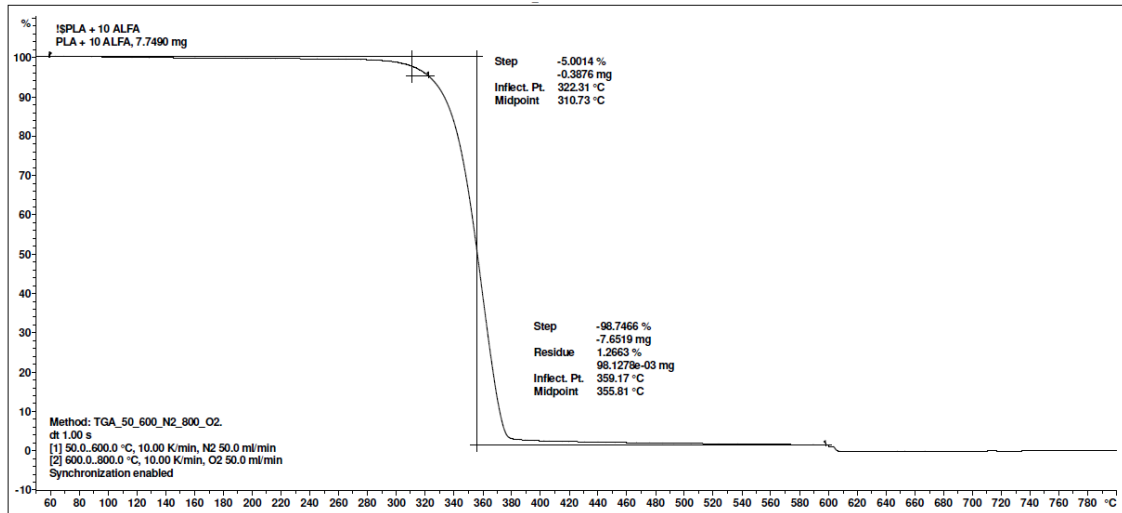


Příloha 116: TG termogram PLA 10 CaCO₃

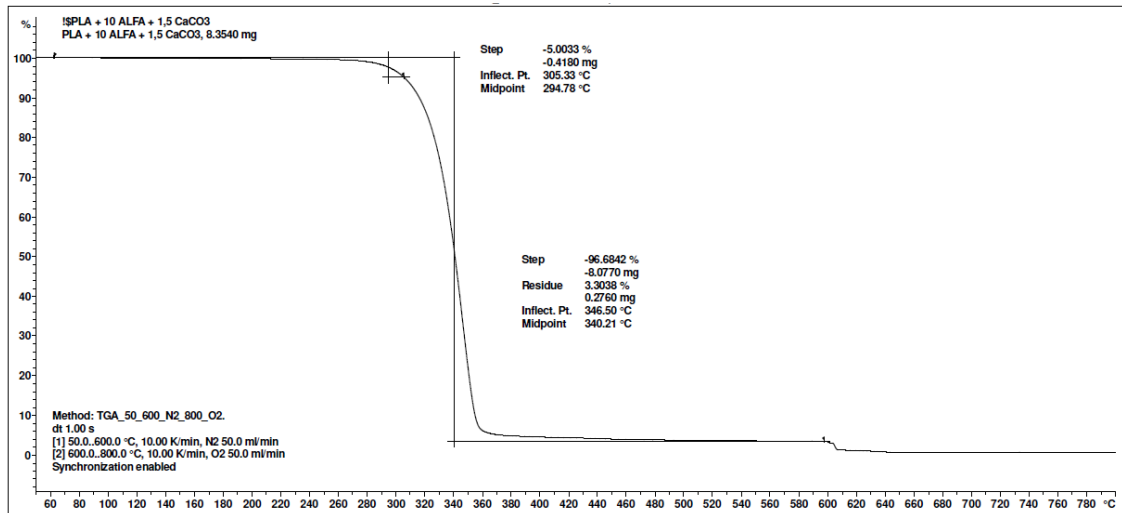




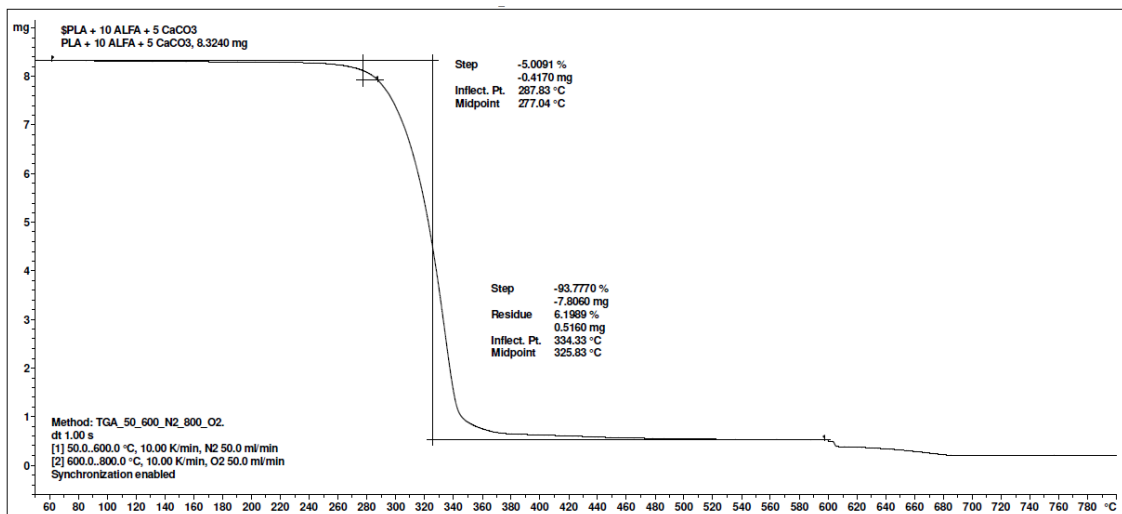
Příloha 117: TG termogram PLA 10 CeF



Příloha 118: TG termogram PLA 10 CeF 1,5 CaCO₃

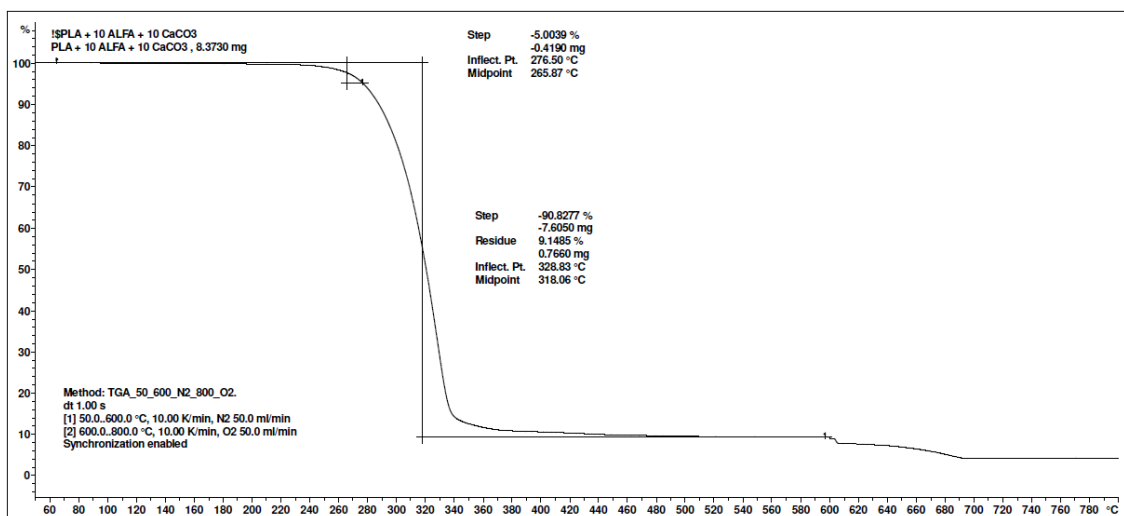


Příloha 119: TG termogram PLA 10 CeF 5 CaCO₃

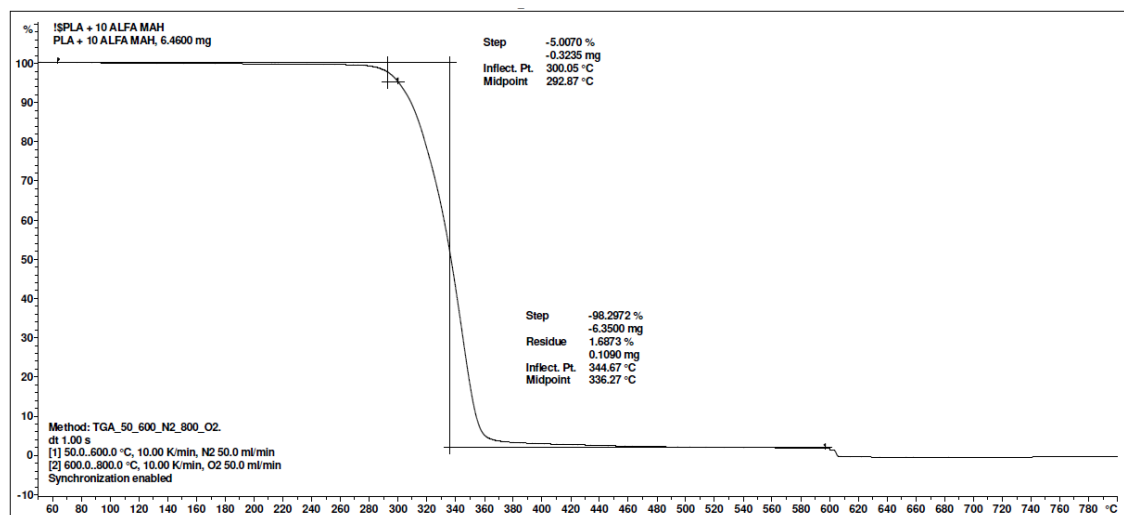




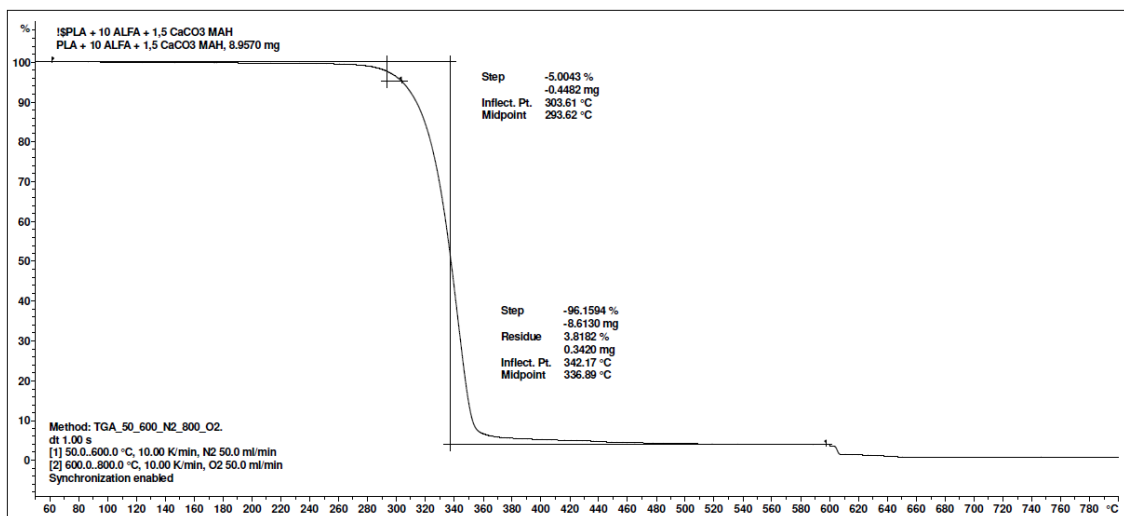
Příloha 120: TG termogram PLA 10 CeF 10 CaCO₃



Příloha 121: TG termogram PLA 10 CeF 3 MA

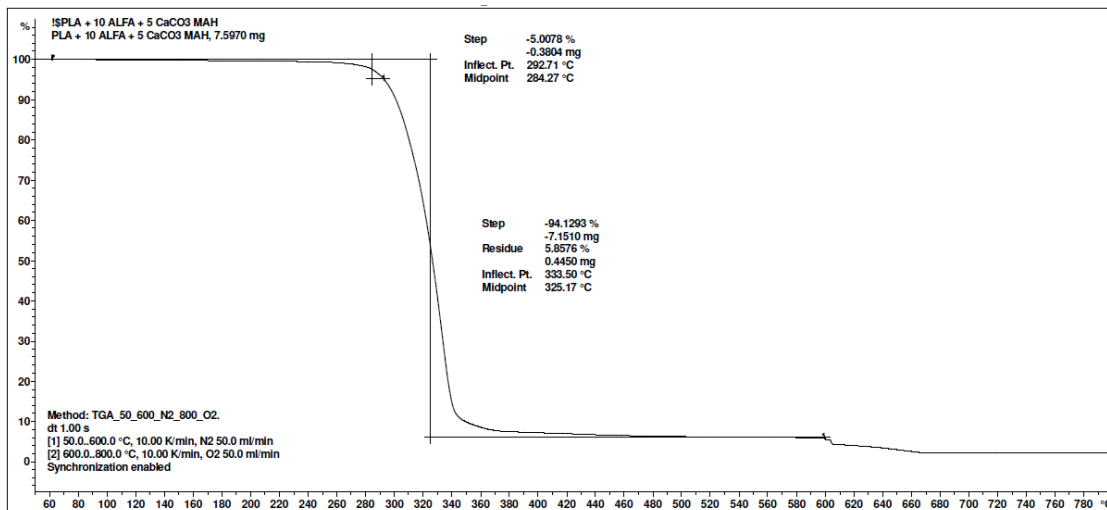


Příloha 122: TG termogram PLA 10 CeF 3 MA 1,5 CaCO₃

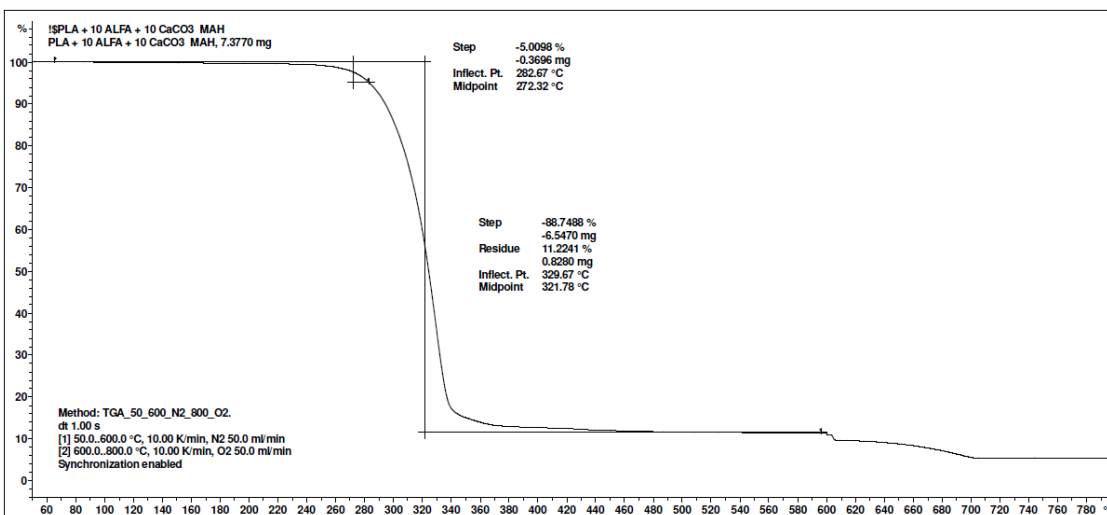




Příloha 123: TG termogram PLA 10 CeF 3 MA 5 CaCO₃



Příloha 124: TG termogram PLA 10 CeF 3 MA 10 CaCO₃



Příloha 125: Tahové vlastnosti pro PLA 3001 a PLA 1,5 CaCO₃

PLA 3001D							PLA 1,5 CaCO ₃						
h	b	E _t	σ _m	ε _m	ε _b	ε _{tb}	h	b	E _t	σ _m	ε _m	ε _b	ε _{tb}
[mm]	[mm]	[MPa]	[MPa]	[%]	[%]	[%]	[mm]	[mm]	[MPa]	[MPa]	[%]	[%]	[%]
4,13	10,11	3493	61,0	2,0	9,5	6,1	4,13	10,11	3573	56,9	1,9	4,7	3,2
4,13	10,11	3566	60,9	2,0	13,8	7,7	4,13	10,11	3572	57,7	1,9	5,8	3,7
4,13	10,11	3540	59,9	2,0	11,5	6,6	4,13	10,11	3824	58,5	1,9	5,7	4,1
4,13	10,11	3448	61,3	2,1	9,6	6,0	4,13	10,11	3804	58,8	1,9	6,6	4,7
4,13	10,11	3493	62,1	2,1	12,9	7,8	4,13	10,11	3632	58,7	1,9	4,5	3,4
4,13	10,11	3487	61,7	2,1	7,9	5,0	4,13	10,11	3626	58,2	1,9	5,1	3,5
4,13	10,11	3527	60,9	2,0	9,2	5,6	4,13	10,11	3566	58,9	2,0	6,6	4,6
4,13	10,11	3534	61,5	2,1	7,2	4,6	4,13	10,11	3613	58,2	1,9	0,0	2,5
4,13	10,11	3499	61,6	2,1	10,5	5,2	4,13	10,11	3619	58,4	2,0	6,4	4,3
4,13	10,11	3461	60,6	2,0	4,3	3,1	4,13	10,11	3592	58,5	2,0	4,3	3,3
X =		3505	61,2	2,1	9,6	5,8	X =		3642	58,3	1,9	5,0	3,7
S =		37	0,6	0,1	2,8	1,4	S =		94	0,6	0,0	1,9	0,7





Příloha 126: Tahové vlastnosti pro PLA 5 CaCO₃ a PLA 10 CaCO₃

PLA 5 CaCO ₃							PLA 10 CaCO ₃						
h [mm]	b [mm]	E _t [MPa]	σ _m [MPa]	ε _m [%]	ε _b [%]	ε _{tb} [%]	h [mm]	b [mm]	E _t [MPa]	σ _m [MPa]	ε _m [%]	ε _b [%]	ε _{tb} [%]
4,13	10,11	3705	57,3	1,9	4,8	3,3	4,16	10,10	4016	56,0	1,7	3,2	2,6
4,13	10,11	3784	57,4	1,9	4,1	3,2	4,16	10,10	4037	56,1	1,7	2,5	2,1
4,13	10,11	3778	56,7	1,8	3,6	2,9	4,16	10,10	3952	55,8	1,7	3,8	3,0
4,13	10,11	3758	56,7	1,8	4,0	3,1	4,16	10,10	3945	55,5	1,7	3,0	2,3
4,13	10,11	3790	56,3	1,8	3,2	2,4	4,16	10,10	3900	55,8	1,8	4,1	2,9
4,13	10,11	3698	57,0	1,9	4,3	3,0	4,16	10,10	4096	55,5	1,7	3,4	2,5
4,13	10,11	3699	55,8	1,8	4,8	3,3	4,16	10,10	3971	55,9	1,7	3,1	2,5
4,13	10,11	3718	56,8	1,9	3,2	2,5	4,16	10,10	3891	55,9	1,8	3,1	2,5
4,13	10,11	3752	57,0	1,9	4,7	3,2	4,16	10,10	4010	55,8	1,7	2,6	2,2
4,13	10,11	3692	57,1	1,9	4,5	3,4	4,16	10,10	4044	55,2	1,7	3,0	2,3
X =		3737	56,8	1,9	4,1	3,0	X =		3986	55,8	1,7	3,2	2,5
S =		39	0,5	0,1	0,6	0,3	S =		66	0,3	0,0	0,5	0,3

Příloha 127: Tahové vlastnosti pro PLA 10 CeF a PLA 10 CeF 1,5 CaCO₃

PLA 10 CeF							PLA 10 CeF 1,5 CaCO ₃						
h [mm]	b [mm]	E _t [MPa]	σ _m [MPa]	ε _m [%]	ε _b [%]	ε _{tb} [%]	h [mm]	b [mm]	E _t [MPa]	σ _m [MPa]	ε _m [%]	ε _b [%]	ε _{tb} [%]
4,15	10,10	3771	54,8	1,8	4,0	3,2	4,11	10,09	3884	55,0	1,8	3,9	3,2
4,15	10,10	3861	54,7	1,8	5,3	4,0	4,11	10,09	3791	54,9	1,8	3,8	3,3
4,15	10,10	3842	54,2	1,8	4,6	3,4	4,11	10,09	4137	54,2	1,7	2,3	2,4
4,15	10,10	3724	54,2	1,8	3,9	3,3	4,11	10,09	3923	54,6	1,7	1,8	2,1
4,15	10,10	3737	53,7	1,8	4,8	3,6	4,11	10,09	3763	54,7	1,8	2,3	2,2
4,15	10,10	3730	54,3	1,8	4,6	3,5	4,11	10,09	3783	54,1	1,8	3,5	3,0
4,15	10,10	3789	54,2	1,8	2,4	2,3	4,11	10,09	3863	54,2	1,7	3,5	3,0
4,15	10,10	3650	54,0	1,8	5,6	4,0	4,11	10,09	3823	54,5	1,8	4,5	3,5
4,15	10,10	3717	53,6	1,8	4,5	3,7	4,11	10,09	4023	54,2	1,7	4,4	3,5
4,15	10,10	3770	53,1	1,8	3,6	2,9	4,11	10,09	3884	54,6	1,8	2,9	2,5
X =		3759	54,1	1,8	4,3	3,4	X =		3887	54,5	1,8	3,3	2,9
S =		62	0,5	0,0	0,9	0,5	S =		117	0,3	0,1	0,9	0,5

Příloha 128: Tahové vlastnosti pro PLA 10 CeF 5 CaCO₃ a PLA 10 CeF 10 CaCO₃

PLA 10 CeF 5 CaCO ₃							PLA 10 CeF 10 CaCO ₃						
h [mm]	b [mm]	E _t [MPa]	σ _m [MPa]	ε _m [%]	ε _b [%]	ε _{tb} [%]	h [mm]	b [mm]	E _t [MPa]	σ _m [MPa]	ε _m [%]	ε _b [%]	ε _{tb} [%]
4,12	10,08	3991	56,9	1,8	3,6	3,0	4,12	10,10	4096	55,3	1,7	2,9	2,4
4,12	10,08	3965	55,7	1,8	2,6	2,3	4,12	10,10	4123	55,2	1,7	2,8	2,4
4,12	10,08	4104	55,2	1,7	3,1	2,7	4,12	10,10	4083	54,3	1,7	3,2	2,4
4,12	10,08	3919	55,6	1,7	3,3	2,7	4,12	10,10	4275	54,7	1,6	2,7	2,3
4,12	10,08	4988	55,2	1,7	2,2	2,3	4,12	10,10	3910	54,2	1,8	2,8	2,3
4,12	10,08	3951	55,9	1,8	2,2	2,1	4,12	10,10	4070	54,0	1,7	3,1	2,5
4,12	10,08	4130	56,1	1,8	3,1	2,5	4,12	10,10	4262	55,0	1,6	3,5	2,7
4,12	10,08	4004	55,3	1,7	3,3	2,5	4,12	10,10	4175	55,0	1,6	2,8	2,4
4,12	10,08	3944	53,0	1,7	2,1	2,0	4,12	10,10	4149	54,8	1,7	2,9	2,4
4,12	10,08	3991	52,7	1,7	3,9	2,8	4,12	10,10	4243	53,9	1,6	3,3	2,7
X =		4098,7	55,2	1,7	2,9	2,5	X =		4139	54,6	1,7	3,0	2,5
S =		319,7	1,3	0,1	0,6	0,3	S =		110	0,5	0,1	0,3	0,1





Příloha 129: Tahové vlastnosti pro PLA 10 CeF 3 MA a PLA 10 CeF 3 MA 1,5 CaCO₃

PLA 10 CeF 3 MA							PLA 10 CeF 3 MA 1,5 CaCO ₃						
h [mm]	b [mm]	E _t [MPa]	σ _m [MPa]	ε _m [%]	ε _b [%]	ε _{tb} [%]	h [mm]	b [mm]	E _t [MPa]	σ _m [MPa]	ε _m [%]	ε _b [%]	ε _{tb} [%]
4,12	10,09	3727	53,8	1,8	3,3	3,0	4,12	10,10	3790	54,8	1,8	3,7	3,1
4,12	10,09	3801	54,2	1,8	3,9	3,3	4,12	10,10	3810	53,9	1,8	3,3	2,9
4,12	10,09	4040	53,8	1,7	4,4	3,5	4,12	10,10	3927	54,2	1,8	4,8	3,8
4,12	10,09	3981	54,2	1,7	2,4	2,4	4,12	10,10	3796	53,7	1,8	4,1	3,1
4,12	10,09	4047	54,4	1,8	3,3	2,8	4,12	10,10	3756	53,7	1,8	3,6	2,8
4,12	10,09	3775	54,1	1,8	3,9	3,3	4,12	10,10	3790	53,6	1,7	3,4	2,9
4,12	10,09	3946	54,2	1,7	3,3	2,9	4,12	10,10	3836	53,0	1,7	3,3	2,8
4,12	10,09	3788	54,6	1,8	3,5	3,0	4,12	10,10	3770	54,1	1,8	3,8	3,0
4,12	10,09	3768	54,4	1,8	3,2	2,7	4,12	10,10	3644	53,7	1,8	3,8	3,1
4,12	10,09	3893	54,3	1,8	3,4	2,8	4,12	10,10	3842	54,1	1,8	2,8	2,5
X =		3877	54,2	1,8	3,5	3,0	X =		3796	53,9	1,8	3,7	3,0
S =		120	0,3	0,0	0,5	0,3	S =		72	0,5	0,0	0,5	0,3

Příloha 130: Tahové vlastnosti pro PLA 10 CeF 3 MA 5 CaCO₃ a PLA 10 CeF 3 MA 10 CaCO₃

PLA 10 CeF 3 MA 5 CaCO ₃							PLA 10 CeF 3 MA 10 CaCO ₃						
h [mm]	b [mm]	E _t [MPa]	σ _m [MPa]	ε _m [%]	ε _b [%]	ε _{tb} [%]	h [mm]	b [mm]	E _t [MPa]	σ _m [MPa]	ε _m [%]	ε _b [%]	ε _{tb} [%]
4,12	10,08	4057	55,1	1,7	2,5	2,2	4,14	10,10	4215	54,3	1,6	2,5	2,1
4,12	10,08	3978	55,7	1,8	4,4	3,2	4,14	10,10	4288	53,5	1,6	2,6	0,3
4,12	10,08	3998	54,4	1,7	3,0	2,4	4,14	10,10	4275	53,5	1,6	2,0	1,9
4,12	10,08	3997	54,6	1,7	2,3	2,1	4,14	10,10	4241	53,9	1,6	3,0	2,5
4,12	10,08	5016	54,8	1,8	3,8	2,8	4,14	10,10	4222	53,8	1,6	2,1	2,0
4,12	10,08	3931	53,9	1,7	2,0	1,9	4,14	10,10	4322	53,6	1,6	1,9	2,0
4,12	10,08	4038	55,1	1,7	2,6	2,3	4,14	10,10	4247	53,4	1,6	2,0	2,0
4,12	10,08	4065	54,9	1,7	2,5	2,2	4,14	10,10	4122	53,9	1,6	1,9	1,9
4,12	10,08	3978	54,3	1,7	2,8	2,3	4,14	10,10	4328	53,7	1,6	1,9	2,0
4,12	10,08	4165	54,3	1,7	3,7	2,7	4,14	10,10	4162	53,2	1,6	1,8	1,8
X =		4122,3	54,7	1,7	3,0	2,4	X =		4242	53,7	1,6	2,2	1,9
S =		320,5	0,5	0,0	0,8	0,4	S =		66	0,3	0,0	0,4	0,6

Příloha 131: Ohybové vlastnosti pro PLA 3001D a PLA 1,5 CaCO₃

PLA 3001D						PLA 1,5 CaCO ₃					
h [mm]	b [mm]	σ _{0,05} [MPa]	σ _{0,25} [MPa]	σ _{0,5} [MPa]	E _r [MPa]	h [mm]	b [mm]	σ _m [MPa]	ε _m [%]	ε _b [%]	ε _{tb} [%]
4,13	10,11	3,006	9,910	104,4	3452	4,13	10,11	2,783	9,800	102,7	3509
4,13	10,11	2,895	10,020	106,1	3563	4,13	10,11	2,895	10,020	102,0	3563
4,13	10,11	2,783	9,800	104,5	3509	4,13	10,11	2,783	9,800	99,8	3509
4,13	10,11	2,783	9,800	105,4	3509	4,13	10,11	2,895	10,020	103,0	3563
4,13	10,11	3,006	9,910	105,3	3452	4,13	10,11	2,783	9,910	102,5	3564
4,13	10,11	2,783	9,800	105,3	3509	4,13	10,11	2,895	10,020	102,3	3563
X =				105,2	3499	X =				102,1	3545
S =				0,6	42	S =				1,2	28





Příloha 132: Ohybové vlastnosti pro PLA 5 CaCO₃ a PLA 10 CaCO₃

PLA 5 CaCO ₃						PLA 10 CaCO ₃					
h [mm]	b [mm]	σ _{0,05} [MPa]	σ _{0,25} [MPa]	σ _{FM} [MPa]	E _r [MPa]	h [mm]	b [mm]	σ _m [MPa]	ε _m [%]	ε _b [%]	ε _{tb} [%]
4,13	10,11	2,895	10,470	100,9	3788	4,16	10,10	2,856	10,870	88,8	4007
4,13	10,11	3,006	10,470	100,8	3732	4,16	10,10	2,856	10,770	94,9	3957
4,13	10,11	2,895	9,800	100,7	3453	4,16	10,10	2,856	10,660	94,2	3902
4,13	10,11	2,895	10,470	101,2	3788	4,16	10,10	3,076	10,870	89,2	3897
4,13	10,11	3,006	10,580	100,7	3787	4,16	10,10	3,076	10,770	90,7	3847
4,13	10,11	2,895	10,470	100,9	3788	4,16	10,10	3,076	10,870	94,2	3897
X =				100,9	3722	X =				92,0	3918
S =				0,2	134	S =				2,8	56

Příloha 133: Ohybové vlastnosti pro PLA 10 CeF a PLA 10 CeF 1,5 CaCO₃

PLA 10 CeF						PLA 10 CeF 1,5 CaCO ₃					
h [mm]	b [mm]	σ _{0,05} [MPa]	σ _{0,25} [MPa]	σ _{FM} [MPa]	E _r [MPa]	h [mm]	b [mm]	σ _m [MPa]	ε _m [%]	ε _b [%]	ε _{tb} [%]
4,15	10,10	2,870	10,380	97,7	3755	4,11	10,09	2,929	10,590	102,2	3831
4,15	10,10	2,870	10,270	98,0	3700	4,11	10,09	2,929	10,590	100,3	3831
4,15	10,10	2,870	10,380	97,4	3755	4,11	10,09	2,816	10,250	101,3	3717
4,15	10,10	2,759	10,150	99,0	3696	4,11	10,09	3,042	10,590	100,3	3774
4,15	10,10	2,980	10,490	98,7	3755	4,11	10,09	3,042	10,590	100,8	3774
4,15	10,10	2,870	10,380	98,2	3755	4,11	10,09	2,929	10,480	101,3	3776
X =				98,2	3736	X =				101,0	3784
S =				0,6	30	S =				0,7	43

Příloha 134: Ohybové vlastnosti pro PLA 10 CeF 5 CaCO₃ a PLA 10 CeF 10 CaCO₃

PLA 10 CeF 5 CaCO ₃						PLA 10 CeF 10 CaCO ₃					
h [mm]	b [mm]	σ _{0,05} [MPa]	σ _{0,25} [MPa]	σ _{FM} [MPa]	E _r [MPa]	h [mm]	b [mm]	σ _m [MPa]	ε _m [%]	ε _b [%]	ε _{tb} [%]
4,12	10,08	3,030	10,880	97,4	3925	4,12	10,10	3,136	11,090	96,6	3977
4,12	10,08	3,030	10,880	99,1	3925	4,12	10,10	3,024	10,980	95,6	3978
4,12	10,08	3,030	11,000	98,1	3985	4,12	10,10	3,136	11,090	95,9	3977
4,12	10,08	3,030	10,770	98,7	3870	4,12	10,10	3,024	11,090	97,0	4033
4,12	10,08	3,030	10,770	98,1	3870	4,12	10,10	3,136	11,200	97,2	4032
4,12	10,08	3,142	11,000	94,3	3929	4,12	10,10	3,136	11,310	95,9	4087
X =				97,6	3917	X =				96,4	4014
S =				1,7	43	S =				0,7	45

Příloha 135: Ohybové vlastnosti pro PLA 10 CeF 3 MA a PLA 10 CeF 3 MA 1,5 CaCO₃

PLA 10 CeF 3 MA						PLA 10 CeF 3 MA 1,5 CaCO ₃					
h [mm]	b [mm]	σ _{0,05} [MPa]	σ _{0,25} [MPa]	σ _{FM} [MPa]	E _r [MPa]	h [mm]	b [mm]	σ _m [MPa]	ε _m [%]	ε _b [%]	ε _{tb} [%]
4,12	10,09	2,915	10,200	99,0	3643	4,12	10,10	2,912	10,190	98,6	3639
4,12	10,09	2,915	10,430	98,3	3758	4,12	10,10	3,024	10,640	97,0	3808
4,12	10,09	2,915	10,540	98,1	3813	4,12	10,10	2,912	10,530	98,6	3809
4,12	10,09	2,915	10,430	98,9	3758	4,12	10,10	2,912	10,530	98,8	3809
4,12	10,09	2,915	10,310	98,8	3698	4,12	10,10	2,912	10,530	99,3	3809
4,12	10,09	2,915	10,310	99,3	3698	4,12	10,10	3,024	10,300	98,1	3638
X =				98,7	3728	X =				98,4	3752
S =				0,5	60	S =				0,8	88





Příloha 136: Ohybové vlastnosti pro PLA 10 CeF 3 MA 5 CaCO₃ a PLA 10 CeF 3 MA 10 CaCO₃

PLA 10 CeF 3 MA 5 CaCO ₃						PLA 10 CeF 3 MA 10 CaCO ₃					
h [mm]	b [mm]	σ _{0,05} [MPa]	σ _{0,25} [MPa]	σ _M [MPa]	E _r [MPa]	h [mm]	b [mm]	σ _m [MPa]	ε _m [%]	ε _b [%]	ε _{tb} [%]
4,12	10,08	3,030	10,880	96,6	3925	4,14	10,10	2,995	11,090	97,6	4048
4,12	10,08	3,142	11,000	98,1	3929	4,14	10,10	2,995	11,200	91,6	4103
4,12	10,08	3,030	10,880	96,3	3925	4,14	10,10	3,106	11,310	92,5	4102
4,12	10,08	3,142	11,000	97,5	3929	4,14	10,10	2,995	11,200	92,1	4103
4,12	10,08	3,030	11,000	96,7	3985	4,14	10,10	3,106	11,530	91,5	4212
4,12	10,08	3,030	10,880	98,0	3925	4,14	10,10	3,106	11,420	92,8	4157
X =				97,2	3936	X =				93,0	4121
S =				0,8	24	S =				2,3	57

Příloha 137: Rázové vlastnosti pro PLA 3001D a PLA 1,5 CaCO₃ a PLA 5 CaCO₃

PLA 3001 D				PLA 1,5 CaCO ₃				PLA 5 CaCO ₃			
h [mm]	b [mm]	E _c [J]	a _{cU} [kJ/m ²]	h [mm]	b [mm]	E _c [J]	a _{cU} [kJ/m ²]	h [mm]	b [mm]	E _c [J]	a _{cU} [kJ/m ²]
4,13	10,11	0,760	18,2	4,13	10,11	0,711	17,0	4,13	10,11	0,599	14,3
4,13	10,11	0,826	19,8	4,13	10,11	0,711	17,0	4,13	10,11	0,488	11,7
4,13	10,11	0,769	18,4	4,13	10,11	0,677	16,2	4,13	10,11	0,554	13,3
4,13	10,11	0,688	16,5	4,13	10,11	0,657	15,7	4,13	10,11	0,632	15,1
4,13	10,11	0,811	19,4	4,13	10,11	0,578	13,8	4,13	10,11	0,628	15,0
4,13	10,11	0,714	17,1	4,13	10,11	0,748	17,9	4,13	10,11	0,599	14,3
4,13	10,11	0,764	18,3	4,13	10,11	0,696	16,7	4,13	10,11	0,488	11,7
4,13	10,11	0,712	17,1	4,13	10,11	0,607	14,5	4,13	10,11	0,510	12,2
4,13	10,11	0,791	18,9	4,13	10,11	0,651	15,6	4,13	10,11	0,632	15,1
4,13	10,11	0,791	18,9	4,13	10,11	0,622	14,9	4,13	10,11	0,643	15,4
X =		18,3		X =		15,9		X =		13,8	
S =		1,1		S =		1,3		S =		1,5	

Příloha 138: Rázové vlastnosti pro PLA 10 CaCO₃ a PLA 10 CeF a PLA 10 CeF 1,5 CaCO₃

PLA 10 CaCO ₃				PLA 10 CeF				PLA 10 CeF 1,5 CaCO ₃			
h [mm]	b [mm]	E _c [J]	a _{cU} [kJ/m ²]	h [mm]	b [mm]	E _c [J]	a _{cU} [kJ/m ²]	h [mm]	b [mm]	E _c [J]	a _{cU} [kJ/m ²]
4,16	10,10	0,496	11,8	4,15	10,10	0,739	17,6	4,11	10,09	0,728	17,6
4,16	10,10	0,415	9,9	4,15	10,10	0,776	18,5	4,11	10,09	0,728	17,6
4,16	10,10	0,520	12,4	4,15	10,10	0,715	17,1	4,11	10,09	0,868	20,9
4,16	10,10	0,496	11,8	4,15	10,10	0,756	18,0	4,11	10,09	0,662	16,0
4,16	10,10	0,488	11,6	4,15	10,10	0,575	13,7	4,11	10,09	0,768	18,5
4,16	10,10	0,465	11,1	4,15	10,10	0,823	19,6	4,11	10,09	0,683	16,5
4,16	10,10	0,438	10,4	4,15	10,10	0,655	15,6	4,11	10,09	0,722	17,4
4,16	10,10	0,535	12,7	4,15	10,10	0,665	15,9	4,11	10,09	0,717	17,3
4,16	10,10	0,593	14,1	4,15	10,10	0,659	15,7	4,11	10,09	0,593	14,3
4,16	10,10	0,593	14,1	4,15	10,10	0,783	18,7	4,11	10,09	0,783	18,9
X =		12,0		X =		17,0		X =		17,5	
S =		1,4		S =		1,8		S =		1,8	





Příloha 139: Rázové vlastnosti pro PLA 10 CeF 5 CaCO₃ a PLA 10 CeF 10 CaCO₃ a PLA 10 CeF 3 MA

PLA 10 CeF 5 CaCO ₃				PLA 10 CeF 10 CaCO ₃				PLA 10 CeF 3 MA			
h [mm]	b [mm]	E _c [J]	a _{cU} [kJ/m ²]	h [mm]	b [mm]	E _c [J]	a _{cU} [kJ/m ²]	h [mm]	b [mm]	E _c [J]	a _{cU} [kJ/m ²]
4,12	10,08	0,593	14,3	4,12	10,10	0,533	12,8	4,12	10,09	0,750	18,0
4,12	10,08	0,607	14,6	4,12	10,10	0,547	13,1	4,12	10,09	0,565	13,6
4,12	10,08	0,580	14,0	4,12	10,10	0,533	12,8	4,12	10,09	0,636	15,3
4,12	10,08	0,578	13,9	4,12	10,10	0,607	14,6	4,12	10,09	0,726	17,5
4,12	10,08	0,698	16,8	4,12	10,10	0,557	13,4	4,12	10,09	0,745	17,9
4,12	10,08	0,607	14,6	4,12	10,10	0,564	13,6	4,12	10,09	0,590	14,2
4,12	10,08	0,678	16,3	4,12	10,10	0,314	7,5	4,12	10,09	0,557	13,4
4,12	10,08	0,625	15,0	4,12	10,10	0,428	10,3	4,12	10,09	0,604	14,5
4,12	10,08	0,710	17,1	4,12	10,10	0,496	11,9	4,12	10,09	0,674	16,2
4,12	10,08	0,537	12,9	4,12	10,10	0,506	12,2	4,12	10,09	0,771	18,5
X =			15,0	X =			12,2	X =			15,9
S =			1,4	S =			2,0	S =			2,0

Příloha 140: Rázové vlastnosti pro PLA 10 CeF 3 MA 1,5 CaCO₃ a PLA 10 CeF 3MA 5 CaCO₃ a PLA 10 CeF 3 MA 10 CaCO₃

PLA 10 CeF3 MA 1,5 CaCO ₃				PLA 10 CeF 3 MA 5 CaCO ₃				PLA 10 CeF 3 MA 10 CaCO ₃			
h [mm]	b [mm]	E _c [J]	a _{cU} [kJ/m ²]	h [mm]	b [mm]	E _c [J]	a _{cU} [kJ/m ²]	h [mm]	b [mm]	E _c [J]	a _{cU} [kJ/m ²]
4,12	10,10	0,622	14,9	4,12	10,08	0,586	14,1	4,14	10,10	0,475	11,4
4,12	10,10	0,794	19,1	4,12	10,08	0,592	14,3	4,14	10,10	0,498	11,9
4,12	10,10	0,674	16,2	4,12	10,08	0,490	11,8	4,14	10,10	0,560	13,4
4,12	10,10	0,492	11,8	4,12	10,08	0,486	11,7	4,14	10,10	0,668	16,0
4,12	10,10	0,603	14,5	4,12	10,08	0,684	16,5	4,14	10,10	0,570	13,6
4,12	10,10	0,657	15,8	4,12	10,08	0,615	14,8	4,14	10,10	0,568	13,6
4,12	10,10	0,595	14,3	4,12	10,08	0,577	13,9	4,14	10,10	0,428	10,2
4,12	10,10	0,666	16,0	4,12	10,08	0,561	13,5	4,14	10,10	0,609	14,6
4,12	10,10	0,554	13,3	4,12	10,08	0,571	13,7	4,14	10,10	0,394	9,4
4,12	10,10	0,662	15,9	4,12	10,08	0,615	14,8	4,14	10,10	0,509	12,2
X =			15,2	X =			13,9	X =			12,6
S =			1,9	S =			1,4	S =			2,0

Příloha 141: Teplota průhybu při zatížení

	PLA 3001 D	PLA 1,5 CaCO ₃	PLA 5 CaCO ₃	PLA 10 CaCO ₃	PLA 10 CeF	PLA 10 CeF 1,5 CaCO ₃	PLA 10 CeF 5 CaCO ₃	PLA 10 CeF 10 CaCO ₃	PLA 10 CeF 3 MA	PLA 10 CeF3 MA 1,5 CaCO ₃	PLA 10 CeF 3 MA 5 CaCO ₃	PLA 10 CeF 3 MA 10 CaCO ₃	
h [mm]	b [mm]	T _r [°C]	T _r [°C]	T _r [°C]	T _r [°C]	T _r [°C]	T _r [°C]	T _r [°C]	T _r [°C]	T _r [°C]	T _r [°C]	T _r [°C]	
4,00	10,00	57,1	56,0	56,1	56,0	55,7	55,8	55,8	55,6	55,7	56,0	55,8	55,6
4,00	10,00	56,8	55,7	55,5	55,7	55,2	55,3	55,5	55,3	55,0	55,5	55,4	55,3
4,00	10,00	57,1	55,4	55,8	55,4	55,6	55,7	55,7	55,4	55,1	55,9	55,4	55,2
X =		57,0	55,7	55,8	55,7	55,5	55,6	55,7	55,4	55,3	55,8	55,5	55,4
S =		0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,4	0,3	0,2	0,2

