

Biodegradabilní polymerní kompozity na bázi PLA, PHBV a celulóзовých vláken

Bakalářská práce

Studijní program:

B2301 Strojní inženýrství

Studijní obor:

Strojní inženýrství

Autor práce:

Tomáš Růcker

Vedoucí práce:

Ing. Luboš Běhálek, Ph.D.

Katedra strojírenské technologie





Zadání bakalářské práce

Biodegradabilní polymerní kompozity na bázi PLA, PHBV a celulóзовých vláken

Jméno a příjmení: **Tomáš Rücker**
Osobní číslo: S17000305
Studijní program: B2301 Strojní inženýrství
Studijní obor: Strojní inženýrství
Zadávací katedra: Katedra strojírenské technologie
Akademický rok: 2019/2020

Zásady pro vypracování:

1. Zpracování literární rešerše na téma: polymerní kompozity a biodegradabilní polymery.
2. Příprava kompozitních struktur s různým množstvím a povrchovou úpravou vláken, vstříkování normalizovaných zkušebních těles pro hodnocení fyzikálních vlastností kompozitů.
3. Stanovení fyzikálních vlastností kompozitů dle mezinárodních standardů – měření tahových, ohybových a rázových charakteristik, stanovení odolnosti vůči vysokým teplotám metodou HDT, případně další.
4. Mikroskopické studium struktury kompozitů.
5. Zhodnocení dosažených výsledků, závěr.

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

tabulky, grafy
cca 30 stran
tištěná/elektronická
Čeština



Seznam odborné literatury:

- [1] Kroisová, D. *Biodegradovatelné polymery – úvod do problematiky*. Liberec: TU v Liberci, 2009. ISBN 9788073724689.
- [2] Jančář, J. *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*. Brno: VUT v Brně, 2003. ISBN 9788021.
- [3] Ehrenstein, G. W. *Polymerní kompozitní materiály*. Praha: Scientia, 2009. ISBN 9788086960296.
- [4] Schwartz, M. M. *Composite materials handbook*. New York: McGraw-Hill, 1992. ISBN 0070558191.
- [5] Mezinárodní normy.

Vedoucí práce:

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

Datum zadání práce:

31. října 2019

Předpokládaný termín odevzdání: 30. dubna 2021

prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld
děkan



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

V Liberci dne 1. listopadu 2019

Prohlášení

Prohlašuji, že svou 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

Tomáš Růcker

Biodegradabilní polymerní kompozity na bázi PLA, PHBV a celulókových vláken

Biodegradable polymeric composites on the basis of PLA, PHBV and cellulose fibers

Anotace

Bakalářská práce se zabývá studiem fyzikálních, mechanických a tepelných vlastností biokompozitů PLA a PHBV s plnivem na bázi celulókových vláken bez a s modifikací jejich povrchu plazmou a ozonizací. Bakalářská práce je dělena na teoretickou a experimentální část. V první části jsou charakterizovány polymerní kompozity, jejich matrice a výztuže. Experimentální část se zabývá výrobou biokompozitních struktur, modifikací povrchu celulókových vláken, mikroskopickým studiem jejich struktur a dále stanovením fyzikálních, mechanických a tepelných vlastností v závislosti na hmotnostním podílu (10 až 30 hm%) a povrchové úpravě celulókových vláken.

Klíčová slova: biokompozity, celulóková vlákna, kyselina polylaktická, polyhydroxybutyrát-valerát

Abstract

Bachelor thesis deals with studies of physical, mechanical and thermal properties of biocomposites PLA and PHBV with additive on the basis of cellulose fibers without and with their modification by plasmatic and ozonization. This bachelor thesis is divided in theoretical and experimental part. In the first part is characterized polymeric composites, their matrices and reinforcement. Experimental part deals with production of biocomposite structures, surface modification of cellulose fibers, microscopic study of their structures and further by determining the physical, mechanical and thermal properties in depending on the mass share (from 10 to 30 mass%) and on surface modification of cellulose fibers.

Keywords: biocomposites, cellulose fibers, polylactic acid, polyhydroxybutyrate-valerate

Poděkování

Nejprve bych rád poděkoval vedoucímu bakalářské práce panu Ing. Luboši Běhálkovi, Ph. D. za odborné vedení mé práce, za ochotu, cenné rady a připomínky a za věnovaný čas a trpělivost během laboratorních měření a během konzultací. Dále bych rád poděkoval své rodině a přítelkyni Daniele Hakenové za podporu během mého studia na fakultě strojní Technické univerzity v Liberci.

Obsah

Seznam použitých zkratk a symbolů	8
1 Úvod	10
2 Teoretická část	11
2.1 Kompozitní materiály	11
2.2 Matrice kompozitních systémů	12
2.2.1 Reaktoplastické matrice	13
2.2.2 Termoplastické matrice	13
2.3 Biopolymerní a biodegradovatelné polymerní matrice	14
2.3.1 Biopolymery	14
2.3.2 Biodegradovatelné polymery	15
2.3.3 Kyselina polymléčná (PLA)	16
2.3.4 Polyhydroxybutyrát-valerát (PHBV)	17
2.4 Výztuže polymerních kompozitních systémů	18
2.4.1 Částicové kompozity	19
2.4.2 Vláknové kompozity	19
2.5 Apretace vláken	23
3 Experimentální část	26
3.1 Charakteristika materiálového složení kompozitů	26
3.2 Příprava kompozitních struktur a zkušebních těles	29
3.3 Mikroskopické studium kompozitních struktur	32
3.4 Stanovení hustoty kompozitních struktur	34
3.5 Stanovení tahových vlastností kompozitních struktur	35
3.6 Stanovení ohybových vlastností kompozitních struktur	37
3.7 Stanovení rázové houževnatosti kompozitních struktur	39
3.8 Stanovení teploty průhybu při zatížení kompozitních struktur	40
4 Vyhodnocení výsledků a jejich diskuse	42
4.1 Vyhodnocení hustoty	42
4.2 Vyhodnocení tahových vlastností	43
4.3 Vyhodnocení ohybových vlastností	47
4.4 Vyhodnocení rázových vlastností	50
4.5 Vyhodnocení teploty průhybu při zatížení	52
5 Závěr	55
Použitá literatura	57
Seznam příloh	62

Seznam použitých zkratk a symbolů

E_c	korigovaná energie spotřebovaná při přeražení zkušební tělesa	[J]
E_f	modul pružnosti v ohybu	[MPa]
E_t	modul pružnosti v tahu	[MPa]
a_{cU}	rázová houževnatost Charpy	[kJ/m ²]
b	šířka zkušební tělesa	[mm]
h	tloušťka zkušební tělesa	[mm]
m_{vz}	zdánlivá hmotnost zkušební vzorku na vzduchu	[g]
$m_{vz,ik}$	zdánlivá hmotnost zkušební vzorku v imerzní kapalině	[g]
T_f	teplota průhybu při zatížení	[°C]
T_g	teplota skelného přechodu	[°C]
T_m	teplota tání	[°C]
ϵ_{f1}	deformace ohybem (0,05 %), měřená při průhybu s_1	[%]
ϵ_{f2}	deformace ohybem (0,25 %), měřená při průhybu s_2	[%]
ϵ_b	poměrné prodloužení při přetržení	[%]
ϵ_m	poměrné prodloužení na mezi pevnosti	[%]
ϵ_{tb}	jmenovité poměrné prodloužení při přetržení	[%]
P	hustota	[g/cm ³]
ρ_{IL}	hustota imerzní kapaliny při teplotě 23 °C	[g/cm ³]
ρ_s	hustota zkušební vzorku při teplotě 23 °C	[g/cm ³]
σ_{f1}	napětí v ohybu, měřené při deformaci 0,05 %	[MPa]
σ_{f2}	napětí v ohybu, měřené při deformaci 0,25 %	[MPa]
σ_{fM}	mez pevnosti v ohybu	[MPa]
σ_m	mez pevnosti v tahu	[MPa]
AF	aramidová vlákna	
CeF	celulózová vlákna	
CF	uhlíková vlákna	
DBD	dielektrický bariérový výboj	
GF	skleněná vlákna	
HDT	heat deflection temperature	
HV	hydroxyvalerát	
LA	kyselina mléčná	

MAH	anhydrid kyseliny maleinové
PBT	polybutyltereftalát
PCL	polykaprolakton
PDLA	kyselina poly-D-mléčná
PDLLA	kyselina poly-D,L-mléčná
PE	polyethylen
PET	polyethyltereftalát
PGA	kyselina polyglykolová
PHA	polyhydroxyalkanoát
PHB	polyhydroxybutyrát
PHBV	polyhydroxybutyrát - valerát
PHV	polyhydroxyvalerát
PLA	kyselina polymléčná
PLLA	kyselina poly-L-mléčná
PP	polypropylen
PS	polystyren

1 Úvod

Plastové materiály a výrobky z nich jsou v dnešní době čím dál více diskutované téma zejména kvůli jejich špatné recyklovatelnosti. Plastové výrobky znečišťují ekosystémy po celém světě a mají vysoký dopad na životní prostředí kolem nás. Tato skutečnost podporuje úsilí a snahy o vývoj a produkci biopolymerů. Biopolymery jsou organické látky tvořené z obnovitelných zdrojů, které jsou biologicky rozložitelné a k životnímu prostředí mají příznivý vliv. S využitím biopolymerů se v průmyslové praxi objevují také snahy, které směřují k modifikaci jejich užitečných vlastností, zejména v aplikacích, kde jsou vyžadovány lepší pevnostní a tuhostní charakteristiky, tepelné nebo chemické vlastnosti. Jednou z cest je příprava biopolymerních kompozitů vyztužených přírodními materiály, např. na bázi celulózy, které zachovávají materiálu přírodní charakter a umožňují jeho nové aplikace směřující do různých oblastí obalového i strojírenského průmyslu. Tímto směrem se zabývá také tato bakalářská práce, jejímž cílem je základní materiálová studie biopolymerních kompozitů s celulóзовými vlákny na bázi kyseliny polymléčné (PLA) a polyhydroxybutyrátu-valerátu (PHBV). Použité biopolymerní matrice se se liší obsahem krystalického podílu ve struktuře materiálu. U PLA převládá amorfní podíl, zatímco PHBV vykazuje výrazně vyšší krystalinitu. V rámci řešení bakalářské práce budou studovány základní fyzikální vlastnosti kompozitních struktur: hustota, tahové, ohybové a rázové vlastnosti a tvarová stálost za zvýšených teplot. Při laboratorním měření budou porovnávány biopolymery PLA a PHBV s přidanou výztuží v podobě celulóзовých vláken s obsahem 10 hm%, 20 hm% a 30 hm%. Dále bude studován vliv povrchové úpravy vláken na fyzikální, mechanické a tepelné vlastnosti kompozitních systémů. K úpravě povrchu celulóзовých vláken bude použita fyzikální úprava plazmou a chemická úprava ozonizací. Cílem těchto modifikací je ověřit možnost zvýšení adheze mezi biopolymerní maticí a celulóзовými vlákny v kompozitním systému.

Bakalářská práce je členěná na dvě části, teoretickou a experimentální. V teoretické části jsou popsány kompozitní materiály, jejich matrice a výztuže a typy apretací nanášených na povrch výztuží pro zlepšení jejich adheze k polymerní maticí. V experimentální části je popsána charakteristika a výroba zkušebních vzorků, mikroskopická struktura kompozitních materiálů a povrchová modifikace vlákenné výztuže. Dále je experimentální část věnována mechanickým zkouškám kompozitů. V závěrečné části je vyhodnocení výsledků, kde je věnována pozornost zjištěným vlastnostem jednotlivých kompozitů.

2 Teoretická část

Teoretická část bakalářské práce se s ohledem na řešenou problematiku zabývá strukturou polymerních kompozitů, typy polymerních matic, výztužemi a charakteristikou jednotlivých typů apretací vlákenného plniva.

2.1 Kompozitní materiály

Pod pojmem kompozitní materiál se rozumí heterogenní materiál složený ze dvou nebo více fází, které se vzájemně liší svými mechanickými, fyzikálními a chemickými vlastnostmi. Obvykle je jedna fáze v kompozitu spojitá a je nazývána maticí. Nespojitá fáze je nazývána výztuž, v porovnání s maticí má výrazně lepší mechanické vlastnosti, mezi které patří především modul pružnosti, pevnost a tvrdost. Hlavním cílem vyztužení je tedy zlepšení pevnosti, tuhosti, tvrdosti a kríповých vlastností kompozitního dílu. Nejznámějším přírodním kompozitem je dřevo, které je složené z celulózových vláken uložených v matici z ligninu [1-3].

Pro kompozitní materiály je charakteristický tzv. synergismus, což znamená, že vlastnosti kompozitu jsou lepší, než by odpovídalo pouhému sečtení vlastností jeho jednotlivých složek. Existence synergismu je velmi významná, neboť vede k získávání materiálů se zcela novými vlastnostmi. Pro ilustraci jsou na obr. 2.1 znázorněny tahové diagramy křehké matrice a stejné matrice vyztužené vysoce pevnými, avšak křehkými keramickými vlákny. Tahové diagramy se vzájemně liší z toho důvodu, že šířící se lomová trhlinka v kompozitu se brzdí na rozhraní matrice a výztuže [1].



Obr. 2.1 Porovnání tahových diagramů křehké matrice a kompozitu složeného z téže matrice a křehkých keramických vláken [1]

Kompozitní materiály lze klasifikovat podle řady parametrů. Velmi často se rozdělují podle povahy výztuže a podle povahy matrice (viz kap. 2.2 až kap. 2.4) [1].

2.2 Matrice kompozitních systémů

Pod pojmem **matrice** se rozumí materiál, kterým je prosycen systém výztuže (např. vláken) a dílčích komponent tak, že po zpracování vznikne tvarově stálý výrobek [2]. Matrice má velký vliv na mechanické vlastnosti výsledného kompozitního materiálu a měla by mít dobrou odolnost vůči okolnímu prostředí, dobré mechanické vlastnosti a dobrou adhezi k použité výztuži. Druh matrice je volen tak, aby výsledný kompozit měl co možná nejlepší vlastnosti vzhledem k jeho aplikaci v praxi [3].

Úkolem matrice je zajištění geometrického tvaru dílu, zavedení a přenos sil, tj. přenos namáhání na výztuž, převedení namáhání mezi jednotlivými prvky výztuže, zajištění geometrické polohy vláken, tvarové stálosti výrobku a ochrana vláken před okolním prostředím [2].

Zásadním hlediskem pro kvalitu kompozitu je zajištění odpovídající adheze na fázovém rozhraní matrice a výztuže. Pro dosažení odpovídající fyzikální a chemické vazby mezi výztuží a matricí je na výztuž nanášena vhodná apretace. Matrice však musí mít odpovídající viskozitu a povrchové napětí, aby výztuž smočila celou [2].

Dle druhu matrice se kompozity dělí do tří skupin:

- Kompozity s kovovou matricí,
- Kompozity s keramickou matricí,
- Kompozity s polymerní matricí.

Pro kovovou matrici je charakteristická tvárnost a houževnatost. Významnými zástupci jsou lehké slitiny hliníku, hořčíku a titanu. Pro velmi vysoké teploty jsou vyráběny kompozity na bázi niklových slitin a pro elektrotechnické účely kompozity s měďnými, případně stříbrnými matricemi [1].

Keramické matrice v kompozitních materiálech jsou většinou lehké, velmi tvrdé, avšak poměrně křehké materiály. Kompozity s keramickými matricemi patří mezi materiály s vysokou teplotní odolností. Matrice mohou být oxidické (Al_2O_3 , ZrO_2) i neoxidické povahy (SiC , Si_3N_4) [1].

Hlavní výhodou polymerní matrice je její nízká hustota a z toho vyplývající nízká hmotnost. Toho se s výhodou využívá především v konstrukci letadel. Jistou nevýhodou je nízká tepelná stabilita polymerů [1]. Polymerní matrice mohou být na bázi reaktoplastů a termoplastů (viz kap.

2.2.1 a kap. 2.2.2) a z hlediska svého původu mohou být přírodního (biopolymery) nebo syntetického charakteru. Vzhledem k zaměření bakalářské práce je problematice biopolymerních matric věnována samostatná kapitola 2.3.

2.2.1 Reaktoplastické matrice

Nejpoužívanějšími matricemi na bázi reaktoplastů jsou polyesterové a epoxidové pryskyřice, které tvoří převážnou většinu kompozitních aplikací. Jejich předností je, že jsou ve výchozím stavu nízkomolekulární a při teplotě okolí zpravidla i v tekutém stavu. Viskozita reaktivních pryskyřic je nižší než viskozita taveniny termoplastů, snadněji se proto zpracovávají, smáčejí a lépe prosycují výztuž. Energetické nároky na prosycování výztuže jsou oproti termoplastům nižší, z důvodu jejich zpracování při podstatně nižších teplotách [2].

Na rozdíl od termoplastů dochází při jejich zpracování k vytvrzování. Reaktoplastické pryskyřice se vytvrzují za pomoci katalyzátoru (tvrdidla) a urychlovače reakcí, případně dodáním energie v podobě tepla nebo elektromagnetického záření. Tyto materiály dosahují vysokých hodnot pevnosti a tuhosti, ale jsou křehké a jejich tažnost se pohybuje v řádu procent. Zlepšení houževnatosti se dá docílit přidáním modifikačních příměsí. Jejich význam roste zejména pro konstrukční a vysoce tepelně namáhané aplikace, jako je například letecký, automobilový nebo kosmický průmysl [2, 4].

Perspektivními materiály jsou nové speciální polyesterové pryskyřice s menším množstvím adipové kyseliny. Tyto pryskyřice umožňují rychlé vytvrzení, mají výbornou odolnost proti vlhkosti a jsou levnější. Na vlastnosti kompozitu má značný vliv kvalita spojení mezi vlákny a matricí (například póry na vláknech způsobují koncentrace napětí a umožňují vybočení výztuže). Celý povrch výztuže je třeba smočit matricí a zajistit tak co nejúčinnější spojení fází [5].

Mezi největší nevýhody reaktoplastů patří jejich omezená recyklovatelnost, na kterou je v dnešní době kladen značný důraz (po chemické reakci jsou vytvrzené – netavitelné). Proto se ve velkosériové výrobě nahrazují čím dál více termoplasty [4].

2.2.2 Termoplastické matrice

Termoplastické polymery mohou značně snižovat výslednou cenu kompozitů a v poslední době je jim věnována zvýšená pozornost. Nižší cena je určena především výsledkem snadnější výroby a to i složitějších tvarů (nemusí se vytvrzovat). Výhodou je také jejich poměrně dobrá dimenzionální stabilita, nízká abraze, zvýšená pevnost, vyšší modul pružnosti a houževnatost [5, 6].

Vlastnosti termoplastických kompozitů závisí často na výrobním postupu, na pevnosti a povrchové úpravě plniva i na viskoelastickém chování matrice. Na pevnost a tuhost termoplastické matrice má značný vliv také zvýšená teplota [5]. Jedním z velkých omezení aplikace termoplastů je jejich značná viskozita při zpracování taveniny. Z toho důvodu vznikají při výrobě kompozitů vady spojené s nedostatečným smáčením vyztužujících vláken, které negativně ovlivňují jejich užité vlastnosti. S výhodou se proto používají předem impregnovaná vlákna termoplastem (tzv. prepregy), která však zvyšují cenu kompozitního dílu. Při výrobě částicových kompozitů je termoplastická matrice využívána více než matrice reaktoplastická [4]. Nejpoužívanějšími termoplasty jsou polypropylen (PP), polyethylen (PE), polystyren (PS) a polyestery: polybutylentereftalát (PBT) a polyethylentereftalát (PET) [6].

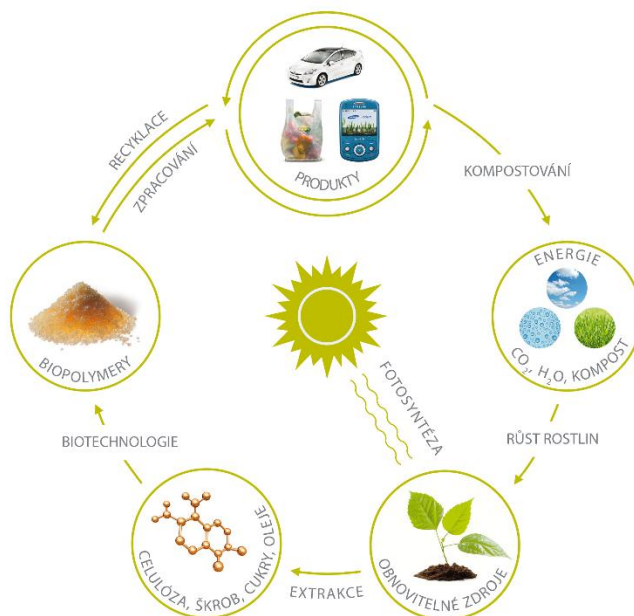
2.3 Biopolymerní a biodegradovatelné polymerní matrice

2.3.1 Biopolymery

Při přípravě kompozitních struktur jsou v současné době aplikovány nejen syntetické termoplasty, jejichž surovinovou základnou jsou fosilní zdroje, ale také tzv. biopolymery. Jsou to vysokomolekulární organické látky produkované biochemickými reakcemi u rostlin, zvířat a mikroorganismů. Jedná se o materiály biologicky rozložitelné, které jsou součástí přírodních cyklů (viz obr. 2.2). Biopolymery se od syntetických polymerů liší chemickou stavbou základního polymerního řetězce, ve kterém je na rozdíl od syntetických polymerů obsažen vždy také kyslík nebo dusík. Vzhledem k přítomnosti těchto prvků je umožněn jejich biologický rozpad [7, 9]. Mezi základní biopolymery přírodního původu patří polysacharidy (cukry), proteiny (bílkoviny) a polyestery produkované mikroorganismy [7]. Některé přírodní polyestery jsou produkovány bakteriemi. Pokud má bakterie dostatek uhlíku, vytvoří zásobní látky, které jsou uloženy ve formě granulí v cytoplazmě a které bakterie spotřebuje, nemá-li jiný zdroj obživy. Mezi polyestery produkované bakteriemi patří polyhydroxyalkanoáty (PHA), mezi něž se řadí polyhydroxybutyrát (PHB), polyhydroxyvalerát (PHV) a jejich kopolymer polyhydroxybutyrát-valerát (PHBV). Zajímavé jsou vlastnosti PHB, neboť se velmi podobají vlastnostem polypropylenu (PP), ale se schopností biodegradace. Od ostatních biopolymerů se liší tím, že se jedná o materiál tuhý, odolný vůči oxidaci, nerozpustný ve vodě a dobře odolný proti hydrolýze [7, 8].

Řada monomerů vyskytujících se v přírodě může být podrobena polymeraci. Tyto polymery bývají označovány jako „syntetické biopolymery“, protože sami o sobě nejsou produktem živých organismů, ale vykazují vlastnosti biopolymerů a jejich monomery mají původ v živých organismech. Jejich nejdůležitější vlastností je biodegradovatelnost. Mezi nejběžnější příklady

polymerizovatelných biomolekul patří kyselina polymléčná (PLA), triglyceroly a různé aminokyseliny [7].



Obr 2.2 Životní cyklus biopolymerů [9]

2.3.2 Biodegradovatelné polymery

Biodegradovatelné polymery jsou materiály, u nichž vlivem působení mikroorganismů, jako jsou bakterie, houby a řasy nebo také v důsledku chemických a fyzikálních vlivů, dochází k degračním procesům. Produkty degradace jsou oxid uhličitý, případně metan, voda a zbytková biomasa. Mezi biodegradovatelné polymery patří všechny biopolymery a některé polymery minerálního původu, ke kterým bývá často řazena i zvláštní skupina modifikovaných syntetických polyolefinů [7].

Do skupiny biodegradovatelných polymerů minerálního původu patří polyestery, polyvinylalkohol a modifikované polyolefiny. Polyestery reprezentují velkou skupinu polymerů, které ve svém základním řetězci obsahují hydrolyzovatelnou esterovou vazbu. Polyestery mohou být přírodního nebo syntetického původu. Rozdělují se podle základního makromolekulárního řetězce na alifatické a aromatické. Mezi zástupce alifatických polyesterů patří např. kyselina polyglykolová (PGA), kyselina polymléčná (PLA) nebo polykaprolakton (PCL). Významnými příklady aromatických polyolefinů jsou polyetylentereftalát (PET) a polybutyilentereftalát (PBT) [10]. Polyolefiny jsou díky svému chemickému složení, polaritě a vnitřní stavbě molekul odolné vůči hydrolýze a jsou biologicky inertní. Tyto materiály se dají vhodnými aditivami modifikovat tak, aby

podléhaly oxidačním reakcím. Speciálně upravené (modifikované) polyolefiny jsou za určitých okolností křehké a dochází k jejich rozpadu v přírodních podmínkách [7, 10].

2.3.3 Kyselina polymléčná (PLA)

Kyselina polymléčná (PLA) je lineární termoplastický polyester vyráběný polymerizací z kyseliny mléčné (LA), kterou lze získat fermentací rostlinných cukrů obsažených v kukuřici, bramborách, cukrové řepě apod. nebo chemickou syntézou kyseliny mléčné [11, 12]. Kyselina mléčná existuje ve formě L(+) a D(-) izomerů: kyselina L-mléčná a kyselina D-mléčná. Vzhledem k tomu rozlišujeme tři typy materiálů: kyselinu poly-L-mléčnou (PLLA), kyselinu poly-D-mléčnou (PDLA) a kyselinu poly-D,L-mléčnou (PDLLA). PLLA a PDLA jsou semikrystalické, opticky aktivní polymery s izotaktickou konfigurací řetězce. PDLLA je amorfní, opticky inaktivní polymer s ataktickou konfigurací řetězce [11]. Polymerizace kyseliny polymléčné může probíhat dvěma způsoby: přímou kondenzací kyseliny mléčné, kdy vznikne řetězec o nízké molekulové hmotnosti, nebo častěji používaným postupem přes cyklický meziproduct, kdy kyselina mléčná poskytne oligomer, který je následně katalyticky dimerizován na cyklický produkt vhodný k polymeraci otevřením kruhu. V konečném polymeru je možné ovlivňovat poměr (D) a (L) formy izomerů zejména prostřednictvím teploty, typem katalyzátoru a koncentrací [13]. Izomery (L) a (D) značně ovlivňují mechanické a tepelné vlastnosti polymeru. Kyselina poly-L-mléčná má stupeň krystalinity kolem 37 %, v přítomnosti (D) formy, o relativním obsahu > 20 %, se materiál stává amorfním a při obsahu < 2 % je materiál vysoce krystalický. Teplota tání PLLA je 178 °C a v přítomnosti (D) formy klesá až na 125 °C. Teplota zesknutí se pohybuje v rozmezí 50 až 60 °C. Přejídnové teploty PLA jsou v závislosti na poměru (L) a (D) izomerů uvedeny v tab. 2.1 [13, 14]. Kyselina polymléčná se používá k výrobě fólií, kompostovatelných pytlů a spotřebního zboží, jako jsou příbory, tácky nebo nápojové kelímky, ale také v lékařství pro výrobu fixačních pomůcek a implantátů, které zajišťují soudržnost kostí při jejich regeneraci a hojení, nebo pro technické aplikace. Komerční výrobky jsou biodegradovatelné v mořské vodě nebo za podmínek komunálního kompostování při zvýšené vlhkosti a teplotě 60 °C (viz obr. 2.3) [12].

Tab. 2.1 Přejídnové teploty PLA v závislosti na poměru (L) a (D) izomerů [14]

Poměr L/D izomerů v PLA	teplota skelného přechodu T_g [°C]	Teplota tání T_m [°C]
100/0	63	178
95/5	59	164
90/10	56	150
85/15	56	140
80/20	56	125



Obr. 2.3 Průběh biodegradace čistého polymeru PLA speciálním způsobem kompostování při zvýšené teplotě a vlhkosti prostředí [15]

2.3.4 Polyhydroxybutyrát-valerát (PHBV)

Jedná se o přírodní biopolymer na bázi polyesterů produkovaný bakteriemi (v komerčních procesech jsou bakteriální kultury pěstovány v bioreaktorech na vhodných substrátech, které slouží jako jejich potrava) [12]. Biopolymer PHBV má podobné fyzikální a chemické vlastnosti jako polypropylen (PP), odolává vlhkosti, UV záření a oxidaci, ve vodě je nerozpustný a lze zpracovávat běžnými metodami vhodnými pro termoplasty. Mechanické vlastnosti PHBV jsou závislé na jeho složení (viz tab. 2.2). Se zvyšujícím se množstvím 3-hydroxyvalerové kyseliny v PHBV klesá teplota tání a mírně se zvyšuje teplota degradace, což umožňuje snadnější zpracování materiálu. Snížení teploty skelného přechodu zabraňuje křehnutí materiálu při jeho použití za nízkých teplot. Pokles modulu pružnosti v tahu značí lepší flexibilitu polymeru. PHBV nachází uplatnění např. v lékařství při výrobě řízeně uvolňovaných léčiv, implantátů, fixačních pomůcek a chirurgických nití. K biodegradaci dochází v půdě, v sladké i mořské vodě a v kompostu. Rozklad probíhá působením bakterií nebo hub, které se usazují na povrchu polymeru a vylučují enzymy, které jej hydrolyticky rozkládají [12, 16].

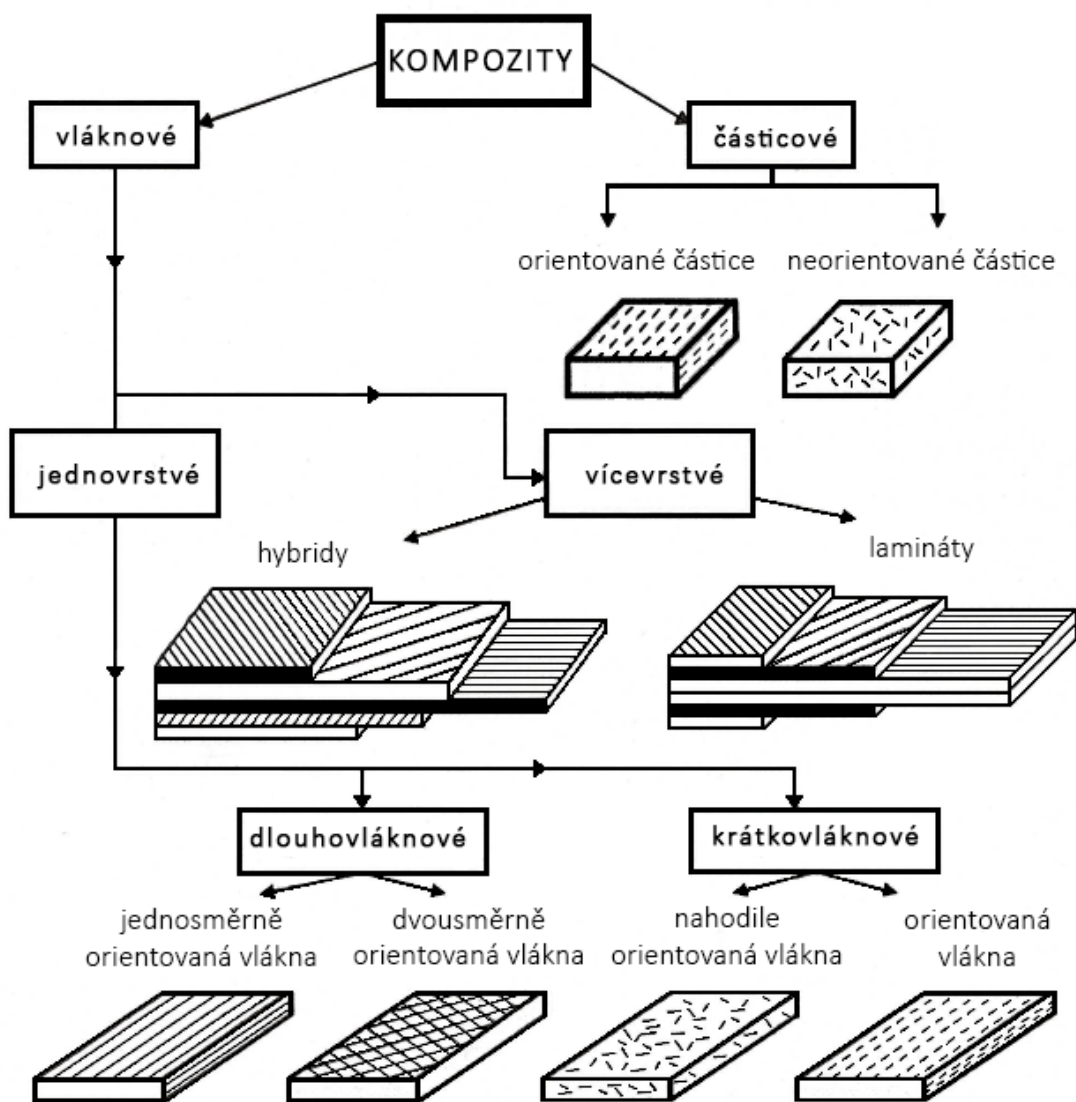
Tab. 2.2 Vlastnosti PHBV s různým obsahem HV [16]

Množství HV x_{HV} [mol%]	Teplota tání T_m [°C]	Teplota skelného přechodu T_g [°C]	Modul pružnosti v tahu E_t [MPa]	Mez pevnosti v tahu σ_m [MPa]
0	179	10	3,5	40
3	170	8	2,9	38
9	162	6	1,9	37
14	150	4	1,5	35
20	145	-1	1,2	32
25	137	-6	0,7	30

2.4 Výztuže polymerních kompozitních systémů

Kompozitní materiály se dají rozdělovat také podle geometrického tvaru výztuže (detailnější rozdělení je na obr. 2.3):

- Částicové kompozity,
- Vláknové kompozity,
 - S krátkými vlákny,
 - S dlouhými vlákny.



Obr. 2.3 Rozdělení kompozitních materiálů podle geometrického tvaru výztuže [17]

2.4.1 Částicové kompozity

Částicové kompozity jsou materiály, u nichž nepřesahuje jeden rozměr útvarů výztuže výrazně rozměry ostatní. Částice se vyskytují nejčastěji v kulovém, krychlovém, čtyřstěnném nebo destičkovém tvaru [6]. Za částicové kompozity lze považovat částečně také polymery s pevnými plnivy (sazemi, slídou, kaučukem, uhličitanem vápenatým, skleněnými kuličkami atd.) [1, 6]. Kaučukové částice v polymerní matici působí jako absorbér energie a koncentrátor napětí [6]. Uhličitan vápenatý zvyšuje tuhost a flexibilitu polymeru [18]. Díky své bělosti se může využívat jako pigment, který je srovnatelný s TiO_2 , poskytuje vysoký jas a lesk a tím může nahradit stabilizátory polymerů na bázi olova. V polypropyleny zvyšuje tuhost a odolnost proti povětrnostním vlivům. Uhličitan vápenatý patří mezi izomerní plniva. To způsobuje, že čím jsou částice menší, tím větší má přilnavost k matici. Tento jev má za následek vysoký relativní nárůst modulu pružnosti materiálu již při velmi malém obsahu plniva [19]. Skleněné kuličky mají ve srovnání s tradičními plnivými mnoho předností, mohou zamezit deformacím a smršťování materiálů, potlačit anizotropii dílu a snížit jeho celkové výrobní náklady. Zvláštním případem jsou duté skleněné kuličky, které se vyznačují nízkou hustotou a vysokou tlakovou odolností (např. duté skleněné kuličky od firmy 3M s obchodním názvem iM30K mají hustotu $0,6 \text{ g/cm}^3$ a tlakovou odolnost 193 MPa [20]). Pro své dobré mechanické vlastnosti a extrémně nízkou hmotnost našly uplatnění především v kompozitních systémech pro automobilový průmysl v oblasti náhrady kovových komponent pohonného systému, části karosérií a interiérů [21].

2.4.2 Vlákenné kompozity

Vyztužující vlákna jsou charakteristická tím, že jejich pevnost v tahu ve směru osy je výrazně vyšší, než je pevnost stejného materiálu v kompaktní formě. Vzhledem ke své geometrii mohou být vlákna dlouhá (dlohovláknové kompozity, délka vláken může být srovnatelná s velikostí výrobku) nebo krátká (krátkovláknové kompozity, délka vláken je výrazně menší než je délka daného výrobku). Existuje mnoho variant, jak se dají uspořádat vlákna v kompozitech. Dvě možnosti uspořádání jsou ukázány na obr. 2.4. U první varianty jsou vlákna uspořádána do jednoho směru a u druhé jsou vzájemně spletené do rohoží, které vytváří vrstevnatou strukturu [1, 6].

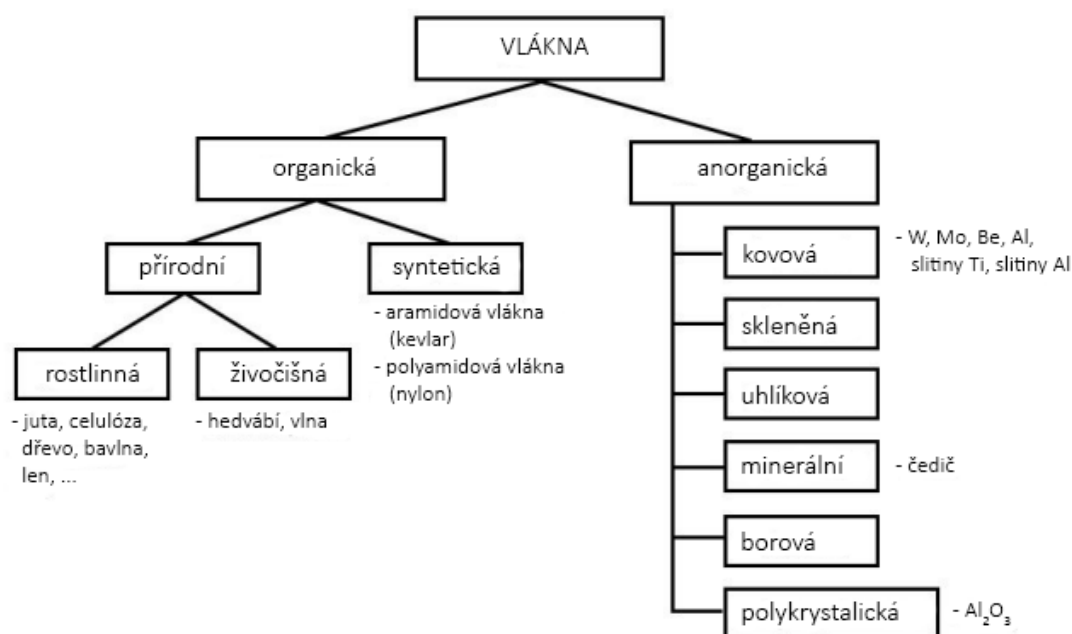
Vysoká pevnost vyztužujících vláken je dána sníženým počtem vad ve vláknech (s klesajícím průměrem vlákna roste jeho pevnost) a jejich orientací ve směru osy vláken (porucha v ose vlákna má menší vliv na pevnost výztuhy než pokud by byl orientovaný kolmo k ose vláken). Pro vlákna je také typická výrazná anizotropie vlastností, modul pružnosti a pevnost ve směru osy vláken bývá větší než ve směru kolmém. Kompozity vyztužené vlákny mají proto největší pevnost ve směru

orientace vláken. Vlákná jsou u kompozitů využívána především ke zvýšení jejich modulu pružnosti a pevnosti. V některých případech může dojít i ke zvětšení jejich houževnatosti [1].



Obr. 2.4 Rozdělení kompozitních materiálů podle geometrického tvaru výztuže [22]

Vytuzující vlákna v kompozitních materiálech lze dělit dle chemického původu na vlákna organická a anorganická. Mezi organická vlákna patří přírodní a syntetická (polymerní) vlákna, mezi anorganická pak vlákna skleněná, uhlíková, aramidová, kovová, minerální, borová a polykrystalická [23]. Schématické rozdělení vláken je znázorněno na obr. 2.5.



Obr. 2.5 Schématické dělení nejčastěji využívaných vláken v polymerních kompozitech [23]

Skleněná vlákna

Jako textilní skleněná vlákna (GF – Glass Fiber) jsou označována tenká vlákna o průměru 3,5 až 24 μm s pravidelným kruhovým průřezem [24]. Na základě amorfní struktury jsou na rozdíl od uhlíkových a aramidových vláken izotropní. Vyrábí se tažením z roztavené skloviny a využívají se především pro výrobu vysoce namáhaných kompozitních dílů [2, 24].

Modul pružnosti v tahu skleněných vláken je přibližně stejný jako u hliníku a činí přibližně jednu třetinu modulu pružnosti oceli. Další výhodou skleněných vláken jsou jejich tepelné vlastnosti, které překonávají tepelné vlastnosti jiných materiálů. Dlouhodobé tepelné namáhání (až do teploty 250 °C) nesnižuje hodnoty jejich mechanických vlastností. Součinitel teplotní délkové roztažnosti je nižší než u většiny běžných konstrukčních materiálů [2].

Aramidová vlákna

Aramidová vlákna (AF – Aramid Fiber) jsou vlákna na bázi lineárních organických polymerů, jejichž kovalentní vazby jsou orientovány podle osy vlákna. Vlákna se vyznačují vysokou pevností a tuhostí [2]. Základní aramidové vlákno je kruhového průřezu o průměru kolem 12 μm s jemně zdrsňeným povrchem [25]. S hustotou 1,45 g/cm³ se jedná o nejlehčí vyztužující vlákno [2]. Aramidové vlákno je silně anizotropní, pevnost v tahu je výrazně vyšší než pevnost v tlaku. Aramidová vlákna jsou tak vhodná pro konstrukce kompozitních dílů zatížené převážně tahem, protože při namáhání ohybem nebo tlakem nedokáže odolávat stejným hodnotám [25].

Aramidová vlákna se používají ve formě rovingu nebo tkanin buď samostatně, nebo u hybridních kompozitů v kombinaci s jinými vlákny, zejména uhlíkovými. Zpracovávají se s reaktoplasty i termoplasty, jejich použití v polymerních kompozitech není ale natolik rozšířené, jako u skleněných nebo uhlíkových vláken [25]. Pro své specifické vlastnosti nacházejí uplatnění především v oblasti výroby ochranných pomůcek a oděvů, používají se jako náhrada azbestu v třecích a brzdových obloženích, výztuž pro pneumatiky, balistické aplikace a světlovodné kabely [2].

Uhlíková vlákna

Uhlíková vlákna (CF – Carbon Fiber) jsou technická vlákna s extrémně vysokou pevností a tuhostí, ale s nízkou tažností [24]. Výchozí organické suroviny ve vláknitém tvaru jsou nejprve karbonizovány, přitom se odštěpí skoro všechny prvky až na uhlík. S rostoucí teplotou, a tím rostoucí grafitizací, se zlepšují jejich mechanické vlastnosti. Při teplotě nad 1800 °C je tvorba grafitické struktury ukončena, i když vzdálenost vrstev ve vláknech zůstává vždy větší než u vrstev v čistém grafitu [24]. Uhlíková vlákna jsou za normálních podmínek velmi křehká a při zpracování se snadno lámou, proto se povrchově upravují apretací směsí na bázi epoxidové pryskyřice [2].

Mezi přednosti kompozitů vyztužených uhlíkovými vlákny patří vysoká korozní odolnost, dobrá tepelná a elektrická vodivost, nevýhodou je možnost ztráty ohebnosti, k níž dochází při delším skladování a již zmíněná křehkost. Dříve se uhlíková vlákna používala především v leteckém a kosmickém průmyslu (pro součásti trupu, směrovky, nosné díly podlahy nebo výztuhy sedadel).

Postupně byly zavedeny aplikace také do sportovního, automobilového, lodního, železničního a spotřebního průmyslu [26].

Přírodní vlákna

Pro vyztužování polymerních kompozitů jsou ze všech přírodních vláken vhodná pouze vlákna rostlinná, která mají jako základ celulózu. Mezi ně patří např. len, konopí, sisal, juta, ramie a bavlna. Výhodou těchto vláken je odolnost proti stárnutí a čichová nezávadnost při změně klimatických podmínek [2]. Přehled chemického složení vybraných přírodních vláken je uveden v tab. 2.3. Kompozity vyztužené přírodními vlákny byly poprvé použity za druhé světové války, kdy se používaly k výrobě sedadel a trupů letadel. Později od roku 1950 byla přírodní vlákna použita při sériové výrobě automobilů značky Trabant [24]. V současnosti jsou používána na méně pevnostně namáhané a zároveň lehké dílce v interiérech automobilů a jiných dopravních prostředcích. Kompozity s jutovými vlákny se používají např. v obkladových nebo designových dílech a kompozity s konopnými vlákny při výrobě přístrojových desek nebo dveřních panelů [27].

Tab. 2.3 Chemické složení různých druhů přírodních vláken [28]

Přírodní vlákno	Celulóza [hm%]	Hemicelulóza [hm%]	Lignin [hm%]	Vosky [hm%]
Bambus	26 - 43	30	21 - 31	-
Banánovník	63 - 64	19	5	-
Kokos	32 - 43	0,15 - 0,25	40 - 45	-
Bavlna	85 - 90	5,7	-	0,6
Len setý	71	18,6 - 20,6	2,2	1,5
Konopí	68	15	10	0,8
Juta	61 - 71	14 - 20	12 - 13	0,5
Kenaf	72	20,3	9	-
Kopřiva	86	10	-	4
Palma olejná	65	-	29	-
Ananasovník	81	-	12,7	-
Ramie	68,6 - 76,2	13 - 16	0,6 - 0,7	0,3
Sisal	65	12	9,9	2

Přírodní vlákna jsou na úkor syntetických vláken prosazována především kvůli nižší výrobní ceně kompozitních materiálů. Cena přírodních vláken (oproti vláknům syntetickým) je výrazně nižší. Všechna přírodní vlákna lze označit za obnovitelný zdroj, což je spolu s cenou jejich největší výhodou [29].

Přírodní vlákna mají primárně hydrofilní povahu, což je považováno za jednu z jejich největších nevýhod. Vlákna mají ve značné míře schopnost pohlcovat i vzdušnou vlhkost, čímž dochází k jejich

bobtnání a narušení vazeb mezi přírodními vlákny a polymerní matricí [29]. Singh a Gupta [30] ve své práci zjistili, že pevnost kompozitního materiálu složeného ze sisalových vláken a nenasyceného polyesteru klesla vlivem absorpce vody až o třetinu. Tuto negativní vlastnost lze však do určité míry eliminovat prostřednictvím chemických úprav přírodních vláken [29].

Vlastnosti přírodních vláken:

- Nízká hustota,
- Malá abrazivita při mechanickém opracování,
- Výhodná likvidace vláken spalováním,
- Citlivost na působení vlhkosti,
- Omezená možnost volby matrice vzhledem k nebezpečí rozkladu vláken při vysoké teplotě zpracování (odolávají teplotám max. 200 °C),
- Nákladná předběžná úprava pro zlepšení adheze s polymerní matricí [2].

Celulóza a z ní připravená vlákna patří k nejvíce rozšířeným biopolymerům na světě s roční produkcí okolo 1,5 biliónů tun [29]. Jedná se o lineární polymer, jehož řetězce jsou v průměru tvořeny z 500 molekul D – glukózy navzájem spojenými β 1,4 glykosidickými vazbami. Stupeň polymerace je silně závislý na druhu rostliny a pohybuje se v rozmezí 300 až 10000. Jednotlivé řetězce celulózy jsou vzájemně propojeny skrze vodíkové můstky, aby vytvořily tzv. mikrofibrily, které vykazují krystalický, parakrystalický nebo amorfni charakter. Mechanické vlastnosti celulózy je velmi těžké odhadnout, neboť při jejím zatěžování dochází k různým mechanismům deformace a reorganizaci vodíkových můstků. Velkou roli hraje také podíl jednotlivých polymorfů tvořících polymerní řetězce a s tím související krystalinita. Přijatelných výsledků lze dosáhnout zaznamenáváním deformace pomocí difrakce rentgenového záření, pomocí které byl odhadnut modul pružnosti v tahu na 140 GPa [29].

2.5 Apretace vláken

Pro dosažení dobré adheze mezi vláknem a matricí je nutno provést předúpravu vlákna, například přidávkem apretury, což může částečně odporovat požadavkům na textilní zpracování. Aby se zamezilo hromadění mnoha výrobních procesů, je nutno vybrat pro vlákno takovou lubrikaci, která vyhoví jak textilnímu zpracování, tak vyztužení plastu. Lubrikace obsahují vazebný prostředek, který tvoří pevnou vazbu mezi vláknem a matricí. Mezi nejběžnější vazebné prostředky patří organosilany, zejména pro kombinaci skleněných vláken a polárních plastů. Modifikované nepolární plasty slouží jako vazebný prostředek pro odpovídající druh matrice. Dobrá adheze mezi vláknem a matricí výrazně dokáže zlepšit mechanické a tepelné vlastnosti výrobků [2].

Pro zvýšení adheze přírodních vláken k polymeru se používá roubování makromolekul anhydridem kyseliny maleinové (MAH), použít lze také fyzikální úpravu plazmou. V dnešní době se aplikují rovněž chemické úpravy vláken, které je možné použít, neboť vlákna obsahují hydroxylové skupiny z celulózy a ligninu. Tyto úpravy čistí povrch vláken a modifikují je, čímž zabraňují vniknutí vlhkosti do vláken a zvyšují jejich drsnost povrchu. Mercerizací, akrylací, acetylací, ošetření izokyanátem, silanem nebo peroxidem a dalšími činidly získala přírodní vlákna větší pevnost a adhezi k polymerní matici [2, 31].

V případě **plazmatické úpravy** se jedná o fyzikální úpravu vlákna. Plazmatickou úpravou vláken dochází ke změně jejich povrchových vlastností, čímž dojde k ovlivnění jejich mechanické vazby k polymerní matici. Technika úpravy vlákna plazmatem je proces suchý, čistý a bez vlivu na životní prostředí. Jednou z hlavních výhod této metody je to, že je omezena pouze na povrch materiálu. Správný výběr počátečního složení a vnějších parametrů plazmatu (výkon, tlak a doba modifikace) dovoluje vytvoření požadovaných charakteristických rysů na povrchu vláken. V závislosti na typu a charakteru použitých plynů může být dosaženo různé povrchové modifikace [31]. U kompozitních materiálů s polymerní maticí se využívá zejména plazmatická úprava pomocí studené plazmy. Jedná se o částečně ionizovaný plyn tvořený směsí elektricky nabitých a neutrálních částic nacházejících se v rozličných kvantových stavech, které na sebe navzájem působí a udržují tak celkový kvazineutrální stav. Pomocí studeného plazmatu je možné zvýšit především povrchovou smáčivost a mechanickou pevnost (z hlediska adheze) mezi vlákennou výztuží a polymerní maticí [31]. Plazmatická úprava povrchu vláken přispívá k výraznějšímu nárůstu hustoty kompozitu, jeho tuhosti a k poklesu rázové houževnatosti. Štecha [32] ve své práci porovnával kompozity vyztužené kokosovými vlákny bez a s povrchovou úpravou vláken plazmatem vůči čisté PLA matici. Z experimentů zjistil, že u kompozitu s 30 hm% vláknové výztuže kokosu s plazmatickou úpravou povrchu vlákna dochází oproti čisté PLA matici ke zvýšení hustoty až o 3,7 % (hustota kompozitu s kokosovými vlákny bez plazmatické úpravy je o 2,6 % nižší oproti kompozitu s plazmaticky upravenými vlákny). Dále zjistil, že v porovnání s čistou PLA se modul pružnosti v tahu zvyšuje u plazmatické úpravy vláken v kompozitu o 30 % a u kompozitů s vlákny bez povrchové úpravy pouze o 15 %. V případě modulu pružnosti v ohybu byl u kompozitu s vlákny s plazmatickou úpravou zaznamenán oproti modulu pružnosti čisté PLA matrice nárůst o 36 %, u kompozitů s vlákny bez plazmatické úpravy byl nárůst pouze o 12 % [32].

Úprava povrchu vlákna **korónovým výbojem** patří mezi další fyzikální modifikační metody. Korónový výboj je důležitá oxidační technika pro aktivaci povrchu, tím se např. u celulózových vláken mění povrchová energie, což ovlivňuje viskozitu taveniny kompozitů [33]. Korónový výboj je

druh elektrického výboje v plynech. Vzniká v okolí ostrých hran elektrod, drátů apod., kde je díky vysokému poloměru křivosti generováno silné elektrické pole.

Alkalickou úpravou přírodních vláken (tzv. mercerizací) je prováděna hydrolyza amorfních částí celulózy, to znamená, že po alkalické úpravě má celulóza větší krystalinitu. Vlákná se mercerizují v roztoku hydroxidu sodného, čímž se zlepšuje přilnavost k matrici tím, že se z povrchu odstraňují nečistoty, jako je lignin, hemicelulóza, pektin a vosk. V celulózové struktuře se narušují vodíkové můstky, a tím dochází ke zvýšení drsnosti povrchu, dochází k redukci hydroxylových skupin a vlákna se tak stávají odolnější vůči vlhkosti. Mercerizace má dlouhotrvající účinek na mechanické vlastnosti, hlavně na pevnost a tuhost. Zvyšuje počet reaktivních míst, má vliv na stupeň polymerizace a orientaci molekul v krystalu celulózy [34].

Acetylace je založena na reakci hydroxylových skupin buněčných stěn lignocelulózových materiálů s acetylovou skupinou. Tato úprava způsobuje substituci hydroxylových skupin acetylovými, čímž se modifikují vlastnosti polymeru a ten se stane hydrofobním. Při reakci dochází k tvorbě kyseliny octové, jako vedlejšího produktu, který je nutno před použitím vláken odstranit [34].

Úprava peroxidy je jednoduchý proces, pomocí kterého lze zlepšit mechanické vlastnosti vláken. Organické peroxidy jsou schopny se rozložit na volné radikály, které dále reagují s hydroxylovými skupinami matrice a celulózovými vlákny. K úpravám se používá především 6 % benzoylperoxid nebo dikumylperoxid rozpuštěný v acetonu [34].

Z **vazebních činidel** zajišťující odpovídající adhezi mezi matricí a plnivem jsou nejpoužívanější silany. Činidla by měla obsahovat reaktivní koncové skupiny, které na jedné straně reagují s matricí a na druhé straně s hydroxylovými skupinami vláken. Interakce činidla s vlákny probíhá v několika krocích. Silanové monomery hydrolyzují v přítomnosti vody a katalyzátorů za vzniku reaktivních silanových skupin. Zároveň probíhá i kondenzace těchto skupin [34].

Mezi další chemické úpravy vláken patří **ozonizace**, která má za následek zlepšení jejich povrchových vlastností. Důsledkem je jejich zvýšená přilnavost k polymerní matrici. Ozon z přírodních vláken odstraňuje lignin kvůli vysokému obsahu uhlíkových dvojných vazeb. Na hemicelulózu a celulózu má ozon minimální vliv. Povrchová úprava ozonem je velmi šetrná k životnímu prostředí, jelikož nevyžaduje tolik energie a času jako jiné metody. Ozon je oxidační činidlo, které má vysoký oxidační potenciál. Vlákná ošetřená ozonem mají kromě lepší přilnavosti k matrici i větší pevnost a lépe odolávají vlhkosti. Vysoká reaktivita ozonu také způsobuje zbělení vláken [35].

3 Experimentální část

Tato část bakalářské práce se zabývá charakteristikou použitých materiálů, tzn. polymerními matricemi PLA, PHBV a celulózovými vlákny. Dále se zabývá modifikacemi povrchu celulózových vláken plazmou a ozonem kvůli zvýšení adheze mezi celulózovými vlákny a polymerní matricí, přípravou kompozitních struktur, vstřikováním zkušebních těles a mikroskopickým studiem jejich struktury. V další fázi se experimentální část zabývá studiem fyzikálních, mechanických a tepelných vlastností: hustotou, tahovými, ohybovými a rázovými vlastnostmi a teplotou průhybu při zatížení měřenou metodou HDT.

3.1 Charakteristika materiálového složení kompozitů

Pro experimentální výzkum bylo připraveno několik kompozitních struktur. Tyto kompozitní struktury se lišily druhem polymerní matrice, obsahem celulózových vláken a jejich povrchovou úpravou. Pro přípravu zkušebních vzorků byly použity dvě termoplastické biopolymerní matrice vhodné pro zpracování technologií vstřikování. Jednalo se o kyselinu polymléčnou (PLA) s obchodním označením Ingeo 3001D od firmy NatureWorks LLC [36] a polyhydroxybutyrát-valerát (PHBV) s obchodním označením ENMAT Y1000P od firmy TianAn Biologic Materials Co., Ltd. [37]. Materiálové listy obou biopolymerů jsou uvedeny v příloze 1 a příloze 2. Srovnání typických užitečných vlastností biopolymerů je uvedeno v tab. 3.1 [36, 37].

Tab. 3.1 Užité vlastnosti biopolymerů PLA (Ingeo 3001D) a PHBV (ENMAT Y1000P) dle norem ASTM [36, 37]

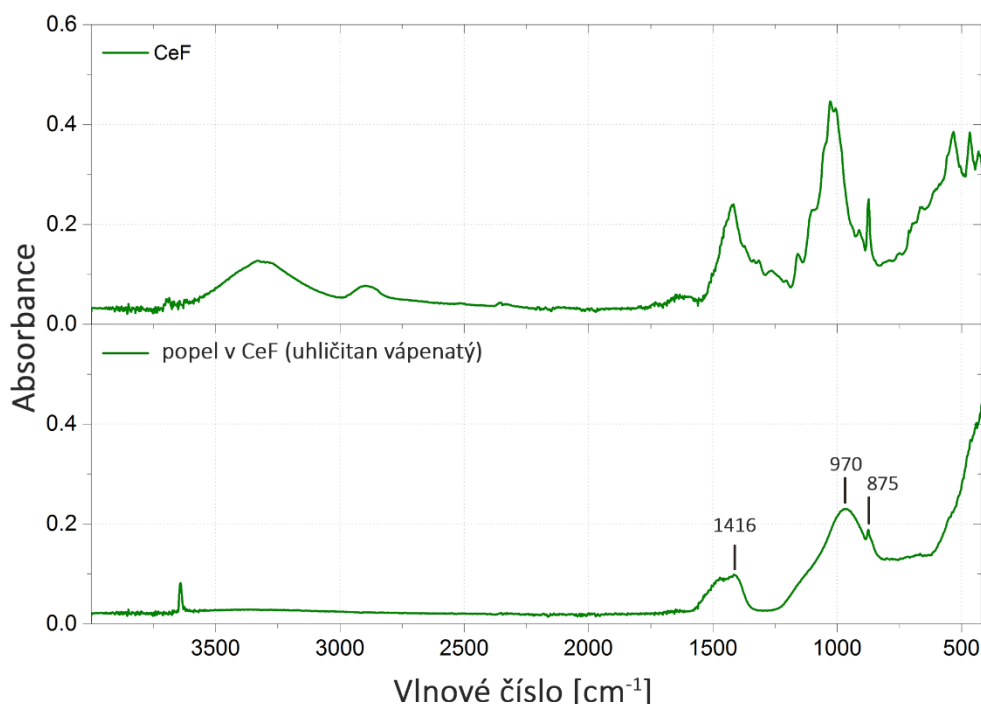
Užitečné vlastnosti	Jednotky	PLA (Ingeo 3001D)	PHBV (ENMAT Y1000P)
Hustota	[g/cm ³]	1,24	1,25
Napětí na mezi kluzu	[MPa]	62	31 ÷ 36
Napětí na mezi pevnosti	[MPa]	62	39
Jmenovité poměrné prodloužení při přetržení	[%]	3,5	2
Modul pružnosti v ohybu	[MPa]	3600	3520 ÷ 4170
Vrubová houževnatost Izod	[J/m]	16	22

Pro kompozitní materiál bylo jako plnivo použito celulózových vláken (CeF) s obchodním označením ARBOCEL ZZC 500 od firmy J. Rettenmaier & Söhne GmbH + Co KG [38]. Materiálový a bezpečnostní list je uveden v příloze 3 a příloze 4. Základní fyzikální a chemické vlastnosti celulózových vláken jsou uvedeny v tab. 3.2. Na základě termogravimetrie a infračervené spektroskopie bylo zjištěno, že složení technické celulózy je tvořeno z 80 až 90 hm% celulózą a z 10 až 20 hm% uhlíčanem vápenatým.

Tab. 3.2 Fyzikální a chemické vlastnosti celulóзовých vláken (ARBOCEL ZCC 500) [38]

Vlastnosti	Jednotky	Celulóзовá vlákna (ARBOCEL ZCC 500)
Hustota	[g/cm ³]	0,075 ÷ 0,105
Obsah celulóзы	[%]	80
Obsah popela (850 °C, 4 h)	[%]	15
Hodnota pH (5 % suspenze)	[-]	6,5 ÷ 8,5
Průměrná délka vlákna	[μm]	400
Průměrná tloušťka vlákna	[μm]	45

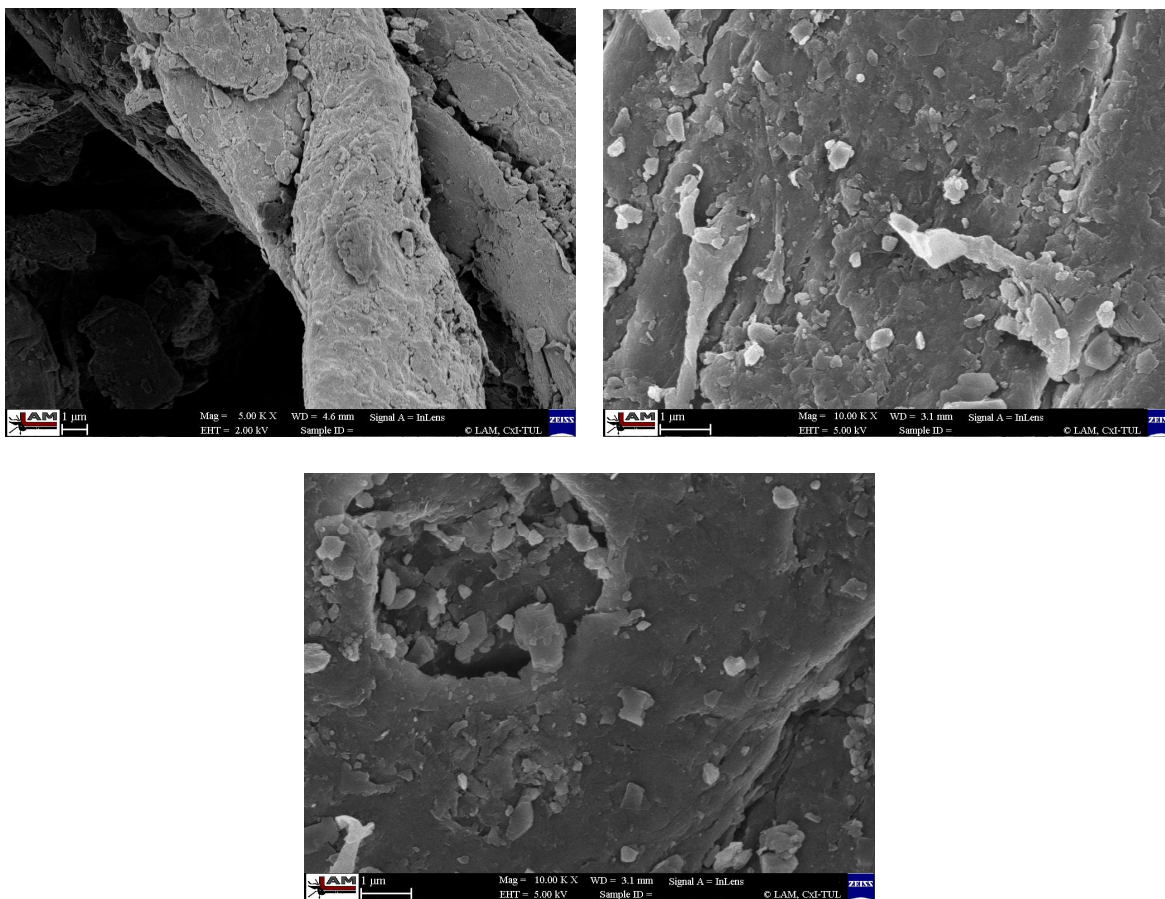
Záznam z termogravimetrické analýzy, provedené na zařízení TGA 2 METTLER TOLEDO při ohřevu materiálu v rozsahu 50 až 600 °C v inertní atmosféře dusíku a dále v oxidační atmosféře kyslíku v rozsahu teplot 600 až 800 °C, je uveden v příloze 5. Záznam infračerveného spektra celulóзовých vláken před a po tepelném rozkladu je uveden na obr. 3.1. FTIR spektra celulóзовých vláken před a po tepelném rozkladu byla zaznamenána na FTIR spektrometru Nicolet iS10 s ATR technikou na krystalu diamantu. Na infračerveném spektru uhličitanu vápenatého jsou standardně patrné vibrační pásy odpovídající vlnočtům 708 cm⁻¹, 883 cm⁻¹ a 1400 ÷ 1500 cm⁻¹, které obsahoval také popel celulóзовých vláken při vlnočtu 875 cm⁻¹ a 1416 cm⁻¹.



Obr. 3.1 Infračervené spektrum celulóзовých vláken před (nahore) a po termickém rozkladu (dole)

Pro přípravu kompozitních struktur bylo použito celulóзовých vláken bez povrchových úprav a s fyzikální nebo chemickou modifikací jejich povrchu za účelem zvýšení adheze vláken vůči polymerním matricím. Povrchové úpravy vláken byly provedeny pomocí fyzikální metody

plazmatické modifikace a chemickou metodou ozonizace. SEM snímky povrchu vláken jsou zobrazeny na obr. 3.2. Mikroskopické snímky byly zhotoveny na rastrovacím elektronovém mikroskopu Carl Zeiss Ultra Plus. Povrch vláken je vysoce nehomogenní, na povrchu jsou dobře viditelné mikrometrové až submikrometrové částice nepravidelného tvaru. Celulózová vlákna s průměrnou délkou 400 μm (viz tab. 3.2) byla přidávána do polymerních matric tak, aby bylo docíleno kompozitních struktur s obsahem celulózových vláken 10 hm%, 20 hm% a 30 hm%.



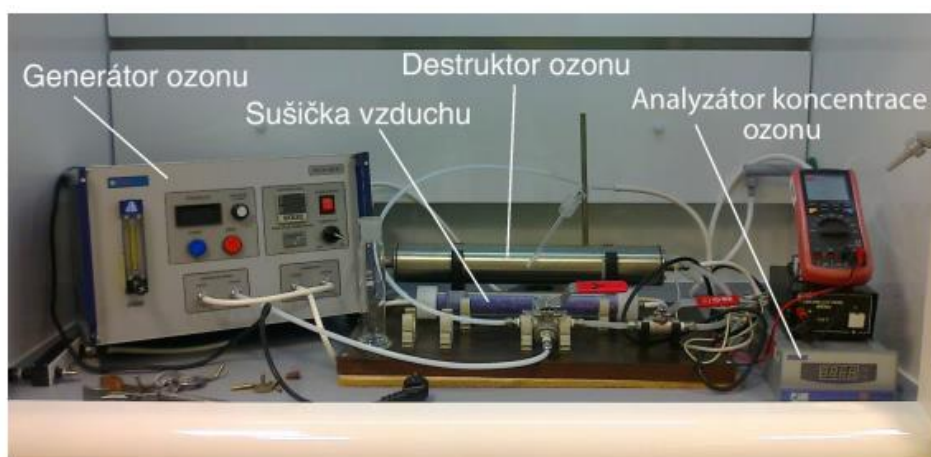
Obr. 3.2 SEM snímky povrchu celulózových vláken

a) bez povrchové úpravy, b) po plazmatické modifikaci, c) po ozonizaci

Ve spolupráci s Technologickým centrem a Centrem strategických služeb společnosti MSV SYSTEMS CZ s. r. o. v Liberci byla k plazmatické modifikaci použita technologie nízkoteplotního plazmatu. Jednalo se konkrétně o atmosférický dielektrický bariérový výboj (DBD). Kvůli impaktní povaze interakce s modifikovaným materiálem je vykazována mnohem vyšší energetická účinnost než u běžně používaných tryskových nebo koplanárních výbojů. S ohledem na tuto skutečnost postačil na požadovanou modifikaci celulózových vláken menší výkon a kratší čas expozice.

Ve spolupráci s katedrou materiálového inženýrství, fakulty textilní Technické univerzity v Liberci byla provedena chemická modifikace celulózových vláken ozonem. Jako generátor ozonu bylo použito laboratorní zařízení Triotech Go-5labK a pro měření koncentrace ozonu dvoupaprskový

UV fotometr – analyzátor LF2000. Technické parametry těchto laboratorních zařízení jsou uvedeny v příloze 6. Uspořádání experimentálního zařízení je zobrazeno na obr. 3.3. Generátor ozonu se skládá z bloku generující ozon, vysokonapěťového zdroje s regulací a kompresoru. Celulózová vlákna byla umístěna v promývací nádobě, do které byl veden ozon pomocí hadiček z generátoru. Následně byl ozon z promývací nádoby veden k analyzátoru jeho koncentrace. Do zařízení byla také připojena sušička vzduchu naplněná silikagelem, který pohlcuje vlhkost a destruktory přebytečného ozonu, který byl naplněn granulovaným aktivním uhlím. K nastavení a ovládání generátoru ozonu bylo použito potenciometru a průtokoměru se škrtkovým ventilem. Z generátoru byl ozon veden rychlostí proudění 3 l/min. Ozonizace trvala po dobu 2 hodin.



Obr. 3.3 Uspořádání zařízení pro generování ozonu a měření koncentrace ozonu [39]

3.2 Příprava kompozitních struktur a zkušebních těles

Biopolymery a celulózová vlákna byly před kompaundací sušeny v laboratorní vakuové sušárně Binder VDB3 po dobu minimálně 24 hodin při teplotě 80 °C. Samotná příprava kompozitních struktur byla provedena na laboratorním mikro kompaundéru MC 15 HT (Xplore), viz obr. 3.4. Součástí mikro kompaundéru jsou souřadkové kónické šneky (viz obr. 3.5) o průměru 22 mm až 9 mm a míchací délce 172 mm (celková délka šneků je 336 mm). Zkušební tělesa byla následně vstříkována na laboratorním stroji IM 12 (Xplore), viz obr. 3.6. Vlastní stanovení fyzikálních vlastností vyztužených biopolymerů (viz kap. 3.4 až kap. 3.8) bylo provedeno po kondicionaci materiálu v klimatické komoře po dobu 240 hodin při teplotě 35 °C a relativní vlhkosti 62 %.

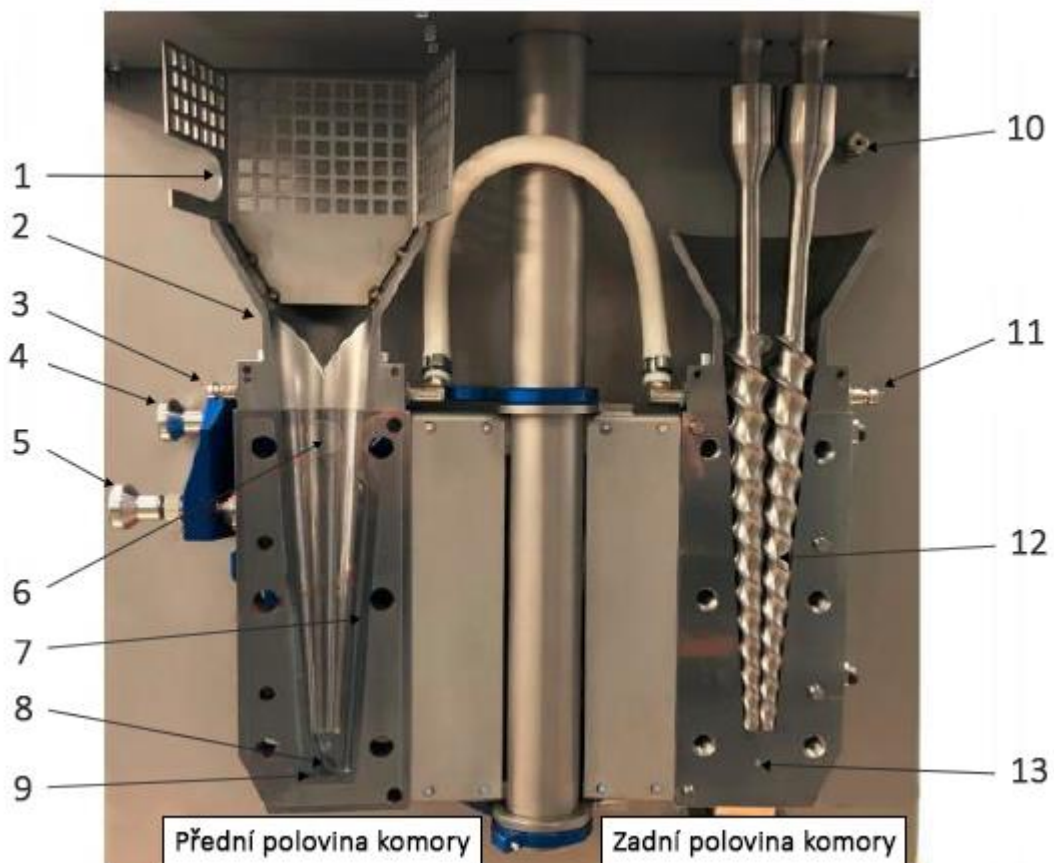
Biopolymer byl během kompaundace dodáván do vodou chlazené horní násypky pracovní komory laboratorního kompaundačního zařízení (viz obr. 3.5). Následně byly do násypky přidávány vlákna celulózy. Za pomoci šneků byl materiál dopravován do vyhřívané pracovní komory, kde byl plastifikován. Teplota taveniny byla řízena pomocí sedmi teplotních zón pracovní komory tak, aby teplota taveniny kompozitu s PLA maticí na výstupu z pracovní komory dosahovala hodnoty 190 °C

a v případě PHBV matrice 175 °C. Otáčky šneků při plastifikaci byly nastaveny na hodnotu 100 ot/min. K odplynění docházelo automaticky při promíchávání taveniny, jelikož pracovní komora byla umístěna ve vertikálním směru. V pracovní komoře byla tavenina promíchávána pomocí recirkulačního kanálu. Jakmile se ustálil krouticí moment na šnečích, byla tavenina po otevření recirkulačního ventilu (ventilu řídící tok taveniny) extrudována do pracovní komory vstřikovacího lisu vyhřívaného na 190 °C pro PLA matrici, resp. 175 °C pro PHBV matrici kompozitu. Ustálením krouticího momentu je naznačeno dobré roztavení materiálu a homogenní rozložení výztuže v materiálu.



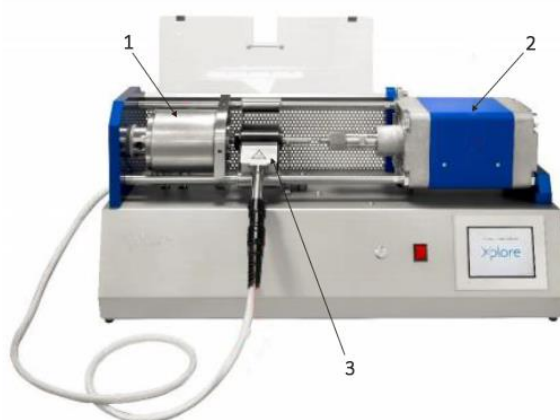
Obr. 3.4 Laboratorní mikro kompaundér Xplore MC 15 HT [40]

Vyhřátá komora vstřikovacího lisu byla za pomoci pístu válce se stlačeným vzduchem přitlačena na vstřikovací formu. Do dutiny formy byla následně vstřikována a dotlačována tavenina k výrobě normalizovaných zkušebních těles a k následnému hodnocení užitečných vlastností kompozitů. Pro výrobu zkušebních těles byly použity formy pro vstřikování vzorků typu 1B k hodnocení tahových vlastností (dle ISO 527) a zkušebních těles ve tvaru hranolu o rozměrech (80 x 10 x 4) mm, viz obr. 3.7, umožňující měření tvarové stálosti za zvýšených teplot metodou HDT (dle ISO 75), ohybových a rázových charakteristik (dle ISO 178 a ISO 179-1). Po ukončení vstřikovacího cyklu došlo k vyjmutí formy z pouzdra a odformování zkušebních těles. Procesní parametry při vstřikování jsou uvedeny v tab. 3.3.



Obr. 3.5 Pracovní části mikro kompaundéru Xplore MC 15 HT [41]

1) bezpečnostní kryt komory; 2) vodou chlazená horní násypka; 3) výstup vody z chlazené násypky; 4) zajišťující čep pro vodou chlazenou desku; 5) zajišťující čep pro přední polovinu komory; 6) zátka plnění komory; 7) recirkulační kanál; 8) ventil pro řízení toku taveniny; 9) extruzní kanál; 10) konektor pro inertní plyn; 11) vstup vody do chlazené násypky; 12) míchací šroub; 13) teplotní čidlo taveniny



Obr. 3.6 Vstřikovací stroj Xplore IM 12 [42]

1) forma s držákem; 2) tlakový válec; 3) komora vstřikovacího lisu



Obr. 3.7 Formy pro vstřikování zkušebních těles typu 1B (vlevo)
a těles o rozměrech (80 x 10 x 4) mm (vpravo) [43]

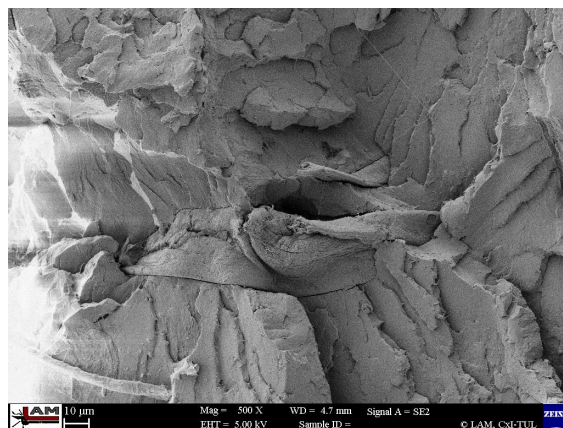
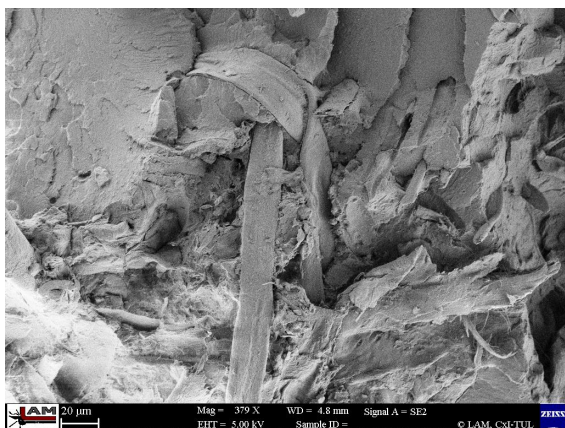
Tab. 3.3 Procesní parametry při vstřikování zkušebních těles

Materiál	Tělesa typu 1B			Tělesa s rozměry (80 x 10 x 4) mm		
	Pneumatický tlak [MPa]	Čas [s]	Teplota formy [°C]	Pneumatický tlak [MPa]	Čas [s]	Teplota formy [°C]
Fáze vstřiku						
PLA	0,45	3	30	1,45	3	30
PHBV	0,2	3	30	0,2	2	30
Fáze dotlaku						
PLA	0,75	25	30	1,6	25	30
PHBV	0,3	15	30	0,3	15	30

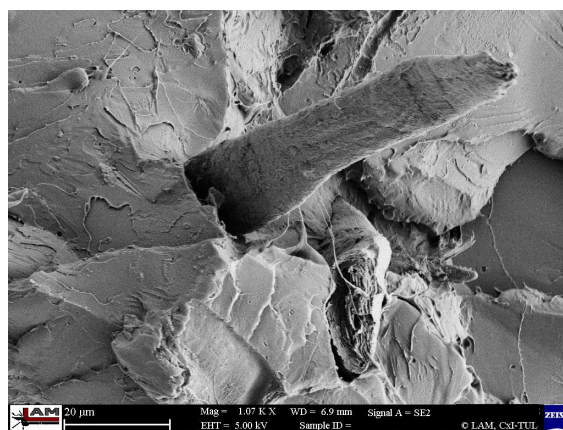
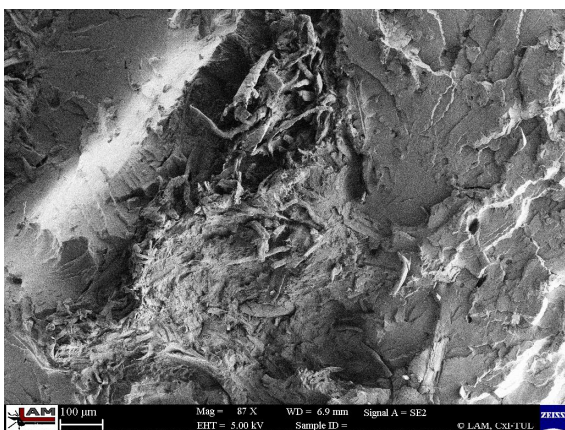
3.3 Mikroskopické studium kompozitních struktur

Vnitřní struktura lomové plochy kompozitních materiálů byla studována pomocí skenovacího mikroskopu Carl Zeiss Ultra Plus ve spolupráci s Oddělením pokročilých materiálů Ústavu pro nanomateriály, pokročilé technologie a inovace Technické univerzity v Liberci. Vzorky zkoumaných ploch byly upevněny na terčíky a pokoveny platinou o tloušťce 3 nm pro docílení lepšího kontrastu (odrazu elektronů). Pokovení bylo provedeno pomocí přístroje Quorum Q150R ES. Stojánek s terčíky byl vložen do komory elektronového mikroskopu, kde se při měření nachází vakuum a na vzorek dopadá elektronový svazek, který vytváří obraz interakcemi se zkoumaným vzorkem. Výsledné mikroskopické snímky jsou zobrazeny na obr. 3.8 až 3.12. Ze snímků kompozitů s celulózovými vlákny bez modifikace jejich povrchu (viz obr. 3.8) je patrné, že matrice PLA obaluje vlákna špatně, na snímcích jsou patrné volné prostory mezi polymerní maticí a povrchem vláken. Charakter lomu vypovídá o křehkém materiálu. Na základě SEM snímků PLA a PHBV kompozitů s povrchovou modifikací vláken (viz obr. 3.9 až 3.12) lze říci, že žádný z připravených kompozitů

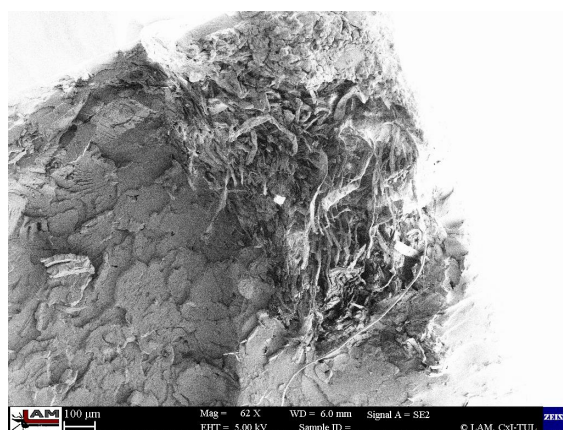
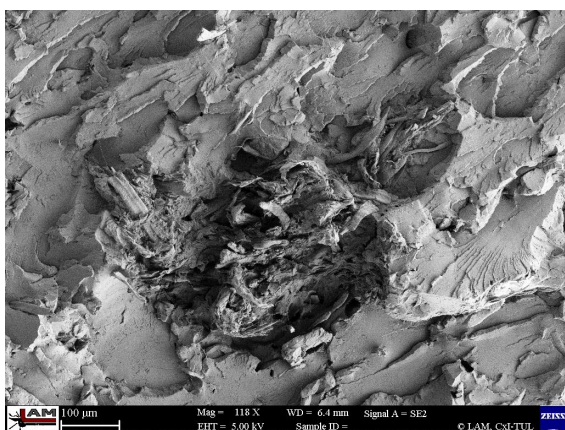
nevykazuje jednoznačně dostatečnou adhezi plniva k polymerní matrici. Na obr. 3.9 je lomová plocha PLA kompozitu nehomogenní. Lom vznikl na místě, kde došlo k vytvoření shluku vláken v polymerní matrici, vlákna modifikovaná plazmatem nejsou dostatečně obalena matricí, totéž lze konstatovat také o struktuře PLA kompozitů s celulóзовými vlákny modifikované ozonem (viz obr. 3.10). Charakter lomových ploch PHBV kompozitů je zřejmý z obr. 3.11 až obr. 3.12, lomové plochy nejsou homogenní, vlákna viditelná na povrchu nevykazují jednoznačnou adhezi k polymerní matrici.



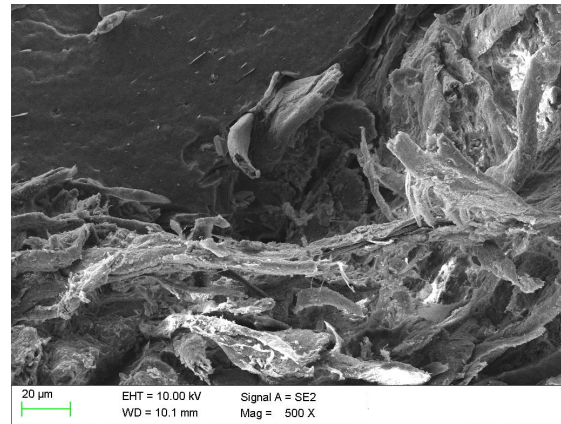
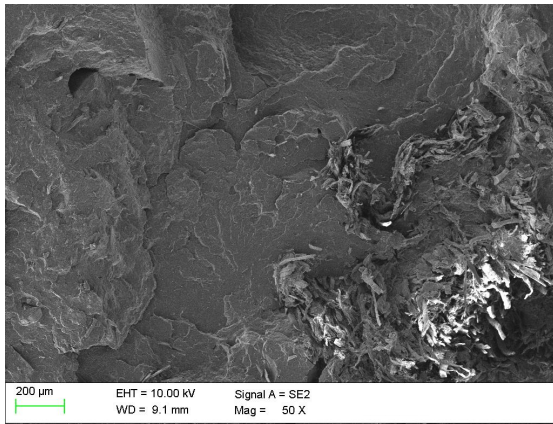
Obr. 3.8 SEM snímky PLA kompozitu s celulóзовými vlákny bez povrchové modifikace



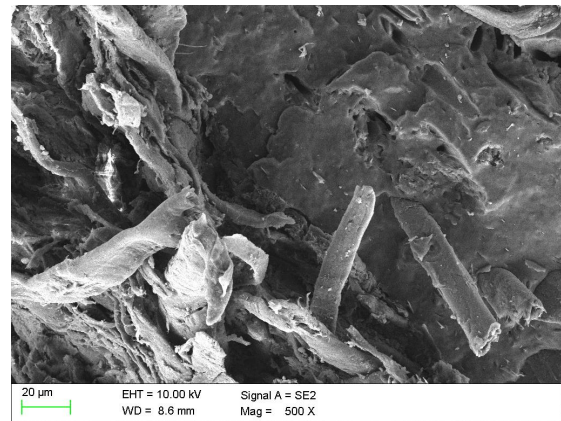
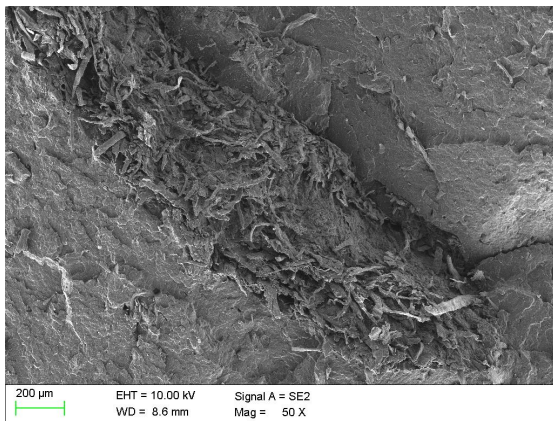
Obr. 3.9 SEM snímky PLA kompozitu s celulóзовými vlákny modifikovanými plazmatem



Obr. 3.10 SEM snímky PLA kompozitu s celulóзовými vlákny modifikovanými ozonem



Obr. 3.11 SEM snímky PHBV kompozitu s celulózovými vlákny modifikovanými plazmatem



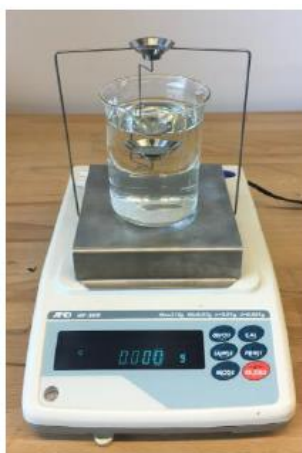
Obr. 3.12 SEM snímky PHBV kompozitu s celulózovými vlákny modifikovanými ozonem

3.4 Stanovení hustoty kompozitních struktur

Hustota zkušebních vzorků byla stanovena imerzní metodou dle normy ČSN EN ISO 1183-1. Tato metoda se používá pro měření hustoty u pevných plastů bez dutin (s výjimkou prášků) [44]. Pro měření byly použity hustotní váhy AND GF 300 se speciální konstrukcí (viz obr. 3.13). Zkušební vzorky byly zváženy nejprve na vzduchu při standardní teplotě 23 °C a poté v imerzní kapalině. Jako imerzní kapalina byl použit methanol o hustotě 0,791 g/cm³ (stanoveno pyknometricky). Zkušební vzorky dosahovaly vždy hmotnosti větší než 1 g. Nejprve bylo měření provedeno na čistých biopolymerech PLA a PHBV, poté na kompozitu PLA a PHBV s 10 hm%, 20 hm% a 30 hm% celulózových vláken bez modifikace a s fyzikální nebo chemickou úpravou vláken. Hustota vzorků byla stanovena dle rovnice (3.1), viz příloha 7 a příloha 8. Výsledné hodnoty včetně rozptylu naměřených hodnot, vyjádřený směrodatnou odchylkou, jsou uvedeny v tab. 3.4.

$$\rho_s = \frac{m_{vz} \cdot \rho_{IL}}{m_{vz} - m_{vz,ik}} \quad (3.1)$$

kde značí: ρ_S – hustotu zkušební vzorku při teplotě 23 °C [g/cm³]
 ρ_{IL} – hustotu imerzní kapaliny při teplotě 23 °C [g/cm³]
 m_{vz} – zdánlivou hmotnost zkušební vzorku na vzduchu [g]
 $m_{vz,ik}$ – zdánlivou hmotnost zkušební vzorku v imerzní kapalině [g]



Obr. 3.13 Hustotní váhy AND GF 300

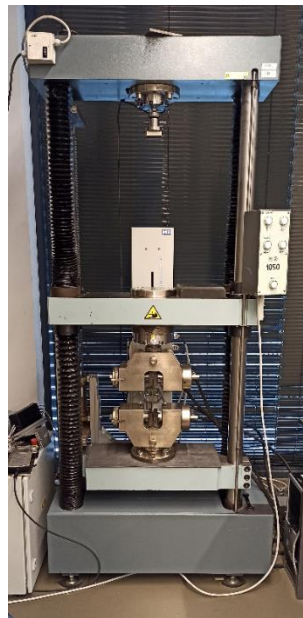
Tab. 3.4 Průměrné hodnoty hustoty PLA a PHBV s podílem celulóзовých vláken včetně směrodatných odchylek

Materiál	ρ [g/cm ³]		
PLA	1,253 ± 0,002		
	10 % CeF	20 % CeF	30 % CeF
PLA + CeF	1,287 ± 0,003	1,317 ± 0,005	1,348 ± 0,006
PLA + CeF (Plazma)	1,281 ± 0,001	1,311 ± 0,003	1,347 ± 0,006
PLA + CeF (Ozonizace)	1,281 ± 0,001	1,312 ± 0,003	1,345 ± 0,002
PHBV	1,247 ± 0,001		
	10 % CeF	20 % CeF	30 % CeF
PHBV + CeF	1,278 ± 0,004	1,303 ± 0,010	1,332 ± 0,009
PHBV + CeF (Plazma)	1,271 ± 0,004	1,295 ± 0,017	1,336 ± 0,007
PHBV + CeF (Ozonizace)	1,279 ± 0,002	1,308 ± 0,007	1,336 ± 0,009

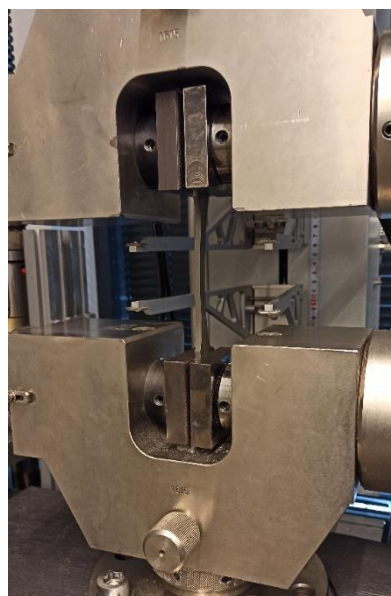
3.5 Stanovení tahových vlastností kompozitních struktur

Stanovení tahových vlastností zkušebních vzorků 1B bylo provedeno dle normy ČSN EN ISO 527-1, 2 na trhacím zařízení TiraTest 2300 (viz obr. 3.14). Tahovou zkouškou byla stanovena pevnost v tahu (σ_m), modul pružnosti v tahu (E_t) a jmenovité poměrné prodloužení při přetržení (ε_{tb}), resp. celková tažnost. Vzdálenost čelistí stroje na počátku měření byla nastavena na 105 mm. Zkušební těleso bylo mezi čelistmi upevněno tak, aby byla osa tělesa rovnoběžná s osou trhacího stroje, čímž bylo dosaženo jednoosého namáhání v tahu. Těleso bylo zatíženo předpětím, které zabraňovalo

náběhům na křivce napětí/deformace. Poté bylo provedeno měření modulu pružnosti v tahu (E_t) zkušební vzorku, které probíhalo konstantní rychlostí 1 mm/min až do hodnoty poměrného prodloužení $> 0,25$ %. K měření byl použit průtahoměr Epsilon 3542-010M-025-ST, který byl umístěn na střední část zkušební tělesa. Měření meze pevnosti v tahu (σ_m) a jmenovitého poměrného prodloužení při přetržení (ε_{tb}) probíhalo za konstantní rychlosti 5 mm/min do doby, než se zkušební těleso porušilo (viz obr. 3.15). Měření bylo provedeno vždy minimálně na sedmi vzorcích. Naměřená data jsou uvedena v příloze 9 a příloze 10. Průměrné hodnoty tahových vlastností PLA a PHBV s podílem celulózoých vláken včetně rozptylu měřených hodnot, resp. směrodatných odchylek, jsou uvedeny v tab. 3.5 a tab. 3.6.



Obr. 3.14 Víceúčelové trhací zařízení TiraTest 2300



Obr. 3.15 Měření tahových vlastností

Tab. 3.5 Průměrné hodnoty tahových vlastností PLA a PHBV s podílem celulóзовých vláken včetně směrodatných odchylek

Materiál	σ_m [MPa]			ϵ_{tb} [%]		
PLA	65,4 ± 0,2			5,5 ± 0,8		
	10 % CeF	20 % CeF	30 % CeF	10 % CeF	20 % CeF	30 % CeF
PLA + CeF	50,5 ± 0,3	56,4 ± 1,3	56,9 ± 2,2	1,8 ± 0,1	1,7 ± 0,1	1,4 ± 0,1
PLA + CeF (Plazma)	55,9 ± 0,5	54,8 ± 1,2	57,4 ± 0,5	2,0 ± 0,1	1,7 ± 0,1	1,5 ± 0,0
PLA + CeF (Ozonizace)	52,5 ± 0,6	52,3 ± 0,5	45,6 ± 2,5	2,0 ± 0,2	1,8 ± 0,1	1,1 ± 0,1
PHBV	38,0 ± 0,9			1,5 ± 0,1		
	10 % CeF	20 % CeF	30 % CeF	10 % CeF	20 % CeF	30 % CeF
PHBV + CeF	33,5 ± 0,5	33,4 ± 0,9	31,9 ± 0,4	1,2 ± 0,1	1,1 ± 0,1	0,9 ± 0,1
PHBV + CeF (Plazma)	34,9 ± 0,5	33,0 ± 0,4	32,0 ± 0,4	1,1 ± 0,0	1,0 ± 0,1	0,9 ± 0,1
PHBV + CeF (Ozonizace)	33,1 ± 0,4	31,4 ± 0,2	30,0 ± 0,8	1,2 ± 0,1	1,0 ± 0,1	1,0 ± 0,1

Tab. 3.6 Průměrné hodnoty modulu pružnosti v tahu PLA a PHBV s podílem celulóзовých vláken včetně směrodatných odchylek

Materiál	E_t [MPa]		
PLA	3770,9 ± 101,5		
	10 % CeF	20 % CeF	30 % CeF
PLA + CeF	4093 ± 152	4981 ± 152	5738 ± 111
PLA + CeF (Plazma)	4146 ± 119	4682 ± 108	5493 ± 100
PLA + CeF (Ozonizace)	4070 ± 34	4555 ± 131	5571 ± 167
PHBV	4179 ± 179		
	10 % CeF	20 % CeF	30 % CeF
PHBV + CeF	4358 ± 76	4594 ± 191	5187 ± 95
PHBV + CeF (Plazma)	4659 ± 121	5072 ± 216	5590 ± 276
PHBV + CeF (Ozonizace)	4159 ± 67	4651 ± 153	5206 ± 108

3.6 Stanovení ohybových vlastností kompozitních struktur

Měření ohybových vlastností zkušebních vzorků bylo provedeno metodou tříbodového ohybu dle normy ČSN EN ISO 178. Zkoušení bylo provedeno na zkušebním zařízení HOUNSFIELD H10KT (viz obr. 3.16). Zkouška byla provedena tak, že zkušební těleso o rozměrech (80 x 10 x 4) mm bylo uloženo jako nosník na dvou podpěrách, které mezi sebou byly vzdáleny 64 mm. Zkušební těleso bylo zatíženo trnem působícím uprostřed rozpětí podpěr konstantní rychlostí 2 mm/min až do okamžiku, kdy bylo dosaženo meze pevnosti v ohybu. Měření bylo provedeno vždy minimálně na šesti zkušebních vzorcích pro každý typ materiálu (viz příloha 11 a příloha 12). V průběhu zkoušky se zaznamenávala závislost mezi napětím v ohybu a deformací, ze které byla určena mez pevnosti v ohybu (σ_{fM}) a z rovnice (3.2) byl stanoven modul pružnosti v ohybu (E_f). Průměrné hodnoty

ohybových vlastností PLA a PHBV s podílem celulózových vláken včetně rozptylu měřených hodnot, vyjádřený směrodatnými odchylkami, jsou uvedeny v tab. 3.7.

$$E_f = \frac{\sigma_{f2} - \sigma_{f1}}{\varepsilon_{f2} - \varepsilon_{f1}} \cdot 100 \quad (3.2)$$

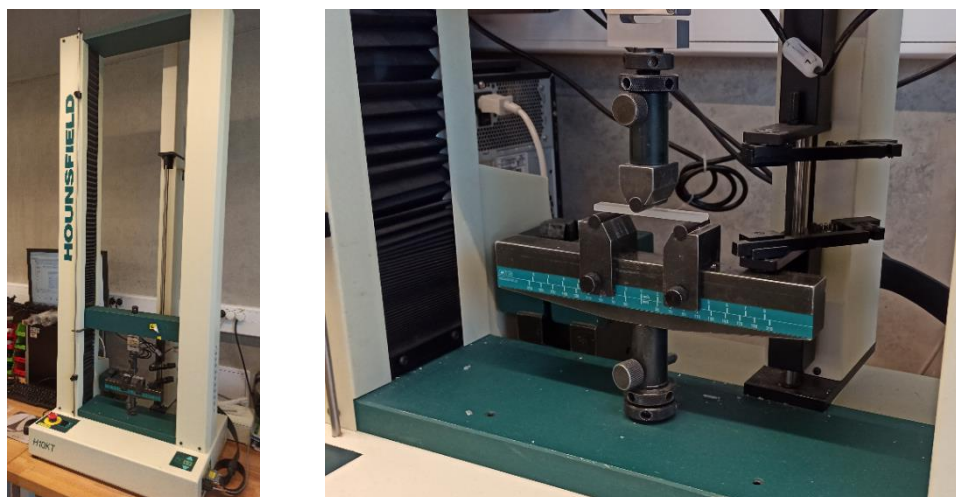
Kde značí: E_f – modul pružnosti v ohybu [MPa]

σ_{f1} – napětí v ohybu, měřené při průhybu s_1 , odpovídající def. 0,05 % [MPa]

σ_{f2} – napětí v ohybu, měřené při průhybu s_2 , odpovídající def. 0,25 % [MPa]

ε_{f1} – deformaci ohybem (0,05%), měřenou při průhybu s_1 [%]

ε_{f2} – deformaci ohybem (0,25%), měřenou při průhybu s_2 [%]



Obr. 3.16 Zkušební zařízení HOUNSFIELD H10KT (vlevo)
a umístění zkušebního vzorku ve zkušebním stroji (vpravo)

Tab. 3.7 Průměrné hodnoty ohybových vlastností PLA a PHBV s podílem celulózových vláken včetně směrodatných odchylek

Materiál	σ_{fm} [MPa]			E_f [MPa]		
PLA	106,3 ± 0,6			3541 ± 54		
	10 % CeF	20 % CeF	30 % CeF	10 % CeF	20 % CeF	30 % CeF
PLA + CeF	88,6 ± 0,8	88,4 ± 1,8	84,1 ± 3,5	4015 ± 37	4572 ± 113	5254 ± 48
PLA + CeF (Plazma)	94,5 ± 1,2	86,3 ± 3,8	84,2 ± 3,3	4041 ± 31	4632 ± 60	5190 ± 53
PLA + CeF (Ozonizace)	91,0 ± 2,3	80,9 ± 2,7	58,1 ± 4,9	3935 ± 35	4363 ± 80	4882 ± 115
PHBV	62,2 ± 0,9			4059 ± 50		
	10 % CeF	20 % CeF	30 % CeF	10 % CeF	20 % CeF	30 % CeF
PHBV + CeF	58,8 ± 1,3	54,9 ± 1,4	53,2 ± 1,5	4312 ± 217	4661 ± 124	5226 ± 200
PHBV + CeF (Plazma)	57,5 ± 0,6	53,7 ± 1,3	51,7 ± 1,2	4347 ± 121	4661 ± 361	5050 ± 109
PHBV + CeF (Ozonizace)	58,4 ± 1,4	55,4 ± 1,0	54,2 ± 2,5	4162 ± 144	4674 ± 37	5190 ± 362

3.7 Stanovení rázové houževnatosti kompozitních struktur

Měření rázových vlastností bylo provedeno metodou Charpy dle normy ČSN EN ISO 179-1. U této metody je zkušební těleso o rozměrech (80 x 10 x 4) mm umístěno vodorovně na podpěrách, kde je přeraženo úderem rázového kyvadla, přičemž směr rázu je veden středem vzdálenosti mezi podpěrami [45]. Rázová zkouška byla provedena na zkušebním zařízení Resil Ceast 5.5 (viz obr. 3.17), které disponuje rázovým kyvadlem o nominální energii 2 J. Před zahájením zkoušky bylo nutné zkušební zařízení kalibrovat, aby byly zjištěny ztráty třením a odporem vzduchu. Kyvadlo vykonalo tzv. ráz naprázdno (bez zkušebního tělesa), ze kterého byla stanovena ztrátová energie kyvadla, která se při každém následném měření musela odečíst. Rázové kyvadlo bylo vždy zajištěno ve výchozí pozici a následně uvolněno. Při uvolnění kyvadla bylo zkušební těleso přeraženo typem přeražení „C“ (úplné přeražení). Zkušební zařízení při přeražení tělesa zaznamenávalo energii potřebnou k přeražení, ze které se z rovnice (3.3) vypočítala rázová houževnatost (a_{cU}). Měření bylo vždy provedeno na deseti zkušebních vzorcích pro každý typ materiálu (viz příloha 13 a příloha 14). Průměrné hodnoty rázových vlastností PLA a PHBV s podílem celulózových vláken včetně rozptylu hodnot, resp. směrodatných odchylek, jsou uvedeny v tab. 3.8.



Obr. 3.17 Rázové kyvadlo Resil Ceast 5.5

$$a_{cU} = \frac{E_c}{h \cdot b} \cdot 10^3 \quad (3.3)$$

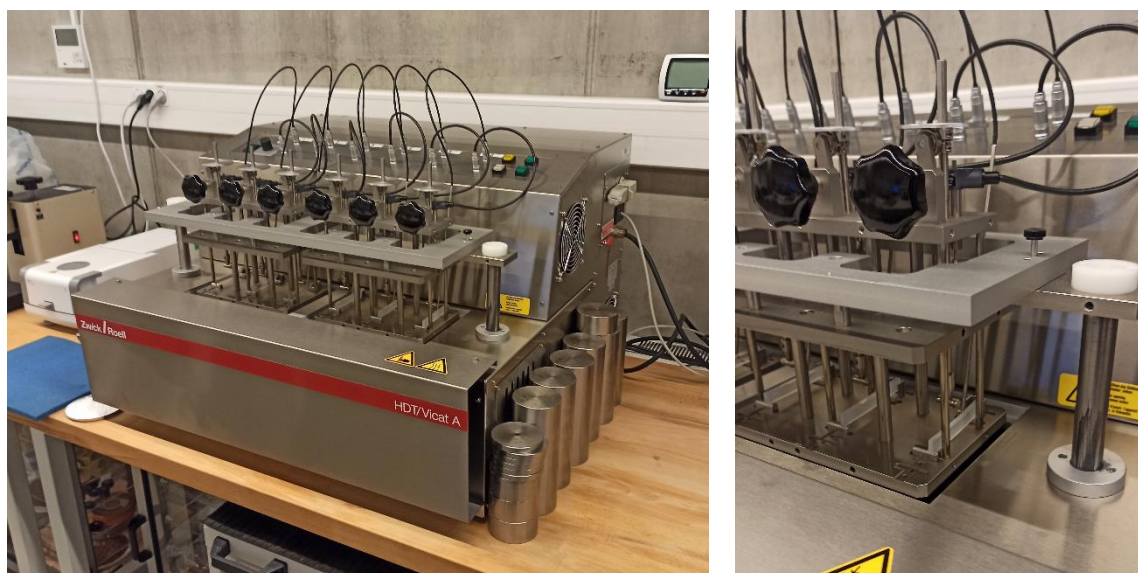
Kde značí:	a_{cU} – rázovou houževnatost Charpy	[kJ/m ²]
	E_c – korigovanou energii spotřebovanou při přeražení zkušební tělesa	[J]
	h – tloušťku zkušební tělesa	[mm]
	b – šířku zkušební tělesa	[mm]

Tab. 3.8 Průměrné hodnoty rázových vlastností PLA a PHBV s podílem celulóзовých vláken včetně směrodatných odchylek

Materiál	a_{cU} [kJ/m ²]		
PLA	18,0 ± 0,9		
	10 % CeF	20 % CeF	30 % CeF
PLA + CeF	35,3 ± 5,2	31,6 ± 4,1	27,0 ± 3,2
PLA + CeF (Plazma)	13,9 ± 1,8	12,1 ± 1,4	10,9 ± 1,1
PLA + CeF (Ozonizace)	12,9 ± 1,1	12,3 ± 2,0	9,0 ± 1,4
PHBV	6,2 ± 0,3		
	10 % CeF	20 % CeF	30 % CeF
PHBV + CeF	7,6 ± 0,9	6,5 ± 0,6	6,3 ± 0,9
PHBV + CeF (Plazma)	7,2 ± 0,9	6,4 ± 0,7	6,2 ± 1,0
PHBV + CeF (Ozonizace)	7,5 ± 0,6	6,6 ± 0,7	6,4 ± 0,8

3.8 Stanovení teploty průhybu při zatížení kompozitních struktur

Stanovení teploty průhybu při zatížení zkušebních vzorků bylo provedeno dle normy ČSN EN ISO 75-1, 2. Teplota průhybu při zatížení (T_f) je veličina udávající trvalou stálost materiálu při zvýšené teplotě. Z anglického názvu bývá tato metoda označovaná také jako HDT [46, 47]. Zkoušení bylo provedeno na zkušebním zařízení HDT/Vicat A od firmy Zwick/Roell (viz obr. 3.18). Pro měření byla použita metoda A, při které je dosahováno ohybového napětí 1,8 MPa. Zkoušení bylo provedeno tak, že zkušební tělesa o rozměrech (80 x 10 x 4) mm byla umístěna na dvě podpěry ve vzdálenosti 64 mm od sebe a ponořena do temperační (olejové) lázně o teplotě 25 °C na dobu 2 minut. Zkušební tělesa byla poté zatížena závažím, které vyvolalo v materiálu specifické ohybové napětí. Po uplynutí doby, která eliminuje počáteční křip materiálu (5 minut), došlo k zaznamenávání měřeného průhybu v závislosti na teplotě, přičemž teplota byla zvyšována konstantní rychlostí 120 °C/hod. Teplota průhybu při zatížení (T_f) byla stanovena v okamžiku dosažení smluvního průhybu 0,34 mm, který odpovídá přírůstku deformace v ohybu o 0,2 %. Dle normy ČSN EN ISO 75-1, 2 bylo měření provedeno celkem na třech vzorcích od každého typu materiálu (viz příloha 15 a příloha 16). Průměrné hodnoty teploty průhybu při zatížení PLA a PHBV s podílem celulóзовých vláken včetně rozptylu měřených hodnot, resp. směrodatných odchylek, jsou uvedeny v tab. 3.9.



Obr. 3.18 Zkušební zařízení HDT/Vicat A od firmy Zwick/Roell (vlevo)
a měření teploty průhybu při zatížení (vpravo)

Tab. 3.9 Průměrné hodnoty teploty průhybu při zatížení PLA a PHBV s podílem celulóзовých vláken včetně směrodatných odchylek

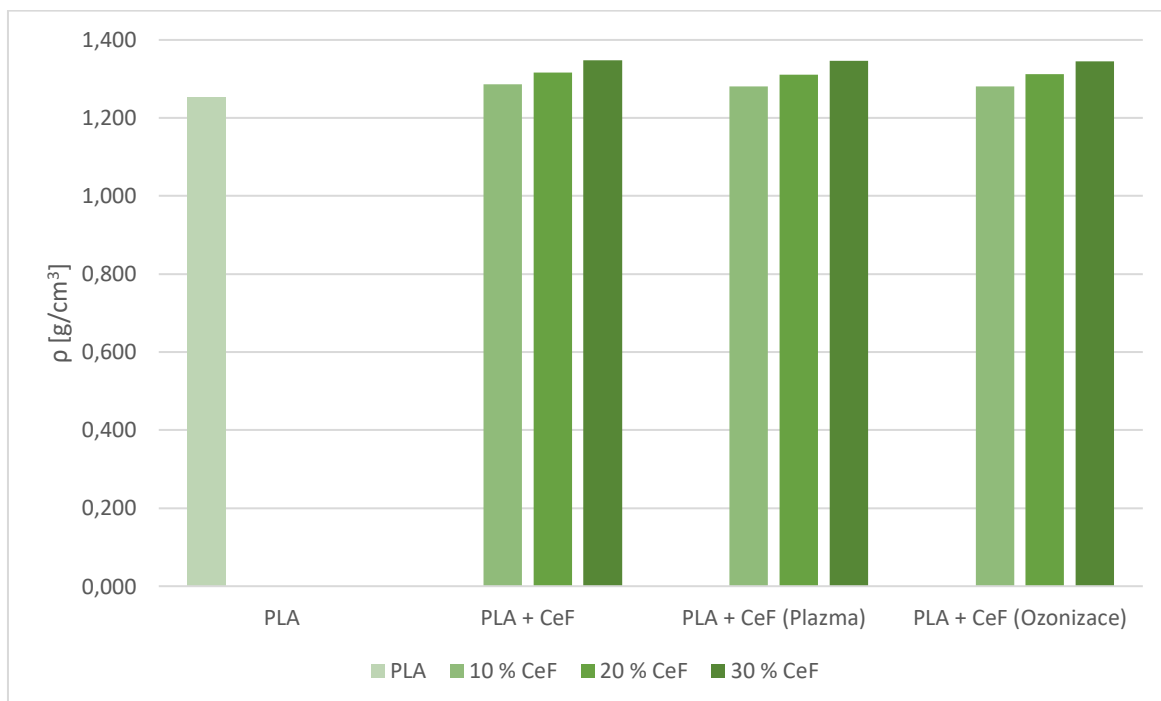
Materiál	T_f [°C]		
PLA	57,5 ± 0,1		
	10 % CeF	20 % CeF	30 % CeF
PLA + CeF	54,6 ± 0,6	54,2 ± 0,7	54,1 ± 0,3
PLA + CeF (Plazma)	56,7 ± 0,8	56,7 ± 0,4	56,6 ± 0,8
PLA + CeF (Ozonizace)	55,5 ± 0,6	55,0 ± 0,3	54,4 ± 0,6
PHBV	79,6 ± 2,5		
	10 % CeF	20 % CeF	30 % CeF
PHBV + CeF	79,3 ± 1,5	83,5 ± 1,5	89,5 ± 0,8
PHBV + CeF (Plazma)	79,0 ± 1,0	88,3 ± 0,5	88,7 ± 0,5
PHBV + CeF (Ozonizace)	80,0 ± 1,6	84,8 ± 3,1	87,1 ± 2,8

4 Vyhodnocení výsledků a jejich diskuse

V této části bakalářské práce jsou zhodnoceny a diskutovány výsledky měření fyzikálních, mechanických a tepelných vlastností kompozitních materiálů. Z naměřených hodnot (viz příloha 7 až příloha 16) byly sestaveny grafické závislosti fyzikálních vlastností. V grafických závislostech jsou vždy zobrazeny nejprve čisté biopolymery PLA a PHBV a dále kompozitní systémy s 10 hm%, 20 hm% a 30 hm% celulósových vláken bez povrchové úpravy a s povrchovou úpravou plazmou a ozonem.

4.1 Vyhodnocení hustoty

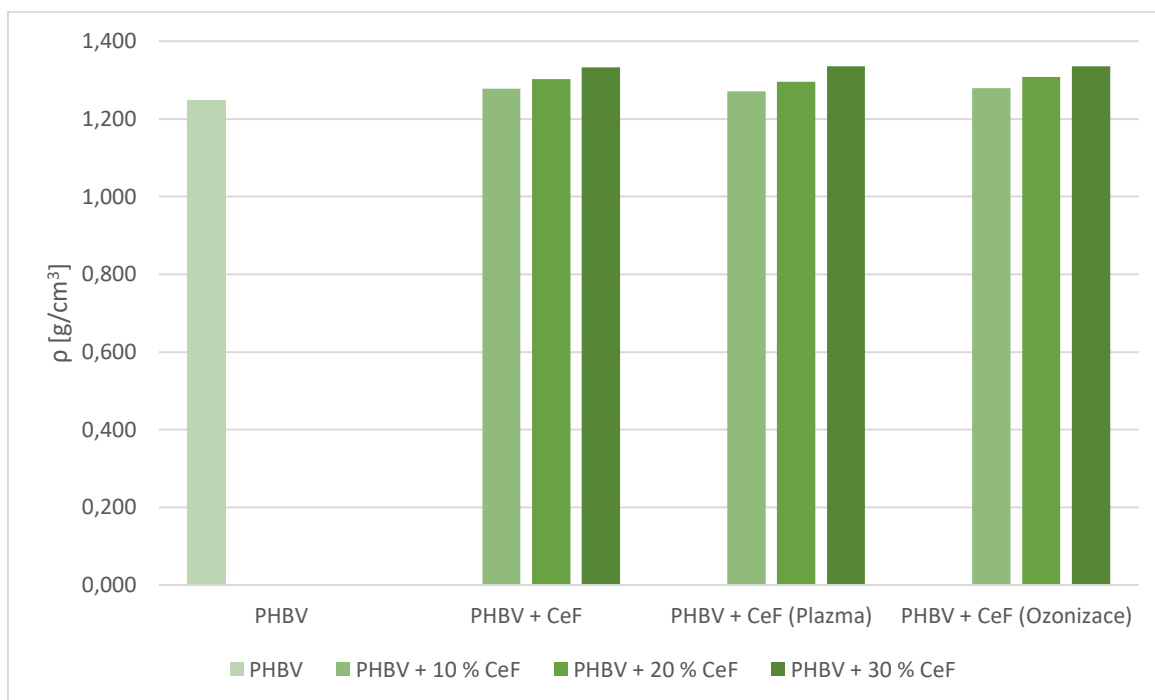
Z naměřených hodnot hustoty vyplývá, že přidáním 10 hm% celulósových vláken do čistého biopolymeru PLA se hustota zvýší o 2,7 %. U 20 hm% celulósových vláken v kompozitu došlo k navýšení o 5,1 % a pro 30 hm% celulósových vláken se hustota zvýšila o 7,6 %, vzhledem k čistému biopolymeru PLA (viz obr. 4.1).



Obr. 4.1 Hustota PLA s hm% celulósových vláken bez a s modifikací plazmou a ozonem

Přidáním 10 hm% celulósových vláken do čistého biopolymeru PHBV bylo docíleno zvýšení hustoty o 2,5 %, při použití 20 hm% celulósových vláken došlo k navýšení hustoty o 4,5 % a u 30 hm% celulósových vláken bylo docíleno zvýšení hustoty o 6,8 %, oproti čistému biopolymeru PHBV (viz obr. 4.2). Úprava vláken plazmou a ozonizací neměla na výslednou hustotu kompozitních struktur žádný vliv. Z naměřených hodnot je patrný obdobný nárůst hustoty u obou typů

biopolymerů. Lze tedy předpokládat, že při zvyšování hm% celulókových vláken v biopolymerech PLA a PHBV poroste hustota kompozitních struktur, resp. hmotnost výsledného kompozitního dílu.



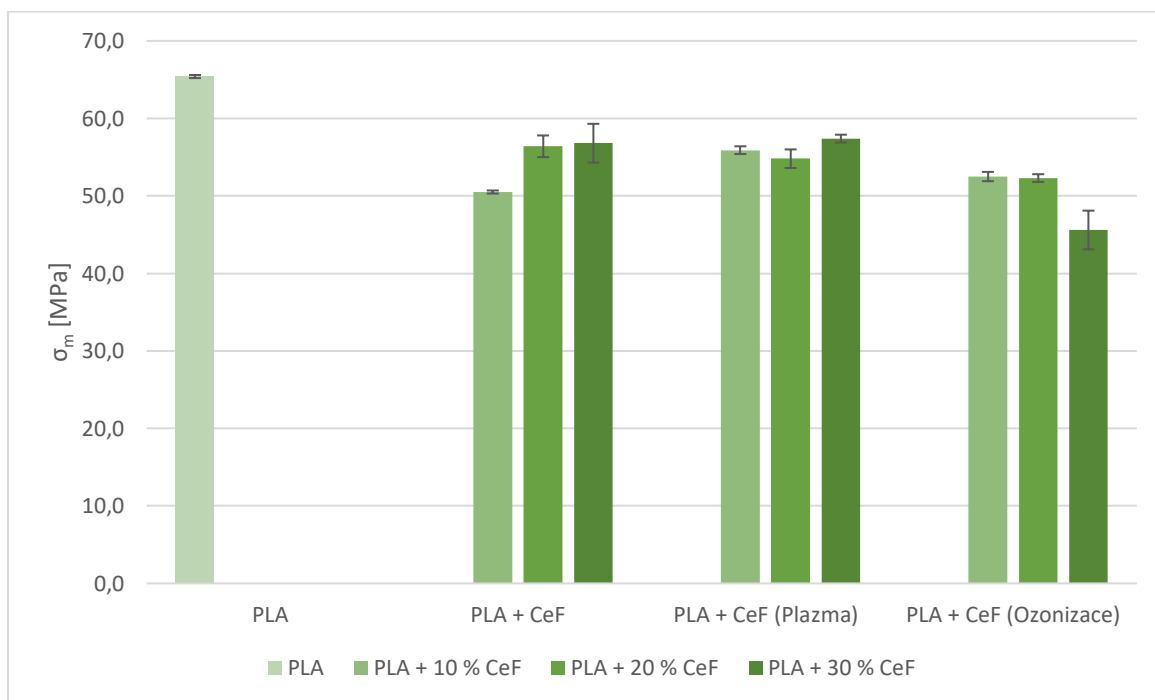
Obr. 4.2 Hustota PHBV s hm% celulókových vláken bez a s modifikací plazmou a ozonem

4.2 Vyhodnocení tahových vlastností

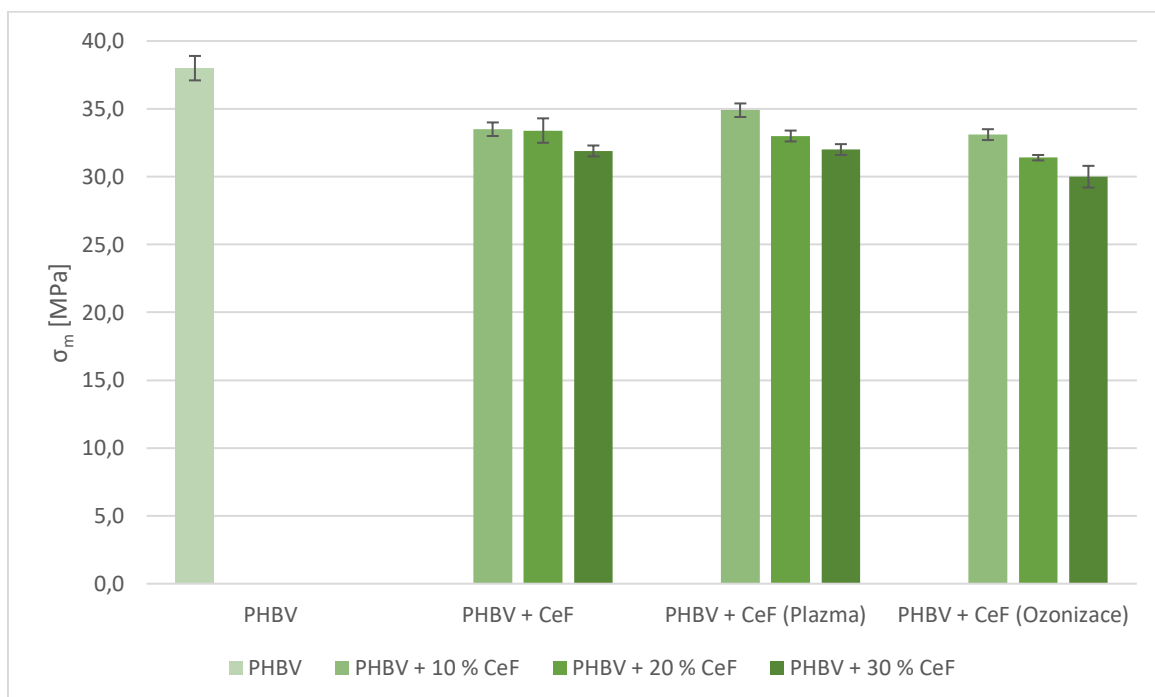
Z naměřených hodnot tahových vlastností bylo zjištěno, že přidávkem 10 hm% celulókových vláken k biopolymeru PLA klesne mez pevnosti v tahu o 23 %. Při použití 20 a 30 hm% celulókových vláken byl oproti očekávání zaznamenán pokles meze pevnosti v tahu pouze o 13 ÷ 14 %, vzhledem k čistému biopolymeru PLA (viz obr. 4.3 a tab. 3.5). Modifikace vláken plazmou a ozonem neměla pozitivní vliv na pevnost kompozitu. Při zvýšení hmotnostního podílu celulókových vláken na 20 a 30 hm% došlo naopak u kompozitů s chemickou úpravou vláken ozonem ke snížení meze pevnosti v tahu a to až o dalších 20 % při 30 hm% celulókových vláken v PLA matici.

U biopolymeru PHBV došlo vlivem přidání 10 hm% celulókových vláken k snížení meze pevnosti v tahu pouze o 12 %, což je přibližně poloviční pokles vzhledem k biopolymeru PLA. Přidáním 20 hm% celulókových vláken bylo dosaženo obdobného snížení meze pevnosti v tahu o 12 % a přidáním 30 hm% celulókových vláken k PHBV matici byl pokles meze pevnosti v tahu o 16 %, vzhledem k čistému biopolymeru PHBV (viz obr. 4.4 a tab. 3.5). Změny pevnosti v tahu v závislosti na zvyšující se množství vláken (ve sledovaném rozsahu 10 až 30 hm%), je u PHBV kompozitu minimální. U kompozitů s PHBV se mez pevnosti v tahu vlivem povrchové úpravy vláken plazmou nemění, u PHBV s celulókovými vlákny chemicky modifikovanými ozonem dochází při větším jejich

obsahu k mírnému zhoršení meze pevnosti v tahu, avšak výrazně méně než tomu bylo u PLA kompozitů. Lze se domnívat, že u PLA kompozitů byla příčinou výrazně špatná adheze chemicky modifikovaných vláken k biopolymerní matici.



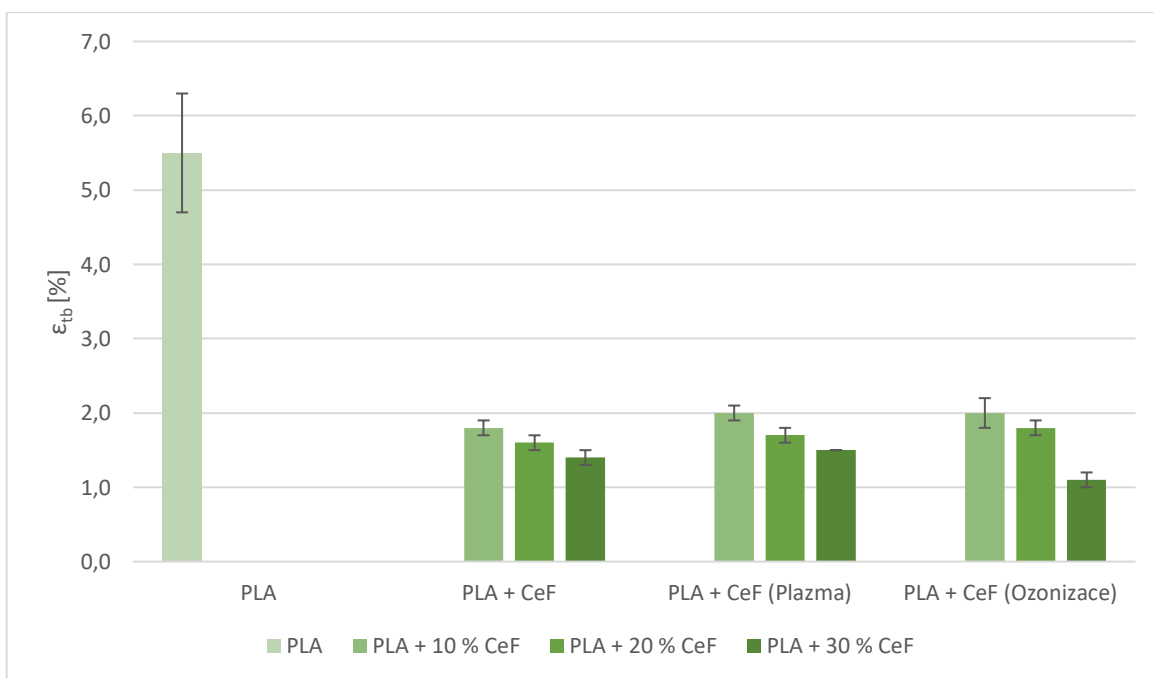
Obr. 4.3 Mez pevnosti v tahu PLA s hm% celulóзовých vláken bez a s modifikací plazmou a ozonem



Obr. 4.4 Mez pevnosti v tahu PHBV s hm% celulóзовých vláken bez a s modifikací plazmou a ozonem

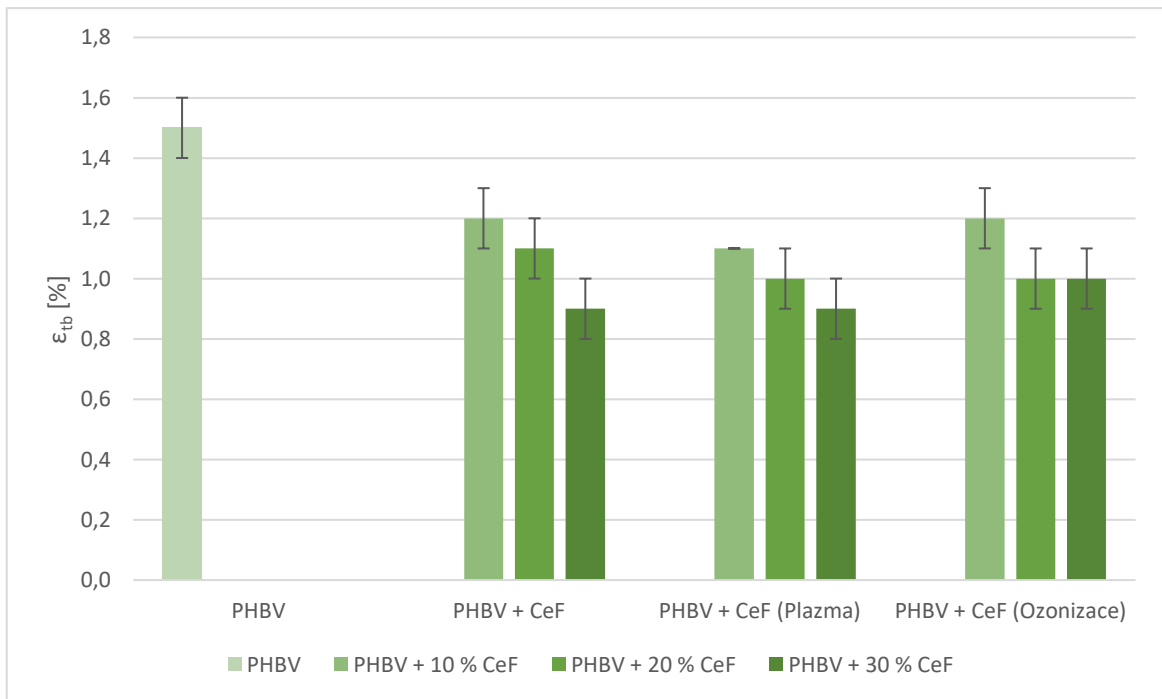
Při hodnocení celkové tažnosti kompozitů je z obr. 4.5 patrné, že přidání 10 hm% celulóзовých vláken k biopolymeru PLA mělo za následek snížení jmenovitého poměrného prodloužení při

přetržení přibližně na jednu třetinu původní hodnoty, tzn. snížení o 67 %. Při použití 20 hm% celulókových vláken byl pokles o 71 % a použitím 30 hm% celulókových vláken došlo k snížení o 75 %, vzhledem k čisté matici PLA. Zvyšování obsahu celulókových vláken v PLA kompozitu (ve sledovaném rozsahu 10 až 30 hm%) má minimální vliv na celkovou tažnost kompozitů. Modifikace povrchu celulókových vláken plazmou u biokompozitů PLA nemá vliv na výslednou hodnotu celkové tažnosti (vzhledem k rozptylům měřených hodnot). Při zvýšení hmotnostního podílu celulókových vláken na 30 hm% došlo u PLA kompozitů s chemickou úpravou celulókových vláken ozonem k snížení celkové tažnosti kompozitu o dalších 21 %.

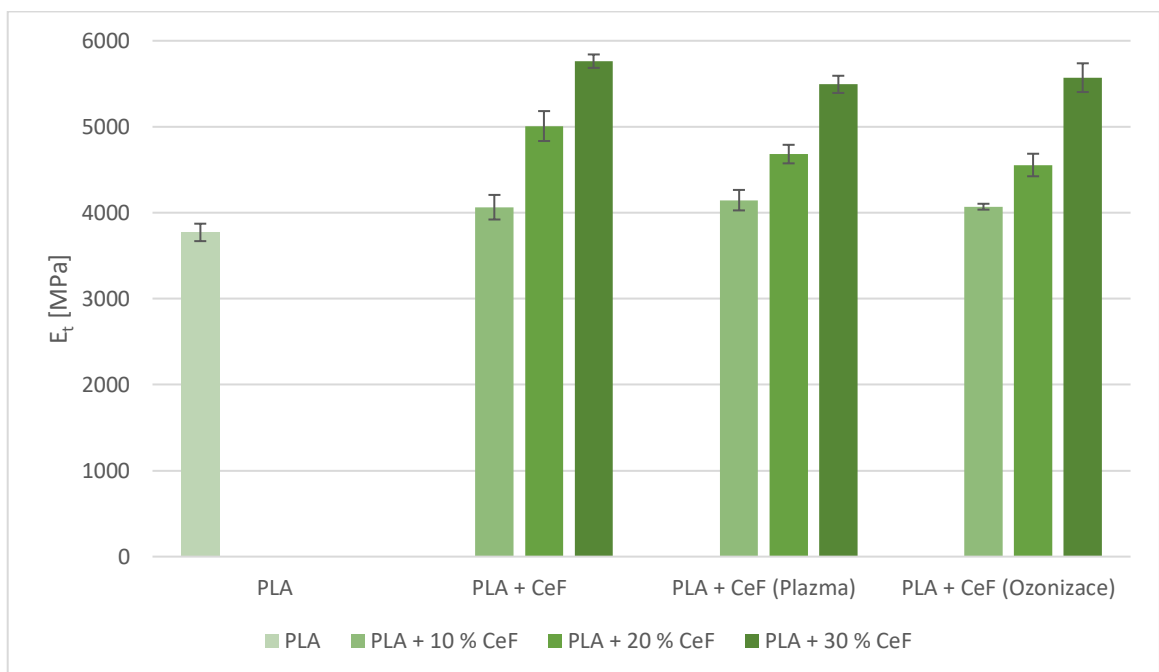


Obr. 4.5 Jmenovité poměrné prodloužení při přetržení PLA s hm% celulókových vláken bez a s modifikací plazmou a ozonem

Přidáváním hm% celulókových vláken do matrice PHBV byly změny celkové tažnosti výrazně menší než u PLA kompozitů. Použitím 10 hm% celulókových vláken k biopolymeru PHBV se snížila celková tažnost kompozitu o 20 %. S ohledem na rozptyl měřených hodnot lze dále konstatovat, že celková tažnost semikrystalického PHBV se nemění se zvyšujícím se množstvím celulókových vláken (viz obr. 4.6). Modifikace povrchu celulókových vláken neměla žádný vliv na celkovou tažnost PHBV kompozitu. Z naměřených hodnot je tedy patrné, že přidáním celulókových vláken k biopolymeru PLA došlo k výraznému snížení celkové tažnosti, oproti kompozitu s PHBV maticí. Podle očekávání má tedy výztuž z celulókových vláken nižší negativní vliv na celkovou tažnost u semikrystalického polymeru, kterým je v rámci experimentální studie PHBV.



Obr. 4.6 Jmenovité poměrné prodloužení při přetržení PLA s hm% celulósových vláken bez a s modifikací plazmou a ozonem

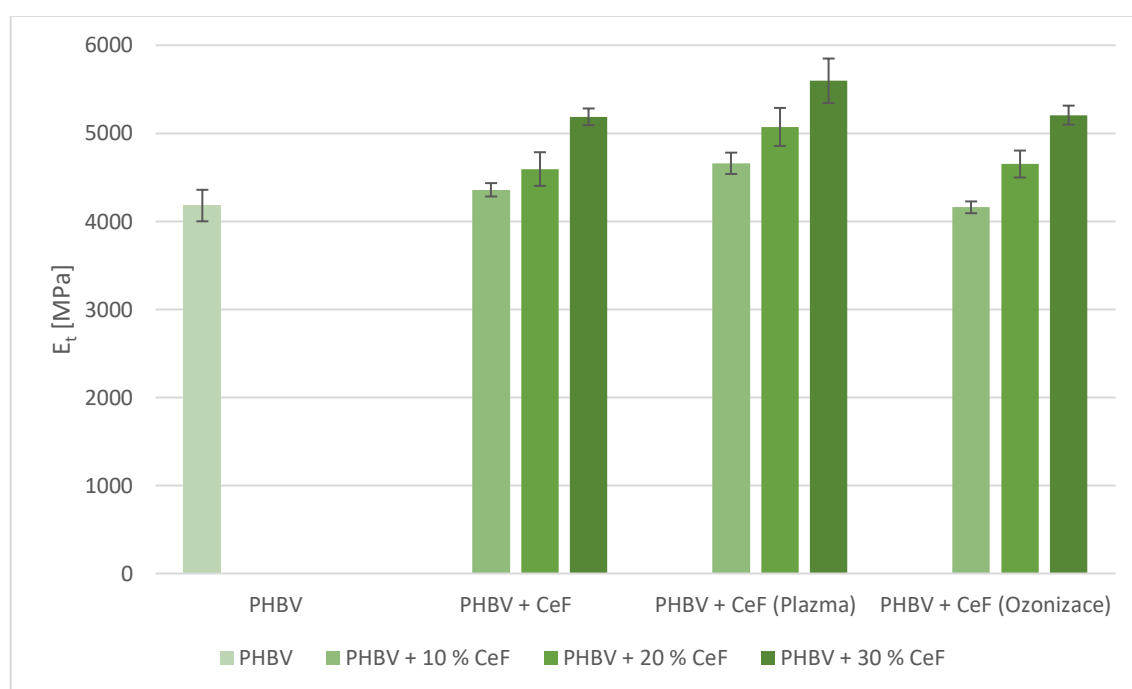


Obr. 4.7 Modul pružnosti v tahu PLA s hm% celulósových vláken bez a s modifikací plazmou a ozonem

Při hodnocení modulu pružnosti v tahu je z obr. 4.7 a tab. 3.6 zřejmé, že s přidávanými hm% celulósových vláken dochází u kompozitů k jeho nárůstu. Konkrétně při přidání 10 hm% celulósových vláken k biopolymeru PLA vzrostl modul pružnosti v tahu o 8 %. Při použití 20 a 30 hm% celulósových vláken bylo docíleno výraznějšího navýšení o 33 %, resp. o 53 %. Fyzikální a chemická modifikace povrchu celulósových vláken měla na modul pružnosti v tahu spíše negativní

vliv. Zatímco u PLA kompozitů s 10 hm% celulókových vláken je modul pružnosti v tahu nezávislý na povrchové úpravě vláken plazmou a ozonizací, u kompozitů s 20 a 30 hm% celulókových vláken dochází vlivem povrchové modifikace k jeho poklesu a to až ca o 9 %.

U kompozitů na bázi PHBV přidání 10 hm% celulókových vláken nemělo výrazný vliv na změnu modulu pružnosti v tahu vzhledem k rozptylu naměřených hodnot (viz obr. 4.8). Při použití 20 hm% celulókových vláken se modul pružnosti v tahu zvýšil pouze o 10 %, při 30 hm% celulókových vláken se zvýšil o 24 % (vzhledem k čisté biopolymerní matici PHBV). Pokud jde o hodnocení vlivu povrchové úpravy vláken lze u PHBV kompozitů (na rozdíl od kompozitů PLA) konstatovat, že plazmatická úprava vláken přispívá k zvýšení modulu pružnosti v tahu ca o 10 %, na rozdíl od ozonizace, kde výsledky korespondují s kompozity bez povrchové úpravy vláken.

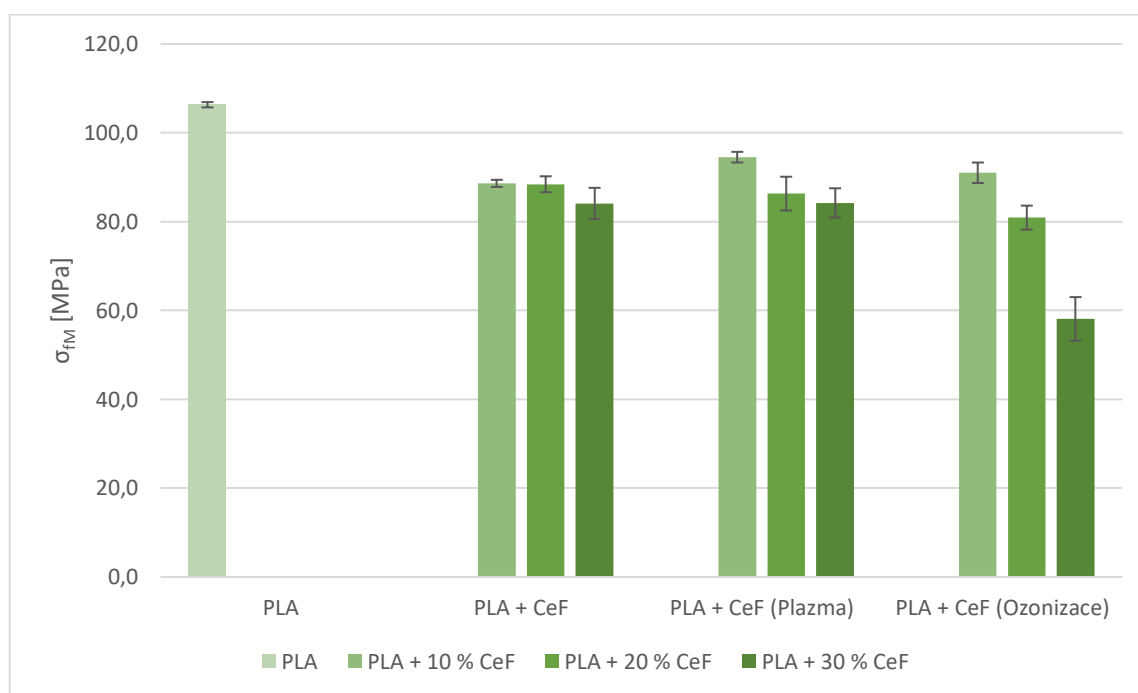


Obr. 4.8 Modul pružnosti v tahu PHBV s hm% celulókových vláken bez a s modifikací plazmou a ozonem

4.3 Vyhodnocení ohybových vlastností

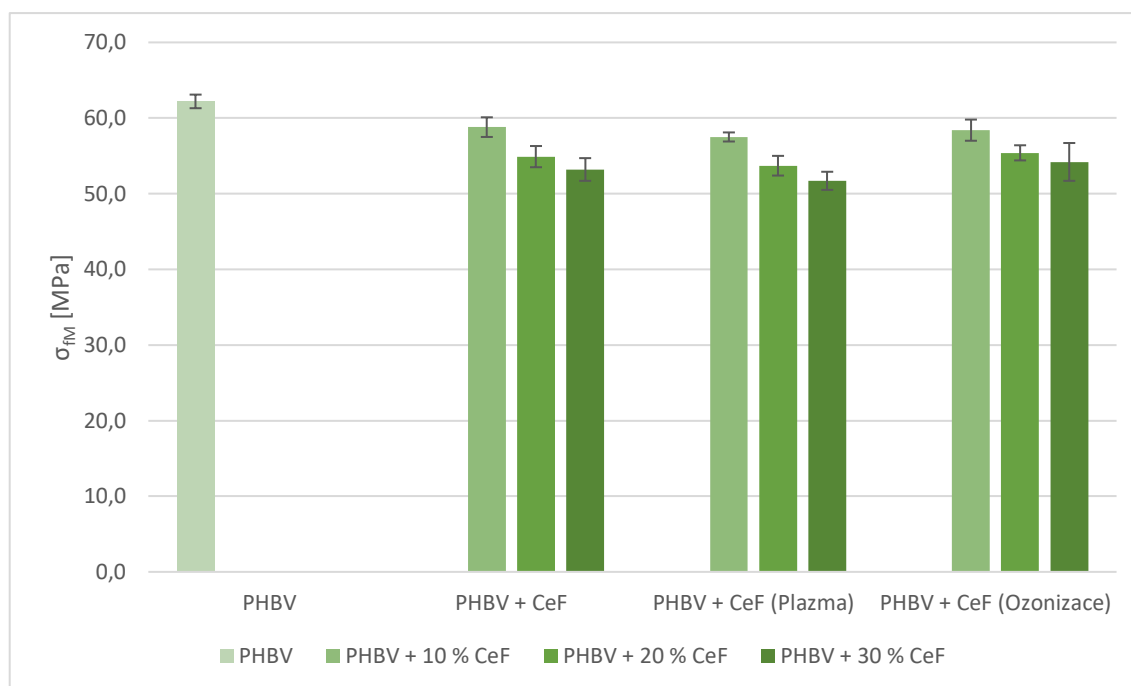
Z měření ohybových vlastností kompozitních materiálů je zřejmé, že přidáním celulókových vláken dochází u PLA a PHBV kompozitů k poklesu meze pevnosti a k nárůstu modulu pružnosti v ohybu. Zvyšování hmotnostního podílu celulókových vláken v kompozitu na bázi PLA (bez modifikace jejich povrchu) nemá žádný výrazný vliv na mez pevnosti v ohybu (viz obr. 4.9 a tab. 3.7), vzhledem k rozptylu hodnot. Přidáním 10 až 30 hm% celulókových vláken do matrice PLA se mez pevnosti v ohybu snížila o 17 % až 21 % (vzhledem k čistému biopolymeru PLA). Plazmatická modifikace povrchu vláken měla vliv pouze na mez pevnosti v ohybu u PLA kompozitů s 10 hm%

celulózových vláken, kdy došlo k zvýšení o 7 %. U PLA kompozitů s vlákny modifikovanými ozonem byl již dále pozorován pokles meze pevnosti v ohybu, jejíž hodnota byla srovnatelná s kompozity bez povrchové úpravy vláken. Pro 20 a 30 hm% celulózových vláken modifikovaných ozonem v biopolymeru PLA bylo dosaženo snížení meze pevnosti v ohybu o 8 % resp. o 31 %. Výrazný pokles meze pevnosti v ohybu, ale také v tahu (viz kap. 4.2) u kompozitů PLA s 30 hm% celulózových vláken povrchově upravených ozonem může být způsoben nežádoucím štěpením molekul přírodního organického plniva, které při větším obsahu v polymerní matrici způsobí pokles pevnosti kompozitů. Tento účinek je u PLA kompozitů (na rozdíl od PHBV kompozitů) výraznější pravděpodobně v důsledku nižší adheze celulózových vláken k PLA matrici. V navazující studii by bylo proto vhodné ověřit účinek ozonizace na molární hmotnost přírodního plniva.



Obr. 4.9 Mez pevnosti v ohybu PLA s hm% celulózových vláken bez a s modifikací plazmou a ozonem

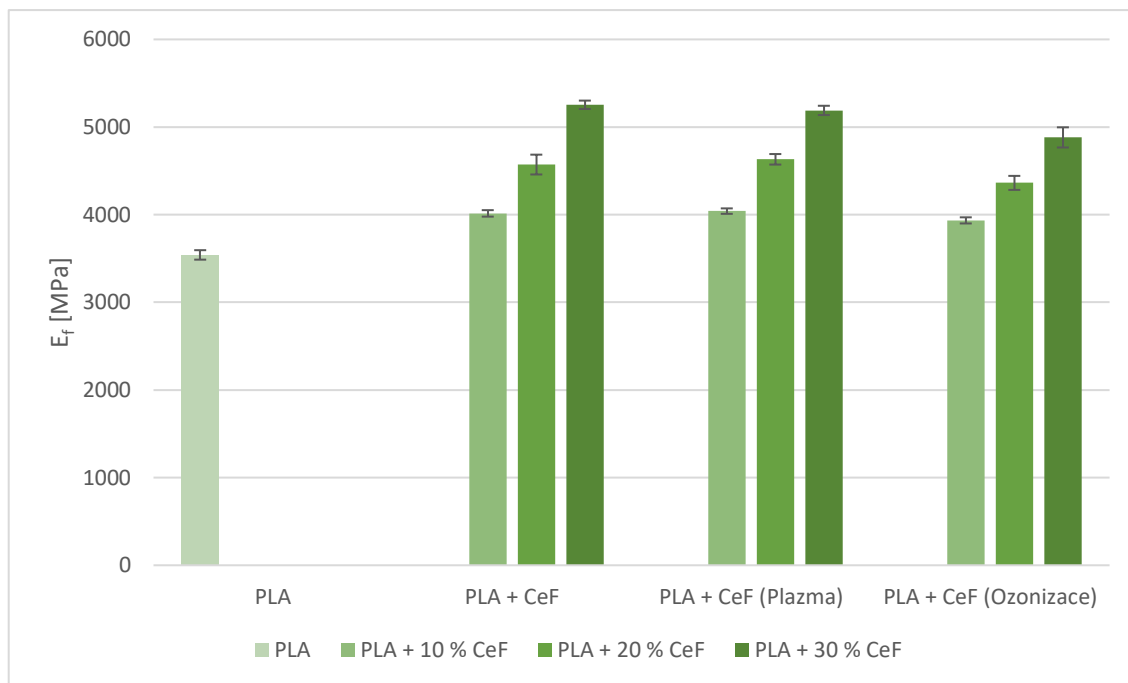
Při měření meze pevnosti v ohybu u kompozitních materiálů na bázi PHBV docházelo k výrazně nižšímu poklesu než u kompozitů na bázi PLA (viz obr. 4.10). Přídavkem 10 hm% nemodifikovaných celulózových vláken do PHBV kompozitu se snížila mez pevnosti v ohybu o 5 %, u 20 hm% celulózových vláken o 12 % a při použití 30 hm% celulózových vláken o 14 % (vzhledem k čisté matrici PHBV). Změna meze pevnosti v ohybu v závislosti na zvyšujícím se množství vláken (ve sledovaném rozsahu 10 až 30 hm%) je u PHBV kompozitu, vzhledem k rozptylu měřených hodnot, nevýznamná. Při hodnocení vlivu povrchových modifikací celulózových vláken v kompozitech na bázi PHBV lze konstatovat, že povrchové úpravy plazmou a ozonizací nemají na mez pevnosti v ohybu žádný vliv.



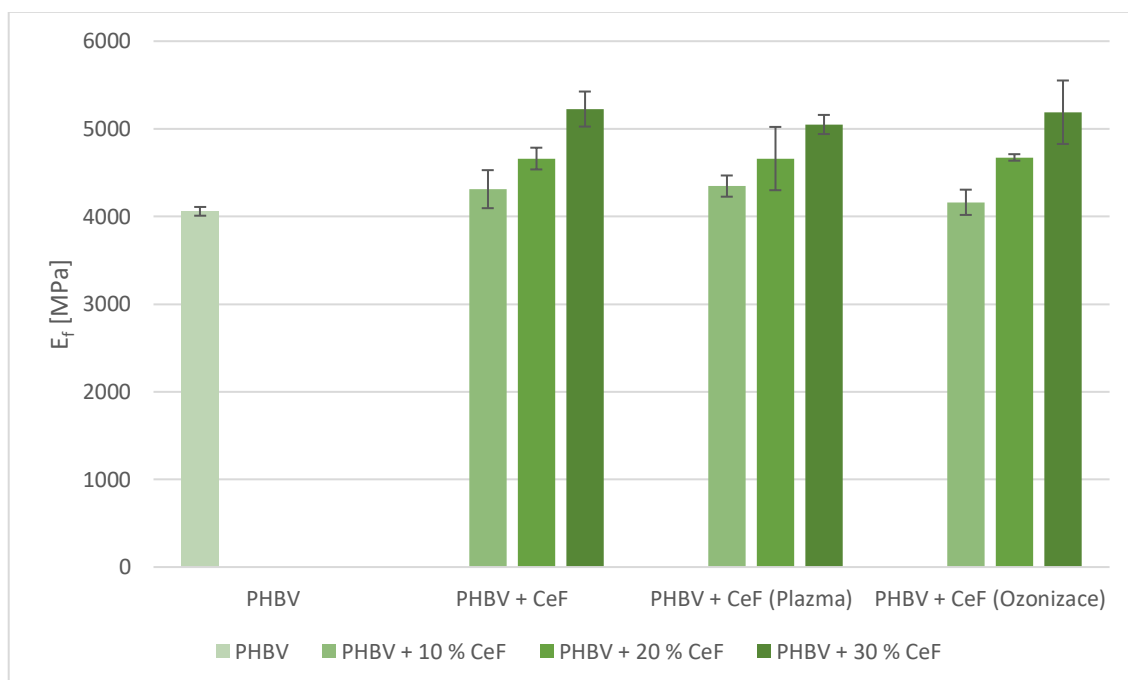
Obr. 4.10 Mez pevnosti v ohybu PHBV s hm% celulókových vláken bez a s modifikací plazmou a ozonem

Z výsledků měření ohybových vlastností lze konstatovat, že u kompozitů s rostoucím množstvím celulókových vláken dochází k nárůstu modulu pružnosti v ohybu. Použitím 10 hm% celulókových vláken v PLA kompozitu se zvýšil modul pružnosti v ohybu o 13 %, u 20 hm% celulókových vláken o 29 % a při použití 30 hm% celulókových vláken o 48 %, vzhledem k čistému biopolymeru PLA (viz obr. 4.11 a tab. 3.7). Modifikace povrchu celulókových vláken plazmou u PLA kompozitů neměla žádný pozitivní vliv na modul pružnosti v ohybu. U chemické modifikace povrchu vláken ozonem došlo u PLA kompozitů při použití 10 a 20 hm% celulókových vláken k zanedbatelnému snížení jejich modulu pružnosti v ohybu. Použitím 30 hm% celulókových vláken v kompozitu na bázi PLA došlo k snížení modulu pružnosti v ohybu o 7 %. Ozonizace celulókových vláken při jejich větším množství v PLA matrici se z hlediska mechanických charakteristik kompozitních struktur jeví jako nevýhodná.

U kompozitů na bázi PHBV došlo přidáním 10 hm% celulókových vláken ke zvýšení modulu pružnosti v ohybu o 6 %. Využitím 20 hm% celulókových vláken bylo zaznamenáno navýšení o 15 % a při použití 30 hm% celulókových vláken bylo docíleno navýšení o 29 %, oproti čistému biopolymeru PHBV (viz obr. 4.12). Při hodnocení vlivu povrchových úprav celulókových vláken lze u PHBV kompozitů konstatovat, že fyzikální modifikace plazmou ani chemická úprava vláken ozonem nemá na modul pružnosti v ohybu žádný pozitivní ani negativní vliv. V porovnání s měřením modulu pružnosti v tahu (viz kap. 4.2) lze konstatovat, že dochází k obdobnému trendu nárůstu modulu pružnosti i při namáhání kompozitních materiálů ohybem.



Obr. 4.11 Modul pružnosti v ohybu PLA s hm% celulóзовých vláken bez a s modifikací plazmou a ozonem

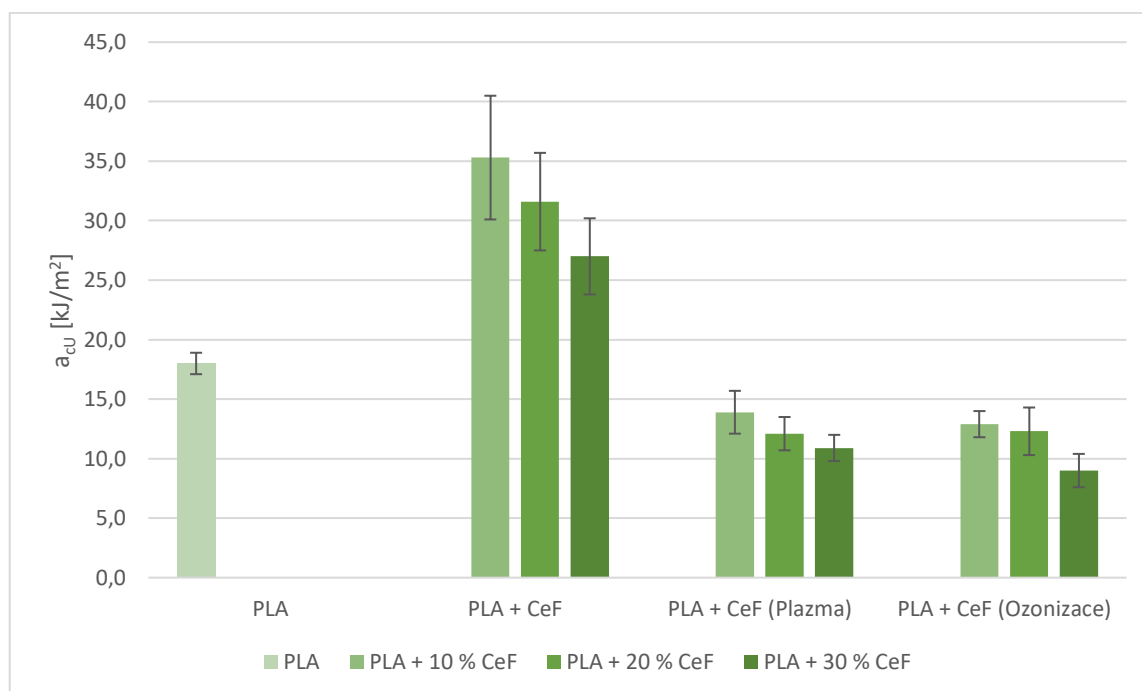


Obr. 4.12 Modul pružnosti v ohybu PHBV s hm% celulóзовých vláken bez a s modifikací plazmou a ozonem

4.4 Vyhodnocení rázových vlastností

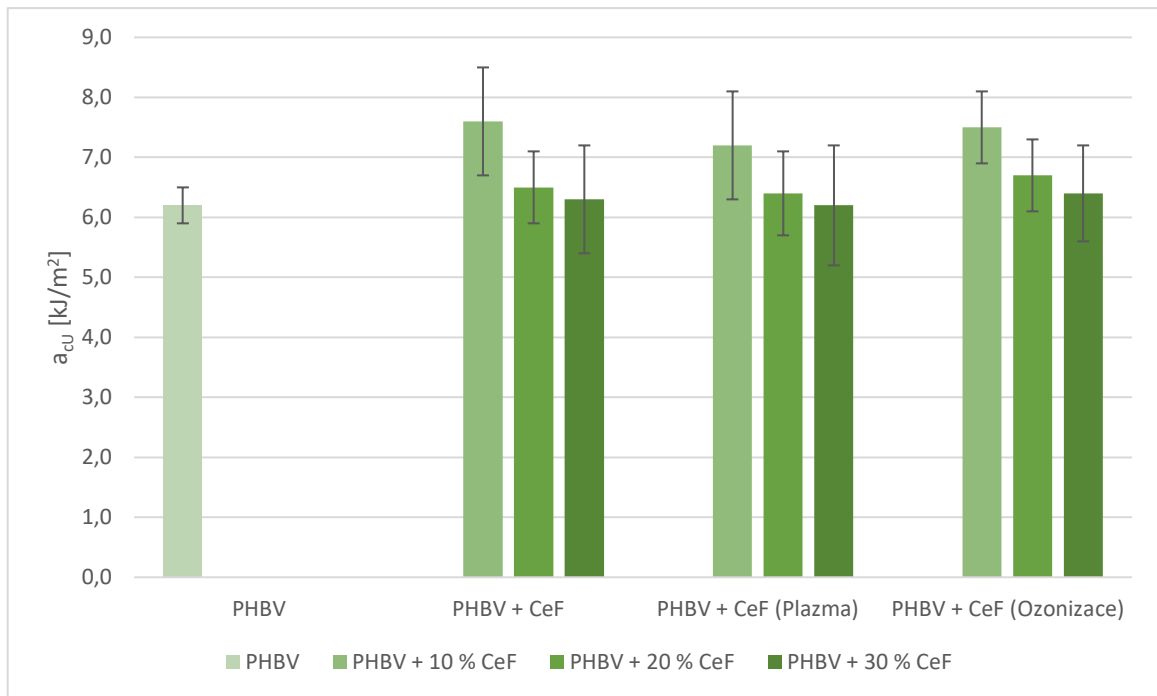
Při měření rázových vlastností kompozitních materiálů na bázi PLA s přidáním 10 hm% celulóзовých vláken byl oproti očekávání zaznamenán nárůst rázové houževnatosti téměř 2x (vzhledem k čisté matici PLA), konkrétně se jednalo o navýšení o 96 % (viz obr. 4.13 a tab. 3.18). S ohledem na rozptyl měřených hodnot lze dále konstatovat, že rázová houževnatost PLA

kompozitů se nemění se zvyšujícím se množstvím celulókových vláken. U PLA kompozitů dochází vlivem fyzikální a chemické modifikace povrchu celulókových vláken plazmou a ozonem k poklesu rázové houževnatosti ca o 60 %, oproti kompozitům s nemodifikovanými vlákny, resp. o 40 %, oproti čisté PLA matrici. Z naměřených hodnot lze tedy konstatovat, že přidavek celulókových vláken bez povrchové modifikace do kompozitu na bázi PLA vede k výraznému nárůstu rázové houževnatosti. S ohledem na dosavadní výsledky měření, kde nikde nedošlo k tak výraznému nárůstu pouhým přidáním celulókových vláken bez úpravy povrchu, je tento nárůst diskutabilní. Měření rázových vlastností PLA kompozitů by bylo vhodné zopakovat a vyloučit tak např. případnou záměnu typu PLA matrice při výrobě zkušebních vzorků.



Obr. 4.13 Rázová houževnatost PLA s hm% celulókových vláken bez a s modifikací plazmou a ozonem

Zatímco u PLA kompozitů s nemodifikovanými vlákny byl naměřen výrazný nárůst rázové houževnatosti a u modifikovaných kompozitů její výrazný pokles, nemělo u PHBV kompozitů (s ohledem na rozptyl měřených hodnot) přidání celulókových vláken téměř žádný vliv na jejich rázové charakteristiky (viz obr. 4.14). Pouze přidáním 10 hm% celulókových vláken do kompozitu na bázi PHBV došlo k navýšení průměrné hodnoty rázové houževnatosti o 23 %. Povrchová úprava celulókových vláken plazmou ani ozonizací neměla žádný pozitivní ani negativní vliv na hodnoty rázové houževnatosti PHBV kompozitů.



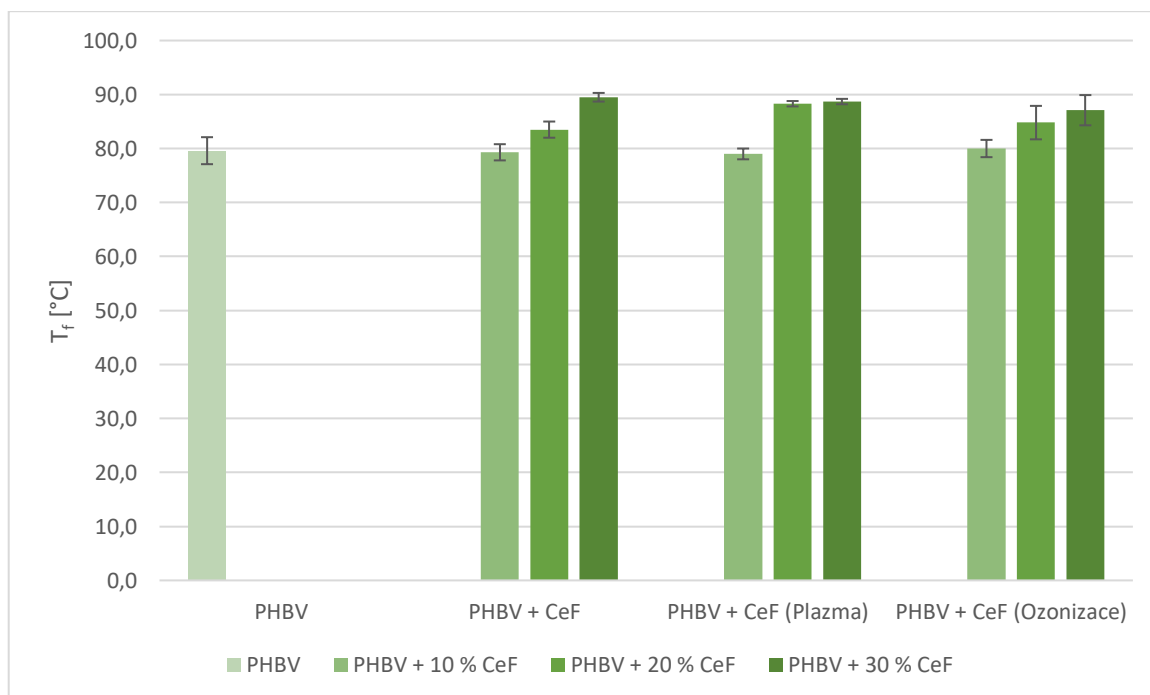
Obr. 4.14 Rázová houževnatost PHBV s hm% celulózových vláken bez a s modifikací plazmou a ozonem

4.5 Vyhodnocení teploty průhybu při zatížení

Tvarová stálost kompozitů za vyšších teplot byla stanovena pomocí teploty průhybu při zatížení. Z obr. 4.15 je zřejmé, že teplota průhybu při zatížení kompozitů na bázi PLA nepřekračuje teplotu skelného přechodu, jež je pro použitou PLA matrici přibližně 60 °C, resp. teplotu průhybu při zatížení odpovídající čisté PLA matrici. PLA polymer se nachází převážně v amorfním stavu a při reálných podmínkách chlazení během procesu vstřikování nestačí krystalizovat. Tvarová stálost výstřiku je tak omezena teplotou skelného přechodu a na této skutečnosti nemění nic ani přítomnost celulózových vláken v PLA matrici, přestože jak ukazují některé studie autorského kolektivu katedry strojírenské technologie [48], ovlivňují celulózová vlákna krystalickou strukturu PLA. Během reálných podmínek chlazení v průběhu vstřikování je změna krystalinity zanedbatelná a projevuje se při nižších rychlostech chlazení < 40 °C/min [48]. Teplota průhybu při zatížení pro 10 hm% celulózových vláken v biopolymeru PLA klesla ca o 3 °C. Dalším navýšováním hmotnostního podílu celulózových vláken se již teplota průhybu při zatížení neměnila. Použitím celulózových vláken povrchově modifikovaných ozonizací se teplota průhybu při zatížení u PLA kompozitů nemění. Úprava povrchu celulózových vláken plazmou v kompozitech na bázi PLA způsobila jen malé zvýšení teploty průhybu při zatížení. Pro 10 hm%, 20 hm% a 30 hm% celulózových vláken se teplota navýšila ca o 2 °C (oproti kompozitům s celulózovými vlákny bez povrchové úpravy).



Obr. 4.15 Teplota průhybu při zatížení PLA s hm% celulókových vláken bez a s modifikací plazmou a ozonem



Obr. 4.16 Teplota průhybu při zatížení PHBV s hm% celulókových vláken bez a s modifikací plazmou a ozonem

Z grafické závislosti zobrazené na obr. 4.16 je patrné, že u kompozitů PHBV byl na rozdíl od kompozitů PLA zaznamenán pozitivní účinek vlivu celulókových vláken na tvarovou stálost zvýšením teplotám, zejména při jejich vyšším obsahu v semikrystalické polymerní matici PHBV. Při použití 30 hm% celulókových vláken bylo docíleno zvýšení teploty průhybu při zatížení, oproti čistému biopolymeru PHBV o zhruba 10 °C, což má za následek zvýšení tepelné odolnosti

kompozitních dílů. Na tepelnou odolnost u PHBV kompozitů nemá povrchová modifikace vláken (plazmou a ozonizací) téměř žádný vliv. Pouze u 20 hm% celulóзовých vláken povrchově modifikovaných plazmou došlo ke zvýšení teploty průhybu při zatížení ca o 5 °C. Z výsledků měření tvarové stálosti kompozitů na bázi PHBV lze konstatovat, že přidáváním hmotnostního podílu celulóзовých vláken k matrici PHBV má za následek zvyšování teplotní odolnosti výsledných kompozitních dílů.

5 Závěr

Cílem této bakalářské práce bylo hodnocení užitečných vlastností biodegradabilních polymerních kompozitů na bázi PLA a PHBV, kde jako plnivo byla použita celulózní vlákna. Při experimentálním výzkumu byl vždy nejprve zkoumán čistý biopolymer PLA a PHBV, poté bylo k biopolymerům přidáno 10 hm%, 20 hm% a 30 hm% celulózních vláken bez modifikace a s modifikací jejich povrchu plazmou a ozonem.

V rámci experimentální části bakalářské práce byly hodnoceny fyzikální, mechanické a tepelné vlastnosti kompozitních materiálů. Při měření jejich hustoty byl zaznamenán rostoucí trend zvyšování obsahu celulózních vláken v kompozitech. Důvodem je jejich vyšší hustota. Pro hodnocení mechanických vlastností kompozitů byly použity tahové, ohybové a rázové zkoušky. Při měření tahových a ohybových vlastností bylo zaznamenáno snížení meze pevnosti v tahu i v ohybu u PLA a PHBV kompozitů. Plazmatická modifikace celulózních vláken u obou typů kompozitů neměla téměř žádný pozitivní vliv, který by tento pokles snížil nebo mu zabránil. Naopak při použití celulózních vláken modifikovaných ozonem došlo při měření meze pevnosti v tahu i v ohybu se zvyšujícím se jejich množstvím v PLA kompozitech ještě k výraznějšímu poklesu meze pevnosti (na rozdíl od PHBV kompozitů). Takto výrazný pokles může být způsoben nežádoucím štěpením molekul celulózních vláken v důsledku ozonizace a také jejich špatné adheze k polymerní matici. Přidáváním celulózních vláken do PLA a PHBV polymerů došlo také v souladu s očekáváním k poklesu jejich celkové tažnosti. U kompozitů na bázi semikrystalického PHBV měla celulózní vlákna menší negativní vliv na celkovou tažnost, než tomu bylo u téměř amorfních PLA kompozitů. Modifikace povrchu celulózních vláken plazmou neměla žádný vliv na celkovou tažnost PLA i PHBV kompozitů. Chemická úprava vláken ozonizací snížila celkovou tažnost pouze u kompozitů PLA s přidanými 30 hm% celulózních vláken. Rostoucí množství nemodifikovaných celulózních vláken v kompozitech PLA a PHBV má pozitivní vliv na modul pružnosti v tahu. Stejný pozitivní vliv byl potvrzen i u modulu pružnosti v ohybu pro oba typy použitých kompozitů. Fyzikální úprava celulózních vláken plazmou přispěla u PHBV kompozitů k dalšímu zvýšení hodnoty modulu pružnosti v tahu ca o 10 % (u modulu pružnosti v ohybu nebyl pozitivní efekt plazmatické úpravy povrchu vláken zaznamenán). U PLA kompozitů měla naopak plazmatická modifikace vláken spíše negativní vliv. Použití celulózních vláken modifikovaných ozonem u obou typů kompozitů bylo nevhodné. Měření rázových vlastností bylo zjištěno, že přidáním nemodifikovaných celulózních vláken do kompozitu PLA, se rázová houževnatost navýšila téměř dvounásobně (vzhledem k čisté PLA matici). Tento výrazný nárůst je v rozporu s modifikovanými celulózními vlákny plazmou a ozonem, kde došlo k snížení rázové houževnatosti oproti čisté PLA matici. Vzhledem

k dosavadním výsledkům, kdy nedocházelo k tak výrazným změnám pouhým přidáním nemodifikovaných celulókových vláken do kompozitů, by bylo vhodné měření zopakovat a vyloučit např. případnou záměnu typu PLA matrice při výrobě zkušebních vzorků, které byly určeny pro hodnocení jejich rázových charakteristik. U kompozitů PHBV se vlivem celulókových vláken jejich rázová houževnatost (s ohledem na rozptyl měřených hodnot) nemění, což lze považovat jistě za pozitivní zjištění. Metodou HDT bylo zjištěno, že přidáním nemodifikovaných celulókových vláken se teplota průhybu při zatížení PLA kompozitu mírně snižuje. Toto zjištění je způsobeno tím, že PLA matrice se nachází převážně v amorfním stavu. Z tohoto důvodu je pro PLA kompozity teplota skelného přechodu teplotou limitní. Na této skutečnosti nemění nic ani přidání modifikovaných celulókových vláken plazmou a ozonem. U kompozitů na bázi semikrystalického PHBV bylo pozorováno zvýšení teploty průhybu při zatížení zejména při zvýšeném množství celulókových vláken. Pro kompozity PHBV je toto zjištění významné, neboť zlepšuje teplotní odolnost výsledných kompozitních dílů. Z měření bylo dále zjištěno, že povrchová úprava celulókových vláken plazmou a ozonem nemá příliš pozitivní vliv na teplotu průhybu při zatížení u PHBV kompozitů.

Použitá literatura

- [1] KRATOCHVÍL, Bohumil, Václav ŠVORČÍK a Dalibor VOJTĚCH. *Úvod do studia materiálů*. 1. vydání. Praha: VŠCHT, 2005. ISBN 978-80-7080-568-8.
- [2] EHRENSTEIN, Gottfried W. *Polymerní kompozitní materiály*. 1. vydání. Praha: Scientia, 2009. ISBN 978-80-86960-29-6.
- [3] VIDA, Mikuláš. *Plastové díly automobilů se sníženou škrábatelností*. Brno, 2011. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně.
- [4] VALEŠ, Petr. *Vlastnosti kompozitů na bázi polypropylenu s částicovým plnivem rostlinného původu*. Liberec, 2017. Bakalářské práce. Technická univerzita v Liberci.
- [5] BAREŠ, Richard. *Kompozitní materiály*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1988.
- [6] MACHEK, Václav, SODOMKA, Jaromír. *Nauka o materiálu*. Praha: Nakladatelství ČVUT, 2008. ISBN 978-80-01-03927-4.
- [7] KROISOVÁ, Dora. *Biodegradovatelné polymery – úvod do problematiky*. 1. vydání. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2009. ISBN 978-80-7372-468-9.
- [8] BROGOWSKI, Jakub. *Využití biopolymerů jako obalových materiálů potravin*. Zlín, 2013. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická. Ústav analýzy a chemie potravin.
- [9] *Bio-based plastics play an essential role in the future circular plastics economy* [online]. European Bioplastics e.V., publikováno 15.5.2016. [cit. 2020-02-09]. Dostupné z: <https://www.european-bioplastics.org/bio-based-plastics-play-an-essential-role-in-the-future-circular-plastics-economy/>
- [10] Kolektiv autorů. *Moderní materiály*. 1. vydání. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2014. ISBN 978-80-7494-154-2.
- [11] SEIDL, Martin. *Příprava polymerních směsí s kontrolovanou dobou životnosti a testování jejich biorozložitelnosti*. Zlín, 2015. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická. Ústav inženýrství ochrany životního prostředí.
- [12] BĚHÁLEK, Luboš, HABR, Jiří. *Moderní plasty a vláknové kompozity Díl I. Vstřikování plastů: materiály a technologie*. 1. vydání. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2019. ISBN 978-80-7494-458-1.

- [13] BIDMONOVÁ, Hana. *Nanovláknenné membrány jako nosiče léčiv 2. Polyvinylalkohol, chitosan, kyselina (D,L) polymléčná*. Hradec Králové, 2009. Diplomová práce. Univerzita Karlova v Praze. Farmaceutická fakulta v Hradci Králové. Katedra farmaceutické technologie.
- [14] BRYCH, Petr. *Struktura a vlastnosti biopolymeru PLA s nanokrystaly celulózy povrchově upravených ligninem a modifikátorem houževnatosti*. Liberec, 2018. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci. Fakulta strojní. Katedra strojírenské technologie.
- [15] BĚHÁLEK, Luboš. *Polymery*. 2015. Verze knihy: 15. [cit. 2020-02-13]. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/16.html>
- [16] MELČOVÁ, Veronika. *Modifikace polyhydroxybutyrátu roubováním funkčních skupin*. Brno, 2015. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická. Ústav chemie materiálů.
- [17] SIGMUND, Ota. *Výzkum matric pro prepreg aplikace*. Zlín, 2017. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická.
- [18] ROTHON, R. N. *Particulate-Filled Polymer Composites*. 2. vydání. Shawbury [Shrewsbury, Shropshire]: Rapra Technology Limited 2003. ISBN: 1-85957-382-7.
- [19] DOMBKOVÁ, Julie. *Cílená příprava kompozitu na bázi PP + anorganické mikro resp. nano anorganické plnivo s různou adhezí mezivrstvou*. Brno, 2012. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická. Ústav chemie materiálů.
- [20] Všechny produkty 3M | 3M produkty Česko. *301 Moved Permanently* [online]. Copyright © 3M 2019. Všechna práva vyhrazena. [cit. 2019-10-07]. Dostupné z: https://www.3mcesko.cz/3M/cs_CZ/company-ctl/all-3m-products/~3M-Skleněné-mikrokuličky-iM30K-balení-60-kg/?N=5002385+8709313+8710650+8711017+8720060+3292645558&preselect=3293786499&rt=rud
- [21] MATOCHA, Pavel. *Hodnocení dynamicko-mechanických vlastností polymerních kompozitů*. Liberec, 2015. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci. Fakulta strojní. Katedra strojírenské technologie.
- [22] NELEŠOVSKÝ, Tomáš. *Výzkum a hodnocení hořlavosti plněných kompozitních systémů*. Zlín, 2014. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická.

- [23] NOŽIČKA, Radek. *Využití kompozitních materiálů v civilním letectví*. Brno, 2015. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství. Ústav materiálových věd a inženýrství.
- [24] FRIEDA, Tomáš. *Analýza vlastností biopolymeru s nanokrystaly celulózy povrchově upravené ligninem*. Liberec, 2017. Bakalářská práce. Technická univerzita v Liberci. Fakulta strojní. Katedra strojírenské technologie.
- [25] GERYK, Jan. *Kompozitní materiály v letectví*. Ostrava, 2019. Bakalářská práce. Technická univerzita Ostrava. Fakulta strojní. Institut dopravy.
- [26] VÁLEK, Lukáš. *Modelování plněných kompozitních systémů*. Zlín, 2016. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická. Ústav výrobního inženýrství.
- [27] ROKOS, David. *Výzkum polymerních kompozitů vyztužených přírodními vlákny*. Zlín, 2014. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická. Ústav výrobního inženýrství.
- [28] DUFRESNE, Alain. *Nanocellulose: from nature to high performance tailored materials*. Berlin: De Gruyter, 2012. ISBN 978-3-11-025456-3.
- [29] HAHN, Filip. *Pultruze biokompozitu na bázi lněných vláken*. Brno, 2015. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická. Ústav chemie materiálů.
- [30] DITTENBER, David B., GANGARAO Hota V.S. Critical review of recent publications on use of natural composites in infrastructure. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* [online]. 2012. Volume 43, Issue 8, strana 1419-1429 [cit. 2019-10-13]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.11.019>. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359835X11003903?via%3Dihub>
- [31] ŠIMKO, Milan. *Přírodní rostlinná vlákna jako vyztužující prvky polymerních matic kompozitních systémů*. Liberec, 2007. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci. Fakulta strojní. Katedra materiálu.
- [32] ŠTECHA, Michal. *Biopolymerní kompozity na bázi PLA matrice s rostlinnými vlákny kokosu*. Liberec, 2015. Bakalářská práce. Technická univerzita v Liberci. Fakulta strojní. Katedra strojírenské technologie. [cit. 2019-10-13].
- [33] PELÁNOVÁ, Markéta. *Vlastnosti biokompozitů na bázi lněných vláken*. Brno, 2015. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická. Ústav chemie materiálů.

- [34] MASNÁ, Anežka. *Textilní kompozity z přírodních vláken*. Liberec, 2018. Bakalářská práce. Technická univerzita v Liberci. Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií. Katedra chemie.
- [35] MAQSOOD, Hafiz Shahzad. *Cellulose Micro Particles from Jute*. Liberec, 2016. Disertační práce. Technická univerzita v Liberci. Fakulta textilní.
- [36] Materiálový list PLA Ingeo™ Biopolymer 3001D [online]. [cit. 2020-04-05]. Dostupné z: https://www.natureworksllc.com/~media/Files/NatureWorks/Technical-Documents/Technical-Data-Sheets/TechnicalDataSheet_3001D_injection-molding_pdf.pdf?la=en
- [37] Materiálový list PHBV ENMAT™ Thermoplastics Resin Y1000P [online]. [cit. 2020-04-05]. Dostupné z: http://www.tianan-enmat.com/pdf/TDS_Y1000P_Dec2011.pdf
- [38] Materiálový list ARBOCEL™ ZC 500 Natural Cellulose Fibers. J. Rettenmaier & Söhne GmbH + Co KG. 2013.
- [39] KRAJČOVÁ, Nela. *Ozon v textilní technologii The ozone in textile technology*. Liberec, 2013. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci. Fakulta textilní.
- [40] *Katedra strojírenské technologie* [online]. Technická univerzita v Liberci. [cit. 2020-04-18]. Dostupné z: <http://www.ksp.tul.cz/content/files/images/PAGES/komp-original.jpg>
- [41] Návod k obsluze: Xplore mikro kompounder. Xplore Instruments B. V. Sittard, The Netherlands, 2019.
- [42] Návod k obsluze: Xplore IM 12. Xplore Instruments B. V. Sittard, The Netherlands, 2018.
- [43] VAŠÍČEK, Adam. *Biodegradabilní polymerní kompozity na bázi PLA, PHBV a rýžových slupek*. Liberec, 2019. Bakalářská práce. Technická univerzita v Liberci. Fakulta strojírenská. Katedra strojírenské technologie.
- [44] ČSN EN ISO 1183-1. Plasty – Metody stanovení hustoty nelehčených plastů: Část 1: Imerzní metoda, metoda s kapalinovým pyknometrem a titrační metoda. 2013.
- [45] ČSN EN ISO 179-1. Plasty – Stanovení rázové houževnatosti metodou Charpy: Část 1: Neinstrumentovaná rázová zkouška. 2010.
- [46] ČSN EN ISO 75-1. Plasty – Stanovení teploty průhybu při zatížení: Část 1: Obecná metoda zkoušení. 2013.
- [47] ČSN EN ISO 75-2. Plasty – Stanovení teploty průhybu při zatížení: Část 2: Plasty a ebonit. 2013.

- [48] BĚHÁLEK, L., BORŮVKA, M., BRDLÍK, P. *et al.* Thermal properties and non-isothermal crystallization kinetics of biocomposites based on poly(lactic acid), rice husks and cellulose fibres. *J Therm Anal Calorim* (2020). <https://doi.org/10.1007/s10973-020-09894-3>

Seznam příloh

Příloha 1: Materiálový list PLA Ingeo 3001D

Příloha 2: Materiálový list PHBV ENMAT Y1000P

Příloha 3: Materiálový list celulókových vláken ARBOCEL ZZC 500

Příloha 4: Bezpečnostní list celulókových vláken ARBOCEL ZZC 500

Příloha 5: Záznam termického rozkladu PLA, PHBV a celulókových vláken

Příloha 6: Technické parametry zařízení Triotech Go-5labK a analyzátoru LF2000

Příloha 7: Naměřené hodnoty hustoty PLA kompozitů

Příloha 8: Naměřené hodnoty hustoty PHBV kompozitů

Příloha 9: Naměřené hodnoty tahových vlastností PLA kompozitů

Příloha 10: Naměřené hodnoty tahových vlastností PHBV kompozitů

Příloha 11: Naměřené hodnoty ohybových vlastností PLA kompozitů

Příloha 12: Naměřené hodnoty ohybových vlastností PHBV kompozitů

Příloha 13: Naměřené hodnoty rázových vlastností PLA kompozitů

Příloha 14: Naměřené hodnoty rázových vlastností PHBV kompozitů

Příloha 15: Naměřené hodnoty teploty průhybu při zatížení PLA kompozitů

Příloha 16: Naměřené hodnoty teploty průhybu při zatížení PHBV kompozitů



Ingeo™ Biopolymer 3001D Technical Data Sheet

Injection Molding Process Guide

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

Applications

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

Processing Information

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

Machine Configuration

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

Process Details

Startup and Shutdown

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

Table 1 - Typical Material & Application Properties ⁽¹⁾

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

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

Processing Temperature Profile

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

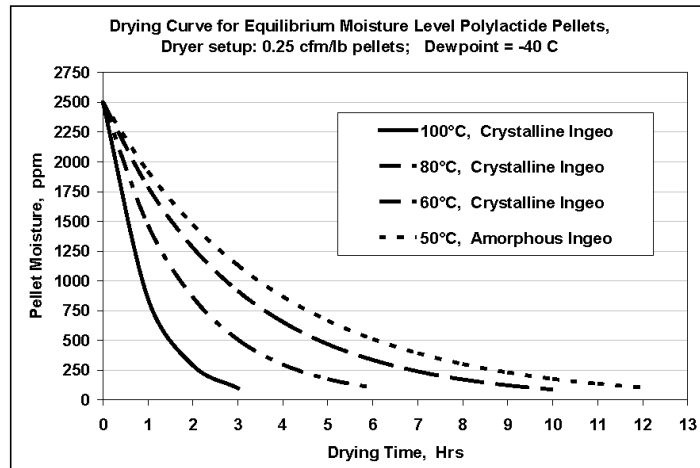
Note: These are starting points and may need to be optimized. For thin walled parts temperatures up to 450F may be needed.

Ingeo Biopolymer 3001D Technical Data Sheet

Drying

In-line drying is recommended for Ingeo resins. A moisture content of less than 0.025% (250 ppm) is recommended to prevent viscosity degradation. Polymer is supplied in foil-lined boxes or bags dried to <400 ppm. The resin should not be exposed to atmospheric conditions after drying. Keep the package sealed until ready to use and promptly dry and reseal any unused material. The drying curves for both amorphous and crystalline resins are shown to the right.

Note: Amorphous polymer must be dried below 120F (50C).



Food Packaging Status

U.S. Status

On January 3, 2002 FCN 000178 submitted by NatureWorks LLC to FDA became effective. This effective notification is part of list currently maintained on FDA's website at

<http://www.fda.gov/food/ingredientpackaginglabeling/packagingfcs/notifications/default.htm>

This grade of Ingeo biopolymers may therefore be used in food packaging materials and, as such, is a permitted component of such materials pursuant to section 201(s) of the Federal, Drug, and Cosmetic Act, and Parts 182, 184, and 186 of the Food Additive Regulations. All additives and adjuncts contained in the referenced Ingeo biopolymers formulation meet the applicable sections of the Federal Food, Drug, and Cosmetic Act. The finished polymer is approved for all food types and B-H use conditions. We urge all of our customers to perform GMP (Good Manufacturing Procedures) when constructing a package so that it is suitable for the end use.

European Status

This grade of Ingeo biopolymer complies with Plastics Regulation 10/2011 as amended. No SML's for the above referenced grade exist in Plastics Regulation 10/2011 as amended. NatureWorks LLC would like to draw your attention to the fact that the EU- Plastics Regulation 10/2011, which applies to all EU-Member States, includes a limit of 10 mg/dm² of the overall migration from finished plastic articles into food. In accordance with Plastics Regulation 10/2011 the migration should be measured on finished articles placed into contact with the foodstuff or appropriate food simulants for a period and at a temperature which are chosen by reference to the contact conditions in actual use, according to the rules laid down in Plastics Regulation 10/2011.

Please note that it is the responsibility of both the manufacturers of finished food contact articles as well as the industrial food packers to make sure that these articles in their actual use are in compliance with the imposed specific and overall migration requirements.

This grade as supplied meets European Parliament and Council Directive 94/62/EC of 20 December 1994 on packaging and packaging waste heavy metal content as described in Article 11.

Should you need further clarification, contact NatureWorks LLC.

Bulk Storage Recommendations

The resin silos recommended and used by NatureWorks LLC are designed to maintain dry air in the silo and to be isolated from the outside air. This design would be in contrast to an open, vented to atmosphere system that we understand to be a typical polystyrene resin silo. Key features that are added to a typical (example: polystyrene) resin silo to achieve this objective include a cyclone and rotary valve loading system and some pressure vessel relief valves. The dry air put to the system is sized to the resin flow rate out of the silo. Not too much dry air would be needed and there may be excess instrument air (-30°F dew point) available in the plant to meet the needs for dry air. Our estimate is 10 scfm for a 20,000 lb/hr rate resin usage. Typically, resin manufacturers specify aluminum or stainless steel silos for their own use and avoid epoxy-lined steel.

Ingeo Biopolymer 3001D Technical Data Sheet

Safety and Handling Considerations

Safety Data Sheets (SDS) for Ingeo biopolymers are available from NatureWorks. SDS's are provided to help customers satisfy their own handling, safety, and disposal needs, and those that may be required by locally applicable health and safety regulations. SDS's are updated regularly; therefore, please request and review the most current SDS's before handling or using any product.

The following comments apply only to Ingeo biopolymers; additives and processing aids used in fabrication and other materials used in finishing steps have their own safe-use profile and must be investigated separately.

Hazards and Handling Precautions

Ingeo biopolymers have a very low degree of toxicity and, under normal conditions of use, should pose no unusual problems from incidental ingestion or eye and skin contact. However, caution is advised when handling, storing, using, or disposing of these resins, and good housekeeping and controlling of dusts are necessary for safe handling of product. Pellets or beads may present a slipping hazard.

No other precautions other than clean, body-covering clothing should be needed for handling Ingeo biopolymers. Use gloves with insulation for thermal protection when exposure to the melt is localized. Workers should be protected from the possibility of contact with molten resin during fabrication.

Handling and fabrication of resins can result in the generation of vapors and dusts that may cause irritation to eyes and the upper respiratory tract. In dusty atmospheres, use an approved dust respirator.

Good general ventilation of the polymer processing area is recommended. At temperatures exceeding the polymer melt temperature (typically 175°C), polymer can release fumes, which may contain fragments of the polymer, creating a potential to irritate eyes and mucous membranes. Good general ventilation should be sufficient for most conditions. Local exhaust ventilation is recommended for melt operations. Use safety glasses (or goggles) to prevent exposure to particles, which could cause mechanical injury to the eye. If vapor exposure causes eye discomfort, improve localized fume exhausting methods or use a full-face respirator.

The primary thermal decomposition product of PLA is acetaldehyde, a material also produced during the thermal degradation of PET. Thermal decomposition products also include carbon monoxide and hexanal, all of which exist as gases at normal room conditions. These species are highly flammable, easily ignited by spark or flame, and can also

auto ignite. For polyesters such as PLA, thermal decomposition producing flammable vapors containing acetaldehyde and carbon monoxide can occur in almost any process equipment maintaining PLA at high temperature over longer residence times than typically experienced in extruders, fiber spinning lines, injection molding machines, accumulators, pipe lines and adapters. As a rough guideline based upon some practical experience, significant decomposition of PLA will occur if polymer residues are held at temperatures above the melting point for prolonged periods, e.g., in excess of 24 hours at 175°C, although this will vary significantly with temperature.

Combustibility

Ingeo biopolymers will burn. Clear to white smoke is produced when product burns. Toxic fumes are released under conditions of incomplete combustion. Do not permit dust to accumulate. Dust layers can be ignited by spontaneous combustion or other ignition sources. When suspended in air, dust can pose an explosion hazard. Firefighters should wear positive-pressure, self-contained breathing apparatuses and full protective equipment. Water or water fog is the preferred extinguishing medium. Foam, alcohol-resistant foam, carbon dioxide or dry chemicals may also be used. Soak thoroughly with water to cool and prevent re-ignition.

Disposal

DO NOT DUMP INTO ANY SEWERS, ON THE GROUND, OR INTO ANY BODY OF WATER. For unused or uncontaminated material, the preferred option is to recycle into the process otherwise, send to an incinerator or other thermal destruction device. For used or contaminated material, the disposal options remain the same, although additional evaluation is required. Disposal must be in compliance with Federal, State/Provincial, and local laws and regulations.

Environmental Concerns

Generally speaking, lost pellets, while undesirable, are benign in terms of their physical environmental impact, but if ingested by wildlife, they may mechanically cause adverse effects. Spills should be minimized, and they should be cleaned up when they happen. Plastics should not be discarded into the environment.

Product Stewardship

NatureWorks has a fundamental duty to all those that use our products, and for the environment in which we live. This duty is the basis for our Product Stewardship philosophy, by which we assess the health and environmental information on our products and their intended use, and then take

Ingeo Biopolymer 3001D Technical Data Sheet

appropriate steps to protect the environment and the health of our employees and the public.

Customer Notice

NatureWorks encourages its customers and potential users of its products to review their applications from the

standpoint of human health and environmental quality. To help ensure our products are not used in ways for which they were not intended or tested, our personnel will assist customers in dealing with ecological and product safety considerations. Your sales representative can arrange the proper contacts. NatureWorks literature should be consulted prior to the use of the company's products.

NOTICE:

No freedom from infringement of any patent owned by NatureWorks LLC or others is to be inferred. No information in this publication can be considered a suggestion to infringe patents.

The technical information, recommendations and other statements contained in this document are based upon tests or experience that NatureWorks believes are reliable, but the accuracy or completeness of such information is not guaranteed. Many factors beyond NatureWorks control can affect the use and performance of a NatureWorks product in a particular application, including the conditions under which the product is used and the time and environmental conditions in which the product is expected to perform. Since these factors are uniquely within the user's knowledge or control, it is essential that the user evaluate the NatureWorks product to determine whether it is fit for a particular purpose and suitable for the user's method of application. In addition, because use conditions are outside of NatureWorks control and applicable laws may differ from one location to another and may change with time, Customer is solely responsible for determining whether products and the information in this document are appropriate for Customer's use and for ensuring that Customer's workplace, use and disposal practices are in compliance with applicable laws and regulations. NatureWorks LLC assumes no obligation or liability for the information in this document.

NATUREWORKS MAKES NO WARRANTY, EXPRESS OR IMPLIED, REGARDING THE INFORMATION CONTAINED HEREIN OR ITS PRODUCTS, INCLUDING BUT NOT LIMITED TO ANY WARRANTY AS TO ACCURACY OR COMPLETENESS OF INFORMATION, OR ANY IMPLIED WARRANTY OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE.

NOTICE REGARDING PROHIBITED USE RESTRICTIONS: Unless specifically agreed to in writing by NatureWorks, NatureWorks LLC will not knowingly sell or sample any product into any of the following commercial or developmental applications (i) components of or packaging for tobacco products, (ii) components of products intended for human or animal consumption, (iii) any application that is intended for any internal contact with human body fluids or body tissues, (iv) as a critical component in any medical device that supports or sustains human life, (v) in any product that is designed specifically for ingestion or internal use by pregnant women, (vi) in any application designed specifically to promote or interfere with human reproduction, (vii) in microbeads, including those used in personal care/cosmetic applications, or (viii) to manufacture bottles or bottle pre-forms in North America.

For additional information please contact NatureWorks via our [website](#) on the tab called [FAQ's](#) or by clicking [here](#).

 NatureWorks
15305 Minnetonka Blvd., Minnetonka, MN 55345

Technical Data Sheet & Processing Guide

Product Name: ENMAT PHBV resin

Product Code: Y1000P

Revision date: 2011/12/29

ENMAT™ Thermoplastics Resin Y1000P

ENMAT Y1000P is a thermoplastics resin that can be used as a primary composition in the following applications:

- Injection molding
- Thermoforming
- Blown films
- Extrusions

Typical Material Properties

Specific Gravity	1.25
Yield Stress (MPa)	31-36
Tensile Strength (MPa)	39
Elongation at Break (%)	2
Young's Modulus	2800-3500
Flexural Modulus	3520-4170
Vicat softening temperature (°C)	166
Notched Izod Impact (J/m)	22
DSC Melting Point (°C)	170-176

PHBV and ENMAT Pelletized Products - Injection Molding Guide

This information is intended for use only as a guide for the injection molding of Tianan ENMAT™ Y1000P pelletized products. It contains generalized concerns for safety, process conditions, and tooling.

Since injection molding covers a wide arena of applications and polymers, an experimental approach using these products at your facility will have to be completed to determine what tooling and mode of operation will work best. Testing of the molded products is also recommended in order to make sure it meets customer requirements.

1.0 Safety and Handling Precautions

All safety precautions normally followed in the handling and processing of melted thermoplastics should be followed for Tianan ENMAT™ Y1000P.

As with most thermoplastics, melt processing and the variability of those conditions may result in minor decomposition. Crotonic acid, cyclic dimer, carbon monoxide, tetrahydrofuran are minor decomposition products and will increase in levels if the melt temperature exceeds approx. 185 °C.

Technical Data Sheet & Processing Guide

Product Name: ENMAT PHBV resin
Product Code: Y1000P

Revision date: 2011/12/29

The use of monomer fume hoods or exhausts near melt processing equipment is typically recommended.

Tianan ENMAT™ Y1000P resin is considered non-hazardous according to DOT (US Department of Transportation) shipping regulations.

When handling Tianan ENMAT™ Y1000P resin at room temperature, avoid direct skin and eye contact along with conditions that promote dust formation. For further information consult the supplied MSDS.

As with any melted thermoplastic waste, melted Tianan ENMAT™ Y1000P resin waste should be allowed to cool before being placed into any waste container to minimize fire risks.

2.0 Pellet Storage and Blending Recommendation

Tianan ENMAT™ Y1000P resin should be stored in an environment designed to minimize moisture uptake. Product should also be stored in a cool place at temperatures below 122°F (50°C). Product should be kept sealed until ready for loading into the blending and/or drying system.

Bulk resin that is stored in closed silos and hoppers for extended periods (more than 6 hrs) should be kept purged with dry air or nitrogen to minimize moisture pickup.

In the case of outside storage, the unopened container should be brought into the production area and allowed to equilibrate for a minimum of 24 hours before opening to prevent excessive condensation.

3.0 Resin Properties

Tianan ENMAT™ Y1000P resin is specifically designed for Injection Molding applications. Typical processing temperature settings are given in the table below:

Feed Temperature	135°C	* Note: <i>It is extremely important to heat the mold cavity to at least 60°C to ensure the parts crystallize to their maximum amount in the mold.</i>
Compression Section	145°C	
Metering Section	155°C	
Adapter	160°C	
Die	160°C	
Screw Speed	40-50 rpm	
Mold Temperature *	60°C	

4.0 Drying

Tianan ENMAT™ Y1000P resin can be successfully dried using most standard drying systems. Recommended conditions are provided for standard desiccant based column dryers.

It is recommended that Tianan ENMAT™ Y1000P resin should be dried to a maximum of 250 ppm of moisture as measured by a Karl Fischer method.

Technical Data Sheet & Processing Guide

Product Name: ENMAT PHBV resin
Product Code: Y1000P

Revision date: 2011/12/29

A moisture level lower than 250 ppm will not adversely affect the stability of Tianan Tianan ENMAT™ Y1000P resin, but will increase the viscosity stability over time at elevated temperatures. Processes that have unusually long residence times or result in melt temperatures greater than 170°C should only process Tianan ENMAT™ Y1000P resin at moisture levels less than 50 ppm for maximum retention of molecular weight and physical properties. Material is supplied in foil-lined bags. Keep the package sealed until ready for use and promptly dry and reseal any unused material.

Typical Tianan ENMAT™ Y1000P Resin, Raw Material Drying Conditions.

Typical desiccant dryer regeneration temperatures should not exceed 100°C for Tianan ENMAT™ Y1000P resin.

To prevent issues with pellet bridging, sticking or melting, the drying system should be verified to ensure temperature control is adequate during operation as well as during regeneration cycles since valve leakage is common in many systems.

Installation of a water-cooled after-cooler may be necessary to prevent the drying air temperature from exceeding the recommended set point when drying.

5.0 Melt Processing

Prior to introducing Tianan ENMAT™ Y1000P resin into any melt processing system, the system should be properly cleaned and purged to prevent any polymer cross contamination.

Ensure that the feeding and blending equipment is thoroughly cleaned and free from dust and contamination.

Ensure that all potential “dead space” areas such as elbows transitions and slide gates have all dust and granules completely removed. The purging procedures below are recommended for optimal removal of other polymers.

5.1 Tianan ENMAT™ Y1000P Resin Purging Procedure

Following PET, PA, or HDPE or other thermoplastics in your system:

1. Purge with low MFI (<1) PP at normal PET/ PA operating temperatures. Purge 10-30 minutes as necessary. Let system empty as much as possible. Clean out hopper as much as possible.
2. Introduce a high melt flow PP (5-8 MFR) and change to normal Tianan ENMAT™ Y1000P resin operating temperatures.
3. Purge 10-30 minutes as necessary. Let system empty as much as possible.
4. Stop injection molder and completely clean all hoppers, elbow, slide gates, dryers, hopper loaders bins, hopper loader filters and material conveying lines of residual PET, PA or HDPE and PP. Load Tianan ENMAT™ Y1000P resin into material handling system.
5. Transition to Tianan ENMAT™ Y1000P resin and purge following again until melt is clear of any contamination.

Technical Data Sheet & Processing Guide

Product Name: ENMAT PHBV resin
Product Code: Y1000P

Revision date: 2011/12/29

6. At the completion of the run, purge all Tianan ENMAT™ Y1000P resin from the extrusion system, using a moderate to low melt index PP, immediately after completion of the production run.

Notes:

1. It is critical that all drying and conveying/receiving systems be free of any PET or PP and is vacuumed to ensure that there is no remaining polymer dust, before adding Tianan ENMAT™ Y1000P resin.

PET or Nylons will not melt at Tianan ENMAT™ Y1000P resin operating temperatures and will block screens if it is present in the system.

2. The brand of PP used for purging is unimportant, as long as it does not thermally cross-link.

5.2 Injection Mold Machine Recommendations

Tianan ENMAT™ Y1000P resin will injection mold on most conventional equipment. However, it is important to ensure the machine is completely purged of other materials as described above. Additionally, the mold must be heated to at least 60°C to ensure maximum crystallinity and easy ejection of the final part from the mold. If difficulties are encountered with part ejection, even with the mold heated, it is advisable to add a mold release agent such as stearic acid and its derivatives, eucicamide or other known mold release agents. Sodium derivatives should be avoided since these may accelerate degradation of the polymer.

All information on this Data Sheet is based on the present state of our knowledge with no guarantee of any kind whatsoever, whether implied or expressed, since conditions of use are outside our control. Each customer should establish his own rules and take proper steps appropriate to the circumstances within his control and must take responsibility for observing existing laws and regulations. This Data Sheet does not form part of the conditions of sale of our products and is of a general nature.

Some typical injection molded articles are illustrated below:

Technical Data Sheet & Processing Guide

Product Name: ENMAT PHBV resin
Product Code: Y1000P

Revision date: 2011/12/29



Data Sheet

Grade
ZZC 500

ARBOCEL

Natural cellulose fibers

Basic raw material

Technical raw cellulose

Characteristics

Medium sized fiber, grey

Chemical and physical properties

Cellulose content	~	80 %
Oxide ash (850 °C, 4 h)	~	15 %
pH-value (5 % suspension)		6.5 - 8.5
Average fiber length		400 µm
Average fiber thickness		45 µm
Bulk density (in accordance with DIN EN ISO 60)		75 g/l - 105 g/l

Screen analysis (in accordance with DIN EN ISO 4610/air jet sieve) with an interior mesh aperture of:

<u>> 200 µm</u>	<u>> 32 µm</u>
max. 10 %	max. 90 %

General remarks

ARBOCEL cellulose fibers are environment friendly products, gained from replenishable raw materials. Among other things, they are used as thickeners, for fiber reinforcement, as an absorbent and diluent or as a carrier and filler in most manifold application fields.

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

Cellulose CAS-Nr.: 9004-34-6

Release date: 2013-08 / 1 page



J. RETTENMAIER & SÖHNE GMBH + CO KG
Fibers designed by Nature
Holzmühle 1
D-73494 Rosenberg

Telephone: +49 7967 152-0
Telefax: +49 7967 152-222



**Safety Data Sheet according to
Regulation (EC) No. 1907/2006 (REACH)**

Version: 5

Revision date: 22.09.2014

SECTION 1: Identification of the substance/mixture and of the company/undertaking

1.1. Product identifier

ARBOCEL ZZC 500

Technical raw cellulose

CAS No.: 9004-34-6
EC No.: 232-674-9
INDEX No.: not relevant
REACH No.: do not require registration

1.2. Relevant identified uses of the substance or mixture and uses advised against

Relevant identified uses: The product is intended for professional use.

Uses advised against: not relevant

1.3. Details of the supplier of the safety data sheet

Supplier (manufacturer/importer/only representative/downstream user/distributor)

J.RETTENMAIER & SÖHNE GMBH + CO KG

Holzmühle 1
D 73494 Rosenberg
Germany

Telephone: +49 7967 152 0
Telefax: +49 7967 152 222

Information contact
Information

Information telephone: +49 7967 152 0
Information telefax: +49 7967 152 222
E-mail (competent person): Reinhard.Kurz@irs.de
Website: www.irs.de

1.4. Emergency telephone number

Telephone: +49 7967 152 199

SECTION 2: Hazards identification

2.1. Classification of the substance or mixture

Regulation (EC) No. 1272/2008: not relevant

Directive 67/548/EEC: not relevant

2.2. Label elements

Classification according to Regulation (EC) No. 1272/2008 [CLP]

not relevant

Classification according to Directive 67/548/EEC or 1999/45/EC

not relevant

2.3. Other hazards

This material is combustible, but will not ignite readily.

The substance does not require registration according to Regulation (EC) No 1207/2006 [REACH].

SECTION 3: Composition / information on ingredients

3.1. Substances

not relevant

3.2. Mixtures

Composition/information on ingredients

Substance:	EC-no.:	CAS-No.:	INDEX no.:	REACH-no.:	Concentration:	Classification: EC 1272/2008(CLP):	Classification: 67/548/EEC:
Cellulose	232-674-9	9004-36-4	not relevant	not relevant	80 – 90 %	not relevant	not relevant
Calcium carbonate	207-439-9	471-34-1	not relevant	not relevant	10 – 20 %	not relevant	not relevant

Substance with a common (EC) occupational exposure limit value

Substance:	EC-no.:	CAS-No.:	INDEX no.:	REACH-no.:	Concentration:	Classification: EC 1272/2008(CLP):	Classification: 67/548/EEC:
not relevant	not relevant	not relevant	not relevant	not relevant	not relevant	not relevant	not relevant

(Full text of R-, H- and EUH-phrases: see section 16.)

Additional information

The substance does not require registration according to REACH.

SECTION 4: First aid measures

4.1. Description of first aid measures

General information: When in doubt or if symptoms are observed, get medical advice.
Following inhalation: Provide fresh air.
Following skin contact: not relevant
After eye contact: Rinse immediately carefully and thoroughly with eye-bath or water.
In case of eye irritation consult an ophthalmologist.
After ingestion: not relevant

Self-protection of the first aider: not relevant

4.2. Most important symptoms and effects, both acute and delayed

Symptoms: No known symptoms to date.
Nature of Hazard: not relevant

4.3. Indication of any immediate medical attention and special treatment needed

Notes for the doctor: Treat symptomatically.
Special treatment: Treat symptomatically.

SECTION 5: Firefighting measures

5.1. Extinguishing media

Suitable extinguishing media: Water. Carbon dioxide (CO₂). Foam. Dry extinguishing powder.
Unsuitable extinguishing media: High power water jet.

5.2. Special hazards arising from the substance or mixture

In case of fire may be liberated: Carbon monoxide. Carbon dioxide.

5.3. Advice for firefighters

General information
Danger of dust explosion.

Special protective equipment for firefighters:

In case of fire: Wear self-contained breathing apparatus.

Additional information

Fire class A (Fires of solids, mainly organic nature, which normally burn down under glow forming).

SECTION 6: Accidental release measures

6.1. Personal precautions, protective equipment and emergency procedures

For non-emergency personnel:

Avoid generation of dust.

For emergency responders:

Wear breathing apparatus if exposed to vapours/dusts/aerosols.

Avoid generation of dust.

See protective measures under point 7 and 8.

6.2. Environmental precautions

No special environmental measures are necessary.

6.3. Methods and material for containment and cleaning up

Take up mechanically.

Avoid generation of dust.

Do not use a dry brush as dust clouds or static can be created.

6.4. Reference to other sections

Disposal: see section 13.

Personal protective equipment: see section 8.

SECTION 7: Handling and storage

7.1. Precautions for safe handling

Advices on safe handling

If handled uncovered, arrangements with local exhaust ventilation should be used if possible.

It is recommended to design all work processes always so that the following is excluded:

Inhalation of dust/particles

Technical measures

Measures to prevent aerosol and dust generation:

Provide adequate ventilation as well as local exhaustion at critical locations.

Dust should be exhausted directly at the point of origin.

Precautions against fire and explosion

The product is: Combustible.

Danger of dust explosion.

Keep away from heat/sparks/open flames/hot surfaces. - No smoking.

Have fire-extinguishers in readiness before opening containers.

Additional information

Recommendations for handling:

210 Keep away from heat, hot surfaces, sparks, open flames and other ignition sources. - No smoking.

240 Ground/bond container and receiving equipment.

241 Use explosion-proof electrical/ventilating/lighting/ ?/ equipment.

280 Wear protective gloves/protective clothing/eye protection/face protection.

7.2. Conditions for safe storage, including any incompatibilities

Technical measures and storage conditions

not relevant

Packaging materials

not relevant

Requirements for storage rooms and vessels

irrelevant

Hints on joint storage

not relevant

Storage class: 11 Combustible solids.

Further information on storage conditions

Protect against: Humidity

Storage temperature: not relevant

Relative air humidity (%): not relevant

Storage stability: at least 5 years

Maximum storage period (time): not relevant

7.3. Specific end use(s)

not relevant

SECTION 8: Exposure controls/personal protection

8.1. Control parameters

Occupational exposure limit value

Substance:	CAS-No.:	Source:	Occupational exposure limit value:	Limitation of exposure peaks:	Remark:
Cellulose	9004-34-6	GESTIS	10 mg/m ³		OEL AU
Cellulose	9004-34-6	GESTIS	10 mg/m ³		OEL CA-Ontario
Cellulose	9004-34-6	GESTIS	10 mg/m ³ inhalable aerosol 4 mg/m ³ respirable aerosol		OEL GB
Cellulose	9004-34-6	GESTIS	10 mg/m ³ Inhalable fraction 4 mg/m ³ respirable fraction		OEL IE
Cellulose	9004-34-6	GESTIS	10 mg/m ³		OEL NZ
Cellulose	9004-34-6	GESTIS	10 mg/m ³ total dust 5 mg/m ³ respirable aerosol		OEL US – NIOSH
Cellulose	9004-34-6	GESTIS	15 mg/m ³ total dust 5 mg/m ³ respirable dust		OEL US – OSHA
Calcium carbonate	471-34-1	GESTIS	10 mg/m ³ inhalable dust		OEL AU
Calcium carbonate	471-34-1	GESTIS	10 mg/m ³ inhalable aerosol 4 mg/m ³ respirable aerosol		OEL GB
Calcium carbonate	471-34-1	GESTIS	10 mg/m ³ Inhalable fraction 4 mg/m ³ respirable fraction		OEL IE
Calcium carbonate	471-34-1	GESTIS	10 mg/m ³ inhalable dust		OEL NZ
Calcium carbonate	471-34-1	GESTIS	15 mg/m ³ total dust 5 mg/m ³ respirable dust		OEL US - OSHA

Substance with a common (EC) occupational exposure limit value

Substance:	CAS-No.:	Source:	Occupational exposure limit value:	Limitation of exposure peaks:	Remark:
not relevant	not relevant	not relevant	not relevant	not relevant	not relevant

DNEL-/PNEC-values

DNEL value

Substance:	CAS-No.:	DNEL/DMEL	Industry	Professional	consumer
Calcium carbonate	471-34-1	Inhalation Long time (repeat)	10 mg/m ³	10 mg/m ³	not relevant

PNEC Value

Substance:	CAS-No.:	PNEC	Worker, industry	Worker, professional	consumer
not relevant	not relevant	not relevant	not relevant	not relevant	not relevant

Risk management measures according to used control banding approach

not relevant

Additional information

not relevant

8.2. Exposure controls

Occupational exposure controls

If technical exhaust or ventilation measures are not possible or insufficient, respiratory protection must be worn.

General protection and hygiene measures

Minimum standard for preventive measures while handling with working materials are specified in the TRGS 500.

Personal protection equipment

Respiratory protection necessary at: Dust formation.

Respiratory protection

Suitable respiratory protection apparatus: Filtering Half-face mask (DIN EN 149)

Half-face mask or quarter face piece: maximum use concentration for substances with exposure limits:

P1 filter: up to a max. of 4 times the exposure limit.

P2 filter: up to a max. of 10 times the exposure limit.

P3 filter: up to a max. of 30 times the exposure limit.

Observe the wear time limits according GefStoffV in combination with the rules for using respiratory protection apparatus (BGR 190).

The filter class must be suitable for the maximum contaminant concentration

(gas/vapour/aerosol/particulates) that may arise when handling the product.

If the concentration is exceeded, self-contained breathing apparatus must be used!

Hand protection

Hand protection is not required

Eye/face protection

Dust protection eye glasses.

Body protection

Body protection: not applicable.

Environmental exposure controls

See chapter 7. No additional measures necessary.

Consumer exposure controls

not relevant

Exposure Scenario

not relevant

SECTION 9: Physical and chemical properties

9.1. Information on basic physical and chemical properties

Appearance

Physical state:	Powder
Colour:	grey
Odour:	odourless
Odour threshold:	not relevant

Safety relevant basis data

Parameter		unit	remark
Density:	approx. 1.5	g/cm ³	
Bulk density:	75 - 105	kg/m ³	
pH:	6.5 - 8.5		
Melting point/freezing point:			not applicable
Initial boiling point and boiling range:			not applicable
Flash point:			not determined
Flammability (solid, gas):			not relevant
Explosivity:			Dust explosive
Lower explosion limit:	30	g/m ³	
Upper explosion limit:	11000	g/m ³	
Ignition temperature:			not determined
Decomposition temperature:	approx. 200	°C	
Oxidizing potential:			not oxidizing.
Vapour pressure:			not applicable
Vapour density:			not applicable
Evaporation rate:			not applicable
Water solubility:			insoluble
Fat solubility:			insoluble
Soluble in:			not relevant
Partition coefficient: n-octanol/water:			not applicable
Viscosity:			not applicable
Solvent separation test:			not applicable
Solvent content:			not relevant

9.2. Other information

Dust explosion category: St 1
Minimum ignition energy in mJ: 30
Minimum ignition temperature of a dust cloud (C°): 400
Flammability and burning behaviour of dust layers: combustion rate (BZ) 5
Minimum ignition temperature of a 5 mm dust layer (glowing temperature): >= 330 °C
Maximum explosion pressure in bar: < 9.5
KSt-value in bar m s⁻¹: < 200

The product has not been tested.
The statement is derived from products of similar composition.

SECTION 10: Stability and reactivity

10.1. Reactivity

not relevant

10.2. Chemical stability

not relevant

10.3. Possibility of hazardous reactions

not relevant

10.4. Conditions to avoid

Decomposition takes place from temperatures above: approx. 200 °C

10.5. Incompatible materials

not relevant

10.6. Hazardous decomposition products

Carbon monoxide. Carbon dioxide (CO₂)

Additional information

not relevant

SECTION 11: Toxicological information

11.1. Information on toxicological effects

not relevant

Acute toxicity

Substance:	CAS-No.:	Toxicological information
not relevant	not relevant	not relevant

Specific symptoms in laboratory animals

not relevant

Irritation and etching

Irritant effect on the skin

Not an irritant.

Irritant effect on the eye

Not an irritant.

Irritant effect on the respiratory tract

Not an irritant.

Caustic effect

not corrosive

Sensitization

not sensitising.

Repeated dose toxicity (subacute, subchronic, chronic)

not relevant

CMR effects (carcinogenicity, mutagenicity and toxicity for reproduction)

Carcinogenicity

not relevant

Germ cell mutagenicity

not relevant

Reproductive toxicity

not relevant

General remarks

Damage can be caused through mechanical influence of the product (e.g. sticking).

Practical experience/human evidence

not relevant

Other observations

not relevant

Other information

not relevant

SECTION 12: Ecological information

12.1. Toxicity

not relevant

Eco toxicity

Substance:	CAS-No.:	Eco toxicity
not relevant	not relevant	not relevant

12.2. Persistence and degradability

not persistent.

12.3. Bio accumulative potential

No indication of bioaccumulation potential.

12.4. Mobility in soil

not relevant

12.5. Results of PBT and vPvB assessment

This substance does not meet the PBT/vPvB criteria of REACH, annex XIII.

12.6. Other adverse effects

not relevant

Further ecological information

According to the present state of knowledge negative ecological effects are not expected.

Further details

not relevant

SECTION 13: Disposal considerations

13.1. Waste treatment methods

Appropriate disposal/Product

Dispose of waste according to applicable legislation.

Appropriate disposal / Package

Completely emptied packing can be recycled.

List of proposed waste codes/waste designations in accordance with EWC

Waste code product: 03 03 99 - wastes not otherwise specified

Waste code packaging: 15 01 06 - mixed packaging

Remark

The allocation of waste identity numbers/waste descriptions must be carried out according to the EWC, specific to the industry and process.

SECTION 14: Transport information

14.1. UN number

not relevant

14.2. UN proper shipping name

not relevant

14.3. Transport hazard class(es)

not relevant

14.4. Packing group

not relevant

14.5. Environmental hazards

not relevant

14.6. Special precautions for user

Land transport (ADR/RID)

Remark: No dangerous good in sense of this transport regulation.

Sea transport (IMDG)

Remark: No dangerous good in sense of this transport regulation.

Air transport (ICAO-TI / IATA-DGR)

Remark: No dangerous good in sense of this transport regulation.

14.7. Transport in bulk according to Annex II of MARPOL 73/78 and the IBC Code

Remark: not relevant

SECTION 15: Regulatory information

Labeling

Hazardous component(s) for labelling

not relevant

Special labelling of particular preparations

not relevant

15.1. Safety, health and environmental regulations/legislation specific for the substance or mixture

EU legislation

Information according to 1999/13/EC about limitation of emissions of volatile organic compounds (VOC-guideline).

not relevant

Regulation (EC) No 2037/2000 concerning materials, which cause damage to the ozone layer.

not relevant

Regulation (EC) No. 648/2004 (Detergents regulation)

irrelevant

National regulations

Observe in addition any national regulations!

Restrictions of occupation

not relevant

Storage class

11 Combustible solids.

Water hazard class (WGK)

not a water pollutant (nwg)

Other regulations, restrictions and prohibition regulations

not relevant

15.2. Chemical Safety Assessment

For this substance a chemical safety assessment has not been carried out.

SECTION 16: Other information

Relevant R-, H- and EUH-phrases (Number and full text)

not relevant

Training advice

not relevant

Recommended restrictions of use

irrelevant

Further remarks

The above information describes exclusively the safety requirements of the product and is based on our present-day knowledge.

The information is intended to give you advice about the safe handling of the product named in this safety data sheet, for storage, processing, transport and disposal.

The information cannot be transferred to other products.

In the case of mixing the product with other products or in the case of processing, the information on this safety data sheet is not necessarily valid for the new made-up material.

Documentation of changes

| Data changed compared with the previous version

Key literature references and sources for data

Data arise from reference works and literature.

GESTIS- substances data base

Directive 67/548/EEC

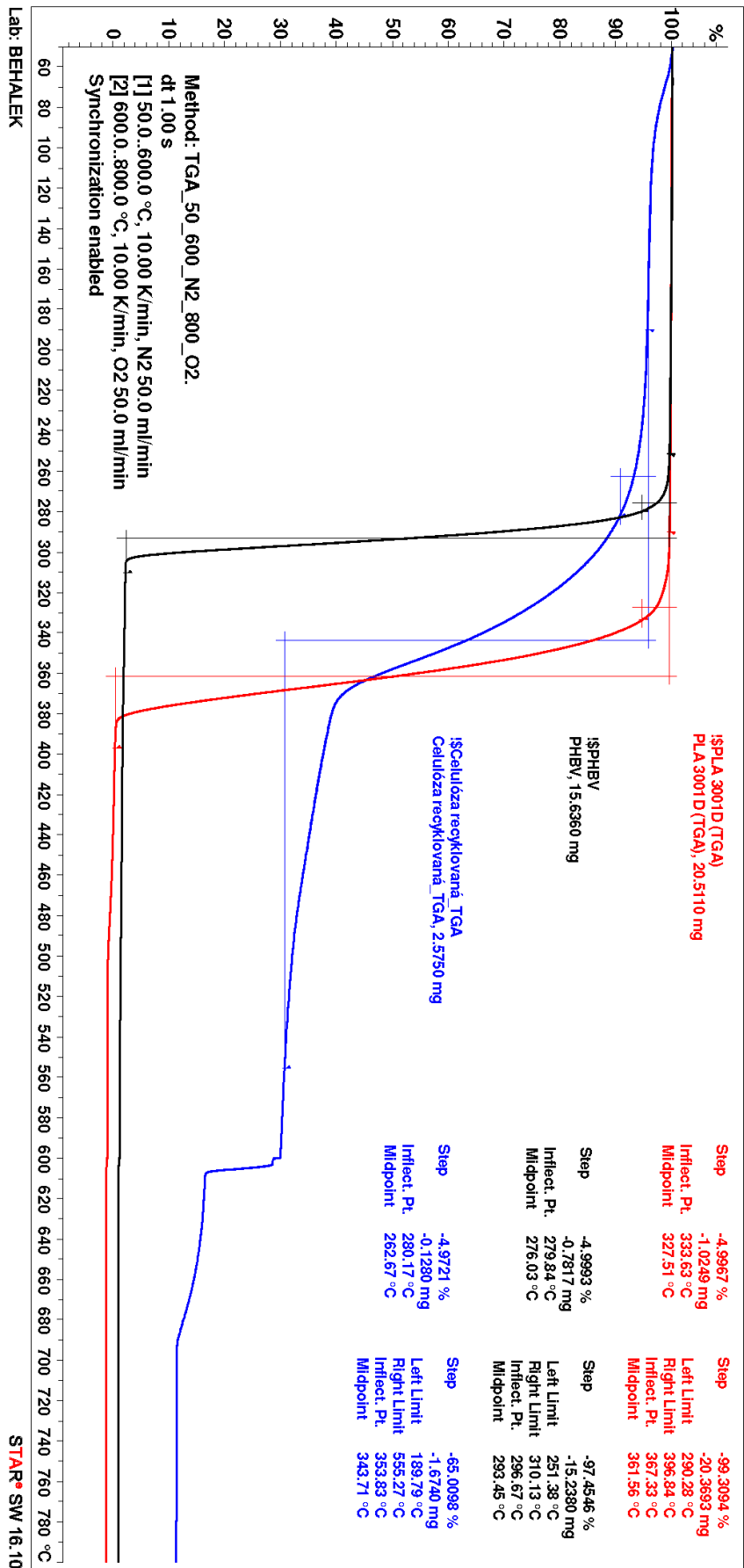
Directive 1999/45/EC

Regulation (EC) 1272/2008 (CLP)

Abbreviations and acronyms

EWC = European Waste Catalogue

Příloha 5: Záznam termického rozkladu PLA, PHBV a celulóзовých vláken



Příloha 6: Technické parametry zařízení Triotech Go-5labK a analyzátoru LF2000

Generátor ozonu – Triotech Go-5labK

Technické parametry přístroje:

- produkce ozonu při vstupu O_2 – 0,1-5,76 g O_3 /h
- koncentrace ozonu při vstupu O_2 – 32-60 mg O_3 /l
- řízení výkonu – 20-100 %
- napájení – 230 V/50 Hz
- příkon GO – 80 VA
- příkon generátoru kyslíku – 230 W
- příkon kompresoru – 350 W
- požadavky na napájení – 230 V, 50 Hz, 3,8 A

Analyzátor koncentrace ozonu – LF2000

Technické parametry přístroje:

- rozsah měření – 0-200 mg/l
- rozlišení displeje – 0,1 mg/l
- přesnost měření – 3 %
- tlak měřeného plynu – max. 1 bar
- napájení – 230 V, 50 Hz
- průtok plynu na vstupu – $1,0 \pm 0,3$ l/min

Příloha 7: Naměřené hodnoty hustoty PLA kompozitů

Vzorek	PLA		
	m_{vz} [g]	$m_{vz, ik}$ [g]	ρ [g/cm ³]
1	2,049	0,759	1,256
2	2,064	0,760	1,252
3	1,967	0,724	1,252
4	2,021	0,746	1,254
5	1,999	0,737	1,253
			x = 1,253
			s = 0,002

Vzorek	PLA + 10 % CeF		
	m_{vz} [g]	$m_{vz, ik}$ [g]	ρ [g/cm ³]
1	2,154	0,833	1,290
2	2,181	0,840	1,286
3	2,044	0,791	1,290
4	2,182	0,839	1,285
5	2,020	0,776	1,284
			x = 1,287
			s = 0,003

Vzorek	PLA + 20 % CeF		
	m_{vz} [g]	$m_{vz, ik}$ [g]	ρ [g/cm ³]
1	0,903	0,360	1,315
2	0,976	0,389	1,315
3	1,070	0,430	1,322
4	1,193	0,472	1,309
5	0,910	0,365	1,321
			x = 1,317
			s = 0,005

Vzorek	PLA + 30 % CeF		
	m_{vz} [g]	$m_{vz, ik}$ [g]	ρ [g/cm ³]
1	1,088	0,448	1,345
2	1,091	0,456	1,359
3	1,078	0,443	1,343
4	1,184	0,488	1,346
5	1,083	0,448	1,349
			x = 1,348
			s = 0,006

Vzorek	PLA + 10 % CeF (plazma)		
	m_{vz} [g]	$m_{vz, ik}$ [g]	ρ [g/cm ³]
1	1,951	0,747	1,282
2	2,067	0,791	1,281
3	2,072	0,793	1,281
4	2,131	0,815	1,281
5	2,087	0,796	1,279
			x = 1,281
			s = 0,001

Vzorek	PLA + 20 % CeF (plazma)		
	m_{vz} [g]	$m_{vz, ik}$ [g]	ρ [g/cm ³]
1	2,121	0,838	1,308
2	1,923	0,766	1,315
3	2,182	0,864	1,310
4	2,080	0,828	1,314
5	2,267	0,897	1,309
			x = 1,311
			s = 0,003

Vzorek	PLA + 30 % CeF (plazma)		
	m_{vz} [g]	$m_{vz, ik}$ [g]	ρ [g/cm ³]
1	2,222	0,912	1,342
2	2,196	0,905	1,345
3	2,325	0,955	1,342
4	2,202	0,918	1,357
5	2,245	0,927	1,347
			x = 1,347
			s = 0,006

Vzorek	PLA + 10 % CeF (ozonizace)		
	m_{vz} [g]	$m_{vz, ik}$ [g]	ρ [g/cm ³]
1	2,006	0,769	1,283
2	2,098	0,803	1,281
3	2,153	0,824	1,281
4	2,050	0,784	1,281
5	2,200	0,840	1,280
x =			1,281
s =			0,001

Vzorek	PLA + 20 % CeF (ozonizace)		
	m_{vz} [g]	$m_{vz, ik}$ [g]	ρ [g/cm ³]
1	2,144	0,856	1,317
2	2,181	0,865	1,311
3	2,268	0,902	1,313
4	2,220	0,877	1,308
5	1,977	0,785	1,312
x =			1,312
s =			0,003

Vzorek	PLA + 30 % CeF (ozonizace)		
	m_{vz} [g]	$m_{vz, ik}$ [g]	ρ [g/cm ³]
1	2,219	0,917	1,348
2	2,316	0,954	1,345
3	2,431	1,001	1,345
4	2,119	0,872	1,344
5	2,234	0,920	1,345
x =			1,345
s =			0,002

Příloha 8: Naměřené hodnoty hustoty PHBV kompozitů

Vzorek	PHBV		
	m_{vz} [g]	$m_{vz, ik}$ [g]	ρ [g/cm ³]
1	1,976	0,724	1,248
2	1,974	0,723	1,248
3	2,015	0,736	1,246
4	1,930	0,706	1,247
5	2,046	0,748	1,247
			x = 1,247
			s = 0,001

Vzorek	PHBV + 10 % CeF		
	m_{vz} [g]	$m_{vz, ik}$ [g]	ρ [g/cm ³]
1	1,000	0,382	1,280
2	1,038	0,396	1,279
3	0,990	0,375	1,273
4	0,939	0,356	1,274
5	1,068	0,409	1,282
			x = 1,278
			s = 0,004

Vzorek	PHBV + 20 % CeF		
	m_{vz} [g]	$m_{vz, ik}$ [g]	ρ [g/cm ³]
1	1,105	0,436	1,307
2	1,026	0,397	1,290
3	1,058	0,414	1,300
4	0,930	0,365	1,302
5	1,100	0,439	1,316
			x = 1,303
			s = 0,010

Vzorek	PHBV + 30 % CeF		
	m_{vz} [g]	$m_{vz, ik}$ [g]	ρ [g/cm ³]
1	1,040	0,422	1,331
2	0,956	0,384	1,322
3	1,141	0,465	1,335
4	0,953	0,385	1,327
5	1,119	0,461	1,345
			x = 1,332
			s = 0,009

Vzorek	PHBV + 10 % CeF (plazma)		
	m_{vz} [g]	$m_{vz, ik}$ [g]	ρ [g/cm ³]
1	2,059	0,777	1,270
2	1,907	0,717	1,268
3	1,982	0,755	1,278
4	1,958	0,740	1,272
5	2,096	0,787	1,267
			x = 1,271
			s = 0,004

Vzorek	PHBV + 20 % CeF (plazma)		
	m_{vz} [g]	$m_{vz, ik}$ [g]	ρ [g/cm ³]
1	2,527	1,004	1,312
2	2,297	0,863	1,267
3	2,183	0,854	1,299
4	2,242	0,877	1,299
5	2,104	0,822	1,298
			x = 1,295
			s = 0,017

Vzorek	PHBV + 30 % CeF (plazma)		
	m_{vz} [g]	$m_{vz, ik}$ [g]	ρ [g/cm ³]
1	2,141	0,870	1,332
2	2,234	0,908	1,333
3	2,061	0,838	1,333
4	2,082	0,848	1,335
5	2,062	0,853	1,349
			x = 1,336
			s = 0,007

Vzorek	PHBV + 10 % CeF (ozonizace)		
	m_{vz} [g]	$m_{vz, ik}$ [g]	ρ [g/cm ³]
1	2,048	0,780	1,278
2	2,024	0,771	1,278
3	1,932	0,738	1,280
4	2,087	0,796	1,279
5	1,995	0,764	1,282
x =			1,279
s =			0,002

Vzorek	PHBV + 20 % CeF (ozonizace)		
	m_{vz} [g]	$m_{vz, ik}$ [g]	ρ [g/cm ³]
1	2,053	0,808	1,304
2	2,063	0,816	1,309
3	2,052	0,822	1,320
4	2,076	0,816	1,303
5	2,095	0,824	1,304
x =			1,308
s =			0,007

Vzorek	PHBV + 30 % CeF (ozonizace)		
	m_{vz} [g]	$m_{vz, ik}$ [g]	ρ [g/cm ³]
1	1,926	0,776	1,325
2	2,110	0,861	1,336
3	1,964	0,798	1,332
4	2,098	0,868	1,349
5	2,192	0,897	1,339
x =			1,336
s =			0,009

Příloha 9: Naměřené hodnoty tahových vlastností PLA kompozitů

Vzorek	PLA						
	b [mm]	h [mm]	σ_m [MPa]	ϵ_m [%]	ϵ_b [%]	ϵ_{tb} [%]	E_t [MPa]
1	10,25	3,98	65,6	2,2	7,0	4,7	3686
2	10,25	3,98	65,6	2,2	8,4	5,7	3693
3	10,25	3,98	65,4	2,2	7,6	5,4	3809
4	10,25	3,98	65,0	2,2	8,6	5,5	3904
5	10,25	3,98	65,4	2,1	5,8	4,2	3668
6	10,25	3,98	65,4	2,1	9,6	6,8	3888
7	10,25	3,98	65,3	2,1	8,7	6,0	3748
x =			65,4	2,2	8,0	5,5	3770,9
s =			0,2	0,1	1,3	0,8	101,5

Vzorek	PLA + 10 % CeF						
	b [mm]	h [mm]	σ_m [MPa]	ϵ_m [%]	ϵ_b [%]	ϵ_{tb} [%]	E_t [MPa]
1	10,43	3,97	50,3	1,5	2,3	2,0	4243
2	10,43	3,98	50,5	1,7	2,1	1,8	4154
3	10,43	3,97	50,5	1,6	1,7	1,6	3838
4	10,43	3,96	50,5	1,6	2,0	1,8	4177
5	10,43	3,98	51,0	1,7	2,4	2,0	4084
6	10,43	3,96	50,3	1,7	1,9	1,8	4021
7	10,43	3,95	50,4	1,7	2,3	1,9	3934
x =			50,5	1,6	2,1	1,8	4064
s =			0,2	0,1	0,3	0,1	143

Vzorek	PLA + 20 % CeF						
	b [mm]	h [mm]	σ_m [MPa]	ϵ_m [%]	ϵ_b [%]	ϵ_{tb} [%]	E_t [MPa]
1	10,25	3,90	53,3	1,4	1,4	1,4	5167
2	10,25	3,90	56,5	1,6	1,6	1,6	4927
3	10,25	3,90	57,4	1,6	1,7	1,7	4969
4	10,25	3,90	56,4	1,6	1,8	1,8	4674
5	10,25	3,90	56,4	1,6	1,7	1,7	5182
6	10,25	3,90	57,7	1,5	1,6	1,6	5069
7	10,25	3,90	56,9	1,6	1,6	1,6	5065
x =			56,4	1,6	1,6	1,6	5008
s =			1,4	0,1	0,1	0,1	174

Vzorek	PLA + 30 % CeF						
	b [mm]	h [mm]	σ_m [MPa]	ϵ_m [%]	ϵ_b [%]	ϵ_{tb} [%]	E_t [MPa]
1	10,25	3,91	56,3	1,3	1,4	1,4	5694
2	10,25	3,91	59,2	1,5	1,5	1,5	5807
3	10,25	3,91	56,4	1,4	1,4	1,5	5842
4	10,25	3,91	57,2	1,3	1,4	1,4	5871
5	10,25	3,91	60,5	1,5	1,6	1,6	5728
6	10,25	3,91	53,0	1,2	1,2	1,3	5666
7	10,25	3,91	54,9	1,3	1,3	1,3	5733
		x =	56,8	1,4	1,4	1,4	5763
		s =	2,5	0,1	0,1	0,1	78

Vzorek	PLA + 10 % CeF (plazma)						
	b [mm]	h [mm]	σ_m [MPa]	ϵ_m [%]	ϵ_b [%]	ϵ_{tb} [%]	E_t [MPa]
1	10,20	4,04	56,8	1,8	2,3	2,1	4041
2	10,20	4,04	55,4	1,7	1,9	1,9	4126
3	10,20	4,04	55,6	1,8	2,3	2,1	4363
4	10,20	4,04	55,6	1,8	2,1	2,0	4154
5	10,20	4,04	55,5	1,8	2,1	1,9	3990
6	10,20	4,04	56,4	1,8	2,2	2,0	4163
7	10,20	4,04	55,7	1,7	2,2	2,1	4186
		x =	55,9	1,8	2,2	2,0	4146
		s =	0,5	0,0	0,1	0,1	119

Vzorek	PLA + 20 % CeF (plazma)						
	b [mm]	h [mm]	σ_m [MPa]	ϵ_m [%]	ϵ_b [%]	ϵ_{tb} [%]	E_t [MPa]
1	10,20	4,03	52,4	1,6	1,8	1,7	4733
2	10,20	4,03	55,7	1,6	1,8	1,8	4773
3	10,20	4,03	55,1	1,6	1,9	1,8	4837
4	10,20	4,03	55,5	1,6	1,8	1,7	4674
5	10,20	4,03	54,2	1,6	1,6	1,6	4525
6	10,20	4,03	55,5	1,6	1,9	1,8	4637
7	10,20	4,03	54,9	1,7	1,8	1,7	4592
		x =	54,8	1,6	1,8	1,7	4682
		s =	1,2	0,0	0,1	0,1	108

Vzorek	PLA + 30 % CeF (plazma)						
	b [mm]	h [mm]	σ_m [MPa]	ϵ_m [%]	ϵ_b [%]	ϵ_{tb} [%]	E_t [MPa]
1	10,20	4,03	57,4	1,5	1,6	1,5	5361
2	10,20	4,03	57,3	1,5	1,6	1,5	5570
3	10,20	4,03	58,3	1,4	1,5	1,5	5510
4	10,20	4,03	57,0	1,4	1,4	1,5	5527
5	10,20	4,03	56,9	1,5	1,5	1,5	5488
6	10,20	4,03	57,5	1,5	1,6	1,6	5628
7	10,20	4,03	57,6	1,5	1,5	1,5	5365
		x =	57,4	1,5	1,5	1,5	5493
		s =	0,5	0,0	0,1	0,0	100

Vzorek	PLA + 10 % CeF (ozonizace)						
	b [mm]	h [mm]	σ_m [MPa]	ϵ_m [%]	ϵ_b [%]	ϵ_{tb} [%]	E_t [MPa]
1	10,25	4,03	52,8	1,7	2,0	1,9	4120
2	10,25	4,03	52,7	1,7	2,2	2,1	4065
3	10,25	4,03	52,8	1,7	2,5	2,3	4035
4	10,25	4,03	51,5	1,6	1,7	1,7	4111
5	10,25	4,03	51,8	1,7	1,8	1,9	4069
6	10,25	4,03	53,1	1,7	2,1	2,0	4043
7	10,25	4,03	52,7	1,7	2,5	2,3	4044
		x =	52,5	1,7	2,1	2,0	4070
		s =	0,6	0,0	0,3	0,2	34

Vzorek	PLA + 20 % CeF (ozonizace)						
	b [mm]	h [mm]	σ_m [MPa]	ϵ_m [%]	ϵ_b [%]	ϵ_{tb} [%]	E_t [MPa]
1	10,25	4,00	52,7	1,6	1,7	1,7	4672
2	10,25	4,00	52,9	1,5	1,8	1,8	4628
3	10,25	4,00	51,9	1,6	2,2	2,0	4605
4	10,25	4,00	52,5	1,5	1,5	1,6	4604
5	10,25	4,00	51,6	1,6	2,0	1,8	4275
6	10,25	4,00	52,4	1,5	1,9	1,8	4566
7	10,25	4,00	52,2	1,6	1,9	1,8	4536
		x =	52,3	1,6	1,9	1,8	4555
		s =	0,5	0,1	0,2	0,1	131

Vzorek	PLA + 30 % CeF (ozonizace)						
	b [mm]	h [mm]	σ_m [MPa]	ϵ_m [%]	ϵ_b [%]	ϵ_{tb} [%]	E_t [MPa]
1	10,24	4,05	42,1	0,9	0,9	1,0	5671
2	10,24	4,05	49,7	1,1	1,1	1,2	5577
3	10,24	4,05	44,1	1,0	1,0	1,2	5669
4	10,24	4,05	44,1	0,9	0,9	1,1	5548
5	10,24	4,05	47,0	1,0	1,0	1,1	5211
6	10,24	4,05	45,7	0,9	0,9	1,1	5637
7	10,24	4,05	46,8	1,0	1,0	1,1	5683
		x =	45,6	1,0	1,0	1,1	5571
		s =	2,5	0,1	0,1	0,1	167

Příloha 10: Naměřené hodnoty tahových vlastností PHBV kompozitů

Vzorek	PHBV						
	b [mm]	h [mm]	σ_m [MPa]	ϵ_m [%]	ϵ_b [%]	ϵ_{tb} [%]	E_t [MPa]
1	10,05	3,89	36,0	1,6	1,6	1,5	3998
2	10,05	3,89	38,5	1,9	1,9	1,6	4380
3	10,05	3,89	38,3	1,5	1,6	1,5	4176
4	10,05	3,89	38,5	1,6	1,6	1,5	4396
5	10,05	3,89	38,4	1,6	1,7	1,5	4073
6	10,05	3,89	38,0	1,7	1,9	1,7	4264
7	10,05	3,89	38,5	1,5	1,6	1,5	3969
x =			38,0	1,6	1,7	1,5	4179
s =			0,9	0,1	0,1	0,1	179

Vzorek	PHBV + 10 % CeF						
	b [mm]	h [mm]	σ_m [MPa]	ϵ_m [%]	ϵ_b [%]	ϵ_{tb} [%]	E_t [MPa]
1	10,15	3,89	33,9	1,1	1,2	1,2	4265
2	10,15	3,89	33,5	1,2	1,3	1,2	4473
3	10,15	3,89	32,5	1,1	1,1	1,1	4402
4	10,15	3,89	33,4	1,1	1,2	1,2	4418
5	10,15	3,89	33,5	1,1	1,2	1,2	4281
6	10,15	3,89	33,5	1,1	1,1	1,2	4325
7	10,15	3,89	34,2	1,2	1,4	1,3	4341
x =			33,5	1,1	1,2	1,2	4358
s =			0,5	0,0	0,1	0,1	76

Vzorek	PHBV + 20 % CeF						
	b [mm]	h [mm]	σ_m [MPa]	ϵ_m [%]	ϵ_b [%]	ϵ_{tb} [%]	E_t [MPa]
1	10,18	3,89	33,3	1,0	1,0	1,1	4636
2	10,18	3,89	33,5	1,0	1,1	1,1	4724
3	10,18	3,89	34,6	1,0	1,2	1,1	4333
4	10,18	3,89	33,7	1,0	1,1	1,1	4692
5	10,18	3,89	33,0	0,9	1,0	1,0	4672
6	10,18	3,89	31,7	0,9	0,9	1,0	4315
7	10,18	3,89	33,7	0,9	1,0	1,0	4788
x =			33,4	1,0	1,0	1,1	4594
s =			0,9	0,1	0,1	0,1	191

Vzorek	PHBV + 30 % CeF						
	b [mm]	h [mm]	σ_m [MPa]	ϵ_m [%]	ϵ_b [%]	ϵ_{tb} [%]	E_t [MPa]
1	10,20	3,93	32,1	0,8	0,9	0,9	5349
2	10,20	3,93	32,4	0,9	1,0	1,0	5251
3	10,20	3,93	31,9	0,8	1,0	0,9	5200
4	10,20	3,93	31,5	0,8	0,9	0,9	5167
5	10,20	3,93	31,3	0,8	1,0	1,0	5158
6	10,20	3,93	32,2	0,8	1,0	1,0	5134
7	10,20	3,93	31,9	0,8	1,0	0,9	5048
x =			31,9	0,8	1,0	0,9	5187
s =			0,4	0,0	0,0	0,1	95

Vzorek	PHBV + 10 % CeF (plazma)						
	b [mm]	h [mm]	σ_m [MPa]	ϵ_m [%]	ϵ_b [%]	ϵ_{tb} [%]	E_t [MPa]
1	10,10	3,91	34,2	1,0	1,1	1,1	4680
2	10,10	3,91	34,9	1,0	1,1	1,1	4621
3	10,10	3,91	35,7	1,1	1,2	1,2	4859
4	10,10	3,91	34,4	1,2	1,3	1,1	4454
5	10,10	3,91	35,2	1,1	1,3	1,2	4620
6	10,10	3,91	34,8	1,0	1,1	1,1	4670
7	10,10	3,91	34,9	1,0	1,2	1,1	4711
x =			34,9	1,1	1,2	1,1	4659
s =			0,5	0,1	0,1	0,0	121

Vzorek	PHBV + 20 % CeF (plazma)						
	b [mm]	h [mm]	σ_m [MPa]	ϵ_m [%]	ϵ_b [%]	ϵ_{tb} [%]	E_t [MPa]
1	10,10	3,90	33,5	0,9	1,0	1,0	4791
2	10,10	3,90	32,3	0,9	0,9	0,9	4944
3	10,10	3,90	33,3	1,0	1,1	1,0	5298
4	10,10	3,90	33,2	0,9	1,0	1,0	5230
5	10,10	3,90	33,0	0,9	1,0	0,9	4974
6	10,10	3,90	33,2	1,0	1,1	1,0	5348
7	10,10	3,90	32,7	0,9	0,9	0,9	4919
x =			33,0	0,9	1,0	1,0	5072
s =			0,4	0,0	0,1	0,1	216

Vzorek	PHBV + 30 % CeF (plazma)						
	b [mm]	h [mm]	σ_m [MPa]	ϵ_m [%]	ϵ_b [%]	ϵ_{tb} [%]	E_t [MPa]
1	10,15	3,92	31,6	0,9	0,9	0,9	5829
2	10,15	3,92	32,4	0,9	1,0	1,0	5931
3	10,15	3,92	32,1	0,8	1,0	0,9	5377
4	10,15	3,92	32,1	0,8	1,0	0,9	5543
5	10,15	3,92	32,5	0,9	1,0	0,9	5665
6	10,15	3,92	31,5	0,8	0,8	0,8	5197
7	10,15	3,92	31,8	0,9	1,0	0,8	5632
x =			32,0	0,9	1,0	0,9	5596
s =			0,4	0,1	0,1	0,1	253

Vzorek	PHBV + 10 % CeF (ozonizace)						
	b [mm]	h [mm]	σ_m [MPa]	ϵ_m [%]	ϵ_b [%]	ϵ_{tb} [%]	E_t [MPa]
1	10,15	3,91	33,3	1,3	1,4	1,3	4124
2	10,15	3,91	33,1	1,1	1,2	1,2	4151
3	10,15	3,91	32,6	1,1	1,1	1,1	4046
4	10,15	3,91	33,7	1,2	1,3	1,3	4187
5	10,15	3,91	32,9	1,2	1,3	1,2	4217
6	10,15	3,91	33,5	1,2	1,3	1,2	4137
7	10,15	3,91	32,7	1,2	1,2	1,2	4250
x =			33,1	1,2	1,3	1,2	4159
s =			0,4	0,1	0,1	0,1	67

Vzorek	PHBV + 20 % CeF (ozonizace)						
	b [mm]	h [mm]	σ_m [MPa]	ϵ_m [%]	ϵ_b [%]	ϵ_{tb} [%]	E_t [MPa]
1	10,22	3,92	31,4	1,0	1,1	1,0	4808
2	10,22	3,92	31,4	1,1	1,2	1,1	4632
3	10,22	3,92	31,6	1,0	1,1	1,0	4404
4	10,22	3,92	31,3	0,9	1,0	1,0	4756
5	10,22	3,92	31,5	1,0	1,2	1,1	4632
6	10,22	3,92	31,4	1,0	1,1	1,1	4517
7	10,22	3,92	31,0	1,0	1,1	1,0	4809
x =			31,4	1,0	1,1	1,0	4651
s =			0,2	0,1	0,1	0,1	153

Vzorek	PHBV + 30 % CeF (ozonizace)						
	b [mm]	h [mm]	σ_m [MPa]	ϵ_m [%]	ϵ_b [%]	ϵ_{tb} [%]	E_t [MPa]
1	10,15	3,95	29,4	0,8	0,9	0,9	5172
2	10,15	3,95	28,3	1,0	1,1	1,0	5202
3	10,15	3,95	30,4	0,9	1,1	1,0	5138
4	10,15	3,95	30,4	0,9	1,0	1,0	5380
5	10,15	3,95	30,1	0,8	0,8	0,9	5314
6	10,15	3,95	30,6	0,9	1,0	1,0	5173
7	10,15	3,95	30,6	0,9	1,1	1,1	5060
x =			30,0	0,9	1,0	1,0	5206
s =			0,8	0,1	0,1	0,1	108

Příloha 11: Naměřené hodnoty ohybových vlastností PLA kompozitů

Vzorek	PLA						
	b [mm]	h [mm]	$\sigma_{0,05}$ [MPa]	$\sigma_{0,25}$ [MPa]	σ_{fM} [MPa]	E_f [MPa]	
1	10,18	3,95	2,901	9,910	105,4	3505	
2	10,18	3,95	2,780	9,790	105,9	3505	
3	10,18	3,95	2,901	10,030	106,3	3565	
4	10,18	3,95	2,901	10,150	105,9	3625	
5	10,18	3,95	2,901	9,910	106,9	3505	
6	10,18	3,95	2,900	10,270	107,2	3685	
					x =	106,3	3541
					s =	0,6	54

Vzorek	PLA + 10 % CeF						
	b [mm]	h [mm]	$\sigma_{0,05}$ [MPa]	$\sigma_{0,25}$ [MPa]	σ_{fM} [MPa]	E_f [MPa]	
1	10,45	3,90	2,990	10,960	88,4	3985	
2	10,43	3,87	3,080	11,140	88,9	4030	
3	10,43	3,90	3,080	11,050	89,9	3985	
4	10,43	3,90	3,080	11,050	88,6	3985	
5	10,43	3,90	3,080	11,140	87,6	4030	
6	10,43	3,90	3,080	11,230	88,4	4075	
					x =	88,6	4015
					s =	0,8	37

Vzorek	PLA + 20 % CeF						
	b [mm]	h [mm]	$\sigma_{0,05}$ [MPa]	$\sigma_{0,25}$ [MPa]	σ_{fM} [MPa]	E_f [MPa]	
1	10,25	3,90	3,510	12,930	86,2	4710	
2	10,25	3,90	3,510	12,560	86,9	4525	
3	10,25	3,90	3,510	12,930	87,3	4710	
4	10,25	3,90	3,510	12,560	89,2	4525	
5	10,25	3,90	3,510	12,560	90,3	4525	
6	10,25	3,90	3,510	12,380	90,5	4435	
					x =	88,4	4572
					s =	1,8	113

Vzorek	PLA + 30 % CeF						
	b [mm]	h [mm]	$\sigma_{0,05}$ [MPa]	$\sigma_{0,25}$ [MPa]	σ_{fM} [MPa]	E_f [MPa]	
1	10,25	3,91	3,860	14,240	80,6	5190	
2	10,25	3,91	3,860	14,430	81,3	5285	
3	10,25	3,91	3,676	14,150	85,3	5237	
4	10,25	3,91	3,860	14,520	86,6	5330	
5	10,25	3,91	3,860	14,340	89,3	5240	
6	10,25	3,91	3,860	14,340	81,7	5240	
					x =	84,1	5254
					s =	3,5	48

Vzorek	PLA + 10 % CeF (plazma)						
	b [mm]	h [mm]	$\sigma_{0,05}$ [MPa]	$\sigma_{0,25}$ [MPa]	σ_{fM} [MPa]	E_f [MPa]	
1	10,20	3,93	3,169	11,210	94,1	4021	
2	10,20	3,93	3,169	11,330	95,6	4081	
3	10,20	3,93	3,169	11,210	93,1	4021	
4	10,20	3,93	3,169	11,210	95,2	4021	
5	10,20	3,93	3,169	11,210	95,8	4021	
6	10,20	3,93	3,047	11,210	93,0	4082	
					x =	94,5	4041
					s =	1,2	31

Vzorek	PLA + 20 % CeF (plazma)						
	b [mm]	h [mm]	$\sigma_{0,05}$ [MPa]	$\sigma_{0,25}$ [MPa]	σ_{fM} [MPa]	E_f [MPa]	
1	10,20	3,92	3,491	12,950	87,1	4730	
2	10,20	3,92	3,491	12,680	79,0	4595	
3	10,20	3,92	3,491	12,680	88,7	4595	
4	10,20	3,92	3,491	12,680	85,3	4595	
5	10,20	3,92	3,491	12,860	88,6	4685	
6	10,20	3,92	3,491	12,680	89,0	4595	
					x =	86,3	4632
					s =	3,8	60

Vzorek	PLA + 30 % CeF (plazma)						
	b [mm]	h [mm]	$\sigma_{0,05}$ [MPa]	$\sigma_{0,25}$ [MPa]	σ_{fM} [MPa]	E_f [MPa]	
1	10,20	3,94	3,820	14,370	82,7	5275	
2	10,20	3,94	3,820	14,280	81,0	5230	
3	10,20	3,94	3,820	14,100	80,5	5140	
4	10,20	3,94	3,820	14,160	85,2	5170	
5	10,20	3,94	3,820	14,190	88,9	5185	
6	10,20	3,94	3,820	14,100	86,7	5140	
					x =	84,2	5190
					s =	3,3	53

Vzorek	PLA + 10 % CeF (ozonizace)						
	b [mm]	h [mm]	$\sigma_{0,05}$ [MPa]	$\sigma_{0,25}$ [MPa]	σ_{fM} [MPa]	E_f [MPa]	
1	10,23	3,93	3,008	10,750	90,0	3871	
2	10,23	3,93	3,038	10,940	93,0	3951	
3	10,23	3,93	3,099	10,940	87,4	3921	
4	10,23	3,93	3,038	10,940	92,4	3951	
5	10,23	3,93	3,099	11,030	90,1	3966	
6	10,23	3,93	3,159	11,060	93,2	3951	
					x =	91,0	3935
					s =	2,3	35

Vzorek	PLA + 20 % CeF (ozonizace)						
	b [mm]	h [mm]	$\sigma_{0,05}$ [MPa]	$\sigma_{0,25}$ [MPa]	σ_{fM} [MPa]	E_f [MPa]	
1	10,26	3,97	3,384	12,110	76,4	4363	
2	10,26	3,97	3,384	12,020	79,1	4318	
3	10,26	3,97	3,384	12,020	83,1	4318	
4	10,26	3,97	3,384	12,380	83,7	4498	
5	10,26	3,97	3,384	12,200	81,9	4408	
6	10,26	3,97	3,384	11,930	80,9	4273	
					x =	80,9	4363
					s =	2,7	80

Vzorek	PLA + 30 % CeF (ozonizace)					
	b [mm]	h [mm]	$\sigma_{0,05}$ [MPa]	$\sigma_{0,25}$ [MPa]	σ_{fM} [MPa]	E_f [MPa]
1	10,31	4,00	3,710	13,750	61,3	5020
2	10,31	4,00	3,637	13,530	62,4	4947
3	10,31	4,00	3,637	13,310	60,3	4837
4	10,31	4,00	3,637	13,170	60,7	4767
5	10,31	4,00	3,550	13,500	53,2	4975
6	10,31	4,00	3,550	13,040	50,7	4745
x =					58,1	4882
s =					4,9	115

Příloha 12: Naměřené hodnoty ohybových vlastností PHBV kompozitů

Vzorek	PHBV						
	b [mm]	h [mm]	$\sigma_{0,05}$ [MPa]	$\sigma_{0,25}$ [MPa]	σ_{fM} [MPa]	E_f [MPa]	
1	10,05	3,88	3,331	11,500	63,7	4085	
2	10,05	3,88	3,046	11,040	62,2	3997	
3	10,05	3,88	3,299	11,550	61,9	4126	
4	10,05	3,88	3,173	11,290	61,8	4059	
5	10,05	3,88	3,172	11,230	61,3	4029	
6	10,05	3,88	3,050	10,910	62,1	3932	
					x =	62,2	4059
					s =	0,9	50

Vzorek	PHBV + 10 % CeF						
	b [mm]	h [mm]	$\sigma_{0,05}$ [MPa]	$\sigma_{0,25}$ [MPa]	σ_{fM} [MPa]	E_f [MPa]	
1	10,05	3,90	3,499	12,620	57,2	4561	
2	10,05	3,90	3,249	12,250	59,4	4501	
3	10,05	3,90	2,999	11,250	59,8	4126	
4	10,05	3,90	3,062	11,500	60,4	4219	
5	10,05	3,90	3,374	12,250	58,5	4438	
6	10,05	3,90	3,249	11,310	57,5	4031	
					x =	58,8	4312
					s =	1,3	217

Vzorek	PHBV + 20 % CeF						
	b [mm]	h [mm]	$\sigma_{0,05}$ [MPa]	$\sigma_{0,25}$ [MPa]	σ_{fM} [MPa]	E_f [MPa]	
1	10,05	3,90	3,166	12,310	55,5	4572	
2	10,05	3,90	3,643	13,060	54,5	4709	
3	10,05	3,90	3,580	13,190	55,1	4805	
4	10,05	3,90	3,015	11,930	52,5	4458	
5	10,05	3,90	3,517	12,940	56,7	4712	
6	10,05	3,90	3,643	13,060	55,2	4709	
					x =	54,9	4661
					s =	1,4	124

Vzorek	PHBV + 30 % CeF						
	b [mm]	h [mm]	$\sigma_{0,05}$ [MPa]	$\sigma_{0,25}$ [MPa]	σ_{FM} [MPa]	E_f [MPa]	
1	10,05	3,92	3,854	14,670	55,3	5408	
2	10,05	3,92	3,854	14,110	53,5	5128	
3	10,05	3,92	3,730	14,420	51,0	5345	
4	10,05	3,92	3,854	14,050	52,3	5098	
5	10,05	3,92	3,916	14,790	52,8	5437	
6	10,05	3,92	3,668	13,550	54,5	4941	
					x =	53,2	5226
					s =	1,5	200

Vzorek	PHBV + 10 % CeF (plazma)						
	b [mm]	h [mm]	$\sigma_{0,05}$ [MPa]	$\sigma_{0,25}$ [MPa]	σ_{FM} [MPa]	E_f [MPa]	
1	10,08	3,90	3,632	12,460	57,9	4414	
2	10,08	3,90	3,319	12,270	57,9	4476	
3	10,08	3,90	3,256	12,150	57,9	4447	
4	10,08	3,90	3,256	11,580	56,5	4162	
5	10,08	3,90	3,506	12,150	57,5	4322	
6	10,08	3,90	3,381	11,900	57,0	4260	
					x =	57,5	4347
					s =	0,6	121

Vzorek	PHBV + 20 % CeF (plazma)						
	b [mm]	h [mm]	$\sigma_{0,05}$ [MPa]	$\sigma_{0,25}$ [MPa]	σ_{FM} [MPa]	E_f [MPa]	
1	10,10	3,89	3,643	13,570	53,9	4964	
2	10,10	3,89	3,455	13,190	55,1	4868	
3	10,10	3,89	3,518	13,440	54,1	4961	
4	10,10	3,89	3,203	12,400	54,4	4599	
5	10,10	3,89	3,455	11,490	51,4	4018	
6	10,10	3,89	3,329	12,440	53,4	4556	
					x =	53,7	4661
					s =	1,3	361

Vzorek	PHBV + 30 % CeF (plazma)						
	b [mm]	h [mm]	$\sigma_{0,05}$ [MPa]	$\sigma_{0,25}$ [MPa]	σ_{fM} [MPa]	E_f [MPa]	
1	10,15	3,90	3,669	13,990	53,2	5161	
2	10,15	3,90	3,607	13,740	51,0	5067	
3	10,15	3,90	3,793	13,680	52,0	4944	
4	10,15	3,90	3,731	14,050	50,5	5160	
5	10,15	3,85	3,573	13,720	52,8	5074	
6	10,15	3,85	3,522	12,320	50,4	4899	
					x =	51,7	5050
					s =	1,2	109

Vzorek	PHBV + 10 % CeF (ozonizace)						
	b [mm]	h [mm]	$\sigma_{0,05}$ [MPa]	$\sigma_{0,25}$ [MPa]	σ_{fM} [MPa]	E_f [MPa]	
1	10,11	3,90	3,371	11,490	59,2	4060	
2	10,11	3,90	3,371	11,740	59,3	4185	
3	10,11	3,90	3,309	11,420	58,2	4056	
4	10,11	3,90	3,309	11,360	60,1	4026	
5	10,11	3,90	3,371	12,170	56,4	4400	
6	10,11	3,90	3,371	11,860	57,0	4245	
					x =	58,4	4162
					s =	1,4	144

Vzorek	PHBV + 20 % CeF (ozonizace)						
	b [mm]	h [mm]	$\sigma_{0,05}$ [MPa]	$\sigma_{0,25}$ [MPa]	σ_{fM} [MPa]	E_f [MPa]	
1	10,17	3,89	3,431	12,850	55,7	4710	
2	10,17	3,89	3,680	13,100	54,0	4710	
3	10,17	3,89	3,556	12,850	55,5	4647	
4	10,17	3,89	3,618	12,980	56,5	4681	
5	10,17	3,89	3,493	12,850	56,1	4679	
6	10,17	3,89	3,618	12,850	54,4	4616	
					x =	55,4	4674
					s =	1,0	37

Vzorek	PHBV + 30 % CeF (ozonizace)					
	b [mm]	h [mm]	$\sigma_{0,05}$ [MPa]	$\sigma_{0,25}$ [MPa]	σ_{fM} [MPa]	E_f [MPa]
1	10,13	3,86	3,753	13,420	54,7	4834
2	10,13	3,86	3,943	15,010	52,3	5534
3	10,13	3,86	3,943	15,270	55,4	5664
4	10,13	3,86	3,753	13,360	58,5	4804
5	10,13	3,86	3,880	13,930	52,0	5025
6	10,13	3,86	3,689	14,250	52,3	5281
x =					54,2	5190
s =					2,5	362

Příloha 13: Naměřené hodnoty rázových vlastností PLA kompozitů

Vzorek	PLA			
	b [mm]	h [mm]	E_c [J]	a_{cu} [kJ/m ²]
1	10,18	3,95	0,726	18,1
2	10,18	3,95	0,722	18,0
3	10,18	3,95	0,702	17,5
4	10,18	3,95	0,759	18,9
5	10,18	3,95	0,698	17,4
6	10,18	3,95	0,717	17,8
7	10,18	3,95	0,722	18,0
8	10,18	3,95	0,668	16,6
9	10,18	3,95	0,794	19,7
10	10,18	3,95	0,734	18,3
x =				18,0
s =				0,9

Vzorek	PLA + 10 % CeF			
	b [mm]	h [mm]	E_c [J]	a_{cu} [kJ/m ²]
1	10,45	3,90	1,450	35,6
2	10,45	3,86	1,430	35,5
3	10,42	3,87	1,105	27,4
4	10,44	3,89	1,540	37,9
5	10,43	3,88	1,568	38,7
6	10,43	3,88	1,667	41,2
7	10,45	3,88	1,643	40,5
8	10,45	3,89	1,354	33,3
9	10,43	3,90	1,509	37,1
10	10,44	3,88	1,033	25,5
x =				35,3
s =				5,2

Vzorek	PLA + 20 % CeF			
	b [mm]	h [mm]	E _c [J]	a _{cu} [kJ/m ²]
1	10,25	3,90	0,960	24,0
2	10,25	3,90	1,319	33,0
3	10,25	3,90	1,266	31,7
4	10,25	3,90	1,384	34,6
5	10,25	3,90	1,347	33,7
6	10,25	3,90	1,372	34,3
7	10,25	3,90	0,951	23,8
8	10,25	3,90	1,313	32,8
9	10,25	3,90	1,319	33,0
10	10,25	3,90	1,384	34,6
x =				31,6
s =				4,1

Vzorek	PLA + 30 % CeF			
	b [mm]	h [mm]	E _c [J]	a _{cu} [kJ/m ²]
1	10,25	3,91	1,043	26,0
2	10,25	3,91	1,045	26,1
3	10,25	3,91	0,951	23,7
4	10,25	3,91	0,988	24,7
5	10,25	3,91	1,173	29,3
6	10,25	3,91	1,311	32,7
7	10,25	3,91	1,261	31,5
8	10,25	3,91	0,960	24,0
9	10,25	3,91	0,977	24,4
10	10,25	3,91	1,122	28,0
x =				27,0
s =				3,2

Vzorek	PLA + 10 % CeF (plazma)			
	b [mm]	h [mm]	E _c [J]	a _{cu} [kJ/m ²]
1	10,20	3,93	0,523	13,0
2	10,20	3,93	0,531	13,2
3	10,20	3,93	0,513	12,8
4	10,20	3,93	0,662	16,5
5	10,20	3,93	0,570	14,2
6	10,20	3,93	0,632	15,8
7	10,20	3,93	0,588	14,7
8	10,20	3,93	0,633	15,8
9	10,20	3,93	0,417	10,4
10	10,20	3,93	0,521	13,0
x =				13,9
s =				1,8

Vzorek	PLA + 20 % CeF (plazma)			
	b [mm]	h [mm]	E _c [J]	a _{cu} [kJ/m ²]
1	10,20	3,92	0,421	10,5
2	10,20	3,92	0,408	10,2
3	10,20	3,92	0,515	12,9
4	10,20	3,92	0,503	12,6
5	10,20	3,92	0,380	9,5
6	10,20	3,92	0,489	12,2
7	10,20	3,92	0,513	12,8
8	10,20	3,92	0,527	13,2
9	10,20	3,92	0,527	13,2
10	10,20	3,92	0,541	13,5
x =				12,1
s =				1,4

Vzorek	PLA + 30 % CeF (plazma)			
	b [mm]	h [mm]	E _c [J]	a _{cu} [kJ/m ²]
1	10,20	3,94	0,413	10,3
2	10,20	3,94	0,431	10,7
3	10,20	3,94	0,425	10,6
4	10,20	3,94	0,391	9,7
5	10,20	3,94	0,539	13,4
6	10,20	3,94	0,413	10,3
7	10,20	3,94	0,477	11,9
8	10,20	3,94	0,467	11,6
9	10,20	3,94	0,398	9,9
10	10,20	3,94	0,409	10,2
x =				10,9
s =				1,1

Vzorek	PLA + 10 % CeF (ozonizace)			
	b [mm]	h [mm]	E _c [J]	a _{cu} [kJ/m ²]
1	10,23	3,93	0,530	13,2
2	10,23	3,93	0,571	14,2
3	10,23	3,93	0,502	12,5
4	10,23	3,93	0,478	11,9
5	10,23	3,93	0,552	13,7
6	10,23	3,93	0,498	12,4
7	10,23	3,93	0,532	13,2
8	10,23	3,93	0,542	13,5
9	10,23	3,93	0,553	13,8
10	10,23	3,93	0,418	10,4
x =				12,9
s =				1,1

Vzorek	PLA + 20 % CeF (ozonizace)			
	b [mm]	h [mm]	E_c [J]	a_{cu} [kJ/m ²]
1	10,26	3,97	0,522	12,8
2	10,26	3,97	0,567	13,9
3	10,26	3,97	0,504	12,4
4	10,26	3,97	0,399	9,8
5	10,26	3,97	0,528	13,0
6	10,26	3,97	0,575	14,1
7	10,26	3,97	0,538	13,2
8	10,26	3,97	0,369	9,1
9	10,26	3,97	0,611	15,0
10	10,26	3,97	0,409	10,0
x =				12,3
s =				2,0

Vzorek	PLA + 30 % CeF (ozonizace)			
	b [mm]	h [mm]	E_c [J]	a_{cu} [kJ/m ²]
1	10,31	4,00	0,459	11,1
2	10,31	4,00	0,321	7,8
3	10,31	4,00	0,414	10,0
4	10,31	4,00	0,271	6,6
5	10,31	4,00	0,392	9,5
6	10,31	4,00	0,373	9,0
7	10,31	4,00	0,403	9,8
8	10,31	4,00	0,427	10,4
9	10,31	4,00	0,348	8,4
10	10,31	4,00	0,314	7,6
x =				9,0
s =				1,4

Příloha 14: Naměřené hodnoty rázových vlastností PHBV kompozitů

Vzorek	PHBV			
	b [mm]	h [mm]	E_c [J]	a_{cu} [kJ/m ²]
1	10,05	3,88	0,245	6,3
2	10,05	3,88	0,245	6,3
3	10,05	3,88	0,257	6,6
4	10,05	3,88	0,224	5,7
5	10,05	3,88	0,245	6,3
6	10,05	3,88	0,257	6,6
7	10,05	3,88	0,222	5,7
8	10,05	3,88	0,257	6,6
9	10,05	3,88	0,233	6,0
10	10,05	3,88	0,243	6,2
x =				6,2
s =				0,3

Vzorek	PHBV + 10 % CeF			
	b [mm]	h [mm]	E_c [J]	a_{cu} [kJ/m ²]
1	10,05	3,91	0,373	9,5
2	10,05	3,91	0,325	8,3
3	10,05	3,91	0,306	7,8
4	10,05	3,91	0,293	7,5
5	10,05	3,91	0,300	7,6
6	10,05	3,91	0,244	6,2
7	10,05	3,91	0,302	7,7
8	10,05	3,91	0,261	6,6
9	10,05	3,91	0,294	7,5
10	10,05	3,91	0,282	7,2
x =				7,6
s =				0,9

Vzorek	PHBV + 20 % CeF			
	b [mm]	h [mm]	E_c [J]	a_{cu} [kJ/m ²]
1	10,05	3,90	0,224	5,7
2	10,05	3,90	0,269	6,9
3	10,05	3,90	0,281	7,2
4	10,05	3,90	0,269	6,9
5	10,05	3,90	0,219	5,6
6	10,05	3,90	0,239	6,1
7	10,05	3,90	0,243	6,2
8	10,05	3,90	0,293	7,5
9	10,05	3,90	0,269	6,9
10	10,05	3,90	0,260	6,6
x =				6,5
s =				0,6

Vzorek	PHBV + 30 % CeF			
	b [mm]	h [mm]	E_c [J]	a_{cu} [kJ/m ²]
1	10,05	3,92	0,297	7,5
2	10,05	3,92	0,248	6,3
3	10,05	3,92	0,224	5,7
4	10,05	3,92	0,216	5,5
5	10,05	3,92	0,257	6,5
6	10,05	3,92	0,201	5,1
7	10,05	3,92	0,222	5,6
8	10,05	3,92	0,251	6,4
9	10,05	3,92	0,293	7,4
10	10,05	3,92	0,288	7,3
x =				6,3
s =				0,9

Vzorek	PHBV + 10 % CeF (plazma)			
	b [mm]	h [mm]	E_c [J]	a_{cu} [kJ/m ²]
1	10,08	3,90	0,196	5,0
2	10,08	3,90	0,306	7,8
3	10,08	3,90	0,319	8,1
4	10,08	3,90	0,248	6,3
5	10,08	3,90	0,281	7,1
6	10,08	3,90	0,301	7,7
7	10,08	3,90	0,288	7,3
8	10,08	3,90	0,297	7,6
9	10,08	3,90	0,304	7,7
10	10,08	3,90	0,293	7,5
x =				7,2
s =				0,9

Vzorek	PHBV + 20 % CeF (plazma)			
	b [mm]	h [mm]	E_c [J]	a_{cu} [kJ/m ²]
1	10,10	3,89	0,219	5,6
2	10,10	3,89	0,245	6,2
3	10,10	3,89	0,260	6,6
4	10,10	3,89	0,304	7,7
5	10,10	3,89	0,233	5,9
6	10,10	3,89	0,219	5,6
7	10,10	3,89	0,285	7,3
8	10,10	3,89	0,267	6,8
9	10,10	3,89	0,222	5,7
10	10,10	3,89	0,264	6,7
x =				6,4
s =				0,7

Vzorek	PHBV + 30 % CeF (plazma)			
	b [mm]	h [mm]	E_c [J]	a_{cu} [kJ/m ²]
1	10,15	3,89	0,224	5,7
2	10,15	3,89	0,252	6,4
3	10,15	3,89	0,307	7,8
4	10,15	3,89	0,166	4,2
5	10,15	3,89	0,257	6,5
6	10,15	3,89	0,294	7,4
7	10,15	3,89	0,269	6,8
8	10,15	3,89	0,254	6,4
9	10,15	3,89	0,228	5,8
10	10,15	3,89	0,216	5,5
x =				6,2
s =				1,0

Vzorek	PHBV + 10 % CeF (ozonizace)			
	b [mm]	h [mm]	E_c [J]	a_{cu} [kJ/m ²]
1	10,11	3,90	0,328	8,3
2	10,11	3,90	0,252	6,4
3	10,11	3,90	0,289	7,3
4	10,11	3,90	0,314	8,0
5	10,11	3,90	0,301	7,6
6	10,11	3,90	0,307	7,8
7	10,11	3,90	0,278	7,1
8	10,11	3,90	0,310	7,9
9	10,11	3,90	0,269	6,8
10	10,11	3,90	0,307	7,8
x =				7,5
s =				0,6

Vzorek	PHBV + 20 % CeF (ozonizace)			
	b [mm]	h [mm]	E_c [J]	a_{cu} [kJ/m ²]
1	10,17	3,89	0,314	7,9
2	10,17	3,89	0,228	5,8
3	10,17	3,89	0,282	7,1
4	10,17	3,89	0,278	7,0
5	10,17	3,89	0,245	6,2
6	10,17	3,89	0,245	6,2
7	10,17	3,89	0,240	6,1
8	10,17	3,89	0,257	6,5
9	10,17	3,89	0,276	7,0
10	10,17	3,89	0,268	6,8
x =				6,7
s =				0,6

Vzorek	PHBV + 30 % CeF (ozonizace)			
	b [mm]	h [mm]	E_c [J]	a_{cu} [kJ/m ²]
1	10,13	3,86	0,228	5,8
2	10,13	3,86	0,224	5,7
3	10,13	3,86	0,264	6,8
4	10,13	3,86	0,290	7,4
5	10,13	3,86	0,276	7,1
6	10,13	3,86	0,228	5,8
7	10,13	3,86	0,204	5,2
8	10,13	3,86	0,254	6,5
9	10,13	3,86	0,289	7,4
10	10,13	3,86	0,230	5,9
x =				6,4
s =				0,8

Příloha 15: Naměřené hodnoty teploty průhybu při zatížení PLA kompozitů

Vzorek	PLA
	T_f [°C]
1	57,6
2	57,5
3	57,5
x =	57,5
s =	0,1

Vzorek	PLA + 10 % CeF
	T_f [°C]
1	55,3
2	54,3
3	54,1
x =	54,6
s =	0,6

Vzorek	PLA + 20 % CeF
	T_f [°C]
1	55,0
2	53,9
3	53,7
x =	54,2
s =	0,7

Vzorek	PLA + 30 % CeF
	T_f [°C]
1	54,4
2	53,8
3	54,2
x =	54,1
s =	0,3

Vzorek	PLA + 10 % CeF (plazma)
	T_f [°C]
1	57,6
2	56,2
3	56,3
x =	56,7
s =	0,8

Vzorek	PLA + 20 % CeF (plazma)
	T_f [°C]
1	57,1
2	56,3
3	56,7
x =	56,7
s =	0,4

Vzorek	PLA + 30 % CeF (plazma)
	T_f [°C]
1	57,5
2	56,1
3	56,1
x =	56,6
s =	0,8

Vzorek	PLA + 10 % CeF (ozonizace)
	T_f [°C]
1	56,2
2	55,2
3	55,1
x =	55,5
s =	0,6

Vzorek	PLA + 20 % CeF (ozonizace)
	T_f [°C]
1	55,2
2	54,7
3	55,0
x =	55,0
s =	0,3

Vzorek	PLA + 30 % CeF (ozonizace)
	T_f [°C]
1	55,1
2	54,2
3	54,0
x =	54,4
s =	0,6

Příloha 16: Naměřené hodnoty teploty průhybu při zatížení PHBV kompozitů

Vzorek	PHBV
	T_f [°C]
1	82,3
2	79,3
3	77,3
x =	79,6
s =	2,5

Vzorek	PHBV + 10 % CeF
	T_f [°C]
1	78,1
2	81,0
3	78,8
x =	79,3
s =	1,5

Vzorek	PHBV + 20 % CeF
	T_f [°C]
1	84,9
2	83,7
3	82,0
x =	83,5
s =	1,5

Vzorek	PHBV + 30 % CeF
	T_f [°C]
1	90,3
2	89,5
3	88,8
x =	89,5
s =	0,8

Vzorek	PHBV + 10 % CeF (plazma)
	T_f [°C]
1	77,9
2	79,6
3	79,6
x =	79,0
s =	1,0

Vzorek	PHBV + 20 % CeF (plazma)
	T_f [°C]
1	88,1
2	87,9
3	88,8
x =	88,3
s =	0,5

Vzorek	PHBV + 30 % CeF (plazma)
	T_f [°C]
1	89,1
2	88,2
3	88,7
x =	88,7
s =	0,5

Vzorek	PHBV + 10 % CeF (ozonizace)
	T_f [°C]
1	81,8
2	78,9
3	79,2
x =	80,0
s =	1,6

Vzorek	PHBV + 20 % CeF (ozonizace)
	T_f [°C]
1	88,2
2	82,1
3	84,0
x =	84,8
s =	3,1

Vzorek	PHBV + 30 % CeF (ozonizace)
	T_f [°C]
1	90,2
2	84,8
3	86,3
x =	87,1
s =	2,8