

# Příprava a studium vlastností biopolymerního kompozitu na bázi PLA a kávové sedliny pro obalový průmysl

## Bakalářská práce

*Studijní program:*

B2301 Strojní inženýrství

*Studijní obor:*

Strojní inženýrství

*Autor práce:*

**Vít Lukáš**

*Vedoucí práce:*

Ing. Luboš Běhálek, Ph.D.

Katedra strojírenské technologie

*Konzultant práce:*

Ing. Martin Borůvka, Ph.D.

Katedra strojírenské technologie





## Zadání bakalářské práce

# Příprava a studium vlastností biopolymerního kompozitu na bázi PLA a kávové sedliny pro obalový průmysl

*Jméno a příjmení:* **Vít Lukáš**  
*Osobní číslo:* S16000108  
*Studijní program:* B2301 Strojní inženýrství  
*Studijní obor:* Strojní inženýrství  
*Zadávající katedra:* Katedra strojírenské technologie  
*Akademický rok:* **2019/2020**

### Zásady pro vypracování:

1. Rešerše na dané téma (biopolymery a jejich kompozity, částicové organické plnivo pro polymery apod.).
2. Příprava (mletí) částic kávové sedliny na laboratorním talířovém a planetovém mlýnu.
3. Laboratorní příprava kompozitních struktur (kompaundace), výroba fólií v závislosti na množství a velikosti částic kávové sedliny v polymerní matici.
4. Studium tepelných vlastností a krystalizace materiálů, stanovení jejich tahových vlastností.
5. Zhodnocení a diskuse dosažených výsledků.

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

tabulky/grafy  
cca 50 stran textu  
tištěná/elektronická  
Čeština



### Seznam odborné literatury:

- [1] Thakur, V. K., Thakur M. K., Kessler Michael R. *Handbook of composites from renewable materials*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons. 2013. ISBN 978-1-119-22380-1.
- [2] Ehrenstein, G. W. *Polymerní kompozitní materiály*. Praha: Scientia, 2009. ISBN 9788086960296.
- [3] Kroisová, D. *Biodegradovatelné polymery – úvod do problematiky*. Liberec: TU v Liberci, 2009. ISBN 9788073724689.
- [4] Rothon, R.N. *Particulate-Filled Polymer Composites*. Shawbury: Rapra Technology Limited, 2003. ISBN 1-85957-382-7.
- [5] Di Lorenzo, Maria Laura. *Crystallization behavior of poly(l-lactic acid)*. European Polymer Journal, 2005, DOI: 10.1016/j.europolymj.2004.10.020

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

L.S.

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

V Liberci dne 1. listopadu 2019

## Prohlášení

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

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

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

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

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

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

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

12. července 2020

Vít Lukáš

## **Příprava a studium vlastností biopolymerního kompozitu na bázi PLA a kávové sedliny pro obalový průmysl**

### **Preparation and analyses of characteristics of PLA based biopolymere composite and coffee grounds for using in packaging**

#### **Anotace**

Tato bakalářská práce se zabývá studiem strukturních a mechanických vlastností biopolymerních kompozitů PLLA s 1 hm. % a 10 hm. % předmleté a mleté kávové sedliny o průměrné velikosti částic 229  $\mu\text{m}$  a 23  $\mu\text{m}$ . Práce je rozdělena na dvě části, teoretickou a experimentální. Teoretická část se zaměřuje na biopolymery a biopolymerní kompozity. V experimentální části je popsáno složení, výroba a vlastnosti kompozitních struktur v podobě fólií. Strukturní vlastnosti byly hodnoceny metodou DSC a TG, sledován byl nukleační efekt kávové sedliny a její vliv na tepelnou degradaci kompozitu. Mechanické vlastnosti byly stanoveny zkouškou tahem při statickém a dynamickém namáhání v závislosti na množství a velikosti částicového plniva.

**Klíčová slova:** kyselina polymléčná, biopolymerní kompozit, částicové plnivo, kávová sedlina

#### **Annotation**

This Bachelor thesis deals with analyses of structural and mechanical characteristics of PLLA biopolymere composites together with 1 and 10 wt. % of pre-ground and ground coffee grounds with an average particle size of 229  $\mu\text{m}$  and 23  $\mu\text{m}$ . The thesis is divided into two parts, a theoretical one and an experimental one. The theoretical part is focused on biopolymers and biopolymere composites. The experimental part describes the composition, production, and characteristics of composite structures used as foil. The structural characteristics were evaluated by the DSC and TG method, the nuclease effect of the coffee grounds as well as its effect on the thermal degradation of the composite were traced. The mechanical characteristics were determined by means of the under static and dynamic tension test with regard to the quantity and size of particle filling mass.

**Key words:** polylactic acid, biopolymere composite, particle filling mass, coffee grounds

## **Poděkování**

Rád bych poděkoval vedoucímu bakalářské práce panu Ing. Luboši Běhálkovi, Ph.D. za pomoc, ochotu a připomínky během vypracování mé práce. Dále bych chtěl poděkovat panu Ing. Martinu Borůvkovi, Ph.D., za pomoc s realizací praktické části bakalářské práce a užitečné rady.

V neposlední řadě bych chtěl poděkovat své rodině a mé přítelkyni za podporu po celou dobu studia.

# Obsah

Seznam použitých zkratk	8
1 Úvod	10
2 Teoretická část	12
2.1 Biopolymery	12
2.1.1 Přírodní biopolymery	13
2.1.2 Syntetické biopolymery	14
2.2 Biopolymerní kompozity	16
2.2.1 Vláknové biopolymerní kompozity	18
2.2.2 Částicové biopolymerní kompozity	20
2.2.3 Mezifáze	22
2.2.4 Adheze	22
3 Experimentální část	24
3.1 Charakteristika matrice	24
3.2 Charakteristika a mletí plniva	25
3.2.1 Stanovení velikosti částic plniva	28
3.2.2 Termická analýza plniva metodou termogravimetrie	30
3.3 Příprava kompozitních struktur a výroba fólií	31
3.3.1 Kompaundace kompozitních struktur	32
3.3.2 Vytlačování fólií	33
3.3.3 Morfologie lomových ploch kompozitních struktur	37
3.4 Studium strukturních vlastností kompozitů metodou DSC	39
3.5 Studium tepelné stability kompozitů metodou TG	43
3.6 Stanovení tahových vlastností kompozitních struktur	44
3.7 Dynamicko-mechanická analýza kompozitních struktur	46
4 Vyhodnocení výsledků a jejich diskuse	49
4.1 Termické a strukturních vlastností kompozitů	50
4.2 Tepelná stabilita kompozitů	53
4.3 Tahové vlastnosti kompozitů	56
4.4 Dynamicko-mechanické vlastnosti kompozitů	58
5 Závěr	60
Použitá literatura	62
Seznam příloh	65

## Seznam použitých zkratek

$E_t$	modul pružnosti v tahu	[MPa]
$E^*$	komplexní modul pružnosti v tahu	[MPa]
$E'$	reálná složka komplexního modulu pružnosti v tahu	[MPa]
$E''$	imaginární složka komplexního modulu pružnosti v tahu	[MPa]
$T_5$	teplota počátku tepelné degradace	[°C]
$T_{p,m}$	teplota tání	[°C]
$T_g$	teplota skelného přechodu	[°C]
$T_{p,c}$	teplota primární krystalizace	[°C]
$T_{p,pc}$	teplota sekundární krystalizace před roztavením	[°C]
$T_{p,sc}$	teplota sekundární krystalizace	[°C]
$T_{inflex}$	teplota maximálního úbytku hmotnosti	[°C]
$\Delta H_c$	změna měrné entalpie primární krystalizace	[J/g]
$\Delta H_{pc}$	změna měrné entalpie sekundární krystalizace před roztavením	[J/g]
$\Delta H_{sc}$	změna měrné entalpie sekundární krystalizace	[J/g]
$\Delta H_m$	změna měrné entalpie tání	[J/g]
$\Delta H_{m100}$	změna měrné entalpie tání dokonale krystalického PLA	[J/g]
$c_p$	změna měrné tepelné kapacity v oblasti skelného přechodu	[J/g·K]
$x_c$	stupeň krystalinity	[%]
$x$	podíl plniva ve vzorku	[-]
$\tan \delta$	ztrátový činitel	[-]
$\delta$	fázové posunutí	[-]
$\sigma_0$	amplituda napětí	[MPa]
$\sigma_m$	pevnost v tahu	[MPa]
$\epsilon_0$	amplituda deformace	[%]
$\epsilon_{tb}$	jmenovité poměrné prodloužení při přetržení	[%]
$CaCO_3$	uhličitan vápenatý	
$Al_2O_3$	oxid hlinitý	
$SiO_2$	oxid křemičitý	
$NaOH$	hydroxid sodný	
DCP	di-kumylperoxid	
DMA	dynamicko-mechanická analýza	



DMI	dimethylester kyseliny itakonové
DSC	diferenční snímací kalorimetrie
FFT	rychlá Fourierova transformace
Km	mletá kávová sedlina
Kp	předmletá kávová sedlina
MAH	maleinanhydrid
PCL	polykaprolakton
PDLA	kyselina poly-D-mléčná
PDLLA	kyselina poly-D,L-mléčná
PHA	polyhydroxyalkanoát
PLA	kyselina mléčná
PLLA	kyselina poly-L-mléčná
SCG	kávová sedlina
SEM	rastrovací elektronová mikroskopie
TG	termogravimetrie
TSCG	zesíťená kávová sedlina

# 1 Úvod

Polymery a kompozity jsou materiály, které naplňují požadavky moderních technických aplikací, které jsou společností využívány. Jedná se zejména o požadavky na nízkou hmotnost, korozní odolnost, životnost, spolehlivost, ekonomicky a ekologicky přijatelnou technologii výroby, povrchové vlastnosti a recyklovatelnost. Z environmentálního hlediska je jedním z nových vývojových trendů aplikace materiálů na bázi biopolymerů a biopolymerních kompozitů, které jsou v posledních letech předmětem velkého zájmu. Cílem jsou materiály šetrné k životnímu prostředí, jež jsou biologicky rozložitelné na rozdíl od syntetických polymerů, které se biologicky nerozkládají a v řadě případů jsou pouze omezeně recyklovány. Biopolymery jsou, na rozdíl od syntetických plastů vyráběných z fosilních zdrojů, produkovány ze 100 % přírodních surovin a je možné je do přírody vrátit. Značnou překážkou jejich rozšířené aplikace a komerčního využití jsou jejich vlastnosti a v mnoha případech také stále jejich cena, která je vzhledem k náročnosti výrobního postupu vysoká. Existují však biopolymery, jako například kyselina polymléčná, u nichž může cena konkurovat cenám syntetických plastů určených pro běžné aplikace. Užité vlastnosti biopolymerů jsou ovlivňovány různými fyzikálními postupy, připravovány jsou různé typy kopolymerů, směsí a biopolymerních kompozitů nebo jsou jejich vlastnosti modifikovány přísadami, které jsou předurčeny jejich aplikací. V řadě případů tak lze vytvořit nové polymerní struktury, které jsou zajímavé z hlediska jejich aplikací, vlastností a ceny. Při přípravě biopolymerních kompozitů je snahou využívat jako plniva částice a vlákna z obnovitelných zdrojů, které zachovávají jeho „zelený charakter“, přičemž z hospodářského, ekologického a především cenového hlediska je snahou využívat tyto materiály v podobě jejich odpadních surovin. Známé jsou aplikace biokompozitů s mletými rýžovými nebo pohankovými slupkami, recyklovanou celulórou, mletou kávovou sedlinou apod. Tímto tématem se zabývá také předložená bakalářská práce, jejímž cílem je úvodní studie zabývající se strukturními a mechanickými vlastnostmi biokompozitů kyseliny polymléčné (PLA) s částicovým plnivem na bázi kávové sedliny. V rámci experimentální části se předpokládá příprava kompozitních struktur PLA se stereochemickou kompozicí L-laktidu s různou velikostí a množstvím částic kávové sedliny. Pro mletí plniva bude využito talířového a planetového mlýnu, kompozitní struktury budou kompaundovány na laboratorním zařízení umožňující následné vytlačování fólie s ohledem na zaměření řešené problematiky do obalového průmyslu. Při přípravě kompozitů bude použito metody

roubování anhydridu kyseliny maleinové na PLA. Strukturní vlastnosti: stupeň krystalinity, průběh krystalizace a tepelná odolnost budou hodnoceny na základě výsledků diferenční snímací kalorimetrie (DSC) a termogravimetrie (TG). Z hlediska mechanických vlastností budou hodnoceny základní charakteristiky materiálu při jeho tahovém zatěžování.

## 2 Teoretická část

Teoretická část bakalářské práce je zaměřena na biopolymery a biopolymerní kompozity. Pojednává o jejich vlastnostech a využití. Vzhledem k zadání bakalářské práce je v kapitole syntetických biopolymerů věnována pozornost kyselině polymléčné, její výrobě, molekulární struktuře a charakteristice vlastností.

### 2.1 Biopolymery

Biopolymery jsou makromolekulární látky produkované živými organismy. Jedná se například o celulózu, škrob, bílkoviny, chitin, přírodní kaučuk, apod. Od syntetických polymerů vyráběných z ropy se liší především stavbou polymerního řetězce. Biopolymery mají ve svém řetězci vždy kyslík nebo dusík, díky čemuž se mohou beze zbytků rozkládat a vrátit se do přírody [1].

Biopolymerní materiály lze rozdělit na dvě skupiny. Na biopolymery přírodního původu a na syntetické biopolymery. Rozdíl je v jejich získávání. Přírodní biopolymery se získávají biochemickými reakcemi z živých organismů, zatímco ty syntetické chemickými reakcemi mezi přírodními molekulami [1].

Bioplasty se díky rostoucím cenám fosilních materiálů a současnému trendu dostávají stále více do popředí. Každá větší firma se dnes chce zapojit do boje s klimatickými změnami a jedním z prvních kroků může být právě nahrazení syntetických plastů bioplasty. Z těch lze v současné době vyrobit téměř cokoliv. Ve velkém měřítku se dnes využívají na výrobu jednoúčelových obalů a nákupních tašek, které lze po použití znovu vrátit do přírody. Mezi další aplikace patří například jednoúčelové nádoby, které se po použití snadno rozloží v prostředí kompostu, nebo slané (mořské) či sladké vodě. Velký krok chce udělat například firma LEGO, která si dala za cíl do roku 2030 vyrábět své výrobky pouze z bioplastů [2]. Výhodou těchto materiálů je, že nejsou toxické a využití mají také například v lékařství, kde se využívají na výrobu vstřebatelných nití nebo obvazových materiálů [3]. Navíc je pravděpodobné, že biopolymery se budou do popředí dostávat stále více a zasahovat budou do různých odvětví průmyslu. Měla by k tomu přispět také směrnice Evropského parlamentu a Rady (EU) 2019/904 o omezení dopadu některých plastových výrobků na životní prostředí. Tato směrnice prosazuje přístupy v duchu oběhového hospodářství a zakazuje používání jednorázových plastů na některé

výrobky obalového a spotřebního průmyslu od roku 2021 [4]. Jak lze vidět z obr. 2.1.1, předpoklad roční produkce biopolymerů má rostoucí tendenci. V roce 2019 se na světě vyprodukovalo přibližně 359 milionů tun plastů. Biopolymerů je z toho stále pouze cca 2,11 milionů tun, což je necelé procento. Zásadním faktorem, který brzdí produkci bioplastů je jejich cena, která je v porovnání se syntetickými polymery vysoká. Na druhou stranu, fosilní paliva, jakožto zdroj syntetických polymerů, jsou vyčerpatelný zdroj, dá se předpokládat, že ceny biopolymerů se budou časem přibližovat cenám syntetických polymerů [5].



Obr. 2.1.1 Globální vývoj produkce bioplastů [5]

### 2.1.1 Přírodní biopolymery

Přírodní biopolymery jsou materiály produkované přímo živými organismy. Buňky všech organismů jsou z poloviny tvořeny právě biopolymery. V nich zajišťují mnoho funkcí, jako jsou např.: ochranná, transportní, strukturní, přenos dědičnosti atd. Hlavními zástupci jsou polysacharidy (cukry), proteiny (bílkoviny) a polyestery [6].

#### Polysacharidy

Polysacharidy tvoří přibližně 75 % organické hmoty na Zemi. Nejběžnějším představitelem je celulóza. Je to základní stavební prvek buněk fotosyntetizujících

organismů, který zajišťuje pevnost buněčné stěny a její celistvost. Obsah celulózy v rostlinách je závislý na druhu rostlin, jejím výskytu a ročním období. Celulóza je 100% biologicky rozložitelná a je jí k dispozici prakticky nevyčerpatelné množství, protože vzniká v rostlinách [1].

Dalším výrazným zástupcem polysacharidů je škrob. Získává se drcením a vypíráním z kukuřice, brambor, obilí, rýže a dalších surovin. Rostliny využívají škrob jako zdroj energie pro svůj růst. Využíván je nejen v potravinářství a farmacii, ale v současné době také jako surovina při výrobě biodegradovatelných polymerů [6].

### **Proteiny**

Proteiny jsou přírodní vysokomolekulární látky, které jsou rozkládány enzymy. Jsou tvořeny 21 druhy aminokyselinami. V živých organismech plní mnoho funkcí, jako jsou: stavební, transportní, skladovací, pohybové a další funkce. Mohou se rozdělit na živočišné (kasein, keratin, kolagen, želatina) a rostlinné proteiny (z brambor, sóji) [6].

### **Polyestery**

Polyestery jsou biopolymery, které vytvářejí bakterie při přístupu k potravě bohaté na uhlík. Stejně jako polysacharidy u rostlin, slouží polyestery bakteriím jako zásoba energie uložená v cytoplazmě ve formě granulí. Takto vytvořenými polyestery jsou například polyhydroxyalkanoáty (PHA). Dnes jsou tyto polyestery vyráběny v bioreaktorech, kde se pěstují mikroorganismy na substrátech. Po dosažení požadovaného množství polyesteru je možné jej z buněk oddělit. Výhodou polyesteru je, že ho lze vyrobit z odpadního materiálu. Zjednodušeně lze říci, že bakteriím je dán odpad a ty z něj vyrobí polyester. Ten lze dále zpracovávat do různých tvarů, od nanovláken až po fólie. Polyestery jsou nejvíce využívány v obalovém průmyslu, potravinářství a kosmetice [1].

## **2.1.2 Syntetické biopolymery**

Syntetické biopolymery jsou vyráběny chemickou reakcí z nízkomolekulárních biomolekul živých organismů, které nevykazují vlastnosti polymeru, tj. odpovídající molární hmotností. Vlastnosti syntetických biopolymerů se shodují s přírodními biopolymery, hlavně jejich biodegradabilitou. Nejběžnějšími zástupci biomolekul jsou například kyselina mléčná (laktidová), ze které je vyráběna kyselina polymléčná (PLA),

triglyceroly a různé aminokyseliny [7]. Vzhledem k zaměření bakalářské práce a řešené problematice jsou následující odstavce věnovány syntetickému biopolymeru PLA.

Jak již bylo uvedeno, kyselina polymléčná se vyrábí z kyseliny mléčné, která je vyráběna fermentací cukrů a škrobů [1]. Samotná kyselina polymléčná se dá vyrobit dvěma způsoby. První, ale ne příliš vyhovující způsob, je výroba pomocí polykondenzačních reakcí [8]. Vedlejším produktem těchto reakcí je voda, která nedovoluje vytvořit PLA s dostatečnou molární hmotností. Mechanické vlastnosti takto vyrobeného polymeru jsou nedostačující. Aby touto formou vznikl použitelný polymer, byly vytvořeny postupy jako například polykondenzace v tavenině, následovaná polykondenzací v pevné fázi. Druhý způsob výroby dokáže vytvářet PLA s molární hmotností větší než 100 000 g/mol. Jedná se o polymeraci s otevřenými kruhy. Princip spočívá v kondenzaci kyseliny mléčné, která je iniciována rozpouštědly. Následně vznikne uzavřený kruh laktidu, který se polymerací stává otevřeným, a tím u něho vzniká schopnost řetězit se [7].

Po dosažení vysokomolekulární struktury je PLA bezbarvý a lesklý polymer. Při rychlém chlazení lze dosáhnout amorfni struktury, materiál je čirý a velmi lesklý [7]. Pro výrobu PLA se používá kyselina mléčná, která existuje ve formě L (+) a D (-) isomerů, při různých kombinacích se tak vytvářejí tři druhy PLA: kyselina poly-L-mléčná (PLLA), kyselina poly-D-mléčná (PDLA) a kyselina poly-D,L-mléčná (PDLLA). PLLA a PDLA jsou semikrystalické polymery, které jsou díky pravidelnosti jejich struktury čiré. PDLLA je naopak amorfni struktury. PDLLA při poměru izomeru 1:1 disponuje lepší degradací než samotné PLLA a PDLA, proto své využití nachází především v lékařském průmyslu [9]. Interakcí PLLA a PDLA v roztoku nebo v tavenině lze připravit také tzv. stereokomplex PLA. Výsledkem je vyšší teplota tání než u samotného homopolymeru PLLA nebo PDLA. Přípravu stereokomplexu PLA popisuje ve své práci např. Tsuji [10]. Vlastnosti forem PLA jsou uvedeny v tab. 2.1.1 a tab. 2.1.2.

**Tab. 2.1.1** Základní vlastnosti forem PLA [11]

	<b>PLLA</b>	<b>PDLA</b>	<b>PDLLA</b>
<b>Hustota [g/cm<sup>3</sup>]</b>	1,29	1,25	1,25
<b>Teplota skelného přechodu [°C]</b>	55 – 80	40 – 50	43 – 53
<b>Teplota tání [°C]</b>	173 – 178	120 – 150	–
<b>Teplota degradace [°C]</b>	cca 200	cca 200	185 – 200

*Tab. 2.1.2 Teplotní vlastnosti PLA vzhledem k poměru izomerů L a D [11]*

<b>Poměr L/D izomerů v PLA</b>	<b>Teplota tání [°C]</b>	<b>Teplota skelného přechodu [°C]</b>
<b>100/0</b>	63	178
<b>95/5</b>	59	164
<b>90/10</b>	56	150
<b>85/5</b>	56	140
<b>80/20</b>	56	125

Hlavní výhodou PLA je schopnost její biodegradace. Degradace probíhá hydrolýzou, při které je PLA rozkládána mikroorganismy na vodu a oxid uhličitý. Rychlost rozkladu určuje teplota prostředí. Je-li teplota vyšší než teplota skelného přechodu, například při kompostování (60 °C až 70 °C), trvá degradace jeden až dva týdny. Kompletní rozklad na vodu a oxid uhličitý nastává do jednoho měsíce [1].

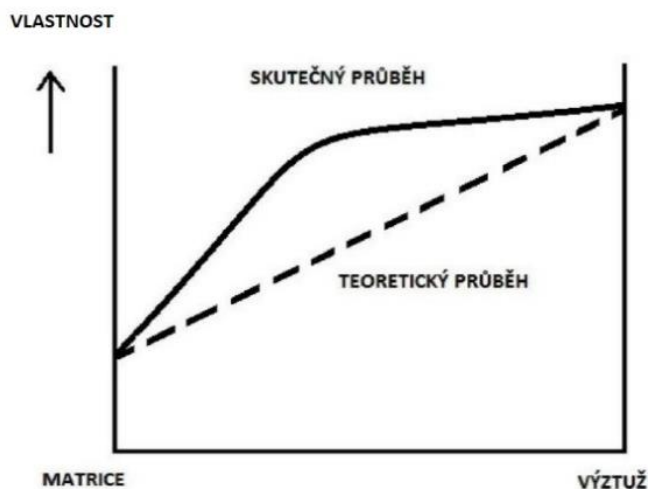
Největší využití nachází PLA v obalovém průmyslu na výrobu hygienických produktů či kuchyňského nádobí na jedno použití [1]. Dále se používá v medicíně k výrobě implantátů či fixačních pomůcek pro lepší hojení a regeneraci kostí nebo na kontrolované uvolňování léčiv [3, 12].

## **2.2 Biopolymerní kompozity**

Kompozity jsou materiály, které jsou složeny alespoň ze dvou fází. Jedna fáze je spojitá (matrice) a slouží ke spojení a obalení druhé fáze (výztuže). Aby byla dodržena biodegradovatelnost kompozitu, je nutné, aby obě fáze byly z biodegradovatelného materiálu. Fáze mají rozdílné fyzikální, mechanické i chemické vlastnosti. Při jejich sloučení lze jednoznačně určit každou z nich, jelikož nedochází k dokonalému rozpuštění. Vlastnosti výsledného kompozitu neodpovídají vlastnostem ani jedné z fází, ani jejich součtu, ale jsou dány jejich vzájemným synergickým účinkem, viz obr. 2.2.1. Aby u kompozitu bylo dosaženo požadovaných vlastností je nutné klást velký důraz na výrobní postup. Mezi tyto postupy patří: typ a poměr matrice i výztuže, orientace výztuže, adheze mezi fázemi a dostatečná tekutost taveniny polymerní matrice při výrobě kompozitu. Biopolymerní matrice zaručuje tvar kompozitního dílu. Propojuje výztuž a přenáší na ni a mezi ní namáhání. Matrice je tvarově stálá a musí zajistit stálou polohu

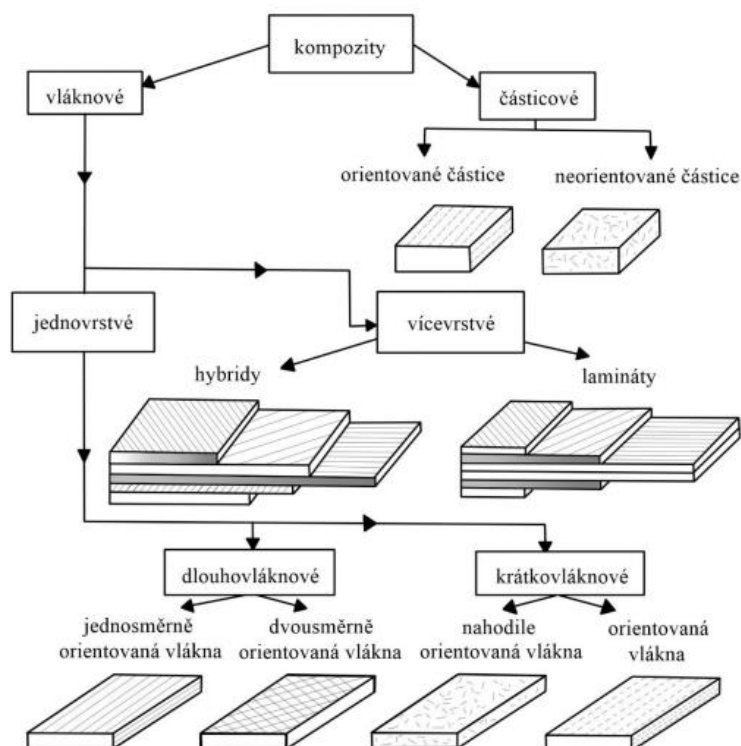


výztuže v kompozitu. Aby měl přenos namáhání vysokou účinnost, je nutné zajistit dostatečnou adhezi (přilnavost) na rozhraní mezi matricí a výztuží. Další velmi důležitou funkcí matrice je mechanická ochrana výztuže. Také zajišťuje chemickou odolnost, odolnost proti UV záření a tepelnou odolnost kompozitu. Biopolymerní materiály mají ale také řadu nevýhod: nízkou teplotní odolnost, nižší životnost v důsledku stárnutí, hořlavost nebo tepelně proměnlivé vlastnosti [13]. Výztuž kompozitů slouží k získání jejich lepších užitných vlastností. Především se jedná o pevnost, tuhost, tvarovou a rozměrovou stálost. K získání specifických vlastností kompozitů je nutné použít správnou koncentraci, materiál a tvar výztuže, který může být vláknový nebo částicový (viz obr. 2.2.2). Materiál výztuže musí splňovat několik podmínek, aby mohl být použit v kompozitu. Musí být pevnější než matrice a musí mít větší tuhost. Z environmentálního hlediska má u biopolymerních kompozitů význam používat pouze výztuž, která negativně neovlivní biodegradovatelnost polymerní matrice a zachová „zelený“ charakter kompozitního materiálu (např. přírodní a minerální vlákna nebo částice). Kladen je přitom důraz na rovnoměrné rozložení výztuže v kompozitu [14].



**Obr. 2.2.1** Synergický efekt kompozitů [9]

Hlavní výhody biopolymerních kompozitů jsou především: biodegradovatelnost, vysoká pevnost, tuhost, křepová odolnost, vyšší odolnost vůči abrazi, opotřebením, odolnost vůči korozi, stárnutí a nízká hmotnost. Zejména kvůli hmotnosti, resp. jejich velmi dobré měrné pevnosti a tuhosti, jsou využívány pro mnohé konstrukční aplikace. Biopolymerní kompozity mají samozřejmě také své nevýhody. Jednou z nejvýznamnějších je jejich omezená opravitelnost při poškození [15].



Obr. 2.2.2 Rozdělení výztuže kompozitů podle geometrie [9]

## 2.2.1 Vláknové biopolymerní kompozity

Předností vláknových kompozitů je vysoká tuhost, pevnost, nízká hustota a tím i jejich nižší hmotnost. Požadované vlastnosti výsledného biokompozitu (v závislosti na způsobu jeho využití) lze docílit orientací a materiálem vláken [9]. Vlákna v kompozitech mohou být orientována jednoose, dvouose, víceose nebo nahodile [16].

Přírodní vlákna jsou při výrobě biopolymerních kompozitů vhodnou alternativou za skelná vlákna. Jsou lehká, hodí se pro výrobu lehčených konstrukcí, cena je také přívětivá a při vytváření svazků je nízké opotřebení způsobené třením vláken. Mezi jejich další přednosti patří čichová a zdravotní nezávadnost, šetrnost k životnímu prostředí a degradovatelnost. Přírodní vlákna však nejsou vhodná pro všechny biopolymerní matrice kvůli nízké teplotě degradace (cca při 200 °C). Nevýhodou je také špatná mezivrstvá adheze mezi vlákny a matricí a jejich navlhavost, které lze zamezit jejich chemickou modifikací. Použitelnost a vlastnosti vláken závisí na mnoha faktorech. Patří mezi ně klima, sklizeň, zralost apod. Podle původu lze přírodní vlákna rozdělit na vlákna rostlinná, živočišná nebo minerální. Pro vyztužování biopolymerů jsou vhodná pouze vlákna rostlinného původu, jejichž hlavními zástupci jsou len, juta, bavlna, sisal, konopí a další [9].

Syntetické polymerní kompozity vyztužené uhlíkovými nebo skleněnými vlákny se v mnohých odvětvích průmyslu nahrazují právě kompozity vyztuženými přírodními vlákny. Toto nahrazení je možné převážně u méně namáhaných výrobků. Nejvíce se objevují u designových a obkladových dílů v automobilovém průmyslu, kde je kladen důraz na kvalitu povrchu, rozměrovou a tvarovou přesnost dílu (např. přední difuzor, zadní spoiler apod.) [17]. Přírodní vlákna, zejména konopná a lněná, našly své uplatnění nejen v automobilovém průmyslu, ale také ve sportu. Používají se k vyztužení sportovního náčiní, jako jsou například tenisové rakety, rybářské pruty, surfovací prkna, lyže a další. Typické mechanické vlastnosti přírodních vláken, v porovnání se skleněnými vlákny, jsou uvedeny v tab. 2.2.1 [18]. V technické praxi jsou přírodní vlákna v kompozitech kombinována také uhlíkovými vlákny a to především tam, kde se předpokládá, že díly budou silně namáhány. Vznikají tak hybridní kompozity, které jsou výrazně lehké a přesto velmi pevné a tvarově stabilní, vhodné i k výrobě karosérií.

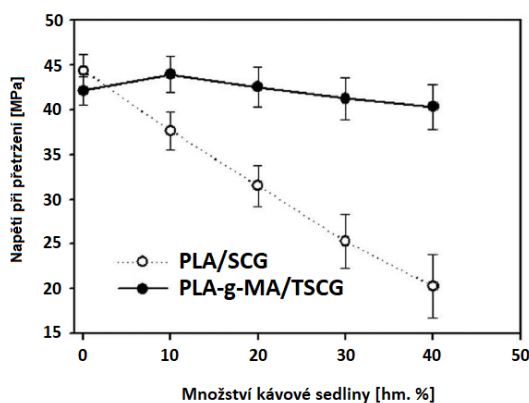
Z environmentálního hlediska je využití přírodních vláken v polymerních kompozitech stále na vzestupu. Hledají se chemické či mechanické úpravy, které by zlepšily jejich vlastnosti pro širší oblasti využití. Například Goripathi a kol. [19] zjistili, že konopná vlákna po chemické úpravě hydroxidem sodným dosahují lepších mechanických vlastností než po úpravě acetanhydridem nebo maleinanhydridem, které mechanické vlastnosti naopak zhoršily [19]. Sawpan a kol. [20] vyrobili kompozit PLA/PCL technologií lisování za zvýšené teploty a tlaku, kde jako výztuž byla použita vlákna juty, která byla povrchově modifikována silanem za účelem zvýšení pevnostních a tuhostních charakteristik kompozitu [20].

*Tab. 2.2.1 Porovnání vlastností přírodních vláken vzhledem k vláknům z E-skla [21]*

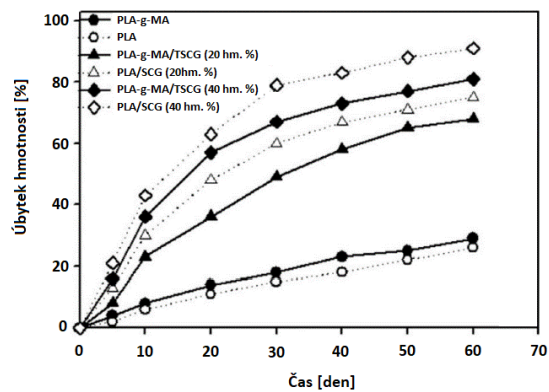
	Hustota [g/cm <sup>3</sup> ]	Youngův modul pružnosti [GPa]	Tažnost [%]	Mez pevnosti v tahu [GPa]
<b>E-Sklo</b>	2,5	70	2,5	2000 – 3500
<b>Konopí</b>	1,5	-	1,6	690
<b>Len</b>	1,5	27,6	2,7 – 3,2	345 – 1100
<b>Juta</b>	1,3 – 1,45	13 – 26,5	1,2 – 1,5	393 – 773
<b>Bavlna</b>	1,5 – 1,6	5,5 – 12,6	7,0 – 8,0	287 – 800

## 2.2.2 Částicové biopolymerní kompozity

Částicové kompozity nedosahují takových mechanických vlastností jako vláknové kompozity (vlivem nespojitosti výztuže), avšak jejich výroba je jednodušší a také levnější. Výsledné vlastnosti jsou přímo ovlivněny chemickou konstitucí matrice a částic, způsobem povrchové úpravy částic, velikostí jejich specifického povrchu, geometrií, objemovým podílem a distribucí částic. K výrobě částicových kompozitů se nejčastěji využívá vstřikování [7]. Velikost částic je možné určit jedním rozměrem, jelikož rozměry jejich stran se výrazně neliší. Tvar výztuže může mít podobu kuliček, destiček, tyčinek nebo nepravidelných tvarů. Kromě zlepšení mechanických vlastností, jako je zvýšení tuhosti a povrchové tvrdosti, jsou částicové kompozity velmi stabilní za zvýšených teplot, dále se vyznačují vyšší odolností vůči abrazi, nižším součinitelem tření, nižším smrštěním při ochlazení a v neposlední řadě i nižší cenou s možností zachování fyzikálně-mechanických vlastností materiálu. Z částicových výztuží jsou v biopolymerních kompozitech používány např. různé organické částice,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , hydroxyapatit, který patří k nerozšířenější částicové složce přírodně inspirovaných kompozitů, vyznačující se vysokou biokompatibilitou a bioaktivitou, kalcium fosfát a další [15]. Například na Univerzitě Kao Yuan provedl Wu Chin-San [22] experiment s PLA matricí vyztuženou mletou kávovou sedlinou (SCG) a zesítenou mletou kávovou sedlinou (TSCG). PLA matrici tvořil z 95 % L-laktid a z 5 % meso-laktid. Při přípravě kompozitu se zesítenou mletou kávovou sedlinou byla na makromolekulární řetězec PLA naroubovaná směs anhydridu kyseliny maleinové (MAH) s di-kumylperoxidem (DCP). Kompozitní struktury PLA/SCG a PLA-g-MAH/TSCG s obsahem kávové sedliny 10 až 40 hmotnostních procent byly vytvořeny kompaundací při teplotě 170 °C až 180 °C po dobu 15 minut při otáčkách 50  $\text{min}^{-1}$ . Z materiálu byly následně vylisovány desky, z nichž se připravily vzorky na analýzu jejich vlastností. Wu Chin-San zaznamenal, že u PLA/SCG došlo s rostoucím hmotnostním obsahem kávové sedliny k výraznému poklesu pevnosti a vyšší rychlosti biodegradace kompozitu (viz obr. 2.2.3 a obr. 2.2.4). Dále zjistil, že graftováním směsi MAH a DCP na molekuly PLA se zabráňuje ztrátě pevnosti kompozitu s kávovou sedlinou na jedné straně, ale zpomaluje proces biodegradace na straně druhé. Biodegradace však stále probíhá rychleji než u čistého PLA (viz obr. 2.5). Navíc kompozity PLA-g-MAH/TSCG vykazovaly vyšší hodnotu teploty skelného přechodu než kompozity PLA/SCG a tím také vyšší tvarovou stálost za zvýšených teplot [22].



**Obr. 2.2.3** Pevnost v tahu PLA/SCG a PLA-g-MAH/STCG [22]



**Obr. 2.2.4** Rychlost degradace PLA/SCG a PLA-g-MAH/STCG [22]

Jak již bylo uvedeno, vlastnosti částicových kompozitů budou záviset na tvaru a distribuci částic. Tvar částic je možné určit skenováním nebo transmisí elektronovou mikroskopií. Částicová plniva anorganického původu, jako je například slída, jíla a další vykazují zejména tvar kuliček, destiček a jehliček. Vyšší podíl anorganické složky zapříčiňuje větší odolnost vůči hoření, v některých případech dokonce i samozhášivost [7]. Listová výplň vykazuje ještě lepší mechanické vlastnosti než částice ve tvaru kuliček, vlastně lepší než všechny výše zmiňované tvary. Je to způsobeno tím, že při stejném objemu mají listy větší plochu, a tudíž silnější vyztužovací efekt [7]. U jehličkové výplně záleží na směru uložení jehliček. Uložení ve směru namáhání vykazuje výrazně lepší vyztužující efekt než uložení ve směru kolmém. Zástupcem této výplně je například wollastonit, což je metamorfovaný minerál, jiným označením křemičitan vápenatý. Díky svým vlastnostem se v polymerních kompozitech využívá pro zlepšení odolnosti proti oděru a poškrábání [9]. Z důvodu negativního dopadu na pevnost kompozitů nesmí být částice sférického tvaru příliš velké. Na druhou stranu vhodné nejsou ani příliš malé částice, jelikož způsobují jejich nerovnoměrné rozptýlení v kompozitu. Malé částice však méně ovlivňují tečení materiálu při výrobě kompozitů a lépe přiléhají k matici. Při stejném objemu mají menší částice větší přilnavou plochu, proto jsou používány k výrobě pevnějších kompozitů s menší houževnatostí. Velikost částic hraje také svojí roli při zamezení tvorby trhlin v kompozitu. Kompozity s menšími částicemi jsou náchylnější na trhliny, s většími částicemi jsou vůči trhlínám odolnější [9]. Ideální jsou částice, které mají velikost 1 až 10  $\mu\text{m}$ . Jedním z dalších parametrů určující velikost částic je aspektní nebo také štíhlostní poměr. Udává poměr největšího k nejmenšímu rozměru částice. Největší aspektní poměr mají krátká vlákna a whiskery (až 200). Whiskery mají malý

průměr (0,1 – 1  $\mu\text{m}$ ), díky tomu nedochází k jejich praskání v důsledku ohybového namáhání při přípravě kompozitů [14].

### 2.2.3 Mezifáze

Jelikož matrice a výztuž jsou z jiného materiálu, je jejich chemická a fyzikální struktura rozdílná. Mezi těmito fázemi (matricí a výztuží) působí dvě základní interakce. Jedná se o kovalentní vazbu a sekundární (kohezní) Van der Waalsovy síly. První zmíněná interakce je charakteristická velmi silnou vazbou a ve většině případů je uměle vytvářena speciální povrchovou úpravou, jen výjimečně je tvořena spontánně. Oproti tomu Van der Waalsovy síly, které se tvoří jako sekundární interakce, mají vazby slabé. Kovalentní vazba a Van der Waalsovy síly jsou hraniční případy. Reálně se síla mezi maticí a výztuží pohybuje někde mezi. U polymerních kompozitů, vlivem vzájemného působení matrice s plnivem, dochází k absorbování polymerního řetězce na aktivní místa na povrchu částic. Během tohoto děje vznikají nové částice s vlastnostmi vzdálenými od vlastností polymerních matic. Takto nově vzniklá vrstva se označuje mezifáze a její tloušťka se pohybuje v rozmezí desetin až tisícín mikrometrů. Tloušťka vrstvy je závislá na velikosti adheze mezi maticí a výztuží, vyšší adheze znamená silnější mezifázi [23].

### 2.2.4 Adheze

Adheze v kompozitech má velký vliv na jejich výsledné mechanické vlastnosti. Pojem adheze v sobě ukrývá soubor mechanismů: jsou jimi adsorpce a smáčení, kovalentní vazba mezi maticí a výztuží a elektrostatická interakce. Pro dosažení ideálních mechanických vlastností je nutné, aby přilnavost matrice a výztuže byla co nejlepší. Na tom se podílí mnoho faktorů. Mezi ně patří například povrchová morfologie vláken, hodnota teplotní roztažnosti každé z fází nebo rozložení výztuže v matici [24].

Adheze se dělí na fyzikální, chemickou a mechanické zaklínění. Princip fyzikální adheze je založen na Van der Waalsových silách. Van der Waalsovy síly odpovídají pevnosti 0,7 až 7 GPa. Hodnoty pevnosti pohybující se okolo horní hranice tohoto rozmezí udávají dostatečně pevnou vazbu pro použití v kompozitu [25]. Tento druh adheze přímo souvisí se smáčivostí matrice a výztuže. Smáčivost je charakterizována povrchovým napětím. Podmínkou dobré smáčivosti výztuže je mnohem větší její povrchové napětí než u matrice. V případě PLA matrice vyztužené přírodními vlákny je jejich mezifázová adheze nedostačující. Je to způsobeno odlišnými vlastnostmi hydrofobní polymerní

matrice a hydrofilní výztuže. Pro dosažení vyšších mechanických vlastností PLA kompozitu je nutné upravit povrchové napětí přírodních vláken, například koronovým výbojem. Koronový výboj je vytvořen na hrotech elektrod při přívodu vysokého napětí. Výboj poté aktivuje povrch vláken, což zlepšuje kompatibilitu mezi PLA maticí a vláknem. Používá se například na aktivaci vláken na bázi celulózy. Kompozity s takto ošetřenými celulóзовými vlákny mají o 5 % větší pevnost v tahu a o 9 % vyšší modul pružnosti [26].

Chemická adheze může vytvořit mnohem silnější vazbu než adheze fyzikální. K tomu může dojít buď prolnutím matrice s výztuží nebo chemickou reakcí, přičemž chemická reakce může způsobit vznik křehké mezifáze, která omezuje využitelnost kompozitu [25]. Základní princip zlepšení chemické adheze v biopolymerním kompozitu je zavedení třetího členu, který je kompatibilní s maticí i s výztuží. Tento tzv. kompatibilizátor je nanášen na vlákna. Nejběžnější úpravou chemické adheze PLA kompozitů s přírodními vlákny je úprava alkalická. Je založena na smáčení vláken v roztoku hydroxidu sodného (NaOH), ten z povrchu vláken odstraňuje lignin, vosk a oleje, zdrsňuje povrch, což výrazně zlepší mimo chemické vazby také mechanické zaklínění. Jako příklad lze uvést vlákna juty smáčená v 5% roztoku NaOH po dobu 8 hodin, kterým se zlepšil modul pružnosti v tahu až o 79 %. Dalšími možnými způsoby jsou například silanová úprava, acetylace nebo úprava pomocí enzymů [26].

U mechanického zaklínění se jedná o vazbu dvou nerovných povrchů přitlačených k sobě. Při namáhání kompozitů dochází k vzájemnému tření mezi maticí a výztuží, čímž vznikají velké tlakové síly díky rozdílným hustotám fází [25].

### 3 Experimentální část

Experimentální část bakalářské práce se zabývá studiem tahových a strukturních vlastností částicového kompozitu na bázi PLLA a kávové sedliny. Strukturní vlastnosti kompozitních struktur jsou hodnoceny na základě rastrovací elektronové mikroskopie (SEM), diferenční snímací kalorimetrie (DSC) a termogravimetrie (TG). Kompozit PLLA s kávovou sedlinou o různé velikosti částic (označováno jako předmletá a mletá kávová sedlina), viz kap. 3.2.1, byl připraven na laboratorním mikro kompaunderu Xplore MC 15 HT. Z takto připraveného materiálu byl pomocí nožového mlýna zhotoven granulát, který byl následně míchán s čistou polymerní matricí PLLA tak, aby byly připraveny kompozitní systémy ve formě fólií s 1 a 10 hm. % kávové sedliny. Pro snížení mezifázového rozhraní mezi částicemi a polymerní matricí bylo použito kompatibilizační aditivum na bázi maleinanhydridu (MAH) a reaktivního činidla ve formě di-kumylperoxidu (DCP) s koncentrací v kompozitní struktuře 5 hm. %.

#### 3.1 Charakteristika matrice

Jako matrice kompozitu byl zvolen biopolymer PLLA s obchodním označením Luminy® L130 dodávaný holandskou firmou Total Corbion PLA, jehož typické vlastnosti jsou uvedeny v tab. 3.1.1. [27] Jedná se o PLA se stereochemickou čistotou L-isomerů větší než 99 %, který je primárně určen pro zpracování technologií vstřikování nebo zvláknování. Před zpracováním je nutné materiál sušit, aby byla odstraněna vlhkost, která by nepříznivě ovlivnila mechanické vlastnosti výsledného kompozitu. Oproti standardnímu PLA vykazuje vyšší teplotní odolnost a vyšší rychlost krystalizace.

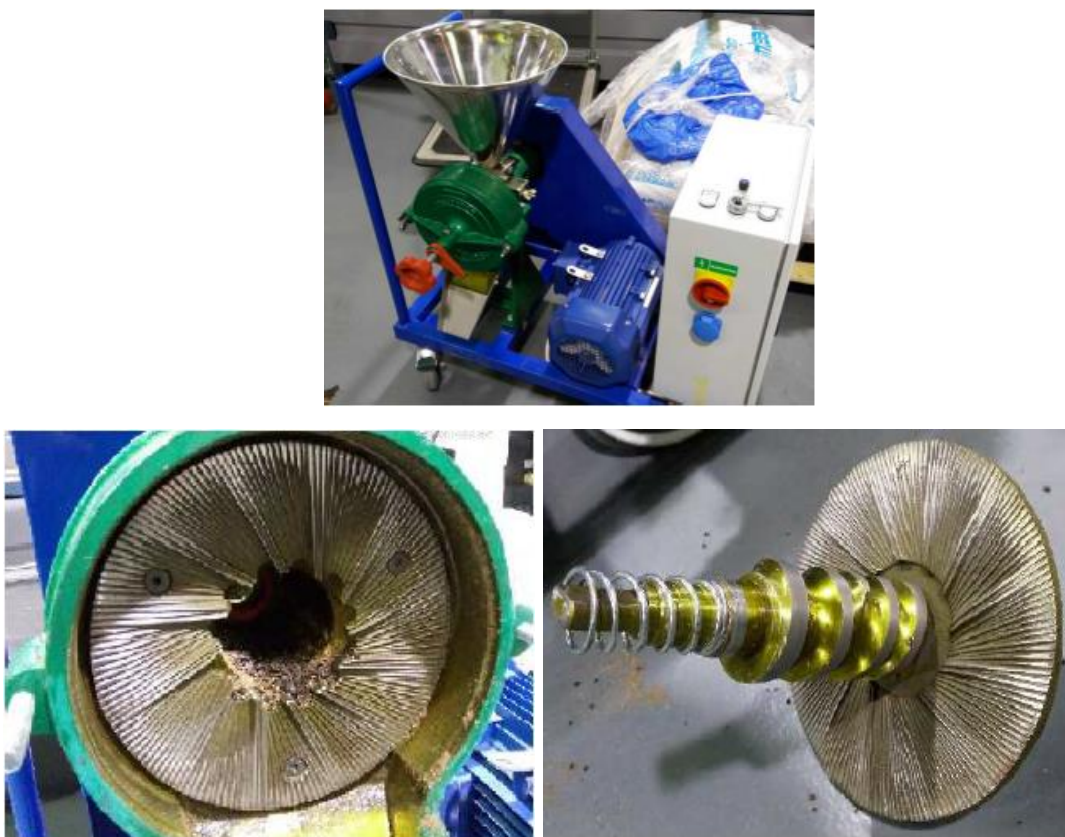
Tab. 3.1.1 Typické vlastnosti biopolymeru Luminy® L130 [27]

Luminy® L130		
Vlastnost	Hodnota	Jednotka
Hustota	1,24	g/cm <sup>3</sup>
Pevnost v tahu	50	MPa
Modul pružnosti v tahu	3500	MPa
Prodloužení při přetržení	≤ 5	%
Teplota tání	175	°C
Teplota skelného přechodu	60	°C
Stereochemická čistota	≥ 99	%



## 3.2 Charakteristika a mletí plniva

Kávová sedlina díky svým vlastnostem a dostupnému množství představuje vhodnou příležitost jejího opětovného využití při přípravě polymerních biodegradabilních struktur s částicovým plnivem. Z praktických důvodů není cílem práce využívat pouze jeden konkrétní druh kávové sedliny a tak v rámci experimentálního měření bylo použito různých směsí této odpadní suroviny. Kávová sedlina obsahuje velké množství organických sloučenin (zejména uhlík a dusík, dále vápník, magnesium, fosfor, draslík a sodík), mastné kyseliny, lignin, celulózu, hemicelulózu a jiné polysacharidy [28]. Aby bylo zabráněno tvorbě plísní, byla kávová sedlina vysušena. Vzhledem k zadání práce a zajištění rovnoměrné velikosti částic byla kávová sedlina mleta na dvě velikosti. První mletí probíhalo na talířovém mlýnu sestaveném na TU v Liberci (viz obr. 3.2.1), který je určen především pro mletí přírodních materiálů. Mlýn je složen z násypky, pohonu, pevného talíře a otočného talíře se šnekem (viz obr. 3.2.2). Pomocí otočného talíře je regulován přítlak a tím i velikost mletých částic. Kávová sedlina byla mleta při otáčkách  $60 \text{ min}^{-1}$ , čímž bylo dosaženo průměrné velikosti částic  $229 \mu\text{m}$  (viz kap. 3.2.1). Tato forma částicového plniva je dále označována jako předmletá kávová sedlina (Kp).



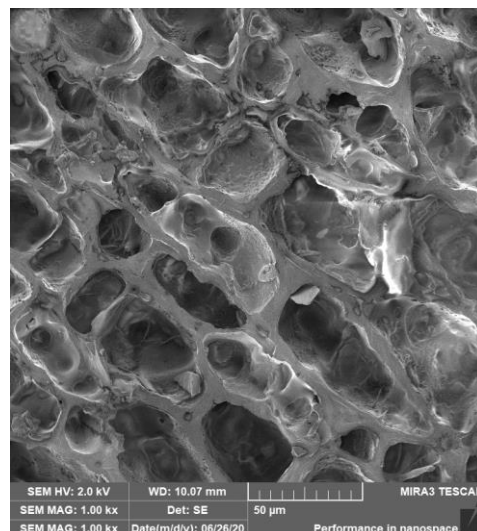
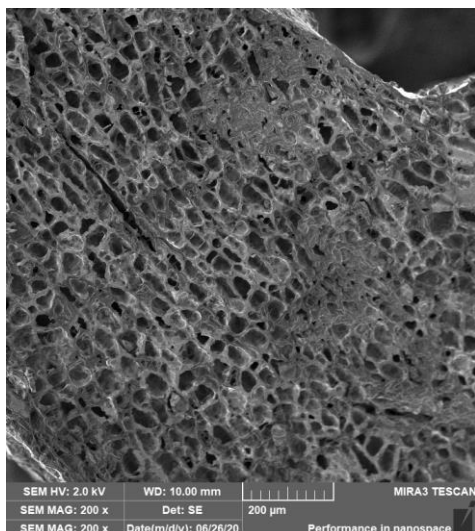
*Obr. 3.2.1 Talířový mlýn s pevným (vlevo) a otočným mlecím talířem se šnekem (vpravo) [7]*

Druhé mletí předmleté kávové sedliny probíhalo na dvoupozicovém planetovém kulovém mlýnu Pulverisette 7. Kávová sedlina o hmotnosti 10 g byla vložena do mlecích nádob s 32 ocelovými kuličkami o průměru 10 mm, viz obr. 3.2.2. Mlecí nádoby byly umístěny na rotující podstavec, přičemž k souběžné rotaci podstavce a mlecích nádob kolem vertikálních os došlo pomocí hnacího mechanismu. Podstavec se otáčel rychlostí 850 ot/min po dobu 3 minut opačným směrem než nádoby. Na mlecí kuličky působila odstředivá síla, kuličky kroužily po stěnách a vytvářely třecí sílu, narážely do sebe a do stěn, tím vytvářely nárazy o vysoké energii umožňující jemné mletí kávové sedliny. Tento proces se opakoval 3x, mezi každým cyklem bylo nutné nádoby chladit, jelikož vlivem tření docházelo k vysokému tepelnému zatížení a hrozilo spékání částic. Tímto způsobem se podařilo dosáhnout průměrné velikosti částic 23  $\mu\text{m}$  (viz kap. 3.2.1). Tato forma částicového plniva je dále označována jako mletá kávová sedlina (Km).

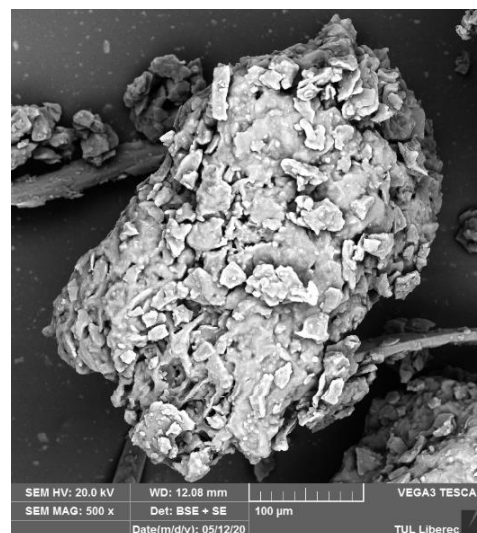
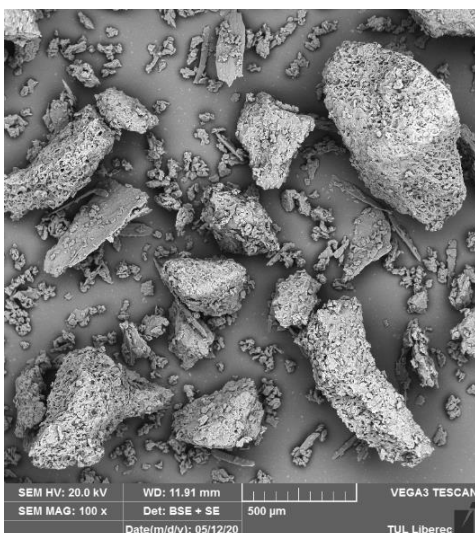


**Obr. 3.2.2** Planetový mlýnek (vlevo), misky s kávovou sedlinou a ocelovými kuličkami (vpravo)

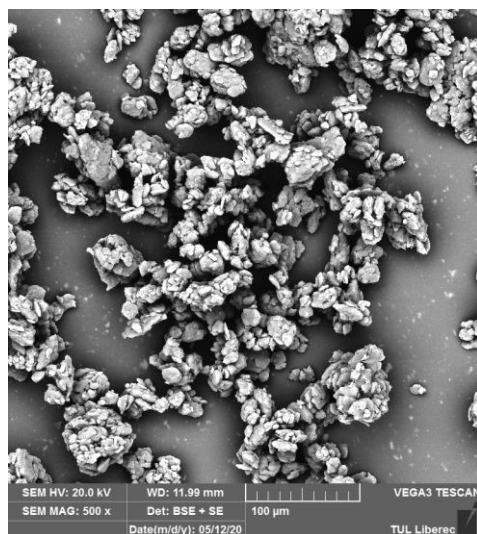
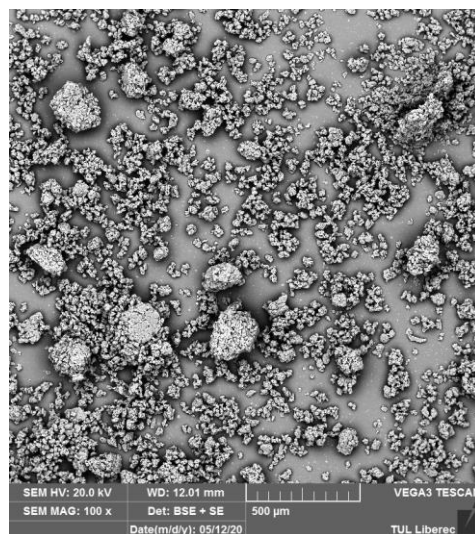
Mikroskopické snímky povrchu částic kávové sedliny, ale také příčného řezu kávového zrna, jsou uvedeny na obr. 3.2.3 až obr. 3.2.5. Mikroskopická analýza byla provedena na rastrovacích elektronových mikroskopech Tescan Mira 3 a Vega 3. Vzorky částicového plniva byly pokoveny platinou o tloušťce 3 nm pomocí pokovovacího zařízení Leica EM ACE200. Pokovené vzorky byly následně vloženy do komory elektronového mikroskopu a ve vakuu vystaveny svazku urychlených elektronů, který dopadal postupně na všechna místa vzorku a emitovaný paprsek byl převeden na viditelný obraz.



*Obr. 3.2.3 Mikroskopický snímek vnitřní struktury kávového zrna (SEM)*



*Obr. 3.2.4 Mikroskopický snímek předmětých částic kávové sedliny (SEM)*



*Obr. 3.2.5 Mikroskopický snímek mletých částic kávové sedliny (SEM)*

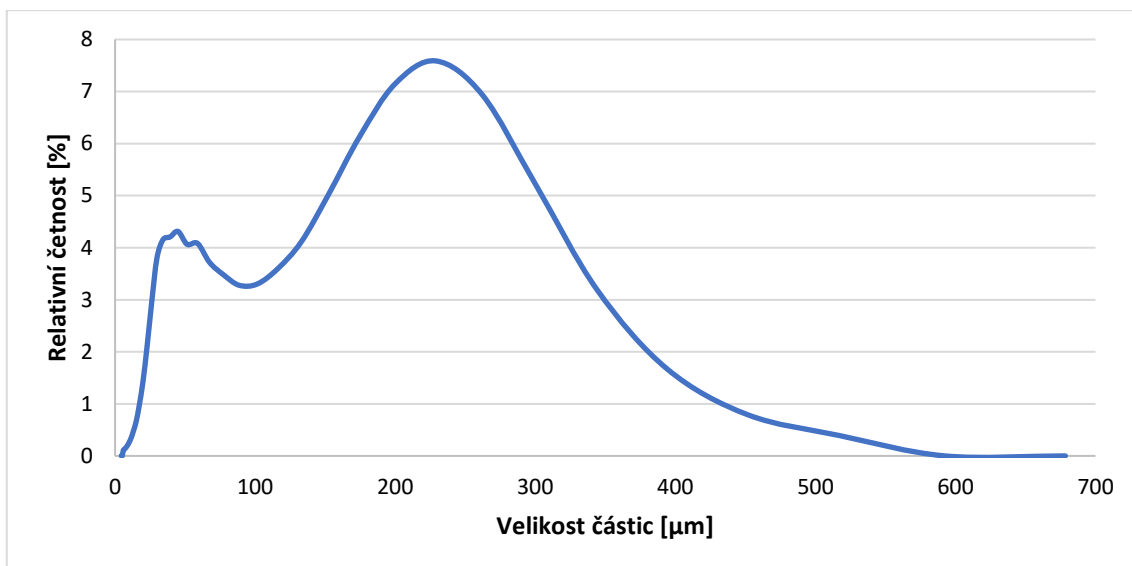
### 3.2.1 Stanovení velikosti částic plniva

Velikost částic plniva byla stanovena na základě dynamického rozptylu světla pomocí analyzátoru Horiba LA-920 (viz obr. 3.2.6).

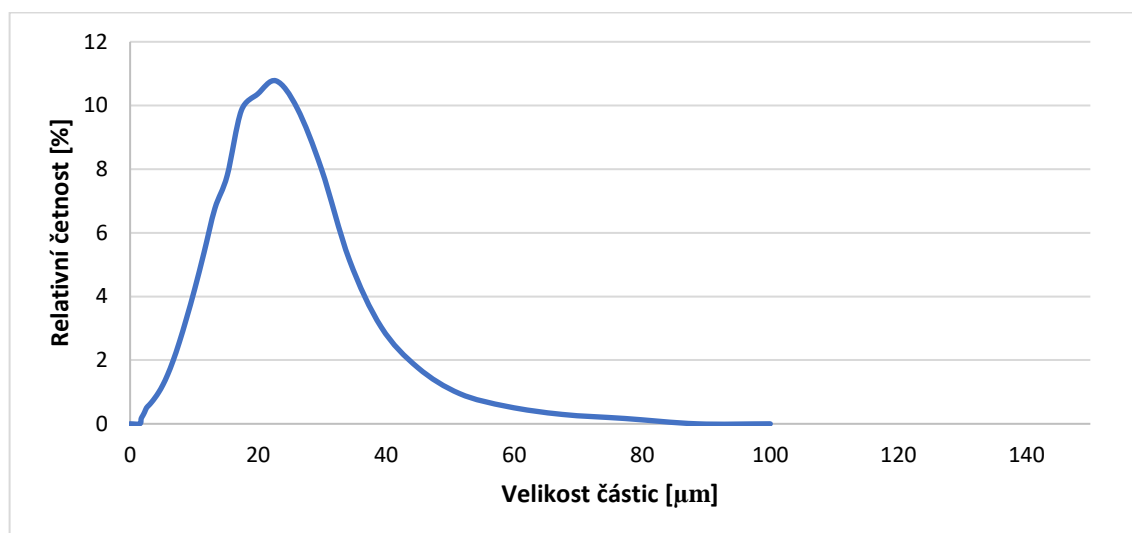


*Obr. 3.2.6 Analyzátor Horiba LA-920*

Základem je měření fluktuace intenzity rozptýleného světla, která je přímo úměrná se zeslabováním a zesilováním světla rozptýleného na neustále se pohybující částici. Čím rychlejší je pohyb částic, tím více se mění intenzita světla. Aby bylo možné měřit částice ve velkém rozsahu, je použita kombinace helium neonového laseru o výkonu 1 mW a wolframové lampy o výkonu 50 W. Helium neonový laser měří lépe velké částice, zatímco wolframová lampa (na základě kratší vlnové délky světla) měří lépe malé částice. Díky této kombinaci je analyzátor schopen měřit částice v rozsahu velikosti 0,02 – 2000  $\mu\text{m}$ . Částice proudící v destilované vodě okolo neonového laseru a wolframové lampy odrážejí světlo, které je zachytáváno pomocí křemíkové fotodiody rozdělené do 75 sekcí na kruhovém detektoru. Pro zvýšení přesnosti měření je v oblasti kruhového detektoru 12 přidanych křemíkových diod. Částice se mohou shlukovat a tvořit aglomeráty a tím ovlivnit výsledky měření. Aby se tomu zabránilo, je analyzátor vybaven vysokofrekvenční ultrazvukovou sondou o frekvenci 20 kHz, která tyto aglomeráty rozbíjí [29]. Než bylo zahájeno samotné měření, byl analyzátor 3x propláchnut destilovanou vodou a následně byla provedena kalibrace čoček a laseru. Při vlastním měření byly částice kávové sedliny rozrušovány ultrazvukovou sondou po dobu 2 minut a následně byla stanovena velikost a distribuce částic prostřednictvím hodnot mediánu, střední hodnoty velikosti částic a distribuční křivky. Velikosti částic předmleté i mleté kávové sedliny byly měřeny ve třech suspenzích, viz příklady na obr. 3.2.7 a obr. 3.2.8 a tab. 3.2.1. Záznamy z měření pro jednotlivé suspenze jsou uvedeny v příloze 1.



*Obr. 3.2.7 Distribuční křivka velikosti částic předmleté kávové sedliny (Kp) z prvního měření*



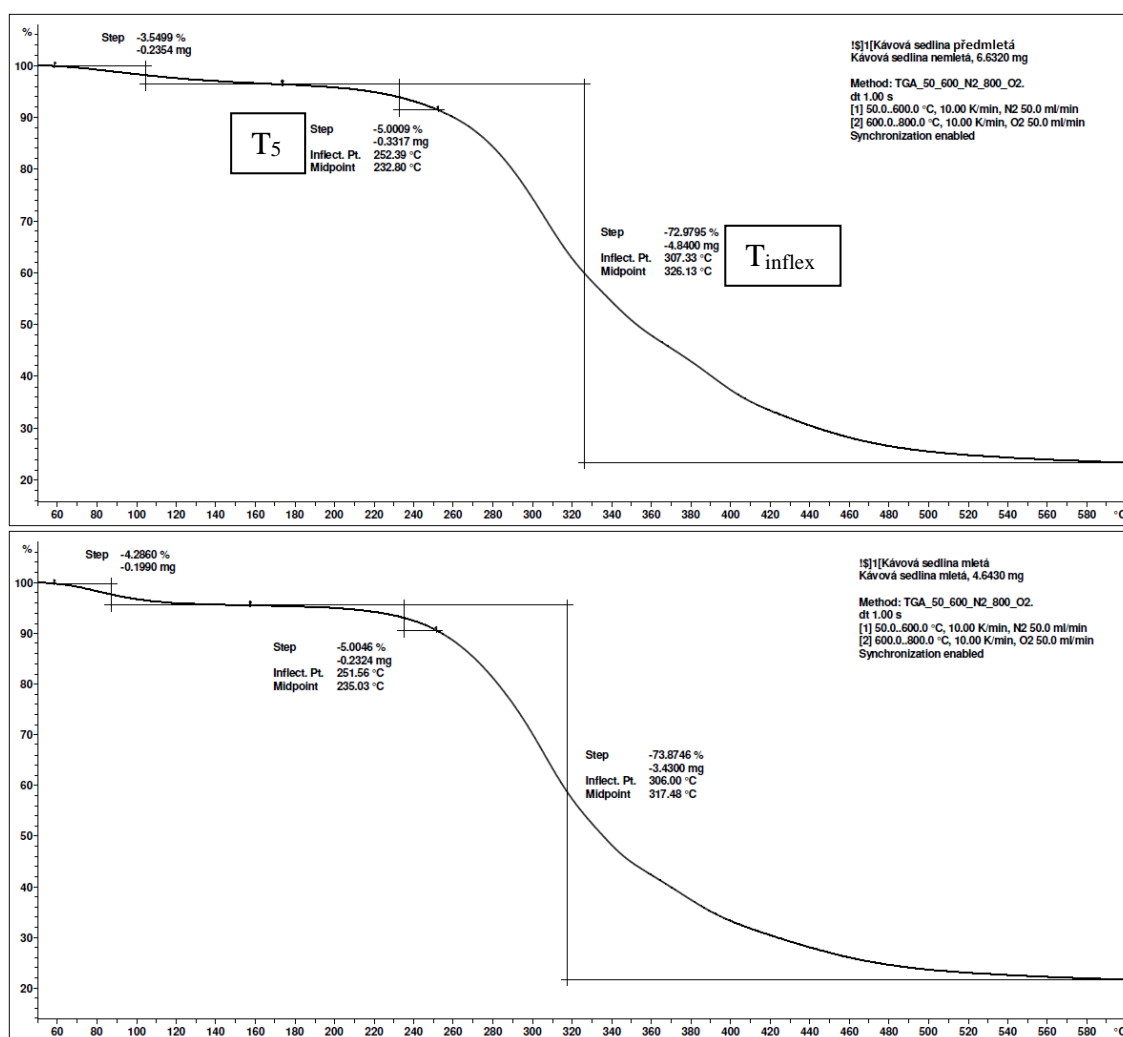
*Obr. 3.2.9 Distribuční křivka velikosti částic mleté kávové sedliny (Km) z prvního měření*

*Tab. 3.2.1 Výsledky měření velikosti částic předmleté (Kp) a mleté kávové sedliny (Km)*

	Měření	Medián [μm]	Průměrná velikost [μm]
<b>Kávová sedlina Kp</b>	1.	108,5	229,1
	2.	101,1	229,1
	3.	114,7	229,1
	Průměr	108,1	229,1
<b>Kávová sedlina Km</b>	1.	17,6	22,8
	2.	19,7	22,8
	3.	22,7	26,1
	Průměr	20,0	23,9

### 3.2.2 Termická analýza plniva metodou termogravimetrie

Kávová sedlina je organického původu a při jejím zahřátí v průběhu mletí, kompaundace či vytlačování fólií může docházet k nežádoucí tepelné degradaci. Pro správné nastavení procesních parametrů při přípravě kompozitních struktur a vytlačování fólií bylo proto nezbytné ověřit její tepelnou stabilitu metodou termogravimetrie (TG). Principem této metody je sledování změn hmotnosti vzorku během jeho zahřívání v přesně regulované atmosféře, které jsou výsledkem rozkladného procesu, případně dehydratace nebo chemické reakce materiálu.



Obr. 3.2.4 TG křivka předmleté kávové sedliny (nahore) a mleté kávové sedliny (dole)

K experimentálnímu měření byl použit termogravimetr TGA2 Mettler Toledo. Vzorky předmleté i mleté kávové sedliny byly v inertní atmosféře dusíku s rychlostí proudění 50 ml/min vystaveny ohřevu od 50 °C do 600 °C rychlostí 10 °C/min. Termogravimetrické křivky obou vzorků jsou uvedeny na obr. 3.2.4. Z naměřených

křivek byl stanoven počátek tepelné degradace odpovídající úbytku hmotnosti vzorku 5 %. U předmleté i mleté kávové sedliny je počátek teploty degradace 252 °C. Z těchto výsledků je patrné, že teplota počátku degradace mleté kávové sedliny se navzdory teplotnímu namáhání během mletí na planetovém mlýnu nezměnila. Tato skutečnost je pozitivní, neboť lze konstatovat, že během mletí nedošlo k nežádoucí tepelné degradaci kávové sedliny, která by měla nepříznivý vliv na užité vlastnosti kompozitního materiálu. Z výsledků termogravimetrie dále vyplývá, že teplota taveniny kompozitního systému nesmí překročit teplotu 250 °C.

### 3.3 Příprava kompozitních struktur a výroba fólií

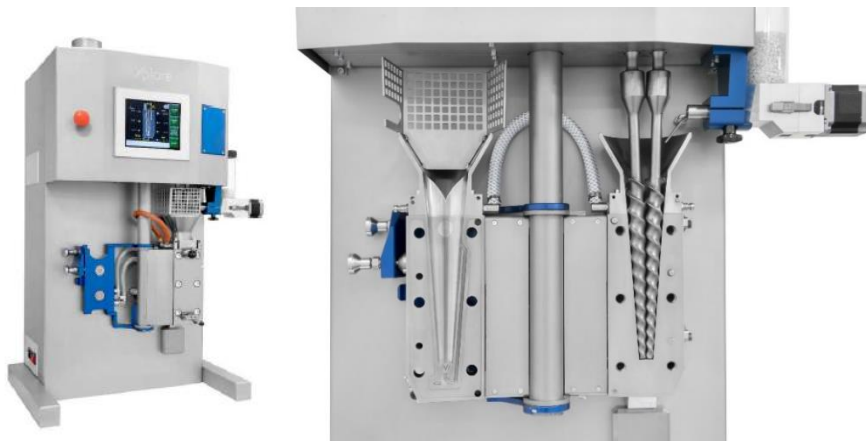
Před vytlačováním fólií z kompozitních struktur byl nejprve pomocí kompaundace materiálových složek připraven tzv. masterbatche na bázi granulátu PLLA/kávová sedlina a PLLA/kompatibilizační aditivum (MAH). Následně vzájemným mícháním těchto masterbatchů, resp. masterbatchů s PLLA matricí a jejich vytlačováním přes šterbinovou vytlačovací hlavu byly vyrobeny fólie jednotlivých kompozitních struktur, viz tab. 3.3.1. Před kompaundací byly jednotlivé materiálové složky kompozitního systému sušeny ve vakuové sušárně Binder VD53 při teplotě 80 °C po dobu 24 hodin z důvodu jejich organického původu a hydrofilních vlastností.

*Tab. 3.3.1 Poměry složek jednotlivých kompozitních struktur*

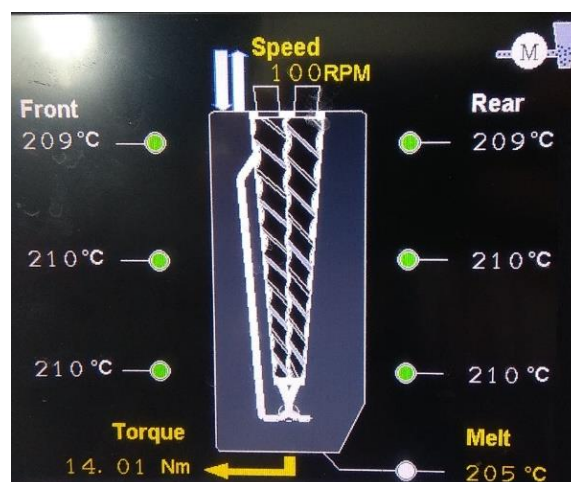
Kompozitní struktura	PLLA [hm. %]	Předmletá kávová sedlina [hm. %]	Mletá kávová sedlina [hm. %]	MAH [hm. %]
PLLA L 130	100	-	-	-
PLLA/1Kp	99	1	-	-
PLLA/1Km	99	-	1	-
PLLA/10Kp	90	10	-	-
PLLA/10Km	90	-	10	-
PLLA/PLLA-g-MAH(5)/1Kp	94	1	-	5
PLLA/PLLA-g-MAH(5)/1Km	94	-	1	5
PLLA/PLLA-g-MAH(5)/10Kp	85	10	-	5
PLLA/PLLA-g-MAH(5)/10Km	85	-	10	5

### 3.3.1 Kompaundace kompozitních struktur

Kompaundace PLLA s kávoovou sedlinou byla provedena na laboratorním mikro kompaunderu Xplore MC 15 HT (viz obr. 3.3.1), který je vhodný pro míchání malého množství materiálu s částicovým plnivem. Pracovní komora kompaunderu obsahuje dva kónické šneky o délce 336 mm (hnětací délka 172 mm) a průměru 22 – 9 mm. Jak je možné vidět na obr. 3.3.2, pracovní komora je rozdělena na 7 oblastí se samostatným řízením teploty. V oblasti výstupu materiálu z pracovní komory je teplotní senzor, který měří teplotu taveniny. Aby byl materiál co nejlépe promíchán (homogenizován) zobrazuje se na displeji kompaunderu krouticí moment šneků, který kolísá v závislosti na odporu, který je kladen taveninou materiálu. Homogenity materiálu a rovnoměrné distribuce plniva je docíleno v okamžiku ustálení hodnoty krouticího momentu.



*Obr. 3.3.1 Laboratorní mikro kompaunder Xplore MC 15 HT (vlevo), pracovní komora kompaunderu (vpravo) [28]*



*Obr. 3.3.2 Teplotní profil komory kompaunderu*



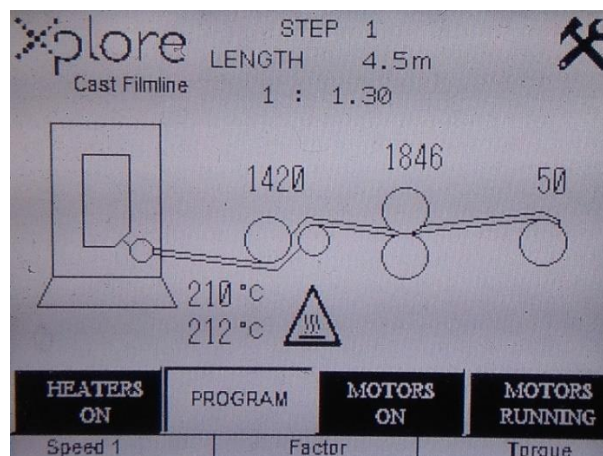
Při kompaundaci materiálů byl získán masterbatch PLLA s kávovou sedlinou, který následně při vytlačování (přidáním čisté PLLA matrice) umožňoval výrobu fólií s 1 a 10 hm. % kávové sedliny o různé velikosti částic. Jak již bylo uvedeno v úvodu experimentální studie bakalářské práce, pro zvýšení adheze mezi plnivem a matricí byl připraven také masterbatch PLLA s kompatibilizačním aditivem na bázi maleinanhydridu (MAH), který byl naroubován na makromolekulární řetězce polymeru PLLA v přítomnosti radikálového iniciátoru ve formě di-kumylperoxidu (DCP). Tento způsob odpovídá reaktivní extruzi PLLA a MAH. Při vytlačování fólií PLLA s roubovaným MAH bylo docíleno poměru MAH v PLLA 5 hm. %. K experimentální studii byl použit MAH s čistotou  $\geq 99$  % dodávaný firmou Sigma-Aldrich (Německo). Kompaundace všech typů kompozitních struktur byla provedena při otáčkách šneků  $100 \text{ min}^{-1}$  a teplotním profilu odpovídající teplotě taveniny  $205 \text{ }^\circ\text{C}$ , viz obr. 3.3.2. Vytlačované struny byly chlazeny ve vodní lázni a následně sekány na nožovém mlýnu.

### 3.3.2 Vytlačování fólií

Vytlačování kompozitních fólií bylo realizováno na laboratorním mikro kompaunderu Xplore MC 15 HT se šterbinovou vytlačovací hlavou. Teplotní profil komory odpovídá teplotnímu profilu použitého během kompaundace materiálových složek, viz obr. 3.3.2. Z pracovní komory kompaunderu byla následně vytlačována tavenina přes vytlačovací hlavu (teplota vytlačovací hlavy byla nastavena na teplotu  $210 \text{ }^\circ\text{C}$ ) a odvíjena pomocí soustavy válců, přičemž první válec i prostor za vytlačovací hlavou byl chlazen vzduchem, viz obr. 3.3.3. Rychlostní profil válců během vytlačování fólie je uveden na obr. 3.3.4.

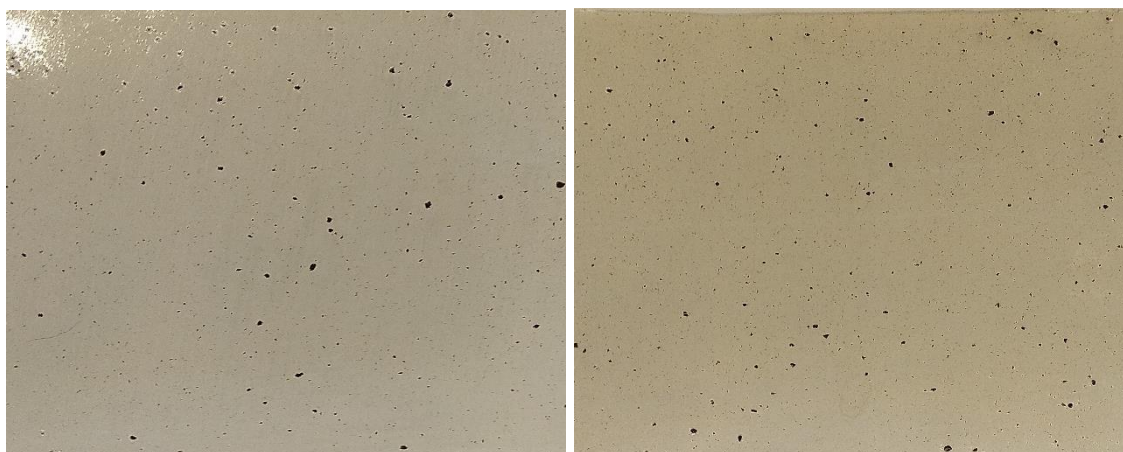


**Obr. 3.3.3** Vytlačovací hlava a následný navíjecí systém



**Obr. 3.3.4** Nastavení rychlosti navíjení vytlačené fólie

Obrazová dokumentace kompozitních fólií je uvedena na obr. 3.3.5 až obr. 3.3.8. Po vizuální i hmatové stránce lze u fólií s předmletou kávovou sedlinou rozpoznat jednotlivé částice. Oproti tomu fólie s mletou kávovou sedlinou mají hladký povrch a jednotlivé částice kávové sedliny nelze od sebe okem rozpoznat. Dále je patrné, že u kompozitu PLLA s předmletým částicovým plnivem o 10 hm. % dochází při vytlačování fólie k její perforaci, na rozdíl od PLLA kompozitu s mletým částicovým plnivem, viz obr. 3.3.7 a obr. 3.3.8. Pro bližší posouzení kvality povrchu jednotlivých fólií byla použita rastrovací elektronová mikroskopie (elektronový mikroskop Tescan Mira 3). Z mikroskopických snímků je patrné, že i u fólií s mletou kávovou sedlinou jsou na jejich povrchu viditelné částice plniva, které jsou však mnohem lépe obaleny polymerní maticí, než je tomu u fólií s předmletou kávovou sedlinou. Mikroskopické snímky také poukazují na velmi dobrou distribuci částic plniva, které se podařilo dosáhnout, zejména při jeho větším množství (10 hm. %, viz obr. 3.3.12).



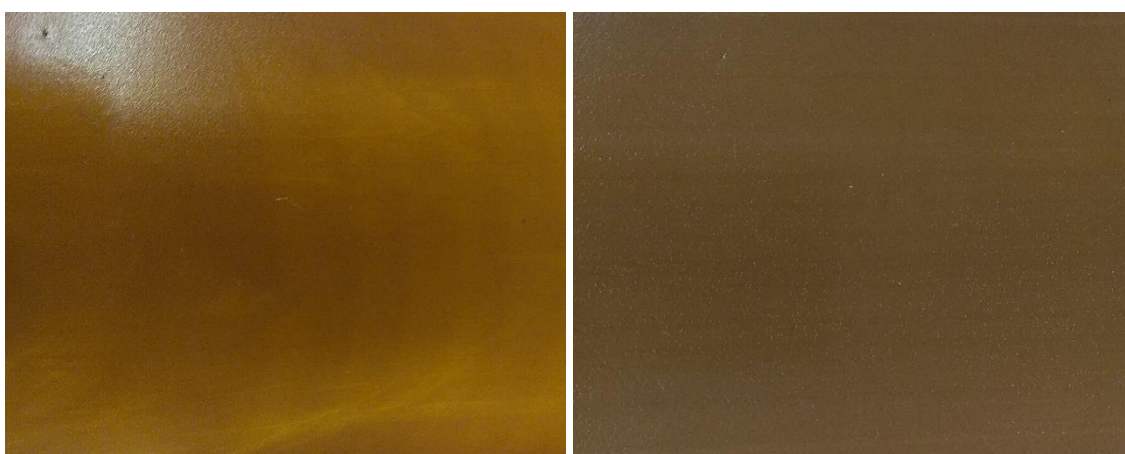
**Obr. 3.3.5** Povrch kompozitních fólií: PLLA/1Kp (vlevo), PLLA/PLLA-g-MAH(5)/1Kp (vpravo)



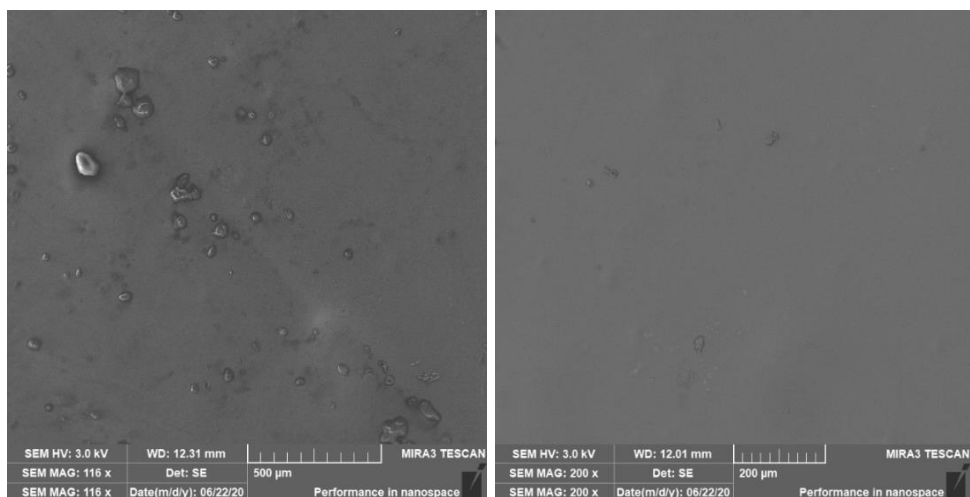
**Obr. 3.3.6** Povrch kompozitních fólií: PLLA/1Km (vlevo), PLLA/PLLA-g-MAH(5)/1Km (vpravo)



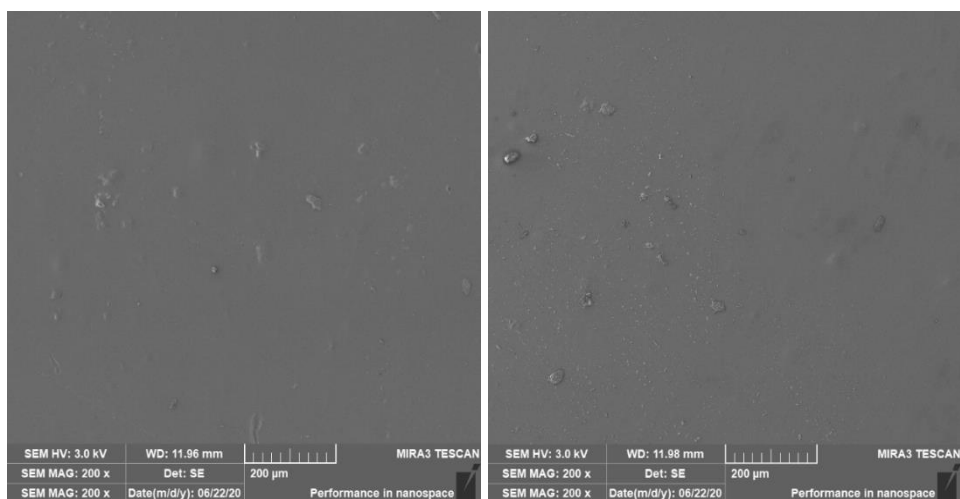
**Obr. 3.3.7** Povrch kompozitních fólií: PLLA/10Kp (vlevo), PLLA/PLLA-g-MAH(5)/10Kp (vpravo)



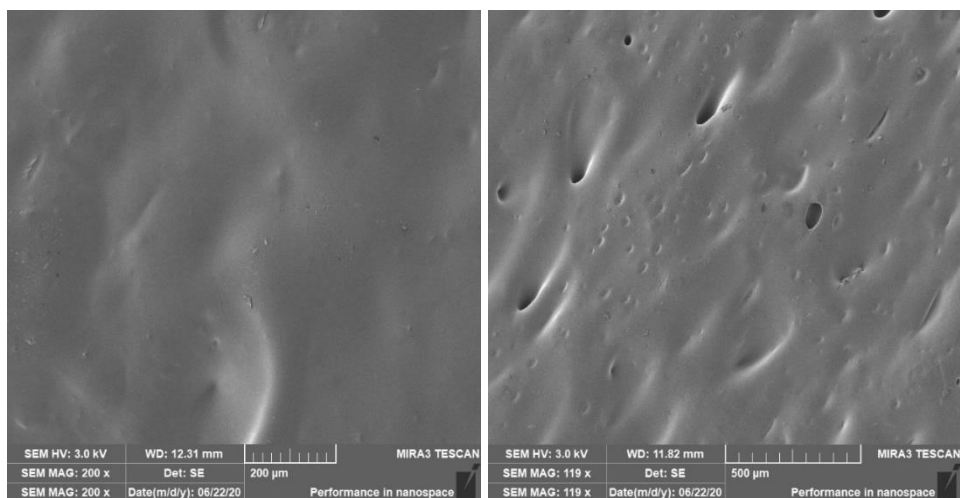
**Obr. 3.3.8** Povrch kompozitních fólií: PLLA/10Km (vlevo), PLLA/PLLA-g-MAH(5)/10Km (vpravo)



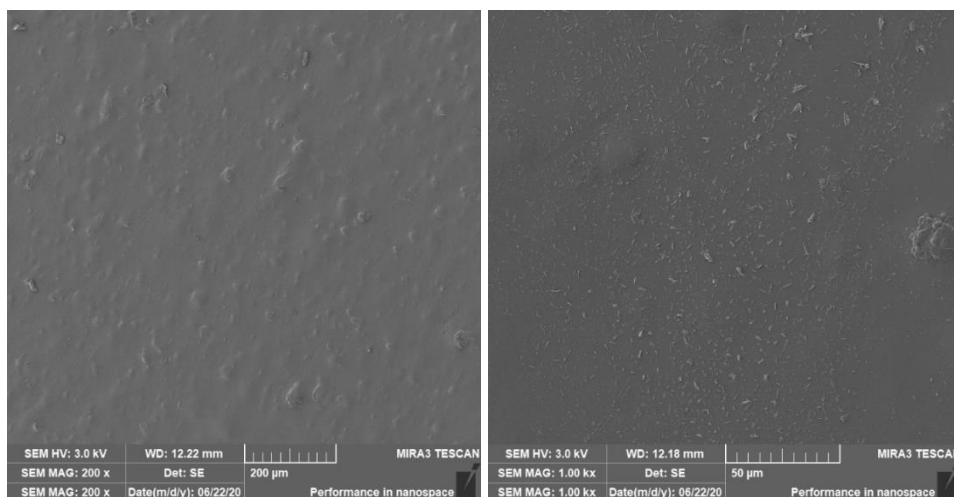
**Obr. 3.3.9** Povrch kompozitných fólií (SEM): PLLA/1Kp (vlevo),  
 PLLA/PLLA-g-MAH(5)/1Kp (vpravo)



**Obr. 3.3.10** Povrch kompozitných fólií (SEM): PLLA/1Km (vlevo),  
 PLLA/PLLA-g-MAH/1Km (vpravo)



**Obr. 3.3.11** Povrch kompozitných fólií (SEM): PLLA/10Kp (vlevo),  
 PLLA/PLLA-g-MAH(5)/10Kp (vpravo)

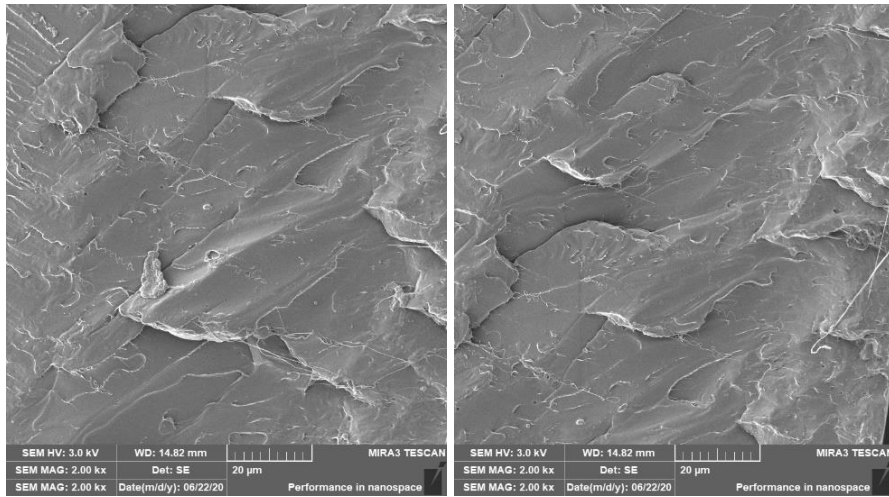


**Obr. 3.3.12** Povrch kompozitních fólií (SEM): PLLA/10Km (vlevo), PLLA/PLLA-g-MAH(5)/10Km (vpravo)

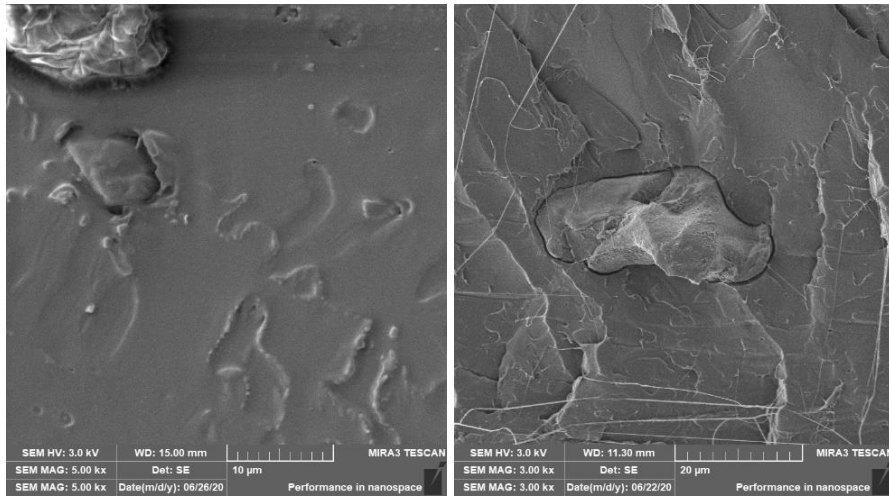
### 3.3.3 Morfologie lomových ploch kompozitních struktur

Pro posouzení účinku kompatibilizačního činidla na bázi maleinanhydridu z hlediska mezifázové adheze částicového plniva s polymerní matricí byla provedena strukturní analýza lomových ploch kompozitních struktur pomocí elektronové mikroskopie. Mikroskopické snímky byly zhotoveny pomocí mikroskopu Tescan Mira 3. Příprava vzorků spočívala v jejich ochlazení na teplotu  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  v laboratorním mrazicím boxu Fryka B35-50, kde byly ponechány po dobu 12 hodin. Fólie byly následně zlomeny, části jejich lomových ploch byly pomocí vodivé uhlíkové pásky připevněny k držáku, pokoveny platinovou vrstvou o tloušťce 3 nm (pomocí zařízení Leica EM ACE200) a vloženy do komory elektronového mikroskopu. Lomové plochy jednotlivých kompozitních struktur jsou uvedeny na obr. 3.3.13 a obr. 3.3.14.

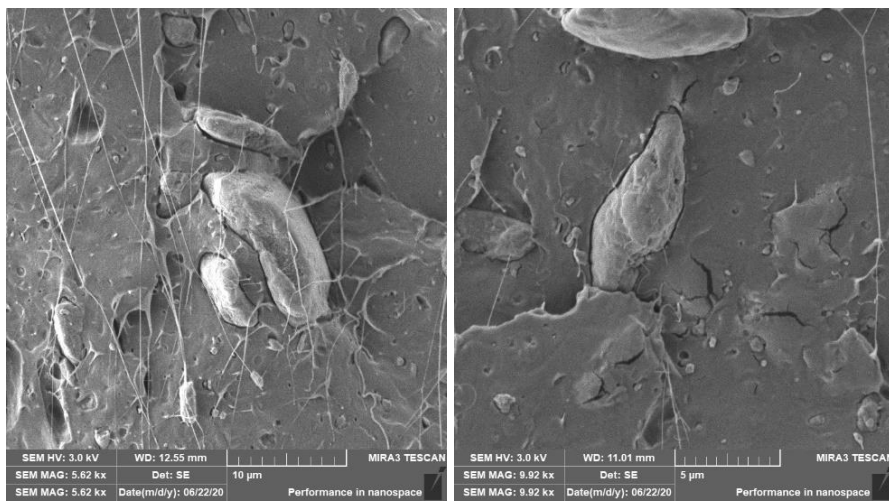
Z obrázku lomové plochy PLLA L 130 (viz obr. 3.3.13) je zřejmé, že se jedná o dokonale křehký lom. Na obr. 3.3.14 a obr. 3.3.15 jsou lomy polymerních struktur s předmletou a mletou kávovou sedlinou. U obou došlo opět ke křehkému lomu. Adheze mezi hydrofobní polymerní matricí a hydrofilním přírodním částicovým plnivem je nedostačující, mezi plnivem a matricí vznikají volné prostory. Tato skutečnost se zajisté odrazí v mechanických vlastnostech fólií. Dále je ze snímků PLLA/PLLA-g-MAH/Km zřejmé, že ani roubování MAH na makromolekulární řetězce PLLA nepřispělo k jednoznačně pozitivnímu snížení mezifázové napětí mezi plnivem a matricí. Mezi vzorky naroubovanými MAH a bez naroubování není vidět žádný výrazný rozdíl v adhezi.



**Obr. 3.3.13** Lomová plocha: PLLA L 130 (SEM)



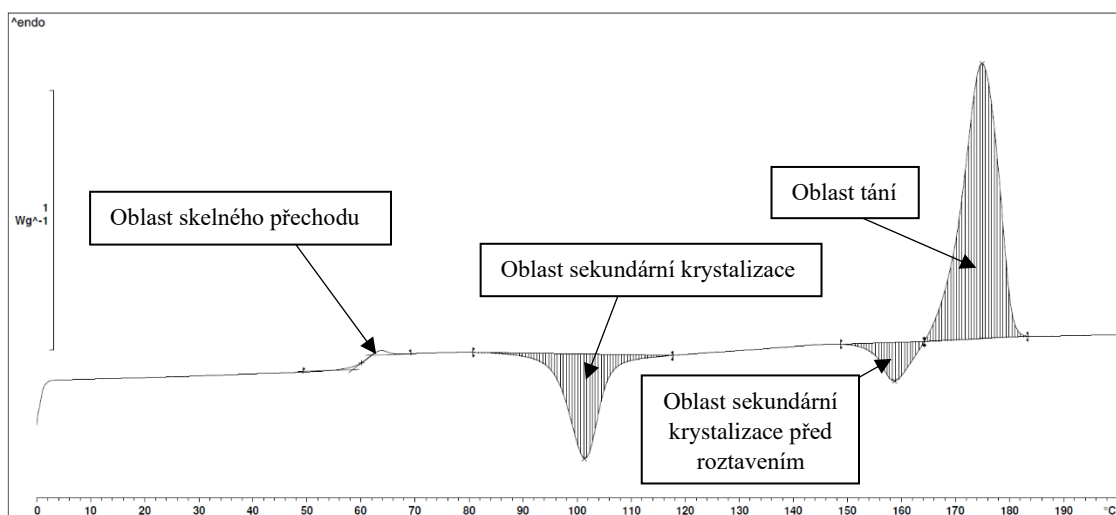
**Obr. 3.3.14** Lomová plocha (SEM): PLLA/Kn (vlevo), PLLA/PLLA-g-MAH/Kn (vpravo)



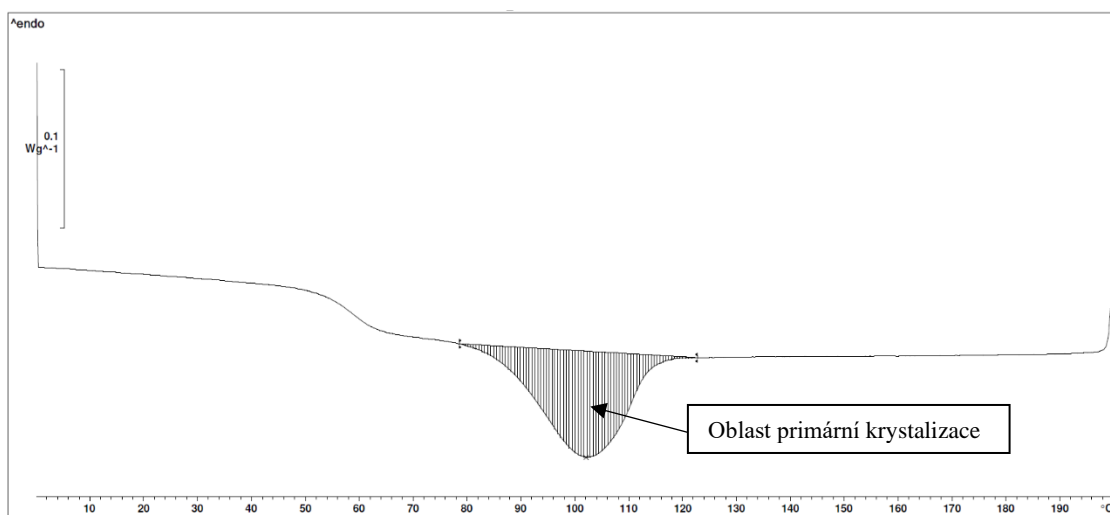
**Obr. 3.3.15** Lomová plocha (SEM): PLLA/Km (vlevo), PLLA/PLLA-g-MAH/Km (vpravo)

### 3.4 Studium strukturních vlastností kompozitů metodou DSC

Diferenční snímací kalorimetrie, zkráceně DSC, je termická metoda umožňující charakterizaci polymerů a hodnocení jejich morfologické struktury. Pomocí ní se stanovuje např. teplota tání ( $T_{p,m}$ ), teplota skelného přechodu ( $T_g$ ), stupeň krystalinity ( $x_c$ ), průběh primární a sekundární (dodatečné) krystalizace, měrná tepelná kapacita ( $c_p$ ) atd. Metoda spočívá v lineárním zahřívání či ochlazování zkoumaného a referenčního vzorku dle předem sestaveného teplotního programu, přitom se plynule mění rychlost tepelného toku ve vzorku, která je úměrná okamžitému měrnému teplu. Principem metody je udržení stejné teploty zkoumaného a referenčního vzorku. Pro zachování nulového teplotního rozdílu mezi vzorky bude nutné do každého vzorku dodávat rozdílnou tepelnou energii. Výsledkem je DSC křivka (viz příklad na obr. 3.4.1 a obr. 3.4.2), která vyjadřuje grafickou závislost rozdílů tepelného toku dodávaného do vzorků na teplotě, případně čase. Zkoumaný i referenční vzorek, který je teplotně inertní, je během DSC měření zalisován zpravidla v hliníkové pánvičce a oba vzorky se nacházejí v kalorimetrické cele (na termoelektrickém disku). Měření probíhá nejčastěji v inertní atmosféře dusíku, která zabraňuje předčasné degradaci materiálu. Z DSC křivek je zřejmé, že měření přináší informace o fyzikálních (případně chemických) změnách materiálu, které mají buď exotermický (oblast krystalizace materiálu) nebo endotermický charakter (oblast tání materiálu), případně se mění pouze tepelná kapacita (oblast skelného přechodu).



**Obr. 3.4.1** DSC křivka PLLA L130 během fáze ohřevu (10 °C/min)



**Obr. 3.4.2** DSC křivka PLLA během fáze chlazení (5 °C/min)

Pro experimentální měření byl použit diferenční snímací kalorimetr Mettler Toledo DSC1/700 (viz obr. 3.4.3). Jako referenční vzorek byl použit vzduch, tedy prázdná hliníková pánvička. Z každého kompozitního materiálu byl odebrán vzorek o hmotnosti  $(8,8 \pm 1,3)$  mg. Nízký rozptyl hmotnosti zkoumaných vzorků je důležitý z hlediska přesnosti měření, které je závislé nejen na faktorech instrumentálního charakteru, ale také na metodických faktorech, které DSC analýzu provází. Přesná hmotnost vzorků byla zvážena na analytických vahách Mettler Toledo XSE 105 Dual Range (viz obr. 3.4.3). Naměřené vzorky byly vloženy do hliníkových pánviček s víčkem a zalisovány na ručním lisu Mettler Toledo (viz obr. 3.4.3). Pánvičky byly umístěny do zásobníku kalorimetru, který si je poté automaticky odebíral a vkládal do měřicí cely. Vzorky byly zahřívány z teploty 0 °C na 200 °C rychlostí 10 °C/min. Po každém dynamickém ohřevu následoval izotermní ohřev při teplotě 200 °C po dobu 3 minut. Následně byly vzorky chlazeny z teploty 200 °C na 0 °C různými rychlostmi: 40 °C/min, 20 °C/min, 10 °C/min a 5 °C/min a opět ohřívány na teplotu 200 °C rychlostí 10 °C/min. První ohřev umožnil zhodnotit nadmolekulární strukturu kompozitního materiálu ovlivněnou technologickými podmínkami při vytlačování fólie, druhý ohřev (po odstranění tepelné historie materiálu) umožnil výzkum vlivu množství a velikosti částic kávové sedliny na průběh krystalizace PLLA při různých termodynamických podmínkách chlazení. DSC měření bylo realizováno v plynné atmosféře dusíku s rychlostí proudění kolem měřicí cely 50 ml/min.





*Obr. 3.4.3 Zleva diferenční snímací kalorimetr Mettler Toledo DSC1/700, váha Mettler Toledo XSE 105 Dual Range a ruční lis Mettler Toledo*

Pomocí programu STARE Evaluation Software byly z DSC křivek chlazení stanoveny následující termické vlastnosti: teplota tání ( $T_{p,m}$ ), teplota skelného přechodu ( $T_g$ ), teplota primární ( $T_c$ ) a sekundární krystalizace ( $T_{p,pc}$  a  $T_{p,sc}$ ), změna měrné entalpie primární ( $\Delta H_c$ ) a sekundární krystalizace ( $\Delta H_{pc}$  a  $\Delta H_{sc}$ ), změna měrné entalpie tání ( $\Delta H_m$ ) a změna měrné tepelné kapacity v oblasti skelného přechodu ( $c_p$ ), jejíž hodnota je nepřímo úměrná stupni krystalinity polymeru. Stanovené hodnoty jsou uvedeny v tab. 3.4.1. a tab. 3.4.2. Z hodnot měrných entalpií během ohřevu je možné spočítat stupeň krystalinity materiálu dle rovnice (1). Pro uvažování praktického využití kompozitního materiálu a hodnocení jeho vlastností jsou nejdůležitější termické vlastnosti z prvního ohřevu, které odráží reálný stav nadmolekulární struktury fólií (viz tab. 3.4.1), termické vlastnosti materiálů naměřené při různých rychlostech chlazení taveniny, pro posouzení kinetiky krystalizace, jsou uvedeny v tab. 3.4.2. DSC diagramy ohřevu i chlazení jsou v příloze 2.

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

kde je: $x_c$	stupeň krystalinity	[%]
$\Delta H_m$	změna měrné entalpie tání	[J/g]
$\Delta H_{pc}$	změna měrné entalpie sekundární krystalizace	[J/g]
$\Delta H_{sc}$	změna měrné entalpie sek. krystalizace před roztavením	[J/g]
$\Delta H_{m100}$	změna měrné entalpie tání id. krystalického PLLA = 106 [30]	[J/g]
$x$	podíl plniva ve vzorku	[-]

Tab. 3.4.1 Hodnoty termických vlastností během prvního ohřevu kompozitních materiálů

Vzorek	$\Delta H_m$ [J/g]	$\Delta H_{pc}$ [J/g]	$\Delta H_{sc}$ [J/g]	$x_c$ [%]
PLLA L 130	49,79	6,47	39,13	4,0
PLLA/1Kp	48,97	5,56	31,03	11,8
PLLA/1Km	48,80	5,54	32,50	10,3
PLLA/10Kp	47,06	5,43	27,32	15,0
PLLA/10Km	47,08	6,03	26,04	15,7
PLLA/PLLA-g-MAH(5)/1Kp	43,36	2,16	26,18	15,1
PLLA/PLLA-g-MAH(5)/1Km	47,17	2,18	30,7	14,3
PLLA/PLLA-g-MAH(5)/10Kp	47,46	3,61	27,13	18,6
PLLA/PLLA-g-MAH(5)/10Km	47,37	3,93	25,57	19,8

Tab. 3.4.2 Hodnoty termických vlastností biopolymerních kompozitních materiálů

Vzorek	Rychlost chlazení	$\Delta H_m$	$\Delta H_{pc}$	$\Delta H_{sc}$	$x_c$	$T_{p,m}$	$T_{p,pc}$	$T_{p,sc}$	$T_g$	$c_p$	$H_c$	$T_c$
	[°C/min]	[J/g]	[J/g]	[J/g]	[%]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[J/g·K]	[J/g]	[°C]
PLLA L 130	5	49,67	5,60	17,92	24,7	174,9	158,7	101,4	58,7	0,41	14,50	102,1
	10	49,72	5,81	30,25	12,9	174,7	158,9	101,8	59,8	0,45	2,69	101,3
	20	49,62	6,05	32,75	10,2	174,7	158,9	101,8	60,0	0,46	0,47	96,2
	40	49,49	6,19	32,82	9,9	174,9	158,8	101,7	60,1	0,46	-	-
PLLA/1Kp	5	46,95	3,59	-	41,3	175,9	160,6	-	62,8	0,19	34,52	105,4
	10	49,30	5,68	19,65	22,8	174,5	158,4	102,3	59,6	0,37	11,76	100,0
	20	49,52	5,66	31,39	11,9	174,4	158,9	102,4	59,3	0,47	1,30	96,9
	40	48,73	5,49	34,41	8,4	174,6	159,3	103,1	59,5	0,52	-	-
PLLA/1Km	5	48,04	4,28	-	41,7	175,3	160,6	-	64,1	0,20	33,51	103,7
	10	49,75	5,66	22,04	21,0	175,1	158,8	102,4	60,2	0,33	10,03	98,5
	20	49,52	5,28	32,25	11,4	175,3	159,6	103,0	60,2	0,48	0,78	94,9
	40	49,15	5,26	33,37	10,0	175,3	159,8	103,3	60,3	0,47	-	-
PLLA/10Kp	5	42,71	-	-	44,8	174,6	-	-	66,7	0,08	36,36	108,1
	10	45,29	2,83	-	44,5	173,9	160,1	-	60,2	0,14	31,67	101,9
	20	47,55	5,50	20,21	22,9	173,4	157,1	97,2	58,0	0,36	7,23	95,3
	40	47,02	5,05	28,47	14,2	173,4	157,6	98,8	58,2	0,43	0,11	95,1
PLLA/10Km	5	42,55	-	-	44,6	176,2	-	-	61,9	0,13	37,07	110,3
	10	42,53	-	-	44,6	176,2	-	-	61,9	0,13	32,60	104,3
	20	47,52	6,31	12,84	29,7	173,7	156,8	93,8	59,0	0,28	14,54	96,6
	40	46,86	6,43	27,00	14,1	173,5	156,4	96,9	58,7	0,46	0,53	93,1

Pokračování tab. 3.4.2

Vzorek	Rychlost chlazení [°C/min]	$\Delta H_m$ [J/g]	$\Delta H_{pc}$ [J/g]	$\Delta H_{sc}$ [J/g]	$x_c$ [%]	$T_{p,m}$ [°C]	$T_{p,pc}$ [°C]	$T_{p,sc}$ [°C]	$T_g$ [°C]	$c_p$ [J/g·K]	$H_c$ [J/g]	$T_c$ [°C]
PLLA/PLLA-g- MAH(S)/1Kp	5	42,83	3,24	-	39,7	175,7	161,6	-	65,8	0,21	30,84	103,6
	10	44,49	4,46	18,36	21,8	175,2	158,5	102,5	59,5	0,34	9,52	97,4
	20	43,42	4,78	28,47	10,2	175,6	159,8	104,0	59,7	0,30	0,96	95,5
	40	43,32	4,21	29,82	9,3	175,7	160,1	104,3	60,3	0,49	-	-
PLLA/PLLA-g- MAH(S)/1Km	5	46,92	3,23	-	43,9	174,9	161,3	-	63,5	0,17	35,04	104,9
	10	48,89	5,67	17,31	26,0	174,3	157,8	101,5	59,3	0,32	13,59	98,7
	20	48,57	4,85	31,29	12,5	174,6	159,3	103,6	59,6	0,46	1,05	94,9
	40	47,71	4,75	34,11	8,9	174,6	159,6	104,0	59,9	0,48	-	-
PLLA/PLLA-g- MAH(S)/10Kp	5	42,23	-	-	46,9	175,1	-	-	63,5	0,12	36,40	108,3
	10	45,72	4,31	2,03	43,7	173,9	158,2	92,1	59,6	0,19	28,64	99,4
	20	47,24	5,77	21,53	22,1	173,7	156,9	98,0	58,6	0,37	6,18	94,6
	40	46,24	4,96	30,92	11,5	173,9	157,9	100,3	58,7	0,41	0,36	94,5
PLLA/PLLA-g- MAH(S)/10Km	5	42,05	-	-	46,7	174,7	-	-	61,7	0,12	35,64	108,5
	10	45,15	3,65	-	46,1	173,7	159,3	-	61,5	0,13	30,84	101,3
	20	47,48	5,61	20,22	24,0	173,2	156,4	96,7	58,4	0,35	7,28	94,9
	40	46,52	5,37	29,64	12,8	173,4	156,9	98,3	58,7	0,42	0,18	91,8

### 3.5 Studium tepelné stability kompozitů metodou TG

Termogravimetrie (TG) patří mezi základní metody termické analýzy. K měření bylo použito zařízení Mettler Toledo TGA 2 (viz obr. 3.5.1). Princip měření je popsán v kap. 3.2.2. Před samotným měřením byl z každé folie odebrán vzorek, který byl vložen do misky z oxidu hlinitého a uzavřen víčkem s otvorem uprostřed. Otvor slouží k odvodu plynných zplodin vzniklých během zahřívání vzorku. Vzorek byl zahříván dle stejného teplotního programu jako samotná kávová sedlina (viz kap. 3.2.2). Výstupem termogravimetrické analýzy je teplotní závislost změny hmotnosti vzorku, z níž byly stanoveny teploty tepelného rozkladu odpovídající úbytku 5 % hmotnosti materiálu po jeho dehydrataci ( $T_5$ ) a maximálnímu úbytku hmotnosti ( $T_{inflex}$ ), který je zjišťován z derivační termogravimetrické křivky. Naměřené hodnoty tepelného rozkladu kompozitních struktur jsou uvedeny v tab. 3.5.1 a záznamy TG křivek v příloze 3.



*Obr. 3.5.1 Analyzátor Mettler Toledo TGA 2*

*Tab. 3.5.1 Teploty termické degradace stanovené termogravimetrií*

<b>Materiál</b>	<b>T<sub>5</sub> [°C]</b>	<b>T<sub>inflex</sub> [°C]</b>
<b>PLLA L130</b>	330,3	363,2
<b>PLLA/1Kp</b>	329,3	364,7
<b>PLLA/1Km</b>	300,4	349,8
<b>PLLA/10Kp</b>	309,3	349,7
<b>PLLA/10Km</b>	291,6	330,2
<b>PLLA/PLLA-g-MAH(5)/1Kp</b>	310,7	348,2
<b>PLLA/PLLA-g-MAH(5)/1Km</b>	320,1	353,8
<b>PLLA/PLLA-g-MAH(5)/10Kp</b>	294,5	334,3
<b>PLLA/PLLA-g-MAH(5)/10Km</b>	297,9	336,7

### **3.6 Stanovení tahových vlastností kompozitních struktur**

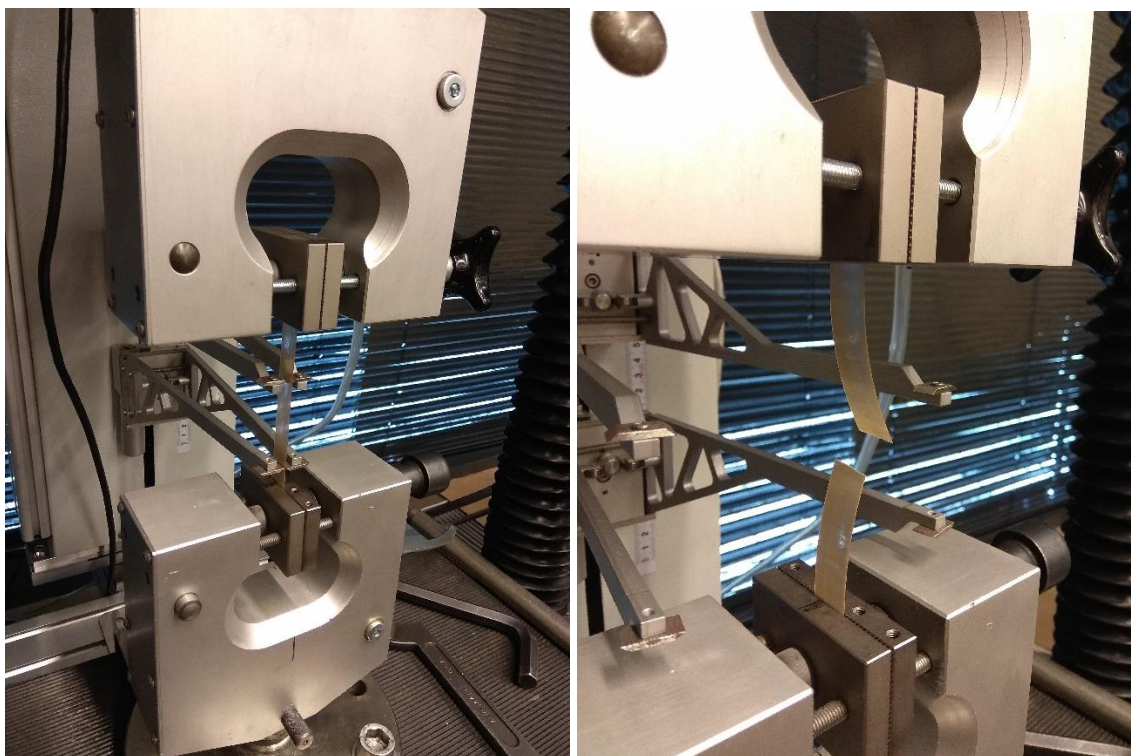
Tahové vlastnosti kompozitních fólií byly stanoveny na vzorcích kondicionovaných v klimatické komoře Teseco při teplotě 35 °C a relativní vlhkosti 62 % po dobu 10 dnů. Průměrné hodnoty výsledného obsahu vlhkosti odpovídají 0,52 % pro kompozitní struktury s 1 hm. % kávové sedliny a 1,12 % pro materiály s 10 hm. % kávové sedliny (obsah vlhkosti čisté PLLA matrice je 0,40 %). Obsah vlhkosti byl měřen pomocí halogenového analyzátoru HX204 Mettler Toledo (viz obr. 3.6.1), který funguje na principu termogravimetrického měření. Analyzátor zaznamenává počáteční hmotnost vzorku, poté topné těleso ze skleněné trubice naplněné halogenovým plynem vysušuje postupně vzorek a vestavěná váha průběžně zaznamenává změny hmotnosti vzorku. Rovnoměrná distribuce tepelného záření po celém povrchu vzorku je zajištěna pozlaceným reflektorem. Celkový úbytek hmotnosti je následně interpretován jako obsah vlhkosti. Měření bylo provedeno ve dvou krocích. V prvním kroku byly vzorky sušeny

při teplotě 110 °C po dobu 5 minut, v druhém (bezprostředně navazujícím) kroku, byly dále sušeny do okamžiku, kdy bylo dosaženo úbytku hmotnosti vzorku 1 mg během stanovené doby 140 s. Toto vypínací kritérium je doporučované pro měření vlhkosti u plastů a vykazuje nejvyšší úroveň opakovatelnosti měření (0,01 % u vzorku 10 g) [31]. Měření bylo provedeno vždy minimálně na třech vzorcích o hmotnosti > 4 g.



*Obr. 3.6.1 Halogenový analyzátor vlhkosti HX204 Mettler Toledo [31]*

Samotné měření tahových vlastností probíhalo na trhacím stroji TiraTest 2300 s průtahoměrem MFL-300B. Zjišťována byla pevnost v tahu ( $\sigma_m$ ), modul pružnosti v tahu ( $E_t$ ) a jmenovité poměrné prodloužení při přetržení ( $\epsilon_{tb}$ ). Zkušební tělesa o šířce ( $15 \pm 0,1$ ) mm a délce ( $150 \pm 2$ ) mm byla vyřezána z folie podle mezinárodního standardu ČSN EN ISO 527-3. Zkušební těleso bylo upnuto do čelistí trhacího zařízení tak, aby jeho hlavní osa byla shodná se směrem protahování a procházela osou sestavy čelisti. Upínací vzdálenost mezi čelistmi byla 100 mm a počáteční měřená délka ve střední části zkušební tělesa byla 50 mm. Dle standardu ČSN EN ISO 527 probíhalo měření modulu pružnosti v tahu při rychlosti zkoušení 1 mm/min, po dosažení poměrného prodloužení 0,3 % došlo ke změně rychlosti zatěžování na hodnotu 50 mm/min (dle ČSN EN ISO 527) umožňující stanovení pevnosti v tahu a jmenovitého poměrného prodloužení při přetržení, viz obr. 3.6.2. Měření každého kompozitu probíhalo na 10 zkušebních tělesech. Střední hodnoty tahových charakteristik včetně rozptylů měřených hodnot (vyjádřených směrodatnou odchylkou) jsou uvedeny v tab. 3.6.1. Dílčí výsledky tahových charakteristik pro jednotlivé vzorky kompozitních struktur jsou uvedeny v samostatné příloze 4.



*Obr. 3.6.2 Upnutí zkušební tělesa do čelistí trhacího stroje (vlevo), přetržené zkušební těleso (vpravo)*

*Tab. 3.6.1 Průměrné hodnoty tahových charakteristik PLLA kompozitů s kávovou sedlinou*

<b>Materiál</b>	<b><math>E_t</math> [MPa]</b>	<b><math>\sigma_m</math> [MPa]</b>	<b><math>\epsilon_{tb}</math> [%]</b>
<b>PLLA L130</b>	3404 ± 118	56 ± 2,4	6 ± 2,4
<b>PLLA/1Kp</b>	2701 ± 342	42 ± 3,4	3 ± 0,6
<b>PLLA/1Km</b>	3434 ± 120	48 ± 1,2	4 ± 1,1
<b>PLLA/10Kp</b>	Nebylo možné kvalitativně stanovit *		
<b>PLLA/10Km</b>	3469 ± 150	44 ± 1,0	6 ± 2,6
<b>PLLA/PLLA-g-MAH(5)/1Kp</b>	2576 ± 149	37 ± 2,3	3 ± 0,2
<b>PLLA/PLLA-g-MAH(5)/1Km</b>	3489 ± 155	56 ± 7,4	5 ± 1,0
<b>PLLA/PLLA-g-MAH(5)/10Kp</b>	Nebylo možné kvalitativně stanovit *		
<b>PLLA/PLLA-g-MAH(5)/10Km</b>	3097 ± 52	36 ± 0,8	6 ± 3,0

\* fólie vykazují povrchové vady: trhliny (viz kap. 3.3.2)

### **3.7 Dynamicko-mechanická analýza kompozitních struktur**

Dynamicko-mechanická analýza (DMA) kompozitních struktur byla použita za účelem kvantifikace vztahů mezi deformacemi a deformujícími silami v situacích, kdy se tyto veličiny mění v čase. DMA používá pro tyto účely zpravidla komplexní modul pružnosti ( $E^*$ ) a ztrátový činitel ( $\tan \delta$ ), které jsou stanoveny z amplitudy a fázového posunutí ( $\delta$ )

oscilujícího napětí a deformace. Komplexní modul pružnosti se skládá z reálné ( $E'$ ) a imaginární složky ( $E''$ ), viz rovnice (2). Reálná část komplexního modulu pružnosti charakterizuje pevnostní vlastnosti materiálu, viz rovnice (3) a jeho imaginární složka tlumící vlastnosti, viz rovnice (4). Poměrem imaginární složky komplexního modulu pružnosti k jeho reálné složce je definován ztrátový činitel ( $\tan \delta$ ), viz rovnice 5, který slouží k popisu materiálu z hlediska schopnosti tlumení mechanických vibrací. Z rovnice (5) je patrné, že ztrátový činitel (činitel vnitřního tlumení) závisí na velikosti fázového posunu ( $\delta$ ) mezi napětím a poměrnou deformací při dynamickém zatěžování. U viskoelastického materiálu převažují při nižších hodnotách fázového posunu elastické deformace, naopak při jeho vyšších hodnotách převažují tlumící vlastnosti.

$$E^* = E' + i \cdot E'' \quad (2)$$

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot \cos\delta \quad (3)$$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot \sin\delta \quad (4)$$

$$\tan\delta = \frac{E''}{E'} \quad (5)$$

kde je: $E^*$	komplexní modul pružnosti v tahu	[MPa]
$E'$	reálná složka modulu pružnosti v tahu	[MPa]
$E''$	imaginární složka modulu pružnosti v tahu	[MPa]
$\sigma_0$	amplituda napětí	[MPa]
$\varepsilon_0$	amplituda deformace	[MPa]
$\tan \delta$	ztrátový činitel	[-]

Experimentální měření bylo provedeno při tahovém zatěžování na kondicionovaných vzorcích o šířce ( $10 \pm 0,1$ ) mm a tloušťce ( $0,25 \pm 0,05$ ) mm v teplotním intervalu ( $27 \div 80$ ) °C s rychlostí ohřevu 2 °C/min. K experimentálnímu měření bylo použito zařízení DMA DX04T. Zkušební tělesa byla upnuta do čelistí, z nichž horní byla pevně uchycena k rámu přístroje a spodní byla zavěšena na pohyblivém příčnicku. Upínací délka těles byla 10 mm, frekvence zatěžování (při konstantním sinusovém průběhu deformace) 1 Hz, maximální deformační amplituda 0,2 mm. Měřené signály síly a deformace byly zpracovány v programu DMAGrapher, jehož moduly zajišťovaly vlastní matematické

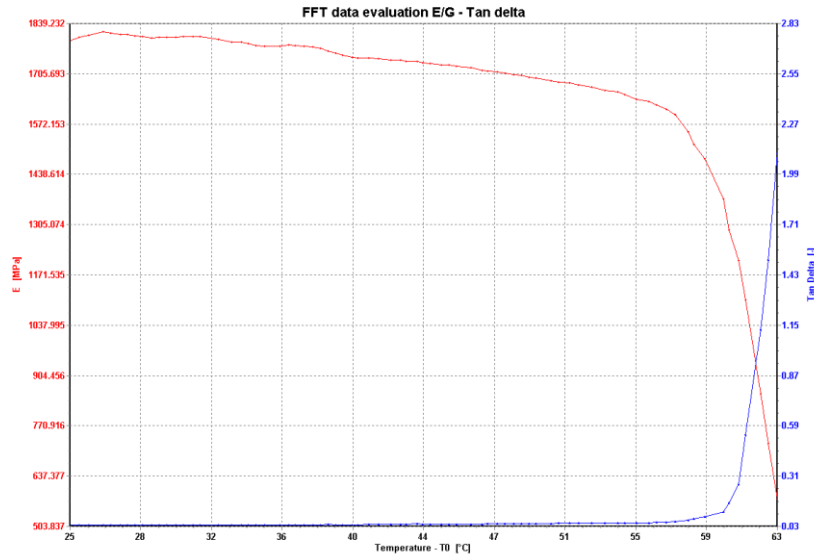
zpracování měřených průběhů deformace a napětí zkušebních těles využívající přímý výpočet i algoritmus rychlé Fourierovy transformace (FFT). Tímto způsobem byly získány teplotní závislosti komplexního modulu pružnosti v tahu ( $E^*$ ), reálného (elastického) modulu pružnosti ( $E'$ ), imaginárního (ztrátového) modulu pružnosti ( $E''$ ) a ztrátového činitele ( $\tan \delta$ ). Ukázka grafických záznamů těchto fyzikálních veličin je znázorněna na obr. 3.7.1 a obr. 3.7.2. Pro každou kompozitní strukturu a PLLA bylo provedeno měření na dvou vzorcích (viz příloha 5 a 6), průměrné hodnoty měřených hodnot při teplotě 30 °C a 50 °C jsou uvedeny v tab. 3.7.1 (měření bylo realizováno pouze na kompaktních kompozitních fóliích, jež bylo možné technologicky zhotovit). Teplota 50 °C odpovídá počátku skelného přechodu stanoveného z DSC analýzy (viz kap. 3.4).

*Tab. 3.7.1 Hodnoty modulů pružnosti a ztrátového součinitele při teplotách 30 °C a 50 °C*

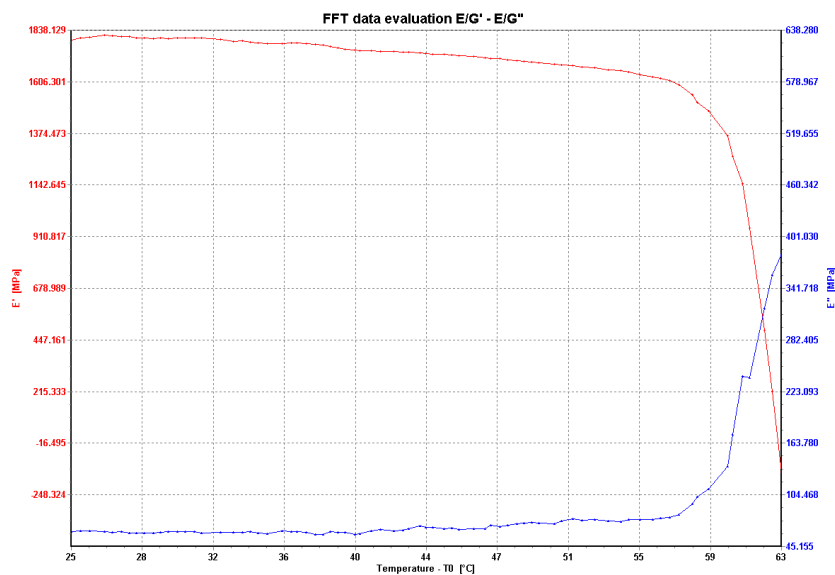
Vzorek	Teplota [°C]	$E'$ [MPa]	$E''$ [MPa]	$E^*$ [MPa]	$\tan \delta$ [-]
<b>PLA L 130</b>	30	2255	49	2255	0,02
	50	2100	67	2100	0,03
<b>PLLA/1Kp</b>	30	2135	21	2135	0,01
	50	2050	16	2050	0,02
<b>PLLA/1Km</b>	30	2345	42	2345	0,02
	50	2285	45	2285	0,02
<b>PLLA/10Kp</b>	Nebylo možné kvalitativně stanovit *				
<b>PLLA/10Km</b>	30	2005	78	2005	0,04
	50	1575	126	1585	0,08
<b>PLLA/PLLA-g-MAH(5)/1Kp</b>	30	1760	30	1760	0,02
	50	1500	76	1510	0,05
<b>PLLA/PLLA-g-MAH(5)/1Km</b>	30	2135	78	2140	0,04
	50	1820	136	1825	0,07
<b>PLLA/PLLA-g-MAH(5)/10Kp</b>	Nebylo možné kvalitativně stanovit *				
<b>PLLA/PLLA-g-MAH(5)/10Km</b>	30	2005	78	2005	0,04
	50	1575	126	1585	0,08

\* fólie vykazují povrchové vady: trhliny (viz kap. 3.3.2)





*Obr. 3.7.1 Teplotní závislost komplexního modulu pružnosti v tahu ( $E^*$ ) a ztrátového činitele ( $\tan \delta$ )*



*Obr. 3.7.2 Teplotní závislost elastického ( $E'$ ) a imaginárního modulu pružnosti v tahu ( $E''$ )*

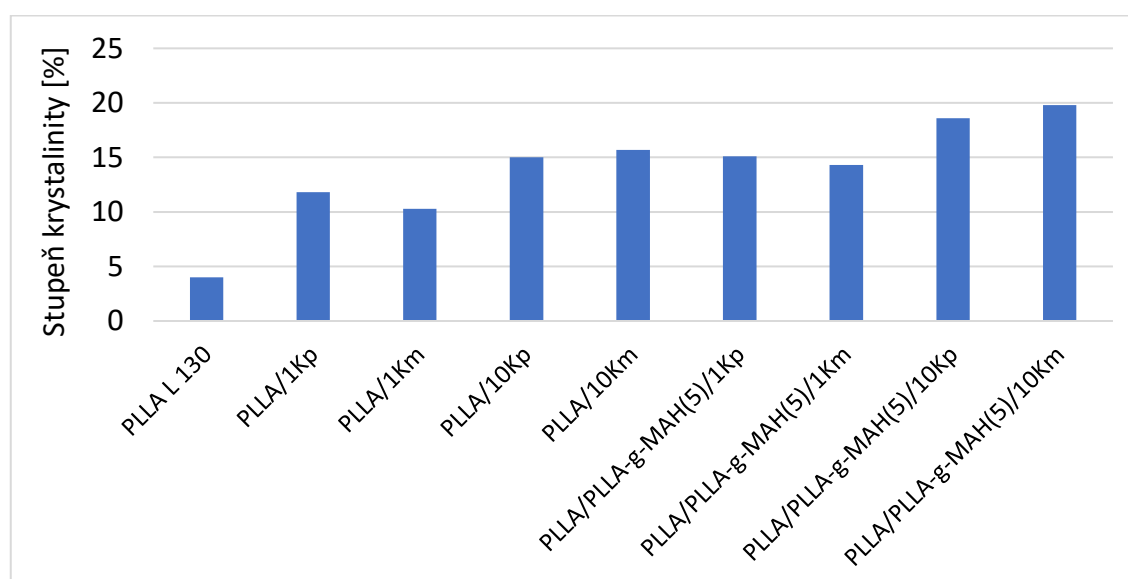
## 4 Vyhodnocení výsledků a jejich diskuse

Tato část bakalářské práce se zabývá vyhodnocením strukturních a fyzikálních vlastností připravených kompozitních materiálů na bázi PLLA a kávové sedliny. Tyto vlastnosti byly zkoumány v závislosti na množství a velikosti částicového plniva v podobě předmleté a mleté kávové sedliny. Hodnocen je také účinek reaktivní kompatibilizace kyseliny polymléčné s anhydridem kyseliny maleinové, od něhož se očekávalo zlepšení adhezních vlastností mezi maticí a plnivem.

## 4.1 Termické a strukturních vlastností kompozitů

Termické a strukturní vlastnosti kompozitů jsou hodnoceny na základě výsledků diferenční snímací kalorimetrie (DSC). Z hlediska strukturních vlastností je pozornost zaměřena především na hodnocení průběhu primární a sekundární krystalizace kompozitů a jejich stupně krystalinity. Diskutovány jsou výsledky získané z první fáze ohřevu, které odrážejí reálný strukturní stav kompozitů a jsou v interakci s výsledky mechanických zkoušek, ale také výsledky z druhé fáze ohřevu, které odrážejí různé termodynamické podmínky chlazení tavenin kompozitních struktur v rozsahu 5 až 40 °C/min.

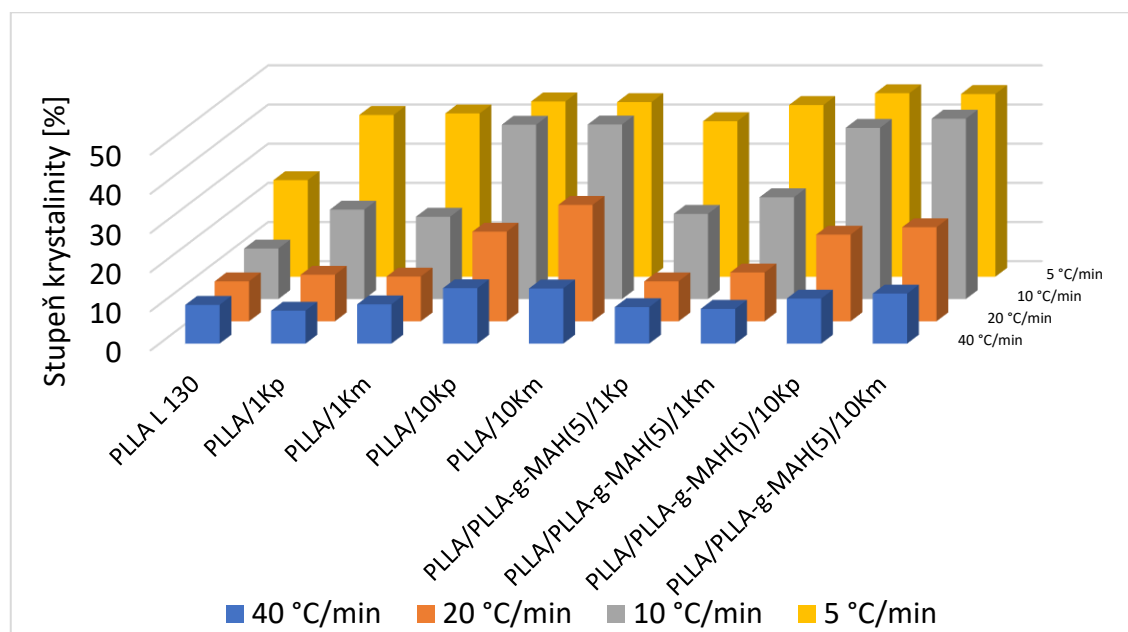
Z výsledků stupně krystalinity materiálů kompozitních fólií (stanovených z první fáze ohřevu), viz obr. 4.1.1, lze konstatovat, že přidáním částic kávové sedliny do PLLA polymeru došlo až k jeho 5násobnému zvýšení (v závislosti na množství kávové sedliny). Nárůst krystalinity je zřejmý již při 1 hm. % kávové sedliny v biopolymeru PLLA (téměř 3x). Největšího nárůstu je dle očekávání zaznamenáno při 10 hm. % kávové sedliny v biopolymeru PLLA (téměř 4x), přičemž roubování PLLA monomerem na bázi MAH tento nárůst zvýšil u PLLA/PLLA-g-MAH(5)/1K o dalších 33 %, resp. o 25 % u PLLA/PLLA-g-MAH(5)/10K. Vliv velikosti částic kávové sedliny na stupeň krystalinity biokompozitního systému nebyl prokázán. Pro toto hodnocení by bylo vhodné zvýšit četnost měření.



Obr. 4.1.1 Stupeň krystalinity PLLA kompozitních fólií (stanoveno z první fáze ohřevu DSC)

Z druhé fáze ohřevu, kde byly sledovány teplotní a entalpické přeměny kompozitních struktur v závislosti na množství a velikosti částic přírodního plniva, procesu roubování a rychlosti chlazení je zřejmé, že teplota tání kompozitních struktur ( $174 \pm 2$ ) °C je dána výhradně typem polymerní matrice. Totéž lze říci také o teplotě skelného přechodu (stanovené z DSC analýzy). Drobné nuance, které se vyskytují zejména u kompozitů chlazených rychlostí 5 °C/min, jsou způsobeny metodikou určování inflexních bodů souvisejících s teplotou počátku a konce skelného přechodu. U vzorků chlazených touto rychlostí dochází k největší primární krystalizaci polymeru, která zvyšuje jejich stupeň krystalinity (viz tab. 3.4.2). Se zvyšující se krystalinitou je oblast skelného přechodu obtížně detekována, což může způsobit nepřesnosti v určování teploty jejího počátku a konce, které se podílejí na výsledné hodnotě střední teploty skelného přechodu. Tato skutečnost patří mezi jeden z metodických faktorů ovlivňující výsledky měření a při hodnocení naměřených dat je třeba ji zohlednit.

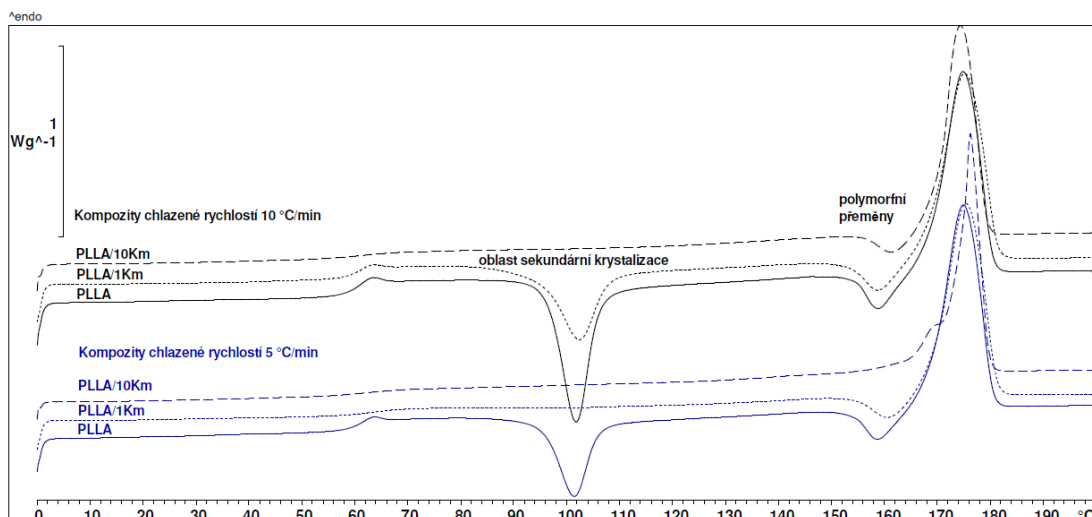
Na základě rozdílných termodynamických podmínek chlazení lze dále konstatovat, že stupeň krystalinity se u kompozitních struktur mění nejen v závislosti na rychlosti chlazení (což je obecně známá skutečnost, kdy vyššího stupně krystalinity polymeru je dosaženo při nižších rychlostech chlazení taveniny), ale také na množství částicového plniva, viz obr. 4.1.2. Experimentální měření naopak neprokázalo pozitivní vliv snižování velikosti částicového plniva na výsledný stupeň krystalinity PLLA kompozitu.



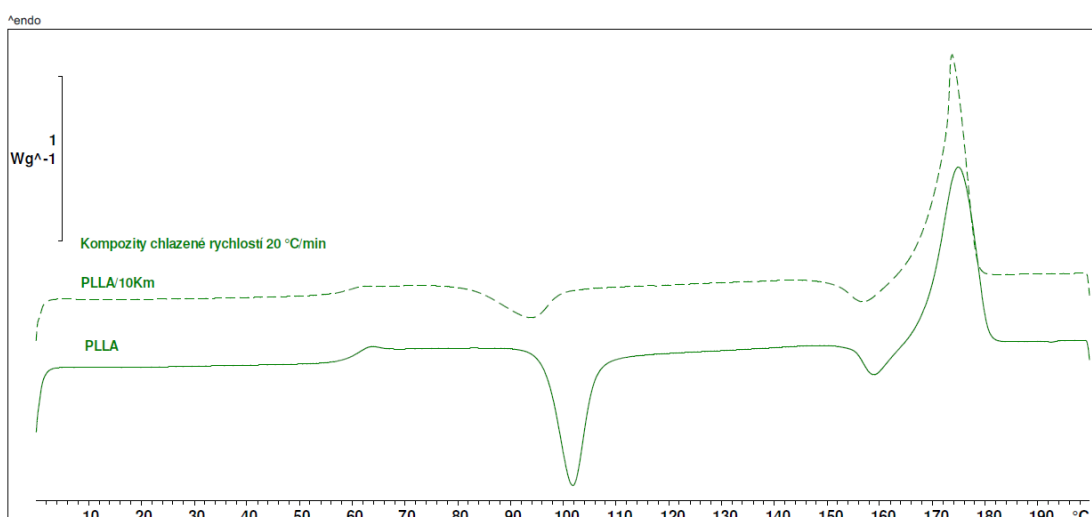
**Obr. 4.1.2** Stupeň krystalinity PLLA kompozitů v závislosti na množství a velikosti částic kávové sedliny při různých rychlostech chlazení jejich tavenin

Při nejnižší sledované rychlosti chlazení (5 °C/min) byl zaznamenán nárůst stupně krystalinity u kompozitů s 1 hm. % kávové sedliny o 68 % a u kompozitů s 10 hm. % kávové sedliny o 81 %. Roubování PLLA monomerem na bázi MAH nemělo na zvýšení stupně krystalinity již žádný vliv (drobné rozdíly jsou statisticky nevýznamné). Při vyšší sledované rychlosti chlazení (40 °C/min) byly tyto změny méně výrazné, u kompozitů s 1 hm. % kávové sedliny již ke zvýšení stupně krystalinity nedošlo, v případě kompozitů s 10 hm. % kávové sedliny došlo k jeho nárůstu „pouze“ o 43 %. Ani v tomto případě již nemělo roubování PLLA monomerem na bázi MAH žádný pozitivní vliv na zvýšení stupně krystalinity. Zvyšující se stupeň krystalinity kompozitních struktur je způsoben nárůstem entalpických přeměn při primární krystalizaci z taveniny. Lze tak jednoznačně konstatovat, že částice kávové sedliny působí na krystalizaci PLLA polymeru obdobným účinkem jako heterogenní nukleační činidla.

Z DSC křivek a naměřených dat lze dále konstatovat, že větší množství částic kávové sedliny může při pomalém chlazení (5 a 10 °C/min) pozitivně eliminovat sekundární krystalizaci biopolymeru PLLA, která je způsobena dodatečným ohřevem materiálu v důsledku jeho nedokonalé primární krystalizace z taveniny. Z tab. 3.4.2 a obr. 4.1.3 je patrné, že u kompozitů s 1 a 10 hm. % kávové sedliny se při chlazení taveniny rychlostí 5 °C/min (u kompozitů s 10 hm. % kávové sedliny také při rychlosti chlazení taveniny 10 °C/min) podařilo zabránit jejich následné dodatečné (sekundární) krystalizaci, která probíhá u PLLA při střední hodnotě teploty ( $T_{p,sc}$ ) 101 °C. Při vyšších rychlostech chlazení tavenin, které výrazně omezují jejich primární krystalizaci, byl tento pozitivní efekt částicového plniva potlačen. S větším množstvím plniva (10 hm. %) dochází k urychlení počátku sekundární krystalizace, tj. dochází k posunu teploty  $T_{p,sc}$  k nižším hodnotám cca o 4,5 °C, viz obr. 4.1.4. U kompozitů s 10 hm. % kávové sedliny, které byly chlazeny při nízkých rychlostech, dochází vlivem částicového plniva k eliminaci polymorfních přeměn, které souvisí s překrystalizací polymeru PLLA v oblasti se střední hodnotou teploty ( $T_{p,pc}$ ) cca 159 °C, což podporuje předchozí závěry související s pozitivním účinkem kávové sedliny na primární krystalizaci taveniny PLLA.



**Obr. 4.1.3** Porovnání velikostí sekundární krystalizace v závislosti na množství kávové sedliny a na rychlosti chlazení



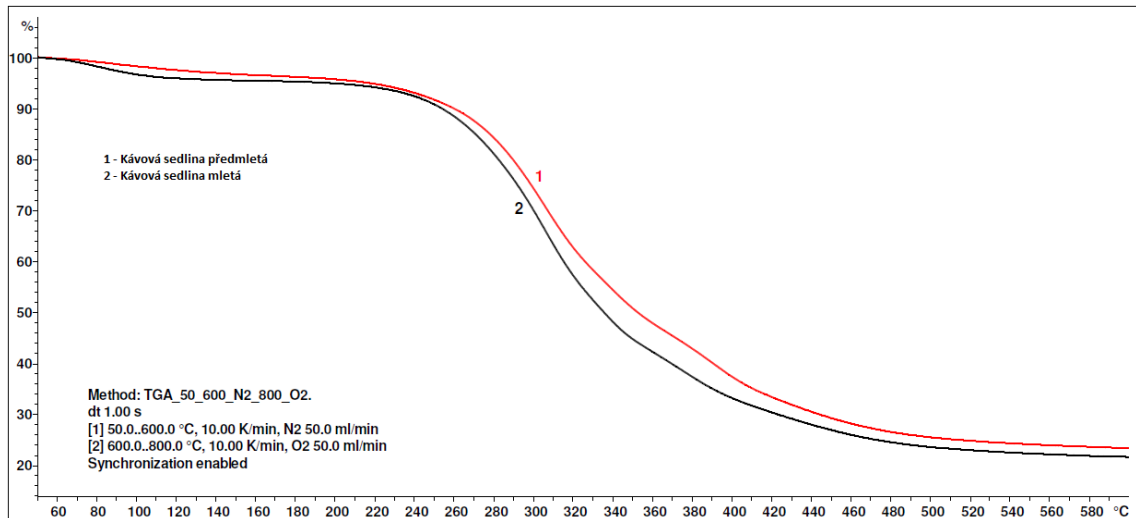
**Obr. 4.1.4** Urychlení sekundární krystalizace při vyšším množství kávové sedliny

## 4.2 Tepelná stabilita kompozitů

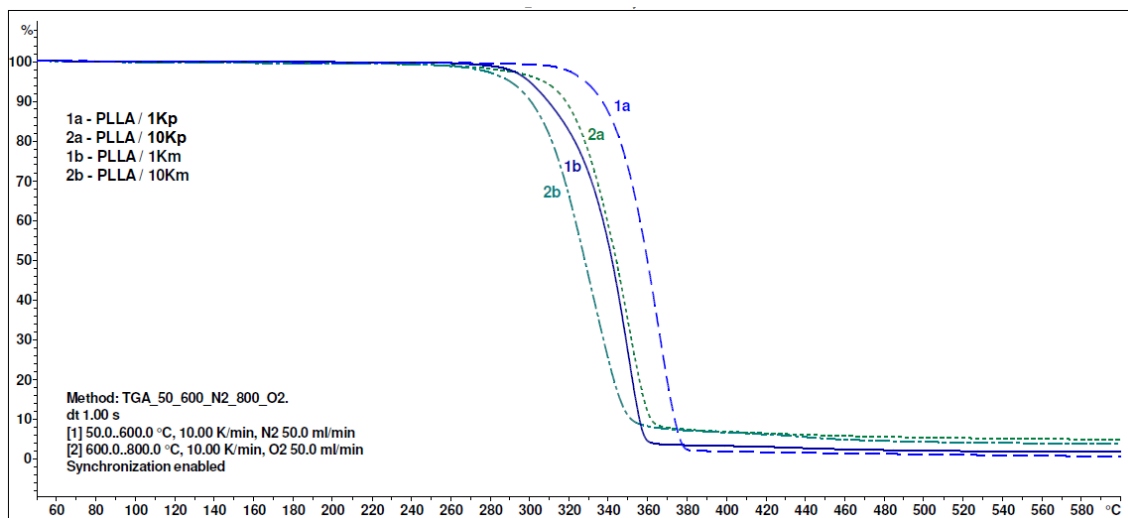
Jak již bylo konstatováno v experimentální části bakalářské práce, snižováním velikosti částic kávové sedliny na planetovém mlýnu nedošlo k negativnímu ovlivnění počátku její tepelné degradace, viz obr. 4.2.1, přesto výsledky hodnocení degradace samotných PLLA kompozitních struktur ukazují, že velikost částic plniva má na tepelnou stabilitu PLLA výrazný vliv (PLLA kompozity s menšími částicemi kávové sedliny degradují rychleji). Pro posouzení tepelné stability kompozitních materiálů byly z naměřených hodnot termogravimetrické analýzy (viz tab. 3.5.1 a obr. 4.2.2) sestrojeny grafické závislosti vlivu množství a velikosti částicového plniva na degradační teploty PLLA biopolymeru, viz obr. 4.2.3 a obr. 4.2.4. Na obr. 4.2.4 je uvedena změna teploty počátku termické

degradace ( $T_5$ ), za který je považován úbytek 5 % hmotnosti materiálu. Čistý PLLA polymer začíná degradovat při teplotě 330 °C, předmletá i mletá kávová sedlina degraduje při teplotě 252 °C. Je zřejmé, že s rostoucím množstvím kávové sedliny v PLLA bude kompozitní materiál degradovat při nižší teplotě, viz obr. 4.2.2., kde například kompozit PLLA/1Kp degraduje při teplotě 329 °C a kompozit PLLA/10Kp při teplotě 309 °C. Co je však zajímavé je skutečnost, že teplota degradace je ovlivněna také velikostí částic kávové sedliny v biopolymeru PLLA. Například, zatímco kompozit PLLA/1Kp (s průměrnou velikostí částic 229  $\mu\text{m}$ ) degraduje při teplotě 329 °C, tak kompozit PLLA/1Km (s průměrnou velikostí částic 23  $\mu\text{m}$ ) degraduje již při 300 °C, tedy o 30 °C dříve. Obdobně je tomu také např. při srovnání kompozitů PLLA/10Kp a PLLA/10Km atd. U teploty degradace odpovídající maximální úbytku hmotnosti lze pozorovat obdobný trend. Možnou příčinu velikosti částic kávové sedliny na tepelnou stabilitu PLLA polymeru lze spatřovat v přítomnosti mastných kyselin, které toto částicové plnivo obsahuje. Jak uvádí ve své studii Nekhamanurak a kol. [32] je esterová vazba kyseliny polymléčné citlivá na chemickou reakci s mastnou kyselinou při vysoké teplotě zpracování taveniny (např. při kompaundaci, vytlačování fólií apod.). Lze se tedy domnívat, že chemická reakce mezi vazbou mastných kyselin a esterovými skupinami PLA způsobila štěpení řetězce a indukovala tepelnou degradaci, která se může projevit bohužel také ve výsledných fyzikálních vlastnostech kompozitního materiálu. Se snižující se velikostí částic kávové sedliny se zvyšuje množství mastných kyselin na jejich povrchu (částice mají větší specifický povrch a na jejich povrchu tak bude větší množství mastných kyselin).

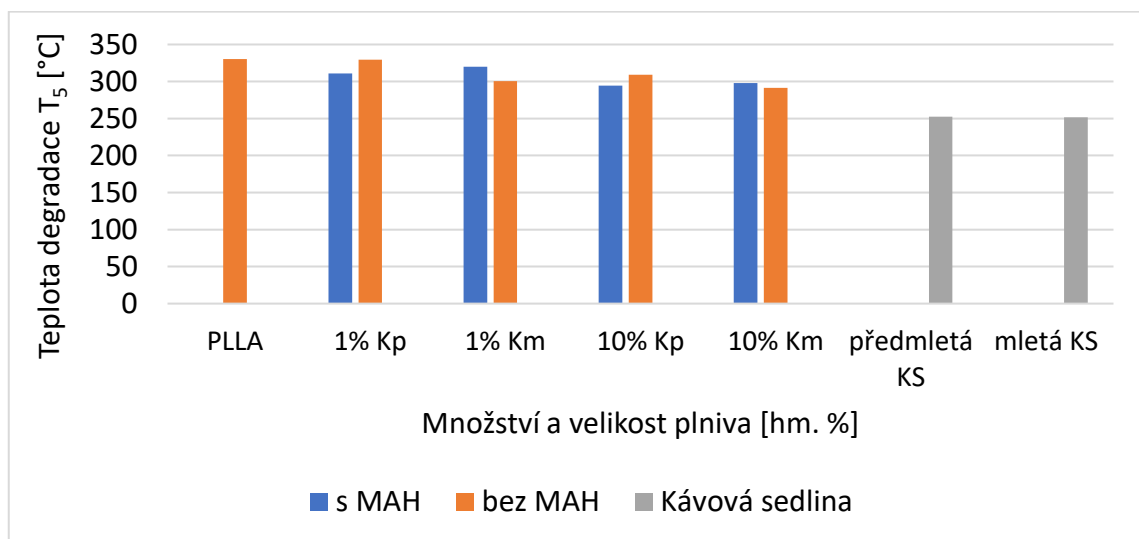
Z termogravimetrického měření dále vyplývá, že nevýhodou komerčně využívaného MAH je skutečnost, že na rozdíl od jiných typů monomerů používaných k roubování PLA, obsahuje kyselé skupiny, které přispívají k degradaci polymeru, neboť u kompozitu PLLA/PLLA-g-MAH(5)/1Kp došlo k degradaci cca o 19 °C dříve než u polymerního systému PLLA/1Kp.



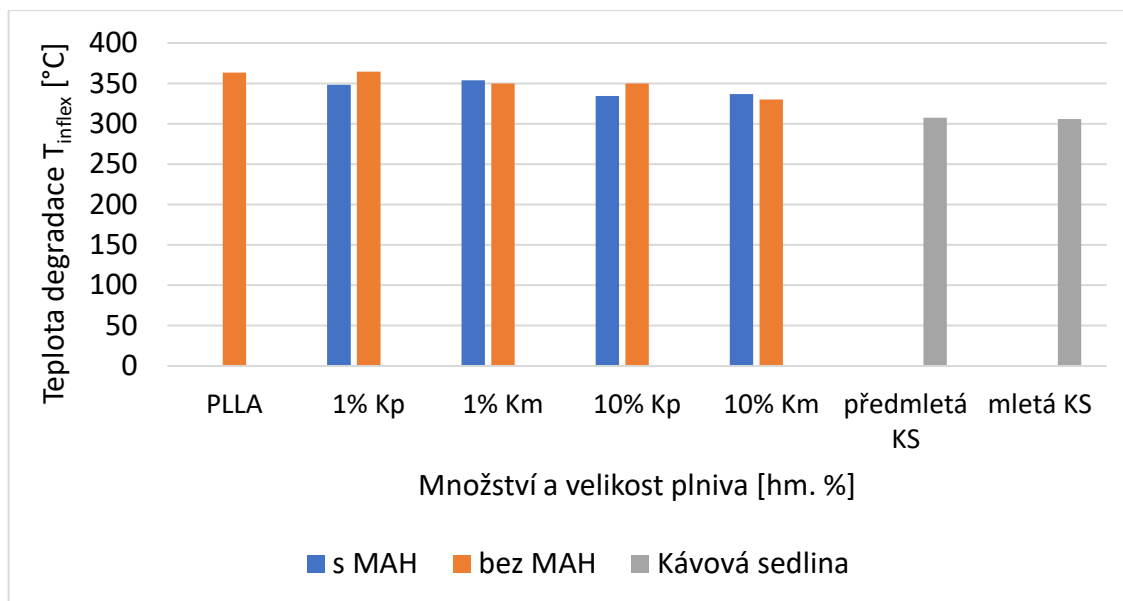
Obr. 4.2.1 TG křivka předmleté a mleté kávové sedliny



Obr. 4.2.2 Vliv velikosti a množství kávové sedliny na degradaci PLLA kompozitu



Obr. 4.2.3 Počátek tepelné degradace PLLA a PLLA kompozitních struktur s kávovou sedlinou

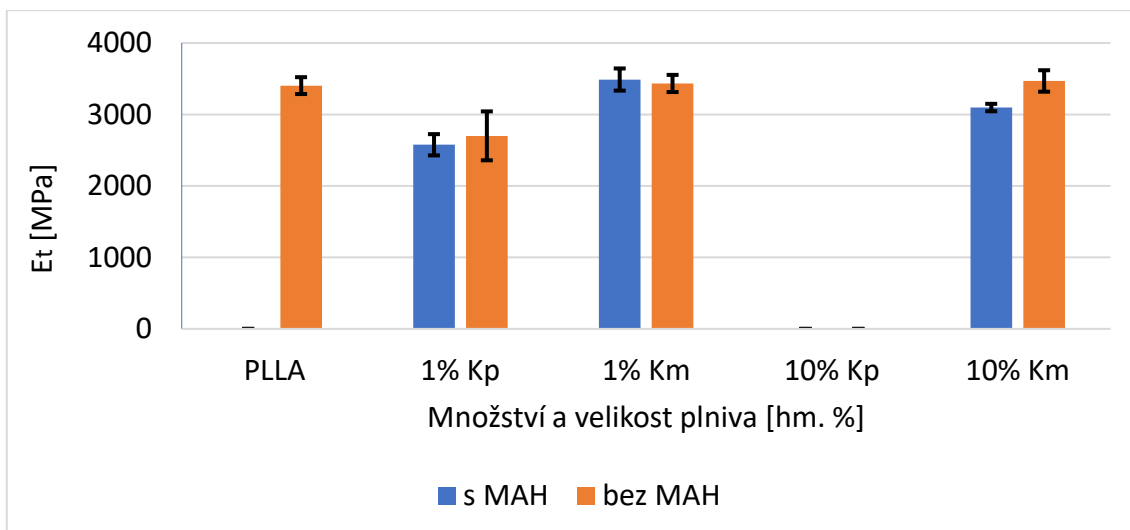


**Obr. 4.2.4** Teplota degradace PLLA a PLLA kompozitních struktur s kávovou sedlinou při maximálním úbytku hmotnosti

### 4.3 Tahové vlastnosti kompozitů

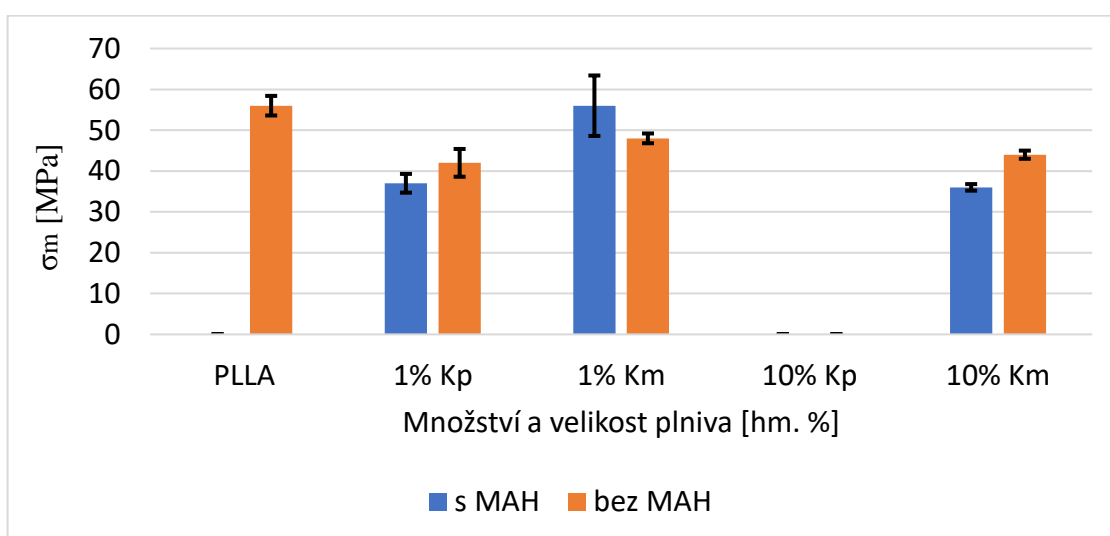
Tahové vlastnosti byly určeny na základně platné mezinárodní normy ČSN EN ISO 527-3. Hodnoty naměřené během měření jsou uvedeny v tab. 3.7.1. Jak je možné vidět na obr. 4.3.1, množství plniva a přítomnost MAH má na modul pružnosti zanedbatelný vliv. Pouze u PLLA s 10 hm. % mleté kávové sedliny a s MAH je možné pozorovat jeho mírný pokles, což může být způsobeno tepelným poškozením kompozitu v důsledku přítomnosti kyselých skupin u MAH. Oproti tomu velikost částic ovlivňuje modul pružnosti mnohem více. U vzorků s 1 % předmleté kávové sedliny (Kp) došlo k výraznému poklesu modulu pružnosti v tahu až o 24 %. V případě mleté kávové sedliny zůstala hodnota modulu pružnosti v tahu (při srovnání s PLLA) naopak zachována, a to jak při obsahu částicového plniva 1 hm. %, tak i při 10 hm. %, kdy má kompozit cca dvakrát větší vlhkost. Se zvyšující se vlhkostí dochází u polymerů k poklesu modulu pružnosti, je proto pozitivní, že i se zvyšujícím se množstvím kávové sedliny modul pružnosti kompozitů neklesá, pravděpodobně v důsledku zvyšujícího se stupně krystalinity materiálu. V případě kompozitu s předmletou kávovou sedlinou (Kp) lze nižší hodnotu modulu pružnosti vysvětlit velikostí a distribucí plniva v matrici, které neplní funkci center procesů disipujících energii, ale působí jako koncentrátor napětí (na rozdíl od částicového plniva menší velikosti). U fólie s 10 hm. % předmleté kávové sedliny nebylo možné tahové charakteristiky stanovit vzhledem k trhlinám, které vznikaly během procesu vytlačování vlivem velikosti a množství částicového plniva (viz obr. 3.3.7).





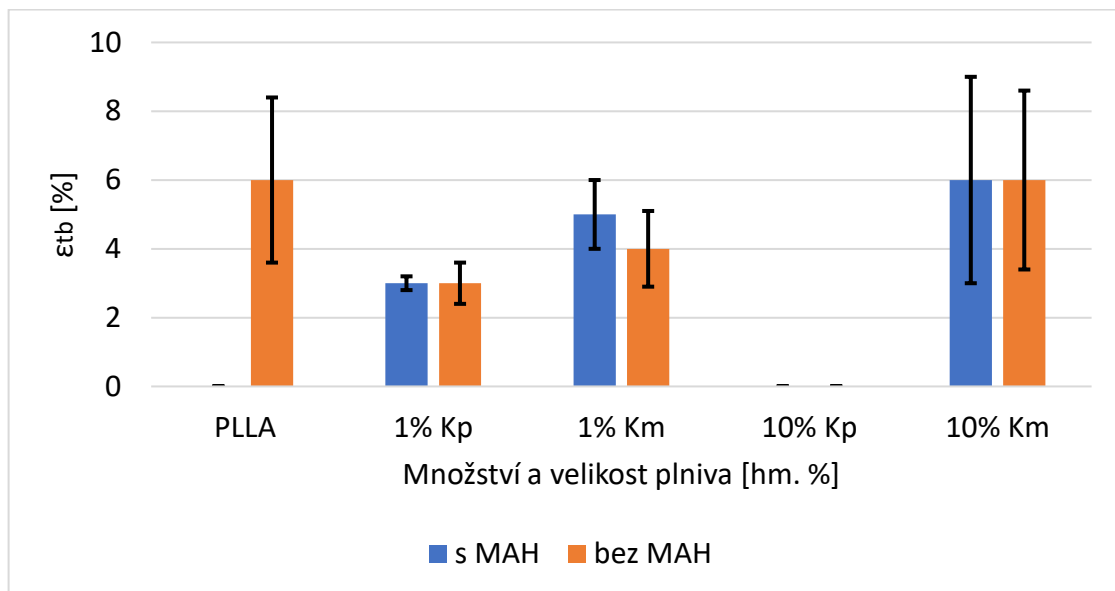
**Obr. 4.3.1** Modul pružnosti v tahu PLLA a PLLA kompozitních materiálů s kávovou sedlinou

Na obr. 4.3.2 je znázorněn graf závislosti meze pevnosti v tahu na velikosti a množství plniva v PLLA matrici. Stejně jako u modulu pružnosti i zde dochází u vzorků s 1 hm. % předmleté kávové sedliny (Kp) k výraznému poklesu meze pevnosti oproti stejnému množství mleté kávové sedliny (Km) a to až o 34 %. Se vzrůstajícím množstvím plniva mez pevnosti také klesá. Vzhledem k nedokonalé adhezi mezi plnivem a matricí bylo snížení meze pevnosti očekávané. Potvrzují to také snímky lomové plochy kompozitních materiálů pořízené na elektronovém mikroskopu, na kterých je špatná přilnavost vidět. U kompozitu s 10 hm. % mleté kávové sedliny (Km) došlo oproti PLLA k poklesu meze pevnosti o 21 %, resp. o 36 % v případě roubování řetězců PLLA anhydridem kyseliny maleinové.



**Obr. 4.3.2** Mez pevnosti v tahu PLLA a PLLA kompozitních materiálů s kávovou sedlinou

Vliv kávové sedliny na tažnost kompozitu je obdobný jako u předchozích tahových charakteristik. Již sama PLLA matrice je křehký materiál a přidáním částicového plniva je křehkost více podpořena. Jak lze vidět na obr. 4.3.3, přidáním 1 hm. % předmleté kávové sedliny (Kp) se tažnost materiálu zhorší o 50 %, zatímco při přidání stejného množství mletého plniva (Km) je tažnost snížena cca o 30 %, což podporuje tvrzení, že při větší velikosti částic plniva, působí toto jako koncentrátor napětí, které způsobí předčasné porušení materiálu. Překvapivý je výsledek u vzorků s 10 hm. % mleté kávové sedliny (Km), kdy nedošlo k žádné změně, co se týče tažnosti. Vzhledem k rozptylu měřených hodnot jsou však změny tažnosti u kompozitních struktur s mletou kávovou sedlinou (Km) statisticky nevýznamné a při porovnání s PLLA matricí lze konstatovat, že mletím částicového plniva byla zachována tažnost materiálu.



*Obr. 4.3.3 Poměrné prodloužení při přetržení PLLA a PLLA kompozitních materiálů s kávovou sedlinou*

#### 4.4 Dynamicko-mechanické vlastnosti kompozitů

Cílem dynamicko-mechanické analýzy bylo sledování účinku kávové sedliny na viskoelastické vlastnosti kompozitního materiálu. Měření bylo realizováno v laboratořích katedry materiálového inženýrství na Fakultě textilní. S ohledem na dostupnost zařízení a časové možnosti bylo možné měření realizovat pouze na dvou vzorcích z každé kompozitní struktury. V rámci této bakalářské práce se jedná o úvodní fázi studie hodnocení dynamicko-mechanických vlastností a z naměřených výsledků, které jsou uvedeny v tab. 3.7.1 a v příloze 6, je zřejmé, že pro zvýšení jejich validity by bylo žádoucí

zvýšit četnost měření. Nicméně z provedeného měření lze konstatovat, že přidavkem částicového přírodního plniva v podobě kávové sedliny dochází k zvyšování hodnoty imaginární (ztrátové) složky komplexního modulu pružnosti v tahu ( $E''$ ), která charakterizuje tlumící vlastnosti kompozitního materiálu. Přidáním 10 hm. % mleté kávové sedliny (Km) došlo k zvýšení ztrátového modulu pružnosti v tahu při teplotě 30 °C o 59 % a při teplotě 50 °C (počátku skelného přechodu) o 88 %. Nárůst ztrátového modulu v tahu při teplotě 50 °C je dán zvyšujícím se podílem viskoelastické deformace materiálu na úkor ideálně elastické deformace. Obdobnou změnu vykazuje také činitel vnitřního tlumení ( $\tan \delta$ ), kdy byl u PLLA kompozitu s 10 hm. % mleté kávové sedliny zaznamenán jeho dvojnásobný nárůst při teplotě 30 °C, resp. čtyřnásobný při teplotě 50 °C oproti PLLA.

Vliv větší velikosti částic plniva v matrici, které se u fólií projevují jako koncentrátoři napětí, diskutovaný v kap. 4.3, je zřejmý i z výsledků DMA. Kompozity s 1 hm. % předmleté kávové sedliny (o průměrné velikosti částic 229  $\mu\text{m}$ ) vykazují oproti PLLA a kompozitům s mletou kávovou sedlinou (o průměrné velikosti částic 23  $\mu\text{m}$ ) náhlý pokles reálné i imaginární (ztrátové) složky komplexního modulu pružnosti v tahu, který je způsoben vnitřní napjatostí vzorku. Ostatní drobné nuance u výsledků DMA jsou způsobeny nedostatečnou četností měření.

## 5 Závěr

Cílem bakalářské práce bylo vyhodnocení strukturních a fyzikálních vlastností polymerních struktur na bázi PLLA a kávové sedliny. Částicové plnivo bylo v kompozitech zastoupeno 1 a 10 hm. % předmleté či mleté kávové sedliny o střední velikosti částic 229  $\mu\text{m}$  a 23  $\mu\text{m}$ . Pro dosažení lepších strukturních vlastností byly řetězce PLLA roubovány anhydridem kyseliny maleinové (MAH).

Při vytlačování bylo zjištěno, že velikost částic kávové sedliny hraje významnou roli při výrobě kompaktní fólie. Kompozity s předmletou kávovou sedlinou o průměrné velikosti částic 229  $\mu\text{m}$  a množství 10 hm. % nebylo možné použít k výrobě kvalitní fólie. Tak jak ukazuje obrazová dokumentace, fólie má v oblasti částicového plniva řadu trhlin, což také nedovolilo vyřezat vzorky zkušebních těles pro hodnocení jejich tahových vlastností. Ostatní kompozitní struktury se podařilo vytlačit s dostatečnou kvalitou. V rámci mikroskopického studia struktury kompozitních fólií pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu byla potvrzena dobrá distribuce částic plniva a u kompozitů s mletou kávovou sedlinou (Km) také velmi dobré obalení plniva biopolymerní maticí. Naopak ve všech studovaných případech byla zjištěna špatná adheze mezi maticí a plnivem a to i při roubování řetězců PLLA pomocí MAH. Pravděpodobně k tomu došlo z důvodu použití hydrofobní matrice a hydrofilního plniva, které nebylo nijak povrchově ošetřeno.

Studiem nadmolekulární struktury metodou DSC byl zjištěn pozitivní vliv množství částic kávové sedliny v kompozitu na stupeň krystalinity PLLA. Kompozitní struktura s 10 hm. % kávové sedliny krystalizuje lépe než kompozit s 1 hm. % i při vyšších rychlostech chlazení. Vliv velikosti částic na stupeň krystalinity nebyl prokázán. Pro praktické využití byl nejdůležitější první ohřev, kde byl zaznamenán vliv množství plniva a také kompatibilizačního činidla na stupeň krystalinity PLLA. Oba faktory ovlivnily výsledky pozitivně, jelikož při vyšším obsahu plniva a přítomnosti MAH byl stupeň krystalinity kompozitu největší (nárůst až 5x). Zatímco fólie z PLLA L 130 vykazovala stupeň krystalinity 4 %, u kompozitní fólie s 10 hm. % kávové sedliny bylo dosaženo stupně krystalinity až 20 %. V rámci studia krystalizace PLLA s 10 hm. % kávové sedliny (při různých termodynamických podmínkách chlazení) bylo zjištěno, že při pomalé rychlosti chlazení (5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) lze u daného typu kompozitu dosáhnout stupně krystalinity až 47 %. DSC měření tak jednoznačně prokázalo nukleační účinek kávové sedliny při

krystalizaci PLLA, přičemž při pomalých rychlostech chlazení (do 10 °C/min) a větším obsahu plniva (10 hm. %) byla zcela potlačena sekundární (dodatečná) krystalizace kompozitních struktur při jejich následném ohřevu, která se jinak negativně projevuje na tvarové stálosti dílu a má za následek vyšší hodnotu jeho smrštění i změnu jeho mechanických vlastností (zvyšuje křehkost). Metodou termogravimetrie (TG) byly zjišťovány hodnoty teploty počátku termické degradace. Jak bylo očekáváno, při zvyšování množství kávové sedliny se posouvala hodnota počátku degradace na nižší teploty. Z výsledků termické analýzy předmleté (Kp) a mleté kávové sedliny (Km) nebyl očekáván vliv velikosti částic na počátek tepelné degradace PLLA. Nicméně kompozitní struktury s mletým částicovým plnivem (Km) začaly degradovat dříve. Příčinou je pravděpodobně přítomnost mastných kyselin v částicovém plnivu, jejichž množství se zvyšuje s větším specifickým povrchem částic a při zpracování (kompaundaci a vytlačování) chemicky reaguje s esterovými skupinami PLLA. Důsledkem chemické reakce je štěpení polymerních řetězců. Rovněž použití maleinanhydridu se nejeví vzhledem k možné degradaci PLLA jako nejvhodnější způsob k zajištění adheze mezi maticí a plnivem, neboť obsahuje kyselé skupiny, které, jak ukazují výsledky termogravimetrie, podporují tepelnou degradaci. Řešením by mohlo být využití jiného typu monomeru než je MAH. V některé z navazujících studií (bakalářské nebo diplomové práci) by bylo proto vhodné využít roubování kyseliny polymléčné deriváty kyseliny itakonové, například dimethylester kyseliny itakonové (DMI) neobsahuje kyselé skupiny a podléhá pouze reesterifikaci a hydrolýze, což zaručuje nižší reaktivitu produktu vzhledem k PLLA-g-MAH.

Z hlediska hodnocení tahových vlastností, které byly stanoveny při statickém i dynamickém zatěžování, vyplynulo, že se snižující se velikostí částic kávové sedliny nedojde k poklesu modulu pružnosti v tahu a to ani při jejím větším obsahu v PLLA, kdy se zvyšuje míra navlhavosti kompozitního systému, která jinak negativně působí na pevnostní charakteristiky materiálu. U částicového kompozitu v souladu s předpoklady klesá mez pevnosti v tahu i poměrné prodloužení při přetržení (celková tažnost). Z hodnocení dynamicko-mechanického namáhání vyplynulo, že kávová sedlina v PLLA pozitivně přispívá k vnitřnímu tlumení kompozitního systému, resp. schopnosti tlumit mechanické vibrace. Měření všech tahových charakteristik jednoznačně poukázalo na vhodnost mletí částicového plniva, neboť větší částice působily jako koncentrátoři napětí.

## Použitá literatura

- [1] KROISOVÁ, Dora. *Biodegradovatelné polymery - úvod do problematiky*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2009. ISBN 978-80-7372-468-9.
- [2] Bioplasty jako významný trend současnosti. *Resinex* [online]. [cit. 2020-03-25]. Dostupné z: <https://www.resinex.cz/prumysl/bioplastics-current-important-trend.html>
- [3] Kolektiv autorů. *Moderní materiály*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2014. ISBN 978-80-7494-154-2.
- [4] Směrnice Evropského parlamentu a rady (EU). *EUR-LEX* [online]. 5.6.2019 [cit. 2020-05-12]. Dostupné z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/?uri=CELEX:32019L0904>
- [5] *European bioplastics: Bioplastics market data* [online]. [cit. 2020-04-16]. Dostupné z: <https://www.european-bioplastics.org/market/>
- [6] Macoszek, Aleš. *Biopolymery v technických aplikacích*. Ostrava. Bakalářská práce, 2010. VŠB-TU Ostrava.
- [7] VALEŠ, Petr. *Studie struktury a vlastností polymerních kompozitů na bázi PLA a kávové sedliny*. Liberec, 2019. Diplomová práce. TU v Liberci.
- [8] Organická chemie: Makromolekulární látky. *MojeChemie* [online]. [cit. 2020-07-14]. Dostupné z: [https://www.mojechemie.cz/Organick%C3%A1\\_Chemie:Makromolekul%C3%A1rn%C3%AD\\_1%C3%A1tky#Polykondenzace](https://www.mojechemie.cz/Organick%C3%A1_Chemie:Makromolekul%C3%A1rn%C3%AD_1%C3%A1tky#Polykondenzace)
- [9] VAŠÍČEK, Adam. *Biodegradabilní polymerní kompozity na bázi PLA, PHBV a rýžových slupek*. Liberec, 2019. Bakalářská práce. TU v Liberci.
- [10] TSUJI, H. Poly (lactid acid) stereocomplexes: A decade of progress. In *Advanced Drug Delivery Reviews*, roč. 107, s. 97 – 135. 2016
- [11] MAKARIV, Štefan. *Fyzikální vlastnosti a krystalizace polymerů PLLA/PDLA*. Liberec, 2020. Bakalářská práce. TU v Liberci.
- [12] BĚHÁLEK, Luboš a Jiří HABR. *Moderní plasty a vláknové kompozity*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2019. ISBN 978-80-7494-458-1.
- [13] JANČÁŘ, Josef. *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2003. ISBN 80-214-2443-5.
- [14] PTÁČKOVÁ, Eva. *Morfologie a vlastnosti nových kompozitních systémů s polymerní maticí*. Praha, 2015. Bakalářská práce. ČVUT v Praze.

- [15] KRATOCHVÍL, Bohumil, Václav ŠVORČÍK a Dalibor VOJTĚCH. *Úvod do studia materiálů*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005. ISBN 80-7080-568-4.
- [16] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu II*. 2. opr. a rozš. vyd. Brno: CERM, 2002. ISBN 80-7204-248-3.
- [17] Kompozity s bioplňivy - úspěšné řešení z České republiky. *Gate2Biotech* [online]. 10.10.2014 [cit. 2020-04-13]. Dostupné z: <http://www.gate2biotech.cz/kompozity-s-bioplňivy-uspesne-reseni-z-ceske-republiky/>
- [18] REYNE, Maurice a Préface Frédérique MUTEL. *Flax and Hemp fibres: a natural solution for the composite industry*. 1st ed. Paris: JEC, 2012. ISBN 978-2-9526276-1-0.
- [19] GORIPARTHI, Bhanu K., K.N.S. SUMAN, Mohan Rao NALLURI, Mahbub HASAN a Sabu THOMAS. Processing and characterization of jute fiber reinforced hybrid biocomposites based on polylactide/polycaprolactone blends. *Polymer Composites*. 2012, 33(2), s. 237-244. DOI: 10.1002/pc.22145. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pc.22145>
- [20] SAWPAN, Moyeenuddin A., Kim L. PICKERING, Alan FERNYHOUGH, J. BAYER R., P.J. HERRERA-FRANCO a P. MUTJÉ. Effect of various chemical treatments on the fibre structure and tensile properties of industrial hemp fibres: Evaluation of flexural properties and impact strength. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2011, 42(8), s. 888- 895. DOI: 10.1016/j.compositesa.2011.03.008. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359835X11000789>
- [21] *Přírodní rostlinná vlákna* [online]. Dostupné z: <http://slideplayer.cz/slide/2329158>
- [22] Wu, Chin-San. Renewable resource-based green composites of surface-treated spent coffee grounds and polylactide: Characterisation and biodegradability. *Polymer Degradation and Stability* (121), 2015.
- [23] STEHNOVÁ, Ivana. *Vlastnosti nanokompozitu na bázi PHB a HNT*. Brno. Bakalářská práce, 2016. VUT v Brně.
- [24] ŠUBA, Oldřich. *Mechanika polymerů a kompozitů*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2011. ISBN 978-80-7454-015-8.
- [25] DAĐOUREK, Karel. *Kompozitní materiály - druhy a jejich užití*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2007. ISBN 978-80-7372-279-1.

- [26] HABR, Jiří. *Výzkum technologie přípravy a zpracování biokompozitů s PLA matricí a vlákný rostlinného původu*. Liberec, 2016. Disertační práce. TU v Liberci.
- [27] *Produktový list PLA Luminy® L130* [online]. [cit. 2020-07-08]. Dostupné z: <https://www.total-corbion.com/media/1061/pds-luminy-1130-190507.pdf>
- [28] Physicochemical Characterization of Spent Coffee Ground (Coffea Arabica L) and its Antioxidant Evaluation. *ResearchGate* [online]. 10.11.2018 [cit. 2020-07-08]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/329104485\\_Physicochemical\\_Characterization\\_of\\_Spent\\_Coffee\\_Ground\\_Coffea\\_Arabica\\_L\\_and\\_its\\_Antioxidant\\_Evaluation](https://www.researchgate.net/publication/329104485_Physicochemical_Characterization_of_Spent_Coffee_Ground_Coffea_Arabica_L_and_its_Antioxidant_Evaluation)
- [29] Firemní materiály společnosti Xplore Instruments BV [online]. [cit. 2020-07-08]. Dostupné z: <http://www.xplore-together.com/products/micro-compounders/mc-15-ht>
- [30] J.-R.Sarasua, R. E. Prud'Homme, M. Wisniewski, A. LeBorgne, a N.Spassky, „Crystallization and melting behavior of polylactides", *Macromolecules*, 31(12),s. 3895–3905, 1998.
- [31] *Analýza obsahu vlhkosti: postupy, základní principy*. Firemní brožura. Praha: Mettler Toledo, 2013
- [32] The influence of micro-/nano-CaCO<sub>3</sub> on thermal stability and melt rheology behavior of poly(lactid acid), 2014. *ScienceDirect* [online]. [cit. 2020-07-12]. Dostupné z: [reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S1876610214010017?token=8FCFCCC874A55060F88007C62F6DFAB7F85F1B6241EE0674AF610A273E6F64B2EE94A799FF65D12FD849A84E5E4A574](http://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S1876610214010017?token=8FCFCCC874A55060F88007C62F6DFAB7F85F1B6241EE0674AF610A273E6F64B2EE94A799FF65D12FD849A84E5E4A574)



# Seznam příloh

**Příloha 1:** Distribuční křivky velikosti částic předmleté a mleté kávové sedliny

**Příloha 2:** DSC křivky kompozitních struktur

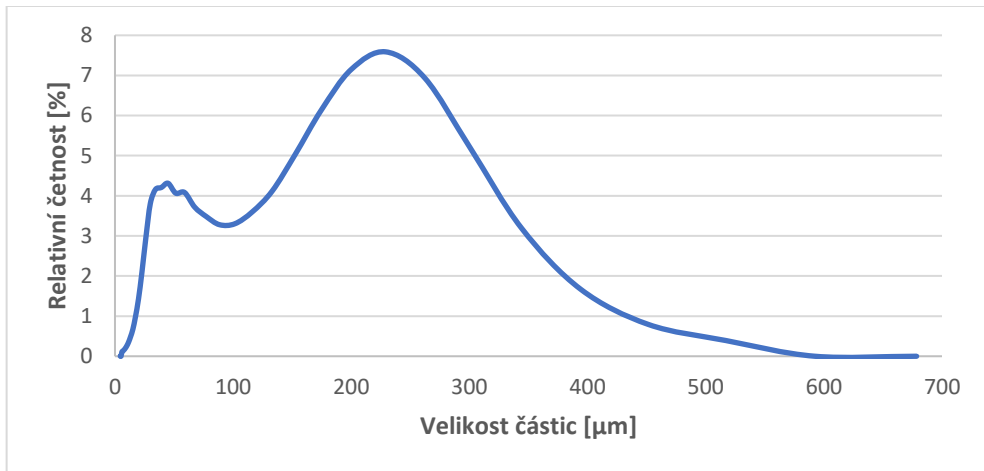
**Příloha 3:** TG křivky kompozitních struktur

**Příloha 4:** Výsledky tahových zkoušek kompozitních struktur

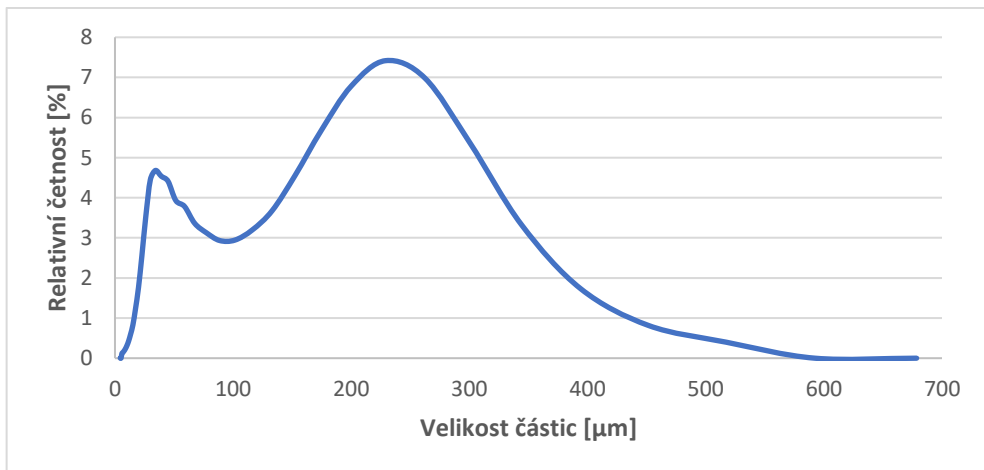
**Příloha 5:** DMA křivky kompozitních struktur

**Příloha 6:** Výsledky dynamicko-mechanické analýzy

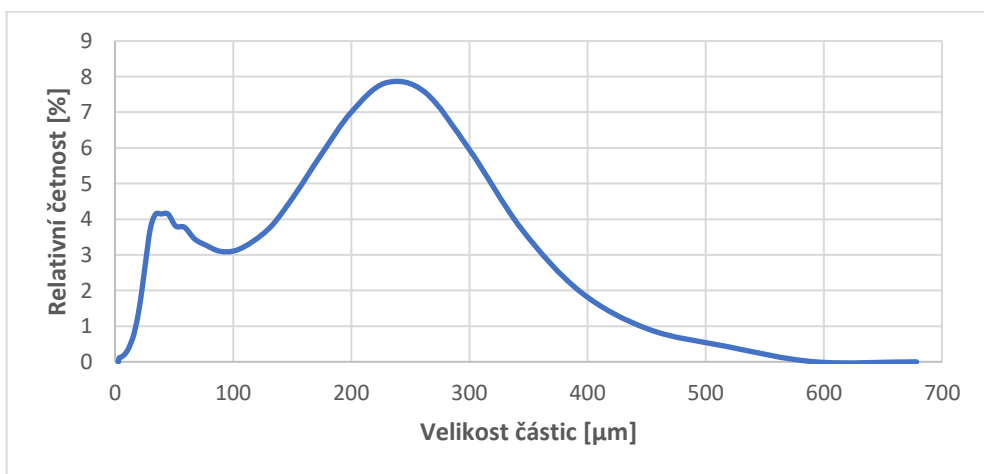
**Příloha 1:** Distribuční křivky velikosti částic předmleté a mleté kávové sedliny



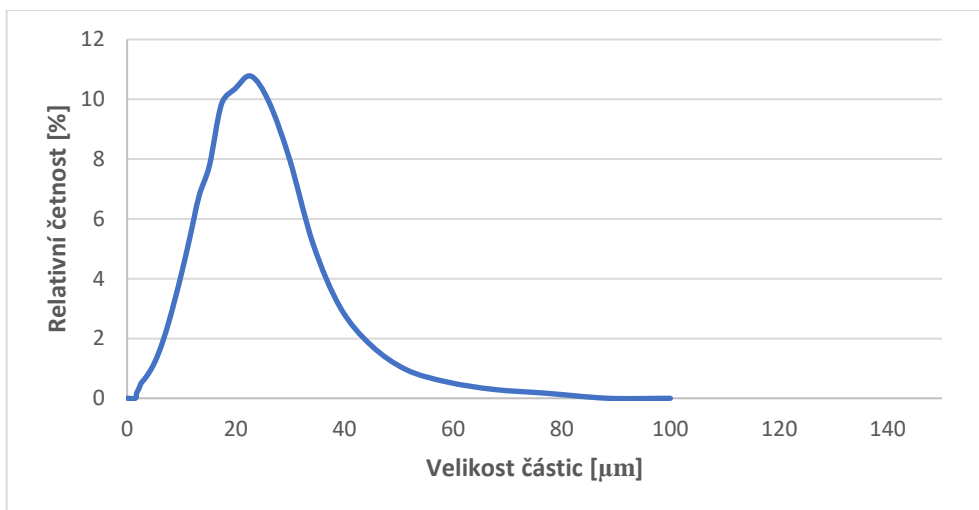
*P1/1 Distribuční křivka velikosti částic předmleté kávové sedliny, první měření*



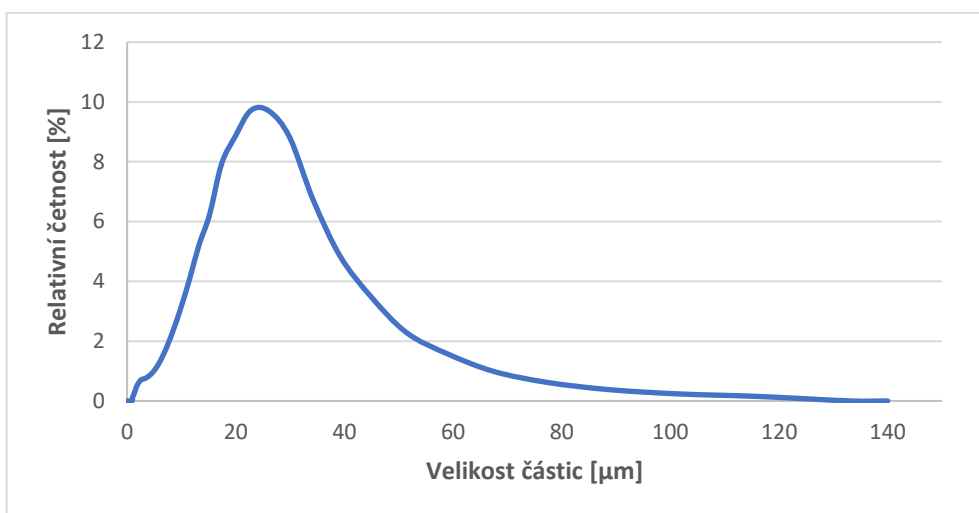
*P1/2 Distribuční křivka velikosti částic předmleté kávové sedliny, druhé měření*



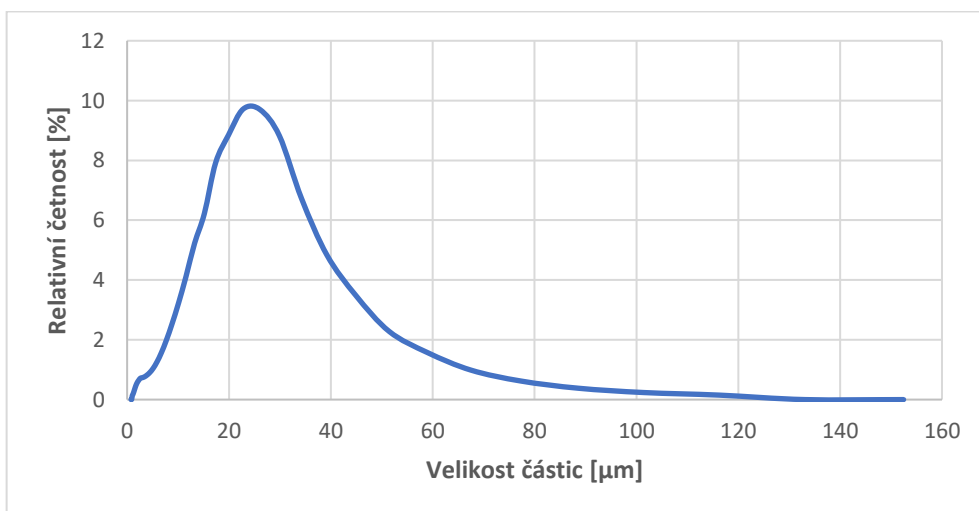
*P1/3 Distribuční křivka velikosti částic předmleté kávové sedliny, třetí měření*



*PI/4 Distribuční křivka velikosti částic mleté kávové sedliny, první měření*

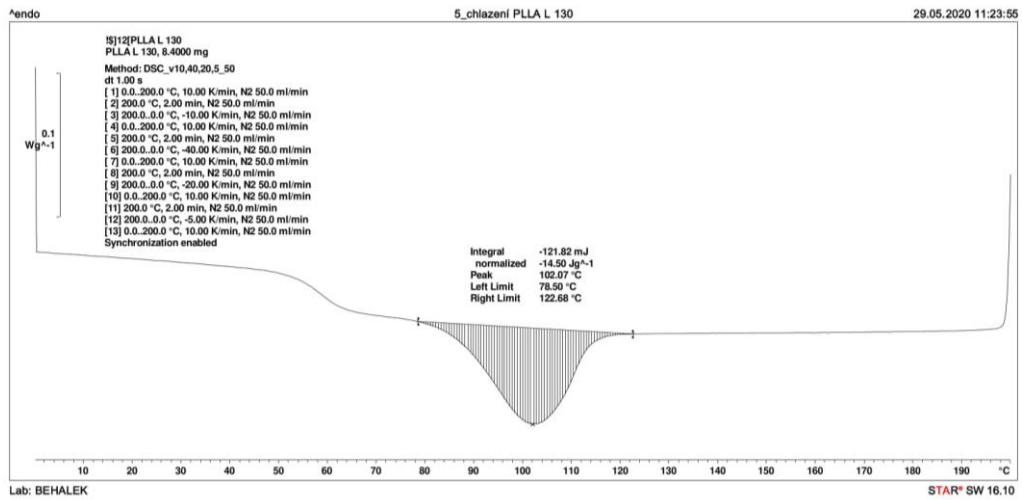


*PI/5 Distribuční křivka velikosti částic mleté kávové sedliny, druhé měření*

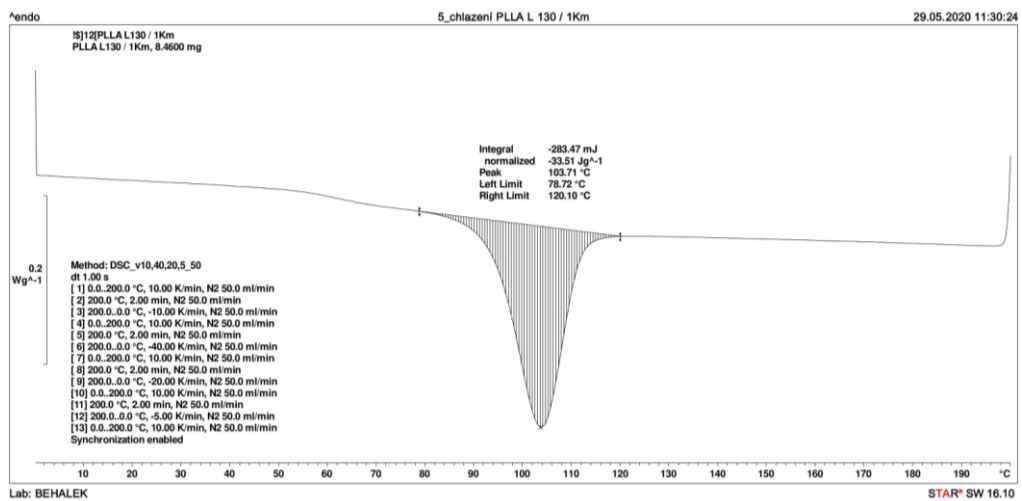


*PI/6 Distribuční křivka velikosti částic mleté kávové sedliny, třetí měření*

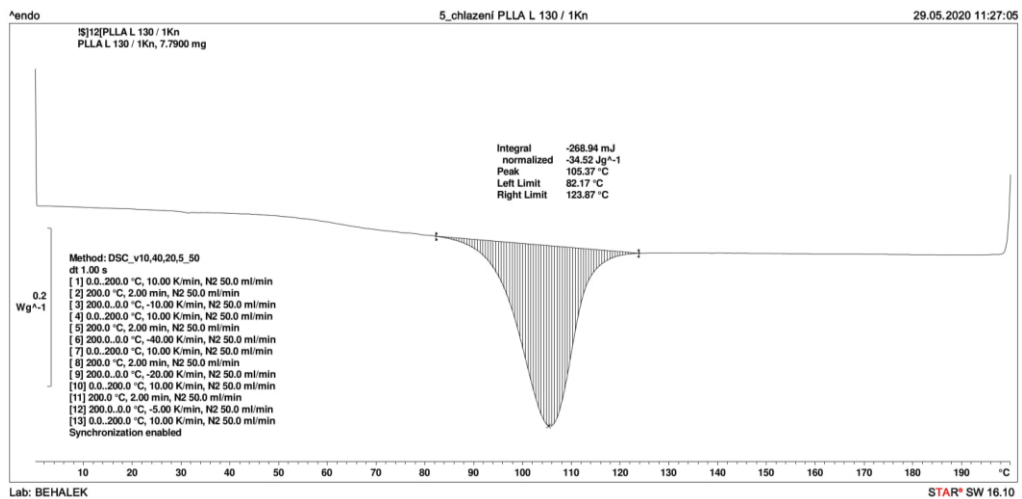
## Příloha 2: DSC křivky kompozitních struktur



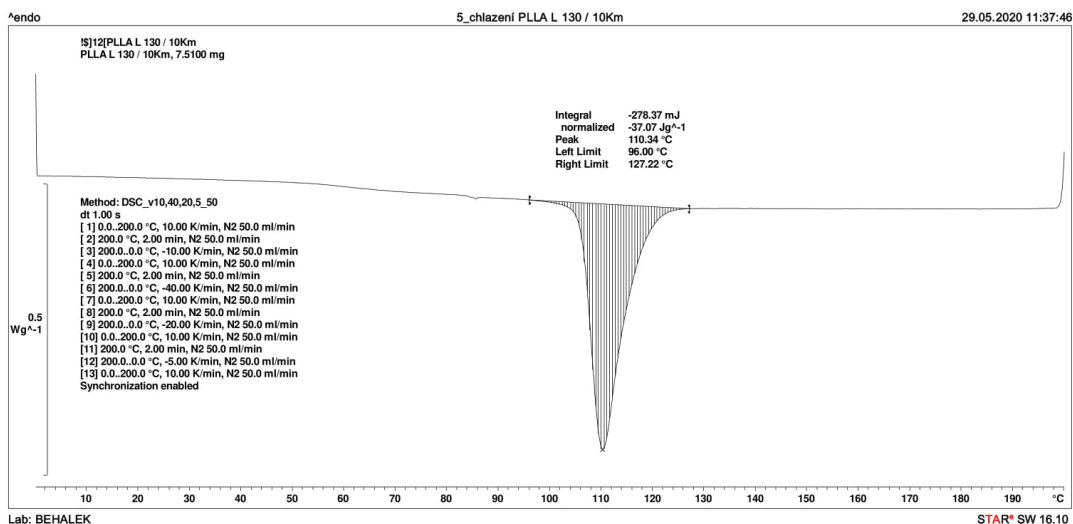
*P2/1 DSC křivka, 5 °C/min chlazení PLLA L 130*



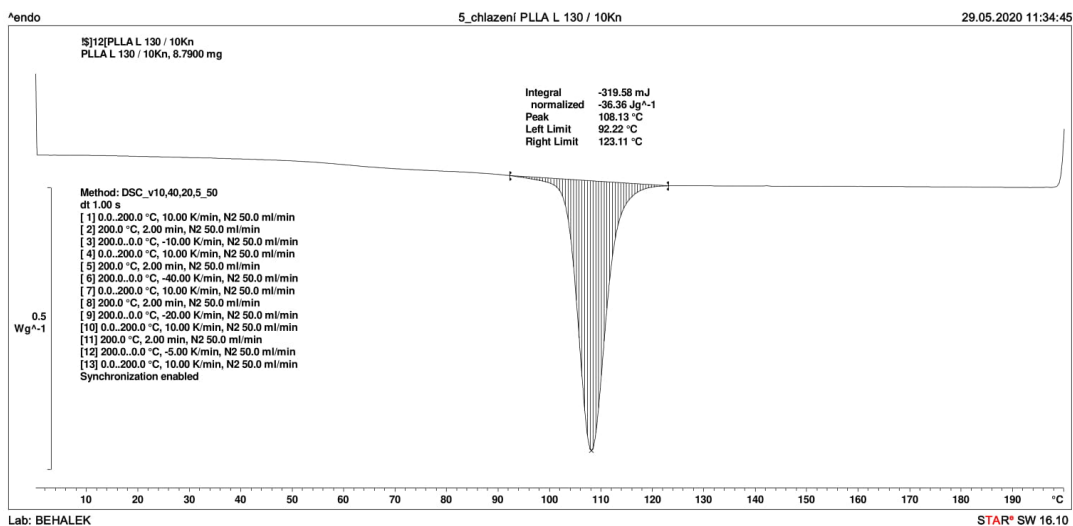
*P2/2 DSC křivka, 5 °C/min chlazení PLLA/1Km*



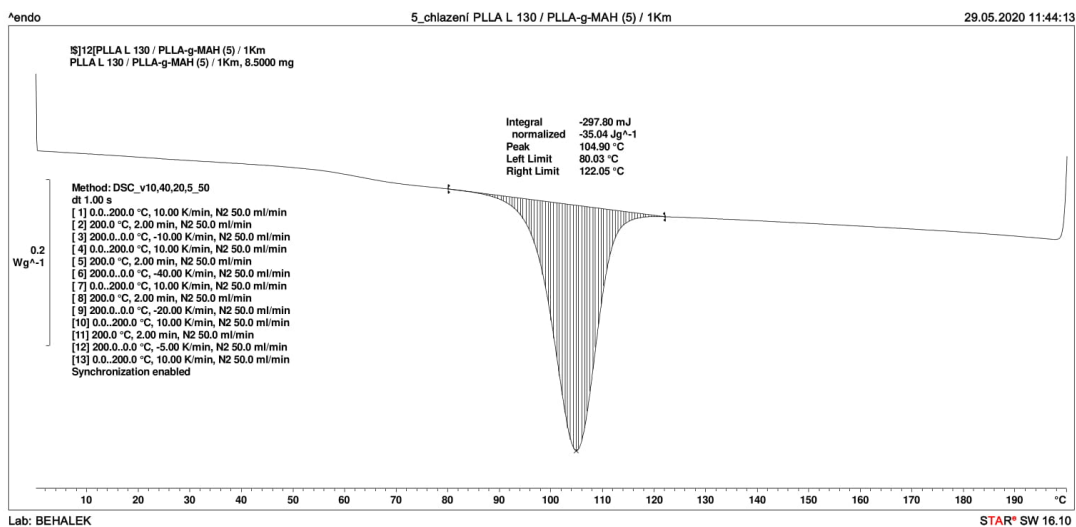
*P2/3 DSC křivka, 5 °C/min chlazení PLLA/1Kp*



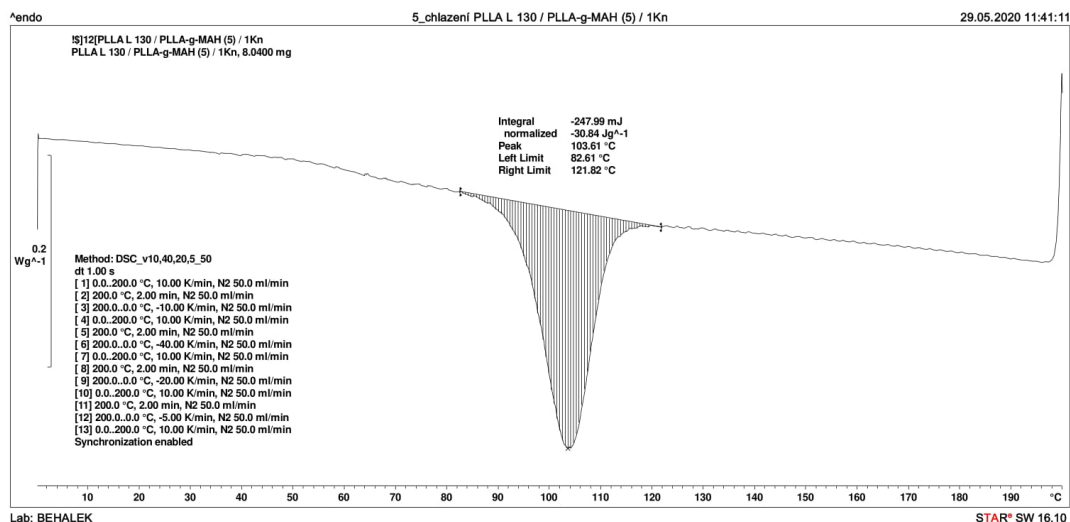
*P2/4 DSC křivka, 5 °C/min chlazení PLLA/10Km*



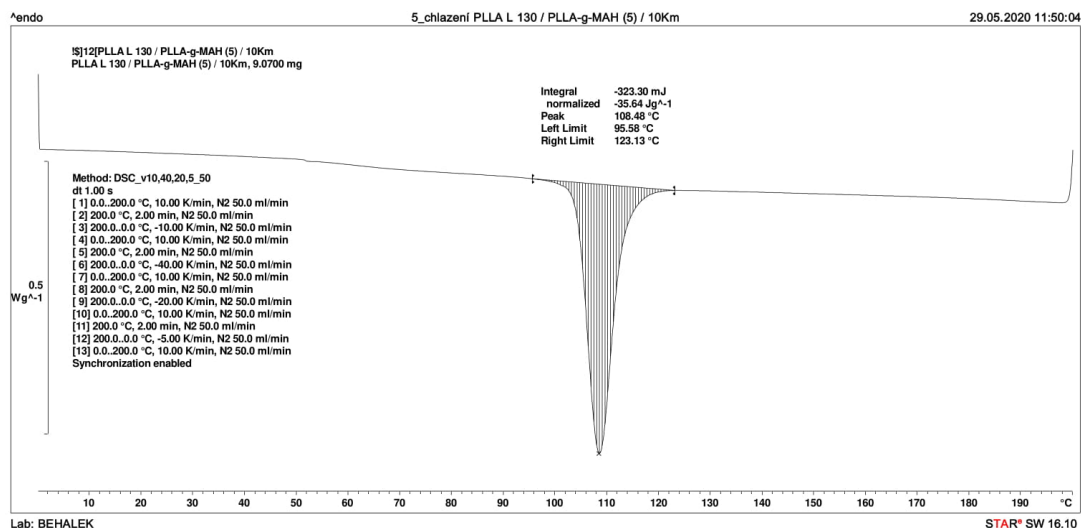
*P2/5 DSC křivka, 5 °C/min chlazení PLLA/10Kp*



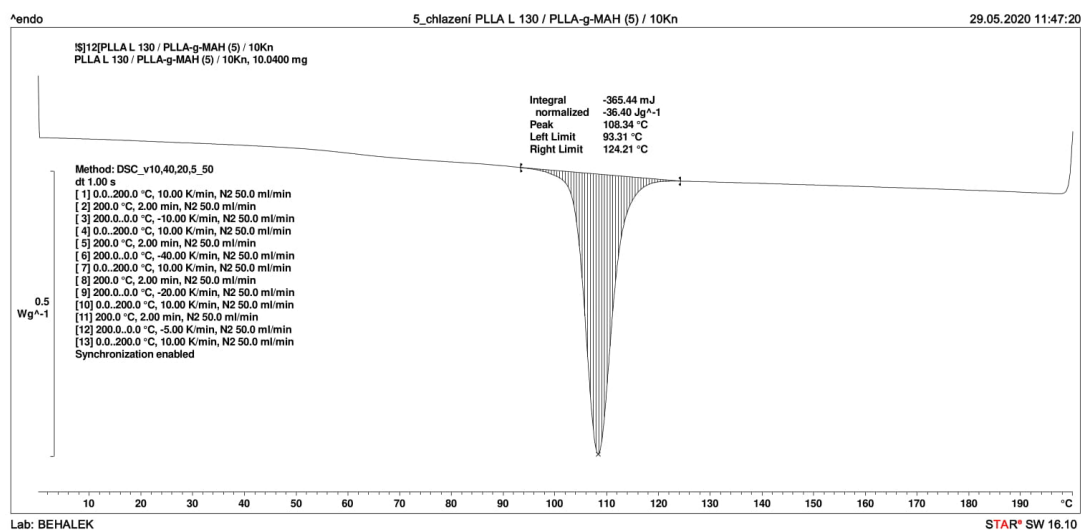
*P2/6 DSC křivka, 5 °C/min chlazení PLLA/PLLA-g-MAH(5)/1Km*



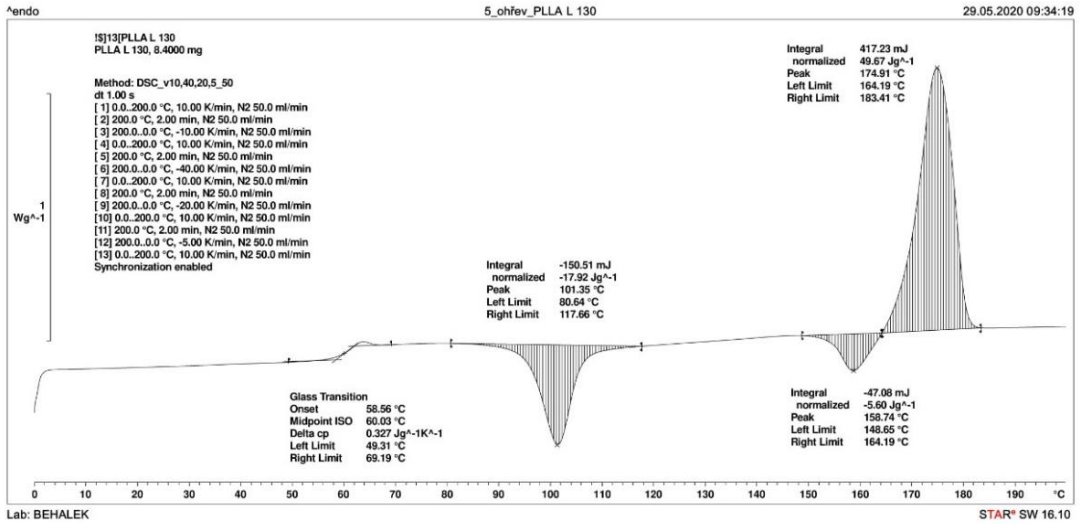
*P2/7 DSC křivka, 5 °C/min chlazení PLLA/PLLA-g-MAH(5)/1Kp*



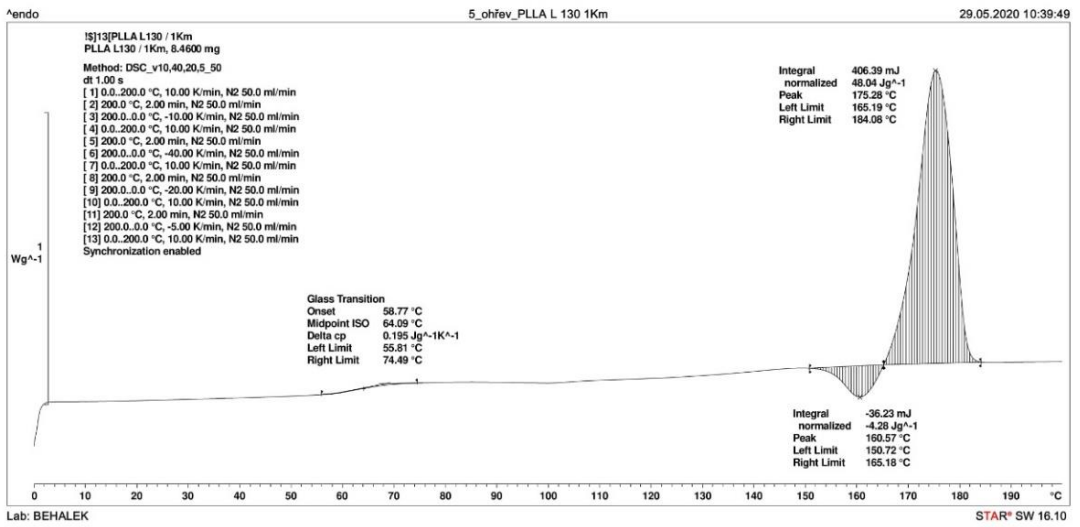
*P2/8 DSC křivka, 5 °C/min chlazení PLLA/PLLA-g-MAH(5)/10Km*



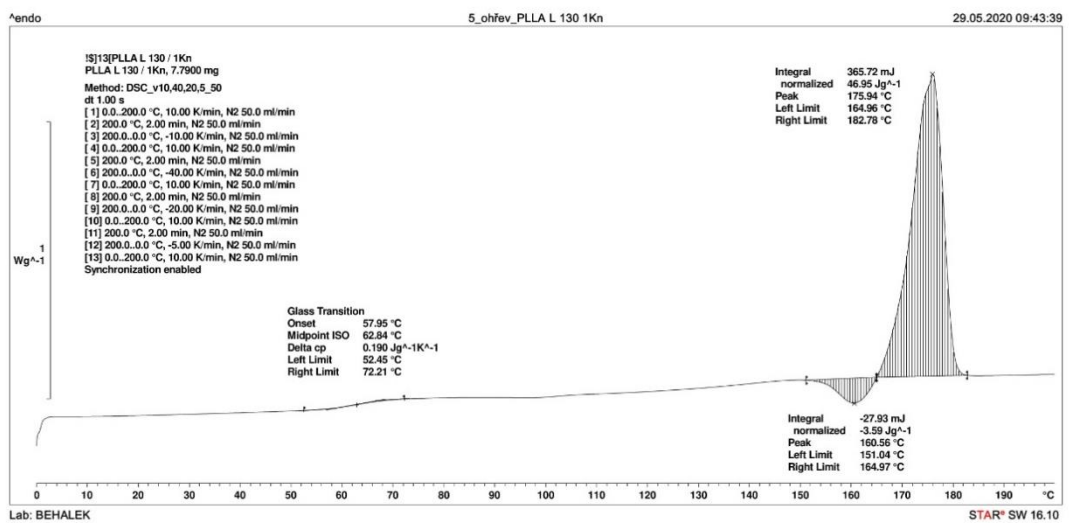
*P2/9 DSC křivka, 5 °C/min chlazení PLLA/PLLA-g-MAH(5)/10Kp*



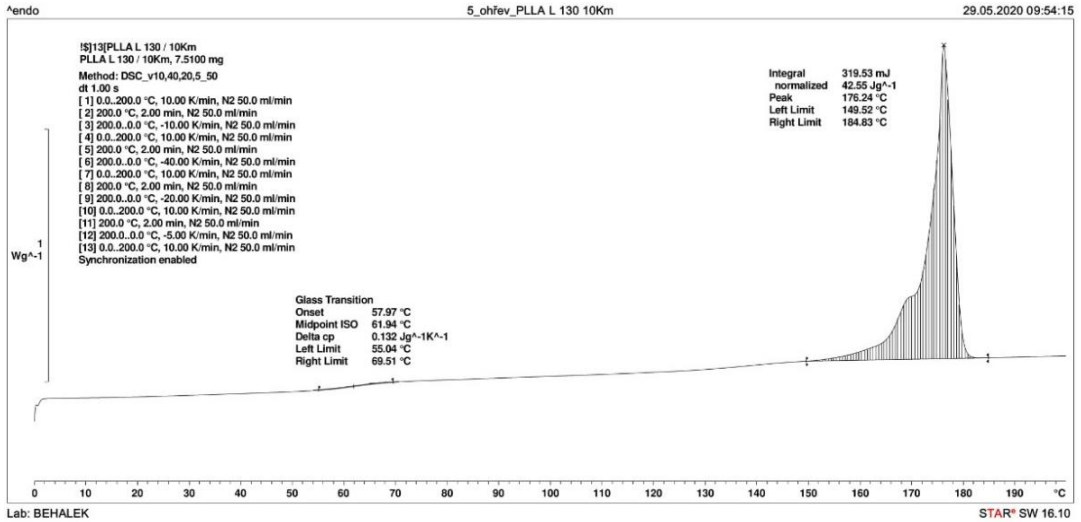
*P2/10 DSC křivka, ohřev po 5 °C/min chlazení PLLA L 130*



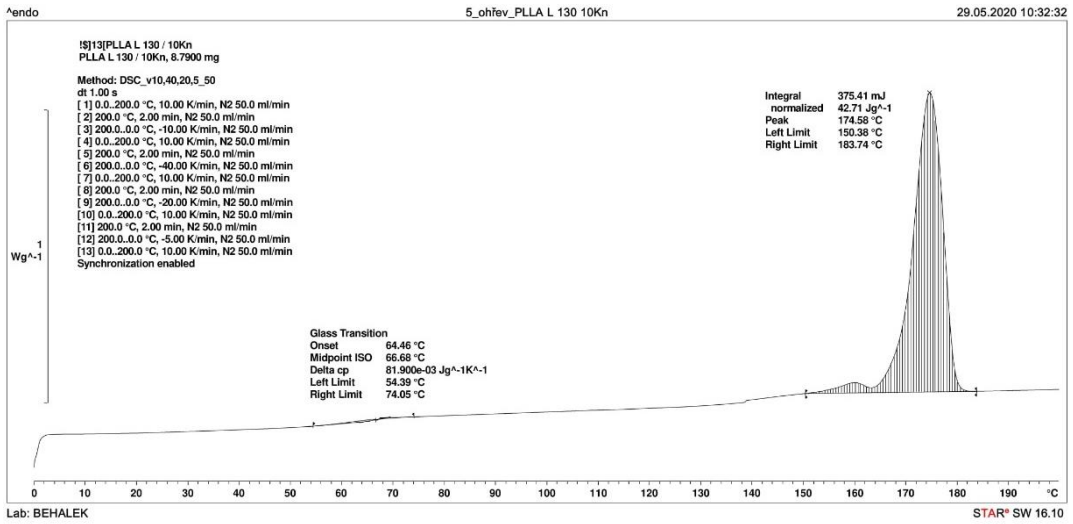
*P2/11 DSC křivka, ohřev po 5 °C/min chlazení PLLA/1Km*



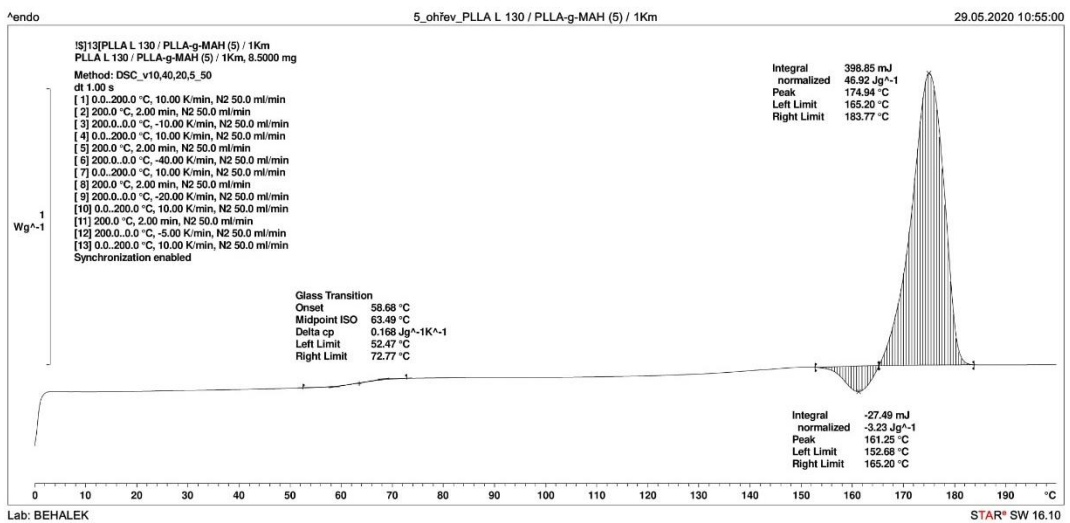
*P2/12 DSC křivka, ohřev po 5 °C/min chlazení PLLA/1Kp*



*P2/13 DSC křivka, ohřev po 5 °C/min chlazení PLLA/10Km*

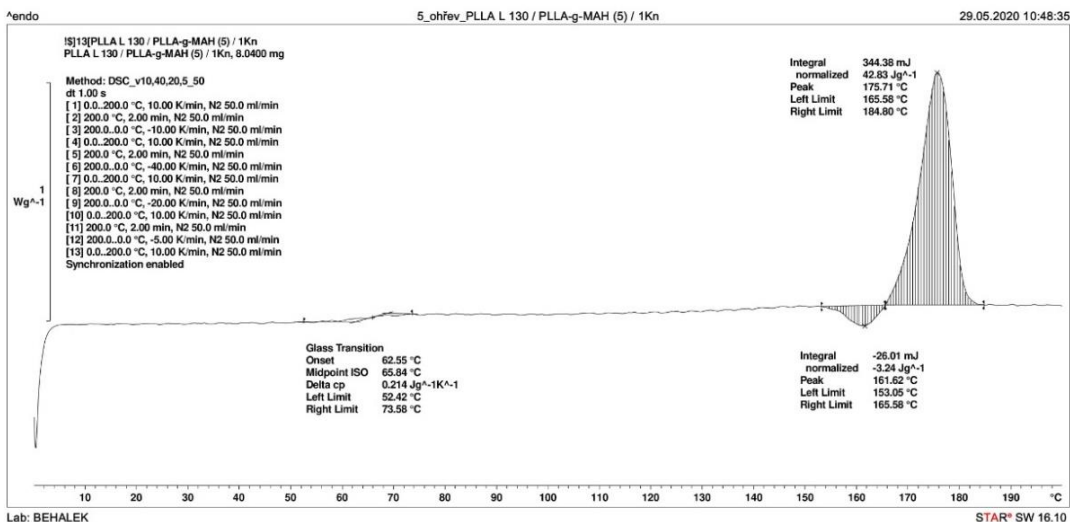


*P2/14 DSC křivka, ohřev po 5 °C/min chlazení PLLA/10Kp*

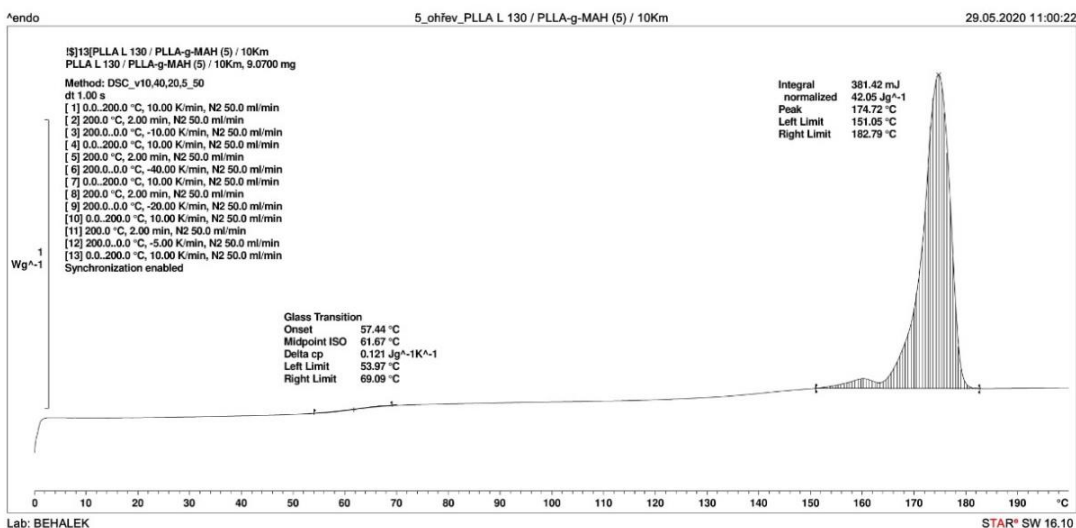


*P2/15 DSC křivka, ohřev po 5 °C/min chlazení PLLA/PLLA-g-MAH(5)/1Km*

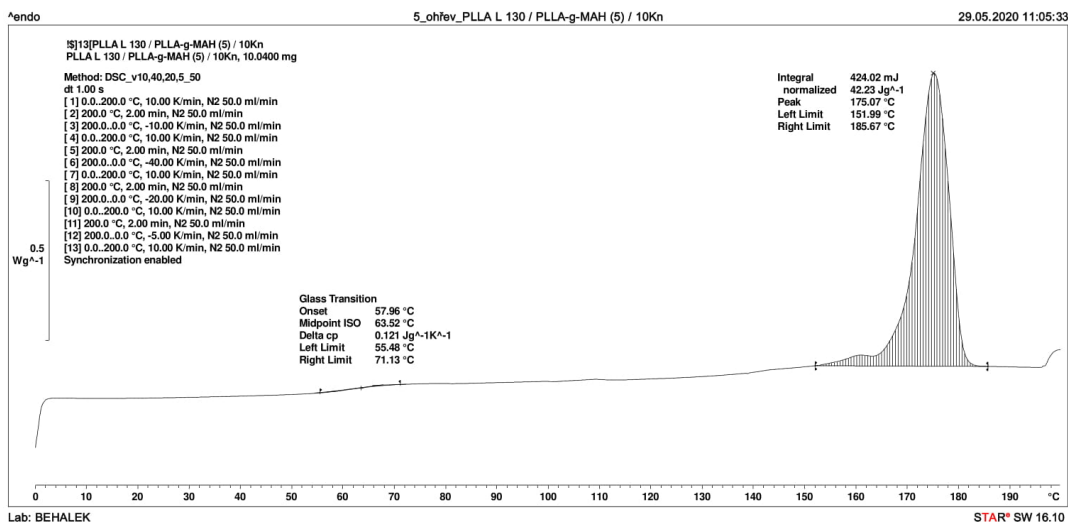




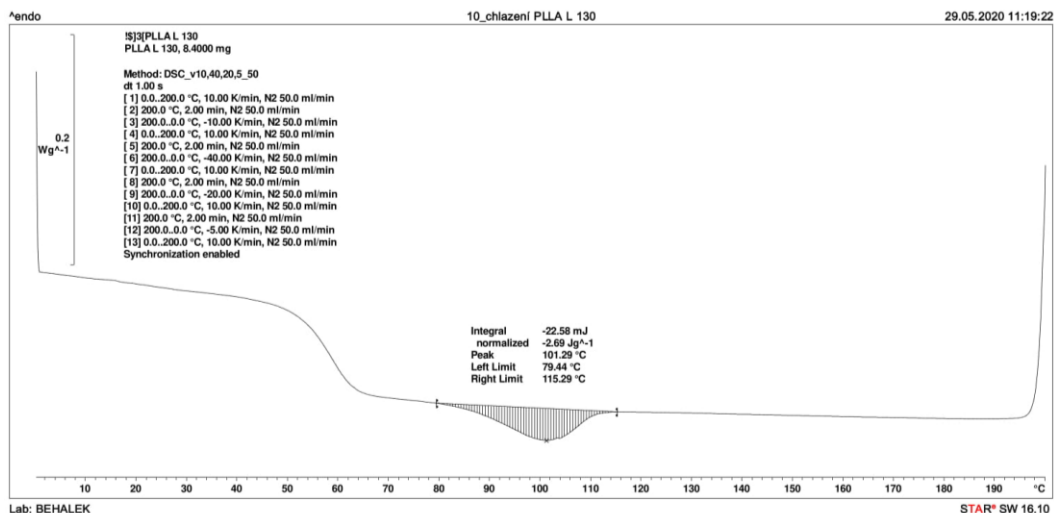
*P2/I6 DSC křivka, ohřev po 5 °C/min chlazení PLLA/PLLA-g-MAH(5)/1Kp*



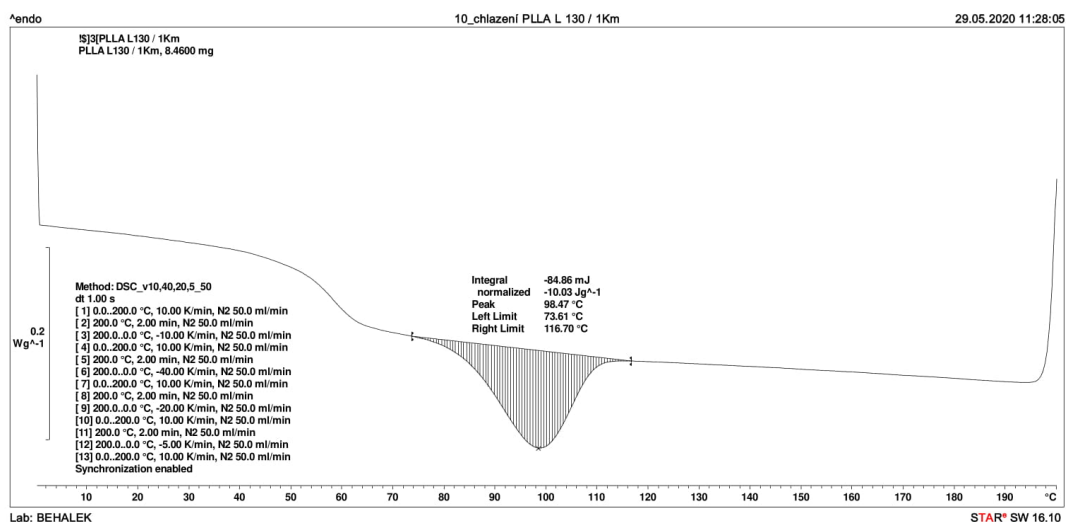
*P2/I7 DSC křivka, ohřev po 5 °C/min chlazení PLLA/PLLA-g-MAH(5)/10Km*



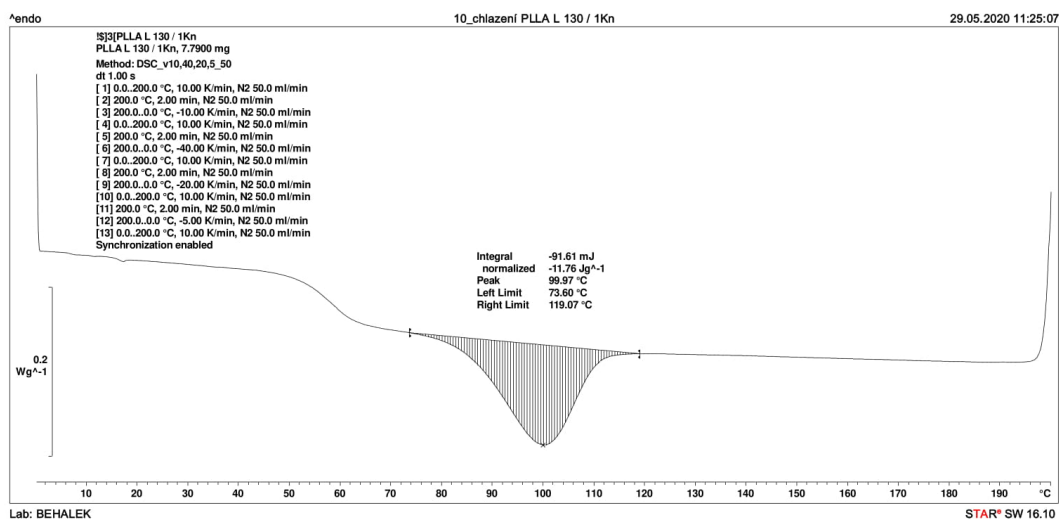
*P2/I8 DSC křivka, ohřev po 5 °C/min chlazení PLLA/PLLA-g-MAH(5)/10Kp*



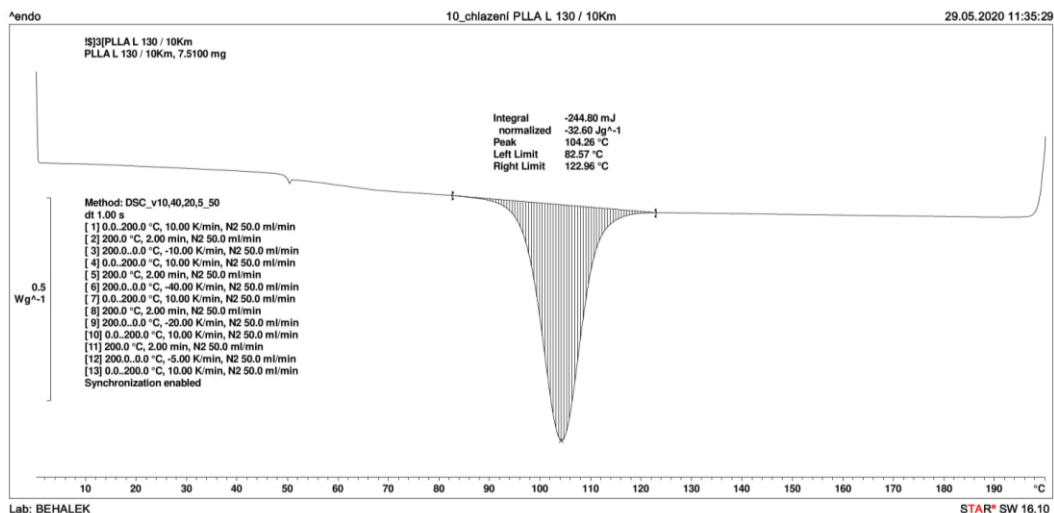
*P2/19 DSC křivka, 10 °C/min chlazení PLLA L 130*



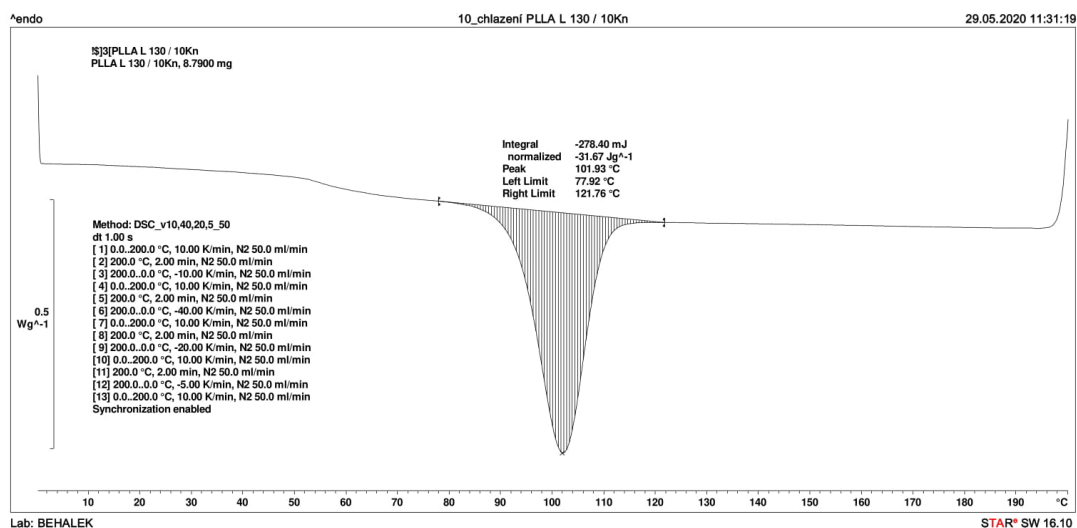
*P2/20 DSC křivka, 10 °C/min chlazení PLLA/1Km*



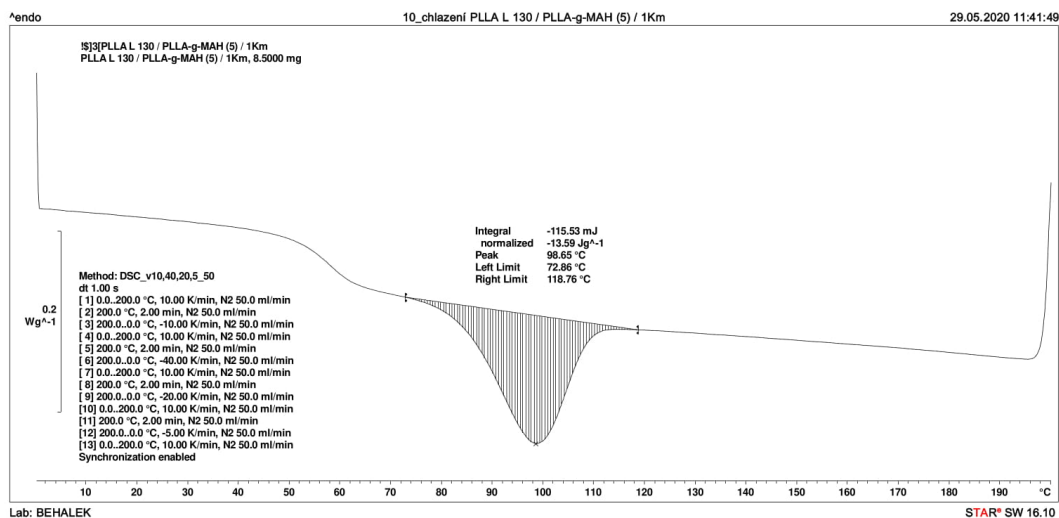
*P2/21 DSC křivka, 10 °C/min chlazení PLLA/1Kp*



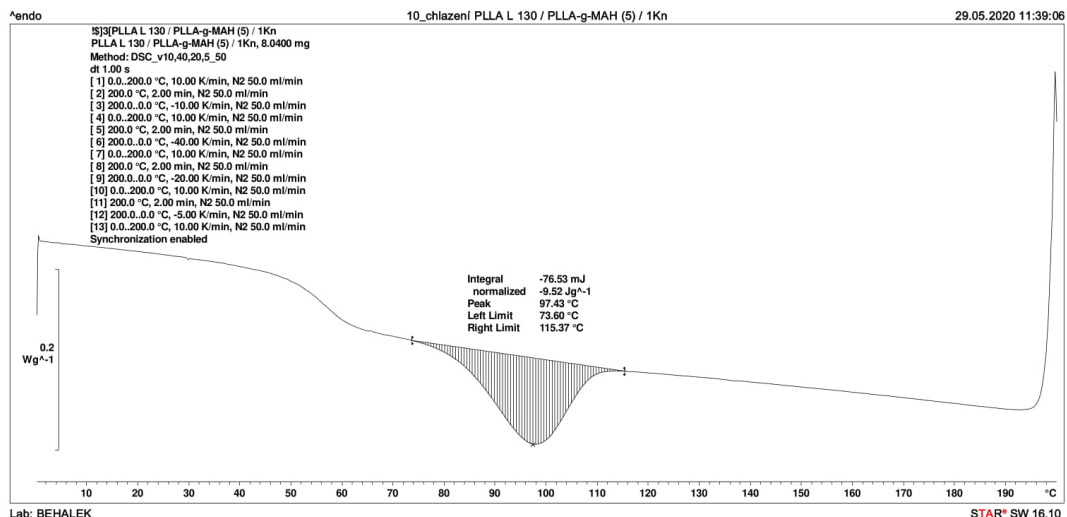
*P2/22 DSC křivka, 10 °C/min chlazení PLLA/10Km*



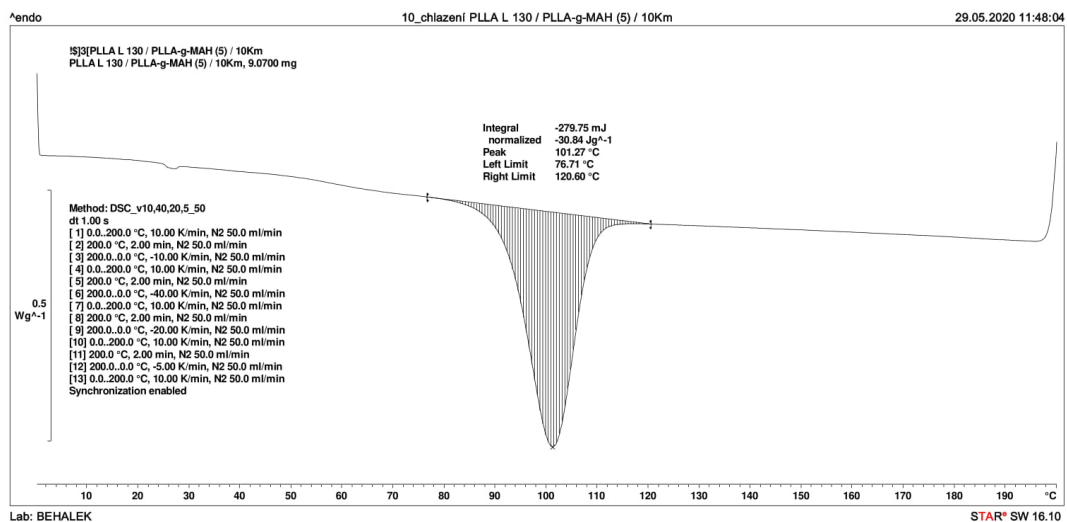
*P2/23 DSC křivka, 10 °C/min chlazení PLLA/10Kp*



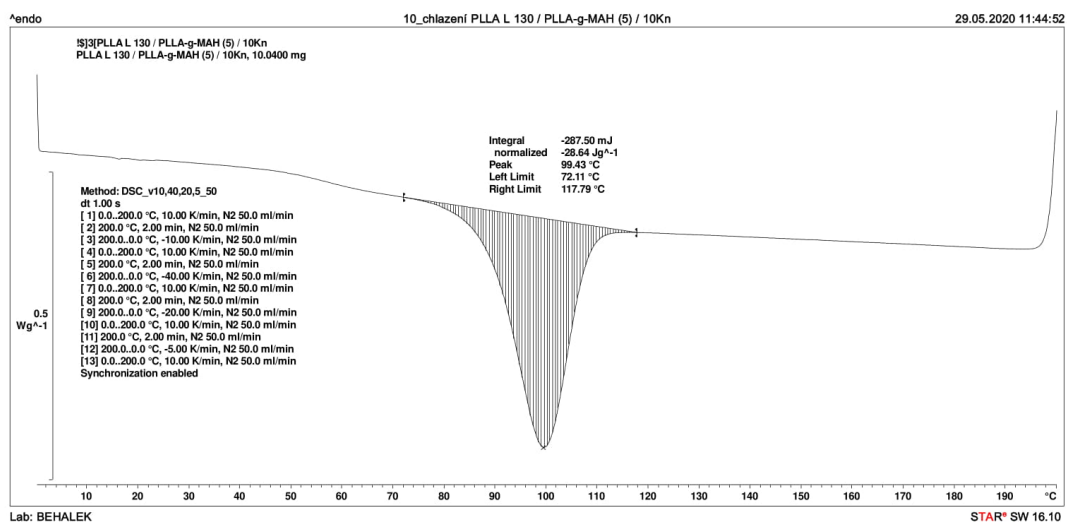
*P2/24 DSC křivka, 10 °C/min chlazení PLLA/PLLA-g-MAH(5)/1Km*



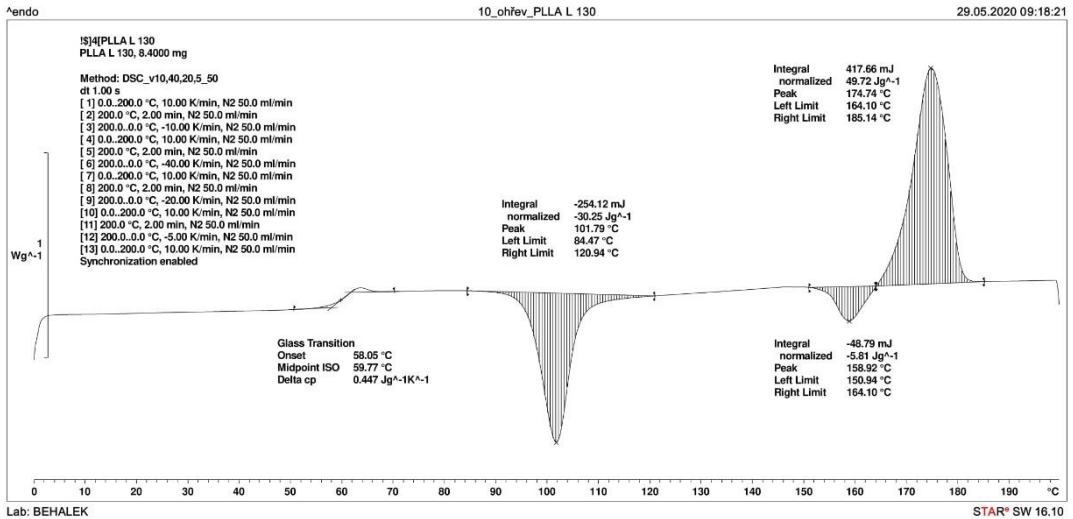
*P2/25 DSC křivka, 10 °C/min chlazení PLLA/PLLA-g-MAH(5)/1Kp*



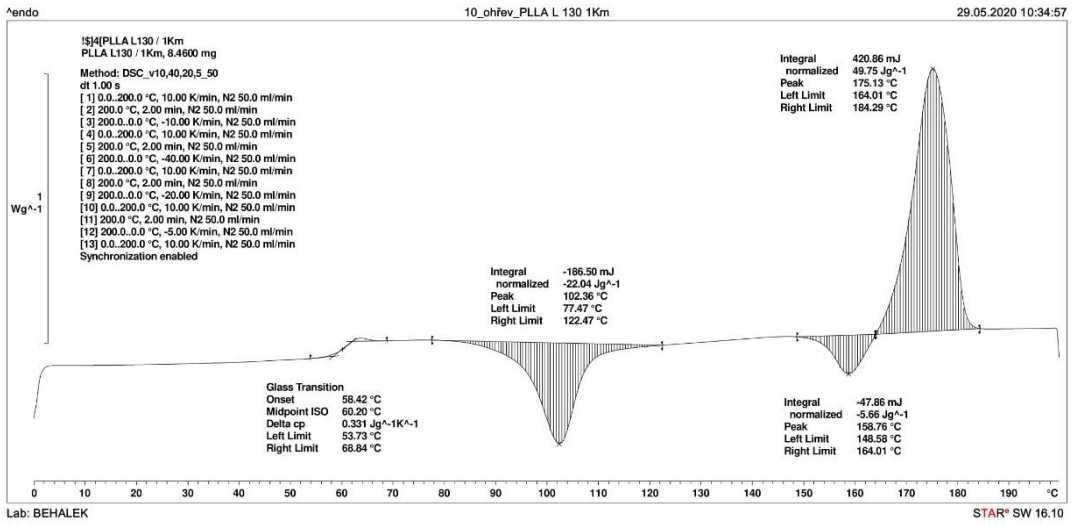
*P2/26 DSC křivka, 10 °C/min chlazení PLLA/PLLA-g-MAH(5)/10Km*



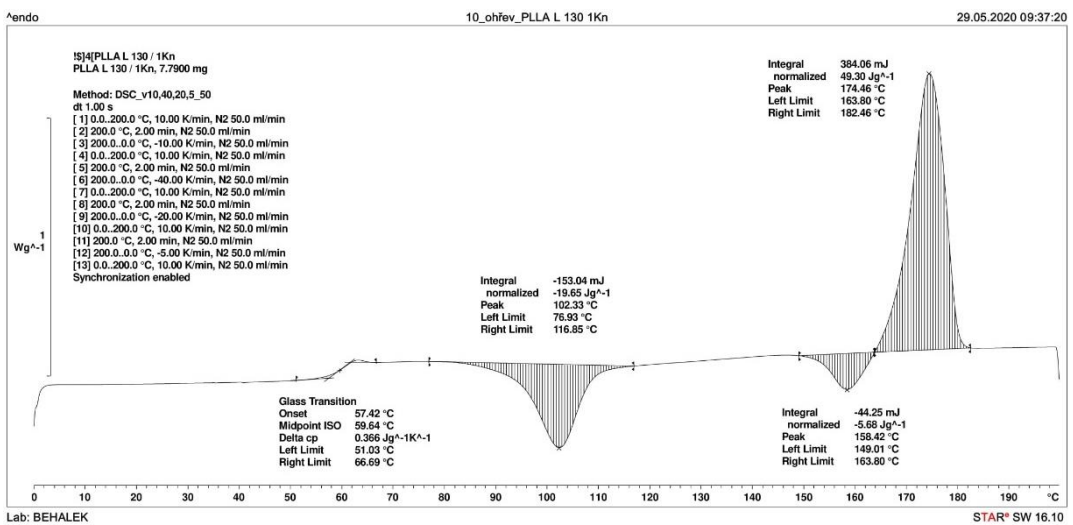
*P2/27 DSC křivka, 10 °C/min chlazení PLLA/PLLA-g-MAH(5)/10Kp*



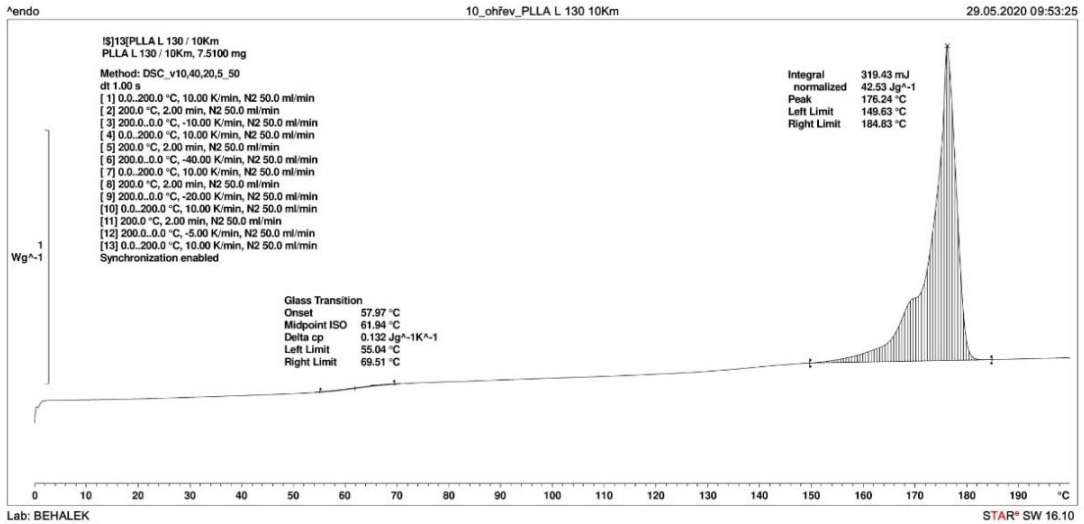
*P2/28 DSC křivka, ohřev po 10 °C/min chlazení PLLA L 130*



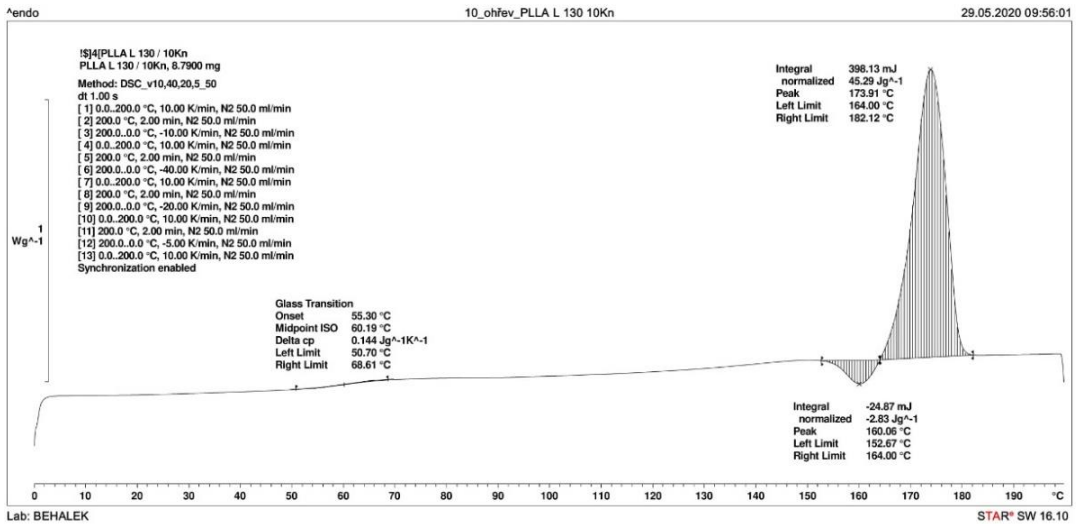
*P2/29 DSC křivka, ohřev po 10 °C/min chlazení PLLA/1Km*



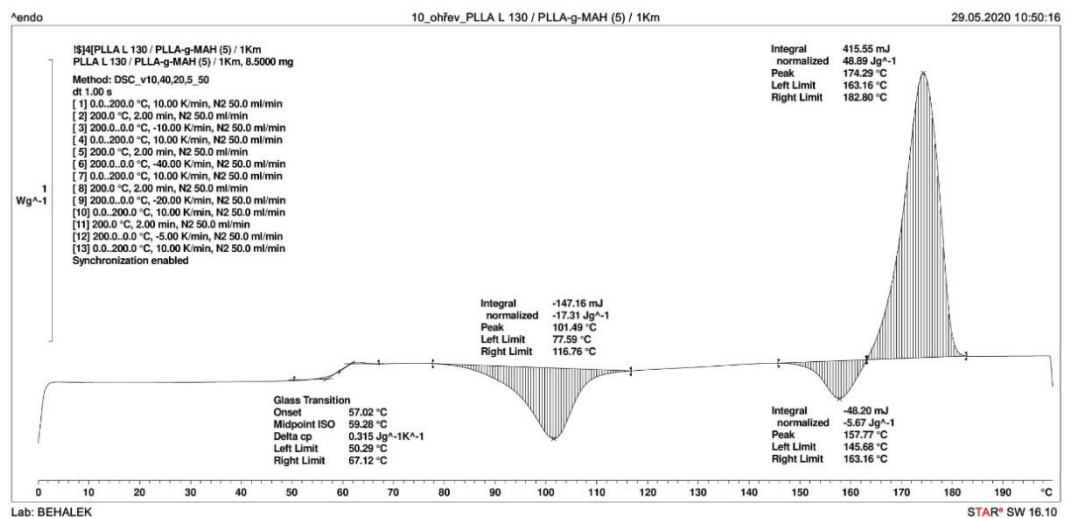
*P2/30 DSC křivka, ohřev po 10 °C/min chlazení PLLA/1Kp*



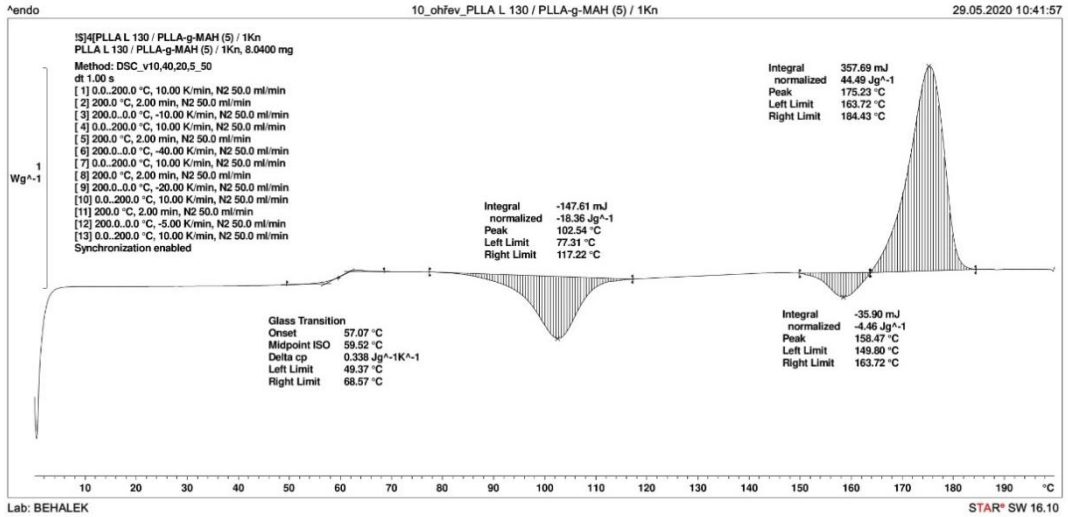
*P2/31 DSC křivka, ohřev po 10 °C/min chlazení PLLA/10Km*



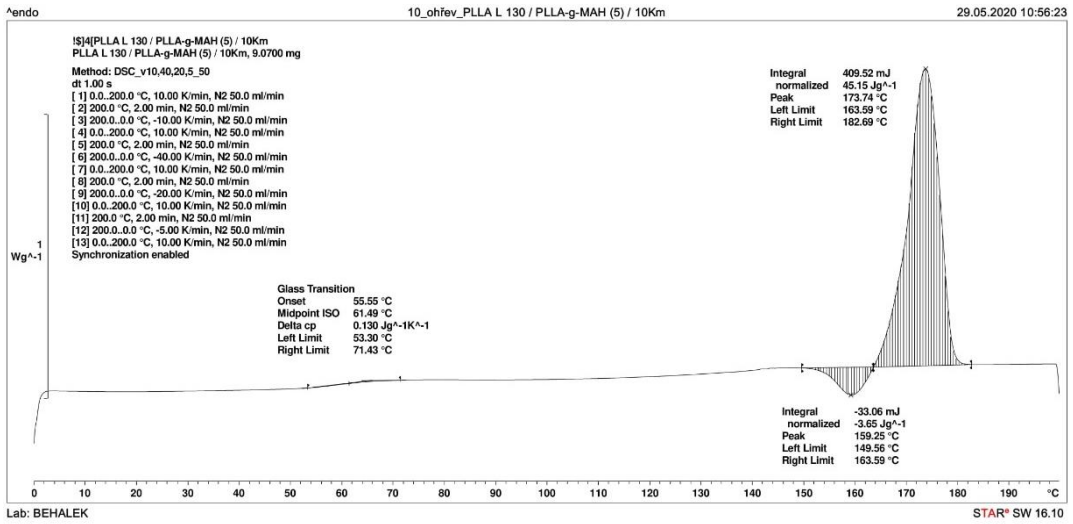
*P2/32 DSC křivka, ohřev po 10 °C/min chlazení PLLA/10Kp*



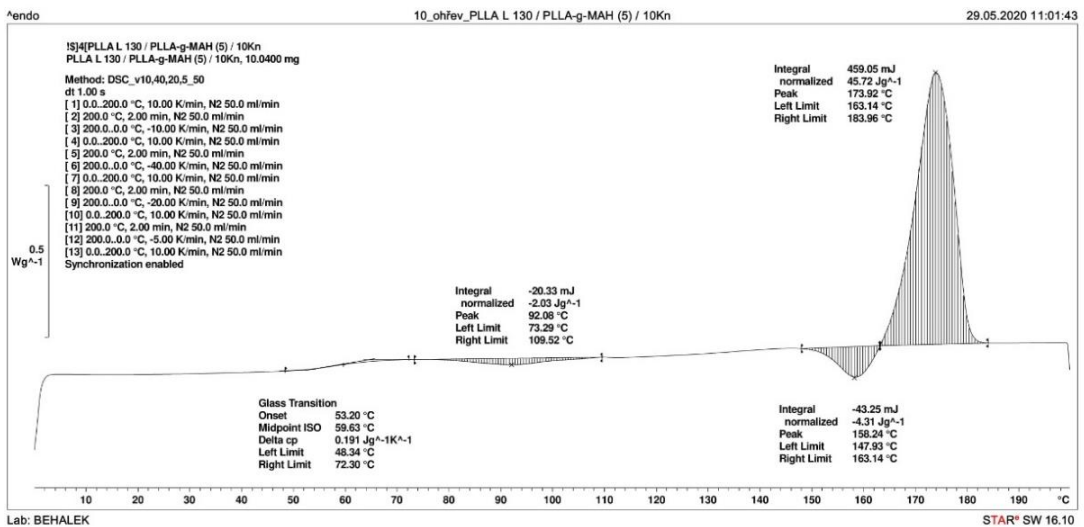
*P2/33 DSC křivka, ohřev po 10 °C/min chlazení PLLA/PLLA-g-MAH(5)/1Km*



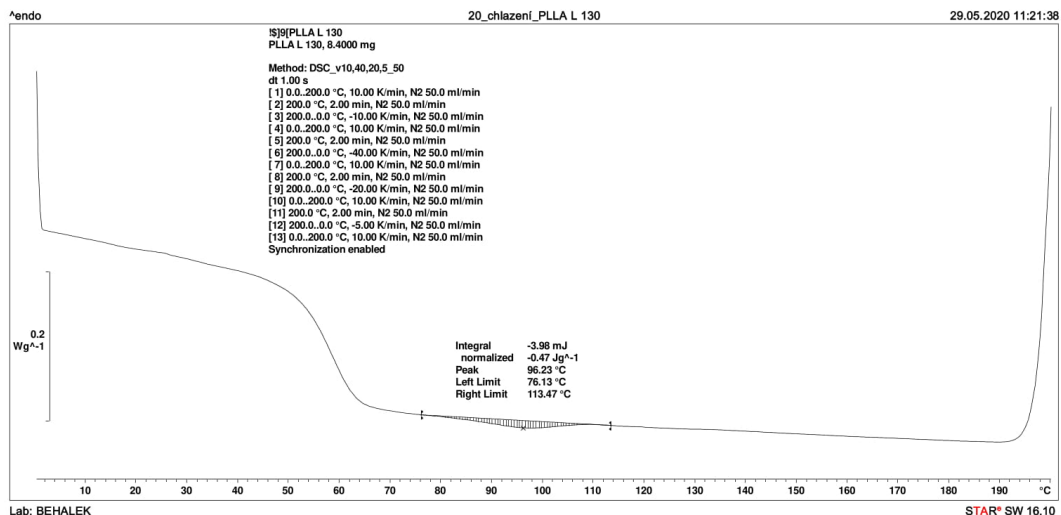
P2/34 DSC křivka, ohřev po 10 °C/min chlazení PLLA/PLLA-g-MAH(5)/1Kp



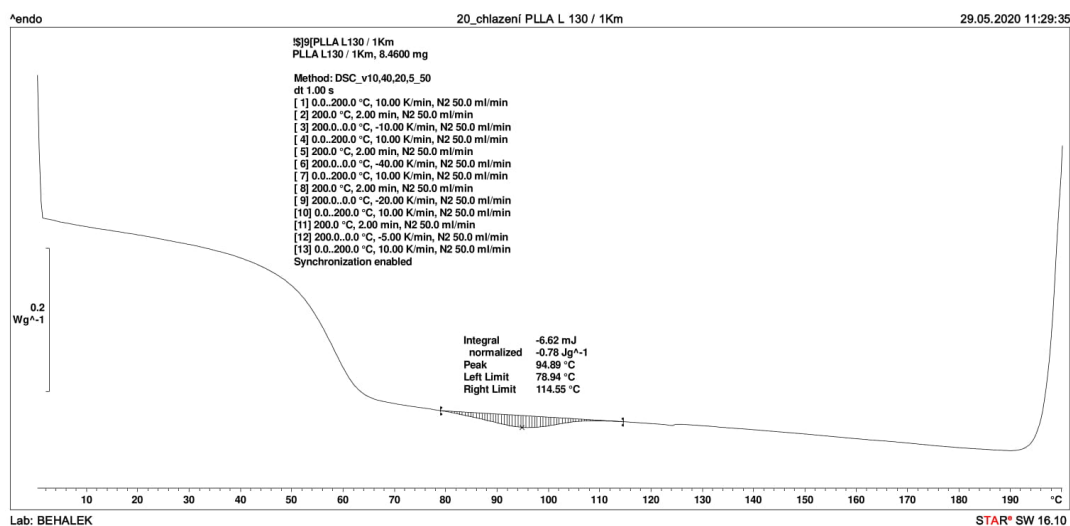
P2/35 DSC křivka, ohřev po 10 °C/min chlazení PLLA/PLLA-g-MAH(5)/10Km



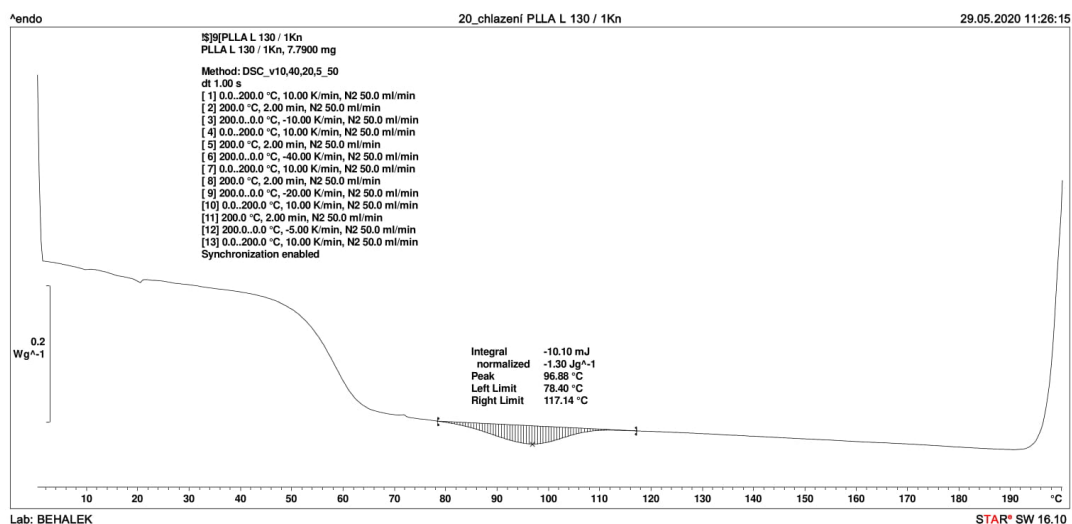
P2/36 DSC křivka, ohřev po 10 °C/min chlazení PLLA/PLLA-g-MAH(5)/10Kp



*P2/37 DSC křivka, 20 °C/min chlazení PLLA L 130*

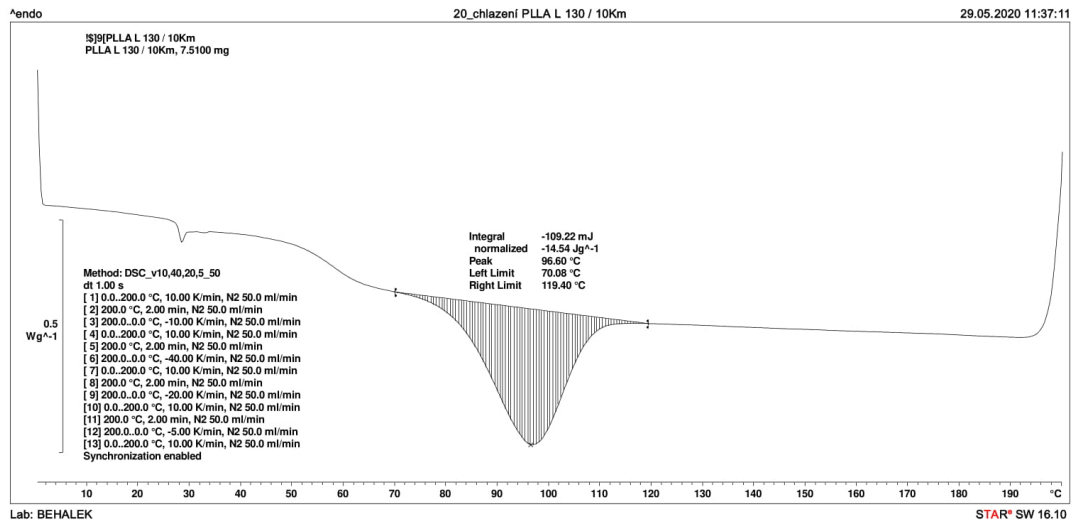


*P2/38 DSC křivka, 20 °C/min chlazení PLLA/1Km*

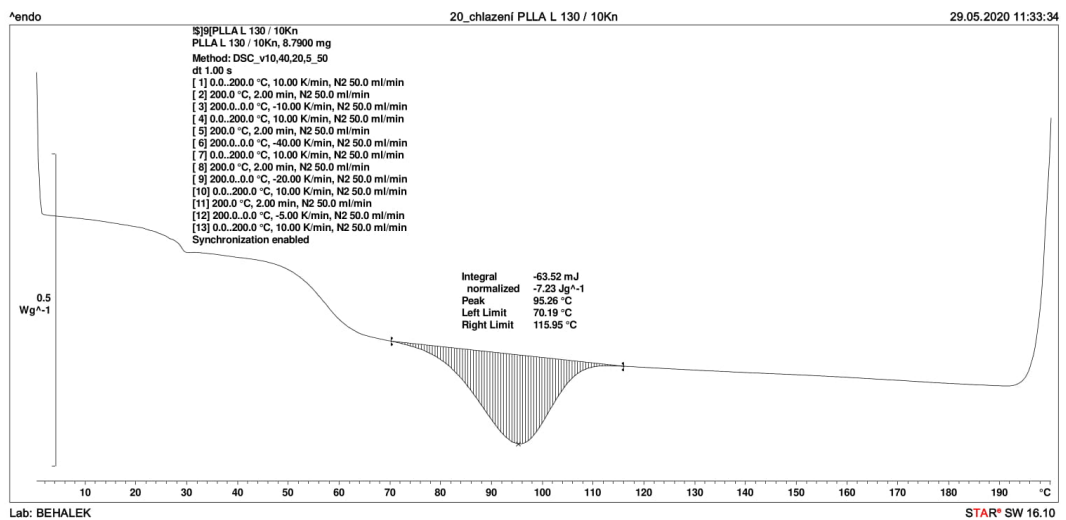


*P2/39 DSC křivka, 20 °C/min chlazení PLLA/1Kp*

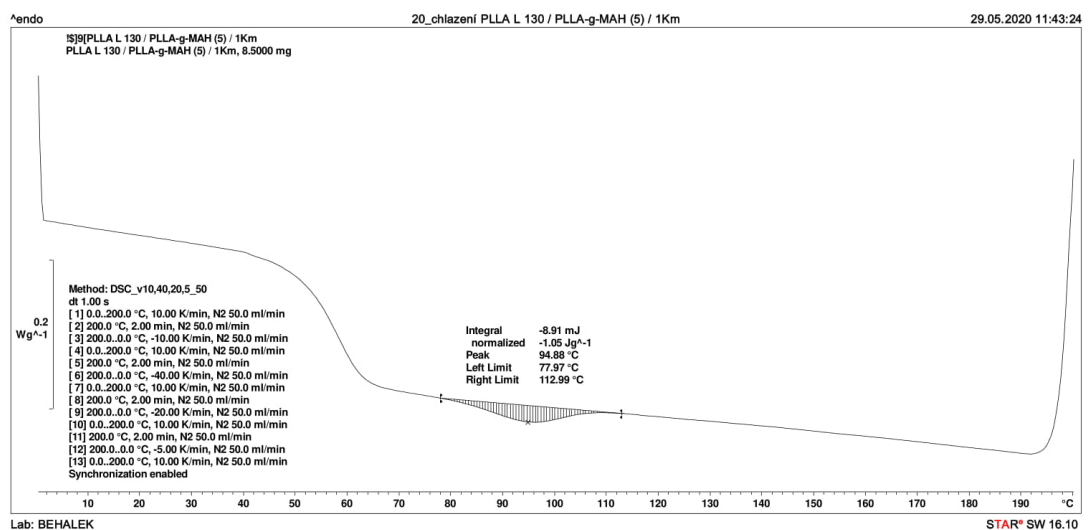




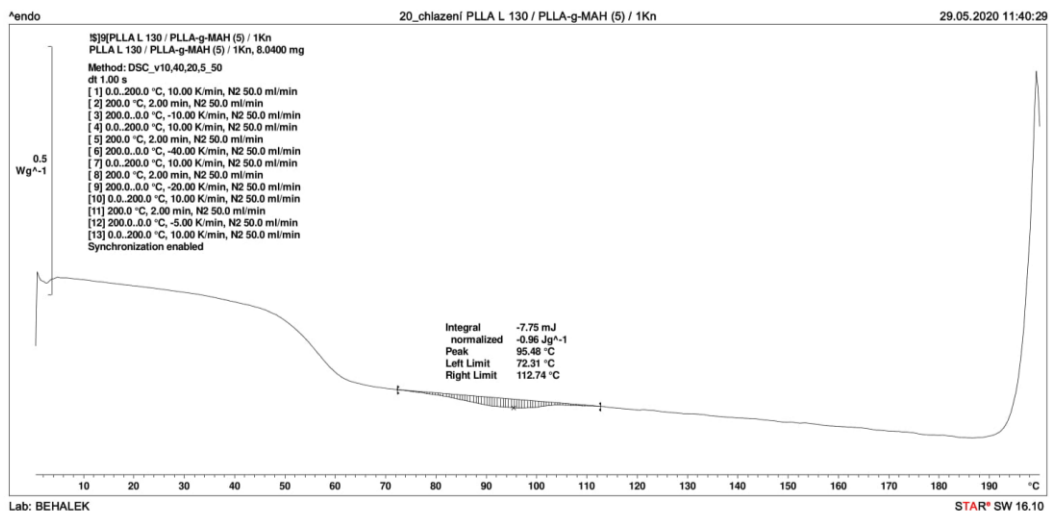
*P2/40 DSC křivka, 20 °C/min chlazení PLLA/10Km*



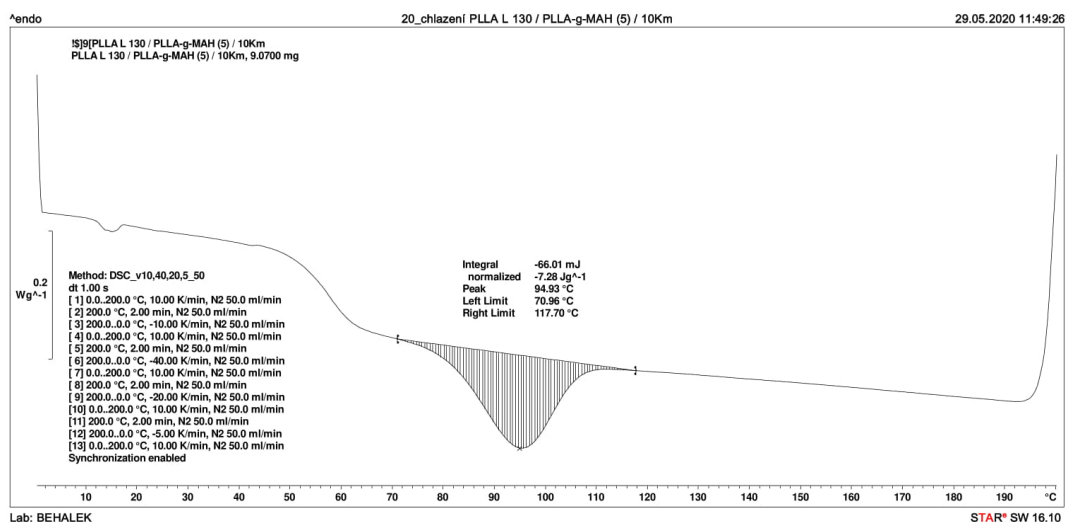
*P2/41 DSC křivka, 20 °C/min chlazení PLLA/10Kp*



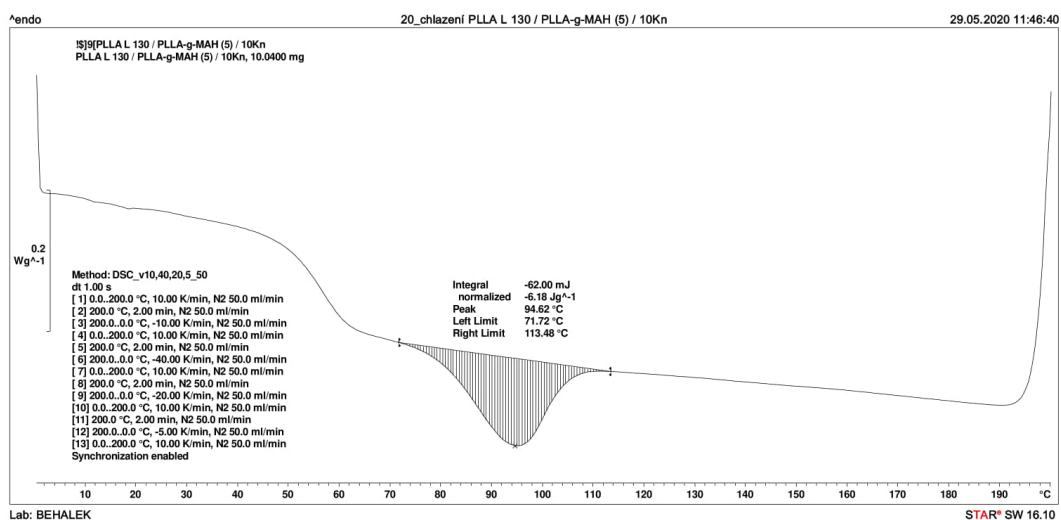
*P2/42 DSC křivka, 20 °C/min chlazení PLLA/PLLA-g-MAH(5)/1Km*



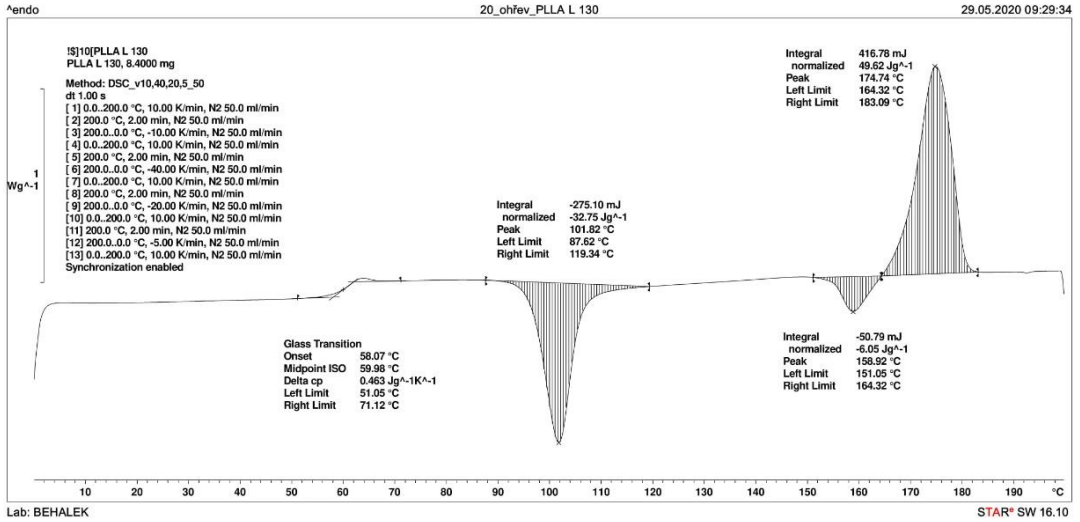
*P2/43 DSC křivka, 20 °C/min chlazení PLLA/PLLA-g-MAH(5)/1Kp*



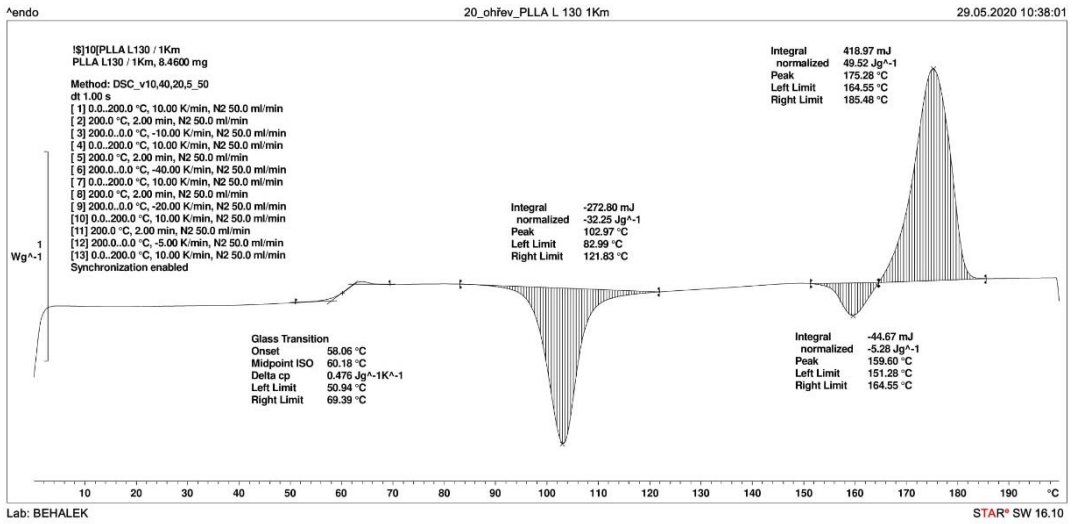
*P2/44 DSC křivka, 20 °C/min chlazení PLLA/PLLA-g-MAH(5)/10Km*



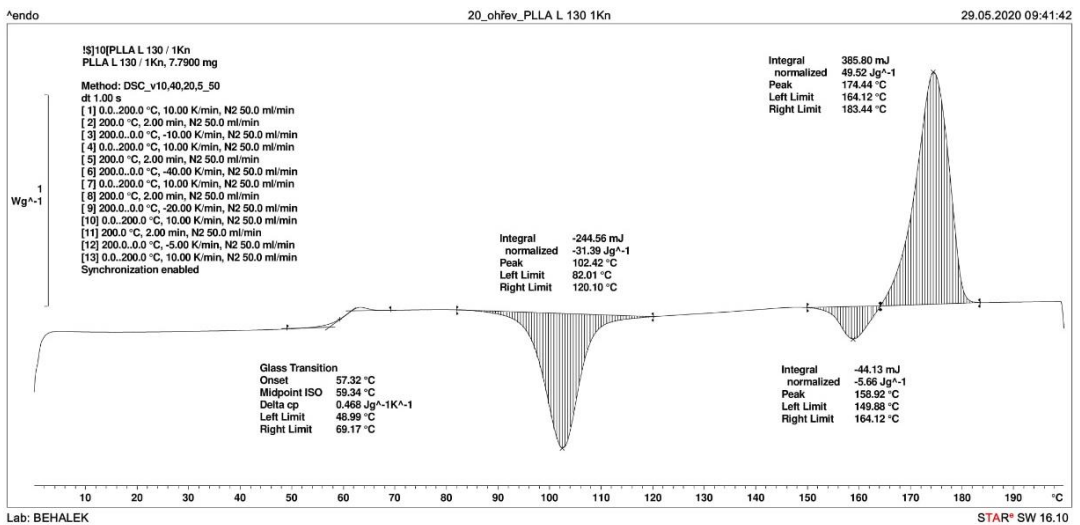
*P2/45 DSC křivka, 20 °C/min chlazení PLLA/PLLA-g-MAH(5)/10Kp*



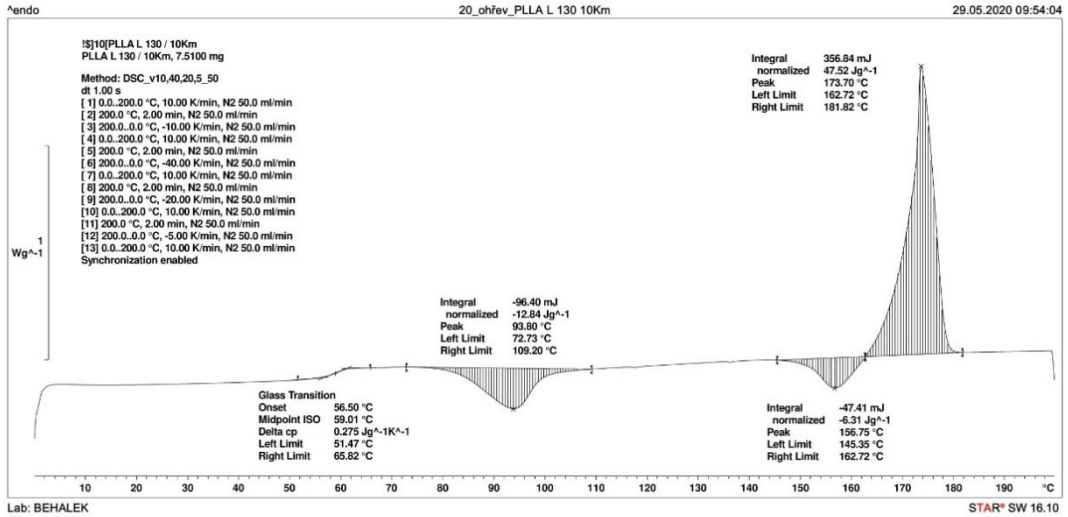
P2/46 DSC křivka, ohřev po 20 °C/min chlazení PLLA L 130



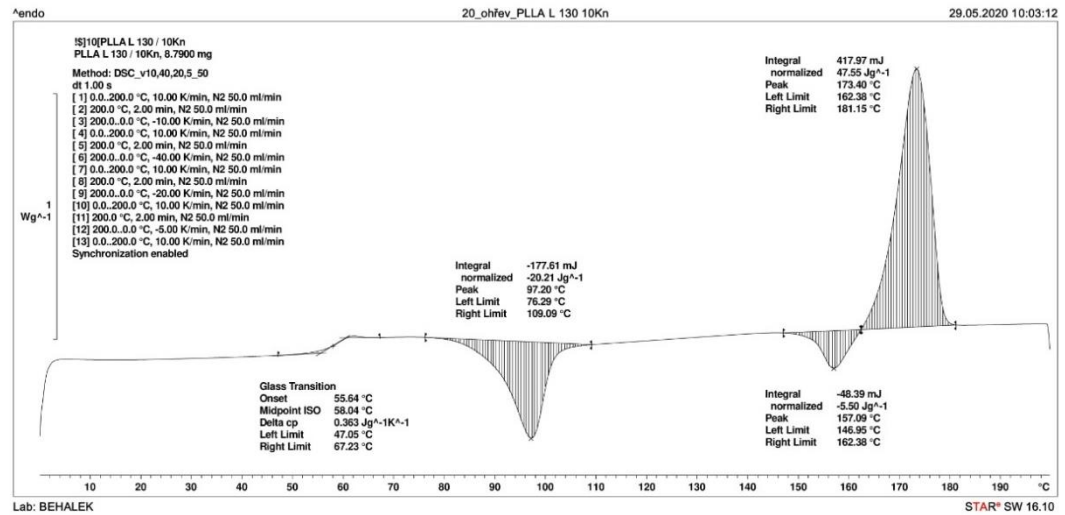
P2/47 DSC křivka, ohřev po 20 °C/min chlazení PLLA/1Km



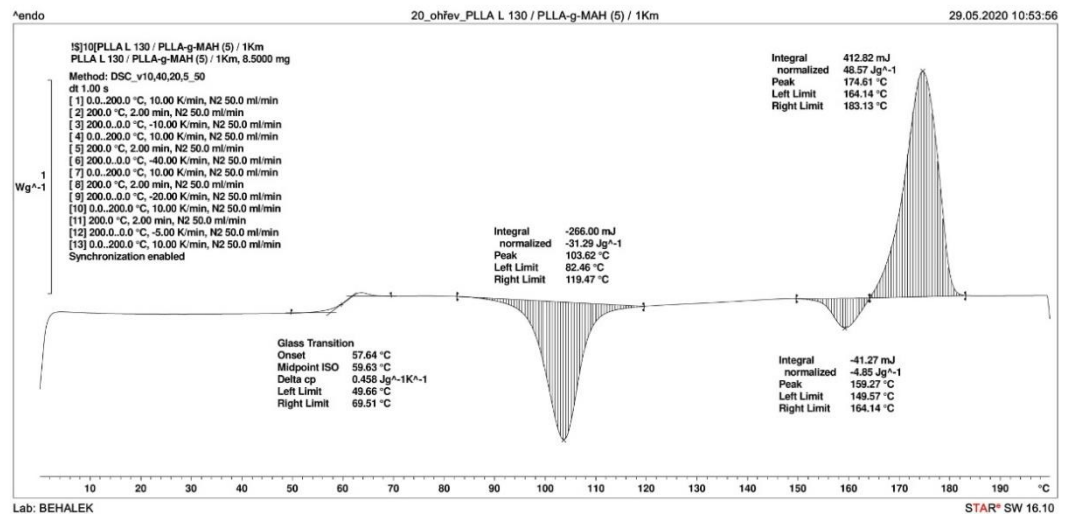
P2/48 DSC křivka, ohřev po 20 °C/min chlazení PLLA/1Kp



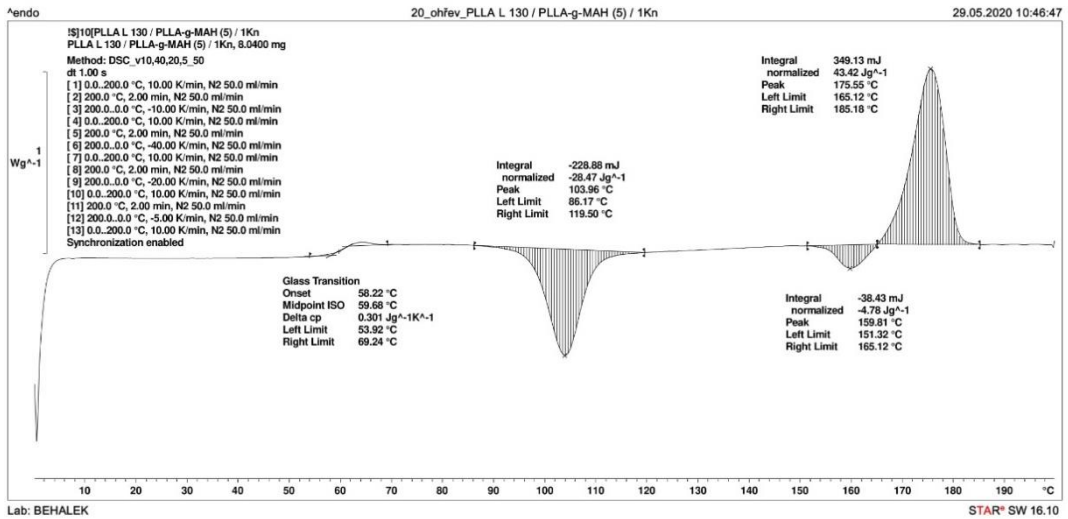
*P2/49 DSC křivka, ohřev po 20 °C/min chlazení PLLA/10Km*



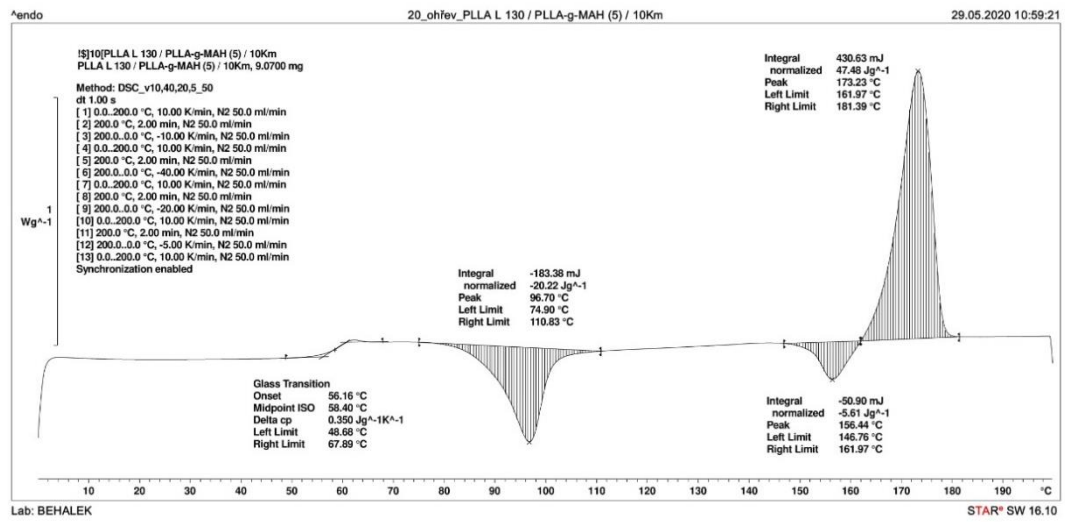
*P2/50 DSC křivka, ohřev po 20 °C/min chlazení PLLA/10Kp*



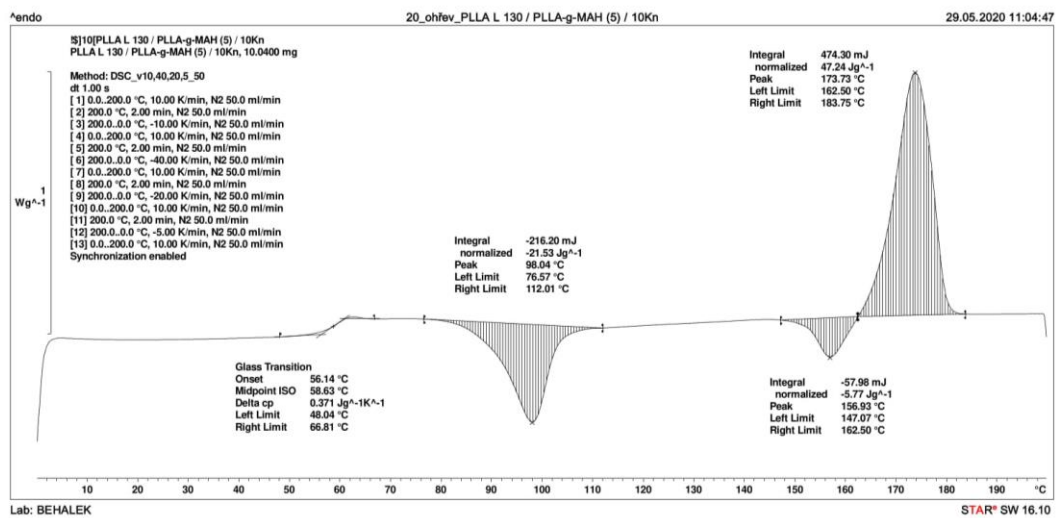
*P2/51 DSC křivka, ohřev po 20 °C/min chlazení PLLA/PLLA-g-MAH(5)/1Km*



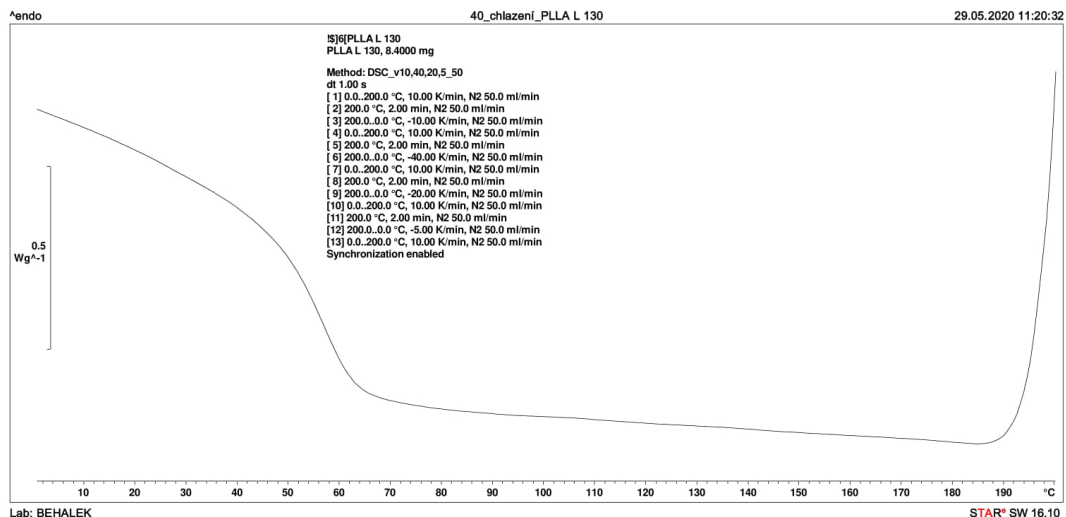
*P2/52 DSC křivka, ohřev po 20 °C/min chlazení PLLA/PLLA-g-MAH(5)/1Kp*



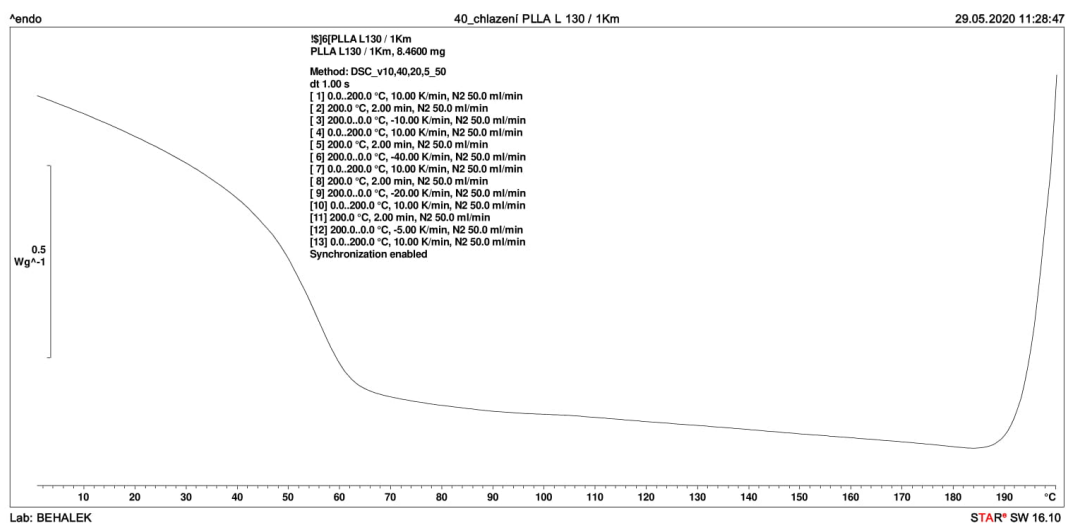
*P2/53 DSC křivka, ohřev po 20 °C/min chlazení PLLA/PLLA-g-MAH(5)/10Km*



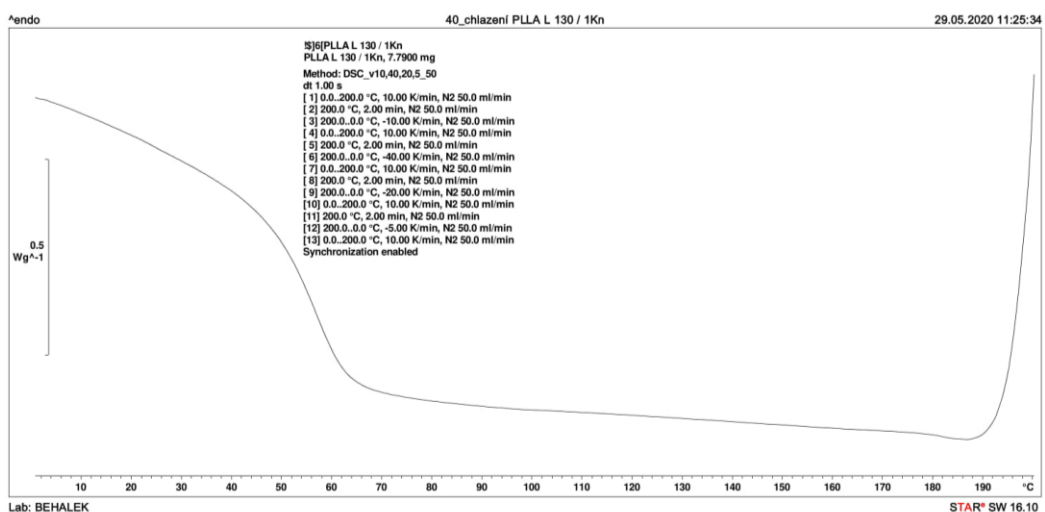
*P2/54 DSC křivka, ohřev po 20 °C/min chlazení PLLA/PLLA-g-MAH(5)/10Kp*



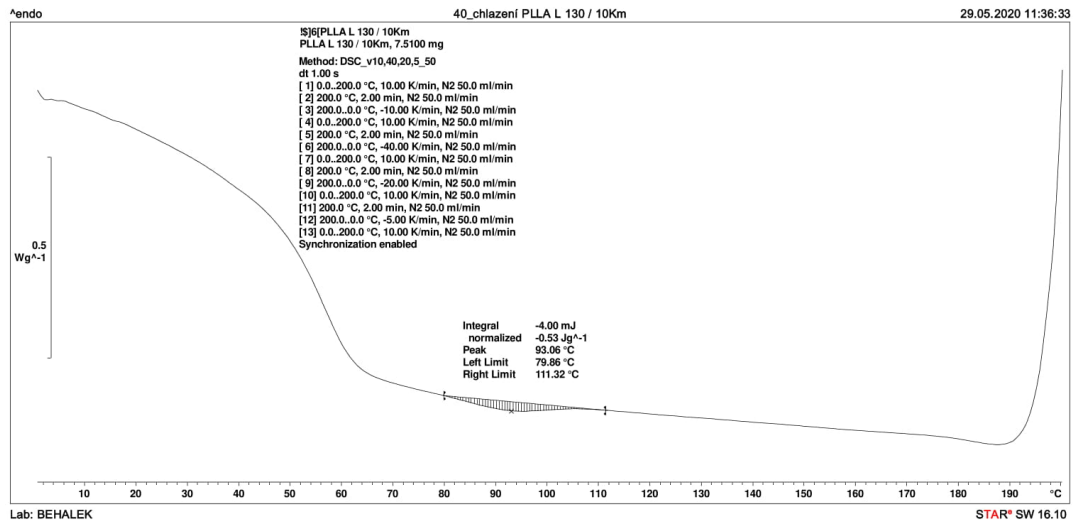
*P2/55 DSC křivka, 40 °C/min chlazení PLLA L 130*



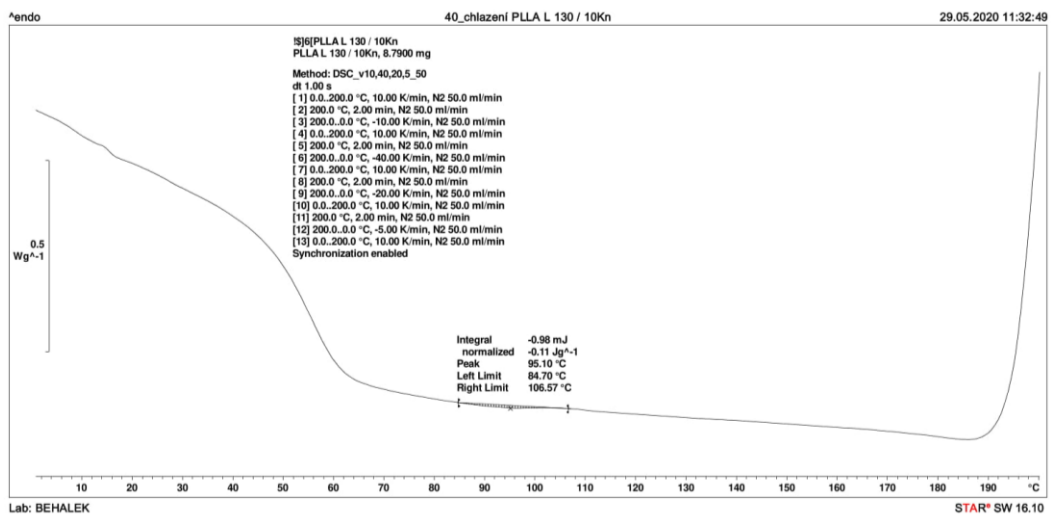
*P2/56 DSC křivka, 40 °C/min chlazení PLLA/1Km*



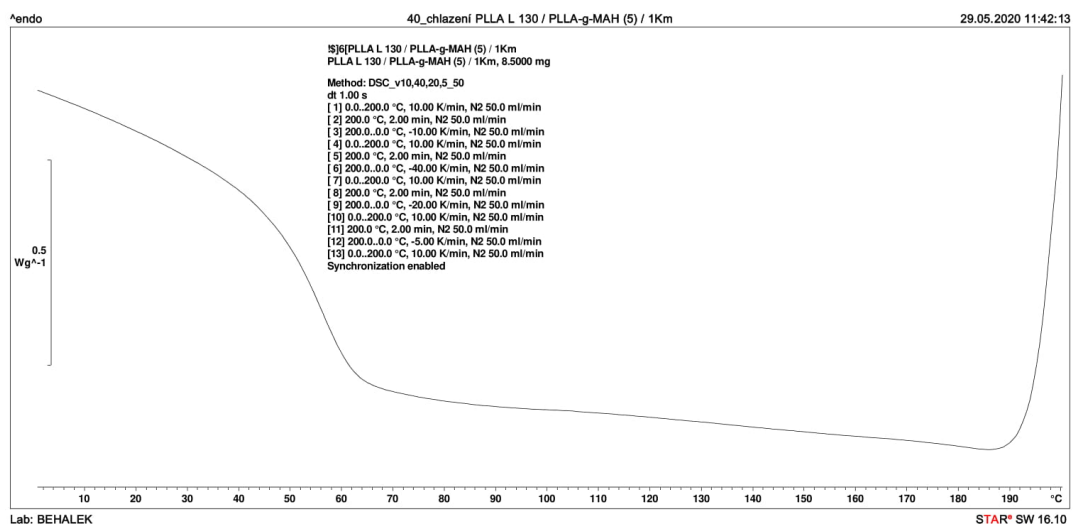
*P2/57 DSC křivka, 40 °C/min chlazení PLLA/1Kp*



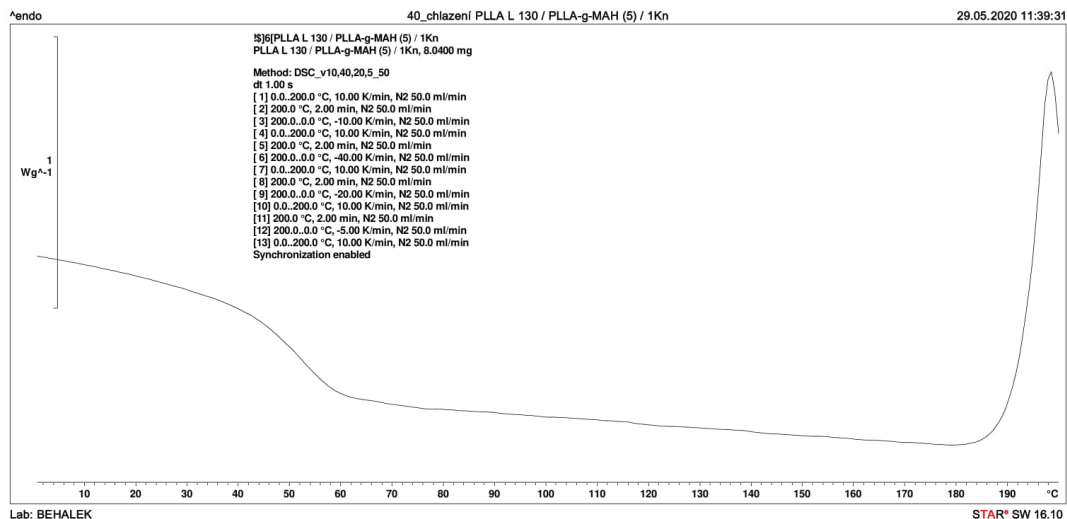
*P2/58 DSC křivka, 40 °C/min chlazení PLLA/10Km*



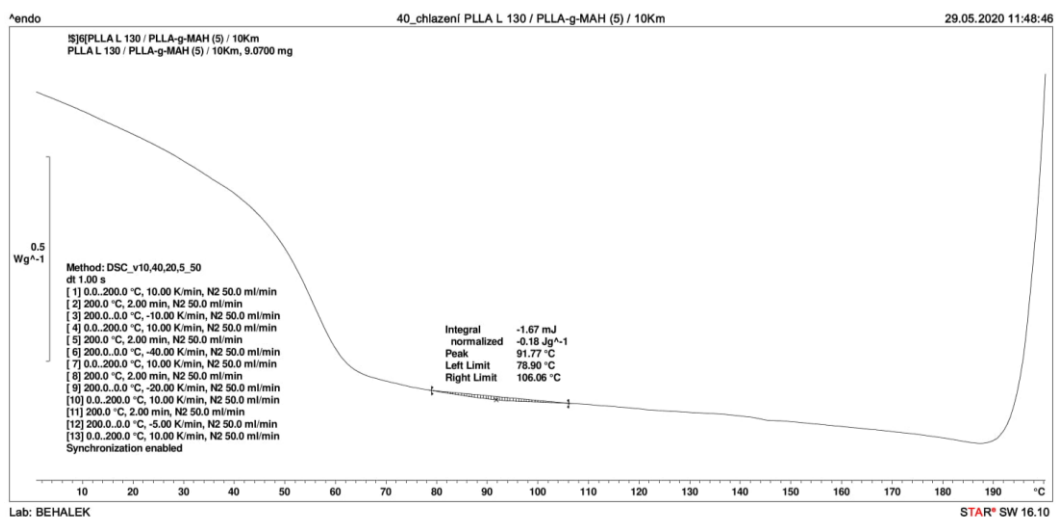
*P2/59 DSC křivka, 40 °C/min chlazení PLLA/10Kp*



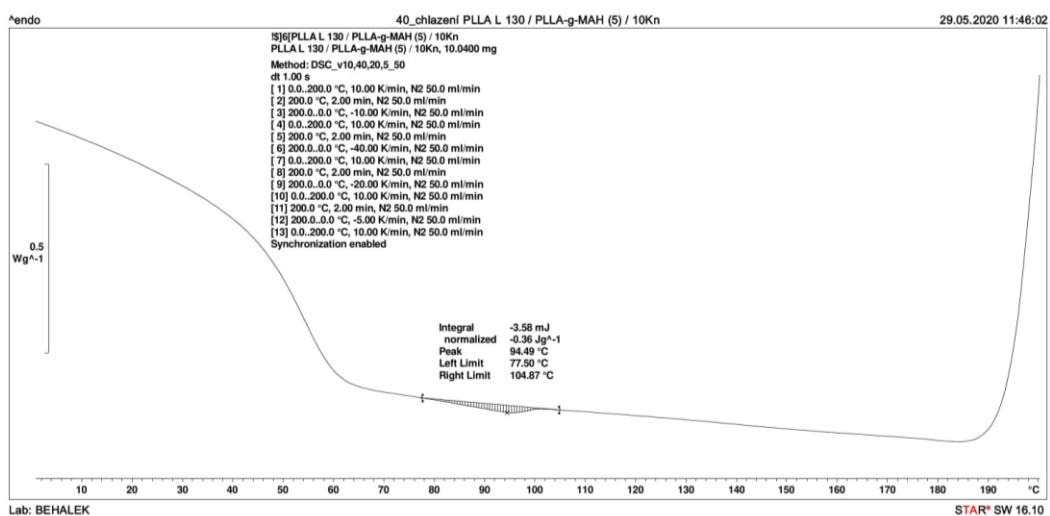
*P2/60 DSC křivka, 40 °C/min chlazení PLLA/PLLA-g-MAH(5)/1Km*



*P2/61 DSC křivka, 40 °C/min chlazení PLLA/PLLA-g-MAH(5)/1Kp*

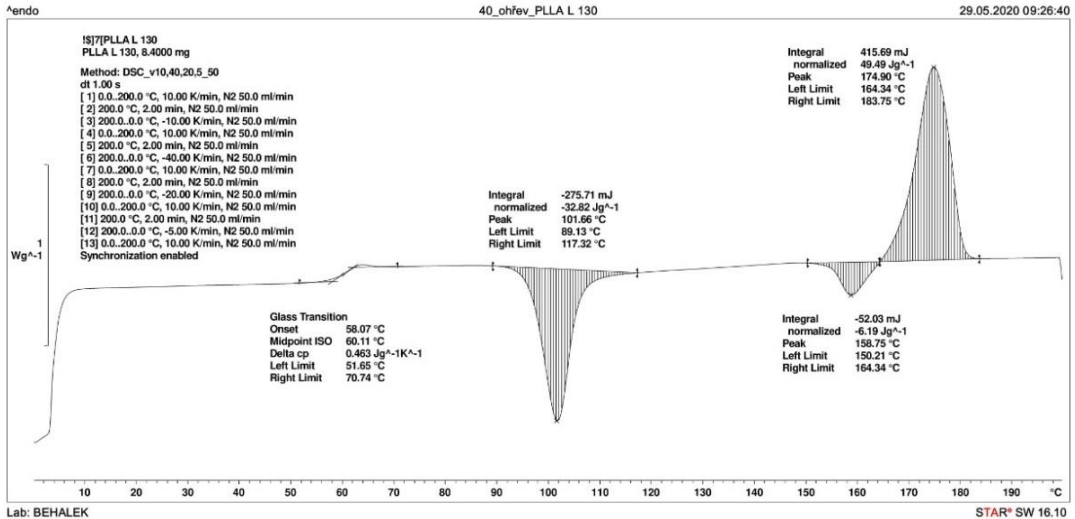


*P2/62 DSC křivka, 40 °C/min chlazení PLLA/PLLA-g-MAH(5)/10Km*

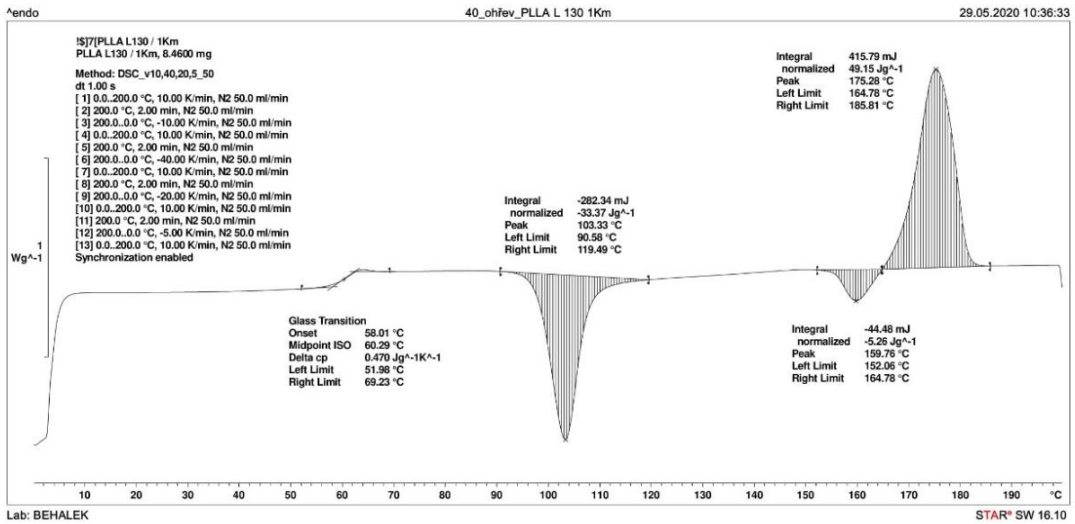


*P2/63 DSC křivka, 40 °C/min chlazení PLLA/PLLA-g-MAH(5)/10Kp*

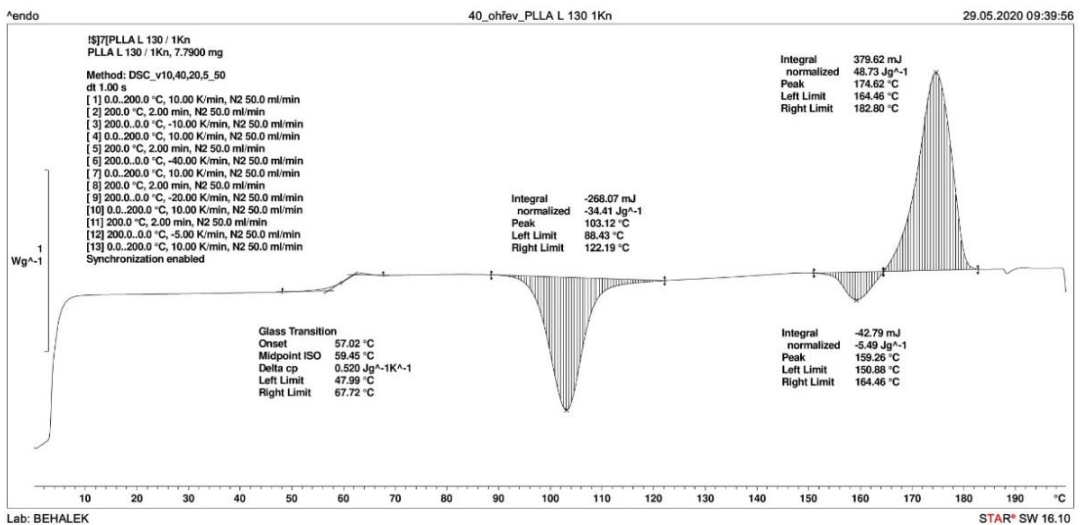




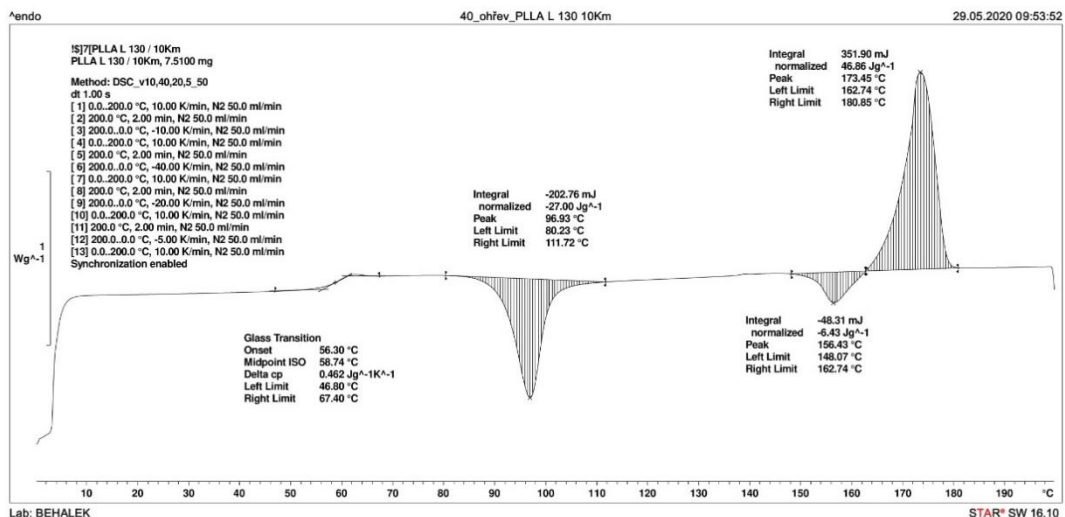
*P2/64 DSC křivka, ohřev po 40 °C/min chlazení PLLA L 130*



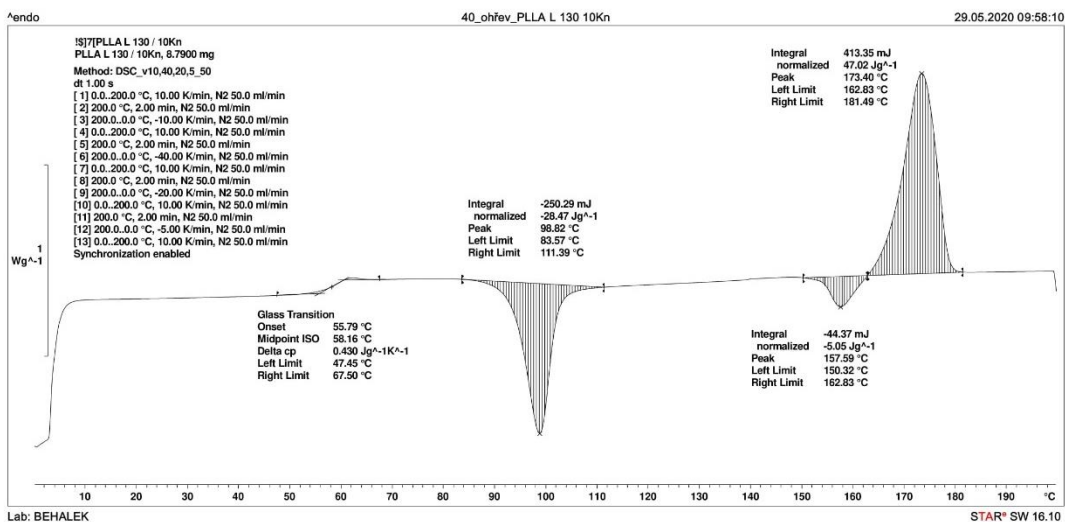
*P2/65 DSC křivka, ohřev po 40 °C/min chlazení PLLA/1Km*



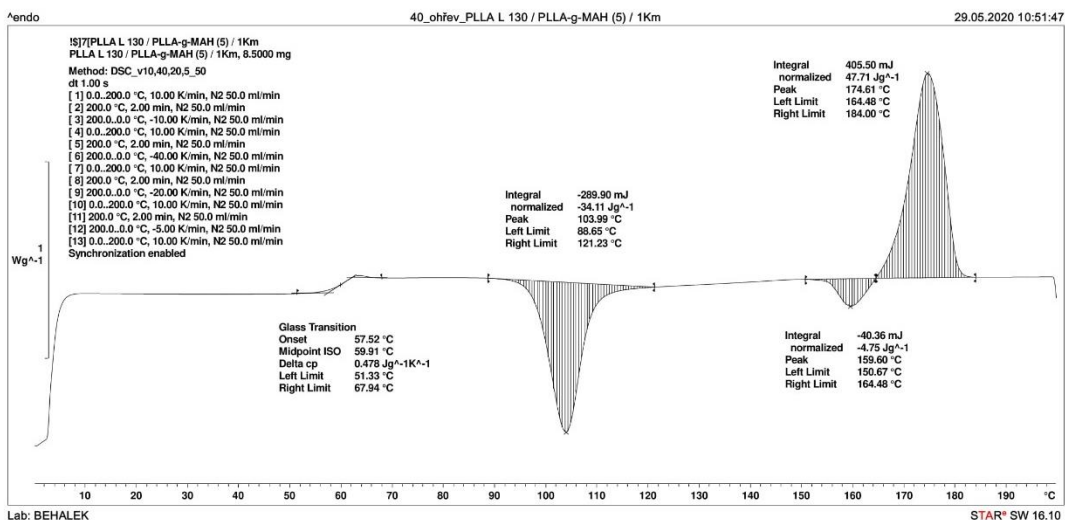
*P2/66 DSC křivka, ohřev po 40 °C/min chlazení PLLA/1Kp*



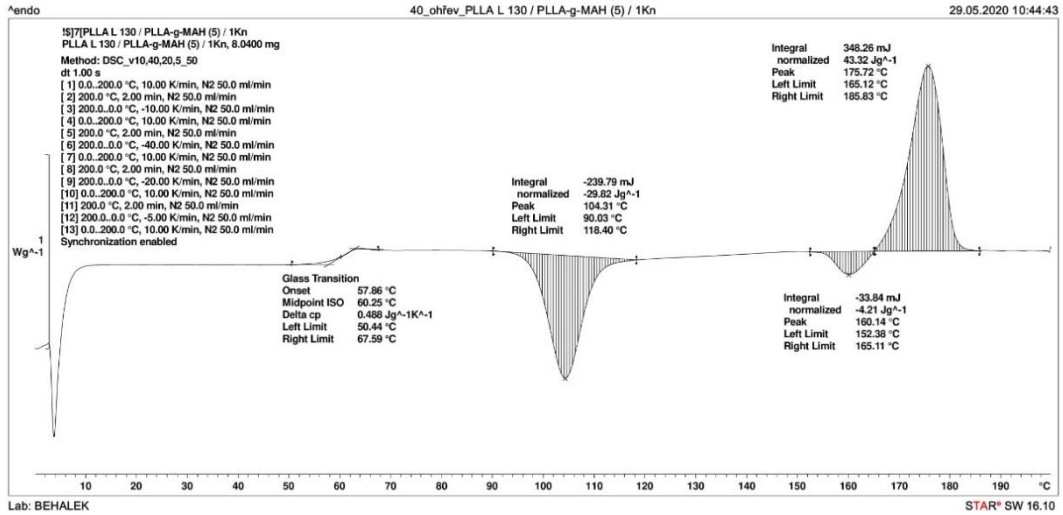
*P2/67 DSC křivka, ohřev po 40 °C/min chlazení PLLA/10Km*



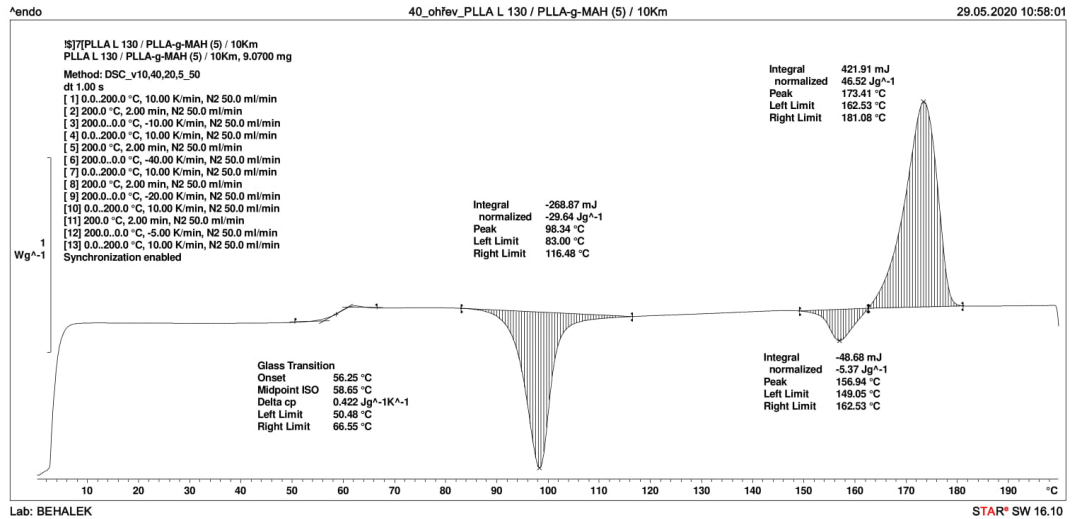
*P2/68 DSC křivka, ohřev po 40 °C/min chlazení PLLA/10Kp*



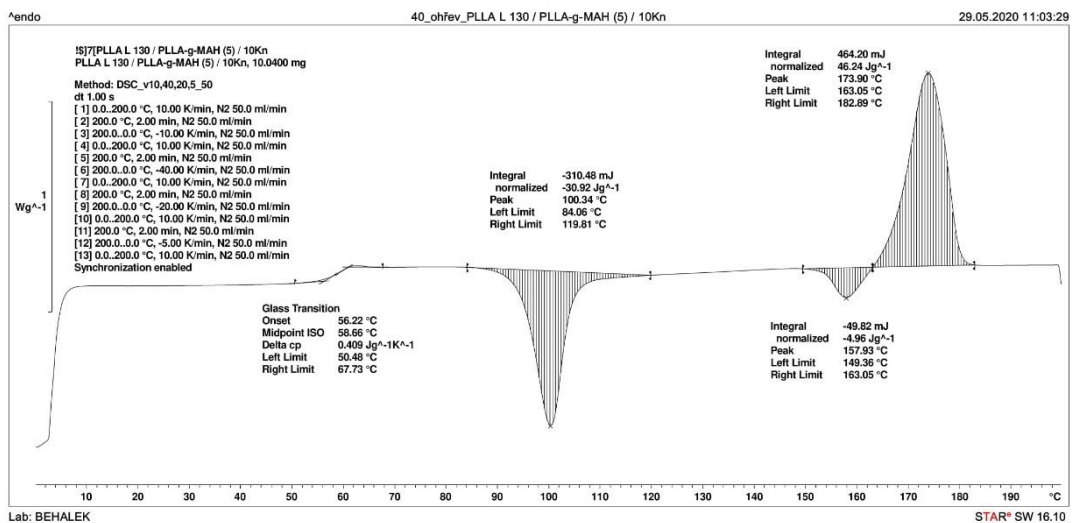
*P2/69 DSC křivka, ohřev po 40 °C/min chlazení PLLA/PLLA-g-MAH(5)/1Km*



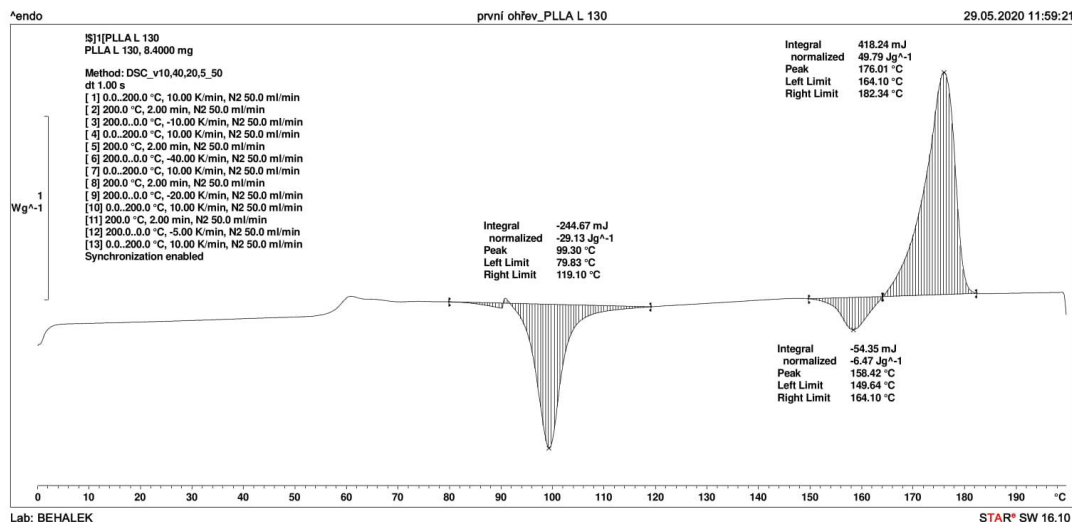
*P2/70 DSC křivka, ohřev po 40 °C/min chlazení PLLA/PLLA-g-MAH(5)/1Kp*



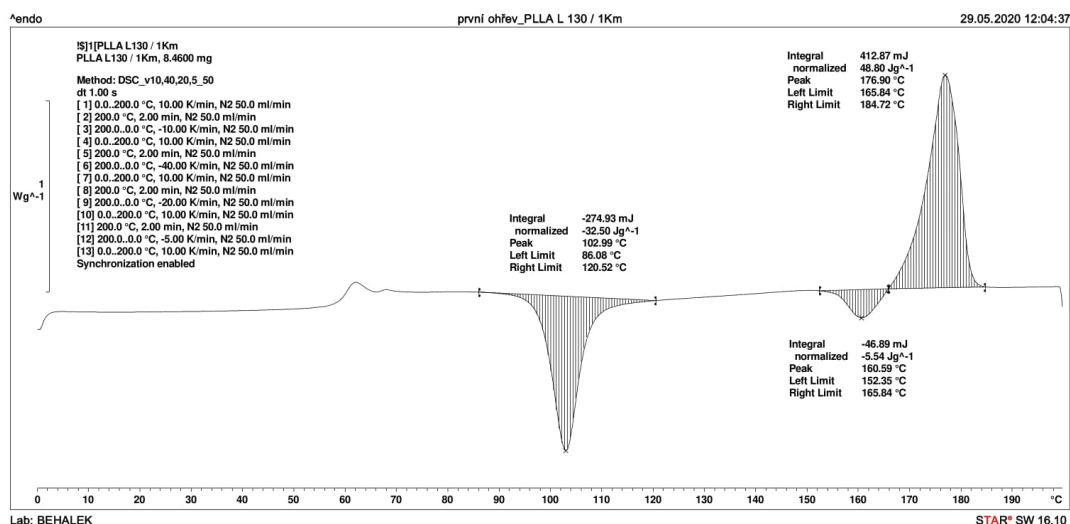
*P2/71 DSC křivka, ohřev po 40 °C/min chlazení PLLA/PLLA-g-MAH(5)/10Km*



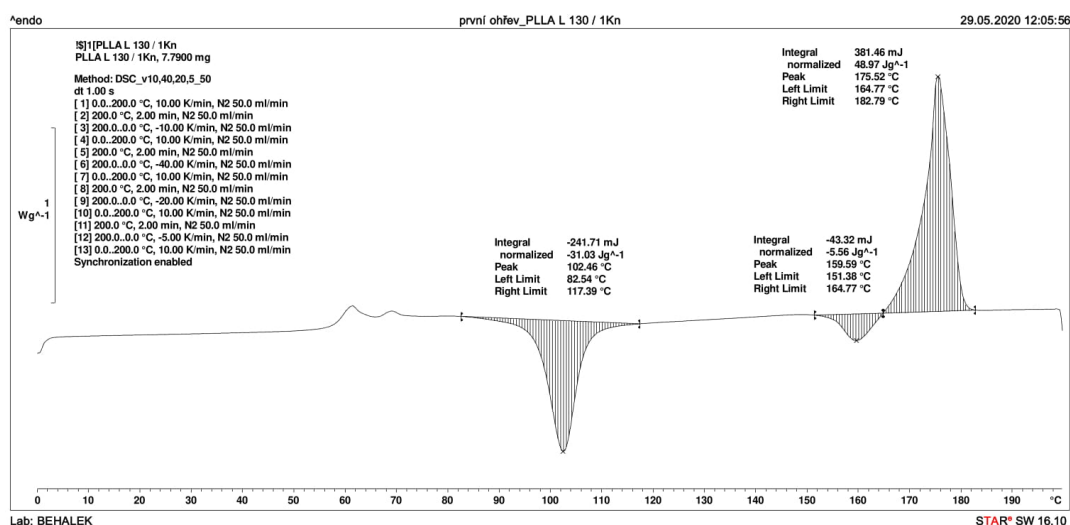
*P2/72 DSC křivka, ohřev po 40 °C/min chlazení PLLA/PLLA-g-MAH(5)/10Kp*



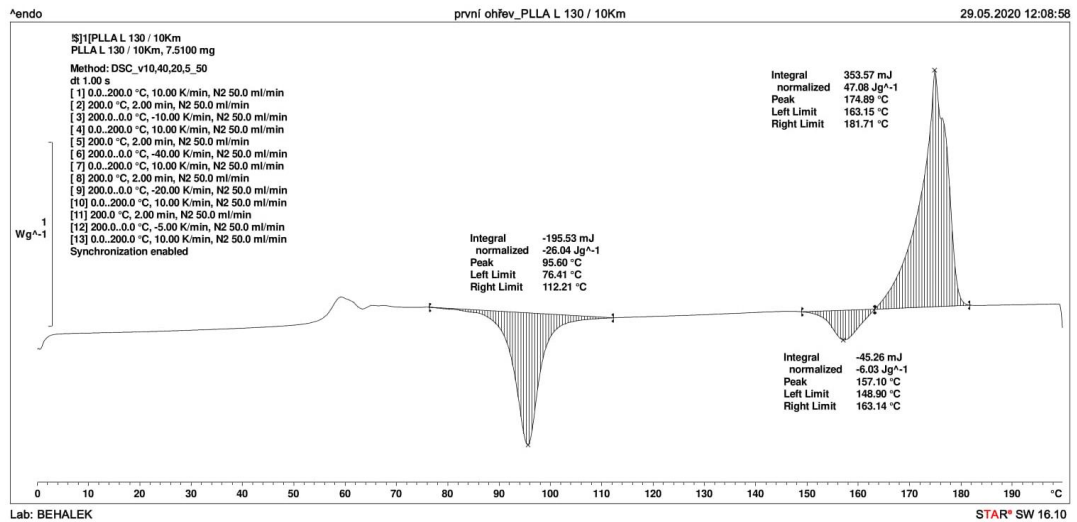
*P2/73 DSC křivka, první ohřev PLLA L 130*



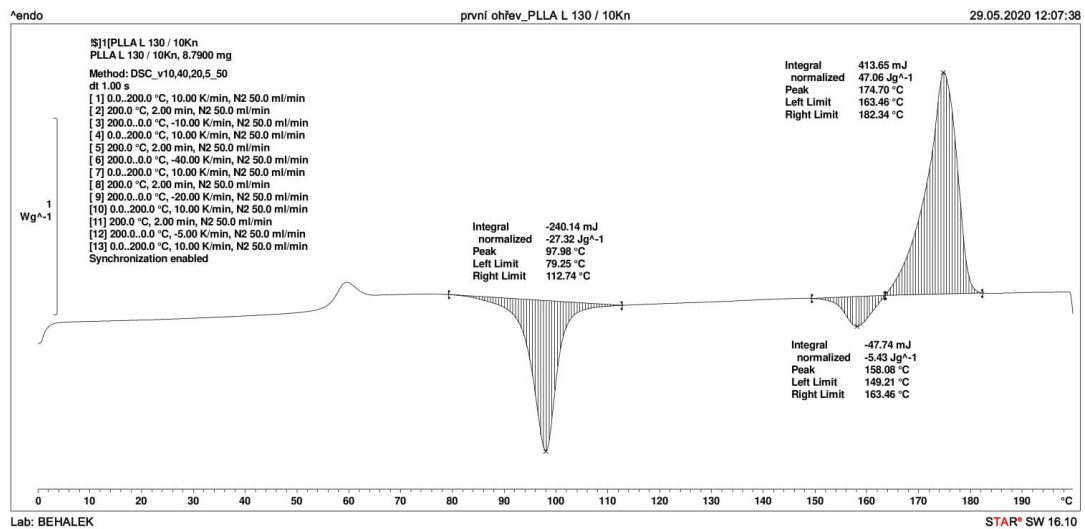
*P2/74 DSC křivka, první ohřev PLLA/1Km*



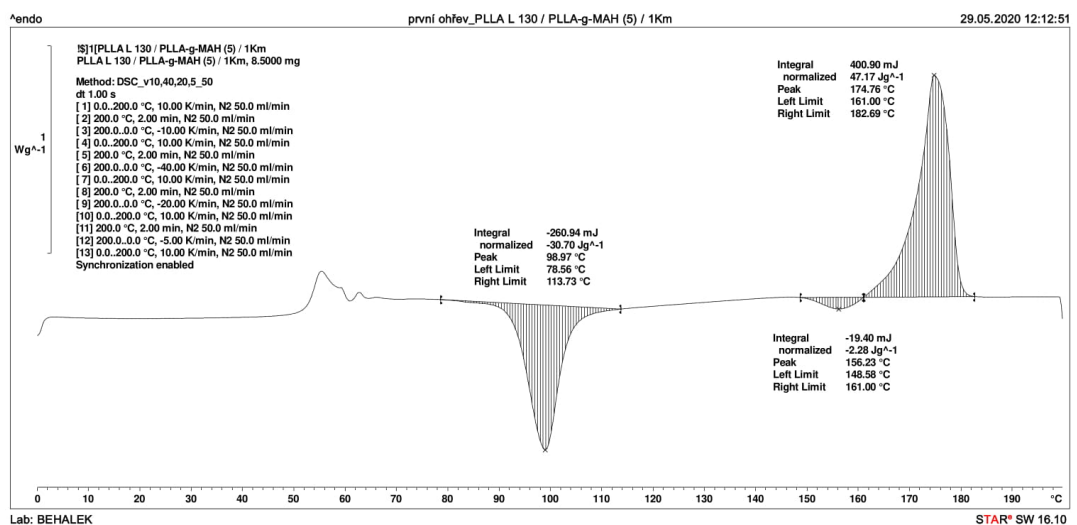
*P2/75 DSC křivka, první ohřev PLLA/1Kp*



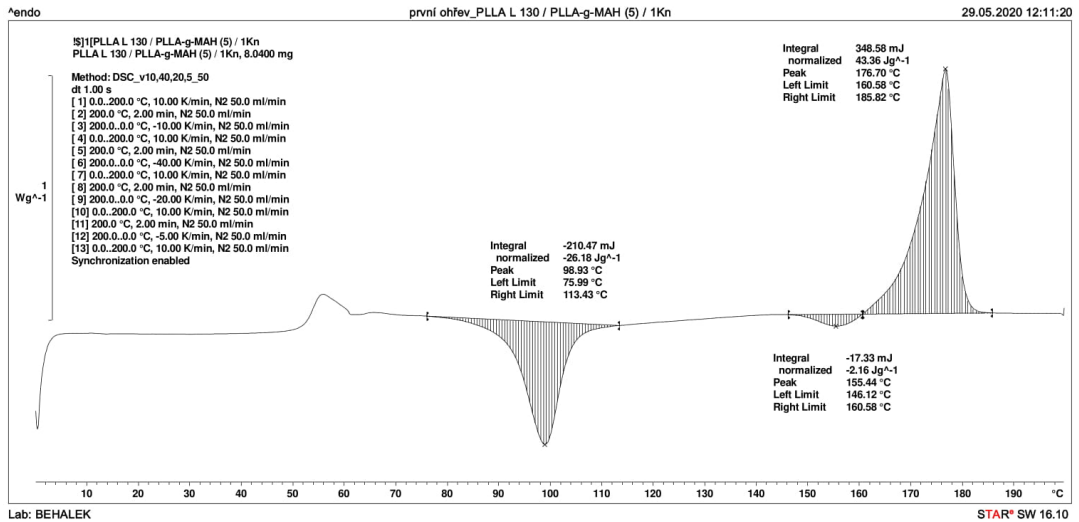
*P2/76 DSC křivka, první ohřev PLLA/10Km*



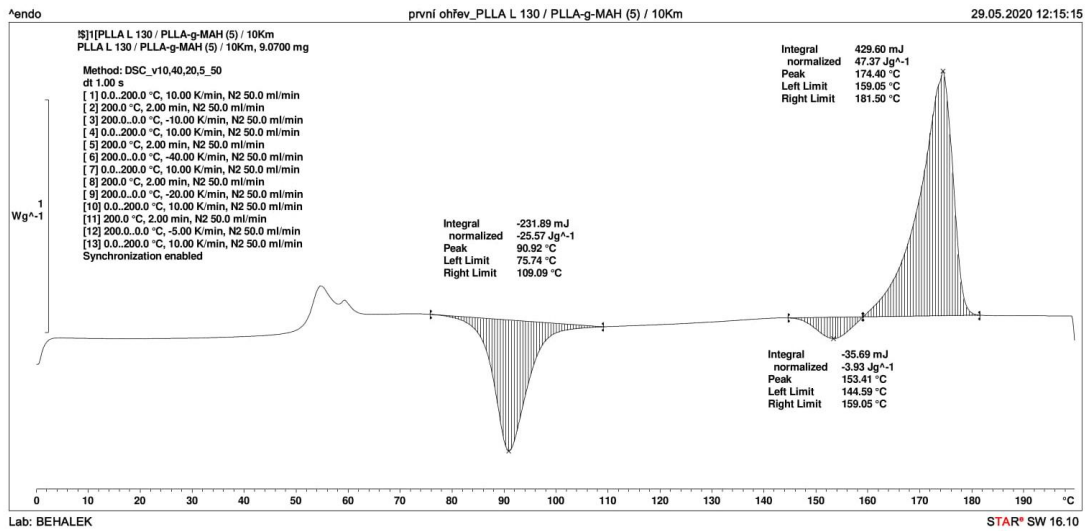
*P2/77 DSC křivka, první ohřev PLLA/10Kp*



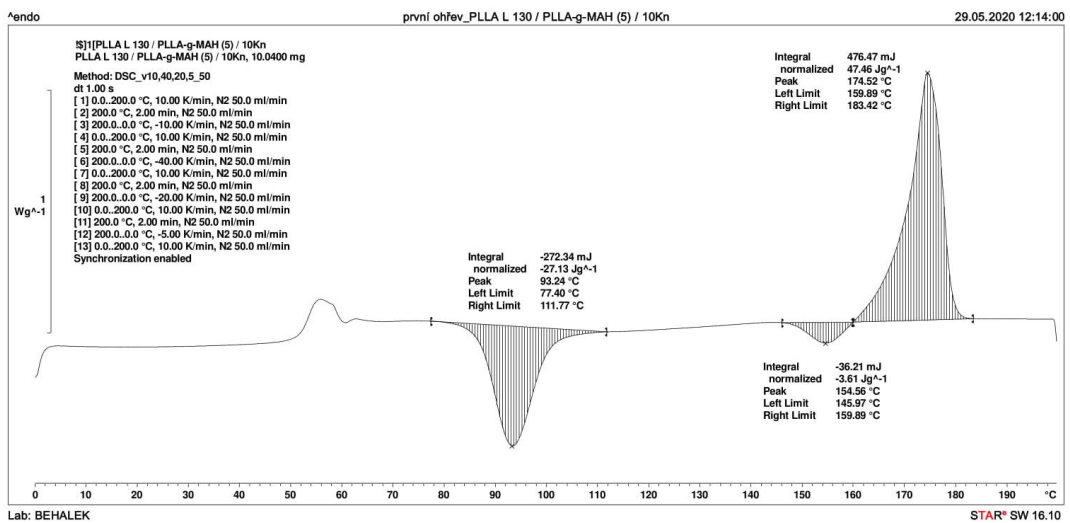
*P2/78 DSC křivka, první ohřev PLLA/PLLA-g-MAH(5)/1Km*



*P2/79 DSC křivka, první ohřev PLLA/PLLA-g-MAH(5)/1Kp*

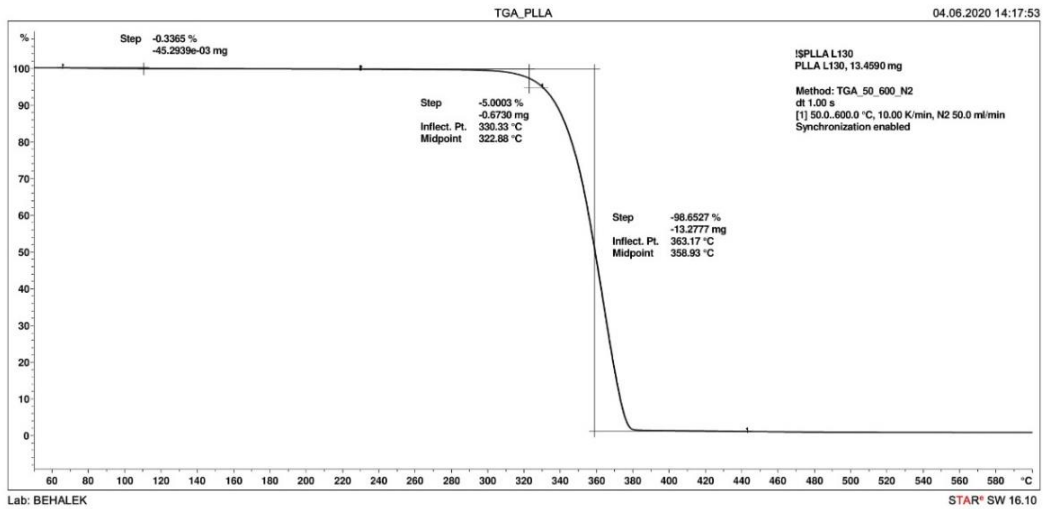


*P2/80 DSC křivka, první ohřev PLLA/PLLA-g-MAH(5)/10Km*

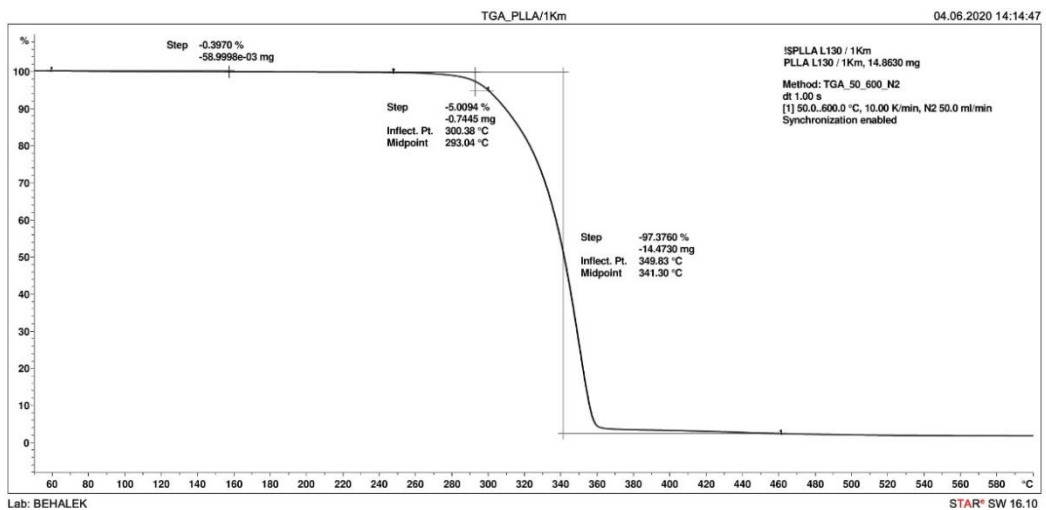


*P2/81 DSC křivka, první ohřev PLLA/PLLA-g-MAH(5)/10Kp*

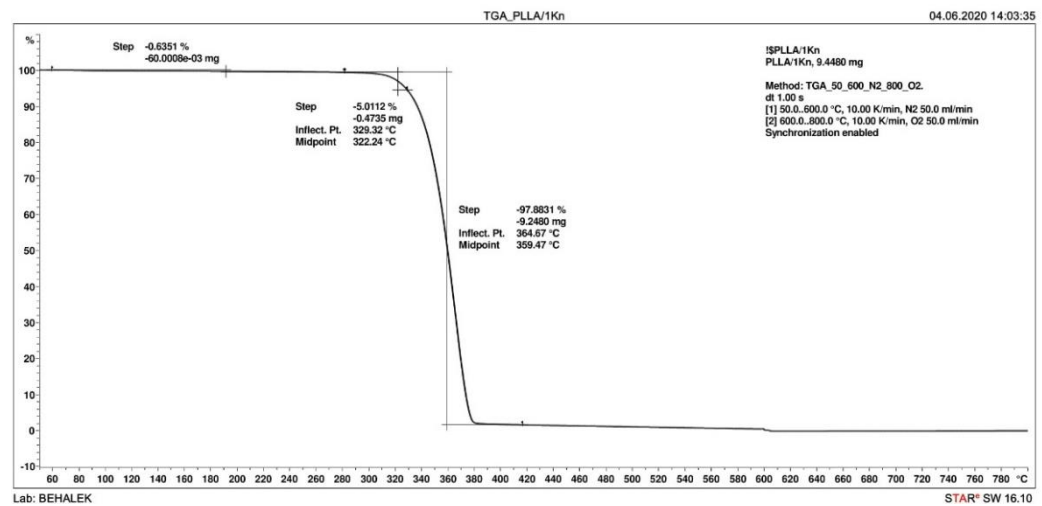
### Příloha 3: TG křivky kompozitních struktur



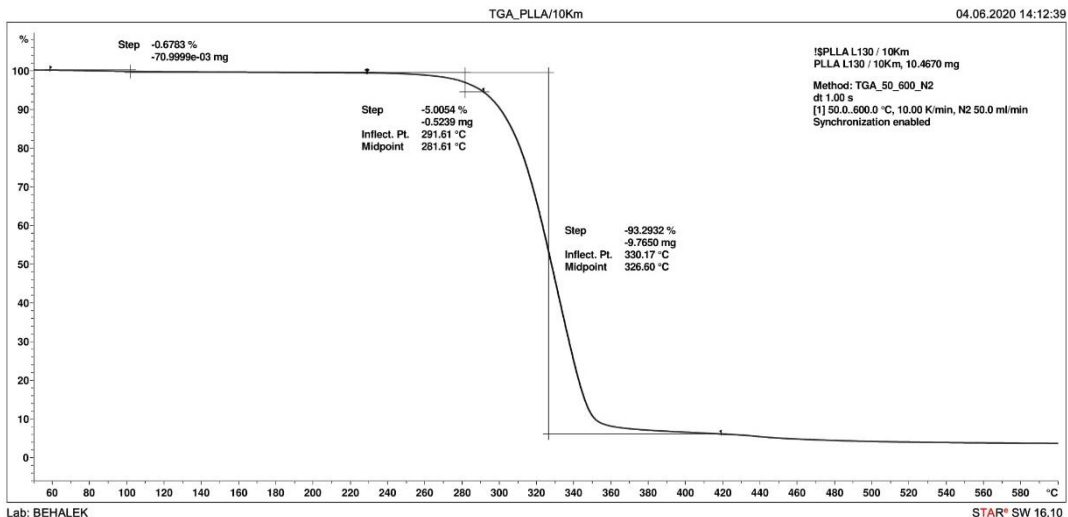
*P3/1 TG křivka, PLLA L 130*



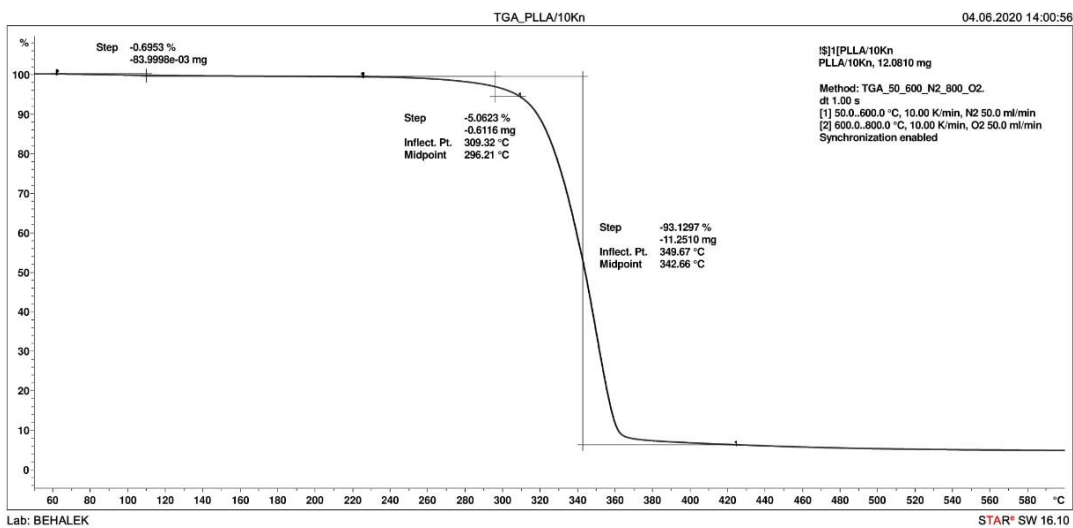
*P3/2 TG křivka, PLLA/1Km*



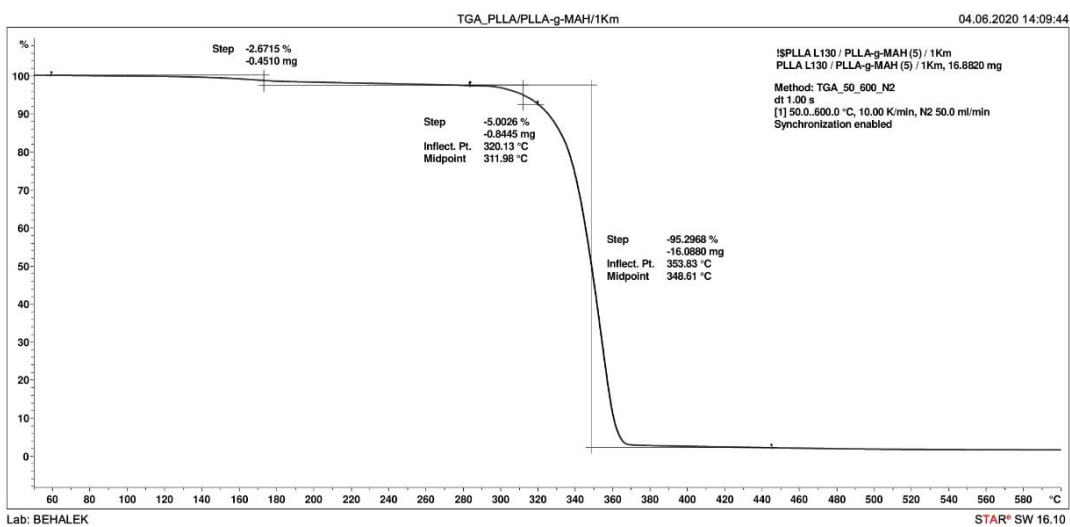
*P3/3 TG křivka, PLLA/1Kp*



*P3/4 TG křivka, PLLA/10Km*

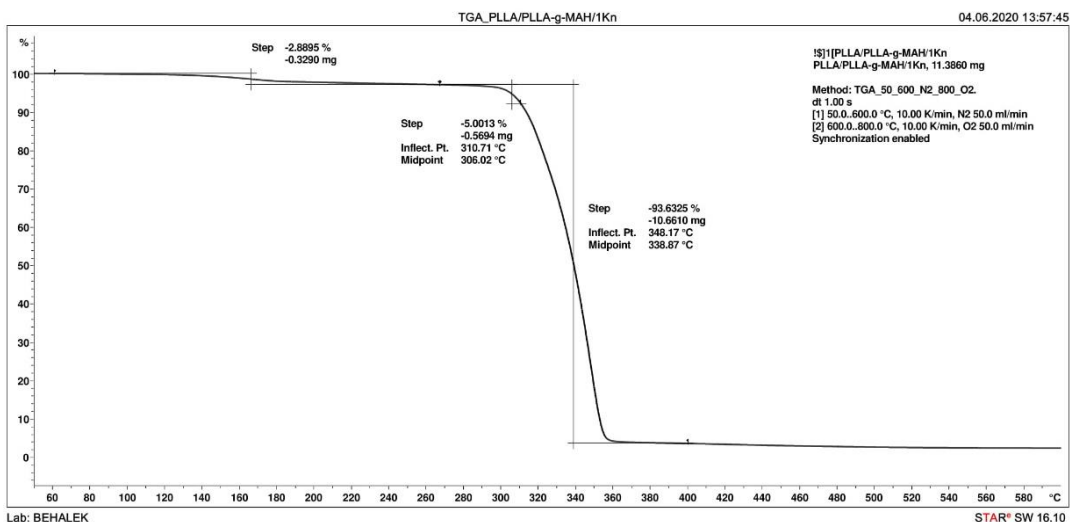


*P3/5 TG křivka, PLLA/10Kp*

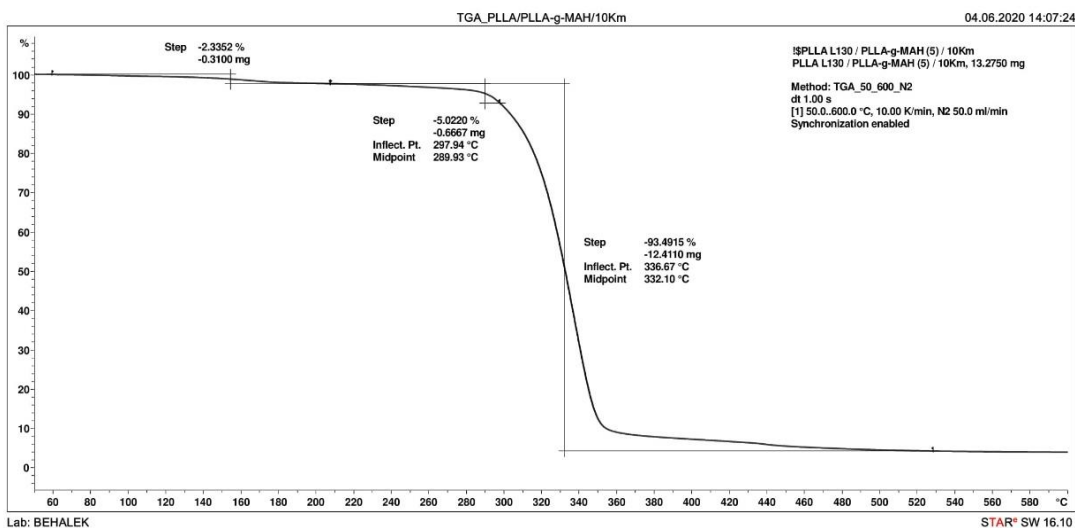


*P3/6 TG křivka, PLLA/PLLA-g-MAH(5)/1Km*

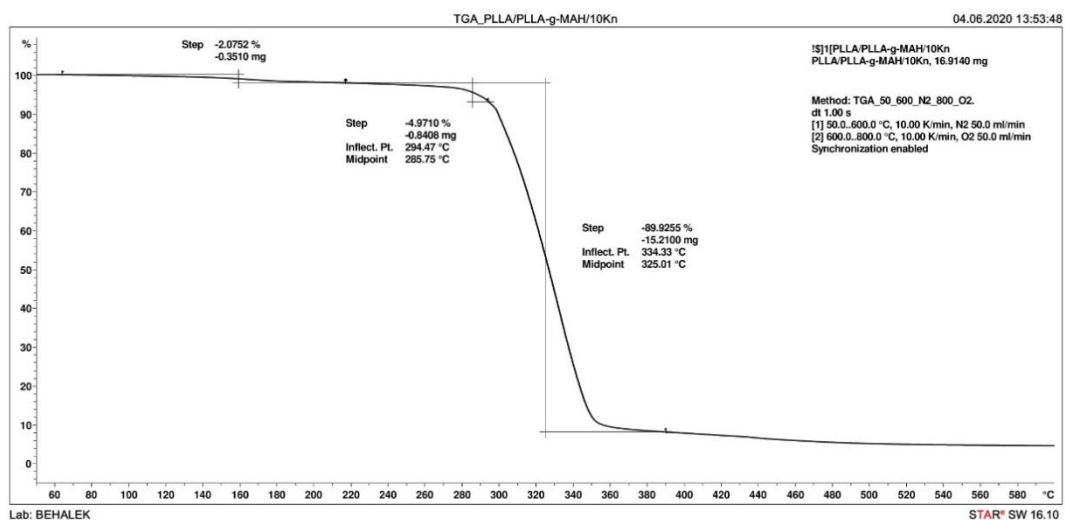




*P3/7 TG křivka, PLLA/PLLA-g-MAH(5)/1Kp*



*P3/8 TG křivka, PLLA/PLLA-g-MAH(5)/10Km*



*P3/9 TG křivka, PLLA/PLLA-g-MAH(5)/10Kp*

**Příloha 4:** Výsledky tahových zkoušek kompozitních struktur

PLLA L 130	a	b	$E_t$	$\sigma_m$	$\sigma_b$	$\epsilon_m$	$\epsilon_{tb}$	$\epsilon_B$
	mm	mm	MPa	MPa	MPa	%	%	%
1	0.21	14.90	3386	55.7	46.4	1.9	7.2	6.0
2	0.23	14.84	3605	56.6	47.8	1.9	5.7	2.8
3	0.22	14.82	3274	51.8	44.2	1.8	4.0	2.6
4	0.22	14.85	3310	53.4	49.1	1.9	3.6	2.2
5	0.22	14.90	3501	58.7	47.1	2.1	13.3	18.5
6	0.20	14.94	3444	58.3	48.5	2.0	5.6	8.3
7	0.21	14.82	3456	58.0	48.2	2.0	7.9	8.3
8	0.23	15.11	3231	54.7	45.7	2.0	5.1	7.3
9	0.22	14.92	3295	52.5	49.9	1.8	2.9	1.9
10	0.22	14.68	3538	58.0	50.1	1.9	5.2	2.6

*P4/1 Tahové vlastnosti PLLA L 130*

PLLA/1Kp	a	b	$E_t$	$\sigma_m$	$\sigma_b$	$\epsilon_m$	$\epsilon_{tb}$	$\epsilon_B$
	mm	mm	MPa	MPa	MPa	%	%	%
1	0.29	14.78	2311	33.3	30.4	1.6	2.8	1.6
2	0.28	14.84	2928	45.4	40.5	1.9	4.3	3.9
3	0.28	15.46	2282	37.4	32.0	1.9	6.1	4.8
4	0.29	14.94	3043	44.6	42.1	1.7	3.1	1.7
5	0.25	14.54	2983	41.1	39.9	1.5	2.4	1.4
6	0.29	14.96	2988	44.8	40.7	1.8	3.9	2.2
7	0.29	14.96	2245	36.4	35.5	1.8	2.8	1.8
8	0.26	14.77	2450	39.8	37.1	1.9	2.9	2.5
9	0.25	14.91	2598	40.8	37.1	1.7	3.0	2.0
10	0.27	15.00	3181	47.0	41.8	1.9	3.7	3.5

*P4/2 Tahové vlastnosti PLLA/1Kp*

PLLA/1Km	a	b	E <sub>t</sub>	σ <sub>m</sub>	σ <sub>b</sub>	ε <sub>m</sub>	ε <sub>tb</sub>	ε <sub>B</sub>
	mm	mm	MPa	MPa	MPa	%	%	%
1	0.27	14.90	3197	43.7	30.5	1.7	3.4	4.3
2	0.27	15.11	3314	47.5	40.7	1.7	3.0	3.0
3	0.24	15.00	3526	50.5	39.0	1.6	2.9	2.2
4	0.27	15.00	3426	47.6	33.7	1.7	3.2	2.5
5	0.25	15.00	3509	47.9	40.1	1.6	3.6	2.1
6	0.28	14.98	3341	47.8	29.7	1.7	6.0	6.6
7	0.26	15.00	3494	48.4	38.0	1.6	5.0	4.4
8	0.28	14.80	3382	47.1	36.9	1.6	3.0	3.3
9	0.29	15.03	3532	46.8	33.3	1.7	5.1	5.8
10	0.25	14.90	3621	50.0	42.4	1.6	2.9	2.4

*P4/3 Tahové vlastnosti PLLA/1Km*

PLLA/10Km	a	b	E <sub>t</sub>	σ <sub>m</sub>	σ <sub>b</sub>	ε <sub>m</sub>	ε <sub>tb</sub>	ε <sub>B</sub>
	mm	mm	MPa	MPa	MPa	%	%	%
1	0.20	15.00	3615	44.4	36.4	1.7	9.7	12.4
2	0.20	15.00	3357	40.5	33.7	1.6	3.2	4.4
3	0.20	14.61	3239	41.2	34.4	1.7	3.2	4.0
4	0.20	15.01	3383	43.2	34.7	1.8	8.9	14.2
5	0.22	14.99	3413	44.1	36.8	1.7	9.9	9.1
6	0.21	14.85	3449	45.0	36.1	1.8	15.6	22.7
7	0.21	14.72	3489	43.0	35.9	1.7	3.4	4.5
8	0.20	14.76	3337	44.1	38.2	1.8	3.3	4.3
9	0.21	15.01	3720	43.8	37.3	1.6	6.0	2.6
10	0.22	14.91	3684	43.6	34.2	1.6	5.9	3.2

*P4/4 Tahové vlastnosti PLLA/10Km*

PLLA/PLLA-g-MAH(5)/10Km	a	b	E <sub>t</sub>	σ <sub>m</sub>	σ <sub>b</sub>	ε <sub>m</sub>	ε <sub>tb</sub>	ε <sub>B</sub>
	mm	mm	MPa	MPa	MPa	%	%	%
1	0.21	14.77	3114	36.7	27.1	1.5	2.7	3.4
2	0.23	14.92	3102	35.6	23.6	1.4	5.3	2.1
3	0.23	14.85	3013	35.3	27.7	1.4	5.0	2.2
4	0.24	15.01	3026	34.5	25.9	1.5	11.9	10.4
5	0.23	14.79	3097	36.2	27.3	1.5	8.3	8.5
6	0.24	15.01	3063	35.3	26.6	1.5	16.4	14.8
7	0.24	14.97	3202	35.2	23.1	1.3	4.9	1.4
8	0.22	14.73	3141	34.2	26.9	1.5	3.9	5.9
9	0.22	14.95	3104	36.2	30.7	1.6	4.0	4.1
10	0.22	14.88	3110	36.3	25.5	1.5	6.7	6.2

*P4/5 Tahové vlastnosti PLLA/PLLA-g-MAH(5)/10Km*

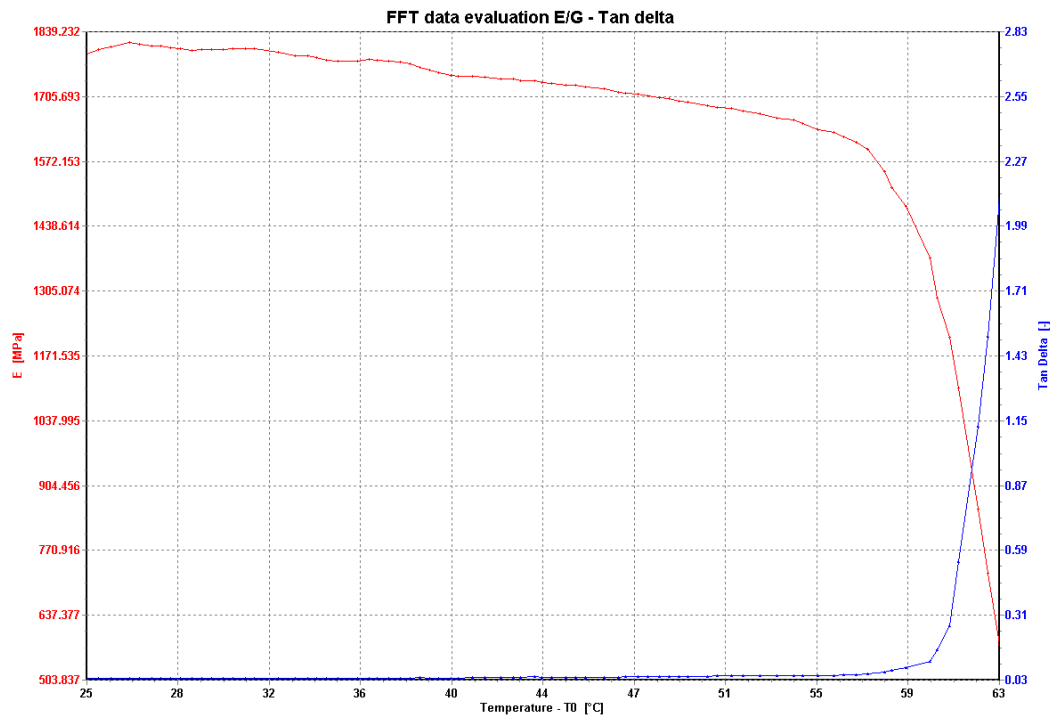
PLLA/PLLA-g-MAH(5)/1Kp	a	b	E <sub>t</sub>	σ <sub>m</sub>	σ <sub>b</sub>	ε <sub>m</sub>	ε <sub>tb</sub>	ε <sub>B</sub>
	mm	mm	MPa	MPa	MPa	%	%	%
1	0.27	14.81	2683	41.5	41.2	1.5	2.4	1.5
2	0.27	14.81	2393	33.9	32.5	1.7	2.5	1.8
3	0.29	15.18	2331	37.8	32.1	1.8	2.8	2.9
4	0.29	14.89	2606	34.7	29.3	1.4	2.4	1.2
5	0.27	15.06	2714	38.0	34.5	1.7	2.5	2.4
6	0.24	14.88	2627	38.2	34.7	1.7	2.7	2.4
7	0.25	14.70	2770	39.7	32.5	1.7	2.9	2.5
8	0.27	14.71	2723	37.1	31.6	1.5	2.9	1.5
9	0.27	15.18	2403	33.9	28.1	1.8	2.9	3.3
10	0.28	14.60	2510	36.9	32.4	1.8	2.8	2.8

*P4/6 Tahové vlastnosti PLLA/PLLA-g-MAH(5)/1Kp*

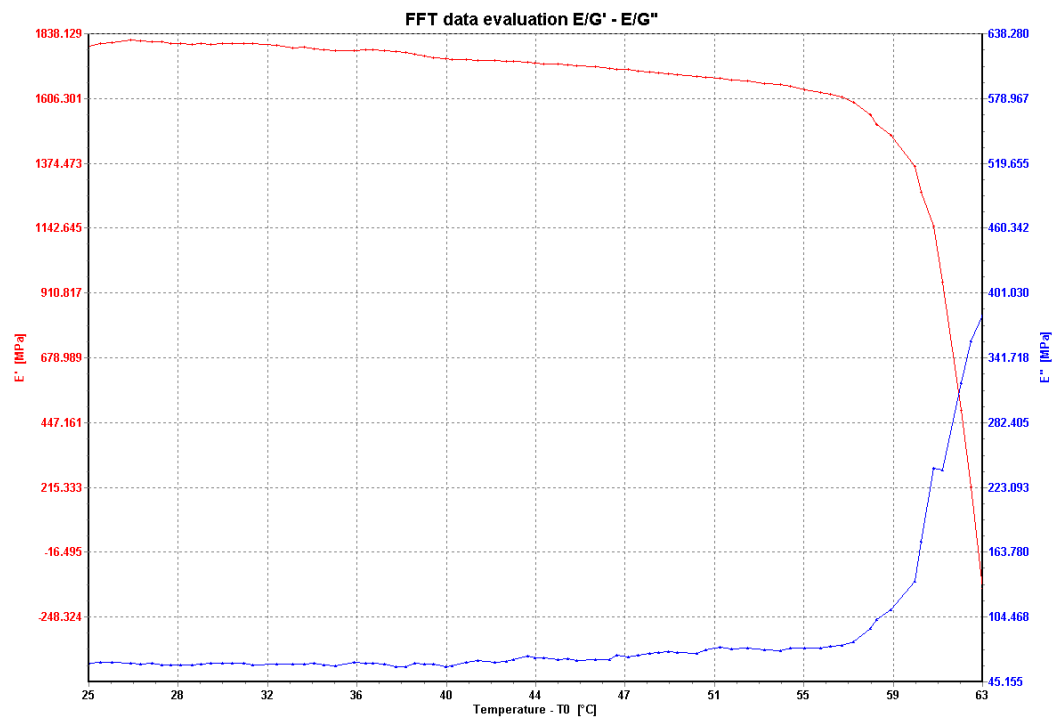
PLLA/PLLA-g-MAH(5)/1Km	a	b	E <sub>t</sub>	σ <sub>m</sub>	σ <sub>b</sub>	ε <sub>m</sub>	ε <sub>tb</sub>	ε <sub>B</sub>
	mm	mm	MPa	MPa	MPa	%	%	%
1	0.23	14.95	3282	56.1	50.2	2.0	3.6	3.1
2	0.23	14.97	3471	54.3	50.0	1.8	5.0	2.3
3	0.24	14.80	3246	35.7	21.5	1.1	6.3	1.0
4	0.21	14.89	3750	62.3	50.9	2.0	7.6	8.7
5	0.23	14.83	3575	58.2	48.6	1.9	5.0	6.1
6	0.24	14.98	3598	58.8	52.5	2.0	3.3	3.5
7	0.23	14.92	3577	58.0	48.6	1.8	4.3	1.9
8	0.23	14.92	3618	58.6	54.8	1.9	3.1	2.1
9	0.24	14.72	3343	34.5	20.8	1.0	5.6	1.0
10	0.25	14.99	3430	54.9	46.0	1.9	5.0	3.5

*P4/7 Tahové vlastnosti PLLA/PLLA-g-MAH/1Km*

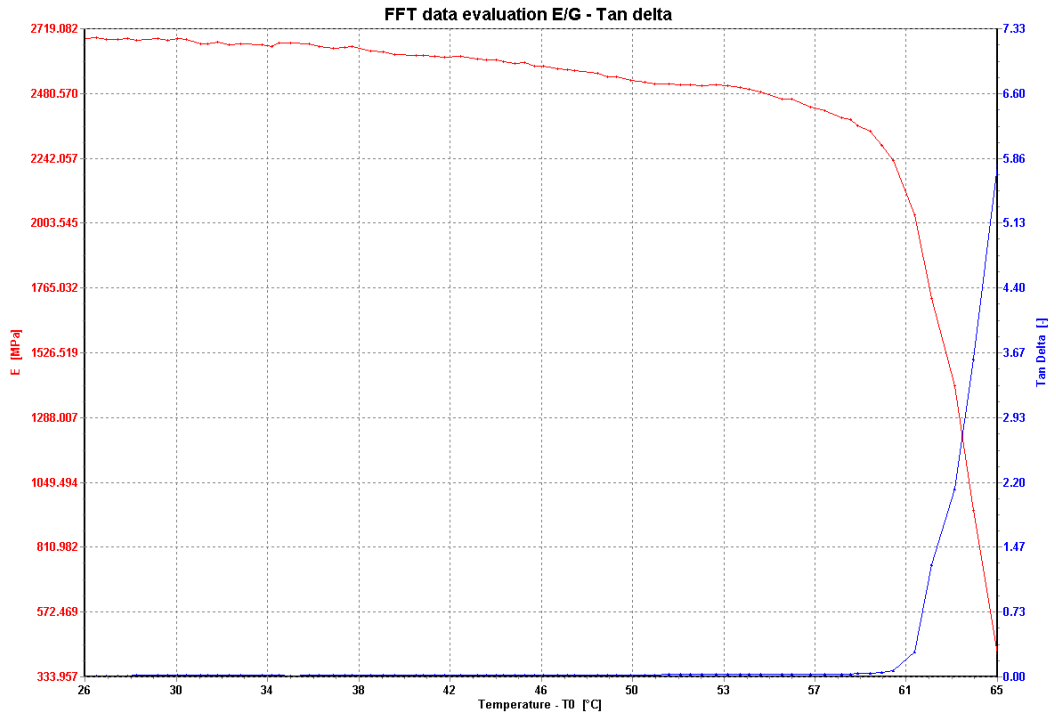
## Příloha 5: DMA křivky kompozitních struktur



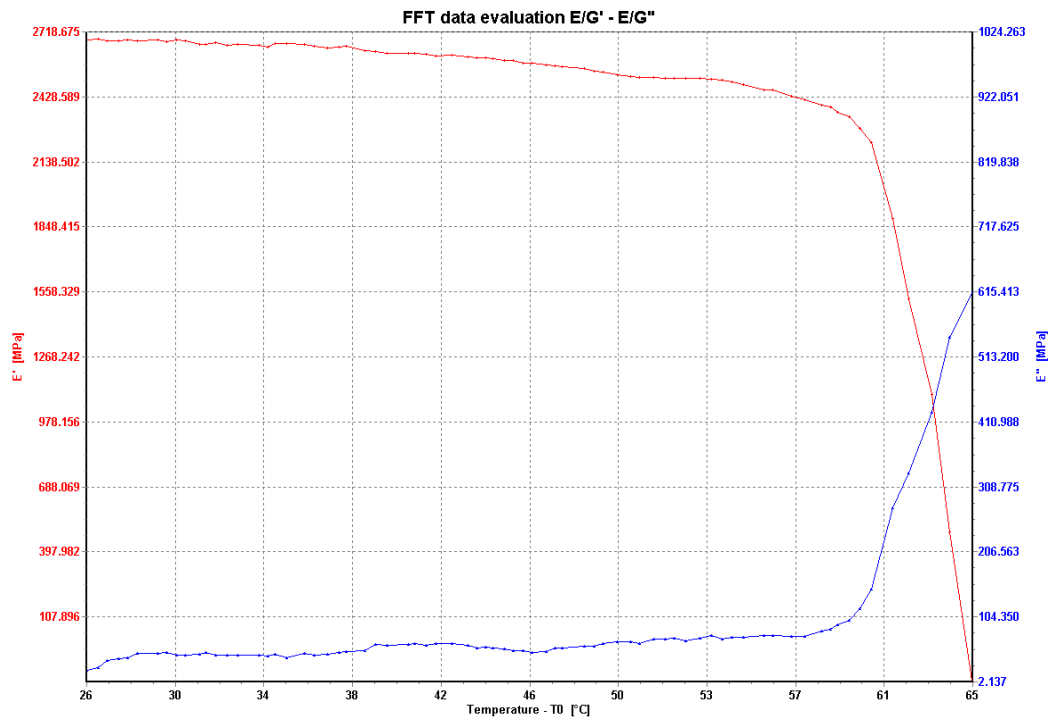
*P5/1 DMA křivka  $E^*$ ,  $\tan\delta$ , první měření PLLA L 130*



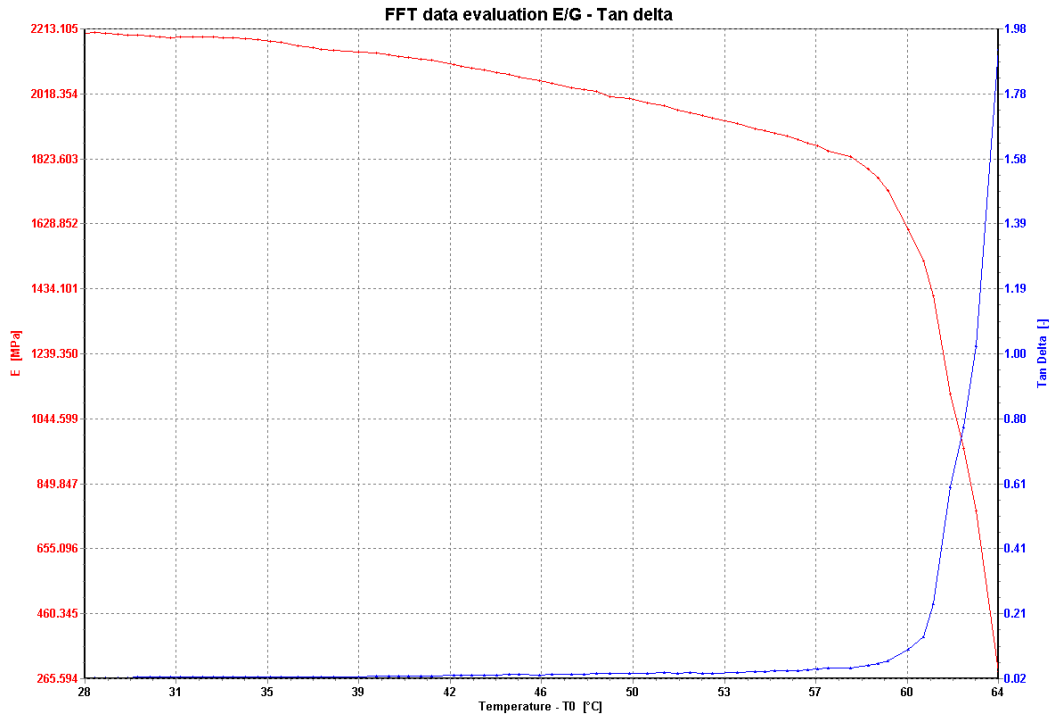
*P5/2 DMA křivka  $E'$ ,  $E''$ , první měření PLLA L130*



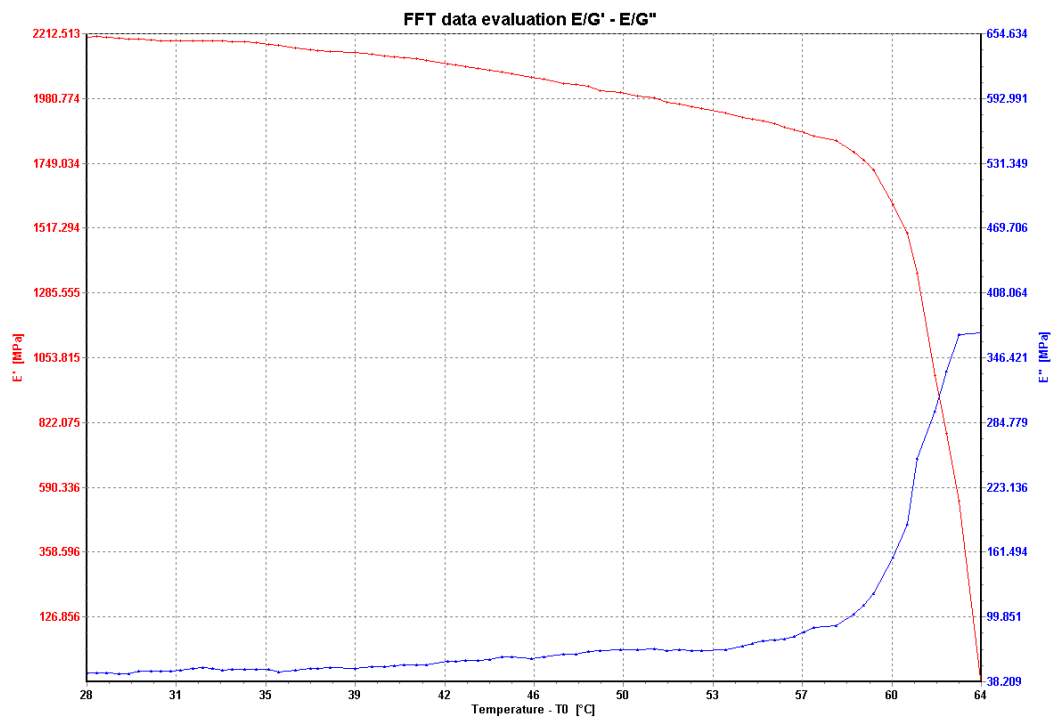
P5/3 DMA křivka  $E^*$ ,  $\tan\delta$ , druhé měření PLLA L 130



P5/4 DMA křivka  $E'$ ,  $E''$ , druhé měření PLLA L130

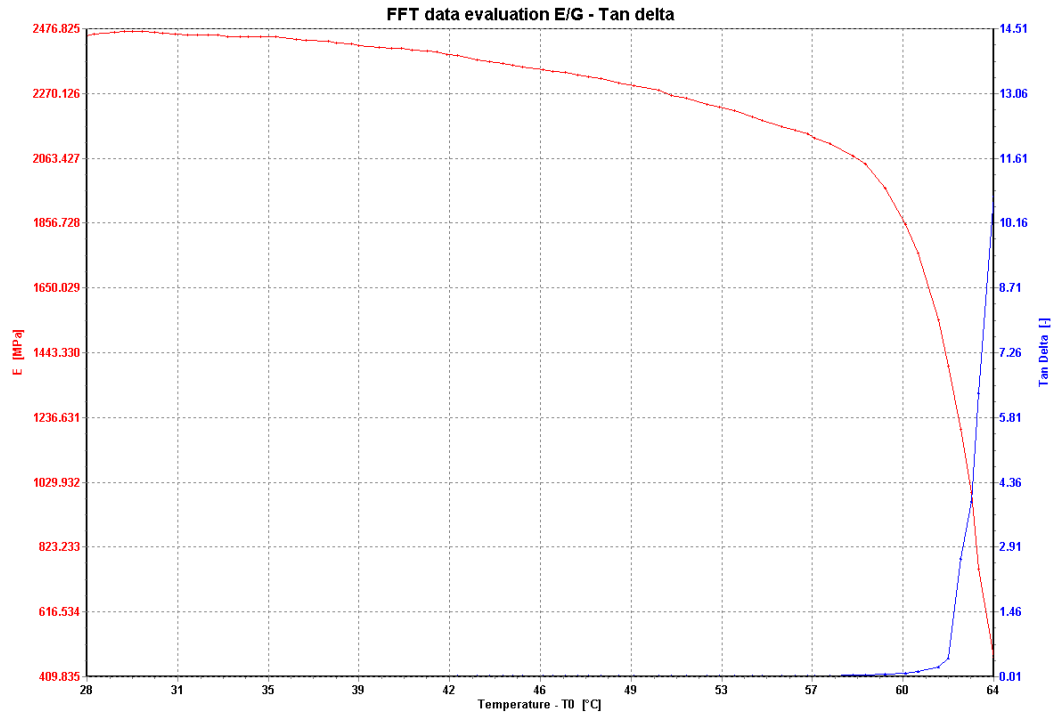


*P5/5 DMA křivka E\*, tanδ, první měření PLLA/10Km*

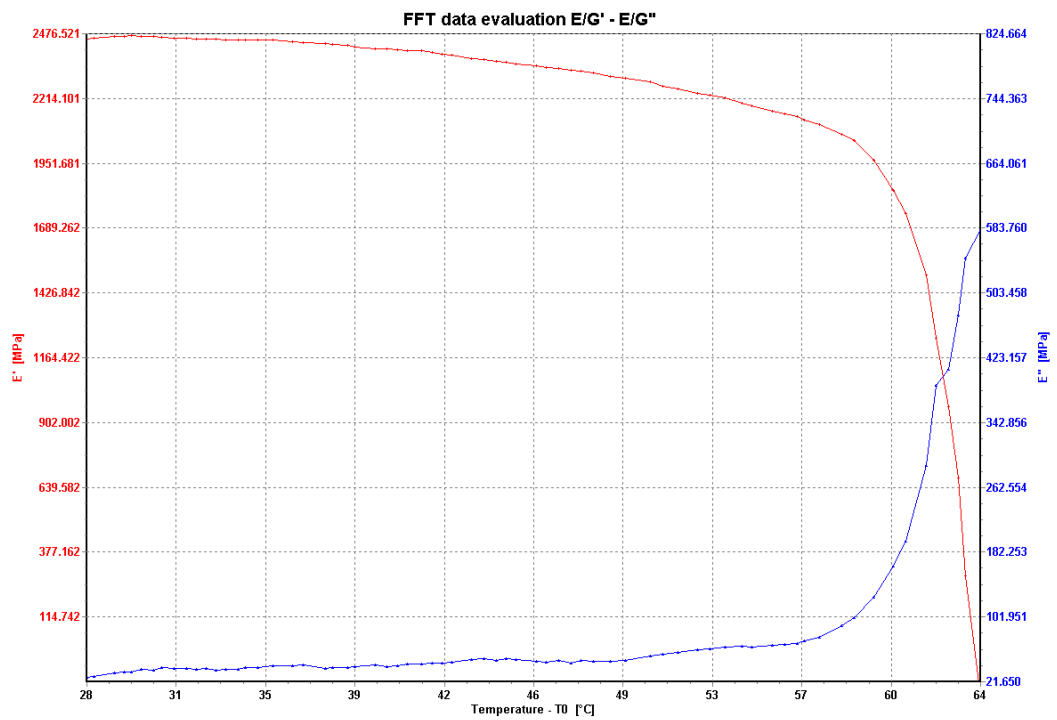


*P5/6 DMA křivka E', E'', první měření PLLA10Km*

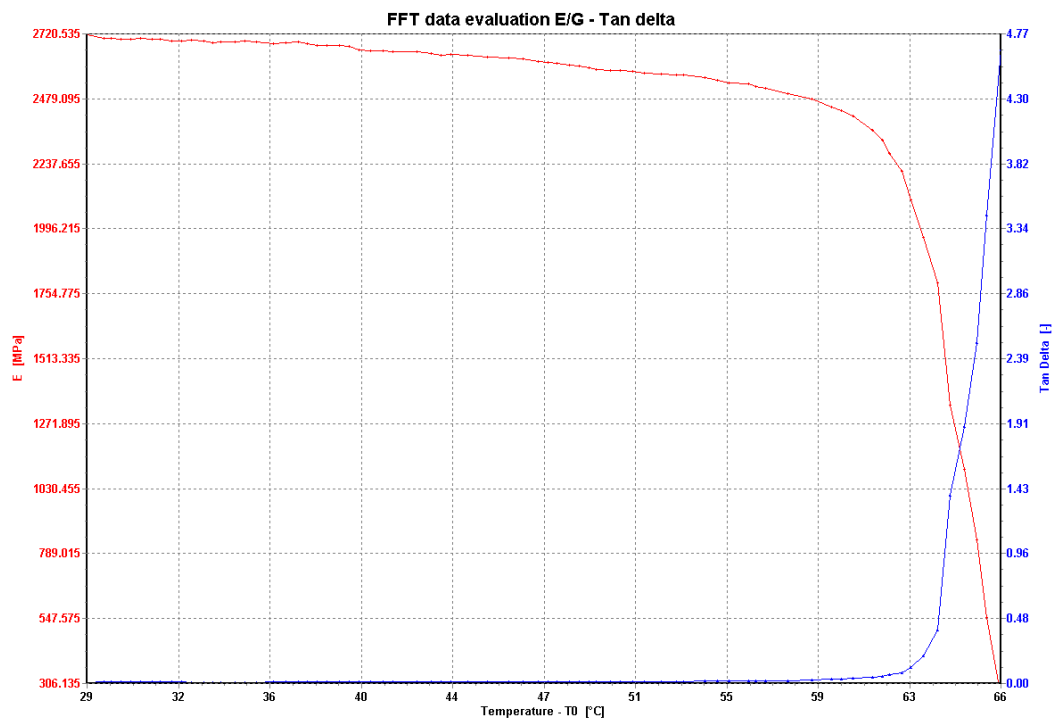




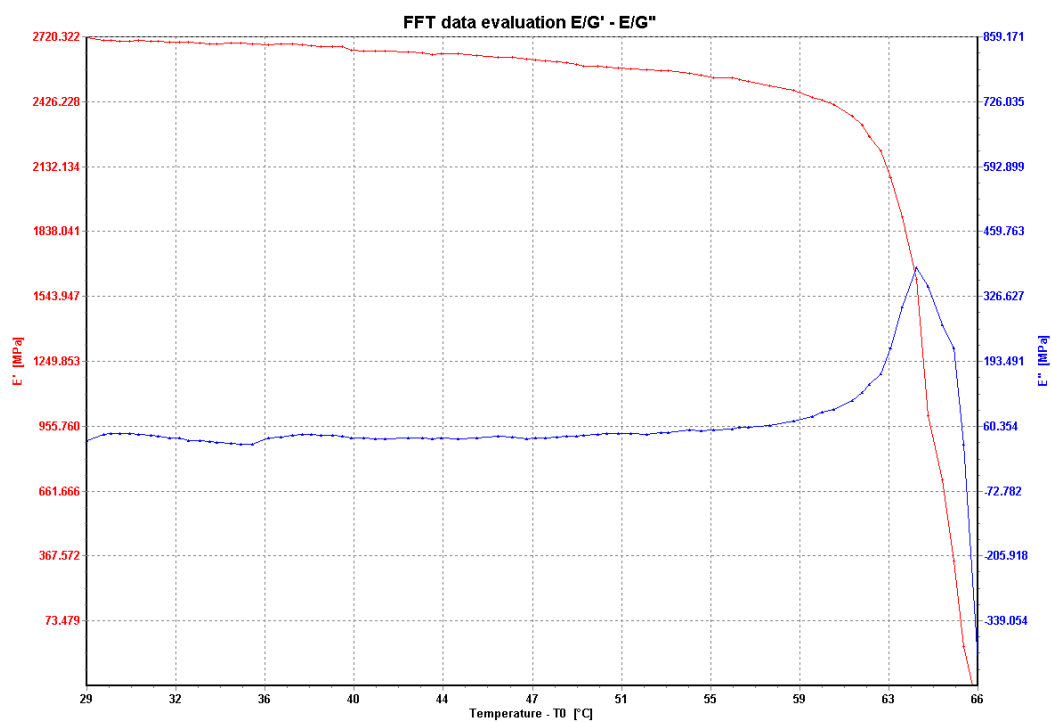
P5/7 DMA křivka E\*, tanδ, druhé měření PLLA10Km



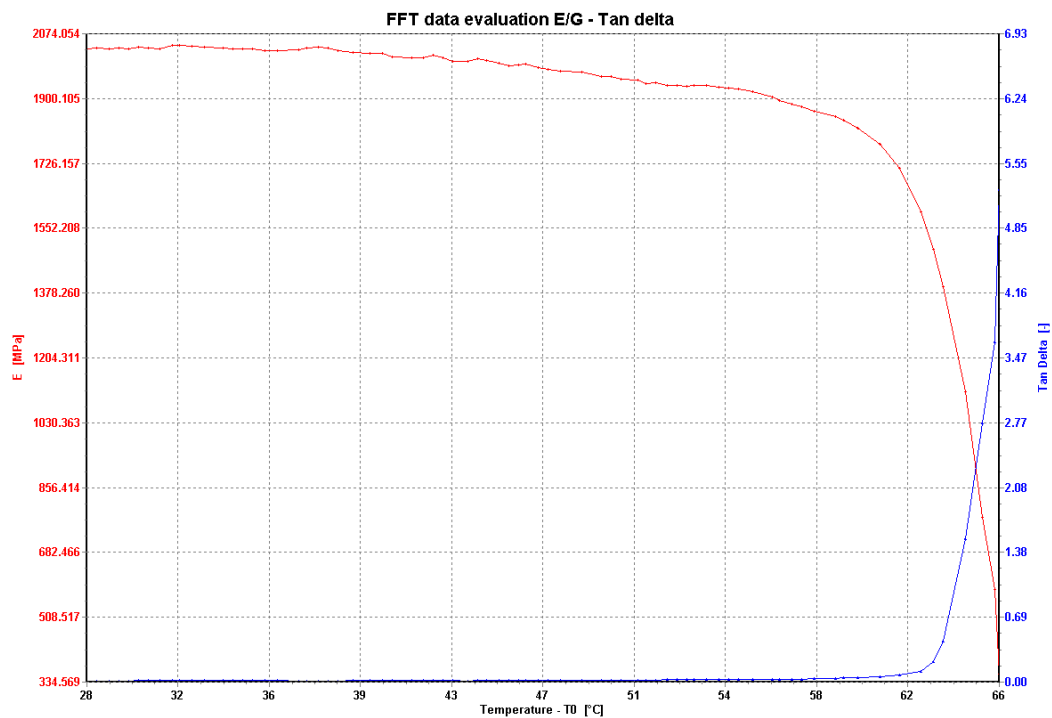
P5/8 DMA křivka E', E'', druhé měření PLLA/10Km



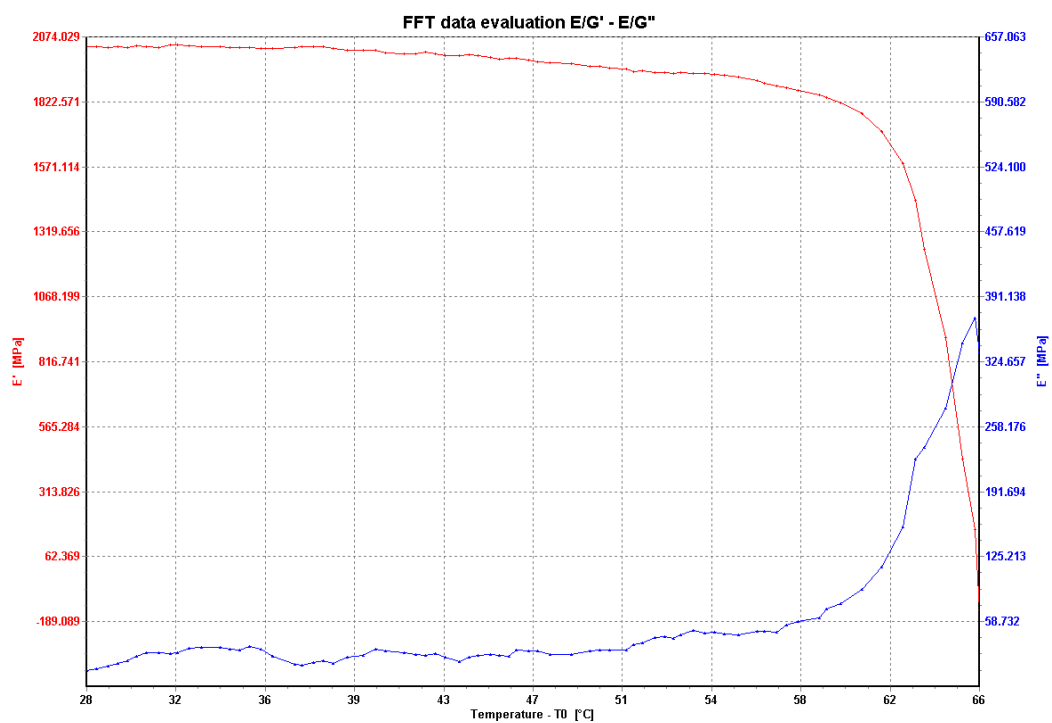
P5/9 DMA křivka  $E^*$ ,  $\tan \delta$ , první měření PLLA/1Km



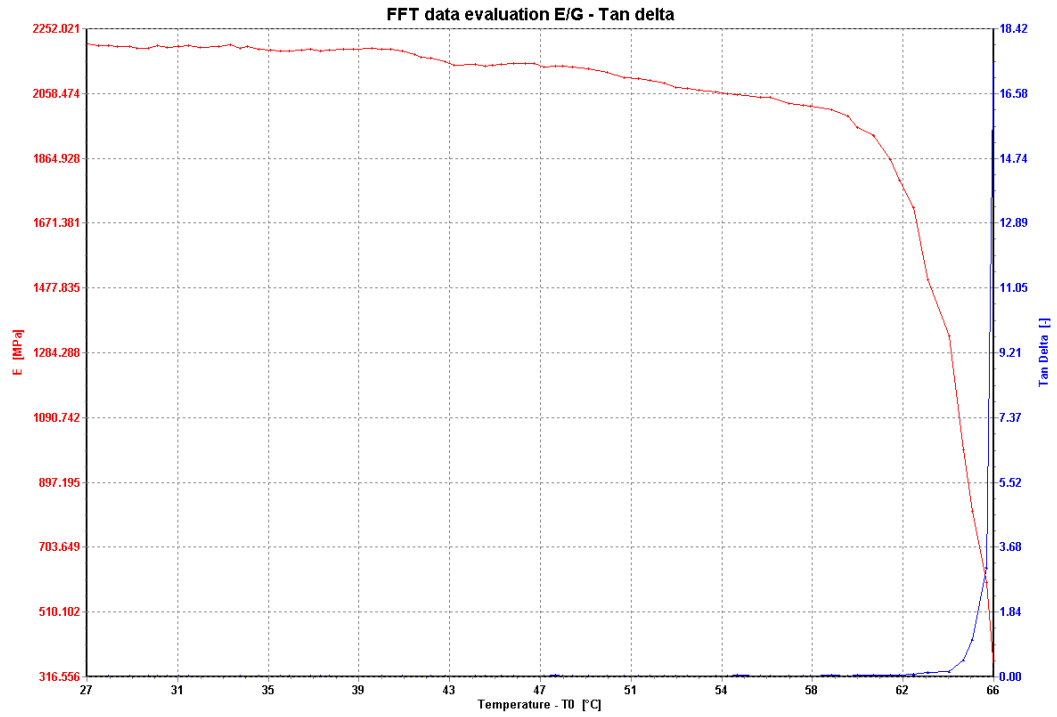
P5/10 DMA křivka  $E'$ ,  $E''$ , první měření PLLA/1Km



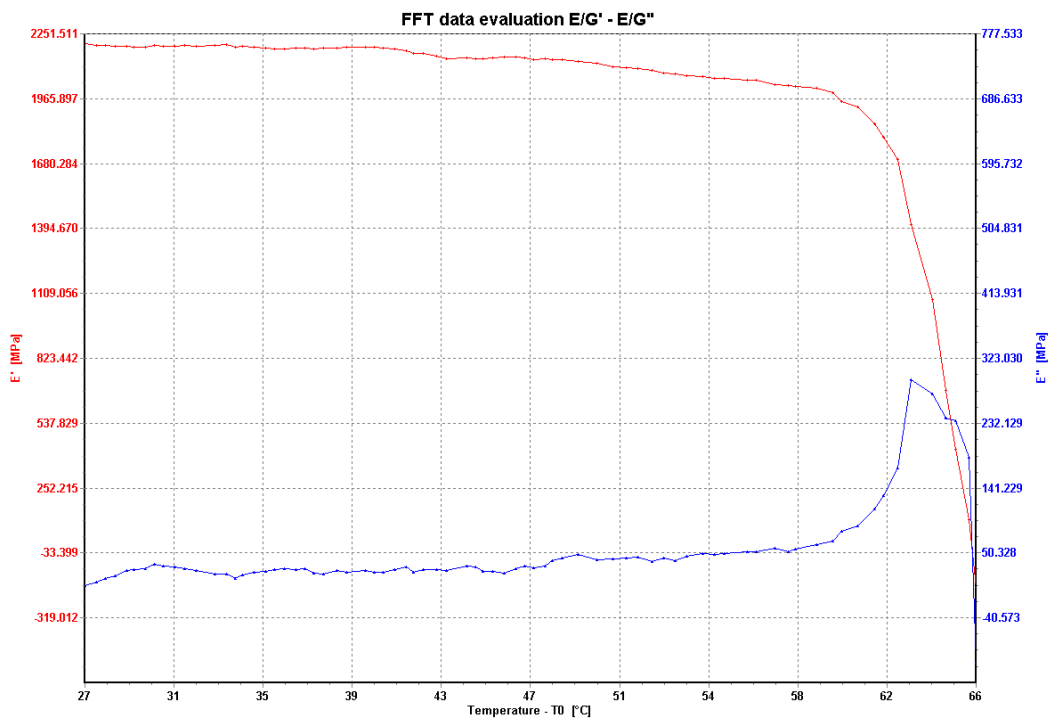
*P5/I1 DMA křivka E\*, tanδ, druhé měření PLLA/1Km*



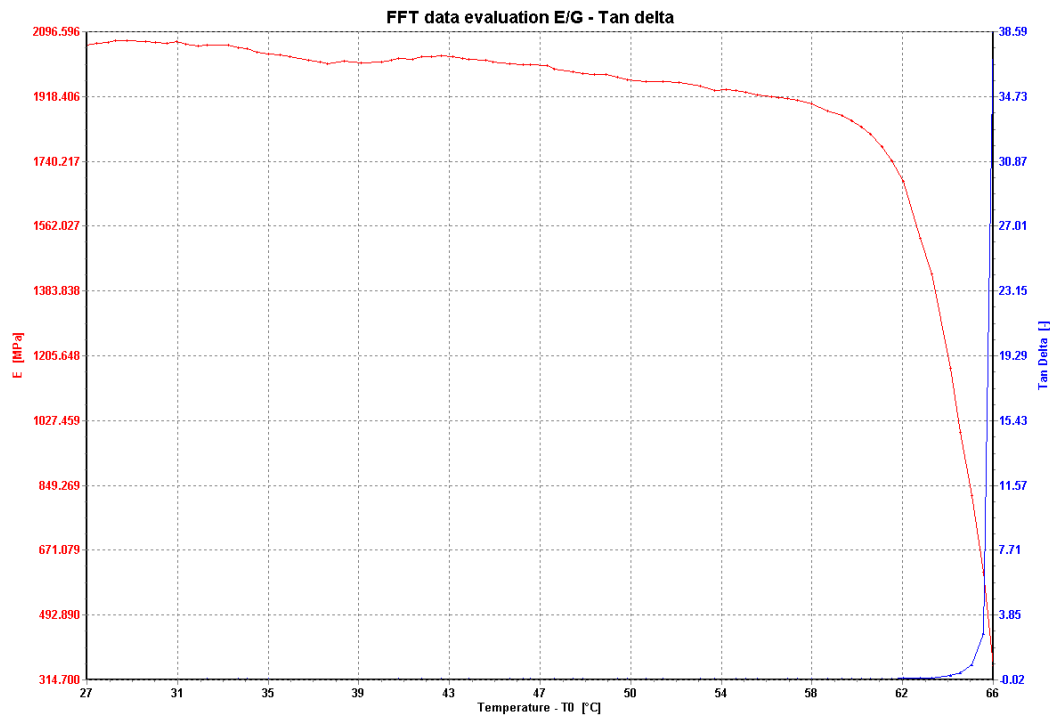
*P5/I2 DMA křivka E', E'', druhé měření PLLA/1Km*



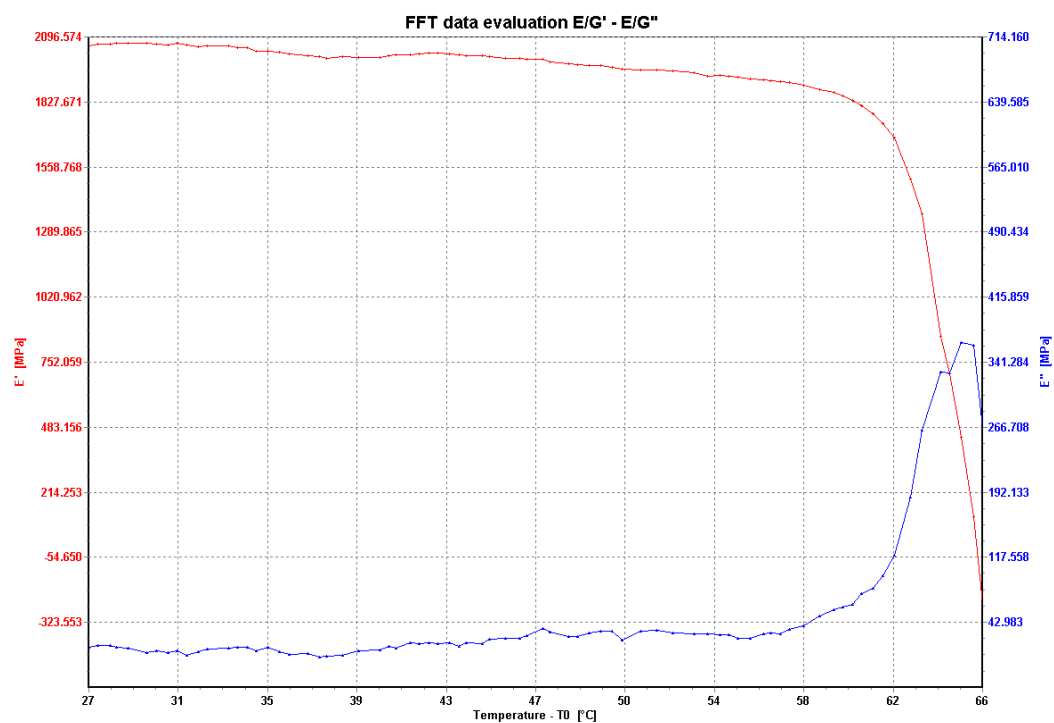
*P5/13DMA křivka  $E^*$ ,  $\tan \delta$ , první měření PLLA/IKp*



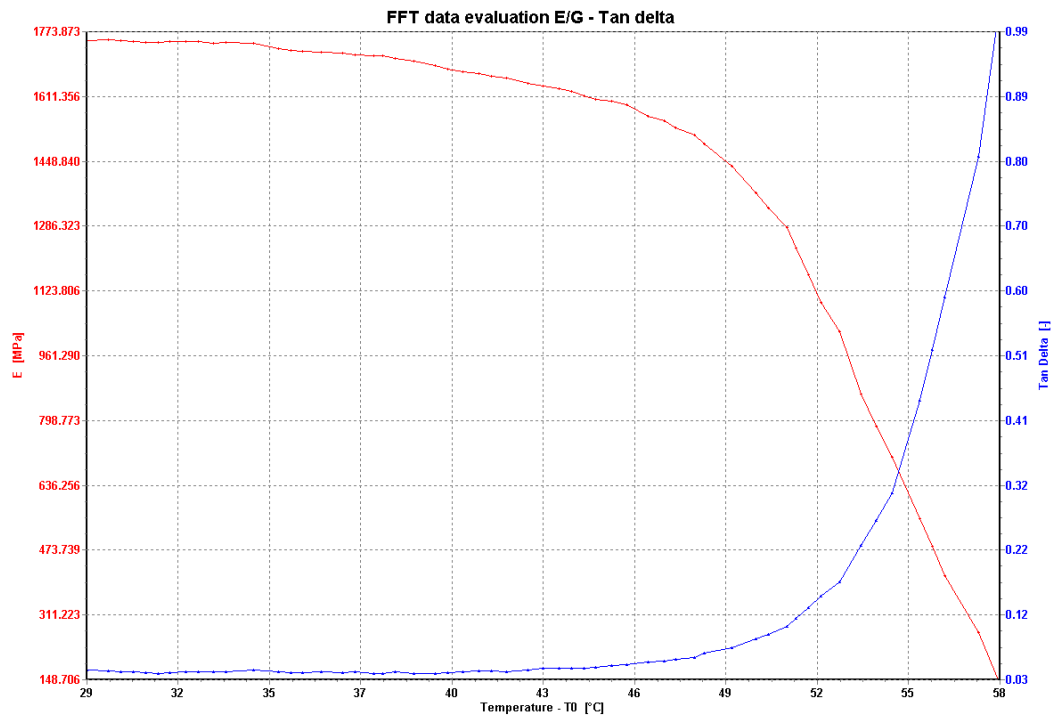
*P5/14 DMA křivka  $E'$ ,  $E''$ , první měření PLLA/IKp*



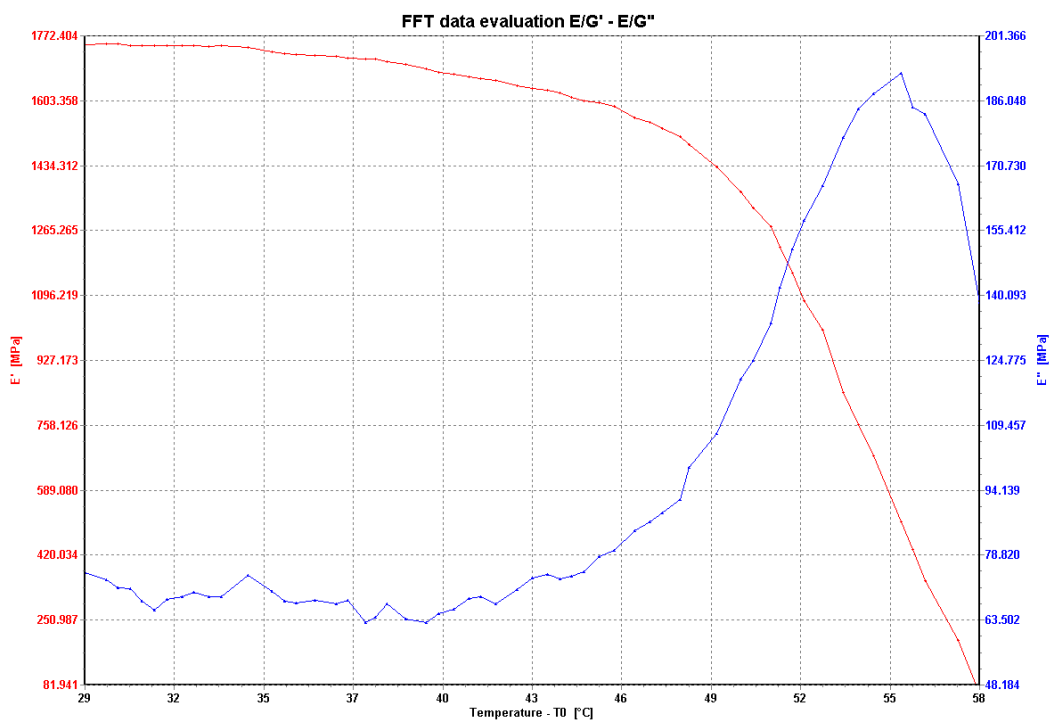
*P5/15 DMA křivka E\*, tanδ, druhé měření PLLA/IKp*



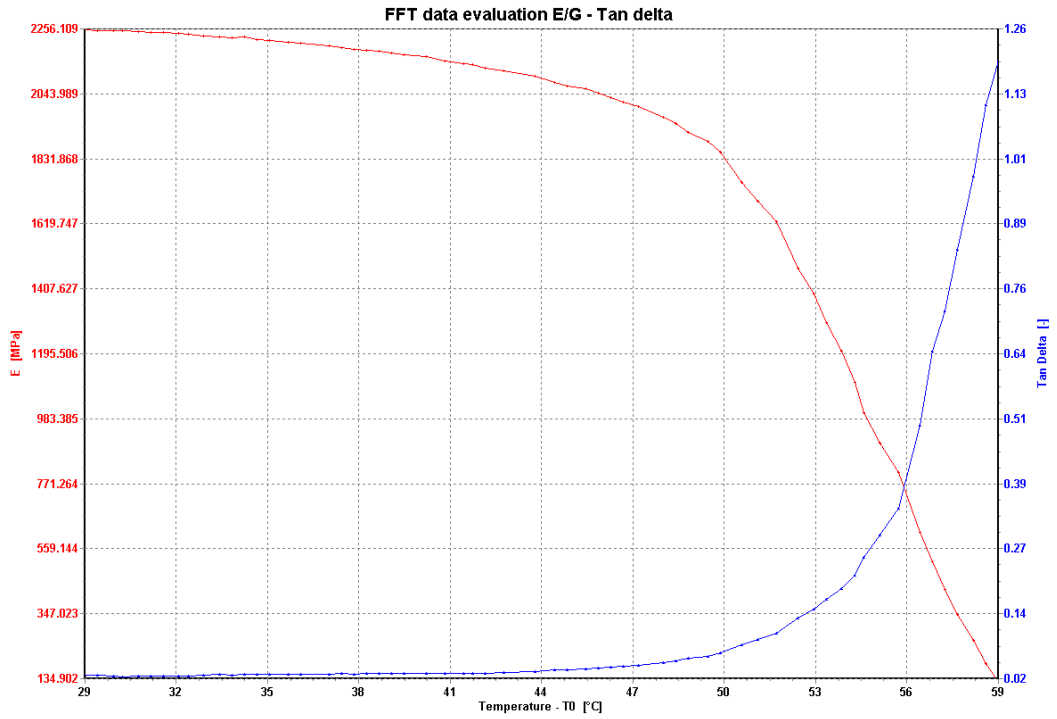
*P5/16 DMA křivka E', E'', druhé měření PLLA/IKp*



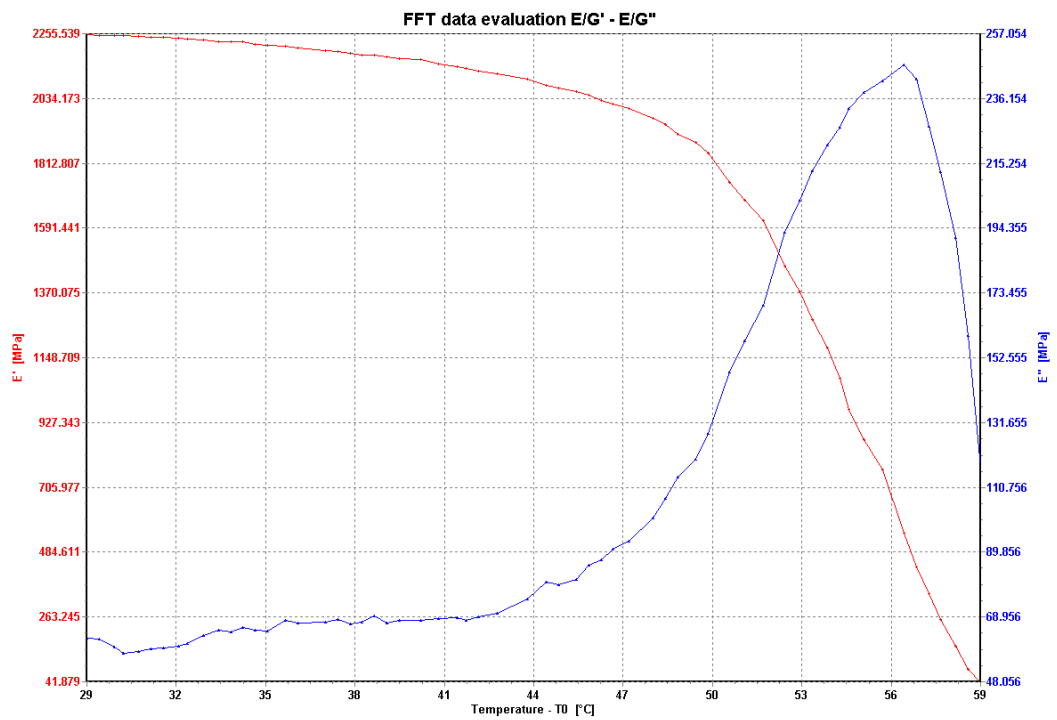
*P5/17 DMA křivka E\*, tanδ, první měření PLLA/PLLA-g-MAH(5)/10Km*



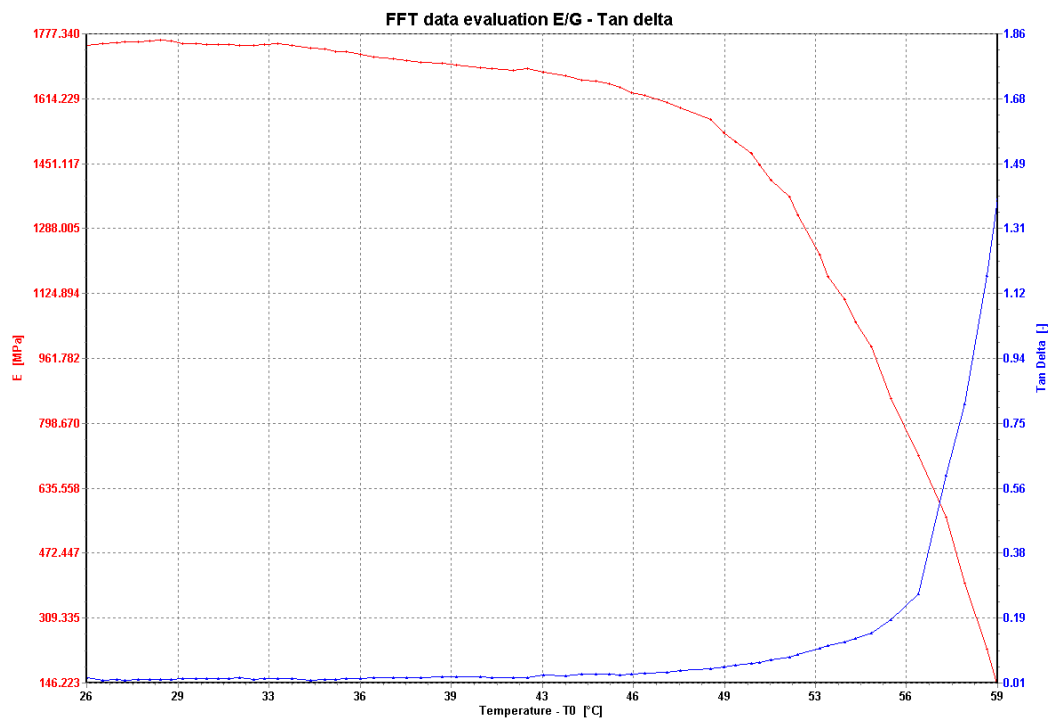
*P5/18 DMA křivka E', E'', první měření PLLA/PLLA-g-MAH(5)/10Km*



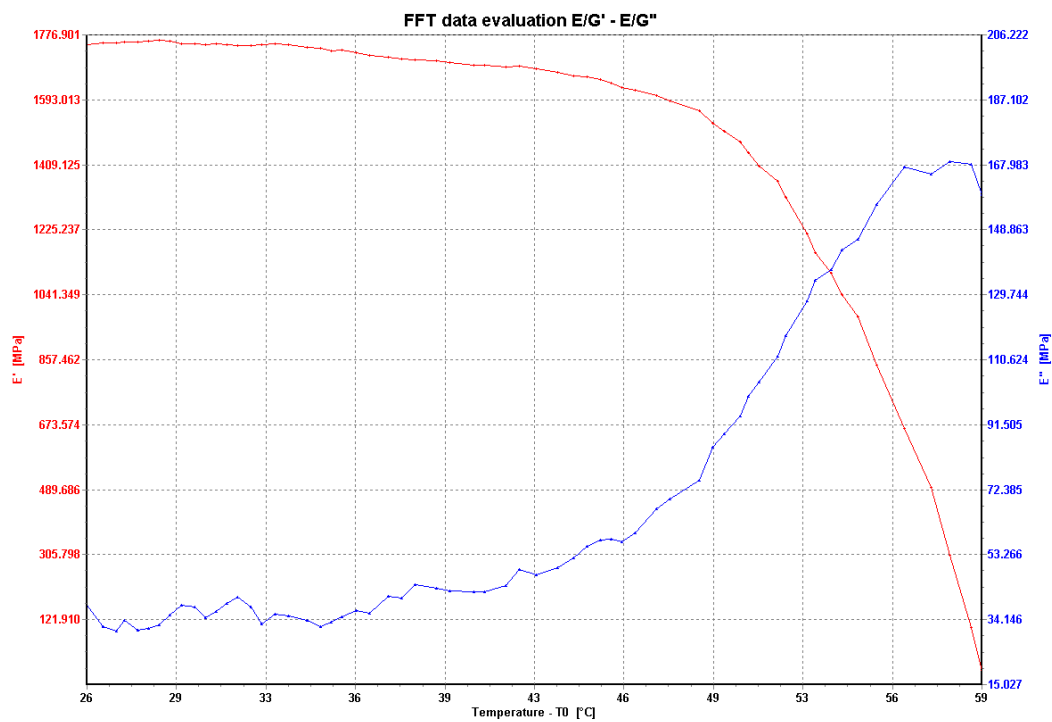
*P5/19 DMA křivka E\*, tanδ, druhé měření PLLA/PLLA-g-MAH(5)/10Km*



*P5/20 DMA křivka E', E'', druhé měření PLLA/PLLA-g-MAH(5)/10Km*

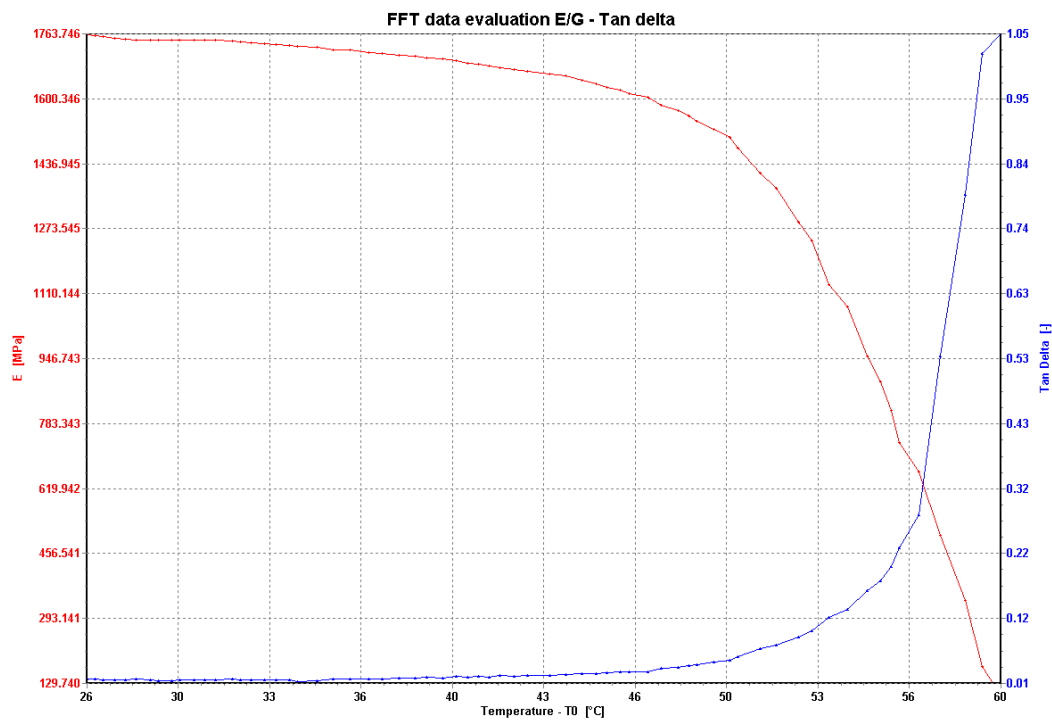


P5/21 DMA křivka  $E^*$ ,  $\tan\delta$ , první měření PLLA/PLLA-g-MAH(5)/1Kp

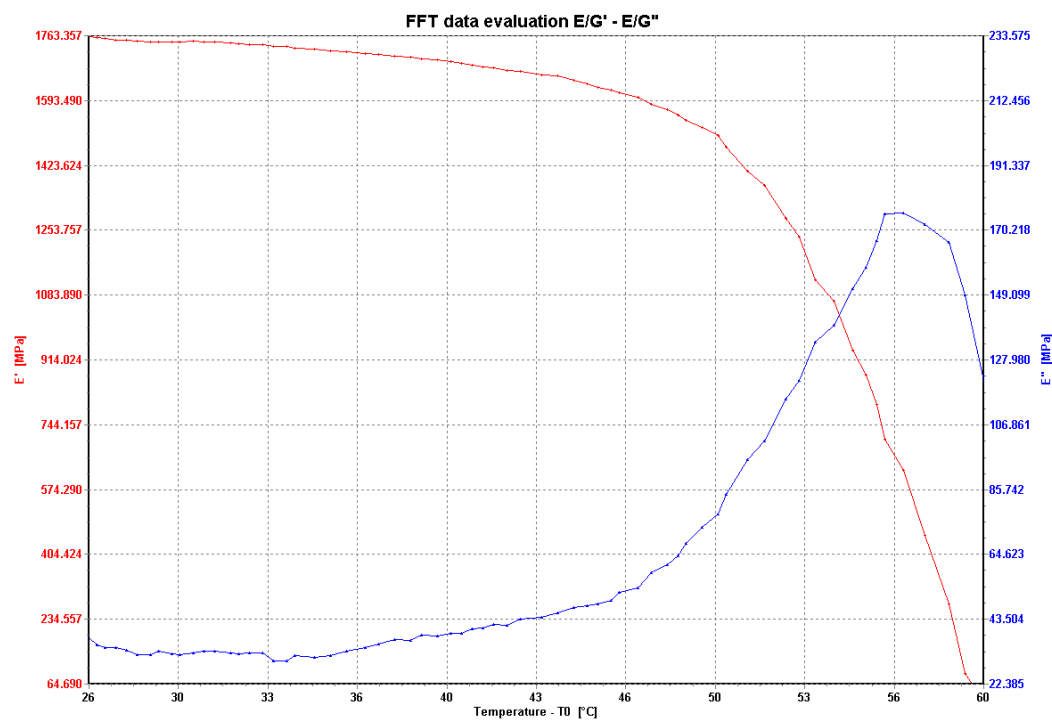


P5/22 DMA křivka  $E'$ ,  $E''$ , první měření PLLA/PLLA-g-MAH(5)/1pKp

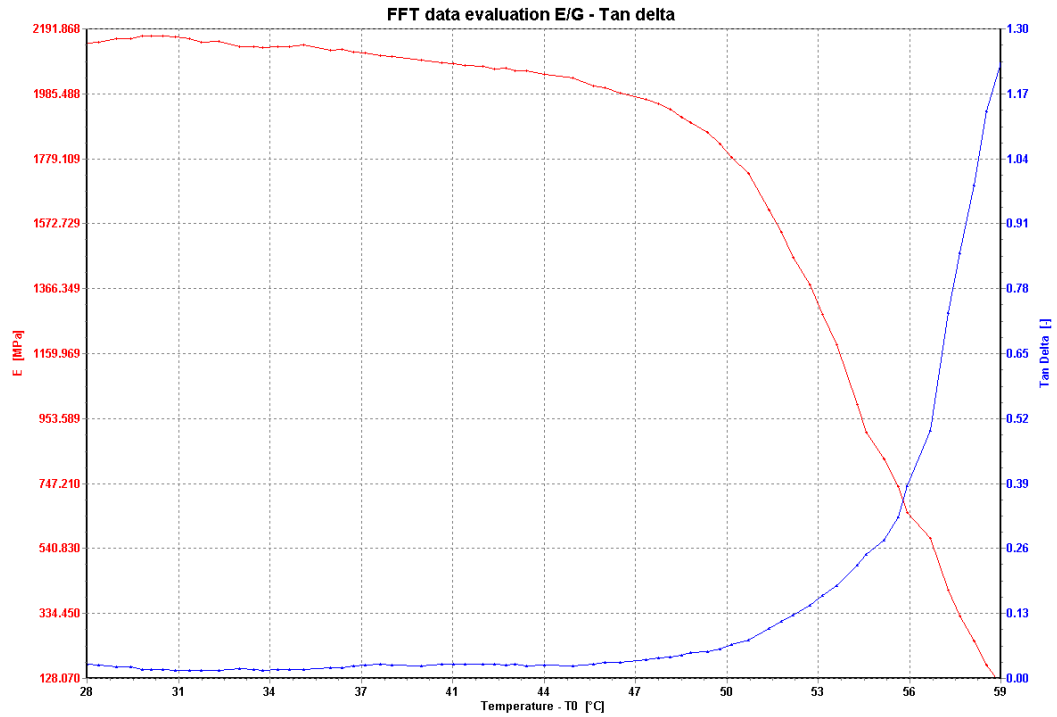




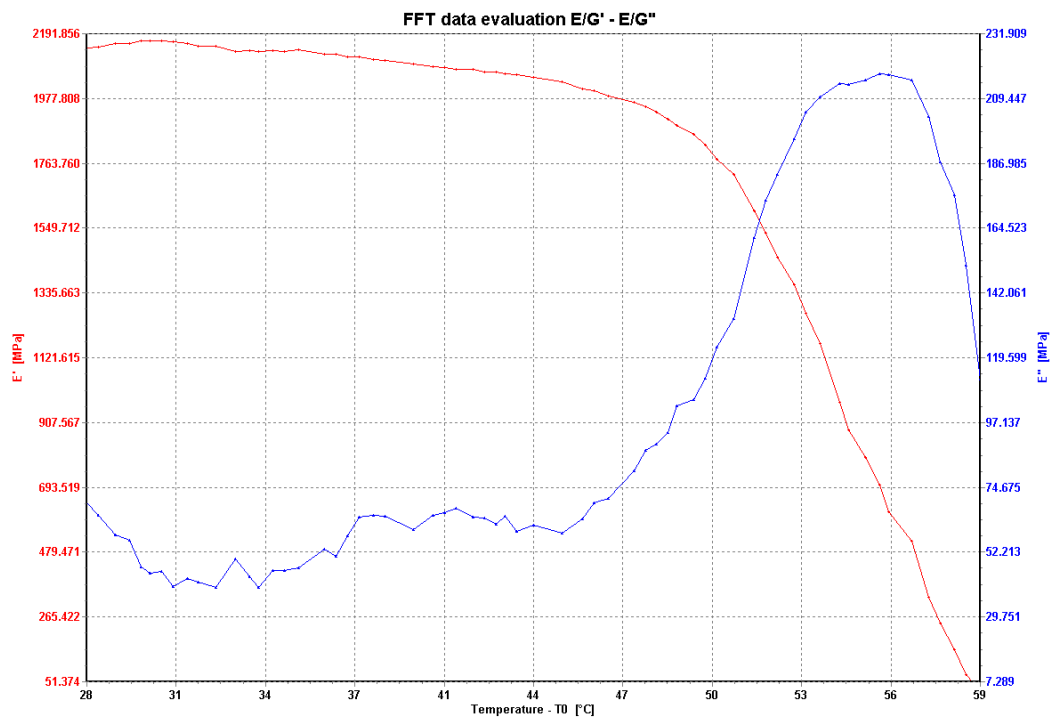
P5/23 DMA křivka  $E^*$ ,  $\tan \delta$ , druhé měření PLLA/PLLA-g-MAH(5)/1Kp



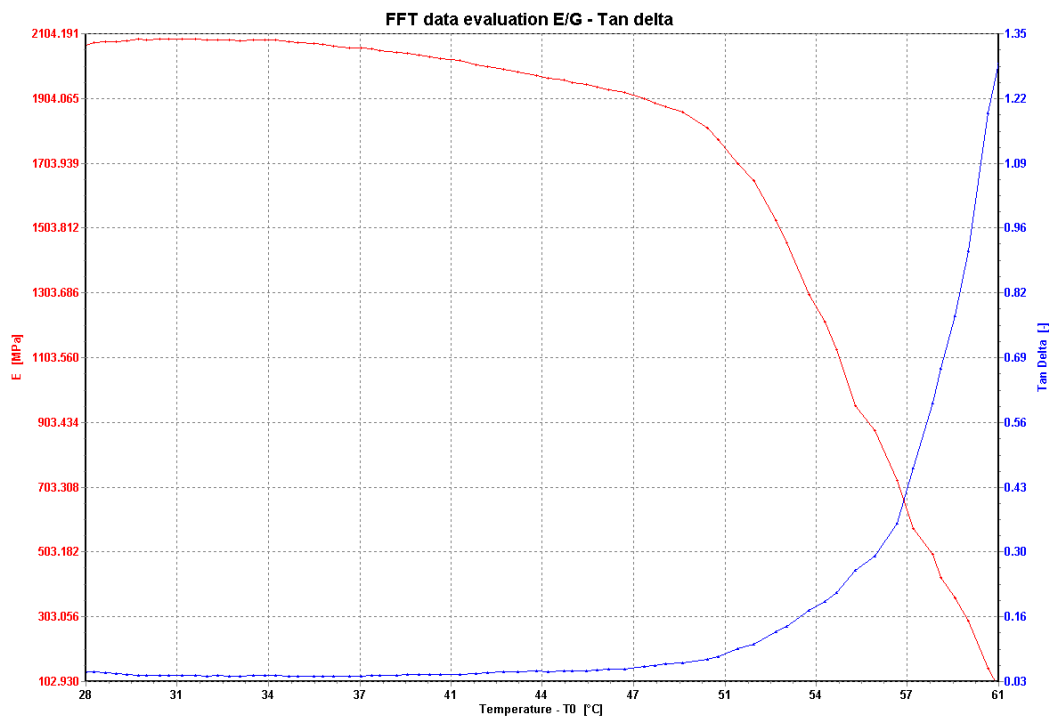
P5/24 DMA křivka  $E'$ ,  $E''$ , druhé měření PLLA/PLLA-g-MAH(5)/1Kp



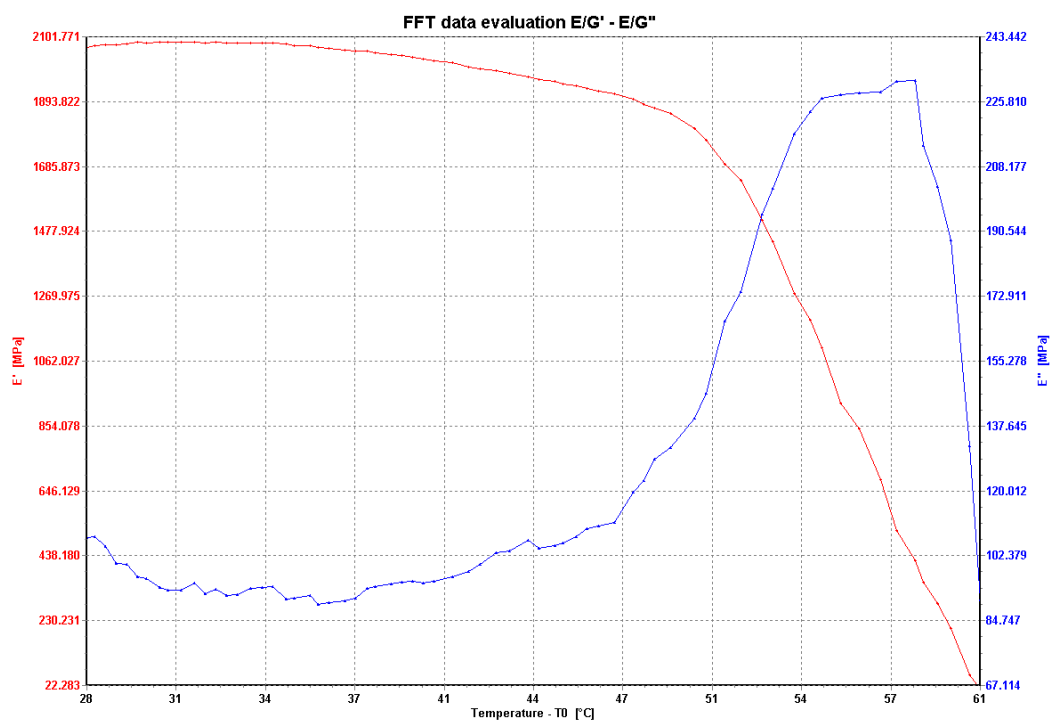
*P5/25 DMA křivka E\*, tanδ, první měření PLLA/PLLA-g-MAH(5)/1Km*



*P5/26 DMA křivka E', E'', první měření PLLA/PLLA-g-MAH(5)/1Km*



P5/27 DMA křivka  $E^*$ ,  $\tan \delta$ , druhé měření PLLA/PLLA-g-MAH(5)/1Km



P5/28 DMA křivka  $E'$ ,  $E''$ , druhé měření PLLA/PLLA-g-MAH(5)/1Km

**Příloha 6:** Výsledky dynamicko-mechanické analýzy

Vzorek	Teplota [°C]	E' [MPa]		E'' [MPa]	
		první měření	druhé měření	první měření	druhé měření
PLA L 130	30	1810	2700	63	35
	50	1700	2500	77	58
PLLA / 1Kp	30	2170	2100	32	10
	50	2130	1970	3	29
PLLA / 1Km	30	2680	2010	71	14
	50	2590	1980	54	37
PLLA / 10Km	30	1760	2250	83	72
	50	1380	1770	112	140
PLLA / PLLA-g-MAH(5) / 1Kp	30	1770	1750	22	38
	50	1500	1500	78	74
PLLA / PLLA-g-MAH(5) / 1Km	30	2180	2090	46	110
	50	1820	1820	142	129
PLLA / PLLA-g-MAH(5) / 10Km	30	1760	2250	83	72
	50	1380	1770	112	140

*P6/1 Hodnoty reálné a imaginární složky komplexního modulu pružnosti v tahu z obou měření*

Vzorek	Teplota [°C]	E* [MPa]		tan δ [-]	
		první měření	druhé měření	první měření	druhé měření
PLA L 130	30	1810	2700	0,03	0,01
	50	1700	2500	0,05	0,02
PLLA / 1Kp	30	2170	2100	0,01	0,00
	50	2130	1970	0,02	0,01
PLLA / 1Km	30	2680	2010	0,03	0,01
	50	2590	1980	0,02	0,02
PLLA / 10Km	30	1760	2250	0,05	0,03
	50	1390	1780	0,08	0,08
PLLA / PLLA-g-MAH(5) / 1Kp	30	1770	1750	0,01	0,02
	50	1510	1510	0,05	0,05
PLLA / PLLA-g-MAH(5) / 1Km	30	2180	2100	0,02	0,05
	50	1820	1830	0,08	0,07
PLLA / PLLA-g-MAH(5) / 10Km	30	1760	2250	0,05	0,03
	50	1390	1780	0,08	0,08

*P6/2 Hodnoty komplexního modulu pružnosti v tahu a ztrátového činitele z obou měření*