



STUDIUM KRYSTALIZACE PLA KOMPOZITŮ S PŘÍRODNÍMI VLÁKNY METODOU DSC

Diplomová práce

Studijní program: N2301 – Strojní inženýrství

Studijní obor: 2301T048 – Strojírenská technologie a materiály

Autor práce: **Bc. Petr Janků**

Vedoucí práce: Ing. Luboš Běhálek, Ph.D.



ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení.	Bc. Petr Janků
Osobní číslo:	S13000804
Studijní program.	N2301 Strojní inženýrství
Studijní obor:	Strojírenská technologie a materiály
Název tématu.	Studium krystalizace PLA kompozitů s přírodními vlákny metodou DSC
Zadávací katedra.	Katedra strojírenské technologie

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í

1. Seznamte se s problematikou krystalizace polymerů a zpracujte literární rešerši. Charakterizujte strukturu, vlastnosti a aplikační možnosti kyseliny polymléčné (PLA)
2. Vyberte vhodné typy polymerních kompozitů s přírodními vlákny v PLA matrici. Vstřikováním zhotovte zkušební vzorky v závislosti na množství a typu přírodních vláken v matrici.
3. Pomocí diferenciální snímací kalorimetrie (DSC) charakterizujte krystalickou strukturu kompozitních výstřiků a po odstranění tepelné historie charakterizujte krystalizaci PLA kompozitních struktur v závislosti na množství a typu přírodních vláken i rychlosti chlazení.
4. Vstřikované zkušební vzorky exponujte zvýšené teplotě (nad teplotou sekundární krystalizace, zjištěnou pomocí DSC analýzy) a charakterizujte změnu krystalické struktury
5. Diskutujte dosažené výsledky Závěr



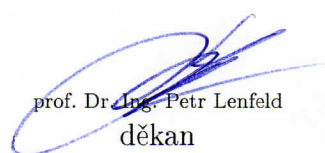
Rozsah grafických prací: **tabulky, grafy**
Rozsah pracovní zprávy: **cca 50**
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**
Seznam odborné literatury:

- [1] MOHANTY, Amar K, MISRA, Manjusri a Lawrence T DRZAL. *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*. Boca Raton, Fl: Taylor Francis, 2005, p. 875. ISBN 084931741x.
- [2] KROISOVÁ, Dora. *Biodegradovatelné polymery: Úvod do problematiky* 1 vyd. Liberec: TU v Liberci, 2009, 78 s. ISBN 978-80-7372-468-9.
- [3] MEISSNER, Bohumil a Václav ZILVAR. *Fyzika polymerů. struktura a vlastnosti polymerních materiálů*. 1 vyd. Praha. SNTL, 1987, s. 306.
- [4] LEWIN, Menachem. *Handbook of fiber chemistry*. 3rd ed. Boca Raton: CRC/Taylor Francis, 2007, p. 1044. ISBN 9780824725655.
- [5] MENCZEL, Joseph D a R. PRIME. *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*. Hoboken, N.J.: John Wiley, 2009, p. 688. ISBN 0471769177.
- [6] TÁBI, T., SAJÓ, I.E., SZABÓ, F., LUYT, A.S. a J.G. KOVÁCS *Crystalline structure of annealed polylactic acid and its relation to processing* eXPRESS Polymer Letters, Vol. 4, No. 10, p. 659-668, 2010. ISSN 1788-618X.

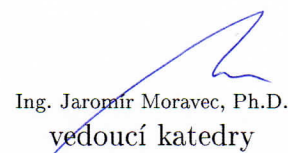
Vedoucí diplomové práce: **Ing. Luboš Běhálek, Ph.D.**
Katedra strojírenské technologie

Datum zadání diplomové práce: **2. března 2015**

Termín odevzdání diplomové práce: **2. června 2016**


prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld
děkan




Ing. Jaromír Moravec, Ph.D.
vedoucí katedry

V Liberci dne 2. března 2015

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

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

Diplomovou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé diplomové práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum:

Podpis:

Studium krystalizace PLA kompozit s přírodními vlákny metodou DSC

Study of the crystallization of the PLA composites with natural fibers by the DSC method

Anotace

Diplomová práce se zabývá studiem primární a sekundární krystalizace kompozitních materiálů, které jsou tvořeny kyselinou polylaktovou (PLA) a přírodními vlákny. Vlákennou výztuž tvoří vlákna banánu a kokosu (s plazmatickou úpravou a bez této úpravy). Posuzovanými hledisky byly vliv přírodních vláken na krystalizaci PLA polymeru zpracovávaného vstříkáním, hodnocení vlivu krystalické struktury výstřiků po expozici zvýšeným teplotám a vliv rychlosti ochlazování na průběh krystalizace těchto kompozitů. Kompozitní materiály byly hodnoceny pomocí metody diferenciální snímací kalorimetrie (DSC).

Klíčová slova: krystalizace, stupeň krystalinity, kyselina polylaktová (PLA), diferenciální snímací kalorimetrie (DSC), banánová vlákna, kokosová vlákna

Annotation

The thesis analyzes the study of the primary and secondary crystallization of composite materials which consist of the polylactic acid (PLA) and natural fibers. Fiber reinforcement is composed of banana fibers and coconut fibers (with and without plasma treatment). The process was examined in the light of several points of view, first the influence of natural fibers on the crystallization of injection molded PLA polymer, then the impact of the crystalline structure of injection molded parts which were exposed to elevated temperatures and finally the effect of speed of cooling on the process of crystallization. The composite materials were examined by the differential scanning calorimetry method (DSC).

Keywords: crystallization, degree of crystallinity, polylactic acid (PLA), differential scanning calorimetry (DSC), banana fibers, coconut fibers

Pod kování

V první řadě bych chtěl vyjádřit podkování svým rodičům, přítelkyni a celé rodině za silnou a motivující podporu nejen při psaní této diplomové práce, ale zejména po celou dobu studia.

Zvláště podkování patří Ing. Lubozovi Bálkovi, Ph.D. za odborné vedení a cenné rady objasňující problematiku této diplomové práce.

Diplomová práce vznikla na základě finanční podpory projektu studentské grantové soutěže /SGS 21005/ ze strany Technické univerzity v Liberci v rámci podpory specifického vysokoškolského výzkumu.

OBSAH	7
SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	8
1 ÚVOD	11
2 TEORETICKÁ ČÁST	12
2.1 Krystalizace polymer	12
2.1.1 Vývoj krystalické struktury výst ik	15
2.1.1.1 Nukleace	16
2.1.1.2 R st krystal	18
2.1.2 Faktory ovliv ující krystalizaci polymer	21
2.1.2.1 Strukturní p edpoklady krystalizace polymer	21
2.1.2.2 Mezimolekulární síly p sobící p i krystalizaci polymer	23
2.1.2.3 Termodynamické a kinetické podmínky krystalizace polymer	24
2.1.2.4 Nuklea ní inidla	26
2.1.3 Hodnocení krystalické struktury polymer	27
2.1.3.1 Hodnotící kritéria p i krystalizaci polymer	27
2.1.3.2 Metody studia krystalizace polymer	28
2.2 Kyselina polymlé ná (PLA)	30
2.2.1 Struktura a vlastnosti kyseliny polymlé né (PLA)	31
2.2.2 Výroba kyseliny polymlé né (PLA)	33
2.2.3 Využití kyseliny polymlé né (PLA)	36
2.2.4 Degradace kyseliny polymlé né (PLA)	37
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	39
3.1 Podmínky a p íprava experimentálního m ení	39
3.1.1 Specifikace kompozit s p írodními vlákny v matrici PLA	39
3.1.2 Výroba kompozit vst ikováním	41
3.1.3 Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC)	43
3.1.3.1 Postup m ení diferenciální snímací kalorimetrií (DSC)	44
3.1.3.2 Hodnocení dat diferenciální snímací kalorimetrie (DSC)	47
3.2 Studium krystalizace kompozitních výst ik	48
3.3 Studium krystalizace kompozit . vliv expozice zvýšené teplot	52
3.4 Studium krystalizace kompozit . vliv rychlosti chlazení taveniny	56
4 DISKUZE VÝSLEDKŮ	63
4.1 Hodnocení krystalizace kompozitních výst ik	63
4.2 Hodnocení krystalizace kompozit . vliv expozice zvýšené teplot	66
4.3 Hodnocení krystalizace kompozit . vliv rychlosti chlazení taveniny	68
5 ZÁVĚR	75
LITERATURA	77
SEZNAM PŘÍLOH	

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ:

A_A	plocha amorfního halo	[cts*°2Theta]
A_C	plocha píku krystalické fáze	[cts*°2Theta]
G_K	volná energie krystalické fáze	[J/g]
G_L	volná energie kapalné fáze	[J/g]
G_V	zm na krystaliza ní volné energie	[J/g]
H_0	zm na entalpie tání 100% krystalického polymeru	[J/g]
H_K	entalpie krystalické fáze	[J/g]
H_L	entalpie kapalné fáze	[J/g]
H_m	zm na entalpie tání	[J/g]
H_{pc}	zm na entalpie primární krystalizace	[J/g]
H_{sc}	zm na entalpie sekundární (studené) krystalizace	[J/g]
M_w	molekulová hmotnost	[g/mol]
R	teplotní gradient	[°C/min]
S_K	entropie krystalické fáze	[J/(g*K)]
S_L	entropie kapalné fáze	[J/(g*K)]
T	teplota	[°C; K]
T_1	teplota stanovizt zkuzebního vzorku (T_{vzorku})	[°C]
T_2	teplota referen ního stanovizt (T_{ref})	[°C]
T_d	teplota degradace	[°C]
$T_{f,m}$	teplota konce tání	[°C]
$T_{f,sc}$	teplota konce sekundární (studené) krystalizace	[°C]
T_g	teplota skelného p echodu	[°C]
$T_{i,m}$	teplota po átku tání	[°C]
$T_{i,sc}$	teplota po átku sekundární (studené) krystalizace	[°C]
T_k	teplota krystaliza ního maxima	[°C]
$T_{p,m}$	st ední (píková) teplota tání	[°C]
$T_{p,pc}$	st ední (píková) teplota primární krystalizace	[°C]
$T_{p,sc}$	st ední (píková) teplota sekundární (studené) krystalizace	[°C]
T	teplotní rozdíl mezi stanovizt m zkuzebního vzorku a referen ním stanovizt m	[°C]
V	celkový objem materiálu	[m ³]
V_A	objem amorfní ásti materiálu	[m ³]
V_C	objem krystalické ásti materiálu	[m ³]
X	stupe krystalinity	[%]
X	stupe krystalinity z objemového zastoupení materiálu	[%]

X_{cm}	stupeň krystalinity z hustoty materiálu	[%]
X_R	stupeň krystalinity z rentgenové difraktometrie	[%]
c_p	změna molární tepelné kapacity (při konstantním tlaku)	[J/(g·K)]
k	rychlostní konstanta	[-]
n	Avramiho exponent	[-]
r	poloměr zárodka	[m]
r_{kr}	kritický poloměr zárodka	[m]
$t_{0,5}$	polovina krystalizace	[s]
t_m	doba tání materiálu	[s]
t_{sc}	doba sekundární krystalizace materiálu	[s]
v_k	rychlost krystalizace	[m/s]
	hustota vzorku	[kg/m ³]
ρ_A	hustota amorfní fáze	[kg/m ³]
ρ_C	hustota krystalické fáze	[kg/m ³]
DSC	diferenciální snímací kalorimetrie	
D(+)	pravotočivý izomer kyseliny polymléčné (PLA)	
DL(±)	racemát izomer kyseliny polymléčné (PLA)	
L(-)	levotočivý izomer kyseliny polymléčné (PLA)	
R	obecné označení organické skupiny	
ROP	otevírání laktidového cyklu kyseliny PLA	
SEM	rastrovací elektronová mikroskopie	
SM	světelná mikroskopie	
sc	krystalické jádro	
	obal krystalu	
'	rychle zchlazené amorfní vlákno	

A-PLA	Amorfní struktura kyselina polymlé né
LA	Kyselina mlé ná
PDLA	Pravoto ivý izomer kyseliny polymlé né
PDLLA	Racemátem izomer kyseliny polymlé né
PGA	Kyselina polyglykolová
PLA	Kyselina polymlé ná, Kyselina polylaktidová
PLGA	Kyselinu polymlé ná glykolová
PLLA	Levoto ivý izomer kyseliny polymlé né
sc-PLA	Stereokomplexním izomer kyselina polymlé né
ABS	Akrylonitril butadien styren
CR	Chloroprenový kau uk
NR	P írodní izoprenový kau uk (p írodní kau uk)
PA	Polyamid
PA-6	Polyamid 6
PC	Polykarbonát
PE	Polyethylen
PEO	Polyethylenoxid
PET	Polyethylentereftalát
PIB	Polyizobutylem
PMMA	Polymethylmethakrylát
POM	Polyoxymethylen, Polyformaldehyd, Polyacetát
PP	Polypropylen
PS	Polystyren
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVAL	Polyvinylalkohol
PVC	Polyvinylchlorid
PVF	Polyvinylfluorid

1 ÚVOD

V dnešním světě je zcela běžné v určitých aplikacích nahrazovat konvenční materiály, jako jsou například dřevo a kovy, polymerními materiály. Ty od počátku svého vzniku prošly v průběhu minulých desetiletí řadou vývojových změn, ale také se zdokonalily jejich zpracovatelské výrobní postupy. Díky tomu je možné produkovat materiály požadovaných vlastností a struktur, což zvyšuje aplikovatelnost těchto materiálů v širším spektru průmyslových odvětví. Ovšem s ohledem na životní prostředí, které je syntetickými polymery stále více zatlačováno, se v současnosti snaží všechny hospodářsky vyspělé země apelovat na ekologické chování společnosti a snížit tak spotřebu těchto materiálů. Odhaduje se totiž, že v odpadu, který je v těchto zemích ukládán na skládky, je až 20 % polymerních výrobků, které se mohou rozkládat několik desítek let.

Potlačit tento nepříznivý jev je možné pomocí tzv. biodegradovatelných polymerů, u kterých dochází oproti komerčním polymerům k jejich rozkladu na vodu, oxid uhličitý a zbytkovou biomasu. Mohou být vyráběny a zpracovávány stejnými technologiemi jako standardní polymery, přičemž hodnoty parametrů těchto materiálů jsou s nimi srovnatelné. Nedostatkem těchto polymerů je jejich vysoká cena, u které lze nicméně předpokládat, že se bude s rostoucími objemy výroby a rozšiřujícími se aplikacemi oblastmi biopolymerů snižovat. Variantou, jak lze také snížit náklady na biopolymerní materiál, je možnost přidávání přírodní vlákniny do matrice polymeru. Nejenže to má pro daný biopolymerní materiál ekonomický přínos, ale je možné dosáhnout zvýšených užitných vlastností výrobku, nižšího opotřebení zpracovatelských nástrojů a získat lze také materiál s přírodním vzhledem. Proto se používají a zejména intenzivně zkoumají vlákna ananasu, banánu, juty, kokosu, konopí a jim podobné. [1, 2]

Studiem takovýchto biopolymerních materiálů se zabývá i tato diplomová práce. Hodnotícím kritériem je vliv a obsah přírodních vláken (banánové, kokosové a plazmaticky upravené kokosové vlákno) v matrici kyseliny polylaktónové (PLA) na primární a sekundární krystalizaci těchto kompozitních systémů. V teoretické části je popsán proces krystalizace polymeru a charakteristika materiálu kyseliny polylaktónové (PLA). Experimentální část objasňuje krystalizaci zkoumaných kompozitních materiálů v závislosti na těchto kritériích. První z nich specifikuje vliv přírodních vláken na krystalizaci PLA polymeru zpracovávaného vstříkáním. Druhá část hodnotí krystalickou strukturu výstřiků po jejich expozici zvýšeným teplotám a v této části je hodnocen vliv rychlosti ochlazování na průběh krystalizace kompozitních materiálů. Všechna tato kritéria byla hodnocena pomocí diferenciální snímací kalorimetrie (DSC).

2 TEORETICKÁ ČÁST

Tato diplomová práce se ve své teoretické části zabývá popisem krystalizace polymer (podstatou, vývojem krystalické struktury a metodami hodnocení) a charakteristikou zkoumaného materiálu, kterým byla kyselina polylaktová (PLA).

2.1 Krystalizace polymerů

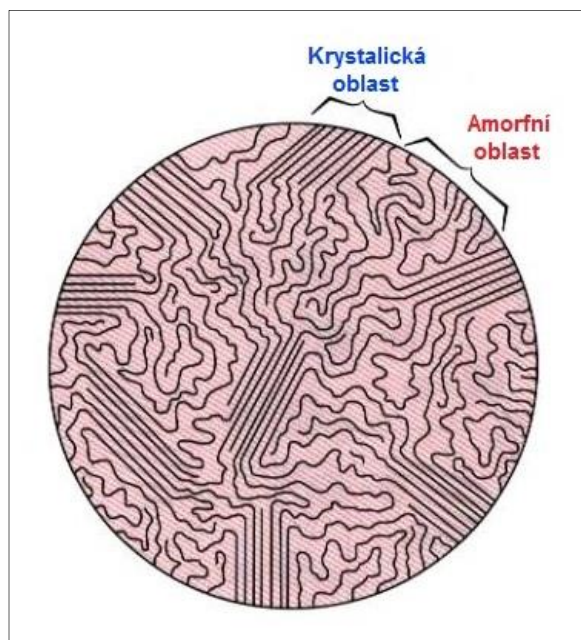
Krystalizace polymer je složitý fyzikálně-chemický proces založený na rozdílné rozpustnosti různých látek při určité teplotě. Pod tímto pojmem si lze představit uspořádání makromolekulárních řetězců, při kterém jsou atomy pravidelně uloženy. Tato změna organizace částic je pro soustavu výhodná, protože při ní dochází ke snížení energie systému. V rámci snížení energie systému je krystalizace také v přírodě samovolně probíhající děj, který je možné pozorovat všude kolem nás. Vzhledem k složitosti molekulární struktury krystalizují polymery v méně symetrických krystalografických systémech. Každá nepravidelnost nebo narušení řetězce brání přesné uspořádanosti segmentů a způsobuje úplnou či částečnou amorfnost materiálu. [3, 4]

Proces krystalizace jako takový je využíván ve většině technologických odvětví. Krystalizací se vyrábějí monokrystaly, jejichž částice jsou uspořádány do periodicky se opakujících struktur, a polykrystaly, ve kterých se nachází vlnitina látek. Ty jsou složeny z malých krystalů pravidelné struktury pospojovaných do komplexnějšího systému, který však již pravidelnou strukturu mít nemusí, nebo u některých krystalických polymerů existuje dokonce více struktur. Výsledkem bývá různá stavba vyzních morfologických útvarů jako například v případě krystalické fáze polyetylénu (PE), kde se nacházejí útvary odpovídající kosoúhelníkové i jednodílné soustavě. [3, 5, 6]

Mezními stavy uspořádání makromolekul je amorfní a krystalická struktura (viz obr. 2.1.1). V roztaveném stavu mají polymery amorfní strukturu a teprve ochlazením pod teplotu tání se mohou začít tvořit krystality. V důsledku tvaru a složitosti stavby však nemusí být všechny polymerní makromolekuly schopny krystalizovat, a to v celku, nebo jen částečně. [4, 7]

Pro amorfní stav jsou základním morfologickým útvarem globule o velikosti (10 ÷ 30) nm, které si zachovávají neuspořádaný charakter makromolekul. Mohou se sice uspořádat do složitějších útvarů, avšak nadále si každá globule zachovává svůj individuální charakter. Nebo se mohou za působení smykového napětí rozvinout a sdružit v tzv. svazky. Makromolekulární řetězce amorfního polymeru zauímají ideálně statisticky nejneuspořádanější konformaci. Ve skutečnosti však převládají energeticky nejvýhodnější konformace. [6, 7, 8]

Krystalická struktura může být tvořena například dvěma podobami, a to například řízenými nebo skládanými řetězci makromolekul. Krystal tvořený dlouhými řízenými řetězci je termodynamicky velmi nevýhodný, a proto vzniká jen výjimečně za určitých laboratorních podmínek. Pokud je polymer schopen krystalizovat, vznikají krystality tvořené skládanými řetězci makromolekul a tyto krystality jsou odděleny, resp. spojeny, amorfni strukturou řetězci. Rozhraní mezi těmito strukturami je tvořeno rovinami skládanými. Z hlediska hustoty lze klasifikovat krystalickou oblast jako místo s vyšší hustotou se ztrátou pruhlosti, oproti oblasti amorfni s pruhlostí a těsným uspořádáním krystalických řetězci, které přetrvává i mezi teplotami skelného přechodu a teplotou tání. Dále platí, že s růstem krystalického podílu dochází k nárůstu pevnosti, tuhosti a tvarové stálosti za tepla, avšak také ke zmenšení objemu polymeru, resp. zvětšení jeho smrštění. [5, 6, 8, 9]



Obr. 2.1.1 Schéma struktury semikrystalického polymeru [10]

Krystalizace může nastat pouze u semikrystalických termoplastů a její vznik je podmíněn schopností hustého uložení makromolekulárního řetězce v pravidelném paralelním uspořádání, s dostatečnou ohebností řetězce a pohyblivostí jeho makromolekul. Vlastnosti takového to semikrystalického polymeru pak závisí na podílu krystalické a amorfni složky, který se vyjadřuje jako stupeň krystalinity. Vlivem poruch ve struktuře nedosahuje žádný polymer stoprocentního stupně krystalinity. Například u polytetrafluorethylenu (PTFE) může obsahovat krystalická fáze taková 98 % podílu, ovšem zbylou část stále tvoří neuspořádaný amorfni podíl. Díky tomu se projevují změny charakteristické pro amorfni polymery, a to v míře odpovídající podílu amorfni fáze, což může mít vliv například na změnu entalpie tání. Reálný krystalický polymer, resp.

semikrystalický polymer, má vždy zirá interval tání a níží hustotu, než by odpovídalo teoretickému, stoprocentní krystalickému polymeru. [7, 9, 11, 12, 13]

Polymery lze z hlediska schopnosti krystalizace rozdělit do těchto skupin. [6, 9]

- **Polymery se sklonem k samovolné krystalizaci**

Jsou to obvykle termoplastické, vláknovité a filmotvorné polymery, které mají zpravidla vysokou pevnost a rázovou houževnatost, elasticitu a často jsou zpravidla rozpustné anebo nerozpustné v běžných organických rozpouštědlech. Obvykle mají úzkou oblast kaučukovitosti, tj. přecházejí rychle z tuhé fáze do taveniny. Z tohoto důvodu se používá většina z nich nehodí ke zpracování válcováním, vytlačováním apod., ale naopak jsou vhodné pro technologické procesy, jako je vstřikování, zvláknění atd. Příkladem těchto polymerů mohou být gutaper a, polyamid (PA), polyoxymethylen (POM), polyethylen (PE) a polypropylen (PP).

- **Polymery samovolně nekystalizující**

Polymery, které nekystalizují samovolně, ale s snížením teploty pod teplotu tání, nebo únikem napětí (za působení deformační síly), mají za běžných podmínek obvykle kaučukovitý charakter, jsou termoplastické, elastické a dobře rozpustné v organických rozpouštědlech. Vhodnými technologiemi pro jejich zpracování je například válcování, vytlačování a lisování. Jako příklady lze uvést například izoprenový kaučuk (NR), polyizobutylen (PIB) nebo chloroprenový kaučuk (CR).

- **Polymery nekystalizující za žádných okolností**

Tyto polymery jsou většinou křehké, transparentní, velmi dobře rozpustné v řadě organických rozpouštědel a nalezneme mezi nimi termoplasty i reaktoplasty. Zpracovávat je lze těmi všemi známými technologiemi s výjimkou zvláknění (amorfní charakter polymeru neposkytuje vláknům, které jsou z něj připraveny, dostatečnou pevnost pro praktické použití). Příkladem může být polystyren (PS), polymethylmethakrylát (PMMA), polyvinylchlorid (PVC) a nevytvrzené rezolové pryskyřice.

O krystalizační schopnosti polymerů rozhoduje mnoho faktorů, a pro konečného spotřebitele lze také docílit mnohdy zcela rozdílných vlastností polymerů. Například fólie různých polymerů stejné tloušťky mohou být mléčně zakalené, průsvitné nebo naopak zcela transparentní, křehké anebo se mohou vyznačovat vysokou pevností. Výslednicí složitého působení různých faktorů jsou odlišné podmínky krystalizace polymerů, které jsou

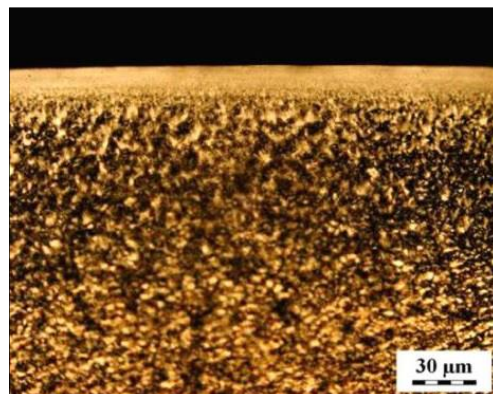
ovlivněny jak jejich chemickým složením, tak vlivem molekulární struktury jako takové. [6, 13, 14]

2.1.1 Vývoj krystalické struktury výstřiků

Vývoj krystalické struktury lze rozdělit do dvou fází. Prvním stádiem procesu je vznik zárodků nové fáze, neboli nukleace, na níž navazuje růst zárodků s tvorbou krystalit. Dále dochází ke spojování malých krystalit a vytváření agregátů. Jednotlivé fáze tohoto procesu neprobíhají obvykle postupně, ale rozvíjí se současně, což velmi ztěžuje studium kinetiky krystalizace [15, 16].

Primární krystalizace

První fáze, která zahrnuje největší podíl krystalizačních změn způsobených nerovnovážnými podmínkami ve fázi tuhnutí a chlazení polymeru, se označuje jako primární krystalizace a probíhá před i tuhnutí taveniny ve formě. Tato skutečnost má za následek výrazné rozdíly mezi texturami povrchu a vnitřku vzorku. Snahou výrobce je totiž minimalizovat výrobní náklady a volit tak nejen nejkratší dobu plnění formy, ale také co nejrychlejší chlazení vstříkovaného dílu. Toho bývá docíleno temperací formy na nižší teplotu a návrhem výstřiku s tenkostnými partiemi. To má však za následek nejen cílené rychlé ztuhnutí, ale především potlačení možnosti primární krystalizace. V závislosti na zvolených výrobních podmínkách tedy může dostat díl s výrazným amorfním podílem anebo s povrchovou vrstvou výstřiku, která je sice krystalická, ale s velkým množstvím krystalizačních zárodků. Tím zde není prostor pro rozvinutí jakýchkoliv vztich samostatných krystalických útvarů a možná proto bývá tato vrstva v některých literaturách mylně uváděna jako amorfní. Tento jev lze prokazatelně vyhodnotit v případě výstřiku, viz obr. 2.1.2. [15, 17, 18, 19]



Obr. 2.1.2 Heterogenní krystalická morfologie výstřiku z POM Lupital [17]

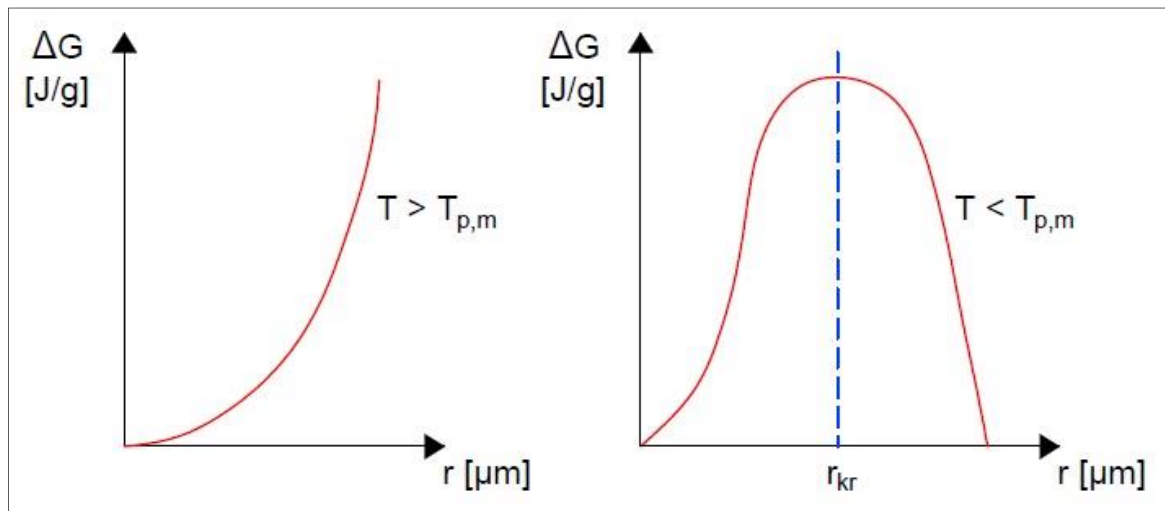
Sekundární krystalizace

Druhá fáze, která nastává ve výrobku zejména v tuhém stavu, vede k velmi pozvolné dodatečné krystalizaci a je označována jako sekundární krystalizace. Obvykle bývá spojena s neúspěšnými změnami vlastností výrobku, tj. vznikem vnitřního napětí nebo trvalými deformacemi. Je mnohem pomalejší a může probíhat v některých případech i po velice dlouhou dobu, v řádu několika měsíců. Navíc bývá podporována zvýšenou pracovní teplotou výrobku během jeho užívaní. S tím souvisí ztvrdnutí krystalit, vytváření vedlejších lamel a zdokonalování krystalických útvarů. Polymer totiž v tomto případě ztrácí svoji stabilitu a emisími poruch v krystalové mřížce takovým způsobem, že se zmenšuje poměr povrchu k objemu jednotlivých krystalit. [5, 15, 17, 18, 19]

2.1.1.1 Nukleace

Nukleace krystalizujících polymerů je popsána Gibbsovou teorií, podle níž existuje v tavenině vždy určitý počet krystalizačních zárodků, který se exponenciálně zmenšuje s jejich velikostí. Jestliže se tavenina ochladí na teplotu nižší, než je teplota tání ($T_{p,m}$), vzniká se rovnovážné množství těchto zárodků. Protože k uskutečnění krystalizace je nutné, aby volná entalpie systému klesala, je důležité znát, jakým způsobem změní volná Gibbsova energie (G) závisí na velikosti krystalizačních zárodků. Předpokládáme-li, že zárodky jsou kulovité (o poloměru r), lze tuto závislost vyjádřit funkcí, jež je graficky znázorněna na obr. 2.1.3. Při teplotách nad teplotou tání ($T_{p,m}$) je hodnota G kladná a neomezeně roste s poloměrem zárodku, čímž je však jejich růst omezen. [15]

Pod teplotou tání změní volná entalpie nejprve vzrůstá a po dosažení jistého maxima, nukleární bariéry, nadále klesá. Polože maxima velikosti G odpovídá tzv. kritická velikost zárodku (r_{kr}), která je pro každou teplotu jiná. Při malých poloměrech zárodku ($r < r_{kr}$) se změní volná entalpie systému bude s jejich ztvrdnutím zvyšovat, a proto samovolný růst zárodků s poloměrem menším než je kritický, není možný. Pokud se takový zárodek v tavenině vytvoří, okamžitě zase zanikne, i když je tavenina podchlazena. Naopak vznikne-li zárodek s poloměrem větším, než je kritický ($r > r_{kr}$), může v podchlazené kapalině růst, nebo změní volná entalpie systému se bude dále snižovat. [15]



Obr. 2.1.3 Závislost změny volné entalpie systému na velikosti krystalizačního zárodka (ΔG - změna Gibbsovy volné energie, r - polom zárodka, r_{kr} - kritický polom zárodka, T - teplota, $T_{p,m}$ - střední teplota tání) [15]

Základní typy mechanismu nukleace jsou dva, a to homogenní a heterogenní. Jen zřídka je nukleace výhradně homogenní nebo naopak výhradně heterogenní. Obvykle dochází k více či méně souasně nukleaci oběma těmito mechanismy. Je-li však nukleace pomalá vzhledem k rychlosti krystalizace, vznikají velké sférolity v poměrně malém množství, naproti tomu rychlá nukleace vede ke vzniku četných, malých a nevyvinutých sférolitů. [20]

Homogenní (termální, náhodná) nukleace

Tento typ nukleace vzniká po ochlazení taveniny na teplotu krystalizace, přičemž roste počet nukleacíních center v tavenině náhodně s rostoucí dobou krystalizace. Krystalizační zárodky vznikají v polymeru především v důsledku lokálního kolísání teploty a jsou tvořeny sdruženými úseky řetězce. Nadmolekulární morfologické útvary se vyskytují v prostoru a časově náhodně, ovšem po roztavení a nové krystalizaci nejsou stejné útvary na totožných místech pozorovány. To je způsobeno náhodným shlukováním molekul, které jsou projevem hustotních nebo koncentračních fluktuací. Vzniklé zárodky mají nepatrné rozměry a silně zakřivený povrch, což podle Kelvinovy rovnice značí zvýšenou fugacitu. Jsou tedy nestabilní a mohou se rozpadnout, vypařit anebo rozpustit dříve, nežli za nou rste. V běžných podmínkách krystalizace polymer je však tento případ velmi řídkým jevem a v technické praxi vzniká zcela ojediněle. [15, 16, 17, 20]

Heterogenní (atermální, předeterminovaná) nukleace

Obvykle se setkáváme s případem heterogenní nukleace, kde zárodky vznikají na přítomných nehomogenitách, tj. katalyzátorech, antioxidantech, stabilizátorech,

r zných barvivech a pigmentech, plnivech i náhodných ne istotách (viz kapitola 2.1.2.4). Nukleanty p sobí jako nuklea ní centra, resp. heterogenní zárodky sférolit , a urychlují tak vznik krystalických oblastí a zjem ují sférolitickou strukturu, nebo usnad ují po átek krystalizace. V dutinách t chto p ísad mohou být krystaliza ní centra zachována i p i teplotách zna n vyzích ne0 je teplota tání krystalické fáze polymeru, pokud vzak není udr0ována teplota po dostate n dlouhou dobu specifickou pro ka0dý druh polymeru. V takovém p ípad hrozí, 0e p i t chto teplotách nastanou v daném krystalizujícím polymeru chemické zm ny. Proto se po opakované krystalizaci objevuje r st krystalických útvar v0dy na stejných místech a tento proces se nazývá pam sférolitické krystalizace. [5, 15, 17]

2.1.1.2 Růst krystalů

R st krystalit je druhým stádiem p i procesu krystalizace. Tento slo0itý d j je zalo0ený na p ipojování ástic k vzniklému zárodku podle ur itých zákonitostí, ím0 dochází ke vzniku pravidelné krystalické m í0ky. Uspo ádanost v materiálu má hierarchickou strukturu, ve které hrají d le0itou roli její jednotlivé slo0ky. To se také projevuje ve výsledných vlastnostech polymerního materiálu. Díl í d je r stu krystalické fáze lze charakterizovat následov n na difúzi polymerních segment k povrchu rostoucího krystalu, difúzi segment odmítnutých krystalem od povrchu krystalu, adsorpci segment na povrchu krystalu, skládáním molekul na povrchu krystalu, adsorpce segment na povrchu krystalu a skládáním molekul na povrchu v okolí p ichyceného zárodku. Tento poslední krok je velmi rychlý. [3, 5, 15, 21]

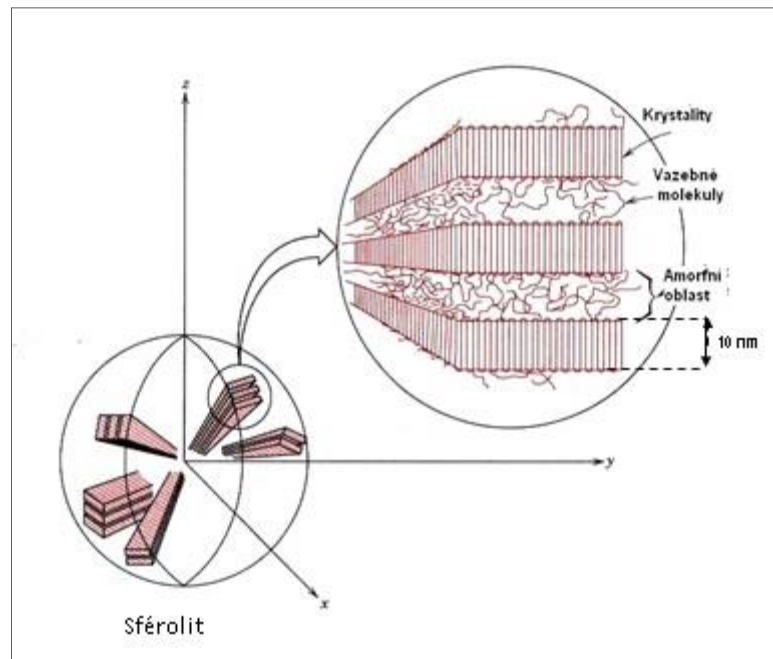
Zatímco p i krystalizaci z velmi z ed ných polymerních roztok vznikají lamely, resp. fibrily, p i krystalizaci z koncentrovan jzích roztok nebo z tavenin vznikají slo0it jzí útvary nazývané sférolity nebo struktura zvaná shish kebab. [5, 8, 22]

Lamela

Lamela vzniká tak, 0e p i paralelním uspo ádávání se dlouhé et zce v0dy po ur ité délce ohýbají, stá ejí, ale i rozv tvují. To je zp sobeno krystalografickým uspo ádáním, resp. sklonem osy et zce vzhledem k povrchu lamely. Jedná se o trojrozm ný desti kovitý útvar s tlouz kou ($10 \div 15$) nm a zí kou kolem 1 m. Po et monomerních jednotek na jeden sklad se zna n lizí dle slo0ení základního et zce a teploty krystalizace. Se zvyzující se teplotou krystalizace roste také tlouz ka lamel. Lamely o vysokém stupni krystalinity lze p ipravit pomalou krystalizací z roztoku. P sobí-li na tyto lamely smykové nap tí, p etvá ejí se do fibril. [5, 17, 22]

Sférolit

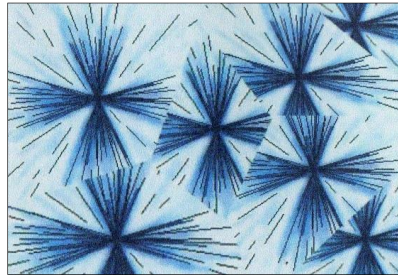
Krystalický útvar, se kterým se u polymer setkáváme zdaleka nejastěji, se nazývá sférolit a je zobrazen na obrázku 2.1.4. [5]



Obr. 2.1.4 Sférolitická struktura [8]

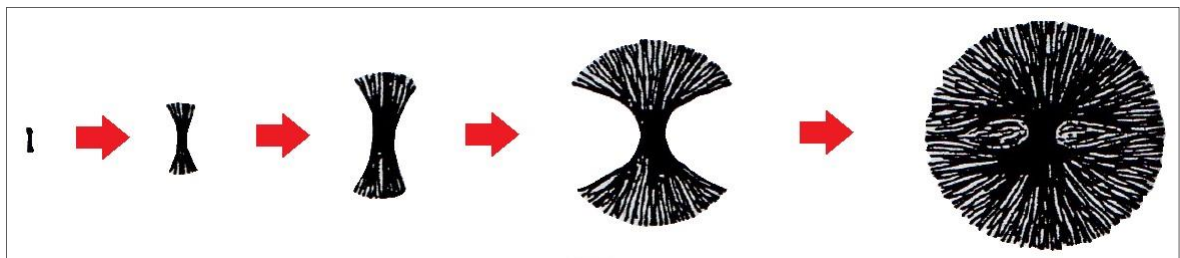
Sférolity se dají charakterizovat jako v tví agregáty krystalických struktur. Tyto útvary kulovitého tvaru jsou tvořeny látkovými krystaly (úzké dlouhé desky), fibrilárními nebo lamelárními krystaly s rstem z nuklea ního centra. Paprskovité fibrily mají tloušťku (20 ÷ 30) nm a jsou složeny z krystalických lamel, které se střídají s amorfními oblastmi. V lamelách jsou orientovány kolmo na poloměr sférolitu mnohdy s vrtulovitým stořením. Fibrily se obvykle v tví pod určitým úhlem charakteristickým pro daný polymer. V prostoru mezi fibrilami se nachází amorfni fáze, která se dále vyskytuje na hranicích sférolitů. K amorfni podílu přispívají konce lamel a ohyby lamel. Rozměry sférolitu se pohybují v širokém rozmezí, nejastěji mezi (0,5 ÷ 100) nm, výjimečně i do (1 ÷ 2) mm. Velikost závisí zejména na vzájemné vzdálenosti sousedních sférolitů, které po vzájemném styku nadále nerostou ve všech směrech rovnoměrně, nebo rste pokračuje pouze v místech mimo stykovou plochu a sférolity tak mají tvar mnohostěnu, jak je vidět na obr. 2.1.5. [2, 5, 13, 17]

Rost sférolitu v počátečních stádiích závisí především na tom, jak vzniká jeho zárodek, malý monokrystal. Ten může být podle druhu zárodku izometrický nebo neizometrický. Izometrický rste probíhá ze středu sférolitu ve všech směrech rovnoměrně,



Obr. 2.1.5 Sféroolit při ukončené krystalizaci (SM) [23]

takže jeho rozšíření má kulový tvar. Neizometrický růst probíhá tak, že se nejprve vytvoří lamela rostoucí v jedné směru délky zárodku, která se dále vyvíjí a vytváří snopec, který dále roste, dokud se neuzavře, viz obr. 2.1.6. Poté roste ve všech směrech stejně. [2]



Obr. 2.1.6 Vývojové stádium růstu neizometrického sférolitu [5]

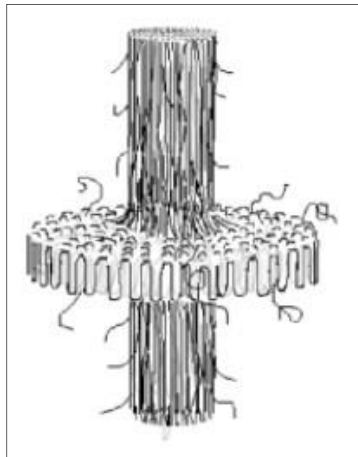
Výsledná struktura, která je přímo úměrná krystalizační teplotě, může být ovlivněna například prudkým zchlazením taveniny, rychlostí krystalizace nebo početněm nukleárních zárodků, které mohou být k polymeru záměrně přidávány. Za ideální stav se považují drobné, v celém průřezu výstředně pravidelně se rozkládající, uspořádané sférolity, jehož lze docílit zvyšující se rychlostí nukleace. Větší a dokonalejší sférolity vznikají při vyšších teplotách a pozvolném chladnutí roztaveného polymeru, mohou být ovšem přímou funkcí viskozity polymeru, nebo se z povrchu takovýchto sférolit stává ideální lomová plocha. Je-li nutné snížit velikost sférolitů, lze se tak prováděním nukleárních inhibitorů k polymeru. [5, 8, 13, 17]

Shish kebab

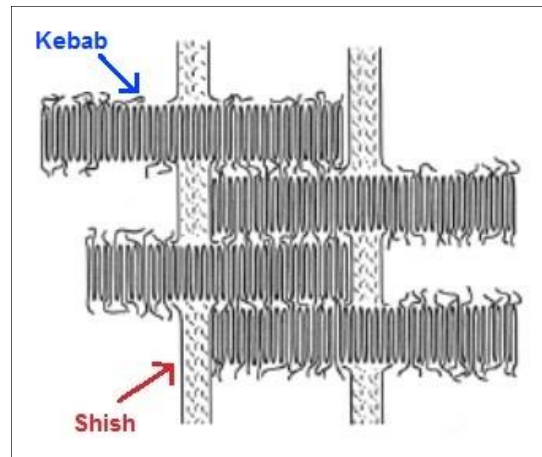
Struktura shish kebab (viz obr. 2.1.7), nebo také řasovitá, vzniká z morfologických útvarů polymerizací nebo při krystalizaci z roztoku za působení smykového napětí. Páteří seskupení je úzké centrální vlákno (shish, nebo také zpejle) o tloušťce cca 30 nm tvořené napětími orientovanými lamelami (kebab), tvořené skládanými lamelami. Vlákno z napětími orientovaných lamel vzniká v důsledku hydrodynamických sil při sobičích při míchání roztoku. Lamelární růst vzniká následně klasickou krystalizací

z roztoku, p i em0 pokračuje nár stem dalších lamelárních krystal na osu z nap ímených et zc . Následn dochází ke sr stání t chto nár stk a zapln ní prostoru kolem centrálního vlákna, viz obr. 2.1.8. Mezi lamelární krystaly se v tomto p ípad uplatuje propojení vazebnými molekulami.

Vznik centrálního vlákna z nap ímených et zc je v z ak podmín n dostate n dlouhým setrváním v hydrodynamickém poli, aby mohlo nastat jejich ulo0ení do krystalu. Tato metoda má uplatn ní zejména p íprav vlákenných polymer . [5, 13, 17]



Obr. 2.1.7 Prostorové schéma struktury shish kebab [24]



Obr. 2.1.8 ez strukturou shish kebab [22]

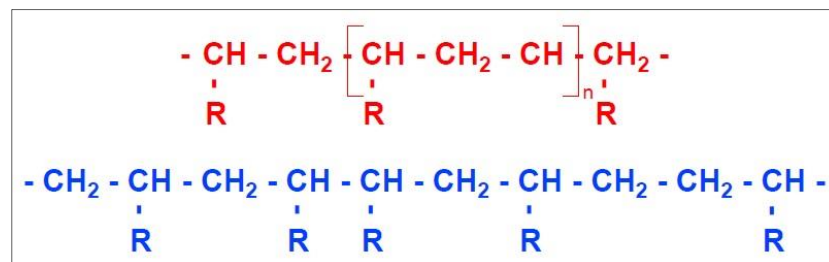
2.1.2 Faktory ovlivňující krystalizaci polymerů

Jak ji0 bylo uvedeno, polymery v pevném stavu mohou mít velice rozmanitý vzhled i vlastnosti, které úzce souvisí s fyzikální strukturou polymeru, tedy se vzájemným uspo ádáním makromolekul, které je odrazem jeho chemické a molekulární struktury, velikosti termodynamických a kinetických podmínek ve fázi chlazení, ale také vlivem aditiv p ídávaných k polymer m (nap . nuklea ní inidla). Mimo t chto aspekt mají na polymer vliv i vn jzí podmínky, které na n j p sobí. Jedná se o teplotu a as, ale také zpracovatelské podmínky a reologické parametry. [5, 7, 13, 15]

2.1.2.1 Strukturní předpoklady krystalizace polymerů

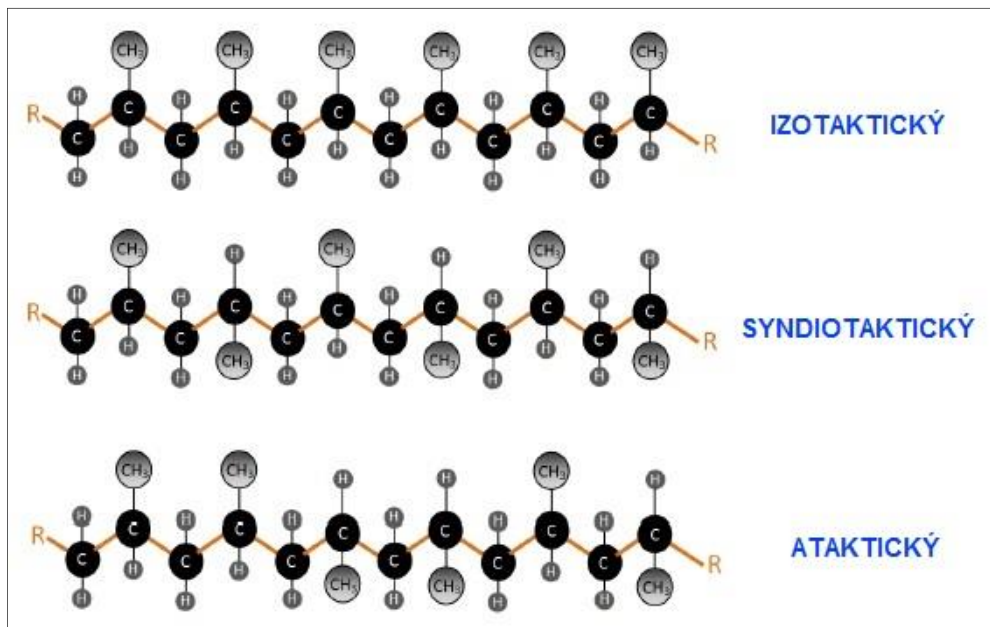
Základním strukturním p edpokladem pro krystalizaci polymer je chemická a geometrická pravidelnost dostate n dlouhých úsek et zc . R zné poruchy et zc , jako je zauzlení, zaklesnutí, objemné substituenty, polarita skupin apod. jejich krystalizaci zabra ují. Snadn ji krystalizují stereoregulární polymery, které jsou tvo eny pravidelnou stereojednotkou, oproti polymer m s iregulární strukturou, jejich0 molekulární uspo ádání

nelze popsat jedním typem konstituční jednotky (viz obr. 2.1.9). Krystalická struktura vzniká tedy snadno tam, kde má makromolekula nejen symetrickou a pravidelnou stavbu, ale také hladký tvar et zce. Tuto podmínku splují především homopolymery jako nap. polyethylenoxid (PEO) nebo polyamid 6 (PA-6). Z polymerů s malými postranními substituenty lze jmenovat polyvinylalkohol (PVAL) i polyvinylfluorid (PVF). [9, 13, 16, 17, 25, 26]



Obr. 2.1.9 Konstituční jednotky polymer (R. obecné označení organické skupiny; nahore. regulární polymer, dole. iregulární polymer) [13]

V rámci sférického uspořádání polymerních et zce má nejvyšší sklon ke krystalizaci polymer s izotaktickým uspořádáním atomů v et zci, následovaný syndiotaktickým uspořádáním polymerního et zce (viz obr. 2.1.10). [11]



Obr. 2.1.10 Grafické znázornění stereoizometrického uspořádání polymerních et zce [27]

ada polymer ovšem tato kritéria nespluje a nevykazuje žádné stopy krystalinity. Příčinou tohoto efektu je ataktický et zec, který nemůže vstoupit do periodické krystalické mřížky, nebo substituenty na polymerním et zci, v prostoru nahodile

uspořádané, krystalizaci zabraují. Tyto polymery mají zcela neuspořádanou nadmolekulární strukturu, stejně tak jako statistické kopolymery stericky rozdílných monomerů (např. ABS, PS, PMMA) a řadí se mezi amorfní, obdobně jako polymery zesíťované. [9, 13, 16, 17].

2.1.2.2 Mezimolekulární síly působící při krystalizaci polymerů

Druhým předpokladem pro krystalizaci polymerů, nezávislým na pravidelnosti řetězce, musí být dostatečně silné mezimolekulární (Van der Waalsovy) síly, které působí mezi segmenty řetězce uložených v krystalické mřížce. Existence těchto sil je podmíněna nesymetrickým rozložením kladného a záporného náboje v molekule a rozhoduje o fyzikálních a mechanických vlastnostech polymerů. Jejich vazebná energie se pohybuje v rozmezí mezi (2 ÷ 20) kJ/mol a vazebná délka činí (0,3 ÷ 1,0) nm. Se zvyšováním těchto sil se také zvyšuje tendence ke krystalizaci příslušného polymeru. V závislosti na chemické povaze polymerů mohou vzniknout některé uvedené typy sekundárních vazeb. [13, 21, 28]

- **Disperzní (Londonovy) síly**

Jedná se zhruba o (80 ÷ 90) % všech mezimolekulárních sil, které jsou vyvolány nepatrnou polarizací, kterou způsobuje pohyb elektronů. Lze je nalézt u všech druhů molekul a jejich velikost dosahuje (0,001 ÷ 0,002) kJ/mol velikosti kovalentních vazeb. Na teplotu nejsou závislé a se zvyšujícím se poloměrem zárodku (r^2) klesají. [21, 28, 29]

- **Dipólové (Keesomovy) síly**

Mají pevnost v rozmezí (0,005 ÷ 0,020) kJ/mol velikosti kovalentní vazby. Vyskytují se u polymerů se silně elektronegativními prvky a jsou silně závislé na teplotě a vzdálenosti ($0,25 \cdot r^4$) m. [28, 29]

- **Indukované (Debyeovy) síly**

Mohou vznikat pouze v látkách, kde existují permanentní dipóly. Permanentní dipól indukuje posun elektronů v sousedním řetězci, vniká do indukovaného dipólu a ten je následně přitahován permanentním dipólem. Velikost indukovaných sil je cca 0,1 kJ/mol velikosti dipólových sil. Silně závislejší na vzdálenosti ($0,5 \cdot r^7$) m a slabší na teplotě. [28, 29]

- **Vodíkové můstky**

Jedná se o nejsilnější typ mezimolekulárních sil (až 20 kJ/mol) a tvoří přechod k vazbám primárním. Vznikají tehdy, pokud je vodík navázaný na silně elektronegativní atom a dále je přitahován atomem sousedního řetězce. Jsou silně závislé na teplotě. [21, 28, 29]

Tyto vazby způsobují vzájemné přiblížování řetězce a jejich urovňování do konformace o nejnižší energii. Tepelný pohyb jednotlivých segmentů makromolekul má vzáporný účinek, což má za následek zvýšení neuspořádanosti systému. Nad teplotou skelného přechodu (T_g) se tepelným pohybem překonávají mezimolekulární síly, takže se segmenty makromolekul mohou mezi místy, kde jsou řetězce k sobě vázány silnějšími sekundárními vazbami, ohýbat, například volně otáčet. Ohebnost makromolekul je také důležitou podmínkou krystalizace polymeru, bez níž si lze obtížně představit uložení jednotlivých segmentů do definovaných poloh v krystalických oblastech. Je-li soudržnost, neboli kohezní energie řetězce, při určité teplotě větší než energie jejich tepelného pohybu, jsou ve hmotě polymeru vytvořeny podmínky pro sdrůvování řetězce makromolekul ve vytvořené celky a jejich organizování do krystalického uspořádání. To se také odráží v teplotě tání ($T_{p,m}$), nebo čím je velikost mezimolekulárních sil větší, tím je také vyšší teplota tání ($T_{p,m}$). [6, 13]

2.1.2.3 Termodynamické a kinetické podmínky krystalizace polymerů

Krystalizace je fázový přechod mezi kapalným a pevným stavem sledované látky. Jako každý uskutečnitelný chemický děj, musí být i proces primární krystalizace spojen s poklesem změny Gibbsovy volné energie [3]. Volná energie krystalické fáze G_K musí být tedy nižší než volná energie fáze amorfní, kapalné G_L , o čemž pojednává rovnice 2.1.

$$G_V = G_K - G_L < 0 \quad [\text{J/g}] \quad (2.1)$$

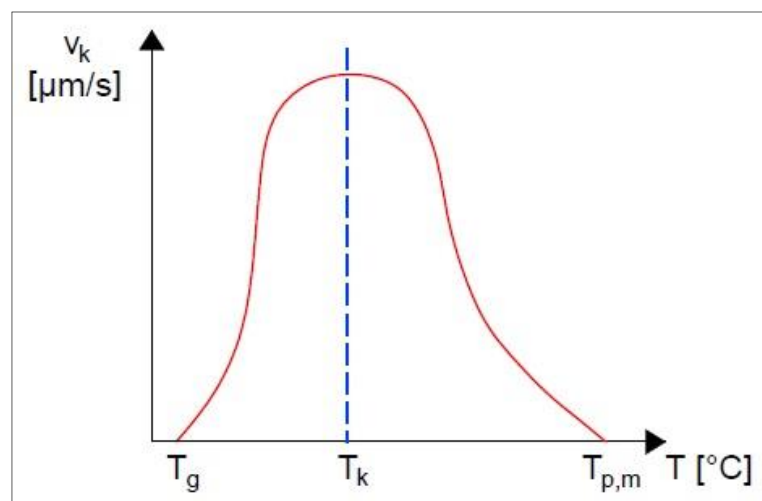
G_V	změna krystalizační volné energie	[J/g]
G_K	volná energie krystalické fáze	[J/g]
G_L	volná energie kapalné fáze	[J/g]

Změna krystalizační volné energie (G_V) je tvořena částí entalpickou a entropickou, což je zohledněno v rovnici 2.2.

$$G_V = (H_K \cdot H_L) \cdot T \cdot (S_K \cdot S_L) \quad [\text{J/g}] \quad (2.2)$$

G_V	změna na krystalizační volné energie	[J/g]
H_K	entalpie krystalické fáze	[J/g]
H_L	entalpie kapalné fáze	[J/g]
T	teplota	[K]
S_K	entropie krystalické fáze	[J/(g·K)]
S_L	entropie kapalné fáze	[J/(g·K)]

V rámci krystalizace, za podmínky poklesu entalpie ($H_K < H_L$), dochází k uvolnění krystalizačního tepla. Příznivým aspektem celého procesu krystalizace je záporná hodnota entalpického rozdílu ($H_K - H_L$), což je pro odvedení zmíněného tepla ze soustavy příhodným aspektem. Vlivem různorodého vnitřního uspořádání dosahuje hodnota entropie taveniny S_L vysokých hodnot. Krystalická mřížka však znehybní molekuly a dá jim určitý orientovaný charakter. Tato uspořádanost krystalu má za následek, že entropie krystalu S_K je menší než entropie polymerní taveniny S_L , což v součtu entropických veličin znamená, že krystalizační entropie je kladnou, nepříznivou hodnotou. Z obecného hlediska je výhodné pravidlo pro krystalizaci tedy takové, při kterém je celková hodnota entalpie co možná nejvyšší a celková hodnota entropie podílející se na krystalizaci minimální. Bližší pohled na termodynamiku krystalizace znázorňuje obr. 2.1.11, který udává závislost rychlosti krystalizace na teplotě polymeru. [21]



Obr. 2.1.11 Charakter závislosti rychlosti krystalizace polymeru na teplotě (v_k - rychlost krystalizace, T - teplota, T_g - teplota skelného přechodu, T_k - teplota krystalizační maxima, $T_{p,m}$ - střední teplota tání) [15]

Z obrázku 2.1.11 je patrné, že celý proces krystalizace nastává již při malém podchlazení pod teplotu tání ($T_{p,m}$), avšak rychlost krystalizace je velmi malá. Snížením teploty probíhá krystalizace ztlačněji až do svého maxima, ke kterému dochází při podchlazení na teplotu krystalizačního maxima (T_k). Současně s tím se také zvyšuje viskozita taveniny polymeru, což spolu s poklesem kinetické energie makromolekul způsobuje zpomalení krystalizačního procesu, a proto po dosažení svého maxima se s klesající teplotou rychlost krystalizace snižuje a s pokračováním se ke skelnému přechodu (T_g) úplně skončí, nebo pohyb segmentů je značně omezen [15, 20, 21]. Díky jejich omezené pohyblivosti je dosaženo vyššího modulu pružnosti krystalů a také vyšší tuhosti. To dává důkaz nejen o tom, že krystalické oblasti podporují navýšení modulu pružnosti, ale vysvětluje to i mechanické rozdíly mezi amorfní a krystalickou strukturou. [8]

Při krystalizaci se molekuly uspořádávají pomocí tepelného pohybu tak, aby látka dosáhla termodynamické rovnováhy, odpovídající okamžité teplotě. Dosažení rovnovážného stavu není okamžité, ale výrazně závisí na chlazení. Je-li rychlost změny teploty v dané rychlostní konstantě ustavení rovnováhy, není zkrystalizovaný polymer ve stabilním stavu. Pokud tedy proces ochlazení taveniny krystalizujícího polymeru probíhá rychle pod teplotu skelného přechodu (T_g), nemusí polymer zkrystalizovat vůbec, nebo dochází k uložení makromolekul do nepříznivých poloh. V takovém případě vzniká metastabilní stav a entropie takového systému je v dané teplotě příliš vysoká. [20]

2.1.2.4 Nukleační činidla

Nukleační činidla (nukleanty) se do polymeru přidávají za účelem dosažení co nejhomogennější struktury. Usnadňují počátek krystalizace, zvyšují počet krystalizačních center a zjemňují krystalickou strukturu polymeru, který má následně také vyšší transparentnost. Z nejčastějších nukleantů lze jmenovat minerální aditiva ve formě siliky, mastku nebo kaolinu. Dále se používají organické soli, polymery nebo sloučeniny kovů. Zdroje nukleace se pohybují v koncentraci okolo 0,5 % a mají za úkol regulovat jemnost krystalické struktury a zajistit rychlejší solidifikaci během zpracování. Rychlost nukleace mohou zvýšit až o několikrát. Tím je také dosaženo vyššího stupně krystalinity, což se pozitivně podílí na zvýšení tvarové stálosti polymeru za tepla a jeho pevnostních charakteristikách, ovšem houževnatost v tomto případě klesá. Do polymerní taveniny se nukleační činidla přidávají jako malé, pevné částice o rozměrech (1 ÷ 10) μm a jejich počet se dále s časem nemění. Nejčastěji jsou přidávána do polypropylen (PP),

polyamid (PA) a polyethyltereftalát (PET). Výhodou pro průmyslovou praxi je kratší výrobní cyklus a rovinná stabilita vyráběných dílů. [5, 7, 8, 17, 20, 30]

2.1.3 Hodnocení krystalické struktury polymerů

Krystalický stav charakterizuje závislost na mnoha faktorech, které byly objasněny v kapitole 2.1.2. Obecně je definován veličinou nazývanou krystalinita či stupeň krystalinity. Součástí je také možné stanovit nárost krystalického podílu a poloasu primární krystalizace. [5]

Metody, které se zabývají studiem krystalické struktury (morfologie) polymerů lze rozdělit na dvě skupiny, a to na primární a nepřímé metody. Primární metody spoívají především v hodnocení stupně krystalinity, tvaru krystalitů, jejich velikosti, orientaci, apod. Nepřímé metody se naopak vlastnosti daných polymerů, z nichž lze následně usuzovat strukturní stav polymeru. [17]

Mezi hodnotící metody se řadí metoda stanovení hustoty, polarizační mikroskopie, rentgenová difraktometrie, atd. Dále do ní patří metoda diferenciální snímací kalorimetrie (DSC), která bude s ohledem na zaměření diplomové práce blíže popsána v experimentální části.

2.1.3.1 Hodnotící kritéria při krystalizaci polymerů

Stupeň krystalinity

Stupeň krystalinity, který byl již popsán v kapitole 2.1, bývá někdy definován na základě objemového zastoupení materiálu, viz rovnice 2.3. [5]

$$X = (V_C / V) * 100 = [V_C / (V_C + V_A)] * 100 \quad [\%] \quad (2.3)$$

X	stupeň krystalinity z hmotnostního zastoupení v materiálu	[%]
V	celkový objem materiálu	[m ³]
V _C	objem krystalické části materiálu	[m ³]
V _A	objem amorfní části materiálu	[m ³]

Nárůst krystalického podílu

Tuto veličinu lze v průběhu krystalizace popsat r_stoovým zákonem. Teorie je založena na předpokladech r_stu podílu zkrystalizované fáze z nukleárních center (zárodek) a nárůstem pokračujícím až do r_sstu, při kterém se proces zastaví. R_stoový proces je vyjádřen Avramiho teorií, pro kterou platí rovnice 2.4:

$$X(t) = 1 - \exp(-k \cdot t^n) \quad [\%] \quad (2.4)$$

$X(t)$	objemový podíl zkrystalizované fáze v čase t	[%]
k	konstanta	[-]
t	čas od začátku krystalizace	[s]
n	Avramiho exponent	[-]

Konstanta (k) závisí na mechanismu a řádku nukleace. Avramiho exponent (n) je závislý na typu krystalizace a může nabývat celočíselných i poločíselných hodnot. Pro stoprocentně nezkrystalizovaný materiál je nutná korekce výše uvedené rovnice. [2, 5]

Poločas krystalizace

Jelikož je možné si představit rychlost primární krystalizace z rychlostní konstanty, tak se často používá veličina, označovaná jako poločas krystalizace, která je dána rovnicí 2.5.

$$(t_{0,5})^n = \ln 2 / k \quad [\%] \quad (2.5)$$

$t_{0,5}$	poločas krystalizace	[%]
k	rychlostní konstanta	[-]
n	Avramiho exponent	[-]

Poločasem primární krystalizace lze stanovit dobu, za kterou materiál dosáhne poloviny celkové krystalizace, což z této veličiny dle daných materiálových parametrů. [2, 5]

2.1.3.2 Metody studia krystalizace polymerů

Metoda stanovením hustoty materiálu

Stanovení stupně krystalinity z hustoty materiálu je experimentálně náročné, rychlé, avšak velmi citlivá metoda. Známe-li hustoty jak amorfního, tak i krystalického materiálu daného polymeru, můžeme stupeň krystalinity dobře stanovit podle rovnice 2.6. K tomuto hodnocení se používají pyknometrická měření nebo měření v hustotním gradientu. V průmyslové praxi je standardní metodou, umožňující kontrolu nastavení technologických parametrů a sledování nečíslovaných změn hustoty výstřiku (hmotnosti) v důsledku utváření nadmolekulární struktury během fáze tuhnutí. [5, 30]

$$X_{cm} = \left\{ \left(\frac{\rho_c}{\rho} \right) \cdot \left[\frac{\rho - \rho_A}{\rho_c - \rho_A} \right] \right\} \cdot 100 \quad [\%] \quad (2.6)$$

X_{cm}	stupeň krystalinity z hustoty materiálu	[%]
ρ_c	hustota krystalické fáze	[kg/m ³]
	hustota vzorku	[kg/m ³]
ρ_A	hustota amorfnní fáze	[kg/m ³]

Polarizační mikroskopie

Krystalické útvary jsou opticky anizotropní, dvojlomné, což má za následek, že při průchodu polarizovaného světla dochází k depolarizaci tohoto útvaru. Polarizační mikroskopie poskytuje vedle údajů o lomu a dvojlomu informace o stupni orientace, o sférolitické struktuře a zřejmě spolu, jakým jsou krystaly ve sférolitech uloženy, umožňuje sledovat kinetiku vzniku a růstu sférolitu a charakteristické rozdíly mezi povrchem a jádrem polymerního výrobku. [17, 21, 30]

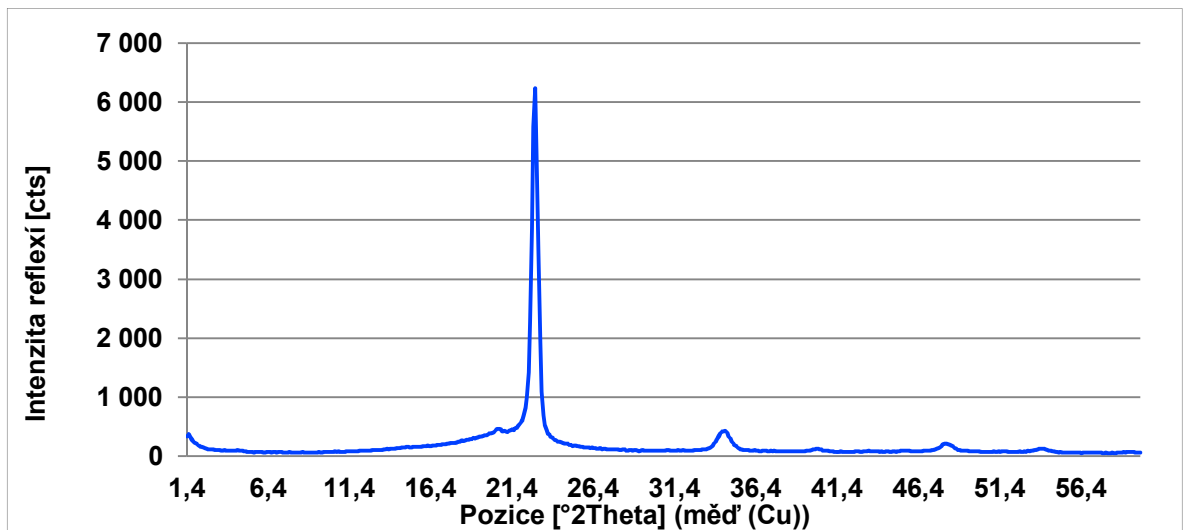
Obvykle se při krystalizaci taveniny sleduje růst poloměru sférolitických struktur při zkoušených polarizacích. Vzniká tím obraz s charakteristicky temným Maltézským křížem (polarizátor a analyzátor jsou vzájemně natočené o 90°). [17, 21]

Výhodou polarizační mikroskopie je, že poskytuje při pozorování mezi zkoušenými polarizátory velice kontrastní obraz, v němž se krystaly různě tlusté a různě prostorově orientované odlišují jasně a barvou. Tím vzniká v obrazu sférolitu temný maltézský kříž. V místech, kde jsou krystaly rovnoběžné s kmitosměry obou polarizátorů, dochází ke zhasnutí světla. Není-li vložen vzorek, je pole tmavé. [21, 30]

Rentgenová difraktometrie

Rentgenová difrakce (difrakce záření X) je základní metodou studia uspořádanosti v polymerních systémech. Metoda poskytuje nejen informace o obsahu krystalického podílu, ale také o uložení atomů v základní krystalické buňce, hustotě krystalické fáze, velikosti krystalitů, stupni orientace (vše z bráňných reflexí v oblasti velkých úhlů), ale také o rozměrech krystalických lamel a vzdálenostech krystalitů (z tzv. malouhlové difrakce záření). Výstupem rentgenové difrakce je rentgenogram (viz obr. 2.1.12), který je tvořen dvěma fázemi. Úzká ostrých reflexí odpovídá difrakci na krystalické fázi, zatímco široké reflexe, velmi difuznímu amorfnímu halo, které je dáno rozptylem na nekrystalické porušené fázi. Stanovení stupně krystalinity (viz rovnice 2.7) vychází z předpokladu, že intenzita rozptylu paprsku X na jednotce hmoty vzorku je táž u krystalické i amorfní fáze. Vzhledem k rozdílnému charakteru rozptylu na těchto fázích je možno obě složky rozptylu odseparovat. Oblast amorfního halo se následně vymezí, stejně tak jako plocha

krystalické fáze daného piku nad amorfním halo (tj. integrální intenzita rozptylu na krystalické fázi).



Obr. 2.1.12 Rentgenogram materiálu POM Ultraform [8]

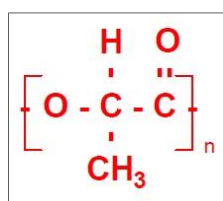
$$X_R = [A_A / (A_C - A_A)] * 100 \quad [\%] \quad (2.7)$$

X_R	stupeň krystalinity z rentgenové difraktometrie	[%]
A_A	plocha amorfního halo	[cts*°2Theta]
A_C	plocha píku krystalické fáze	[cts*°2Theta]

Hodnota stupně krystalinity je obvykle vzhledem k tomu, že skutečný obsah krystalické fáze ve vzorku, protože krystalické reflexe ztrácejí část své intenzity následkem teplotních kmitů atomů a mříčkových poruch. [8]

2.2 Kyselina polymléčná (PLA)

Kyselina polymléčná (PLA), znázorněná chemickým vzorcem dle obr. 2.2.1, označovaná také jako kyselina polylaktidová, patří do skupiny biodegradabilních polyesterů, patří mezi lineární alifatických polyesterů odvozených od α -hydroxy kyselin. [31, 32]

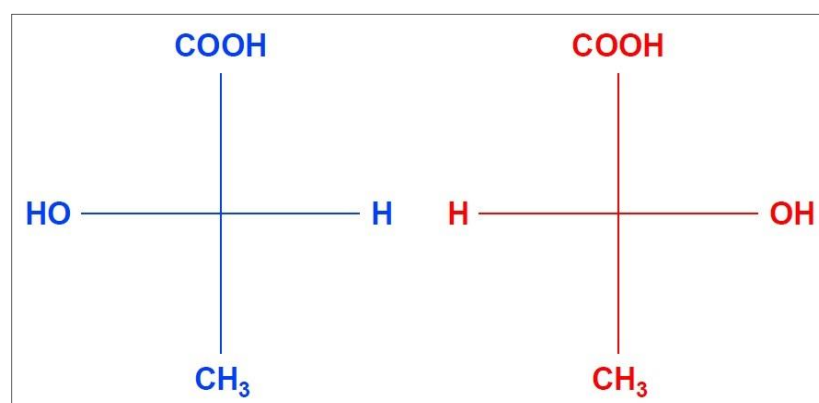


Obr. 2.2.1 Chemický vzorec kyseliny PLA [2]

2.2.1 Struktura a vlastnosti kyseliny polylaktické (PLA)

Obecně lze tento materiál popsat jako tuhý, křehký a netoxický termoplastický semikrystalický materiál. Při rychlém chlazení se může vyskytovat ale také v čistě amorfním stavu. Zejména díky mechanickým vlastnostem dokáže kyselina polylaktická (PLA) v řadě aplikací nahrazovat konvenčně syntetické polymery, což je dáno komplexními vlastnostmi podobnými polyolefinům. Tím ji lze považovat jako alternativu k polymerům získávaným z ropných frakcí. Oproti nim však disponuje významnou předností v podobě biokompatibility, bohužel je ale náchylná k hydrolyze. Z optického hlediska se jedná o vysoce transparentní polymer, ovšem s nárůstem stupně krystalinity se tyto vlastnosti mění. S některými komoditními a inženýrskými plasty jako je polystyren (PS), polykarbonát (PC) a akrylonitril butadien styren (ABS) může vytvořit polymerní směsi pro další aplikace. Hodnotícím kritériem je v tomto případě hmotnostní zastoupení kompatibilizátoru, který v rámci zlepšení vzájemné mísitelnosti zajistí snížení mezifázového napětí mezi oběma polymerami. Vznik směsi a stupeň mísitelnosti obou složek může být posuzován například pomocí rastrovací elektronové mikroskopie (SEM) nebo pomocí diferenciální snímací kalorimetrie (DSC). [2, 31, 32, 33, 34, 35]

Vzhledem k chirální struktuře kyseliny existuje laktid (cyklický dimer mléčné kyseliny) ve dvou základních optických izomerech L a D. Stereoizomery neboli enantiomery, jsou látky (sloučeniny), které mají stejný molekulový vzorec, ale liší se uspořádáním atomů v třidimenzionálním prostoru. Izomer D(+) značí pravotočivý a L(-) značí levotočivý směr otáčení polarizovaného světla, viz obr. 2.2.2. L-laktid je přirozeně se vyskytující izomer. [2, 33, 36]



Obr. 2.2.2 Fischerovy vzorce kyseliny mléčné (LA)
(vlevo . levotočivý izomer, vpravo . pravotočivý izomer) [2]

Směs obou izomerů v poměru 1:1 se nazývá racemát izomer, označuje se DL(±) a má zkratku kyseliny PDLLA. Tento typ stereoizomer není schopen vytvořit

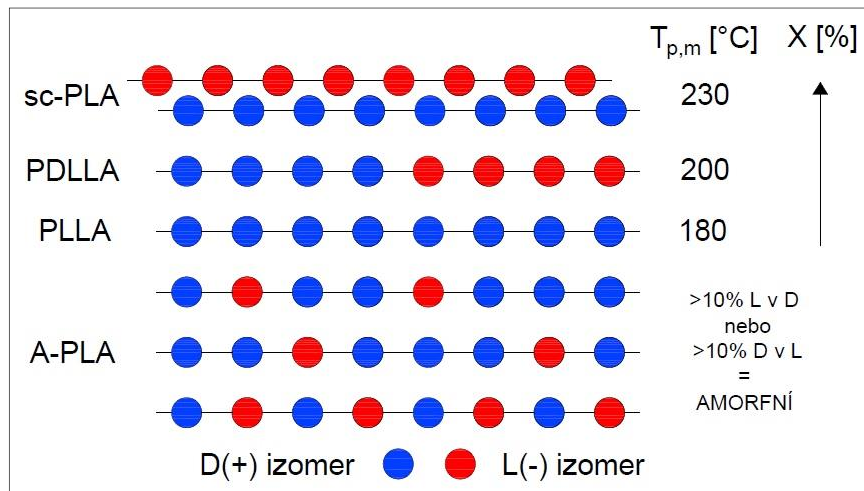
organizovanou krystalickou strukturu a vyskytuje se pouze v amorfní formě. Naopak kyseliny mléčné ve formě PLLA a PDLA jsou semikrystalické polymery, ovšem s rostoucím množstvím D izomeru v polymeru se snižuje stupeň krystalinity, což má za následek zejména snížení teploty tání, teploty skelného přechodu a naopak velice nepatrný nárůst hustoty. V případě obsahu D izomeru v tomto jak cca 12,5 % je polymer téměř zcela amorfní, naopak při obsahu D izomeru menším než 2 % je materiál vysoce krystalický. Poměrem L a D izomer lze ovlivnit také rychlost rozpadu polymeru, nebo stupeň krystalinity má dle svého vlivu na rychlost biodegradace. Další faktory, na kterých závisí různé materiálové vlastnosti kyseliny polylaktové (PLA), je volba katalyzátoru, koncentrace a teploty zpracování. [2, 31, 33, 36]

Polymer PLLA má obecně stupeň krystalinity kolem 37 %. S rostoucím stupněm krystalinity roste pevnost v tahu, která se pohybuje mezi (20 ÷ 60) MPa. Se stupněm krystalinity roste také modul pružnosti, který činí (3000 ÷ 4000) MPa, zatímco poměrné prodloužení klesá. Tačnost dosahuje běžně okolo 8 %, lze ji ovšem plastickými modifikovat. Hustota kyseliny polylaktové (PLA) činí v průměru 1263 kg/m³ (viz tab. 2.1) a průměrná molekulová hmotnost se pohybuje kolem 300 000. Z hlediska hmotnosti se jedná o lehký materiál s typickým bílým kouřem. [2, 31, 33, 35]

Tab. 2.1 Stereoizomery polymeru PLA z hlediska hustoty a teploty [37, 38]

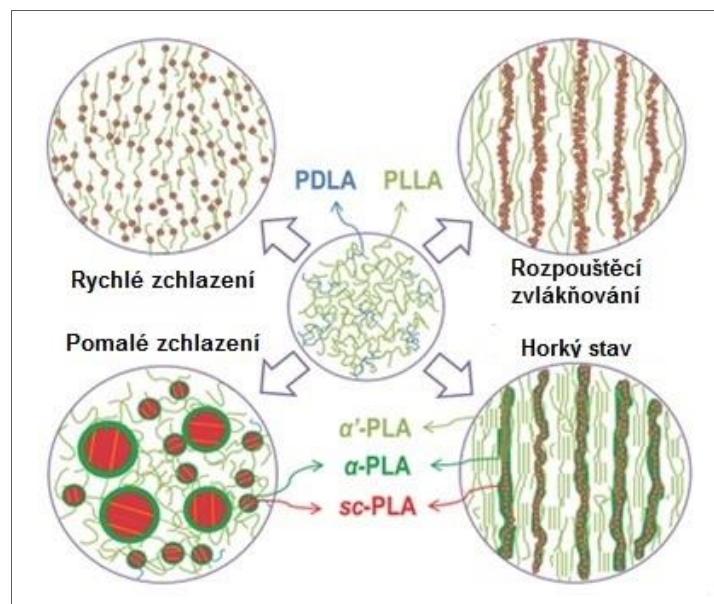
Vlastnosti	PDLA	PLLA	PDLLA
Hustota [kg/m ³]	1248	1290	1250
Teplota skelného přechodu [°C]	40 ÷ 50	55 ÷ 80	43 ÷ 53
Střední teplota tání [°C]	120 ÷ 150	173 ÷ 178	-
Teplota degradace [°C]	~ 200	~ 200	185 ÷ 200

Základní varianty polymeru PLA je možno zpracovávat jako běžné polyolefiny, teplota však musí být udržována pod příslušnou hranicí pro daný stereoizomer, aby se zabránilo možné degradaci materiálu. Vývoj nových technologií přináší ale také vznik nových high-tech polymerů PLA, které jsou schopny zajistit vyžádání teplotní odolnosti. Takovým typem je kupříkladu materiál s obchodním označením PURALACT od firmy Purac. Tento polymer se stereokomplexním izomerem, který se označuje jako sc-PLA, má teplotu tání dokonce 230 °C (viz obr. 2.2.3). [2, 33, 39, 40] Nanostruktura stereokomplexního polymeru PLA se získává z izomeru L s malou podílovou částí izomeru D. Vytvořené nanogranule sc-PLA jsou nejprve rychle ochlazené bez smykového namáhání. Následně se vyvíjející mikrokulky chladí pomaleji a postupným podélným namáháním vytvářejí jednotlivé nanofibrily (viz obr. 2.2.4). [41]



Obr. 2.2.3 Izomery polymer PLA nabízené firmou Purac

(sc-PLA . stereokomplexní izomer PLA, PDLLA . racemát izomeru PLA, PLLA . levoto ivý izomer PLA, A-PLA . amorfnní struktura kyseliny PLA, D(+). pravoto ivý izomer, L(-). levoto ivý izomer, $T_{p,m}$. st ední teplota tání, X. stupe krystalinity) [40]



Obr. 2.2.4 Struktura stereokomplexu sc-PLA

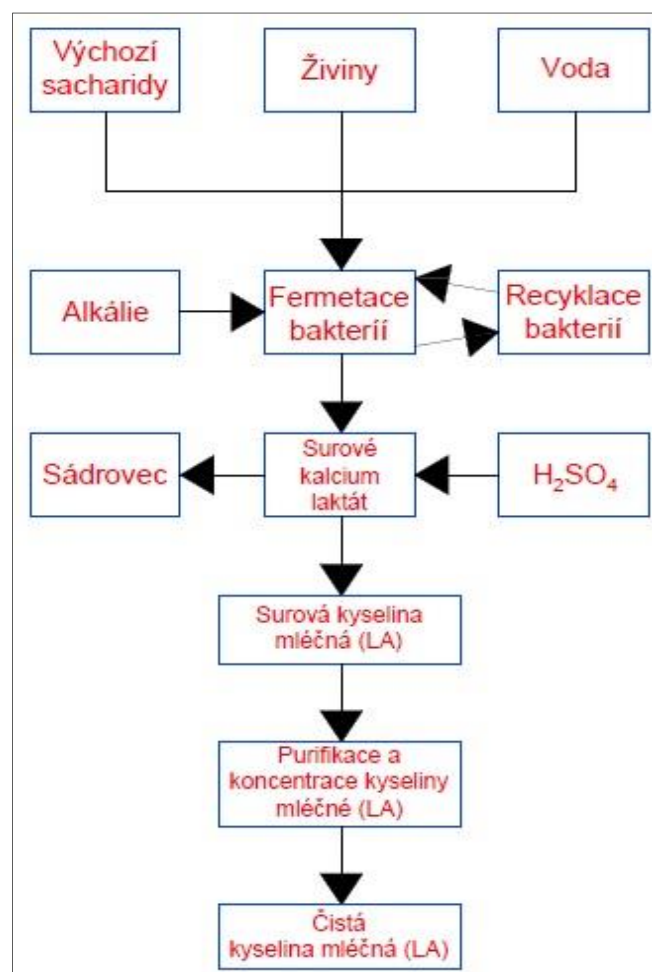
(PDLA . pravoto ivý izomer PLA, PLLA . levoto ivý izomer PLA, . obal krystalu, ' . rychle zchlazená amorfnní vlákna, sc. krystalická jádra) [41]

2.2.2 Výroba kyseliny polymléčné (PLA)

Polotovarem kyseliny polymléčné (PLA) je kyselina mléčná (LA), která se získává buď fermentací (kvazením) glukózy nebo z křovů (viz obr. 2.2.5). Méně častým postupem je získávání produktu z petrochemického průmyslu. Fermentační cesta probíhá ztupením křovů nebo cukru extrahovatelného ze zemědělských plodin, nejčastěji kukuřice, cukrové

epy a cukrové t tny. Bakteriální fermentace vyuívající druh *Lactobacillus* je ale dnes ve srovnání s petrochemickým postupem populárn jzí jednak pro svou ekonomickou a ekologickou stránku, ale také pro sv j výsledný produkt. [2, 32, 33]

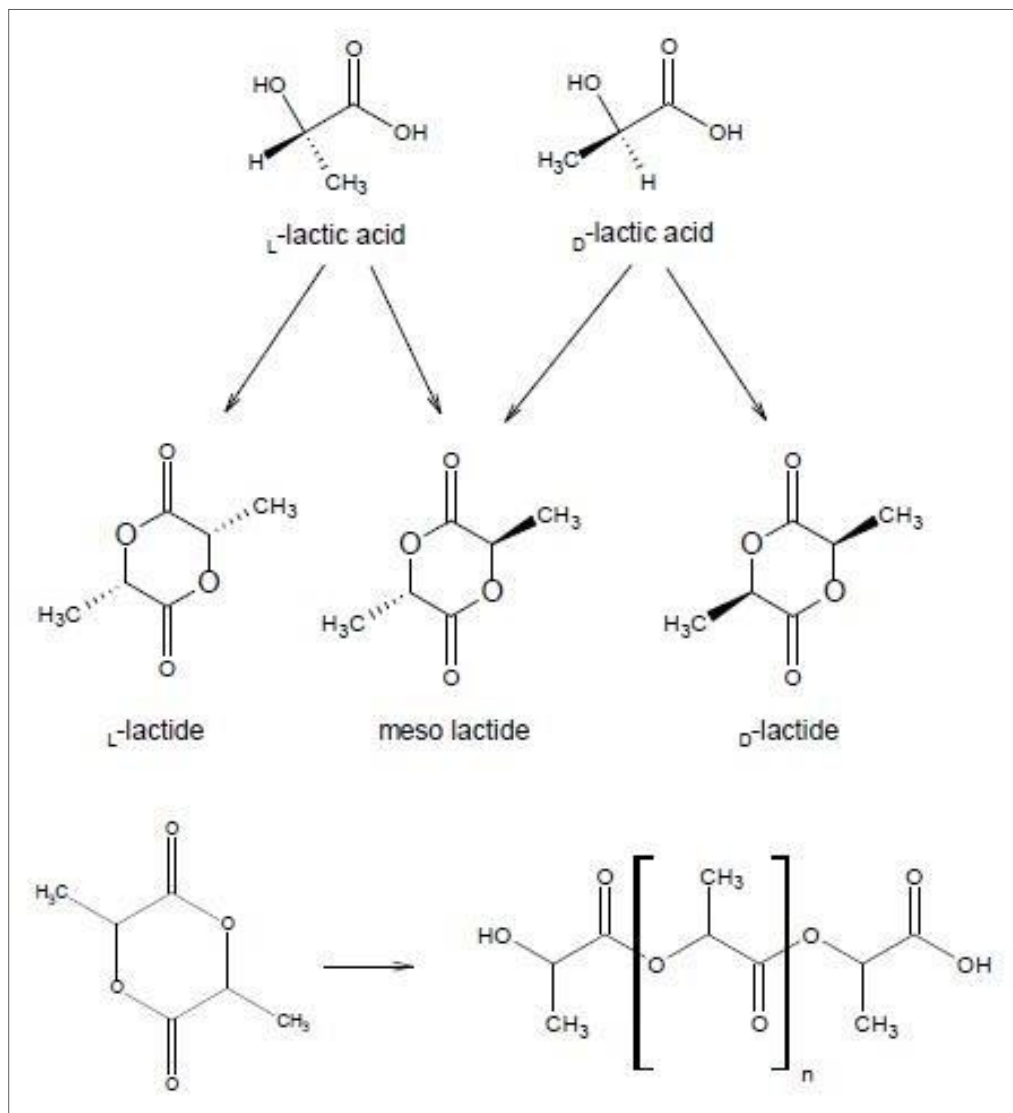
Polymerizace kyseliny mlé né (LA) m ůe probíhat dv ma zp soby. Prvním z nich je p ímá polykondenzace za sníženého tlaku, kdy vznikne et zec o nízké molekulové hmotnosti (M_w), která dosahuje pouze n kolik desítek tisíc. D vodem je tvorba molekul vody, které se z vysoce viskózní reak ní sm si velmi t ůko odstra ují, a které posouvají rovnováhu sm rem k hydroxykyselin . Dalzí nevýhodou této syntézy je fakt, ůe není možno b hem reakce kontrolovat stereoregularitu, proto má také výsledný polymer horzí mechanické vlastnosti. [33, 34]



Obr. 2.2.5 Schéma výroby kyseliny mlé né (LA) fermentací [34]

Druhým a íast ji pouívaným postupem je výroba p es cyklický meziprodukt, kdy kyselina mlé ná (LA) poskytne oligomer, který je následn katalyticky dimerizován na cyklický produkt vhodný k polymerizaci otev ením cyklu. Ten je brán jako nejú inn jzí výrobní cesta k získání vysokomolekulárních et zc , založený na otevírání laktidového

cyklu kyseliny mléčné s následnou polymerací (viz obr. 2.2.6), tzv. ring opening polymerization (ROP). Tento způsob výroby je však finančně náročnější. [31, 32, 33, 36]



Obr. 2.2.6 Schéma vzniku PLA polymerací za otevření kruhu [32]

Kyselina polymléčná (PLA) může být formována do vláken i filmu samostatně nebo jako kopolymer a to nejčastěji s kyselinou polyglykolovou (PGA). Kopolymerací tvoří kyselinu polymléčnou glykolovou (PLGA). Pro výrobu vláken se nejčastěji využívá kyselina PLLA a je možné použít zvláknění z taveniny nebo z roztoku. Vlákná jsou krystalická a odolná vůči UV záření. [2, 33]

Zpracování kyseliny polymléčné (PLA) lze provést v řadě různých technologií, jako je vstřikování, vyfukování, vytlačování nebo litování, nelze ji však odlévat. Před zpracováním je důležité z polymeru odstranit jeho vlhkost. Při vstřikování a vytlačování se volí teplota zpracování cca do 200 °C, v případě zpracování materiálu tvářením se volí teplota (80 ÷ 110) °C. [1, 2, 34]

Mezi nejvýznamnější světové producenty kyseliny polylaktónové (PLA) patří americká firma NatureWorks LLC se svým materiálem Ingeo a japonská firma Mitsui Chemicals s produktovou řadou Lacea. [1]

2.2.3 Využití kyseliny polylaktónové (PLA)

Kyselina polylaktónová (PLA) lze využít v širokém spektru odvětví. Příznivým úkolem tohoto materiálu je vysoká propustnost plynů, což činí vhodným materiálem pro balení potravin. Z tohoto důvodu se však bohužel nehodí pro balení sycených potravin. Nižší teplota mrazení nedovoluje také plnění za tepla a omezuje trvalé použití pouze do teploty 45°C. Hodí se tedy zejména na balení chlazených potravin. [2, 31, 42]

Mezi hlavní oblasti využití kyseliny polylaktónové (PLA) patří tedy obalový průmysl, kde konkuruje konvenčním plastům, jako je polyethylen (PE) a polypropylen (PP). Používá se zejména k výrobě kelímků, obalových pruhů, hrneků, nových fólií pro podnosy na potraviny, misek (viz obr. 2.2.7), nádob a lahví, které v blízké době budou nahrazovat těžko odbouratelné polyethylentereftalátové (PET) lahve. Výrobky z PLA můžeme nalézt také v zemědělství (pytle na kompostování, květináče), v textilním průmyslu (vlákna textilií), automobilovém průmyslu (kryty náhradních pneumatik, podlahové rohože, vzduchové filtry - viz obr. 2.2.8) a při výrobě elektroniky. Kyselina polylaktónová (PLA) má potenciální využití také v oblasti spotřebního zboží jako galanterie, aluminiový nábytek a hygienické produkty (pleny, vložky, ubrousky). [31, 33, 34]



Obr. 2.2.7 Cestovní sada na potraviny z PLA [43]



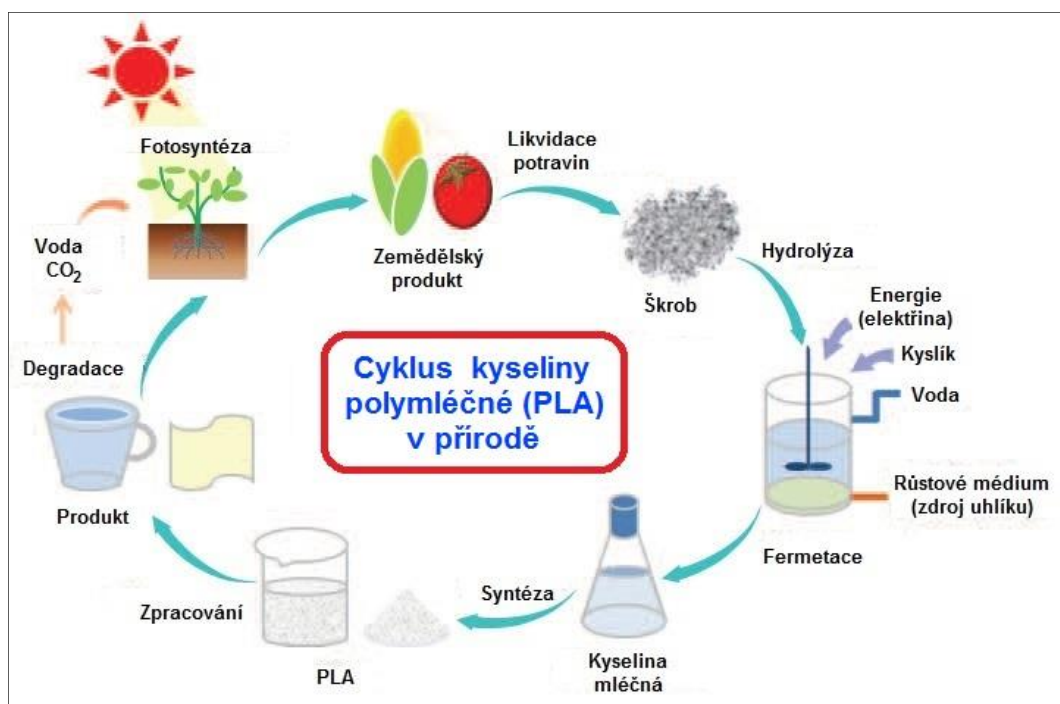
Obr. 2.2.8 Vzduchový filtr z PLA od firmy Röchling [43]

Jelikož je kyselina polylaktónová (PLA) schopná absorpce v přírodě, v těle živočichů i lidí (díky své biokompatibilitě), bylo na místě se také zabývat jejím uplatněním ve zdravotnictví a farmacii. Zde si našla své uplatnění jako spojovací, podpůrný, výplňový biodegradabilní materiál ve formě stehů a stentů. Kostní destičky a zrouby z kyseliny polylaktónové (PLA) slouží pro pevné vazby nebo náprav kostí a v těle se postupně

rozkládají, v souladu s probíhajícím procesem uzdravování, např. fraktury kostí. Následná reoperace, při které by byl materiál po konci léčení vyoperován a která by zatěžovala organismus pacienta, již není nutná. Lidské tělo po vstupu materiálu totiž resorbuje, aniž by pro něj tento proces představoval nadměrný stres a zátěž. Další nespornou výhodou je, že doba resorpce je možné pevně stanovit. Pro tyto účely se přidávají aditiva jako například hydroxyketony, které zvyšují biokompatibilitu a urychlují srstání kostí. Také implantáty nebo nosiče, vyrobených z kyseliny polymléčné (PLA) s deponovanými účinnými látkami, mohou tyto látky vyloučit na určeném místě v přesně definovaném časovém okamžiku. [31, 33, 34, 35, 44]

2.2.4 Degradace kyseliny polymléčné (PLA)

K biologické degradaci polymeru neboli rozkladným procesem dochází v případech, kdy na něj působí různé bakterie, houby aasy, resp. mikroorganismy. Polymer PLA lze jako jeden z mála polymerů odbourávat také chemickou cestou zpět na monomer, který může být znovu použit na výrobu plnohodnotného polymeru PLA (viz obr. 2.2.9).



Obr. 2.2.9 Cyklus kyseliny polymléčné (PLA) v přírodě [38]

V životním prostředí má schopnost se postupně rozkládat pod vlivem povlností (teploty, vlhkosti, stupně provzdušnění, kyselosti apod.) a mikrobiálních procesů na oligomery nebo až samotné monomery. To lze samozřejmě dále ovlivnit fyzikálně -

chemickými vlastnostmi polymer, například stupněm krystalinity, hydrofobními vlastnostmi, mírou kopolymerizace nebo velikostí molekulové hmotnosti. Například rychlost degradace PLLA je mnohem nižší než u PDLLA. Při biodegradaci polymeru PLA vzniká voda, oxid uhlíkový a zbytková biomasa. Tento rozkladný proces se nazývá mineralizace. [2, 32, 33, 34, 36]

Obecně kritickým faktorem biodegradace polymeru PLA je absorpce vody, neboli hydrolýza, která probíhá za optimálních podmínek při relativní vlhkosti 98 % a teplotě nad 60 °C asi dva týdny. K plné degradovatelnosti dochází také v kompostu o minimální teplotě 60 °C. Po určité době zstanou částce degradované makromolekuly nerozpustné v okolním vodném prostředí, dokud molekulová hmotnost některých z degradovaných makromolekul nepoklesne natolik, aby docházelo k rozpouštění vytvořených oligomerů. V ten moment začíná difúze těchto oligomerů uvnitř celého objemu. Tento proces, který kombinuje difúzi, chemickou reakci a rozklad, má za následek rozdíl mezi poměrem rychlostí povrchové a objemové degradace. [33, 36, 44]

Kyselina polylaktónová (PLA) je často míchána se zkrbem, aby se její biodegradabilita ještě zvýšila, čímž se také snižuje její cena. Na druhou stranu křehkost kyseliny polylaktónové (PLA) smísené se zkrbem se může stát hlavní nevýhodou při jejím využití. K odstranění této limitace se musejí používat různé plasticizátory. [44]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Záměrem této diplomové práce je zhodnotit a charakterizovat krystalizaci kompozitních materiálů na bázi PLA matrice s vláknými výztuhami přírodního charakteru. Hodnotícím kritériem je jednak druh a také procentuální zastoupení materiálů výztuhy v matrici. V souladu s vymezenými cíli je v experimentální části práce hodnocena krystalizace kompozitních výstuh před i po následné expozici zvýšené teploty pomocí metody diferenciální snímací kalorimetrie (DSC), viz kap. 3.2 a kap. 3.3. Sledován je také vliv rozdílné rychlosti chlazení taveniny na průběh krystalizace kompozitních systémů, viz kap. 3.4.

3.1 Podmínky a příprava experimentálního měření

Pro experimentální měření byla vstrikováním zhotovena víceúčelová zkuzební tělesa v souladu s normami SN EN ISO 294-1 a SN EN ISO 3167, která jsou určena k posuzování materiálových vlastností polymerů. Sledování průběhu krystalizace kompozitních systémů metodou DSC bylo provedeno v souladu s dílčími částmi předpisu SN EN ISO 11357.

3.1.1 Specifikace kompozitů s přírodními vlákny v matrici PLA

Dodaný granulát kompozit byl tvořen matricí PLA, obchodní značky Ingeo 3251D (viz tabulka 3.1), vyráběný firmou NatureWorks LLC ze Spojených států amerických [45]. Výztuha matrice tvořila standardní banánová vlákna (B), kokosová vlákna bez plazmatické úpravy (K) a s plazmatickou úpravou povrchu (K-P). Zkuzební tělesa všech tří materiálů výztuhy byly vyrobeny v procentuálním zastoupení (10 ÷ 30) % hmotnostního podílu výztuhy v matrici PLA (kupříkladu 10 % B značí 10 hm. % banánových vláken v matrici PLA).

Tab. 3.1 Charakterizace materiálu Ingeo 3251D [45]

NatureWorks LLC® Ingeo™ 3251D		ASTM metoda
Fyzikální vlastnosti		
Hustota [kg/m ³]	1240	D792
Střední teplota tání [°C]	155 ÷ 170	D3418
Teplota skelného přechodu [°C]	55 ÷ 60	D3418
Index toku taveniny MFR [g/10 min]	35	D1238
Relativní viskozita [-]	2,5	-
Mechanické vlastnosti		
Mez kluzu [MPa]	62	D638
Pevnost v ohybu [MPa]	108	D790
Prodloužení [%]	3,5	D638
Vrbová houbovatost Izoda [J/m]	16	D256

Banánová vlákna

Rostlina banánovníku textilního (*Musa textiles*), nebo též manilského konopí, roste především na Filipínách. Tvoří jí svazek listových stonků složených ze zděnatého jádra obaleného překrývajícími se tenkými vrstvami obsahujícími vlákna (viz obr. 3.1 a obr. 3.2). Nejedná se o vyzlechné hybridy určené k pěstování ovoce na plantážích, ale naopak jde o zdroj technických vláken. Délka zralého stonku může být až 7,5 m a průměr (13 ÷ 30) cm. Technická vlákna mohou dosahovat délky až 4,5 m. Vlákna jsou přirozeně lesklá (viz příloha 1) a téměř bílá. V tahu jsou velmi pevná, pružná a lehká. Dobře odolávají hnilobě a zejména morské vodě. Používají se pro výrobu papíru (například jako sáčky na čaj), ale především mají široké uplatnění jako provazy. [46, 47]



Obr. 3.1 Surová banánová vlákna
(1,5x zvětšená)



Obr. 3.2 Drcená banánová vlákna
(1,5x zvětšená)

Kokosová vlákna

Zdrojem těchto vláken jsou plody palmy ledi *Cocos nucifera*. Z jednoho ořechu o průměrné váze 300 g se získá cca 80 g vláken (viz obr. 3.3 a obr. 3.5). Délka vláken bývá (10 ÷ 30) cm a jejich tloušťka se pohybuje mezi (50 ÷ 300) μm. Pevnost vláken je (131 ÷ 175) MPa, hustota 1250 kg/m³ a tažnost činí (15 ÷ 40) %. Na povrchu vlákna se vyskytují póry, jak může být vidět na příloze 2. Zhruba polovina z dodávaných rozvolněných kokosových vláken se používá na netextilní výrobky, jako jsou výplně aounění sedadel a nábytku, izolace, kartáče atd. Druhá část se zpracovává na příze k výrobě tkanin, lan, provazů a vázaných koberců. [46, 48]



Obr. 3.3 Surová kokosová vlákna
(1,5x zv. tzená)



Obr. 3.4 Drcená kokosová vlákna
(1,5x zv. tzená)

Kokosová plazmaticky upravená vlákno



Obr. 3.5 Drcená plazmaticky upravená kokosová vlákna (1,5x zv. tzená)

3.1.2 Výroba kompozitů vstřikováním

Výroba vícelů elových zkušebních těles z granulátu kompozitního materiálu probíhala na vstřikovacím stroji Arburg 270 S 400-100 (viz obr. 3.6), na kterém byla v souladu s normou SN EN ISO 294-1 zhotovena vícelů elová zkušební tělesa typu A (tvar oboustranné lopatky). Mechanickým odběrem se z těchto těles získaly potřebné vzorky pro hodnocení krystalizace materiálu metodou DSC (viz kap. 3.1.3.1). Zpracování granulátu vstřikováním předcházelo jeho sušení při teplotě 50 °C, po dobu 2 až 4 hodin.

Tím se potlačila vlhkost granulátu, která je zprůměrněná PLA matricí a přídavnými vlákny. Proces vstřikování zkuzebních těles, popsáný technologickými podmínkami v tabulce 3.2, byl realizován v univerzální dvoudeskové vstřikovací formě s výměnnou tvarovou deskou (tvárnici), odpovídající tvaru víceúhlového zkuzebního tělesa dle SN EN ISO 3167 se ztříbinovým ústím vtoku, viz obr. 3.7. Po ukončení výrobního cyklu byla všechna zkuzební tělesa kondicionována a zkouzena při standardních podmínkách 23/50 dle SN EN ISO 291.

Tab. 3.2 Technologické podmínky vstřikování

Parametr		Hodnota
	násypka [°C]	40
Teplotní profil tavicí komory	1. zóna [°C]	160
	2. zóna [°C]	170
	3. zóna [°C]	180
	4. zóna [°C]	190
	tryska [°C]	190
Teplota chladicího média formy [°C]		40
Doba	cyklu [s]	60
	dotlaku [s]	40
Velikost	dotlaku [MPa]	40
	dávky [cm ³]	40
Bod pevnutí na dotlak [cm ³]		16
Vstřikovací rychlost [cm ³ /s]		30



Obr. 3.6 Vstřikovací stroj Arburg 270 S 400-100



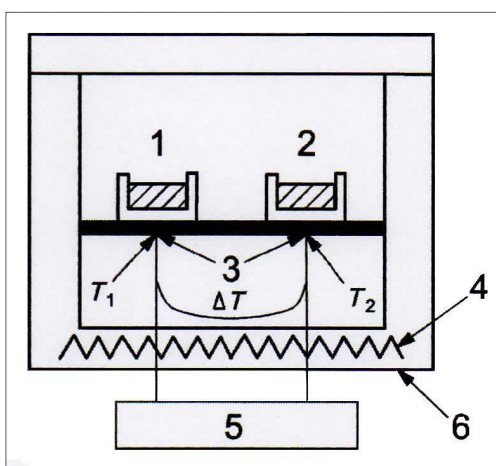
Obr. 3.7 Univerzální dvoudesková vstřikovací forma pro víceúhlová zkuzební tělesa typu A

3.1.3 Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC)

Metody sledující teplotní chování polymer se souhrnně nazývají termické analýzy a patří mezi ně diferenciální termická analýza (DTA), termogravimetrická analýza (TGA), termomechanická analýza (TMA) a diferenciální snímací kalorimetrie (DSC - v nichž v literaturách označována také jako diferenciální kompenzační kalorimetrie). [20, 49]

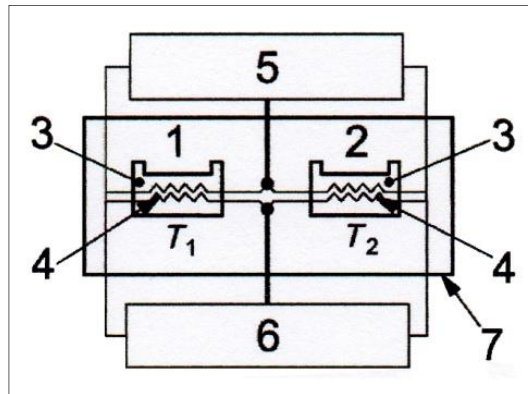
DSC pracuje na principu zjištění dodávaného a odebíraného tepla při daném teplotním programu. Metodika spoívá v tom, že referenční vzorek je spolu se zkoumaným vzorkem ohíván nebo ochlazován takovým způsobem, aby mezi nimi nebyl žádný teplotní rozdíl. Během měření se zaznamenává diference tepelného toku dodávaného do zkoumaného a referenčního vzorku pro udržení nulového teplotního rozdílu mezi nimi. Referenční vzorek je tzv. etalonem, nebo od jeho známé závislosti tepelné kapacity se následně posuzuje zkoušený vzorek. Pokud se teplo uvolňuje, dochází k tzv. exotermickému ději, při kterém se entalpie snižuje. Naopak pokud se teplo spotěbovává, nastává tzv. endotermický děj a entalpie se zvyšuje. Entalpická změna vyjadřuje změnu vnitřní energie, ke které dochází se změnou teploty ve sledovaném vzorku. Změna měrné tepelné kapacity je definována jako množství energie potřebné k ohřevu 1 g vzorku o teplotu 1 °C za konstantního tlaku. S ohledem na možnost degradaci vzorku se měření provádí za současného promývání měřicí komory inertním plynem (obvykle se používá dusík, argon apod.). [8, 22, 49]

Pro metodu DSC existují dva typy kalorimetrů, kalorimetr s tepelným tokem (viz obr. 3.8) a kalorimetr s kompenzací výkonu (viz obr. 3.9). První typ kalorimetru má tepelný tok přímo a je vhodný pro rychlé reakce.



Obr. 3.8 DSC s tepelným tokem (1 - stanoviště zkoušeného vzorku, 2 - referenční stanoviště, 3 - termo články, 4 - topné těleso, 5 - měřicí obvod pro T_{vzorku} , T_{ref} a T , 6 - okraj pícky, T_1 - teplota stanoviště zkoušeného vzorku (T_{vzorku}), T_2 - teplota referenčního stanoviště (T_{ref}), T - teplotní rozdíl mezi stanovištěm zkoušeného vzorku a referenčním stanovištěm) [50]

Druhý typ kalorimetru měří teplotu vzorku a referenčního materiálu, které jsou oba umístěné v jedné cele. Mezi nejznámější výrobce kalorimetrů patří firmy Mettler Toledo, Perkin Elmer, Shimadzu a TA Instruments. [49]



Obr. 3.9 DSC s vyrovnáváním pítokou (1 - stanovišt zkušební vzorku, 2 - referenční stanovišt, 3 - teplo mry, 4 - individuální topná tlesa, 5 - m ící obvod pro T_{vzorku} a T_{ref} , 6 - obvod pro vyrovnáváním rného tepelného toku, 7 - vnit ní prostor pítcky, T_1 - teplota stanovišt zkušební vzorku (T_{vzorku}), T_2 - teplota referen ního stanovišt (T_{ref}) [50]

Faktory, které mohou ovlivnit m ení, se d lí na instrumentální a metodické. Instrumentální jsou závislé na zp sobu oh evu, tvaru oh ívací komory, druhu a umíst ní termo lánku, rychlosti a citlivosti registra ního systému, apod. Mezi metodické faktory se adí rychlost oh evu, vliv a zp sob komunikace atmosféry se vzorkem, velikost vzorku, jeho úprava, homogenita, apod. [17]

3.1.3.1 Postup měření diferenciální snímací kalorimetrií (DSC)

Experimentální m ení bylo provád no na kompenza ním p ístroji DSC 1/700 Star® System (viz obr. 3.10) s intercoolerem (chladi em) od firmy Mettler Toledo. Z jednotlivých výst ík (v závislosti na druhu a mno0ství výztu0e matrice) byl pomocí rota ního mikrotomu Leica RM2255 (viz obr. 3.11) odebrán polymerní vzorek o hmotnosti cca $(22,5 \pm 1,5)$ mg, odebraný v0dy ze shodného místa (st edu víceú elového zkušební t lesa), viz obr. 3.12.



Obr. 3.10 Kalorimetr DSC 1/700 Star® System



Obr. 3.11 Rota ní mikrotom Leica RM2255

(vlevo . prostorové uspo řádání p ístroje, vpravo . detail od ezávání vzorku kokosového výst íku)



Obr. 3.12. Víceú elové zkuzební t lesa typu A s vyzna eným místem odb ru vzorku

S ohledem na skutečnost, že výsledky měření jsou mimo jiné ovlivněny metodickými faktory, bylo snahou dodržovat také zásadu shodnosti velikosti náváčky vzorku. Ta byla zjištěna pomocí analytické váhy Mettler Toledo XSE 105 Dual Range s přesností 0,01 mg (viz obr. 3.13).



Obr. 3.13 Analytická váha Mettler Toledo XSE 105 Dual Range [51]

Zkušební vzorek byl následně vložen do hliníkového kelímku (s ohledem na minimalizaci tepelného spádu a tepelné kapacity) a spolu s víkem byl zalisován pomocí ručního lisu Mettler Toledo (viz obr. 3.14). Poté byl umístěn na jednu z 34 poloh kalorimetru (viz obr. 3.15), odkud byly pomocí robotizovaného podávacího zařízení jednotlivé vzorky automaticky odebírány. Před samotným měřením, které probíhalo v prostředí softwaru Star firmy Mettler Toledo, byl nastaven příslušný teplotní program, který zahrnoval počáteční a konečnou teplotu ohřevu/chlazení, ale také rychlost ohřevu a chlazení, případně počet těchto cyklů. K jednotlivým pozicím kalorimetrického podávacího zařízení byla přiřazena váha náváčky vzorku a dále byla určena rychlost prouku plynu, nebo měření probíhalo v inertní atmosféře dusíku, díky čemuž se zamezilo oxidativní degradaci vzorku a také se zajistil odvod plyných produktů, které mohou obecně vznikat při zahívání vzorku a ovlivnit průběh měření. V rámci zvýšení přesnosti měření a kvůli možné nehomogenitě vzorků odebraných z víceúrovňových zkušebních těles, byly vždy zkoumány dva vzorky, ze kterých se následně vytvořila průměrná hodnota se směřovatnou odchylkou.



Obr. 3.14 Ruční lis
Mettler Toledo



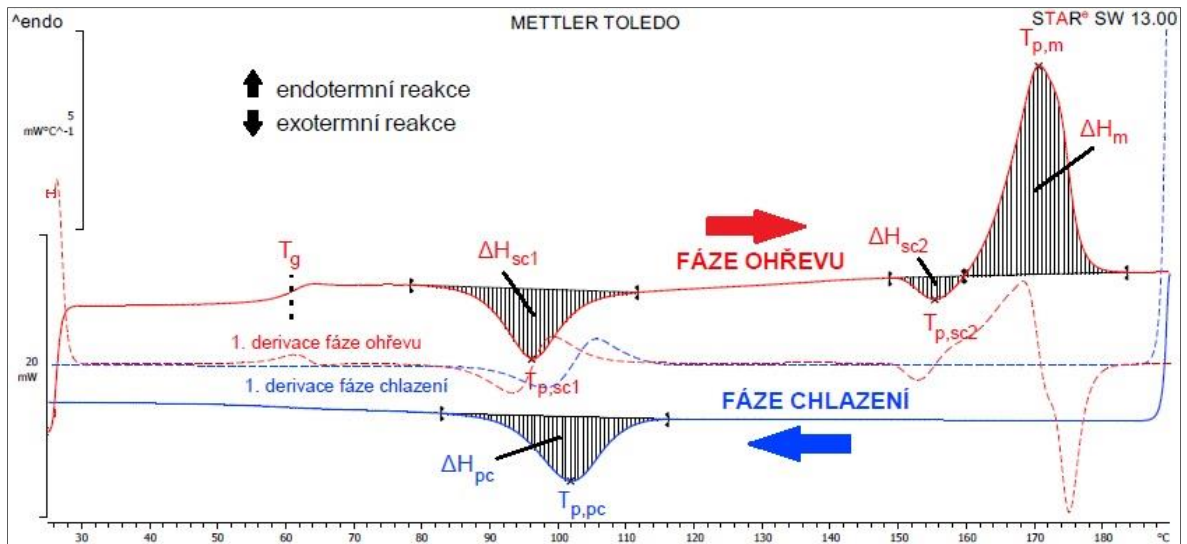
Obr. 3.15 Robotizovaného podávacího zařízení (v levé části)
kalorimetru DSC 1/700 Star® System se zásobníkem vzork

3.1.3.2 Hodnocení dat diferenciální snímací kalorimetrie (DSC)

Výstupem DSC je grafický záznam (kalorimetrická křivka, resp. DSC termogram) závislosti rozdílu tepelného výkonu na teplotě anebo času. Z termogramu lze získat informace o specifických teplotách polymeru (teplota skelného přechodu, teplota tání a teplota krystalizace), kvantitativní údaje o teplech fázových přeměn, jakož i změnu krystalického podílu (ze změny tepla tání) v důsledku technologických parametrů zpracování polymeru, apod. [8, 22]

V nichž případech jsou fázové přeměny materiálu zanedbatelné lze zpátně definovatelné a proto je vhodné udělat první derivaci naměřené kalorimetrické křivky, která blíže ukáže jednotlivé entalpické změny, ale zejména jasně určí hranice těchto změn. V případě zkoumání teploty skelného přechodu při ohřevu materiálu platí, že se na tyto hranice umístí teploty, které definují prostor, ve kterém dochází ke skelnému přechodu materiálu a změně měrné tepelné kapacity. Z kalorimetrické křivky ve fázi ohřevu lze stanovit také teplotu tání ($T_{p,m}$), která je obvykle definována jako teplota, při níž je v rovnováze poslední krystal a tavenina (tomu odpovídá teplota vrcholu maxima), ale také teplotu nečádnoucí sekundární (dodatečně, studené) krystalizace a teplotu sekundární krystalizace materiálu před roztavením, viz obr. 3.16. Pomocí plochy úměrné teplotě tání se zjistí hodnota změny entalpie tání (H_m) a to tak, že se integruje křivka příku tání (termogramu), ohraničená inflexními body teplot, při nichž začíná a končí tání zkoumaného vzorku. Obdobně se stanoví také hodnota změny entalpie sekundární krystalizace. Inflexní body počátku a konce fázové přeměny jsou definovány právě

na základ první derivace DSC křivky, která detekuje změny v tepelné kapacitě, tedy i fázových přechodů v materiálu. Hodnota entalpie tání zkoušeného vzorku je přímo úměrná obsahu krystalického podílu v jeho struktuře a v případě znalosti entalpie tání plně krystalického polymeru (93 J/g pro PLA) lze z rovnice (3.1) získat jeho stupeň krystalinity. Ochlazujeme-li materiál, lze také najít a obdobně vyhodnotit oblast, ve které probíhá primární krystalizace. [2, 52, 53].



Obr. 3.16 DSC křivka se znázorněnými fázovými přeměnami

$$X = \left[\frac{H_m + H_{sc1} + H_{sc2}}{H_0} \right] \cdot 100 \quad [\%] \quad (3.1)$$

X	stupeň krystalinity zjištěný metodou DSC	[%]
H_m	změna entalpie tání	[J/g]
H_{sc1}	změna entalpie 1. sekundární krystalizace	[J/g]
H_{sc2}	změna entalpie 2. sekundární krystalizace	[J/g]
H_0	změna entalpie tání 100% krystalického polymeru	[J/g]

3.2 Studium krystalizace kompozitních výstřiků

Krystalizace kompozitních výstřiků byla řešena z první fáze ohřevu kalorimetrické křivky (viz příloha 3), která odráží zpracovatelské podmínky vstříkovaného kompozitního materiálu a fázi chlazení. Pro stanovení kalorimetrické křivky byl zvolen teplotní program ohřevu a následného chlazení v intervalu teplot (25 ÷ 190) °C s teplotním gradientem 10 °C/min. Tento teplotní interval umožňuje zjistit všechny důležité veličiny, které jsou v rámci daného polymerního kompozitu zkoumány (viz tab. 3.3 a tab. 3.6). Jedná se o teplotu skelného přechodu (T_g), změnu měrné tepelné kapacity (c_p), teplotu

a změnu entalpie ve fázi první a druhé sekundární krystalizace (druhá sekundární krystalizace nastává před roztavením materiálu) a teplotu i změnu entalpie tání. Z entalpických poměrů byl následně stanoven stupeň krystalinity výstřiku.

Tab. 3.3 Kompozitní výstřiky - oblasti sekundárních krystalizací

Kompozit	Díl	Oblast 1. sekundární krystalizace				Oblast 2. sekundární krystalizace				Stupeň krystalinity	
		ΔH_{sc1}	$\bar{\Delta} H_{sc1}$	$T_{p,sc1}$	$\bar{T}_{p,sc1}$	ΔH_{sc2}	$\bar{\Delta} H_{sc2}$	$T_{p,sc2}$	$\bar{T}_{p,sc2}$	X	\bar{X}
		[J/g]	[J/g]	[°C]	[°C]	[J/g]	[J/g]	[°C]	[°C]	[%]	[%]
PLA	1.	-29,0	-29,6 ± 0,9	102,2	101,9 ± 0,3	-0,8	-0,9 ± 0,1	156,4	156,6 ± 0,3	9,3	9,0 ± 0,4
	2.	-30,2		101,7		-1,0		156,9		8,7	
10% B	1.	-27,5	-27,0 ± 0,7	99,3	99,7 ± 0,6	-1,9	-1,7 ± 0,3	156,4	156,9 ± 0,8	10,9	12,3 ± 2,0
	2.	-26,5		100,1		-1,5		157,5		13,8	
20% B	1.	-24,4	-24,4 ± 0,1	97,7	97,4 ± 0,4	-1,8	-2,0 ± 0,3	156,4	156,2 ± 0,3	11,4	11,4 ± 0,0
	2.	-24,3		97,1		-2,2		156,0		11,4	
30% B	1.	-22,0	-20,7 ± 1,8	96,1	96,2 ± 0,1	-2,1	-2,0 ± 0,1	155,9	156,1 ± 0,3	12,1	12,1 ± 0,1
	2.	-19,4		96,3		-1,9		156,3		12,2	
10% K	1.	-25,1	-26,0 ± 1,3	101,6	101,6 ± 0,1	-0,9	-1,0 ± 0,1	157,4	157,3 ± 0,1	11,8	11,3 ± 0,8
	2.	-26,9		101,5		-1,1		157,2		10,7	
20% K	1.	-25,1	-24,5 ± 0,8	100,6	100,4 ± 0,3	-1,2	-1,3 ± 0,1	157,2	157,0 ± 0,3	10,7	10,8 ± 0,1
	2.	-23,9		100,1		-1,4		156,7		10,8	
30% K	1.	-22,4	-22,3 ± 0,2	98,2	98,7 ± 0,7	-1,5	-1,4 ± 0,1	156,3	156,8 ± 0,7	10,6	10,4 ± 0,2
	2.	-22,2		99,3		-1,3		157,3		10,2	
10% K-P	1.	-26,3	-25,5 ± 1,2	102,8	102,3 ± 0,8	-0,7	-0,8 ± 0,2	158,1	157,5 ± 0,8	9,6	9,2 ± 0,5
	2.	-24,6		101,7		-0,9		156,9		8,9	
20% K-P	1.	-19,5	-20,0 ± 0,6	98,7	99,1 ± 0,6	-1,5	-1,5 ± 0,1	157,1	157,1 ± 0,0	10,4	10,8 ± 0,5
	2.	-20,4		99,6		-1,6		157,1		11,2	
30% K-P	1.	-14,2	-13,4 ± 1,2	96,8	97,1 ± 0,4	-1,8	-1,6 ± 0,2	156,0	156,1 ± 0,2	10,8	10,5 ± 0,3
	2.	-12,5		97,3		-1,5		156,2		10,3	

Tab. 3.4 Kompozitní výstřiky . oblasti hranic sekundárních krystalizací

Kompozit	Díl	Oblast 1. sekundární krystalizace					Oblast 2. sekundární krystalizace				
		$T_{i,sc1}$ [°C]	$\bar{\Delta} T_{i,sc1}$ [°C]	$T_{f,sc1}$ [°C]	$\bar{\Delta} T_{f,sc1}$ [°C]	t_{sc1} [s]	$T_{i,sc2}$ [°C]	$\bar{\Delta} T_{i,sc2}$ [°C]	$T_{f,sc2}$ [°C]	$\bar{\Delta} T_{f,sc2}$ [°C]	t_{sc2} [s]
PLA	1.	79,9	80,7 ± 1,1	122,1	121,8 ± 0,4	247 ± 3	150,0	150,7 ± 1,0	159,3	159,6 ± 0,4	53 ± 2
	2.	81,4		121,5			151,4		159,9		
Kompozit	Díl	Oblast 1. sekundární krystalizace					Oblast 2. sekundární krystalizace				
		$T_{i,sc1}$ [°C]	$\bar{\Delta} T_{i,sc1}$ [°C]	$T_{f,sc1}$ [°C]	$\bar{\Delta} T_{f,sc1}$ [°C]	t_{sc1} [s]	$T_{i,sc2}$ [°C]	$\bar{\Delta} T_{i,sc2}$ [°C]	$T_{f,sc2}$ [°C]	$\bar{\Delta} T_{f,sc2}$ [°C]	t_{sc2} [s]
10% B	1.	79,1	80,8 ± 2,3	121,1	120,5 ± 0,8	239 ± 6	150,5	151,1 ± 0,8	160,2	160,7 ± 0,7	58 ± 1
	2.	82,4		119,9			151,7		161,2		
20% B	1.	78,6	78,5 ± 0,1	117,3	116,5 ± 1,2	228 ± 5	150,9	150,3 ± 1,0	160,4	160,2 ± 0,2	60 ± 3
	2.	78,4		115,6			149,6		160,0		
30% B	1.	79,9	79,8 ± 0,1	120,0	117,1 ± 4,1	224 ± 17	150,0	150,2 ± 0,3	160,0	160,3 ± 0,4	61 ± 1
	2.	79,7		114,2			150,4		160,6		
Kompozit	Díl	Oblast 1. sekundární krystalizace					Oblast 2. sekundární krystalizace				
		$T_{i,sc1}$ [°C]	$\bar{\Delta} T_{i,sc1}$ [°C]	$T_{f,sc1}$ [°C]	$\bar{\Delta} T_{f,sc1}$ [°C]	t_{sc1} [s]	$T_{i,sc2}$ [°C]	$\bar{\Delta} T_{i,sc2}$ [°C]	$T_{f,sc2}$ [°C]	$\bar{\Delta} T_{f,sc2}$ [°C]	t_{sc2} [s]
10% K	1.	85,6	83,2 ± 3,4	118,6	119,3 ± 0,9	216 ± 10	151,4	151,1 ± 0,4	160,5	160,4 ± 0,1	56 ± 1
	2.	80,8		119,9			150,9		160,3		
20% K	1.	80,4	81,6 ± 1,7	121,1	119,5 ± 2,3	227 ± 3	151,5	150,0 ± 2,2	160,5	160,4 ± 0,2	62 ± 8
	2.	82,8		117,8			148,4		160,2		
30% K	1.	77,9	79,3 ± 1,9	118,9	121,0 ± 3,0	251 ± 4	149,2	150,2 ± 1,3	159,9	160,5 ± 0,8	62 ± 2
	2.	80,6		123,1			151,1		161,0		
Kompozit	Díl	Oblast 1. sekundární krystalizace					Oblast 2. sekundární krystalizace				
		$T_{i,sc1}$ [°C]	$\bar{\Delta} T_{i,sc1}$ [°C]	$T_{f,sc1}$ [°C]	$\bar{\Delta} T_{f,sc1}$ [°C]	t_{sc1} [s]	$T_{i,sc2}$ [°C]	$\bar{\Delta} T_{i,sc2}$ [°C]	$T_{f,sc2}$ [°C]	$\bar{\Delta} T_{f,sc2}$ [°C]	t_{sc2} [s]
10% K-P	1.	84,5	83,2 ± 1,9	123,1	121,1 ± 2,8	228 ± 4	152,7	152,0 ± 0,9	160,8	160,3 ± 0,7	50 ± 1
	2.	81,8		119,1			151,4		159,8		
20% K-P	1.	83,4	83,8 ± 0,5	118,1	118,5 ± 0,5	208 ± 0	151,6	151,7 ± 0,2	161,0	160,9 ± 0,0	55 ± 1
	2.	84,1		118,8			151,9		160,9		
30% K-P	1.	83,1	84,0 ± 1,2	114,0	114,1 ± 0,1	181 ± 5	151,1	150,9 ± 0,2	160,2	160,3 ± 0,1	56 ± 0
	2.	84,8		114,2			150,8		160,4		

Tab. 3.5 Kompozitní výstiky . oblasti skelného přechodu a tání materiálu

Kompozit	Díl	Oblast skelného přechodu				Oblast tání				Stupeň krystalinity	
		Δc_p [J/(g*K)]	$\bar{\Delta} c_p$ [J/(g*K)]	T_g [°C]	$\bar{\Delta} T_g$ [°C]	ΔH_m [J/g]	$\bar{\Delta} H_m$ [J/g]	$T_{p,m}$ [°C]	$\bar{\Delta} T_{p,m}$ [°C]	X [%]	$\bar{\Delta} X$ [%]
PLA	1.	0,69	0,73 ± 0,06	61,1	61,0 ± 0,1	38,5	38,9 ± 0,6	170,5	170,7 ± 0,3	9,3	9,0 ± 0,4
	2.	0,77		61,0		39,3		170,9		8,7	
Kompozit	Díl	Oblast skelného přechodu				Oblast tání				Stupeň krystalinity	
		Δc_p [J/(g*K)]	$\bar{\Delta} c_p$ [J/(g*K)]	T_g [°C]	$\bar{\Delta} T_g$ [°C]	ΔH_m [J/g]	$\bar{\Delta} H_m$ [J/g]	$T_{p,m}$ [°C]	$\bar{\Delta} T_{p,m}$ [°C]	X [%]	$\bar{\Delta} X$ [%]
10% B	1.	0,53	0,49 ± 0,05	63,7	62,4 ± 1,9	39,5	40,2 ± 0,9	171,0	171,7 ± 1,1	10,9	12,3 ± 2,0
	2.	0,45		61,0		40,8		172,5		13,8	
20% B	1.	0,52	0,58 ± 0,08	62,6	62,6 ± 0,0	36,8	36,4 ± 0,6	171,2	171,1 ± 0,1	11,4	11,4 ± 0,0
	2.	0,64		62,6		36,0		171,0		11,4	
30% B	1.	0,55	0,55 ± 0,01	63,3	63,6 ± 0,4	35,3	34,0 ± 1,9	170,6	171,4 ± 1,2	12,1	12,1 ± 0,1
	2.	0,56		63,8		32,6		172,3		12,2	
Kompozit	Díl	Oblast skelného přechodu				Oblast tání				Stupeň krystalinity	
		Δc_p [J/(g*K)]	$\bar{\Delta} c_p$ [J/(g*K)]	T_g [°C]	$\bar{\Delta} T_g$ [°C]	ΔH_m [J/g]	$\bar{\Delta} H_m$ [J/g]	$T_{p,m}$ [°C]	$\bar{\Delta} T_{p,m}$ [°C]	X [%]	$\bar{\Delta} X$ [%]
10% K	1.	0,49	0,47 ± 0,03	60,8	61,6 ± 1,1	37,0	37,4 ± 0,7	171,9	171,8 ± 0,1	11,8	11,3 ± 0,8
	2.	0,46		62,4		37,9		171,7		10,7	
20% K	1.	0,59	0,53 ± 0,01	64,1	63,0 ± 1,6	36,3	35,8 ± 0,6	172,4	172,0 ± 0,6	10,7	10,8 ± 0,1
	2.	0,46		61,9		35,4		171,5		10,8	
30% K	1.	0,64	0,55 ± 0,13	60,8	60,8 ± 0,0	33,8	33,4 ± 0,6	171,5	171,5 ± 0,0	10,6	10,4 ± 0,2
	2.	0,45		60,8		33,0		171,5		10,2	
Kompozit	Díl	Oblast skelného přechodu				Oblast tání				Stupeň krystalinity	
		Δc_p [J/(g*K)]	$\bar{\Delta} c_p$ [J/(g*K)]	T_g [°C]	$\bar{\Delta} T_g$ [°C]	ΔH_m [J/g]	$\bar{\Delta} H_m$ [J/g]	$T_{p,m}$ [°C]	$\bar{\Delta} T_{p,m}$ [°C]	X [%]	$\bar{\Delta} X$ [%]
10% K-P	1.	0,41	0,50 ± 0,13	61,6	60,9 ± 0,9	35,9	34,9 ± 1,5	172,4	171,6 ± 1,1	9,6	9,2 ± 0,5
	2.	0,59		60,3		33,8		170,8		8,9	
20% K-P	1.	0,45	0,47 ± 0,03	60,6	61,5 ± 1,3	30,7	31,6 ± 1,2	171,6	171,4 ± 0,2	10,4	10,8 ± 0,5
	2.	0,49		62,5		32,4		171,3		11,2	
30% K-P	1.	0,47	0,45 ± 0,03	61,0	61,3 ± 0,4	26,0	24,8 ± 1,7	170,5	171,0 ± 0,8	10,8	10,5 ± 0,3
	2.	0,42		61,6		23,5		171,6		10,3	

Tab. 3.6 Kompozitní výstřiky . oblasti hranic tání materiál

Kompozit	Díl	Oblast tání					Stupeň krystalinity	
		$T_{i,m}$ [°C]	$\bar{\Delta} T_{i,m}$ [°C]	$T_{r,m}$ [°C]	$\bar{\Delta} T_{r,m}$ [°C]	t_m [s]	X [%]	$\bar{\Delta} X$ [%]
PLA	1.	159,3	159,6 ± 0,4	185,0	184,5 ± 0,7	150 ± 1	9,3	9,0 ± 0,4
	2.	159,9		184,0			8,7	
Kompozit	Díl	Oblast tání					Stupeň krystalinity	
		$T_{i,m}$ [°C]	$\bar{\Delta} T_{i,m}$ [°C]	$T_{r,m}$ [°C]	$\bar{\Delta} T_{r,m}$ [°C]	t_m [s]	X [%]	$\bar{\Delta} X$ [%]
10% B	1.	160,2	160,7 ± 0,7	185,3	186,4 ± 1,5	154 ± 3	10,9	12,3 ± 2,0
	2.	161,2		187,4			13,8	
20% B	1.	160,4	160,2 ± 0,2	185,4	184,4 ± 1,4	145 ± 5	11,4	11,4 ± 0,0
	2.	160,0		183,4			11,4	
30% B	1.	160,0	160,3 ± 0,4	186,2	186,3 ± 0,2	156 ± 1	12,1	12,1 ± 0,1
	2.	160,6		186,5			12,2	
Kompozit	Díl	Oblast tání					Stupeň krystalinity	
		$T_{i,m}$ [°C]	$\bar{\Delta} T_{i,m}$ [°C]	$T_{r,m}$ [°C]	$\bar{\Delta} T_{r,m}$ [°C]	t_m [s]	X [%]	$\bar{\Delta} X$ [%]
10% K	1.	160,5	160,4 ± 0,1	185,7	186,7 ± 1,4	158 ± 5	11,8	11,3 ± 0,8
	2.	160,3		187,7			10,7	
20% K	1.	160,5	160,4 ± 0,2	185,4	184,6 ± 1,1	146 ± 3	10,7	10,8 ± 0,1
	2.	160,2		183,9			10,8	
30% K	1.	159,9	160,5 ± 0,8	186,2	185,8 ± 0,5	152 ± 1	10,6	10,4 ± 0,2
	2.	161,0		185,5			10,2	
Kompozit	Díl	Oblast tání					Stupeň krystalinity	
		$T_{i,m}$ [°C]	$\bar{\Delta} T_{i,m}$ [°C]	$T_{r,m}$ [°C]	$\bar{\Delta} T_{r,m}$ [°C]	t_m [s]	X [%]	$\bar{\Delta} X$ [%]
10% K-P	1.	160,8	160,3 ± 0,7	185,7	186,1 ± 0,6	155 ± 0	9,6	9,2 ± 0,5
	2.	159,8		186,6			8,9	
20% K-P	1.	161,0	160,9 ± 0,0	187,6	186,8 ± 1,1	155 ± 5	10,4	10,8 ± 0,5
	2.	160,9		186,1			11,2	
30% K-P	1.	160,2	160,3 ± 0,1	182,2	183,3 ± 1,6	138 ± 6	10,8	10,5 ± 0,3
	2.	160,4		184,5			10,3	

3.3 Studium krystalizace kompozitů – vliv expozice zvýšené teplotě

Vzhledem ke skutečnosti, že při studiu výstřiků v kap. 3.2 byla provedena jejich ohřevu zaznamenána sekundární krystalizace, která má v reálných podmínkách za následek dokrystalizaci dílů, byly tyto kompozitní výstřiky následně vystaveny zvýšeným teplotám a pomocí DSC metody opět analyzovány z hlediska posouzení změny v krystalické struktuře materiálu. Víceúhlová zkoušební tělesa byla vystavena vlivu zvýšené teploty $(120 \pm 3)^\circ\text{C}$ v laboratorní sušárně Venticell 222 (viz obr. 3.17) po dobu 4 minut. Podmínky expozice byly nastaveny na základě získaných výsledků z tabulky 3.4, kde je zřejmé, že první sekundární krystalizace nastává v teplotním rozmezí $(114 \div 122)^\circ\text{C}$ a probíhá

po dobu (181 ÷ 251) sekund. Výsledné hodnoty fázových p em n jsou zaznamenány v tab. 3.7 a0 tab. 3.10 a v p íloze 4 v podob ě kalorimetrických k ivatek.



Obr. 3.17 Laboratorní sušárna Venticell 222 [54]

Tab. 3.7 Kompozity po expozici zvýšené teplot ě . oblasti sekundárních krystalizací

Kompozit	Dí	Oblast 1. sekundární krystalizace				Oblast 2. sekundární krystalizace				Stupeň krystalinity	
		ΔH_{sc1} [J/g]	ΔH_{sc1} [J/g]	$T_{p,sc1}$ [°C]	$T_{p,sc1}$ [°C]	ΔH_{sc2} [J/g]	ΔH_{sc2} [J/g]	$T_{p,sc2}$ [°C]	$T_{p,sc2}$ [°C]	X [%]	\bar{X} [%]
PLA	1.	-	-	-	-	-	-	-	-	41,2	41,1 ± 0,1
	2.	-	-	-	-	-	-	-	-	41,0	
Kompozit	Dí	Oblast 1. sekundární krystalizace				Oblast 2. sekundární krystalizace				Stupeň krystalinity	
		ΔH_{sc1} [J/g]	ΔH_{sc1} [J/g]	$T_{p,sc1}$ [°C]	$T_{p,sc1}$ [°C]	ΔH_{sc2} [J/g]	ΔH_{sc2} [J/g]	$T_{p,sc2}$ [°C]	$T_{p,sc2}$ [°C]	X [%]	\bar{X} [%]
10% B	1.	-	-	-	-	-0,2	-0,3 ± 0,1	157,0	156,8 ± 0,3	40,3	39,7 ± 0,9
	2.	-	-	-	-	-0,4	-	156,5	-	39,1	
20% B	1.	-	-	-	-	-0,4	-0,4 ± 0,0	157,4	157,3 ± 0,1	36,2	35,9 ± 0,4
	2.	-	-	-	-	-0,4	-	157,2	-	35,6	
30% B	1.	-	-	-	-	-0,5	-0,5 ± 0,1	157,5	157,4 ± 0,2	33,2	33,7 ± 0,6
	2.	-	-	-	-	-0,6	-	157,2	-	34,1	
Kompozit	Dí	Oblast 1. sekundární krystalizace				Oblast 2. sekundární krystalizace				Stupeň krystalinity	
		ΔH_{sc1} [J/g]	ΔH_{sc1} [J/g]	$T_{p,sc1}$ [°C]	$T_{p,sc1}$ [°C]	ΔH_{sc2} [J/g]	ΔH_{sc2} [J/g]	$T_{p,sc2}$ [°C]	$T_{p,sc2}$ [°C]	X [%]	\bar{X} [%]
10% K	1.	-	-	-	-	-	-	-	-	40,8	40,6 ± 0,2
	2.	-	-	-	-	-	-	-	-	40,4	
20% K	1.	-	-	-	-	-	-	-	-	40,8	40,2 ± 0,9
	2.	-	-	-	-	-	-	-	-	39,6	
30% K	1.	-	-	-	-	-	-	-	-	37,6	37,3 ± 0,5
	2.	-	-	-	-	-	-	-	-	36,9	
Kompozit	Dí	Oblast 1. sekundární krystalizace				Oblast 2. sekundární krystalizace				Stupeň krystalinity	
		ΔH_{sc1} [J/g]	ΔH_{sc1} [J/g]	$T_{p,sc1}$ [°C]	$T_{p,sc1}$ [°C]	ΔH_{sc2} [J/g]	ΔH_{sc2} [J/g]	$T_{p,sc2}$ [°C]	$T_{p,sc2}$ [°C]	X [%]	\bar{X} [%]
10% K-P	1.	-1,5	-1,4 ± 0,1	90,3	90,2 ± 0,3	-1,4	-1,4 ± 0,0	156,8	156,9 ± 0,2	38,2	38,8 ± 0,9
	2.	-1,4	-	90,0	-	-1,4	-	157,1	-	39,4	
20% K-P	1.	-	-	-	-	-0,6	-0,4 ± 0,2	157,4	157,3 ± 0,1	33,7	33,7 ± 0,0
	2.	-	-	-	-	-0,3	-	157,2	-	33,8	
30% K-P	1.	-	-	-	-	-0,3	-0,2 ± 0,0	157,4	156,9 ± 0,7	28,0	29,1 ± 1,6
	2.	-	-	-	-	-0,2	-	156,4	-	30,2	

Tab. 3.8 Kompozity po expozici zvýšené teploty . hranice oblastí sekundárních krystalizací

Kompozit	Díl	Oblast 1. sekundární krystalizace					Oblast 2. sekundární krystalizace				
		$T_{i,sc1}$ [°C]	$\Delta T_{i,sc1}$ [°C]	$T_{f,sc1}$ [°C]	$\Delta T_{f,sc1}$ [°C]	t_{sc1} [s]	$T_{i,sc2}$ [°C]	$\Delta T_{i,sc2}$ [°C]	$T_{f,sc2}$ [°C]	$\Delta T_{f,sc2}$ [°C]	t_{sc2} [s]
PLA	1.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Kompozit	Díl	Oblast 1. sekundární krystalizace					Oblast 2. sekundární krystalizace				
		$T_{i,sc1}$ [°C]	$\Delta T_{i,sc1}$ [°C]	$T_{f,sc1}$ [°C]	$\Delta T_{f,sc1}$ [°C]	t_{sc1} [s]	$T_{i,sc2}$ [°C]	$\Delta T_{i,sc2}$ [°C]	$T_{f,sc2}$ [°C]	$\Delta T_{f,sc2}$ [°C]	t_{sc2} [s]
10% B	1.	-	-	-	-	-	152,9	152,6 ± 0,3	159,0	158,9 ± 0,1	38 ± 1
	2.	-	-	-	-	-	152,4		158,9		
20% B	1.	-	-	-	-	-	153,0	153,0 ± 0,0	159,6	159,5 ± 0,2	39 ± 1
	2.	-	-	-	-	-	153,0		159,3		
30% B	1.	-	-	-	-	-	153,0	152,9 ± 0,2	160,1	160,0 ± 0,2	43 ± 0
	2.	-	-	-	-	-	152,7		159,8		
Kompozit	Díl	Oblast 1. sekundární krystalizace					Oblast 2. sekundární krystalizace				
		$T_{i,sc1}$ [°C]	$\Delta T_{i,sc1}$ [°C]	$T_{f,sc1}$ [°C]	$\Delta T_{f,sc1}$ [°C]	t_{sc1} [s]	$T_{i,sc2}$ [°C]	$\Delta T_{i,sc2}$ [°C]	$T_{f,sc2}$ [°C]	$\Delta T_{f,sc2}$ [°C]	t_{sc2} [s]
10% K	1.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20% K	1.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
30% K	1.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Kompozit	Díl	Oblast 1. sekundární krystalizace					Oblast 2. sekundární krystalizace				
		$T_{i,sc1}$ [°C]	$\Delta T_{i,sc1}$ [°C]	$T_{f,sc1}$ [°C]	$\Delta T_{f,sc1}$ [°C]	t_{sc1} [s]	$T_{i,sc2}$ [°C]	$\Delta T_{i,sc2}$ [°C]	$T_{f,sc2}$ [°C]	$\Delta T_{f,sc2}$ [°C]	t_{sc2} [s]
10% K-P	1.	79,9	80,2 ± 0,4	106,6	106,1 ± 0,8	155 ± 1	149,1	149,3 ± 0,3	159,9	160,1 ± 0,3	65 ± 0
	2.	80,5		105,6			149,5		160,3		
20% K-P	1.	-	-	-	-	-	152,7	152,9 ± 0,2	160,1	159,8 ± 0,3	42 ± 0
	2.	-	-	-	-	-	153,1		159,6		
30% K-P	1.	-	-	-	-	-	153,7	153,4 ± 0,5	159,6	158,9 ± 0,9	33 ± 2
	2.	-	-	-	-	-	153,0		158,3		

Tab. 3.9 Kompozity po expozici zvýšené teploty v oblasti skelného přechodu a tání materiálu

Kompozit	Díl	Oblast skelného přechodu				Oblast tání				Stupeň krystalinity	
		Δc_p [J/(g*K)]	$\bar{\Delta c_p}$ [J/(g*K)]	T_g [°C]	\bar{T}_g [°C]	ΔH_m [J/g]	$\bar{\Delta H_m}$ [J/g]	$T_{p,m}$ [°C]	$\bar{T}_{p,m}$ [°C]	X [%]	\bar{X} [%]
PLA	1.	0,02	0,02 ± 0,00	67,7	67,7 ± 0,0	40,4	40,5 ± 0,1	171,6	171,6 ± 0,1	41,2	41,1 ± 0,1
	2.	-	-	-	-	40,6	-	171,5	-	41,0	-
10% B	1.	-	-	-	-	37,7	37,2 ± 0,7	173,1	172,2 ± 1,3	40,3	39,7 ± 0,9
	2.	-	-	-	-	36,7	-	171,3	-	39,1	-
20% B	1.	0,18	0,19 ± 0,01	60,3	59,8 ± 0,8	34,1	33,8 ± 0,4	172,0	171,8 ± 0,2	36,2	35,9 ± 0,4
	2.	0,20	-	59,2	-	33,5	-	171,7	-	35,6	-
30% B	1.	-	0,17 ± 0,00	-	62,4 ± 0,0	31,4	31,8 ± 0,7	172,7	172,3 ± 0,6	33,2	33,7 ± 0,6
	2.	0,17	-	62,4	-	32,3	-	171,8	-	34,1	-
10% K	1.	0,02	0,02 ± 0,00	63,9	63,9 ± 0,0	37,9	37,8 ± 0,2	171,3	171,4 ± 0,2	40,8	40,6 ± 0,2
	2.	-	-	-	-	37,6	-	171,5	-	40,4	-
20% K	1.	0,08	0,10 ± 0,02	65,7	65,0 ± 1,0	38,0	37,4 ± 0,8	172,1	172,6 ± 0,7	40,8	40,2 ± 0,9
	2.	0,12	-	64,3	-	36,8	-	173,2	-	39,6	-
30% K	1.	0,12	0,11 ± 0,02	62,7	64,1 ± 2,0	35,0	34,7 ± 0,4	173,2	173,0 ± 0,2	37,6	37,3 ± 0,5
	2.	0,10	-	65,5	-	34,4	-	172,9	-	36,9	-
10% K-P	1.	0,10	0,10 ± 0,01	65,5	65,5 ± 0,0	38,4	38,9 ± 0,7	171,0	172,0 ± 1,5	38,2	38,8 ± 0,9
	2.	0,11	-	65,5	-	39,4	-	173,1	-	39,4	-
20% K-P	1.	0,19	0,15 ± 0,05	64,7	66,2 ± 2,0	31,9	31,8 ± 0,1	172,0	171,9 ± 0,2	33,7	33,7 ± 0,0
	2.	0,12	-	67,6	-	31,7	-	171,7	-	33,8	-
30% K-P	1.	0,18	0,16 ± 0,02	64,6	64,8 ± 0,3	26,3	27,3 ± 1,4	172,0	171,1 ± 1,4	28,0	29,1 ± 1,6
	2.	0,15	-	65,0	-	28,3	-	170,1	-	30,2	-

Tab. 3.10 Kompozity po expozici zvýšené teploty . hranice oblasti tání materiálu

Kompozit	Díl	Oblast tání					Stupeň krystalinity	
		$T_{i,m}$ [°C]	$\Delta T_{i,m}$ [°C]	$T_{f,m}$ [°C]	$\Delta T_{f,m}$ [°C]	t_m [s]	X [%]	ΔX [%]
PLA	1.	147,4	147,4 ± 0,0	184,4	184,8 ± 0,6	224 ± 2	41,2	41,1 ± 0,1
	2.	147,4		185,2			41,0	
Kompozit	Díl	Oblast tání					Stupeň krystalinity	
		$T_{i,m}$ [°C]	$\Delta T_{i,m}$ [°C]	$T_{f,m}$ [°C]	$\Delta T_{f,m}$ [°C]	t_m [s]	X [%]	ΔX [%]
10% B	1.	159,0	158,9 ± 0,1	186,1	186,7 ± 0,8	166 ± 3	40,3	39,7 ± 0,9
	2.	158,9		187,2			39,1	
20% B	1.	159,6	159,5 ± 0,2	185,7	185,8 ± 0,2	158 ± 0	36,2	35,9 ± 0,4
	2.	159,3		186,0			35,6	
30% B	1.	160,1	160,0 ± 0,2	188,3	187,2 ± 1,5	163 ± 5	33,2	33,7 ± 0,6
	2.	159,8		186,2			34,1	
Kompozit	Díl	Oblast tání					Stupeň krystalinity	
		$T_{i,m}$ [°C]	$\Delta T_{i,m}$ [°C]	$T_{f,m}$ [°C]	$\Delta T_{f,m}$ [°C]	t_m [s]	X [%]	ΔX [%]
10% K	1.	150,2	153,0 ± 3,9	185,6	185,6 ± 0,0	196 ± 16	40,8	40,6 ± 0,2
	2.	155,7		185,6			40,4	
20% K	1.	147,0	147,7 ± 1,0	185,3	185,2 ± 0,3	225 ± 3	39,0	38,1 ± 1,2
	2.	148,5		185,0			37,2	
30% K	1.	147,9	147,8 ± 0,1	187,3	187,0 ± 0,4	235 ± 1	37,6	37,3 ± 0,5
	2.	147,7		186,7			36,9	
Kompozit	Díl	Oblast tání					Stupeň krystalinity	
		$T_{i,m}$ [°C]	$\Delta T_{i,m}$ [°C]	$T_{f,m}$ [°C]	$\Delta T_{f,m}$ [°C]	t_m [s]	X [%]	ΔX [%]
10% K-P	1.	159,9	160,1 ± 0,3	185,0	186,3 ± 1,9	157 ± 7	38,2	38,8 ± 0,9
	2.	160,3		187,6			39,4	
20% K-P	1.	160,1	159,8 ± 0,3	186,7	187,2 ± 0,7	164 ± 2	33,7	33,7 ± 0,0
	2.	159,6		187,7			33,8	
30% K-P	1.	159,6	158,9 ± 0,9	187,9	184,7 ± 4,5	155 ± 15	28,0	29,1 ± 1,6
	2.	158,3		181,5			30,2	

3.4 Studium krystalizace kompozitů – vliv rychlosti chlazení taveniny

V rámci bližší specifikace chování materiálu byly kompozity podrobeny analýze vlivu rychlosti chlazení na průběh jejich krystalizace. Zkoumané vzorky byly vystaveny čtyřem chladicím cyklům, v0dy s teplotním meziohřevem rychlostí 10 °C/min, probíhajícím z teploty 25 °C na teplotu 190 °C. Rychlost ochlazování byla nejprve 20 °C/min (prvotní cyklus navazoval na ohřev kompozitních výstřiků, viz kapitola 3.2), dále 10 °C/min, 5 °C/min a 3 °C/min. Ochlazování probíhalo na stejném teplotním intervalu jako ohřev, tj. mezi teplotami 190 °C a 25 °C. Měněn byly hodnoceny fázové přeměny materiálu: skelný přechod, tání, primární a sekundární krystalizace (viz tab. 3.11 a0 tab. 3.16).

Na základ zjištěných hodnot entalpických přeměn (viz kalorimetrické křivky v příloze 5) byl také na základ rovnice 3.1 stanoven stupeň krystalinity.

Tab. 3.11 Kompozity po rozdílném chlazení taveniny . primární krystalizace PLA a PLA+B

Kompozit	R [°C/min]	Díl	Oblast primární krystalizace				Stupeň krystalinity		
			ΔH_{pc} [J/g]	$\bar{\Delta H}_{pc}$ [J/g]	$T_{p,pc}$ [°C]	$\bar{T}_{p,pc}$ [J/g]	X [%]	\bar{X} [%]	
PLA	20	1.	-	-0,2 ± 0,0	-	92,5	92,5 ± 0,0	6,1	6,3 ± 0,3
		2.	-0,2		92,5		6,5		
	10	1.	-4,6	-4,5 ± 0,2	95,1	95,2 ± 0,1	14,2	13,9 ± 0,3	
		2.	-4,3		95,3		13,7		
	5	1.	-22,5	-23,0 ± 0,6	101,2	101,1 ± 0,1	33,8	34,6 ± 1,1	
		2.	-23,4		101,0		35,4		
	3	1.	-34,1	-34,4 ± 0,4	105,9	105,9 ± 0,1	43,2	43,7 ± 0,6	
		2.	-34,7		105,8		44,1		
10% B	20	1.	-	-	-	-	8,6	8,1 ± 0,7	
		2.	-		-		7,6		
	10	1.	-2,9	-3,0 ± 0,0	95,0	94,7 ± 0,4	13,9	13,5 ± 0,7	
		2.	-3,0		94,5		13,0		
	5	1.	-18,6	-18,3 ± 0,5	99,6	99,4 ± 0,3	31,5	31,6 ± 0,3	
		2.	-18,0		99,2		31,8		
	3	1.	-30,4	-30,1 ± 0,4	103,3	103,2 ± 0,1	42,1	42,2 ± 0,2	
		2.	-29,8		103,1		42,3		
	20% B	20	1.	-0,2	-0,2 ± 0,0	89,9	89,9 ± 0,0	8,0	8,1 ± 0,2
			2.	-		-		8,2	
		10	1.	-6,1	-6,2 ± 0,1	94,7	94,4 ± 0,4	17,8	17,6 ± 0,2
			2.	-6,2		94,1		17,5	
		5	1.	-25,5	-24,8 ± 0,9	101,0	100,8 ± 0,2	36,5	36,5 ± 0,1
			2.	-24,2		100,7		36,4	
		3	1.	-30,6	-30,4 ± 0,2	105,3	105,2 ± 0,2	39,0	39,1 ± 0,2
			2.	-30,3		105,0		39,2	
30% B	20	1.	-0,4	-0,4 ± 0,0	90,5	90,1 ± 0,5	9,6	9,3 ± 0,4	
		2.	-0,4		89,8		9,1		
	10	1.	-9,4	-9,2 ± 0,3	94,8	94,7 ± 0,3	21,8	20,8 ± 1,5	
		2.	-9,0		94,5		19,7		
	5	1.	-27,6	-26,3 ± 1,8	102,2	102,2 ± 0,1	35,1	33,4 ± 2,3	
		2.	-25,0		102,1		31,8		
	3	1.	-30,3	-29,3 ± 1,5	106,8	106,8 ± 0,0	38,3	36,7 ± 2,2	
		2.	-28,3		106,8		35,1		

Tab. 3.12 Kompozity po rozdílném chlazení taveniny . primární krystalizace PLA+K a PLA+(K-P)

Kompozit	R [°C/min]	Díl	Oblast primární krystalizace				Stupeň krystalinity	
			ΔH_{pc} [J/g]	$\bar{\Delta} H_{pc}$ [J/g]	$T_{p,pc}$ [°C]	$\bar{T}_{p,pc}$ [J/g]	X [%]	\bar{X} [%]
10% K	20	1.	-	-	-	-	4,2	4,2 ± 0,1
		2.	-	-	-	-	4,1	
	10	1.	-0,8	-0,8 ± 0,0	94,6	94,5 ± 0,1	7,9	7,4 ± 0,6
		2.	-0,9		94,4		7,0	
	5	1.	-10,3	-10,6 ± 0,4	97,0	97,0 ± 0,0	20,5	21,1 ± 0,8
		2.	-10,8		96,9		21,6	
	3	1.	-25,6	-26,0 ± 0,6	100,9	100,9 ± 0,0	36,8	37,4 ± 0,8
		2.	-26,4		100,9		37,9	
20% K	20	1.	-	-	-	-	9,7	8,2 ± 2,2
		2.	-	-	-	-	6,7	
	10	1.	-1,9	-2,0 ± 0,2	94,6	94,4 ± 0,2	11,0	10,8 ± 0,2
		2.	-2,2		94,3		10,6	
	5	1.	-18,3	-18,3 ± 0,0	98,3	98,2 ± 0,1	29,7	29,1 ± 0,8
		2.	-18,3		98,1		28,6	
	3	1.	-28,7	-28,5 ± 0,3	103,1	103,1 ± 0,1	38,9	38,5 ± 0,5
		2.	-28,2		103,0		38,1	
30% K	20	1.	-	-	-	-	6,3	6,3 ± 0,1
		2.	-	-	-	-	6,4	
	10	1.	-6,3	-6,2 ± 0,1	93,9	93,9 ± 0,0	17,5	17,0 ± 0,6
		2.	-6,1		93,9		16,6	
	5	1.	-26,2	-25,2 ± 1,5	100,9	100,9 ± 0,0	35,0	34,3 ± 1,0
		2.	-24,1		100,9		33,6	
	3	1.	-28,6	-28,1 ± 0,7	105,8	105,8 ± 0,0	37,8	37,0 ± 1,0
		2.	-27,6		105,8		36,3	
Kompozit	R [°C/min]	Díl	Oblast primární krystalizace				Stupeň krystalinity	
			ΔH_{pc} [J/g]	$\bar{\Delta} H_{pc}$ [J/g]	$T_{p,pc}$ [°C]	$\bar{T}_{p,pc}$ [J/g]	X [%]	\bar{X} [%]
10% K-P	20	1.	-	-	-	-	5,0	5,1 ± 0,2
		2.	-	-	-	-	5,2	
	10	1.	-0,7	-0,6 ± 0,2	96,4	96,4 ± 0,0	7,4	7,4 ± 0,0
		2.	-0,4		96,4		7,4	
	5	1.	-5,2	-4,5 ± 1,0	97,7	97,6 ± 0,1	14,2	14,0 ± 0,3
		2.	-3,8		97,5		13,7	
	3	1.	-17,2	-16,8 ± 0,6	99,4	99,4 ± 0,1	29,3	28,1 ± 1,6
		2.	-16,4		99,3		26,9	
20% K-P	20	1.	-	-	-	-	5,6	6,1 ± 0,7
		2.	-	-	-	-	6,6	
	10	1.	-1,3	-1,4 ± 0,1	93,9	94,0 ± 0,1	8,3	8,8 ± 0,8
		2.	-1,5		94,1		9,3	
	5	1.	-11,7	-12,6 ± 1,2	97,5	97,5 ± 0,0	22,4	23,5 ± 1,6
		2.	-13,4		97,5		24,6	
	3	1.	-22,3	-23,1 ± 1,1	102,2	102,1 ± 0,0	31,5	32,4 ± 1,3
		2.	-23,8		102,1		33,4	
30% K-P	20	1.	-	-	-	-	6,2	6,0 ± 0,3
		2.	-	-	-	-	5,8	
	10	1.	-1,6	-1,6 ± 0,0	93,9	93,5 ± 0,5	9,7	9,5 ± 0,3
		2.	-1,6		93,2		9,2	
	5	1.	-14,1	-13,5 ± 0,8	98,4	98,2 ± 0,4	24,8	23,6 ± 1,7
		2.	-13,0		97,9		22,4	
	3	1.	-19,5	-19,5 ± 0,1	103,5	103,4 ± 0,1	28,7	27,7 ± 1,4
		2.	-19,4		103,3		26,7	

Tab. 3.13 Kompozity po rozdílném chlazení taveniny . sekundární krystalizace PLA a PLA+B

Kompozit	R [°C/min]	Díl	Oblast 1. sekundární krystalizace				Oblast 2. sekundární krystalizace				Stupeň krystalinity		
			ΔH_{sc1} [J/g]	$\bar{\Delta} H_{sc1}$ [J/g]	$T_{p,sc1}$ [°C]	$\bar{\Delta} T_{p,sc1}$ [J/g]	ΔH_{sc2} [J/g]	$\bar{\Delta} H_{sc2}$ [J/g]	$T_{p,sc2}$ [°C]	$\bar{\Delta} T_{p,sc2}$ [J/g]	X [%]	$\bar{\Delta} X$ [%]	
PLA	20	1.	-30,4	-30,7 ± 0,3	104,1	104,1 ± 0,0	-0,8	-0,8 ± 0,0	156,4	156,5 ± 0,1	6,1	6,3 ± 0,3	
		2.	-30,9		104,1		-0,8		156,5		6,5		
	10	1.	-24,5	-25,2 ± 1,0	102,9	102,9 ± 0,0	-1,2	-1,3 ± 0,1	155,7	155,7 ± 0,0	14,2	13,9 ± 0,3	
		2.	-25,9		102,9		-1,3		155,7		13,7		
	5	1.	-6,8	-6,7 ± 0,2	101,9	101,7 ± 0,2	-0,8	-0,8 ± 0,0	155,1	155,1 ± 0,0	33,8	34,6 ± 1,1	
		2.	-6,5		101,5		-0,9		155,1		35,4		
	3	1.	-	-	-	-	-	-	-	-	43,2	43,7 ± 0,6	
		2.	-	-	-	-	-	-	-	-	44,1		
10% B	20	1.	-28,0	-28,3 ± 0,6	99,7	99,8 ± 0,1	-2,5	-2,4 ± 0,1	155,7	155,9 ± 0,2	8,6	8,1 ± 0,7	
		2.	-28,7		99,9		-2,4		156,1		7,6		
	10	1.	-23,9	-24,4 ± 0,6	98,8	99,0 ± 0,2	-2,6	-2,6 ± 0,1	155,2	155,4 ± 0,2	13,9	13,5 ± 0,7	
		2.	-24,8		99,2		-2,5		155,6		13,0		
	5	1.	-9,2	-9,0 ± 0,2	96,9	97,0 ± 0,1	-1,8	-1,8 ± 0,0	154,5	154,6 ± 0,1	31,5	31,6 ± 0,3	
		2.	-8,8		97,1		-1,8		154,7		31,8		
	3	1.	-	-	-	-	-	-	-	-	42,1	42,2 ± 0,2	
		2.	-	-	-	-	-	-	-	-	42,3		
	20% B	20	1.	-25,7	-25,6 ± 0,1	98,7	98,5 ± 0,2	-2,5	-2,5 ± 0,0	155,9	155,9 ± 0,1	8,0	8,1 ± 0,2
			2.	-25,5		98,4		-2,5		155,8		8,2	
		10	1.	-18,1	-18,2 ± 0,2	97,7	97,6 ± 0,2	-2,4	-2,4 ± 0,0	155,3	155,3 ± 0,0	17,8	17,6 ± 0,2
			2.	-18,4		97,4		-2,4		155,3		17,5	
		5	1.	-1,5	-1,4 ± 0,0	94,3	94,1 ± 0,3	-0,4	-0,4 ± 0,0	155,2	155,1 ± 0,1	36,5	36,5 ± 0,1
			2.	-1,4		93,8		-0,4		155,1		36,4	
		3	1.	-	-	-	-	-	-	-	-	39,0	39,1 ± 0,2
			2.	-	-	-	-	-	-	-	-	39,2	
	30% B	20	1.	-23,1	-21,9 ± 1,7	97,7	97,6 ± 0,1	-2,6	-2,5 ± 0,1	155,6	155,5 ± 0,1	9,6	9,3 ± 0,4
			2.	-20,7		97,5		-2,4		155,5		9,1	
		10	1.	-13,4	-12,9 ± 0,7	96,1	96,1 ± 0,1	-2,3	-2,2 ± 0,1	155,3	155,2 ± 0,1	21,8	20,8 ± 1,5
			2.	-12,4		96,0		-2,1		155,1		19,7	
5		1.	-	-	-	-	-	-	-	-	35,1	33,4 ± 2,3	
		2.	-	-	-	-	-	-	-	-	31,8		
3		1.	-	-	-	-	-	-	-	-	38,3	36,7 ± 2,2	
		2.	-	-	-	-	-	-	-	-	35,1		

Tab. 3.14 Kompozity po rozdílném chlazení taveniny - sekundární krystalizace PLA+K a PLA+(K-P)

Kompozit	R [°C/min]	Díl	Oblast 1. sekundární krystalizace				Oblast 2. sekundární krystalizace				Stupeň krystalinity	
			ΔH_{sc1} [J/g]	$\bar{\Delta} H_{sc1}$ [J/g]	$T_{p,sc1}$ [°C]	$\bar{\Delta} T_{p,sc1}$ [J/g]	ΔH_{sc2} [J/g]	$\bar{\Delta} H_{sc2}$ [J/g]	$T_{p,sc2}$ [°C]	$\bar{\Delta} T_{p,sc2}$ [J/g]	X [%]	$\bar{\Delta} X$ [%]
10% K	20	1.	-29,2	-29,9 ± 1,0	103,3	103,5 ± 0,2	-1,2	-1,1 ± 0,1	156,6	156,7 ± 0,2	4,2	4,2 ± 0,1
		2.	-30,6		103,6		-1,1		156,9		4,1	
	10	1.	-26,2	-27,3 ± 1,5	102,6	102,8 ± 0,4	-1,5	-1,5 ± 0,1	156,3	156,4 ± 0,2	7,9	7,4 ± 0,6
		2.	-28,4		103,1		-1,4		156,6		7,0	
	5	1.	-16,3	-16,5 ± 0,2	101,2	101,4 ± 0,2	-1,8	-1,8 ± 0,0	155,3	155,4 ± 0,2	20,5	21,1 ± 0,8
		2.	-16,6		101,5		-1,8		155,6		21,6	
	3	1.	-1,3	-1,3 ± 0,1	97,7	97,8 ± 0,2	-0,7	-0,7 ± 0,0	155,3	155,4 ± 0,2	36,8	37,4 ± 0,8
		2.	-1,3		98,0		-0,7		155,5		37,9	
20% K	20	1.	-24,4	-25,2 ± 1,2	100,3	100,7 ± 0,5	-2,2	-2,0 ± 0,3	155,4	155,7 ± 0,5	9,7	8,2 ± 2,2
		2.	-26,1		101,1		-1,8		156,1		6,7	
	10	1.	-23,4	-23,3 ± 0,2	100,3	100,3 ± 0,0	-2,2	-2,1 ± 0,0	155,4	155,4 ± 0,0	11,0	10,8 ± 0,2
		2.	-23,2		100,3		-2,1		155,4		10,6	
	5	1.	-7,6	-7,7 ± 0,2	97,4	97,3 ± 0,1	-1,9	-1,9 ± 0,0	154,6	154,6 ± 0,0	29,7	29,1 ± 0,8
		2.	-7,9		97,2		-1,9		154,6		28,6	
	3	1.	-	-	-	-	-	-	-	-	38,9	38,5 ± 0,5
		2.	-		-		-		-		38,1	
30% K	20	1.	-24,9	-24,4 ± 0,7	99,7	99,7 ± 0,0	-2,1	-2,1 ± 0,0	156,0	156,0 ± 0,0	6,3	6,3 ± 0,1
		2.	-23,9		99,7		-2,1		156,0		6,4	
	10	1.	-16,8	-16,6 ± 0,4	98,0	98,0 ± 0,0	-2,1	-2,2 ± 0,1	154,8	154,7 ± 0,1	17,5	17,0 ± 0,6
		2.	-16,3		98,1		-2,2		154,7		16,6	
	5	1.	-	-	-	-	-0,2	-0,2 ± 0,0	156,2	156,3 ± 0,1	35,0	34,3 ± 1,0
		2.	-		-		-0,2		156,4		33,6	
	3	1.	-	-	-	-	-	-	-	-	37,8	37,0 ± 1,0
		2.	-		-		-		-		36,3	
Kompozit	R [°C/min]	Díl	Oblast 1. sekundární krystalizace				Oblast 2. sekundární krystalizace				Stupeň krystalinity	
			ΔH_{sc1} [J/g]	$\bar{\Delta} H_{sc1}$ [J/g]	$T_{p,sc1}$ [°C]	$\bar{\Delta} T_{p,sc1}$ [J/g]	ΔH_{sc2} [J/g]	$\bar{\Delta} H_{sc2}$ [J/g]	$T_{p,sc2}$ [°C]	$\bar{\Delta} T_{p,sc2}$ [J/g]	X [%]	$\bar{\Delta} X$ [%]
10% K-P	20	1.	-28,3	-27,5 ± 1,2	102,4	102,4 ± 0,0	-1,3	-1,3 ± 0,0	156,7	156,6 ± 0,2	5,0	5,1 ± 0,2
		2.	-26,7		102,4		-1,3		156,4		5,2	
	10	1.	-26,5	-25,7 ± 1,2	101,4	101,7 ± 0,5	-1,6	-1,6 ± 0,0	156,2	156,3 ± 0,0	7,4	7,4 ± 0,0
		2.	-24,9		102,1		-1,6		156,3		7,4	
	5	1.	-21,1	-20,5 ± 0,9	100,3	100,8 ± 0,7	-1,9	-1,8 ± 0,1	155,4	155,6 ± 0,2	14,2	14,0 ± 0,3
		2.	-19,8		101,3		-1,8		155,8		13,7	
	3	1.	-8,3	-8,5 ± 0,3	98,6	99,3 ± 1,0	-1,6	-1,6 ± 0,1	154,4	154,7 ± 0,4	29,3	28,1 ± 1,6
		2.	-8,7		99,9		-1,5		154,9		26,9	
20% K-P	20	1.	-22,4	-22,9 ± 0,7	100,5	100,4 ± 0,2	-1,7	-1,8 ± 0,1	156,5	156,3 ± 0,3	5,6	6,1 ± 0,7
		2.	-23,4		100,2		-1,9		156,1		6,6	
	10	1.	-20,6	-21,0 ± 0,6	100,0	99,7 ± 0,5	-1,9	-1,9 ± 0,1	155,8	155,8 ± 0,0	8,3	8,8 ± 0,8
		2.	-21,5		99,3		-2,0		155,8		9,3	
	5	1.	-9,2	-9,2 ± 0,0	97,9	97,7 ± 0,4	-1,6	-1,6 ± 0,0	154,8	154,8 ± 0,0	22,4	23,5 ± 1,6
		2.	-9,2		97,4		-1,7		154,8		24,6	
	3	1.	-	-	-	-	-0,1	-0,1 ± 0,0	156,1	155,9 ± 0,3	31,5	32,4 ± 1,3
		2.	-		-		-0,1		155,7		33,4	
30% K-P	20	1.	-18,1	-17,2 ± 1,2	98,8	98,9 ± 0,1	-1,9	-1,7 ± 0,3	155,6	155,8 ± 0,3	6,2	6,0 ± 0,3
		2.	-16,4		99,0		-1,5		156,0		5,8	
	10	1.	-15,6	-14,9 ± 1,0	98,2	98,3 ± 0,1	-1,8	-1,6 ± 0,3	155,1	155,3 ± 0,3	9,7	9,5 ± 0,3
		2.	-14,2		98,4		-1,4		155,5		9,2	
	5	1.	-3,2	-3,0 ± 0,3	95,4	95,5 ± 0,1	-0,9	-0,9 ± 0,0	154,9	155,1 ± 0,3	24,8	23,6 ± 1,7
		2.	-2,8		95,6		-0,9		155,3		22,4	
	3	1.	-	-	-	-	-	-	-	-	28,7	27,7 ± 1,4
		2.	-		-		-		-		26,7	

Tab. 3.15 Kompozity po rozdílném chlazení taveniny . oblast skelného p echodu a tání PLA a PLA+B

Kompozit	R [°C/min]	Díl	Oblast skelného přechodu				Oblast tání				Stupeň krystalinity		
			Δc_p [J/(g·K)]	Δc_p [J/(g·K)]	T_g [°C]	T_g [J/g]	ΔH_m [J/g]	ΔH_m [J/g]	$T_{p,m}$ [°C]	$T_{p,m}$ [°C]	X [%]	X [%]	
PLA	20	1.	0,44	0,44 ± 0,01	60,3	60,4 ± 0,2	36,9	37,3 ± 0,6	169,2	169,3 ± 0,1	6,1	6,3 ± 0,3	
		2.	0,45		60,5		37,8		169,4		6,5		
	10	1.	0,42	0,43 ± 0,01	60,1	60,2 ± 0,2	38,9	39,4 ± 0,8	169,0	168,9 ± 0,0	14,2	13,9 ± 0,3	
		2.	0,43		60,3		40,0		168,9		13,7		
	5	1.	0,24	0,22 ± 0,02	60,8	60,9 ± 0,1	39,1	39,7 ± 0,8	169,1	169,0 ± 0,1	33,8	34,6 ± 1,1	
		2.	0,21		61,0		40,3		168,9		35,4		
	3	1.	0,18	0,19 ± 0,01	62,8	63,1 ± 0,4	40,2	40,6 ± 0,6	169,8	169,8 ± 0,1	43,2	43,7 ± 0,6	
		2.	0,20		63,5		41,0		169,7		44,1		
10% B	20	1.	0,50	0,47 ± 0,05	60,1	60,3 ± 0,3	38,4	38,3 ± 0,1	169,1	169,3 ± 0,3	8,6	8,1 ± 0,7	
		2.	0,44		60,5		38,2		169,5		7,6		
	10	1.	0,44	0,43 ± 0,02	59,8	59,9 ± 0,1	39,5	39,5 ± 0,1	168,7	168,9 ± 0,3	13,9	13,5 ± 0,7	
		2.	0,42		60,0		39,4		169,1		13,0		
	5	1.	0,28	0,27 ± 0,01	60,1	60,1 ± 0,0	40,2	40,2 ± 0,0	168,8	168,9 ± 0,1	31,5	31,6 ± 0,3	
		2.	0,26		60,1		40,2		168,9		31,8		
	3	1.	0,18	0,19 ± 0,02	62,5	62,5 ± 0,0	39,2	39,3 ± 0,2	169,5	169,5 ± 0,1	42,1	42,2 ± 0,2	
		2.	0,21		62,5		39,4		169,4		42,3		
	20% B	20	1.	0,45	0,44 ± 0,02	60,5	60,4 ± 0,1	35,6	35,6 ± 0,0	170,3	170,3 ± 0,1	8,0	8,1 ± 0,2
			2.	0,43		60,4		35,6		170,4		8,2	
		10	1.	0,35	0,36 ± 0,01	60,5	60,5 ± 0,1	37,0	37,0 ± 0,0	169,8	169,8 ± 0,1	17,8	17,6 ± 0,2
			2.	0,36		60,4		37,0		169,9		17,5	
		5	1.	0,19	0,19 ± 0,01	61,4	61,8 ± 0,6	35,8	35,8 ± 0,0	170,2	170,2 ± 0,0	36,5	36,5 ± 0,1
			2.	0,20		62,3		35,7		170,2		36,4	
		3	1.	0,14	0,16 ± 0,03	62,7	62,7 ± 0,0	36,3	36,4 ± 0,1	170,6	170,7 ± 0,1	39,0	39,1 ± 0,2
			2.	0,19		62,6		36,5		170,7		39,2	
30% B	20	1.	0,41	0,39 ± 0,02	60,3	60,3 ± 0,0	34,5	33,0 ± 2,1	169,5	169,9 ± 0,6	9,6	9,3 ± 0,4	
		2.	0,38		60,3		31,5		170,4		9,1		
	10	1.	0,31	0,31 ± 0,00	60,5	60,3 ± 0,3	36,1	34,5 ± 2,2	169,6	170,1 ± 0,6	21,8	20,8 ± 1,5	
		2.	0,30		60,1		32,9		170,5		19,7		
	5	1.	0,17	0,17 ± 0,00	62,2	62,2 ± 0,1	32,6	31,1 ± 2,2	170,3	170,6 ± 0,4	35,1	33,4 ± 2,3	
		2.	0,17		62,1		29,6		170,9		31,8		
	3	1.	0,16	0,15 ± 0,03	62,6	62,5 ± 0,1	35,6	34,1 ± 2,1	170,8	170,9 ± 0,2	38,3	36,7 ± 2,2	
		2.	0,13		62,4		32,7		171,1		35,1		

Tab. 3.16 Kompozity po rozdílném chlazení taveniny . oblast skelného p echodu a tání PLA+K a PLA+(K-P)

Kompozit	R [°C/min]	Díl	Oblast skelného přechodu				Oblast tání				Stupeň krystalinity	
			Δc_p [J/(g·K)]	Δc_p [J/(g·K)]	T_g [°C]	ΔT_g [J/g]	ΔH_m [J/g]	ΔH_m [J/g]	$T_{p,m}$ [°C]	$\Delta T_{p,m}$ [°C]	X [%]	ΔX [%]
10% K	20	1.	0,44	0,43 ± 0,02	60,3	60,5 ± 0,3	34,3	34,9 ± 0,8	169,3	169,5 ± 0,2	4,2	4,2 ± 0,1
		2.	0,42		60,8		35,4		169,6		4,1	
	10	1.	0,42	0,42 ± 0,00	60,2	60,2 ± 0,1	35,1	35,7 ± 0,9	169,1	169,1 ± 0,1	7,9	7,4 ± 0,6
		2.	0,42		60,1		36,3		169,2		7,0	
	5	1.	0,36	0,36 ± 0,01	60,0	60,1 ± 0,2	37,3	37,9 ± 0,9	168,8	168,9 ± 0,0	20,5	21,1 ± 0,8
		2.	0,36		60,3		38,6		168,9		21,6	
	3	1.	0,23	0,22 ± 0,01	62,6	62,4 ± 0,4	36,3	36,8 ± 0,6	169,0	169,0 ± 0,1	36,8	37,4 ± 0,8
		2.	0,22		62,1		37,2		169,1		37,9	
20% K	20	1.	0,42	0,42 ± 0,01	59,8	60,1 ± 0,4	35,7	34,9 ± 1,1	168,6	168,9 ± 0,3	9,7	8,2 ± 2,2
		2.	0,42		60,4		34,1		169,1		6,7	
	10	1.	0,38	0,38 ± 0,01	59,8	59,9 ± 0,1	35,8	35,5 ± 0,4	168,6	168,7 ± 0,1	11,0	10,8 ± 0,2
		2.	0,39		60,0		35,2		168,8		10,6	
	5	1.	0,21	0,21 ± 0,00	60,4	60,3 ± 0,0	37,1	36,7 ± 0,5	168,6	168,6 ± 0,0	29,7	29,1 ± 0,8
		2.	0,21		60,3		36,4		168,6		28,6	
	3	1.	0,17	0,18 ± 0,00	62,8	62,7 ± 0,2	36,2	35,8 ± 0,5	169,3	169,3 ± 0,0	38,9	38,5 ± 0,5
		2.	0,18		62,6		35,5		169,3		38,1	
30% K	20	1.	0,44	0,38 ± 0,08	60,1	60,3 ± 0,3	32,8	32,4 ± 0,6	169,4	169,4 ± 0,0	6,3	6,3 ± 0,1
		2.	0,32		60,5		32,0		169,3		6,4	
	10	1.	0,34	0,32 ± 0,02	59,9	60,0 ± 0,1	35,2	34,6 ± 0,9	168,8	168,9 ± 0,1	17,5	17,0 ± 0,6
		2.	0,31		60,1		34,0		168,9		16,6	
	5	1.	0,17	0,15 ± 0,04	62,0	62,1 ± 0,1	32,7	32,0 ± 0,9	169,6	169,5 ± 0,1	35,0	34,3 ± 1,0
		2.	0,12		62,2		31,4		169,4		33,6	
	3	1.	0,17	0,15 ± 0,04	62,4	62,5 ± 0,1	35,1	34,4 ± 0,9	170,0	170,1 ± 0,1	37,8	37,0 ± 1,0
		2.	0,12		62,6		33,8		170,2		36,3	
Kompozit	R [°C/min]	Díl	Oblast skelného přechodu				Oblast tání				Stupeň krystalinity	
			Δc_p [J/(g·K)]	Δc_p [J/(g·K)]	T_g [°C]	ΔT_g [J/g]	ΔH_m [J/g]	ΔH_m [J/g]	$T_{p,m}$ [°C]	$\Delta T_{p,m}$ [°C]	X [%]	ΔX [%]
10% K-P	20	1.	0,45	0,43 ± 0,03	60,4	60,3 ± 0,1	34,3	33,6 ± 1,0	169,8	169,5 ± 0,5	5,0	5,1 ± 0,2
		2.	0,41		60,2		32,9		169,1		5,2	
	10	1.	0,41	0,40 ± 0,01	60,0	60,1 ± 0,1	35,0	34,1 ± 1,2	169,1	169,1 ± 0,0	7,4	7,4 ± 0,0
		2.	0,39		60,2		33,3		169,1		7,4	
	5	1.	0,38	0,37 ± 0,01	59,9	59,9 ± 0,1	36,2	35,3 ± 1,3	168,8	168,8 ± 0,0	14,2	14,0 ± 0,3
		2.	0,36		60,0		34,4		168,9		13,7	
	3	1.	0,26	0,25 ± 0,01	60,6	60,6 ± 0,1	37,1	36,2 ± 1,3	168,8	168,8 ± 0,0	29,3	28,1 ± 1,6
		2.	0,25		60,7		35,3		168,8		26,9	
20% K-P	20	1.	0,35	0,36 ± 0,01	60,6	60,5 ± 0,1	29,3	30,3 ± 1,4	169,8	169,6 ± 0,3	5,6	6,1 ± 0,7
		2.	0,37		60,5		31,3		169,3		6,6	
	10	1.	0,30	0,33 ± 0,04	60,5	60,5 ± 0,1	30,1	31,1 ± 1,4	169,2	169,1 ± 0,2	8,3	8,8 ± 0,8
		2.	0,36		60,5		32,1		169,0		9,3	
	5	1.	0,23	0,23 ± 0,00	60,7	60,5 ± 0,2	31,6	32,7 ± 1,5	168,8	168,8 ± 0,1	22,4	23,5 ± 1,6
		2.	0,23		60,4		33,8		168,7		24,6	
	3	1.	0,14	0,15 ± 0,02	62,7	62,5 ± 0,3	29,4	30,3 ± 1,2	169,7	169,3 ± 0,5	31,5	32,4 ± 1,3
		2.	0,16		62,3		31,1		169,0		33,4	
30% K-P	20	1.	0,28	0,27 ± 0,02	60,3	60,5 ± 0,2	25,7	24,5 ± 1,7	169,1	169,8 ± 0,9	6,2	6,0 ± 0,3
		2.	0,25		60,6		23,2		170,4		5,8	
	10	1.	0,27	0,25 ± 0,03	60,2	60,2 ± 0,0	26,5	25,3 ± 1,6	169,0	169,4 ± 0,6	9,7	9,5 ± 0,3
		2.	0,24		60,2		24,1		169,8		9,2	
	5	1.	0,12	0,13 ± 0,01	59,8	59,9 ± 0,2	27,2	25,9 ± 1,9	168,8	169,2 ± 0,6	24,8	23,6 ± 1,7
		2.	0,14		60,1		24,5		169,6		22,4	
	3	1.	0,09	0,11 ± 0,02	62,1	62,4 ± 0,3	26,7	25,8 ± 1,3	170,1	170,0 ± 0,1	28,7	27,7 ± 1,4
		2.	0,12		62,6		24,8		169,9		26,7	

4 DISKUZE VÝSLEDKŮ

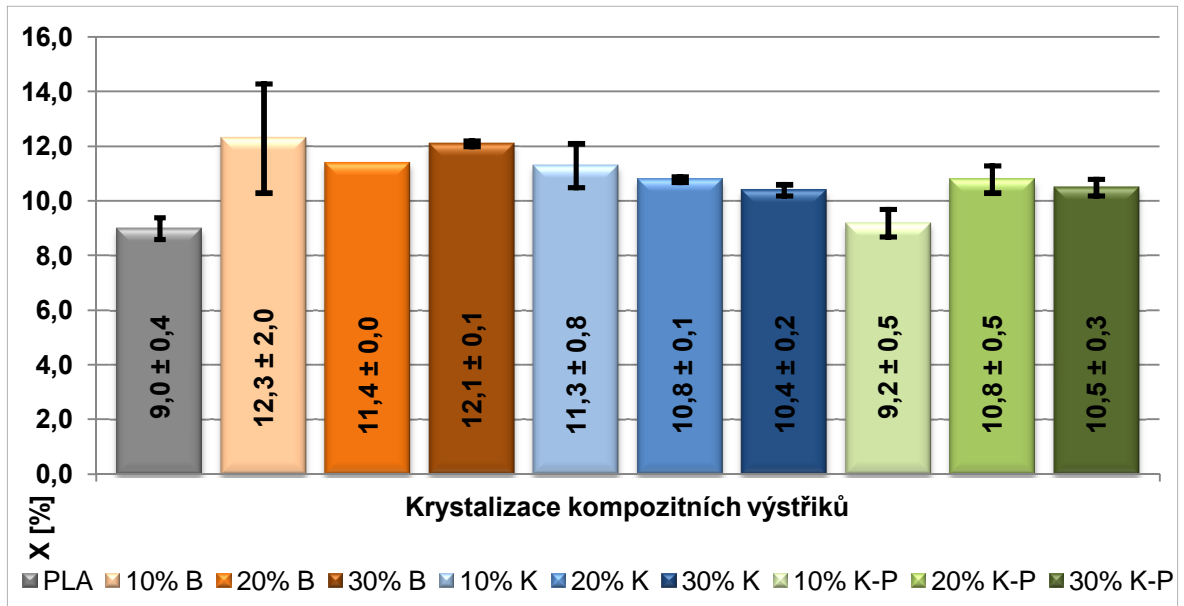
Diskuse výsledků, zabývající se studiem krystalizace PLA kompozitů s přírodními vlákny kokosu a banánu, je rozdělena do třech částí. V první části je diskutován vliv přírodních vláken na krystalizaci PLA polymeru zpracovávaného vstřikováním (odráží tedy podmínky procesu vstřikování), v druhé části je provedeno hodnocení krystalické struktury výstřiků po jejich expozici zvýšené teploty a v třetí části je hodnocen vliv rychlosti ochlazování na průběh krystalizace těchto kompozitů.

4.1 Hodnocení krystalizace kompozitních výstřiků

Hodnocení krystalizace PLA kompozitních výstřiků odráží podmínky vstřikovacího procesu a vychází z hodnot v tab. 3.3 a tab. 3.6 na str. 49 a str. 52. Teplota skelného přechodu, resp. její střední hodnota, se v daných kompozitních systémech pohybovala mezi teplotami (61 ÷ 64) °C. Především z důvodu této diplomové práce ovšem tato veličina není, nebo je odrazem amorfní části struktury polymeru. Důležitá je však hodnota změny měrné tepelné kapacity (c_p), u které lze předpokládat, že s rostoucím stupněm krystalinity materiálu bude klesat.

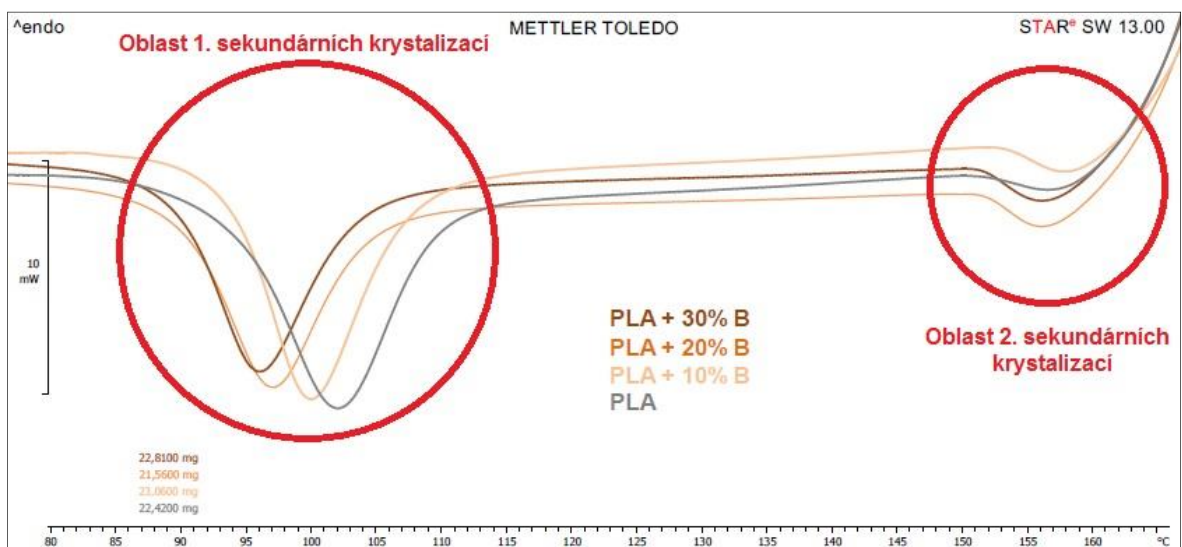
Ve všech případech kompozitních materiálů se vyskytla sekundární krystalizace, z čehož lze předpokládat, že primární krystalizace se při zpracovatelských podmínkách nemohla dostatečně rozvinout a následkem toho došlo ke vzniku sekundárních krystalizací. Ty je ovšem nutné vyhodnotit hned dvakrát, nebo oblast s výskytem prvních sekundárních krystalizací se nachází v úseku mezi teplotami (79 ÷ 122) °C a oblast výskytu druhých sekundárních krystalizací se nachází mezi teplotami (150 ÷ 161) °C, resp. pod dolní hranicí tání kompozitních výstřiků. Konec druhé fáze sekundárních krystalizací je tedy stejné místo, nebo při této teplotě dochází k počátku tání materiálů, které mají svůj vrchol při teplotě 171 °C. Tato fáze materiálů končí dosažením teploty při tání 185 °C.

Rozdílné strukturální chování kompozitních materiálů a jejich vliv na stupeň krystalinity je zobrazen na obr. 4.1. Nejvíce krystalizujícím kompozitním výstřikem je polymer PLA vyztužený banánovými vlákny, ovšem je nutné brát v potaz velikost směřované odchylky. Z obr. 4.1 je patrné, že přidáním banánových vláken k matrici PLA bylo dosaženo zvýšení stupně krystalinity výstřiků o cca o 35 %.



Obr. 4.1 Grafické porovnání krystalizace kompozitních výstřiků

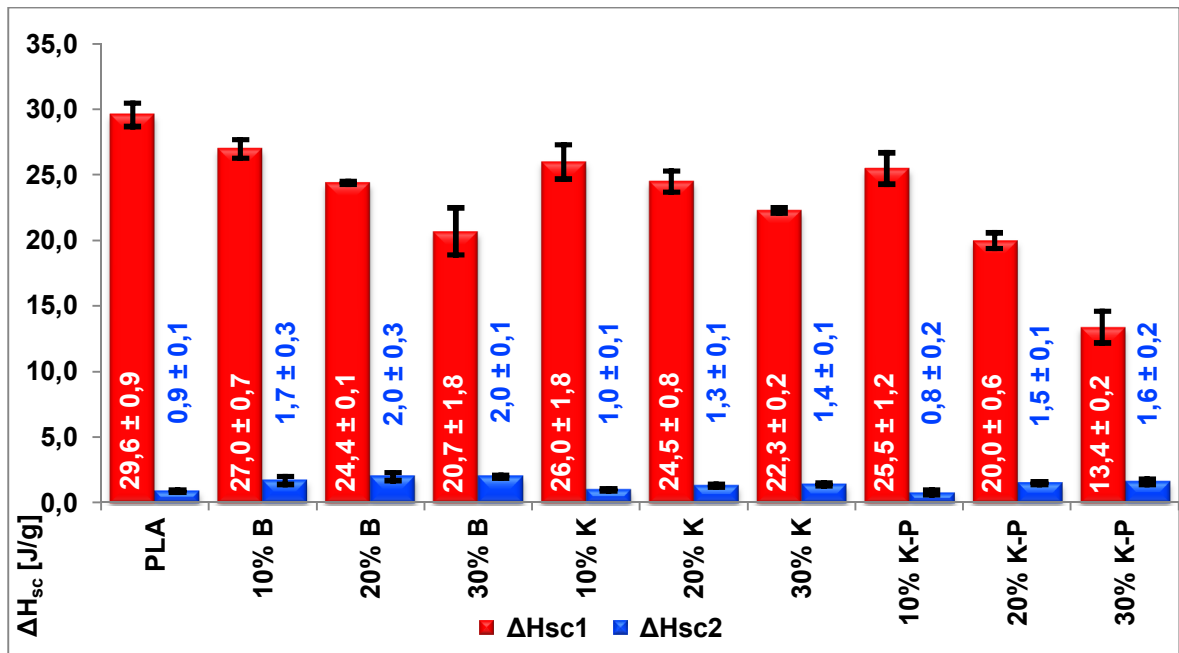
V případě hodnocení kompozitů s banánovými vlákny vykazuje PLA kompozit s 10 hm. % banánových vláken hodnotu c_p pouze 0,49 J/g oproti nevyztučenému polymeru PLA, který má hodnotu c_p 0,73 J/g. Čím vyšší je krystalický podíl ve struktuře materiálu, tím nižší je hodnota změny měrné tepelné kapacity (c_p) v oblasti skelného přechodu. Zvýšení stupně krystalinity se pozitivně odráží také ve velikosti fázových přechodů v oblastech sekundárních krystalizací, viz obr. 4.2.



Obr. 4.2 Oblast sekundárních krystalizací u polymeru PLA a kompozitních systémů PLA + B

Například u stejného polymeru PLA byly zaznamenány hodnoty H_{sc1} 29,6 J/g, zatímco u kompozitu s 10 hm. % banánových vláken je tato hodnota H_{sc1} 27,0 J/g, tedy o 9 %

menzí, a pro kompozit s 30 hm. % banánových vláken je tato hodnota H_{sc1} 20,7 J/g (pokles o více než 30 %), viz obr. 4.3. V oblasti druhé sekundární krystalizace se naopak se zvyšujícím podílem vyztužujících vláken zvyšuje změna entalpie sekundární krystalizace (H_{sc2}). Pro stejný polymer PLA je hodnota H_{sc2} 0,9 J/g, zatímco pro kompozit PLA s 10 hm. % banánových vláken je H_{sc2} 1,7 J/g (nárůst o více jak 88 %). V případě PLA s 30 hm. % banánových vláken má H_{sc2} velikost 2,0 J/g (nárůst o 122 % oproti PLA).



Obr. 4.3 Grafické porovnání entalpických změn první a druhé sekundární krystalizace

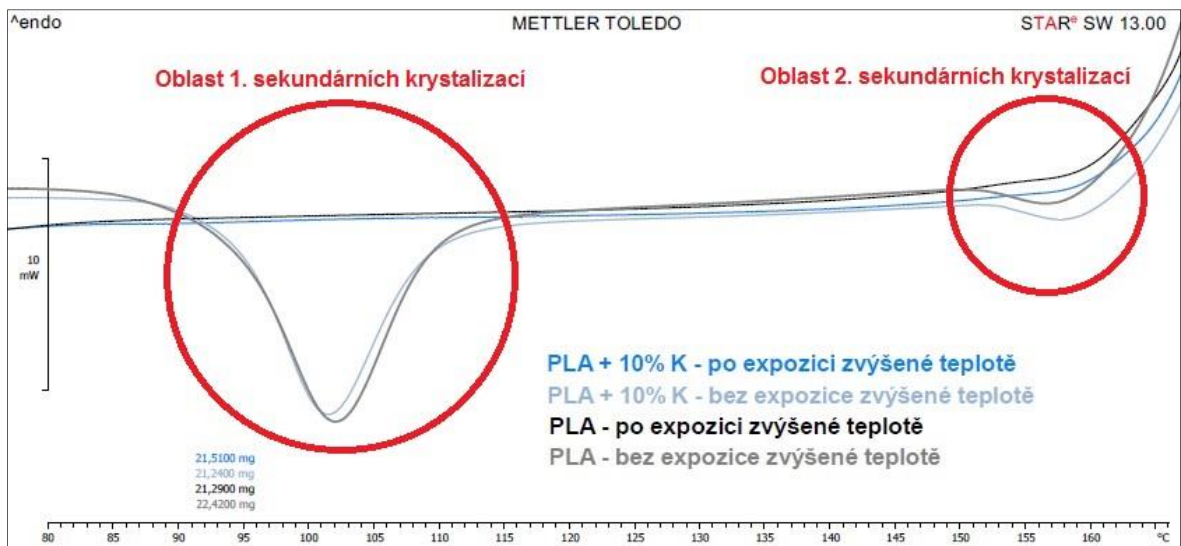
V případě kompozitních materiálů s kokosovými vlákny jsou výsledky vcelku podobné jako u kompozitních materiálů s banánovými vlákny. Hodnoty první sekundární krystalizace také klesají s rostoucím hmotnostním podílem vláken. Velikost H_{sc1} pro kompozit PLA s 10 hm. % kokosových vláken klesá na 26,0 J/g (pokles o necelých 13 % oproti polymeru PLA) a pro kompozit PLA s 30 hm. % kokosových vláken klesá na 22,3 J/g (oproti polymeru PLA pokles o necelých 25 %). Změna v oblasti druhé sekundární krystalizace, resp. hodnota H_{sc2} , není u těchto typů kompozitů tak výrazná jako u polymeru PLA s banánovými vlákny. S ohledem na směrovatnou odchylku nelze jasně stanovit rozdíl mezi kompozitem s 10 hm. % kokosového vlákna a polymerem PLA. V případě kompozitu s 30 hm. % kokosového vlákna není H_{sc2} 1,4 J/g (nárůst hodnoty takřka o 56 %).

Plazmaticky upravené kokosové vlákno se v kompozitních systémech chová obdobně jako oba druhy předchozích vláken. U kompozitu s 30 hm. % plazmaticky upravených vláken lze ovšem spatřit podstatný rozdíl v změně entalpie první sekundární

krystalizace, která svoji hodnotou H_{sc1} 13,4 J/g klesá oproti polymeru PLA tak o cca 55 %. V případě kompozitu s 10 hm. % plazmaticky upravených vláken je hodnota H_{sc1} 25,5 J/g, což vytváří pokles oproti polymeru PLA o cca 14 %. Velikost změny entalpické přeměny druhé sekundární krystalizace (H_{sc2}) se s ohledem na smírodatnou odchylku u kompozitu s 10 hm. % plazmaticky upravených kokosových vláken nezmění. V případě kompozitu s 30 hm. % plazmaticky upravených vláken se hodnota H_{sc2} rovná hodnotě 1,6 J/g, resp. nárůstu skoro o 78 % oproti polymeru PLA.

4.2 Hodnocení krystalizace kompozitů – vliv expozice zvýšené teplotě

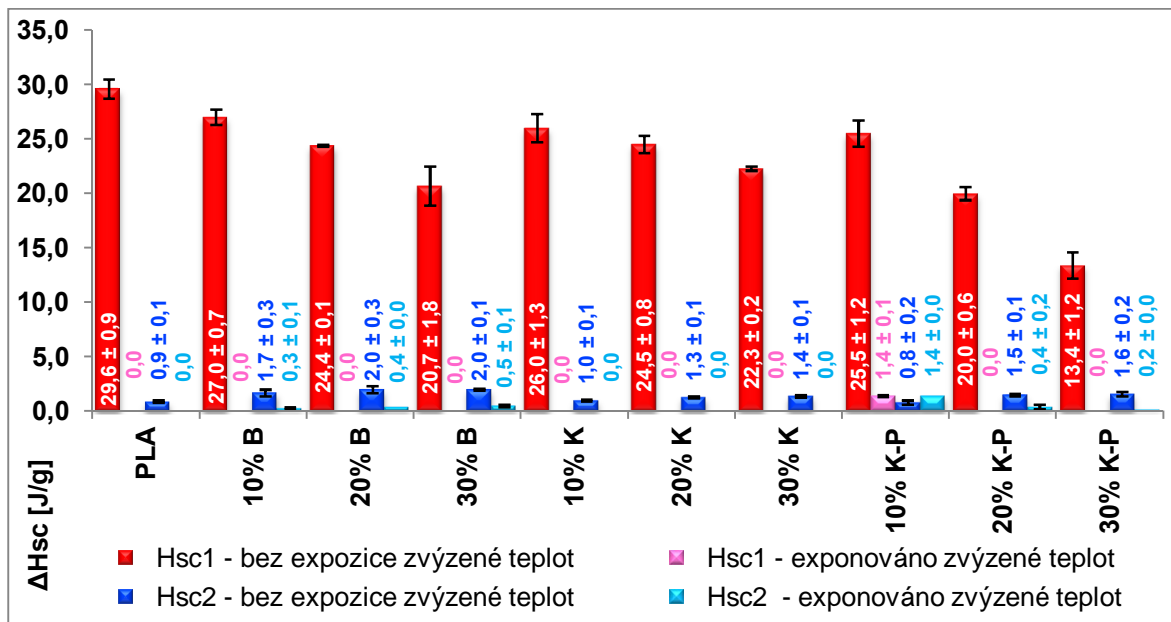
Z experimentálního měření, které je shrnuto v tab. 3.7 a tab. 3.10 na str. 53 a na str. 56, je patrný výrazný vliv expozice zvýšené teplotě na sekundární krystalizaci materiálu, viz obr. 4.4. Dodatečnou krystalizací byl snížen amorfní podíl ve struktuře materiálu, což způsobilo, že je zpatřitelná oblast zesílení a v níž kterých kalorimetrických křivkách ji není možné určit v bec. Snahou ale bylo pomocí tohoto experimentálního měření zcela eliminovat, či výrazně potlačit, vliv sekundárních krystalizací.



Obr. 4.4 Grafické porovnání výstik polymeru PLA a kompozitu PLA + 10% K bez dodatečné krystalizace a s dodatečnou krystalizací

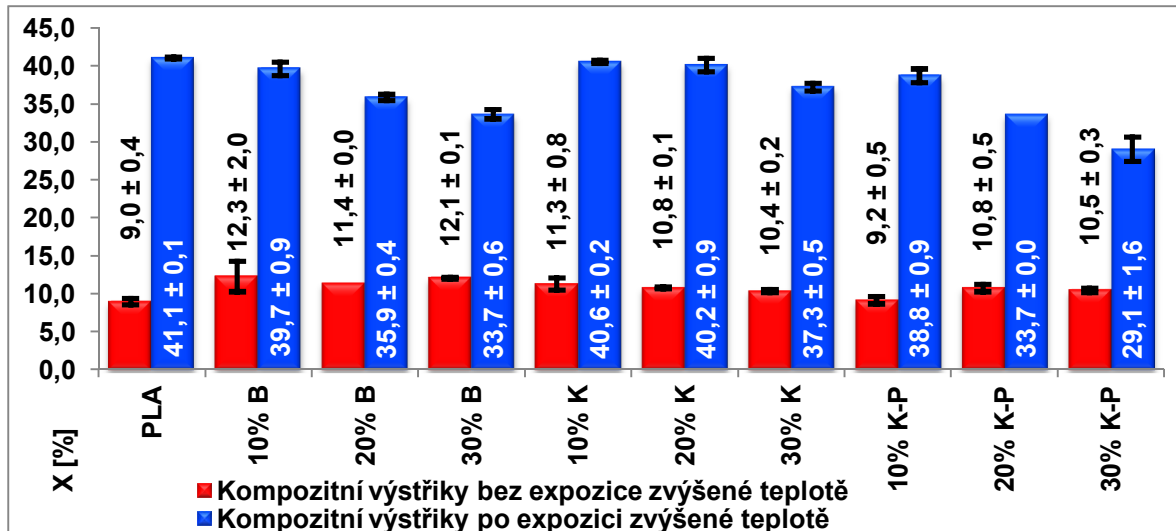
To se také ve vztin kompozitních systémů podařilo, nebo oblasti prvních sekundárních krystalizací zmizely, kromě kompozitů s 10 hm. % plazmaticky upravených kokosových vláken (viz tab. 3.7 a tab. 3.8 na str. 53 a str. 54). V kompozitních systémech došlo dle očekávání také k potlačení oblastí druhých sekundárních krystalizací.

U polymeru PLA a kompozitního systému s kokosovými vlákny došlo k úplnému odstranění těchto fázových přeměn, na rozdíl od kompozitů s banánovými a plazmaticky upravenými kokosovými vlákny, kde došlo pouze ke zmenšení těchto oblastí, jak uvádí obr. 4.5. U kompozitního systému s 10 hm. % banánových vláken došlo k poklesu hodnot změny entalpie druhé sekundární krystalizace (H_{sc2}) na velikost 0,3 J/g, což je pokles cca o 83 % oproti stejnému kompozitnímu materiálu, který nebyl exponován zvýšené teplotě. V případě kompozitu s 30 hm. % banánových vláken došlo k poklesu této hodnoty oproti kompozitnímu výstiku bez dodatečné tepelné expozice o 75 % na hodnotu H_{sc2} 0,5 J/g. U kompozitů s 10 hm. % plazmaticky upravených kokosových vláken došlo ovšem k nárůstu H_{sc2} o 75 % na 1,4 J/g. U zbylých procentuálních zastoupení této výztuže v kompozitních systémech však hodnoty klesaly.



Obr. 4.5 Grafické porovnání entalpických změn sekundárních krystalizací výstiků bez expozice zvýšené teplotě a po této expozici

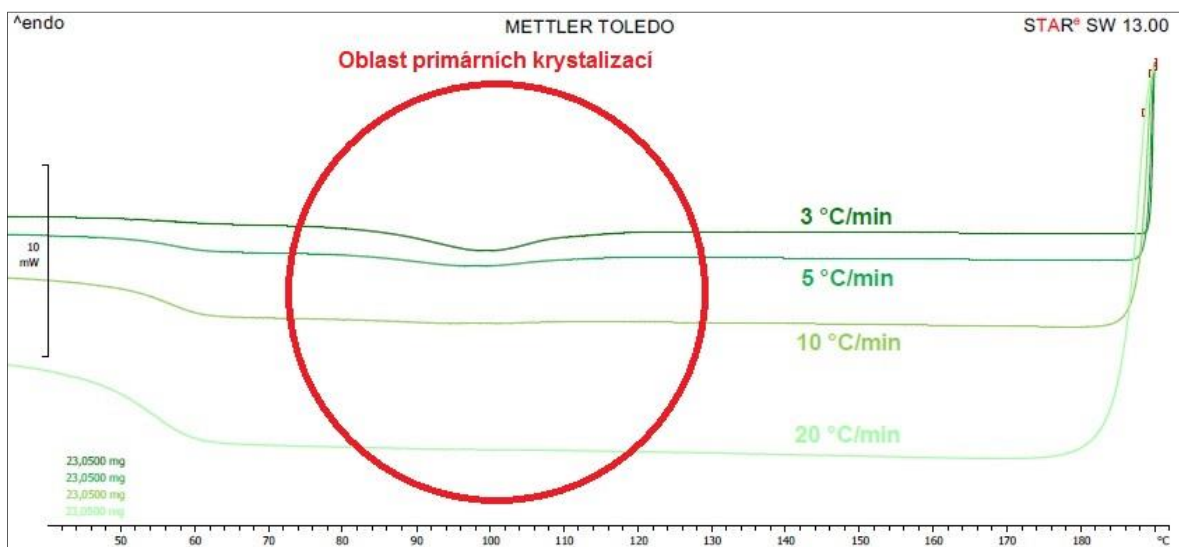
Nejvyššího stupně krystalinity dosahují po dodatečné krystalizaci kompozitní materiály s 10 hm. % výztužujících vláken oproti kompozitním materiálům bez dodatečné expozice zvýšené teplotě, u kterých nebyly rozdíly hodnot tak jednoznačné. Ovšem největší sklon ke krystalizaci po expozici zvýšené teplotě má polymer PLA (viz obr. 4.6) se stupněm krystalinity (X) 41,1 %, u kterého došlo k nárůstu o 356 %. Z kompozitních materiálů mají po dodatečné krystalizaci nejvyšší stupeň krystalinity kompozitní systémy s kokosovými vlákny. Nejmenšího stupně krystalinity naopak dosahují obecně kompozity s 30 hm. % výztužujících vláken a také kompozitní systémy s plazmaticky upravenými kokosovými vlákny.



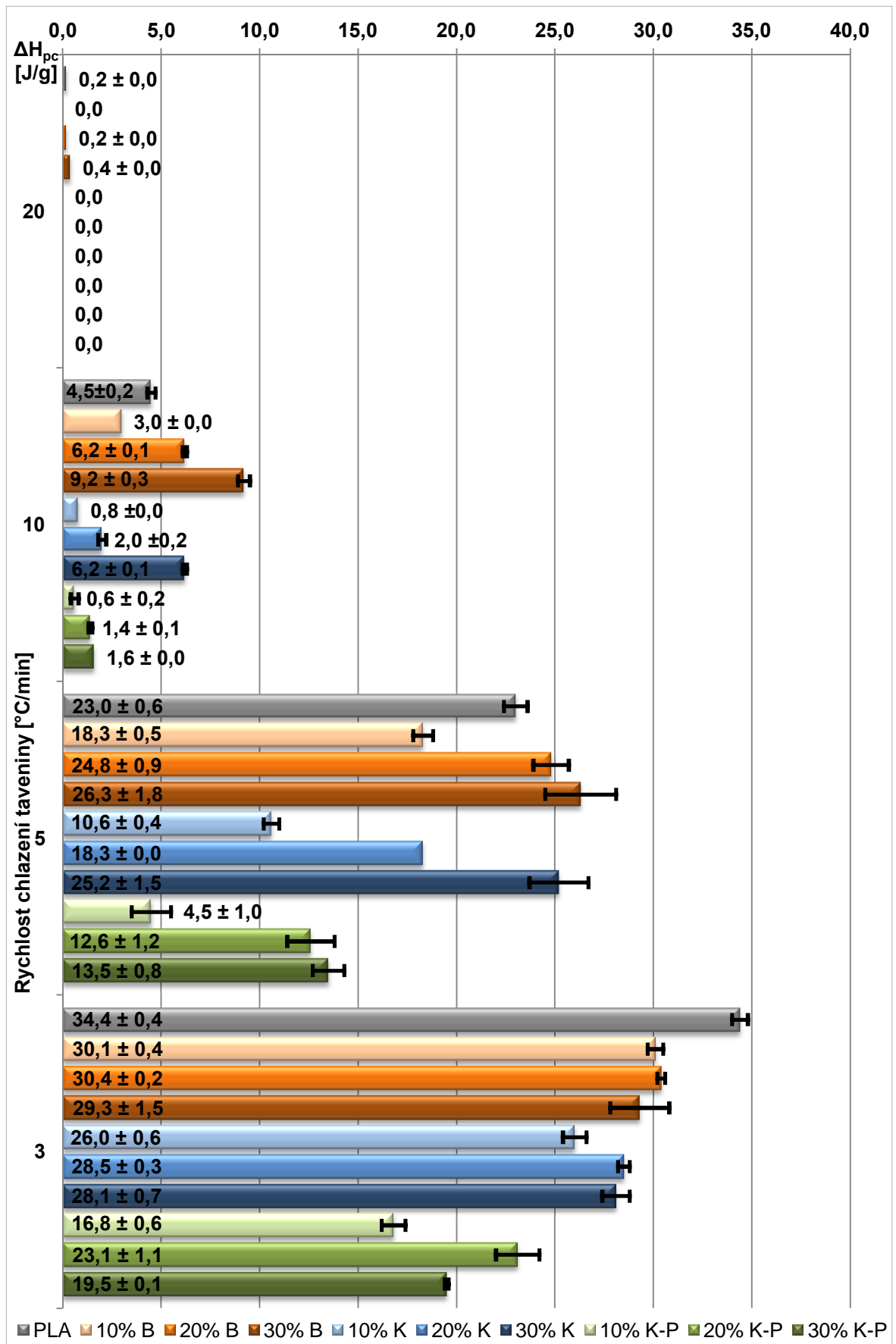
Obr. 4.6 Grafické porovnání stupně krystalinity výstřiků bez expozice zvýšené teploty a po této expozici

4.3 Hodnocení krystalizace kompozitů – vliv rychlosti chlazení taveniny

Při studiu krystalizace kompozitů vystavených odlišné rychlosti chlazení (viz tab. 3.11 a0 tab. 3.16, zobrazená na str. 57 a0 str. 62), je zřejmý vliv rychlosti chlazení na konečnou strukturu kompozitních materiálů. S pomalejším chlazením taveniny se postupně zvyšuje hodnota změny entalpie primární krystalizace (H_{pc}), viz obr. 4.7, a to z takových nulových hodnot při gradientu chlazení (R) 20 °C/min (u kterých typ kompozitních materiálů nebylo možné určit vůbec), až na hodnoty 34,4 J/g u polymeru PLA s gradientem chlazení 3 °C/min (viz obr. 4.8).



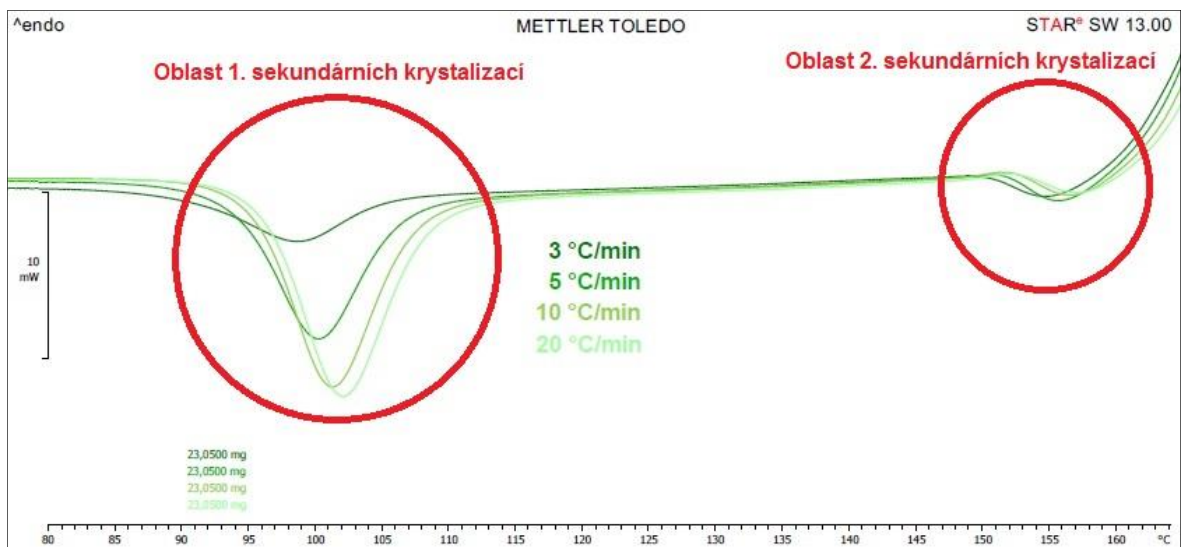
Obr. 4.7 Grafické porovnání primárních krystalizací kompozitu PLA + 10% K-P při odlišném gradientu chlazení



Obr. 4.8 Závislost změny entalpie primární krystalizace kompozitních materiálů na rychlosti chlazení

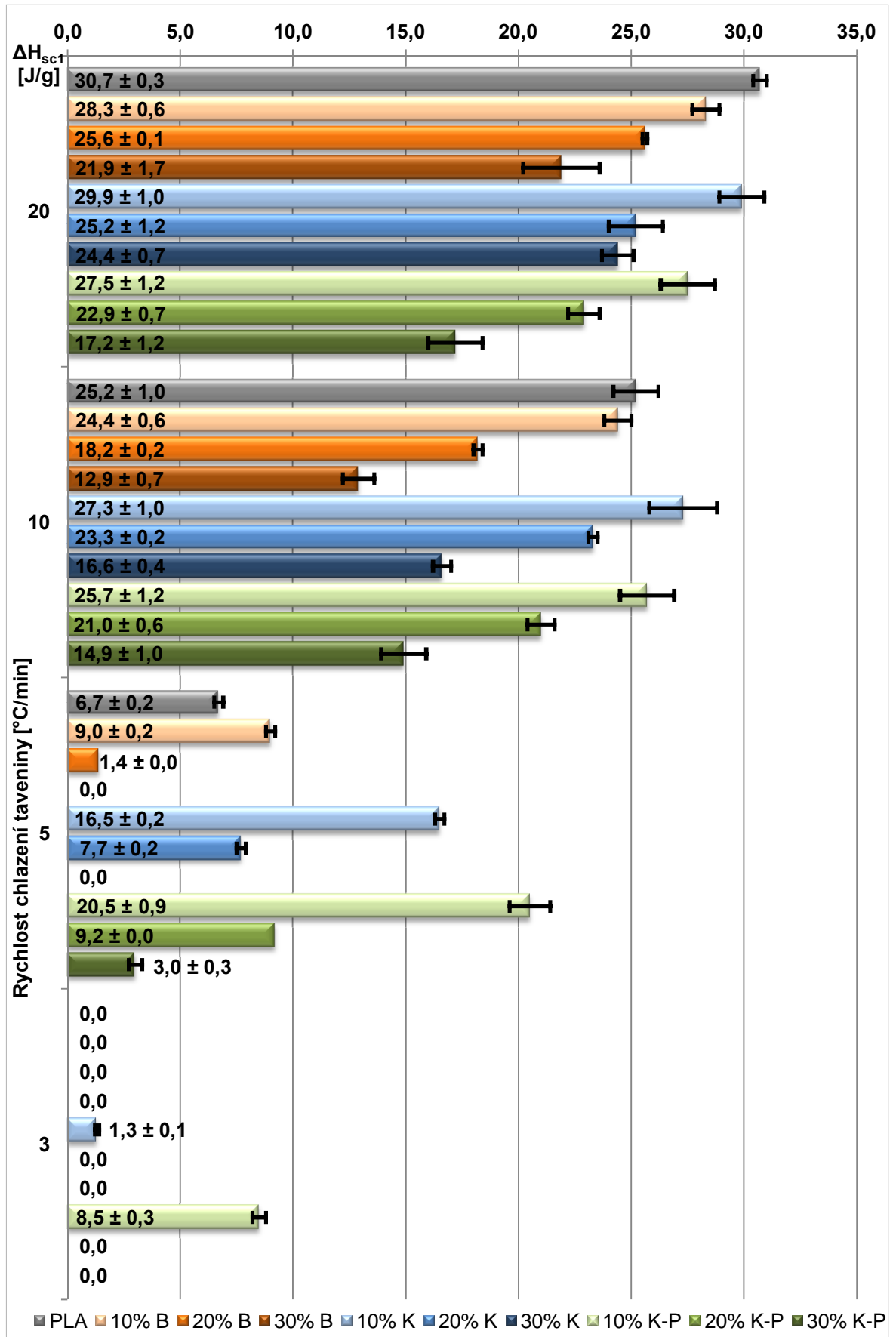
Kompozitním systémem s nejvyšší změnou entalpie primární krystalizace (H_{pc}) byl kompozitní materiál s 10 hm. % a 20 hm. % banánových vláken, u kterých činí rozdíl hodnoty H_{pc} mezi hodnotami teplotního gradientu 20 °C/min a 3 °C/min, cca o 30,2 J/g. Pomalejší chlazení taveniny má také pozitivní vliv na posouvání střední teploty primární krystalizace ($T_{p,pc}$) k vyšším hodnotám.

Se zvyšujícím se stupněm krystalinity, resp. s menším teplotním gradientem chlazení taveniny, dochází k posunu střední teploty první sekundární krystalizace ($T_{p,sc1}$) k nižším hodnotám, viz obr. 4.9. Pozitivním úkolem pomalejšího chlazení taveniny je omezený výskyt prvních sekundárních krystalizací, které se vyskytují pouze při gradientu chlazení 20 °C/min a 5 °C/min. U některých kompozitních systémů s 30 hm. % vyztučujících (banánových, kokosových) vláken se však tato fázová přeměna nevyskytuje ani v případě chlazení teplotním gradientem 5 °C/min, díky čemuž mají takové kompozitní materiály v zásadě předpoklad pro krystalizaci, viz obr. 4.10.

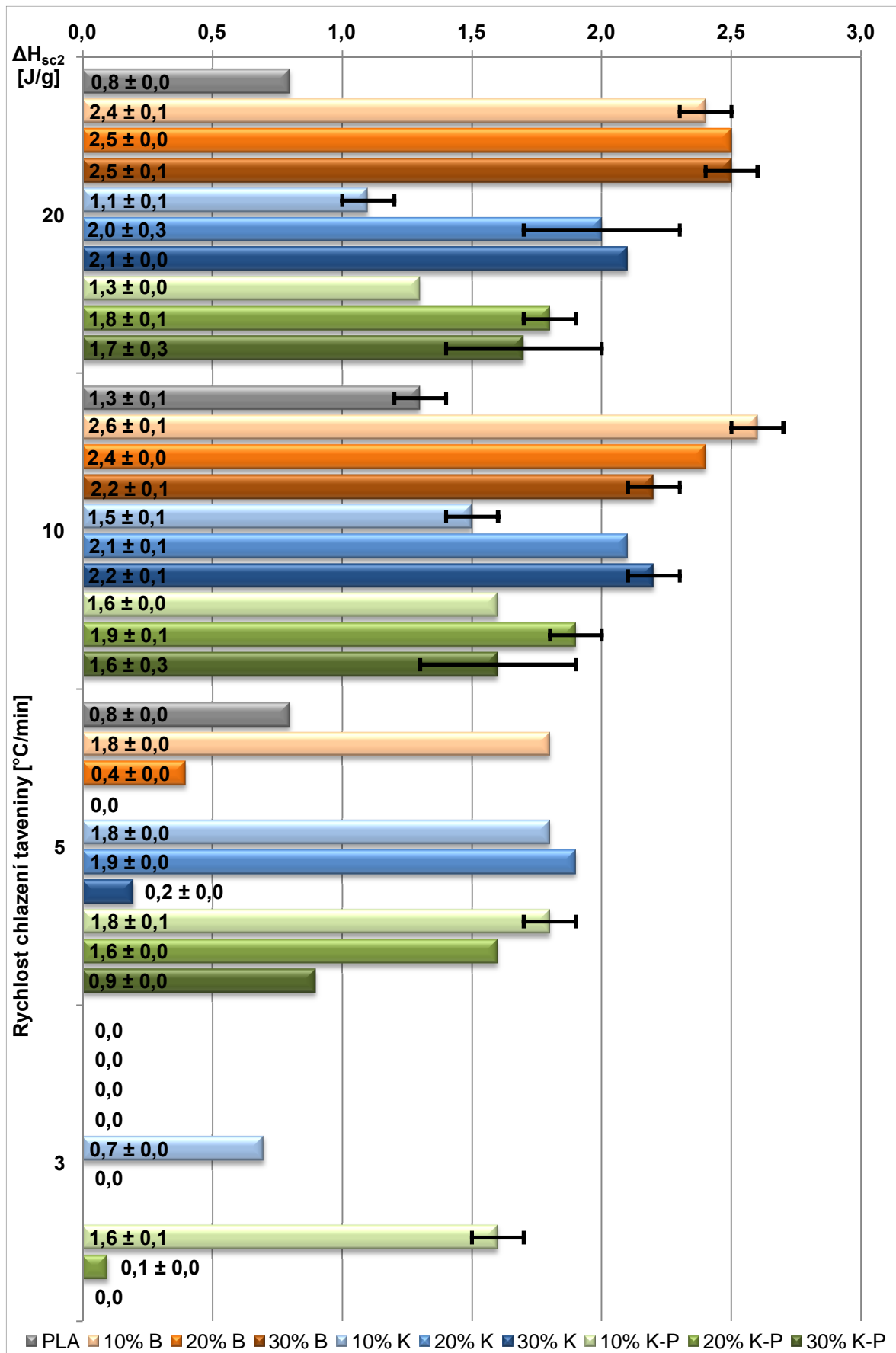


Obr. 4.9 Grafické porovnání sekundárních krystalizací kompozitu PLA + 10% K-P po odlišném gradientu chlazení

Zóna druhých sekundárních krystalizací je svým výskytem tak ka totožná (dle typu kompozitních materiálů) s výskytem prvních sekundárních krystalizací, nebo ji lze zpozorovat a vyhodnotit pouze při chlazení 20 °C/min, 10 °C/min a 5 °C/min. Při gradientu chlazení 5 °C/min se tato hodnota však již nevyskytuje u kompozitu s 30 hm. % banánových vláken. Je-li tavenina chlazená 3 °C/min, tak oblast změny entalpie druhé sekundární krystalizace je potlačena tak ka ve všech případech, vyjma kompozit s 10 hm. % kokosových vláken a v případě kompozit s plazmaticky upravenými kokosovými vlákny v hmotnostním zastoupení 10 % a 20 %, viz obr. 4.11.



Obr. 4.10 Závislost změny entalpie 1. sekundární krystalizace kompozitních materiálů na rychlosti chlazení

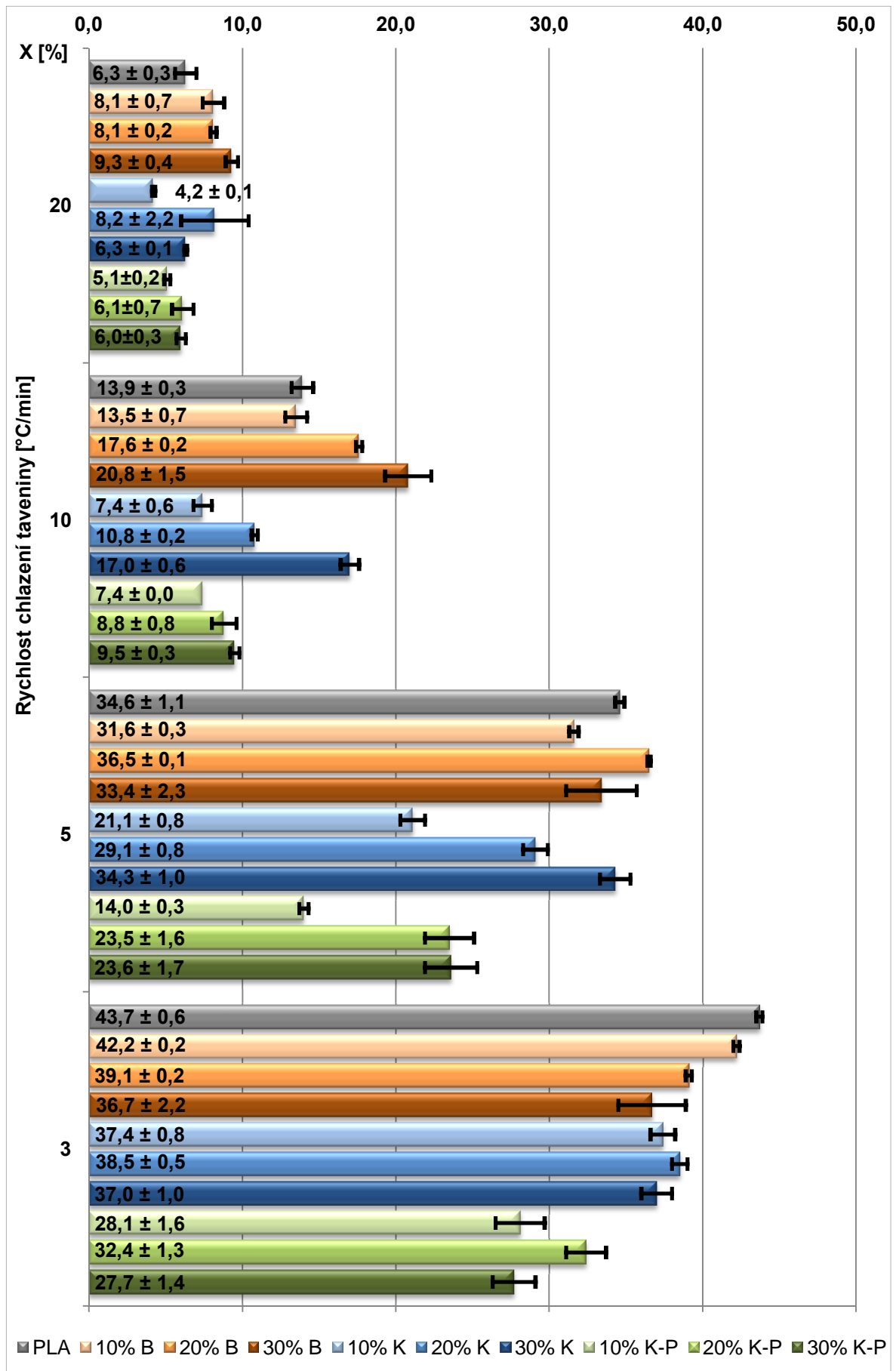


Obr. 4.11 Závislost změny entalpie 2. sekundární krystalizace kompozitních materiálů na rychlosti chlazení

Nejpodstatnějším výsledkem studie kompozitních systémů v závislosti na chlazení je stejný, tak jako v předchozích experimentálních měřeních velikost stupně krystalinity, která je detailněji zpracována na obr. 4.12. Chladíme-li taveninu teplotním gradientem 20 °C/min a 10 °C/min, tak dosahují nejvyšších hodnot stupně krystalinity kompozitní materiály s banánovými vlákny, následně kompozitní materiály s kokosovými a plazmaticky upravenými kokosovými vlákny.

V případě chlazení teplotním gradientem 5 °C/min je dosaženo vyššího stupně krystalinity v závislosti na množství hmotnostního obsahu vyztučujících vláken pouze u kompozitních systémů s kokosovými a plazmaticky upravenými kokosovými vlákny. Mezi kompozitními materiály s banánovými vlákny totiž nejlépe krystalizuje v rámci této rychlosti chlazení kompozitní materiál s 20 hm. % vyztučujících vláken.

Tomuto pochodu lze lépe porozumět dále při vyhodnocování výsledků kompozitních systémů při chlazení teplotním gradientem 3 °C/min. U kompozitních systémů s kokosovými a plazmaticky upravenými vlákny dochází totiž při chlazení teplotním gradientem 3 °C/min ke stejnému krystalizačnímu pochodu, jako v případě kompozitních materiálů s banánovými vlákny při gradientu chlazení 5 °C/min. Nejlépe v tomto případě krystalizují kompozitní materiály s kokosovou výztuží (s a bez plazmatické úpravy) při hmotnostním zastoupení 20 %. Při této rychlosti chlazení (3 °C/min) už však kompozity s banánovými vlákny dosahují nejvyššího stupně krystalinity v případě kompozitního materiálu s 10 hm. % banánových vláken. Z toho lze usuzovat, že se s menší rychlostí chlazení taveniny začíná projevovat vliv homogenní nukleace.



Obr. 4.12 Závislost stupn krystalinity kompozitních materiál na rychlosti chlazení

5 ZÁVĚR

Záměrem této diplomové práce bylo zhodnotit vliv přídání vláken v matrici PLA na krystalizaci kompozitních materiálů. Hodnotícími hledisky byl vliv velikosti primárních krystalizací nastávajících při chlazení taveniny a vliv sekundárních (dodatečných, i také studených) krystalizací, vznikajících zejména při zvýšených teplotách a používání materiálu. Pro experimentální měření byly zvoleny kompozitní materiály s vyztužujícími přídáními vláken, kterými byla vlákna banánu a kokosu (s a bez plazmatické úpravy). Krystalizace kompozitních systémů byla posuzována jednak z hlediska vlivu přídání vláken na krystalizaci polymeru PLA zpracovávaného vstříkáním (s cílem objasnit vliv zpracovatelských podmínek vstříkání), tak také z hlediska hodnocení krystalické struktury výrobku po expozici zvýšené teploty a na závěr byl posuzován vliv rychlosti ochlazování na průběh krystalizace těchto kompozitů.

Při posuzování vlivu přídání vláken na krystalizaci polymeru PLA zpracovávaného vstříkáním lze konstatovat, že s vyšším obsahem vyztužujících vláken v kompozitních materiálech dochází k poklesu změny entalpií prvních sekundárních krystalizací (H_{sc1}). Změny entalpií druhých sekundárních krystalizací (H_{sc2}) naopak stoupají. Ty jsou ovšem v porovnání se změny entalpií prvních sekundárních krystalizací mnohonásobně nižší. S ohledem na získané výsledky a smírnou odchylkou měření nelze s určitostí říci jasné stanovisko, zda stupeň krystalinity roste či klesá s obsahem vyztužujících přídání vláken v matrici polymeru PLA. Lze však konstatovat, že materiály, které jsou schopny dosáhnout nejvyššího stupně krystalinity, jsou kompozitní systémy s banánovými vlákny, následované kompozitními systémy s kokosovými vlákny a plazmaticky upravenými kokosovými vlákny.

V případě hodnocení krystalické struktury výrobků exponovaných zvýšeným teplotám dochází k úplnému potlačení pásma prvních sekundárních krystalizací, vyjma kompozitního materiálu s 10 hmot. % plazmaticky upravených vláken, u kterého je však velikost změny entalpie první sekundární krystalizace podstatně nižší, než v porovnání se vzorkem bez dodatečné krystalizace. V oblasti druhých sekundárních krystalizací jsou hodnoty v případě polymeru PLA a kompozitního materiálu s kokosovými vlákny téměř úplně potlačeny. Pouze v případě kompozitních systémů s banánovými a plazmaticky upravenými kokosovými vlákny dochází u vyskytujících se změny entalpií druhých sekundárních krystalizací cca o 75 % snížení těchto hodnot, oproti výrobkům bez expozice zvýšeným teplotám. Z hlediska schopnosti krystalizace lze říci, že expozice výrobků zvýšené teplotě má za následek nejen pokles či úplnou eliminaci entalpických sekundárních změny, ale zejména má pozitivní vliv na stupeň krystalinity daných kompozitních materiálů a polymeru PLA. Nejvyššího stupně krystalinity z pohledu

vyztužujících vláken dosáhly kompozitní materiály s kokosovými vlákny. Z pohledu hmotnostního zastoupení vyztužujících vláken v kompozitních materiálech dosáhly nejvyšších hodnot vzorky s 10 hm. % vyztužujících vláken. Materiálem s celkově nejvyšším stupněm krystalinity po expozici zvýšeným teplotám se však v tomto případě stal polymer PLA.

Studium vlivu rychlosti ochlazování na průběh krystalizace kompozitních systémů byl získán nejkomplexnějším pohledem o chování zvolených kompozitních materiálů. Velikost primárních krystalizací se přímo po úměrně níže gradientu chlazení 20 °C/min, a následně zpomalujícím gradientu chlazení (R), postupně zvyšovala z nulových hodnot (u kterých kompozitních materiálů z hodnot blízkých nule). K očekávanému potlačení sekundárních krystalizací docházelo v souladu s pomalejší rychlostí chlazení, přímo u kterých kompozitních materiálů nastal tento efekt již po ochlazování 5 °C/min. Žadány výsledky však byly hodnoty stupně krystalinity, které po ochlazování taveniny 20°C/min a 10°C/min dosahovaly nejvyšších hodnot se stoupajícím podílem vyztužujících vláken a nejvyššího stupně krystalinity tak dosahovaly kompozitní systémy s 30 hm. % vyztužujících vláken. Po rychlosti ochlazování taveniny 5°C/min však nastala u kompozitů s banánovými vlákny změna a nejlépe krystalizujícím kompozitním systémem s banánovými vlákny se stal materiál s 20 hm. % těchto vláken. Při konečné rychlosti ochlazování 3 °C/min, resp. po ní, se tento efekt projevil také v případě kompozitních materiálů s kokosovými a plazmaticky upravenými kokosovými vlákny. U kompozitních materiálů s banánovými vlákny došlo ovšem k další změně, kterou bylo dosažení nejvyššího stupně krystalinity u kompozitního materiálu s 10 hm. % vyztužujících vláken.

Z dosažených výsledků lze konstatovat, že v případě rychlého ochlazení taveniny dochází u kompozitních materiálů s větším procentuálním zastoupením vlákně výstoupě k vyšší schopnosti krystalizace, nebo přímo vlákna zde působí jako nukleární zárodky, což podporuje proces heterogenní nukleace. V případě pomalejšího chlazení taveniny se projevuje opačný efekt. Lépe krystalizují kompozitní materiály s malým obsahem vyztužujících vláken, resp. nevyztužený polymer PLA. To je způsobeno dostatečně dlouhým časem, který je nutný pro vývoj homogenních nukleárních zárodků, které v tomto případě převládají nad heterogenními nukleárními zárodky.

LITERATURA

- [1] KROISOVÁ, Dora. *Biodegradovatelné polymery - úvod do problematiky*. Vyd. 1. Liberec: TU v Liberci, 2009, 78 s. ISBN 978-80-7372-468-9.
- [2] MAŇKOVÁ, Gabriela. *Krystalizace PLA kompozit s p írodnými vlákny*. Liberec, 2012. Bakalá ská. TU v Liberci. Vedoucí práce Luboz B hálek.
- [3] RAGASOVÁ, Ina. *Krystalizace v podchlazeném vodném roztoku sacharózy*. Pardubice, 2012. Dostupné z: http://dspace.upce.cz/bitstream/10195/46233/3/Ragasoval_Krystalizace_v_podchlazenem_JS_2012.pdf. Diplomová. Univerzita Pardubice. Vedoucí práce Jana Shán lová
- [4] PAVLÍKOVÁ, Petra. *Mechanické vlastnosti plast*. Brno, 2008. Dostupné z: <https://dspace.vutbr.cz/handle/11012/2424?show=full>. Diplomová. VUT v Brn . Vedoucí práce Eva Molliková
- [5] LEDNICKÝ, Frantizek. *Mikroskopie a morfologie polymer : Díl 2. Morfologie polymer*. 1. vyd. TU v Liberci, 2009. ISBN 978-80-7372-487-0.
- [6] DUCHÁ EK, Vratislav. *Polymery: Výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. 2. vyd. VŤCHT v Praze: VŤCHT Praha, 2006. ISBN 80-7080-617-6.
- [7] KREBS, Josef. *Teorie a technologie zpracování plast*. 1. vyd. VŤST v Liberci, 1981.
- [8] JANK , Petr. *Vliv teploty taveniny na kvalitu výrobku z POM*. Liberec, 2012. Bakalá ská. TU v Liberci. Vedoucí práce Luboz B hálek
- [9] ŤVOR ÍK, Václav. *Polymery* [online]. [cit. 2015-02-28]. Dostupné z: <http://old.vscht.cz//ipl/osobni/svorcik/Polymery.pdf>
- [10] 11. Keramika, kompozity, polymery. *PF MU v Brn* [online]. Brno [cit. 2015-05-18]. Dostupné z: <http://www.ped.muni.cz/wphy/fyzvla/fmkomplet3.htm>
- [11] KREBSOVÁ, Milada. *Nauka o polymerech*. dotisk. VŤST v Liberci: Edi ní st edisko VŤST v Liberci, 1979.
- [12] MACHEK, Václav a Jaromír SODOMKA, *Polymery a kompozity s polymerní matricí: Nauka o materiálu, 4. ást*. 1. vyd. VUT v Praze: eská technika - nakladatelství VUT, 2008.

- [13] PROKOPOVÁ, Irena. *Makromolekulární chemie*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VČHT, 2007, 207 s. ISBN 978-807-0806-623.
- [14] KREBS, Josef. *Teorie zpracování nekovových materiálů*. 3. vyd. TU v Liberci: Vysokozkolský podnik Liberec, spol. s r. o., 2006. ISBN 80-7372-133-3.
- [15] Studium kinetiky krystalizace polymerů. In: *Fyzika polymerů: Seznam laboratorních úloh* [online]. ÚFMI FT UTB ve Zlín [cit. 2015-02-25]. Dostupné z: ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika_pol/FP1_lab_03.pdf
- [16] POUCHLÝ, Julius. *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*. VČHT v Praze, 2008. ISBN 978-80-7080-674-6.
- [17] B HÁLEK, Luboz. Vlastnosti a inženýrské aplikace plastů: Morfologie polymerů. In: *TECHNOMAT: Inovace studijních programů pro zvýšení konkurenceschopnosti technických oborů* [online]. Katedra strojírenské technologie, Fakulta strojní [cit. 2015-02-25]. Dostupné z: http://www.techno-mat.cz/data/katedry/ksp/KSP_VIP_PR_04_CZE_Behalek_Morfologie_polymeru.pdf
- [18] KOLOUCH, Jan, Jindřich KLÁNA a Vladislav JACÁK. *Strojírenské výrobky z plastů vyráběné vstříkáním*. 1. vyd. SNTL, 1986.
- [19] Morfologická struktura a její vliv na vlastnosti plastů: aneb využití metod polarizační mikroskopie a diferenční snímací kalorimetrie k hodnocení kvality dílů. In: *Katedra strojírenské technologie: Oddělení tváření kovů a plastů* [online]. Liberec [cit. 2015-04-23]. Dostupné z: http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/stud_materialy/tzn/c2/morfologie3.pdf
- [20] KRAJČEK, Ladislav. *Kinetika krystalizace kopolymeru PP* [online]. Brno, 2011 [cit. 2015-02-25]. FCH-BAK0544/2010. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=36564. Bakalářská. VUT v Brně. Vedoucí práce Radka Bálková
- [21] MEISSNER, Bohumil a Václav ZILVAR. *Fyzika polymerů: Struktura a vlastnosti polymerních materiálů*. 1. vyd. SNTL, 1987.
- [22] HORSKÁ, Pavlína. *Optimalizace povrchových úprav polymeru pro mikroskopická pozorování*. Brno, 2011. Dostupné z: <https://dspace.vutbr.cz/xmlui/handle/11012/15464>. Diplomová. VUT v Brně. Vedoucí práce Radka Bálková

- [23] PAINTER, Paul C. a Michael M. COLEMAN. *Essentials of polymer science and engineering*. 1st ed. Lancaster, PA: DEStech Publications, Inc., 2009, p. cm. ISBN 978-193-2078-756.
- [24] MUTHUKUMAR, M. Nucleation in polymer crystallization. In: [online]. Amherst: University of Massachusetts, 2004 [cit. 2015-04-27]. Dostupné z: http://media.johnwiley.com.au/product_data/excerpt/82/04714452/0471445282.pdf
- [25] *Terminologická databáze SN: SN EN ISO 472 - Plasty - Slovník*. 2013. Dostupné z: <http://www.nlnorm.cz/terminologicky-slovník/20868>
- [26] P ílohy: Nomenklaturní dokumenty. *Chemické listy* [online]. [cit. 2015-04-26]. Dostupné z: <http://www.chemicke-listy.cz/common/supplements.html>
- [27] B HÁLEK, Luboz. *Vlastnosti plast , kompozit a biopolymer : Obrazová p íloha k p ednázce 1* [Prezetace PDF]. 2014, 14 s.
- [28] ERMÁK, Roman. Konstruk ní polymery I. *Procesní inženýrství* [online]. [cit. 2015-04-23]. Dostupné z: http://procesniinzenyrstvi.wz.cz/2_rocnik/polymery/KP_P_2009.pdf
- [29] Mezimolekulární síly. In: *Katedra strojírenské technologie: Odd lení tvá ení kov a plast : Studijní materiály - Vlastnosti a inženýrské aplikace plast* [online]. [cit. 2015-04-24]. Dostupné z: http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/stud_materialy/vip/p3/sily.pdf
- [30] B HÁLEK, Luboz. Hodnocení nadmolekulární struktury plast . In: [online]. Liberec, 2007 [cit. 2015-04-28]. Dostupné z: <http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/Intech/Morfologie.pdf>
- [31] MARTINKOVÁ, Martina. *Izolace mikroorganism produkujících depolymeriza ní enzymy*. Zlín, 2013. Dostupné z: http://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/24563/martinkov%C3%A1_2013_bp.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Bakalá ská. UTB ve Zlín . Vedoucí práce Marek Koutný
- [32] Kyselina polymlé ná nejen jako biodegradabilní polymer. PETRUŽ, Josef. *ChemPoint* [online]. VUT v Brn , 2011 [cit. 2015-03-29]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/kyselina-polymlečna-nejen-jako-biodegradabilní-polymer>

- [33] BIDMONOVÁ, Hana. *Nanovláknenné membrány jako nosiče léků 2.: Polyvinylalkohol, chitosan, kyselina (D,L) polymlé ná.* Hradec Králové, 2009. Dostupné z: <https://is.cuni.cz/webapps/zzp/download/120021139/?lang=cs> Diplomová. UK v Hradci Králové. Vedoucí práce Pavel Doležal
- [34] HROMADOVÁ, Romana. *Biopolymerní fólie pro balení potravin.* Zlín, 2013. Dostupné z: http://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/25185/hromadov%C3%A1_2013_bp.pdf?sequence=1. Bakalářská. UTB ve Zlín. Vedoucí práce Jana Navrátilová
- [35] HNÁTKOVÁ, Eva. *Využití biologicky rozložitelných polymerů pro konstrukční prvky v oblasti medicíny.* Zlín, 2010. Dostupné z: [digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/14180/hnatkova_2010_bp.pdf?...](http://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/14180/hnatkova_2010_bp.pdf?sequence=1) Bakalářská. UTB ve Zlín. Vedoucí práce Vladimír Sedláček
- [36] DVOŘÁKOVÁ, Petra. *Adhezivní vlastnosti v tavených oligostereoplastifikovaných triethylcitrátem a liberace léků z těchto nosičů.* Hradec Králové, 2010. Dostupné z: <https://is.cuni.cz/webapps/zzp/download/150004728/?lang=cs>. Rigorózní. UK v Hradci Králové. Vedoucí práce Eva Šnejdrová
- [37] KOUDELKOVÁ, Tereza. *Studium vlivu materiálových vlastností na biodegradaci PLA v prostředí kompostu.* Zlín, 2014. Dostupné z: <http://digilib.k.utb.cz/handle/10563/29090?show=full>. Diplomová. UTB ve Zlín. Vedoucí práce Petr Stloukal
- [38] XIAO, Lin, Bo WANG, Guang YANG et al. Poly(Lactic Acid)-Based Biomaterials: Synthesis, Modification and Applications. *Biomedical Science, Engineering and Technology* [online]. [cit. 2015-05-04]. Dostupné z: <http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/26368.pdf>
- [39] Vysoce výkonná kyselina polymlé ná u tepelného tvarování a vstřikování. *Technický týdeník* [online]. 2013 [cit. 2015-03-29]. Dostupné z: http://www.technickytydenik.cz/rubriky/archiv/vysoce-vykonna-kyselina-polymlecna-u-tepelneho-tvarovani-a-vstrikovani_19813.html
- [40] HAAN, Robert. Unique Purac Lactides for improved PLA production and properties: PLA technology developed with Sulzer Chemtech. In: *SCI: where science meets business* [online]. Gorinchem, 2009 [cit. 2015-03-30]. Dostupné z:

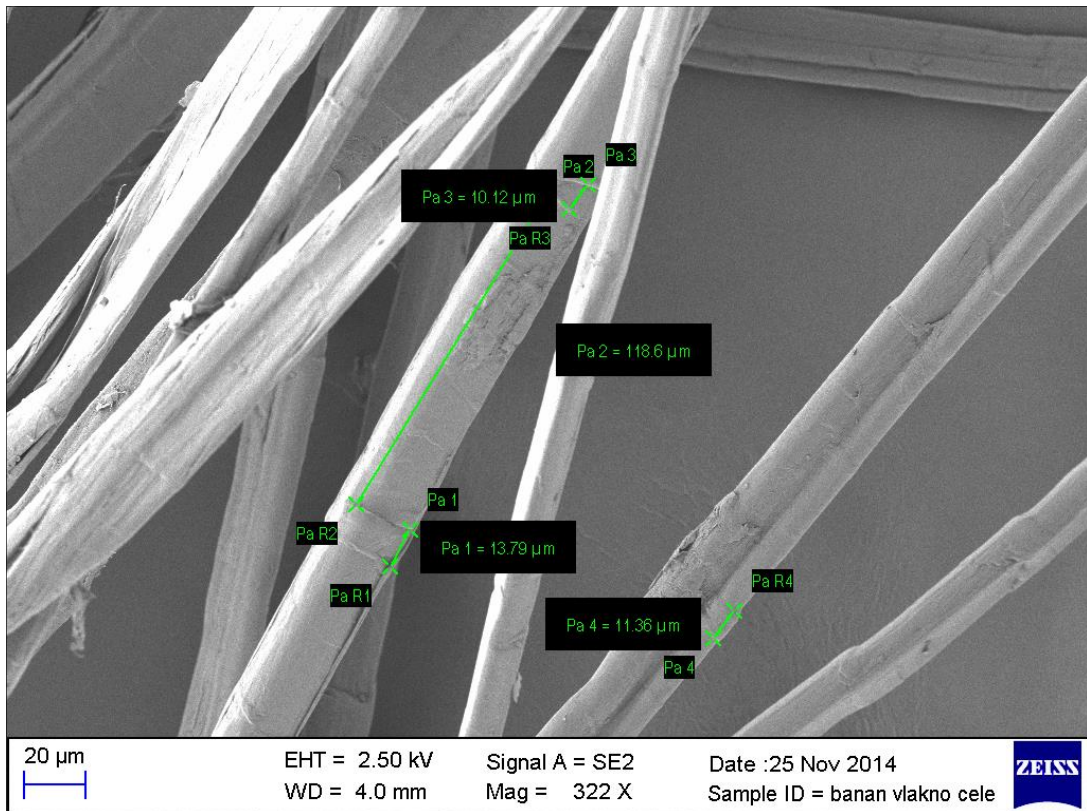
- <http://www.soci.org/~media/Files/Conference%20Downloads/2009/Bioplastic%20Processing%20Apr%2009/Haan.ashx>
- [41] Nanostructures of Stereocomplex Polylactide in Poly(L-lactide) Doped with Poly(D-lactide). *Wiley Online Library* [online]. 2015 [cit. 2015-03-30]. Dostupné z: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/macp.201500050/abstract>
- [42] MOTEK, Jiří. *Biodegradovatelné nanokompozitní materiály*. Zlín, 2013. Dostupné z: digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/24546/zmotek_2013_dp.pdf?..
Diplomová. UTB ve Zlín. Vedoucí práce Alena Kalendová.
- [43] Bioplastics markets: In the mix. Corbion [online]. Amsterdam, Netherlands [cit. 2015-05-05]. Dostupné z: <http://www.corbion.com/bioplastics/markets>
- [44] ZICHOVÁ, Miroslava. *Možnosti odbourávání syntetických makromolekulárních látek se zaměřením na biodegradaci*. Brno, 2008. FCH-BAK0199/2007. Dostupné z: http://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=7963.
Bakalářská. VUT v Brně. Vedoucí práce Libor Babák
- [45] Nature Works LLC: Ingeo: naturally advanced materials [online]. 2015. [cit. 2015-05-08]. Dostupné z: <http://www.natureworksllc.com/>
- [46] MILITKÝ, Jiří. 2002. *Textilní vlákna: Klasická a speciální*. Liberec. ISBN 80-7083-644-X. Dostupné také z: http://www.kmi.tul.cz/studijni_materialy/data/2013-10-04/08-24-07.pdf
- [47] *Banánová vlákna na spodky automobil* [online]. 2007(10) [cit. 2015-05-08]. 071040. Dostupné z: <http://www.mmspektrum.com/clanek/bananova-vlakna-na-spodky-automobilu.html>
- [48] Kokosové textilní vlákno. 2001-. *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation [cit. 2015-05-08]. Dostupné z: http://cs.wikipedia.org/wiki/Kokosov%C3%A9_textiln%C3%AD_vl%C3%A1kno
- [49] 6. Kapitola: Termické analýzy. *Ústav fyziky a materiálového inženýrství* [online]. [cit. 2015-05-10]. Dostupné z: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM_06.pdf
- [50] SN EN ISO 11357-1. *Plasty - Diferenční snímací kalorimetrie (DSC) - část 1: Základní principy*.

- [51] Analytické váhy XSE. *Mettler Toledo* [online]. [cit. 2015-05-11]. Dostupné z: http://cs.mt.com/cz/cs/home/products/Laboratory_Weighing_Solutions/Analytical/XSE_Analytical_Balance.html
- [52] B HÁLEK, Luboz. *Výzkum nekonvenčních způsobů chlazení tenkostěnných polypropylenových výstřiků*. Liberec, 2014. doktorská. TU v Liberci
- [53] ÜMIGIN, Dmitri, Elvira TARASOVA, Andres KRUMME et al, 2012. Influence of cellulose content on thermal properties of poly(lactic) acid/cellulose and low-density polyethylene/cellulose composites. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences* [online]. 61(3): 237- [cit. 2015-05-11]. DOI: 10.3176/proc.2012.3.14. ISSN 1736-6046. Dostupné z: <http://www.kirj.ee/?id=21033>
- [54] Venticell 222 standard. *ABM Asphalt- & Betontechnik B.V.* [online]. Gouderak, Netherlands [cit. 2015-05-12]. Dostupné z: <http://www.abmbv.nl/en/catalog/articledetail/518402/mmm-mc000716>

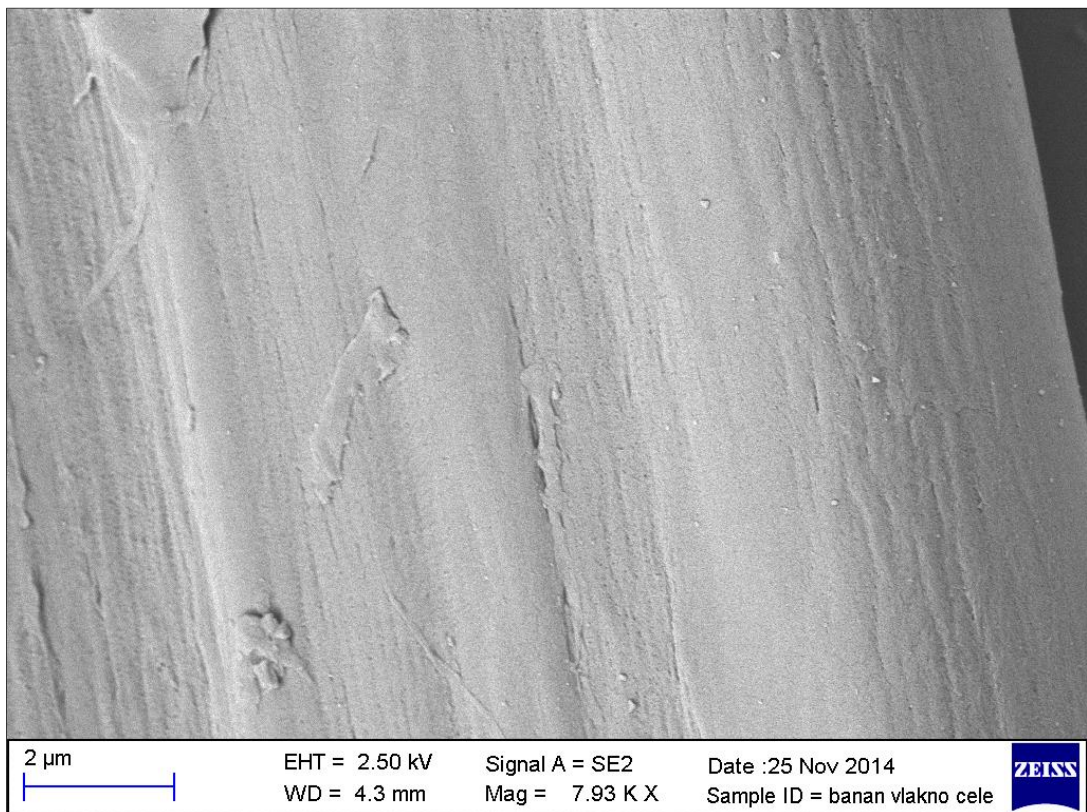
SEZNAM PÍLOH

- P1 Mikroskopický snímek (SEM) banánového vlákna
- P2 Mikroskopický snímek (SEM) kokosového vlákna
- P3 DSC k ivky kompozitních výst ik
- P4 DSC k ivky kompozit . vliv expozice zvýšené teplot
- P5 DSC k ivky kompozit . vliv rychlosti chlazení taveniny

P íloha 1 Snímky banánového vlákna ze SEM Zeiss Ultra plus

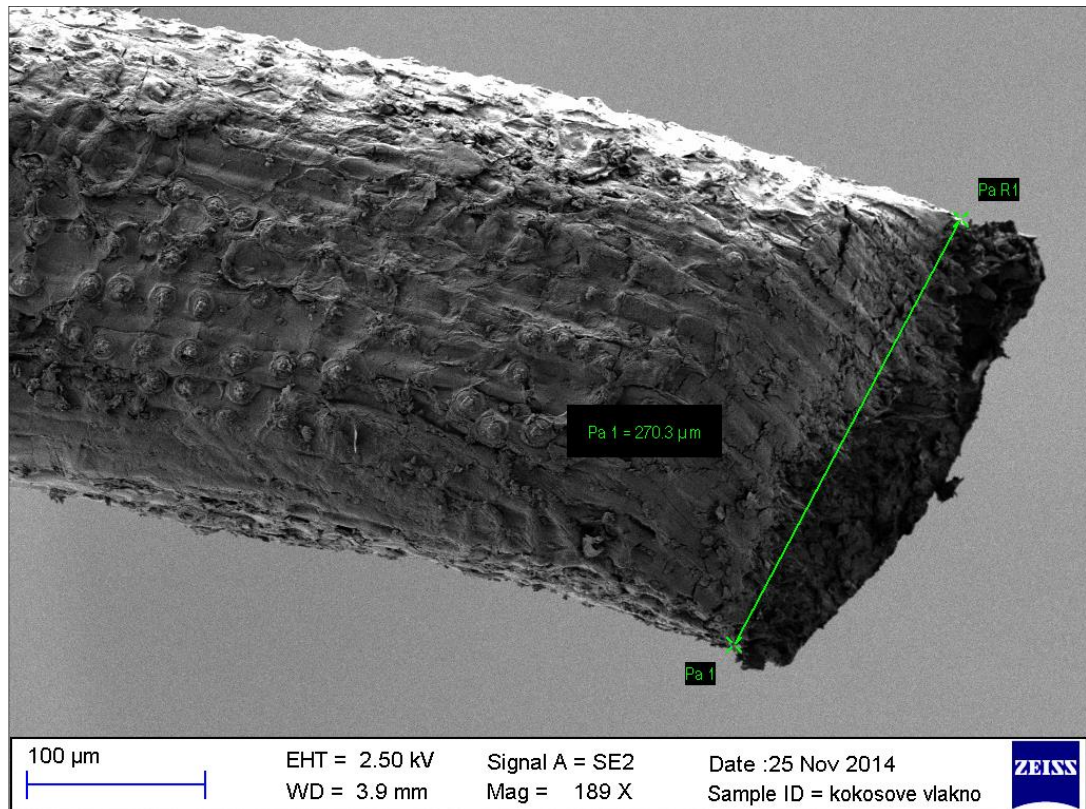


P 1.1 Detail banánového vlákna zv tzeného 322x

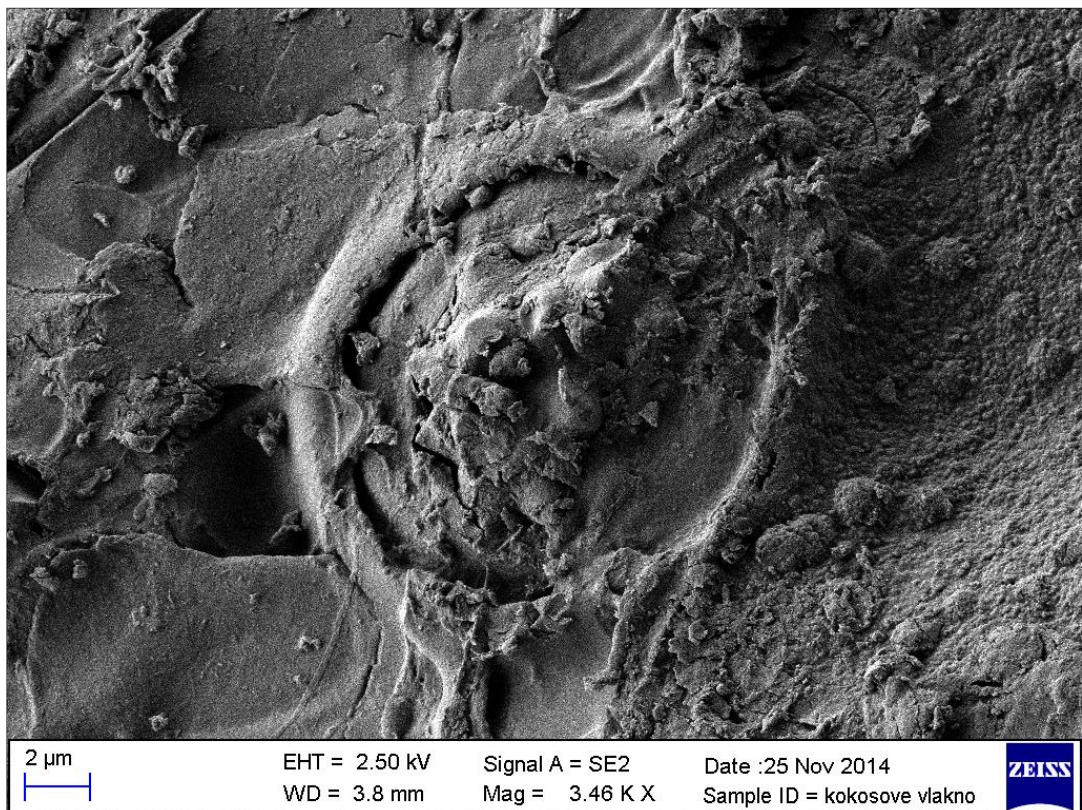


P 1.2 Detail banánového vlákna zv tzeného 7930x

P íloha 2 Snímky kokosového vlákna SEM Zeiss Ultra plus

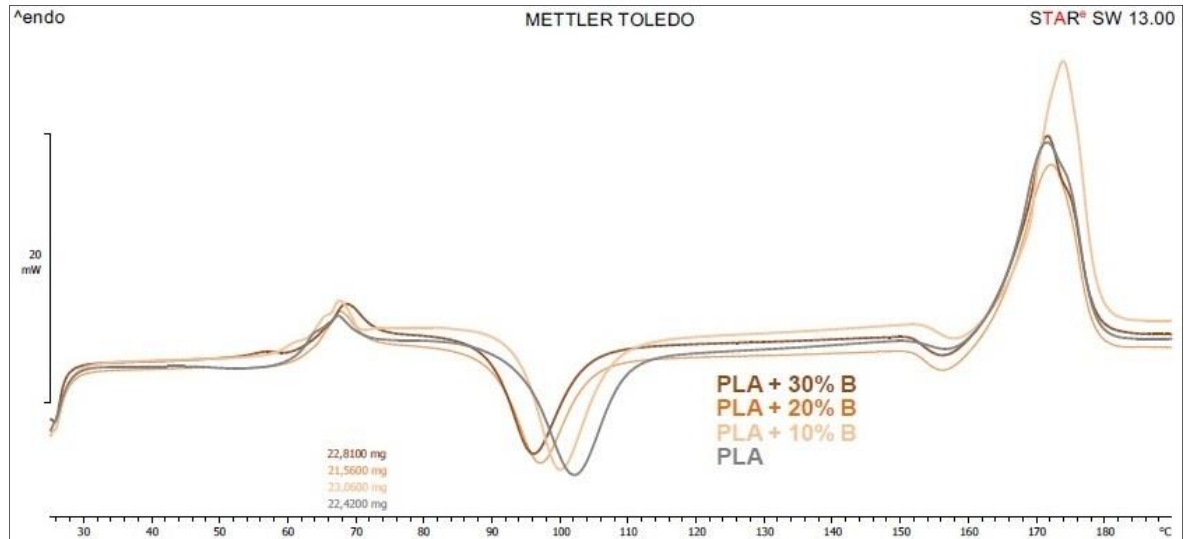


P 2.1 Detail kokosové vlákna zv tzeného 189x

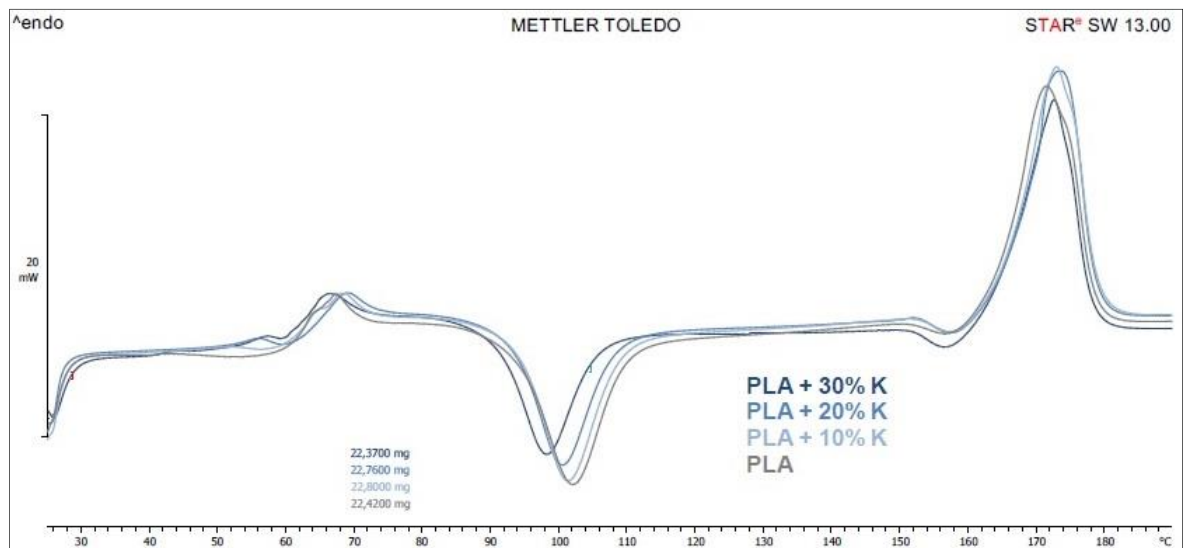


P 2.2 Detail kokosové vlákna zv tzeného 3460x

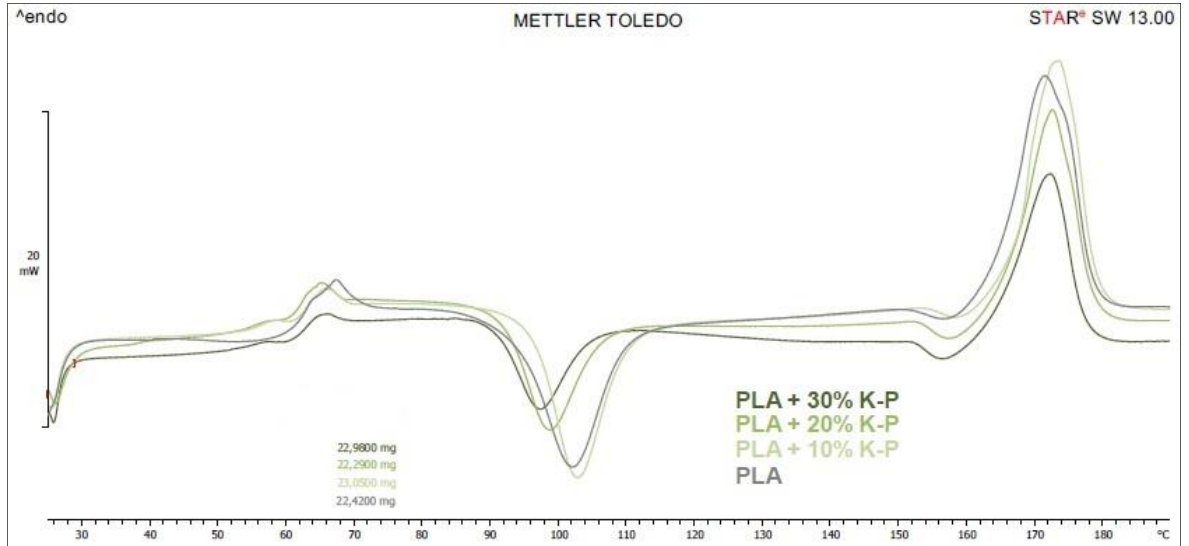
P íloha 3 DSC k ívky kompozitních výst ík



P 3.1 DSC k ívky kompozitních výst ík PLA s banánovými vlákny

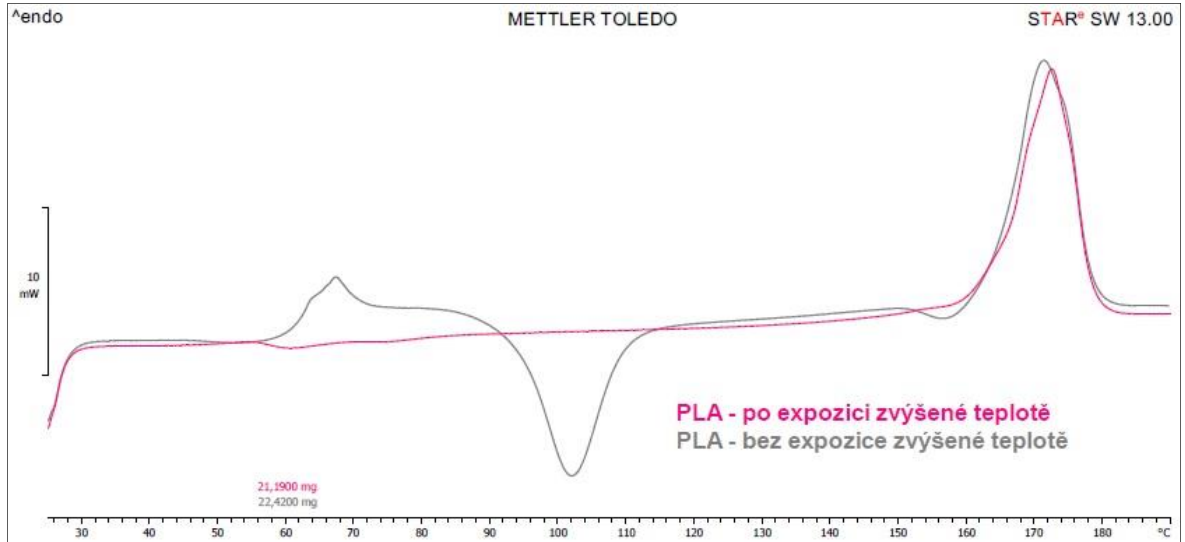


P 3.2 DSC k ívky kompozitních výst ík PLA s kokosovými vlákny

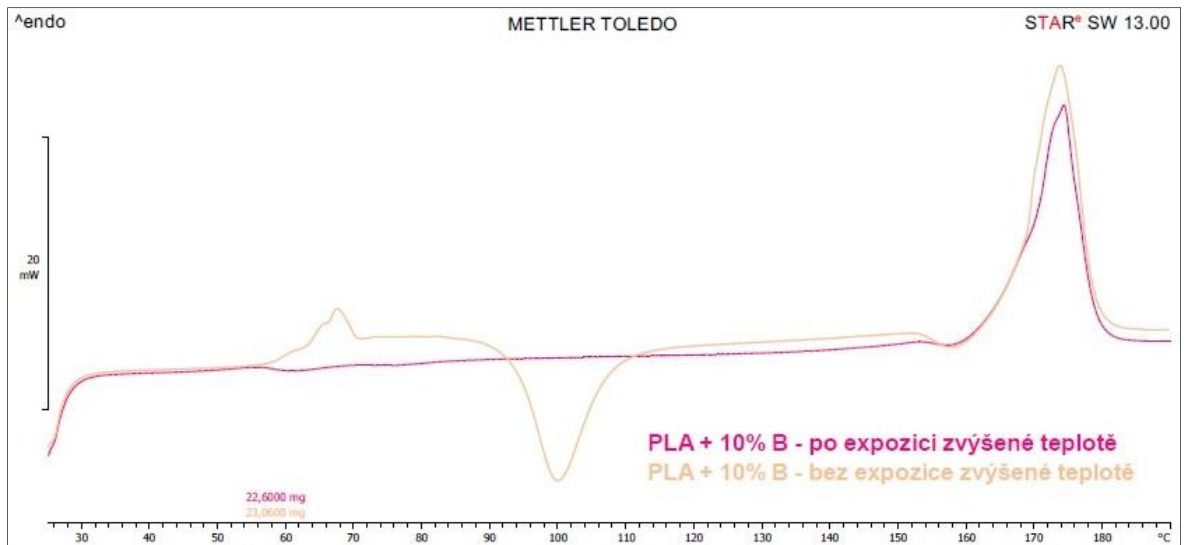


P 3.3 DSC křivky kompozitních výstřiků PLA s plazmaticky upravenými kokosovými vlákny

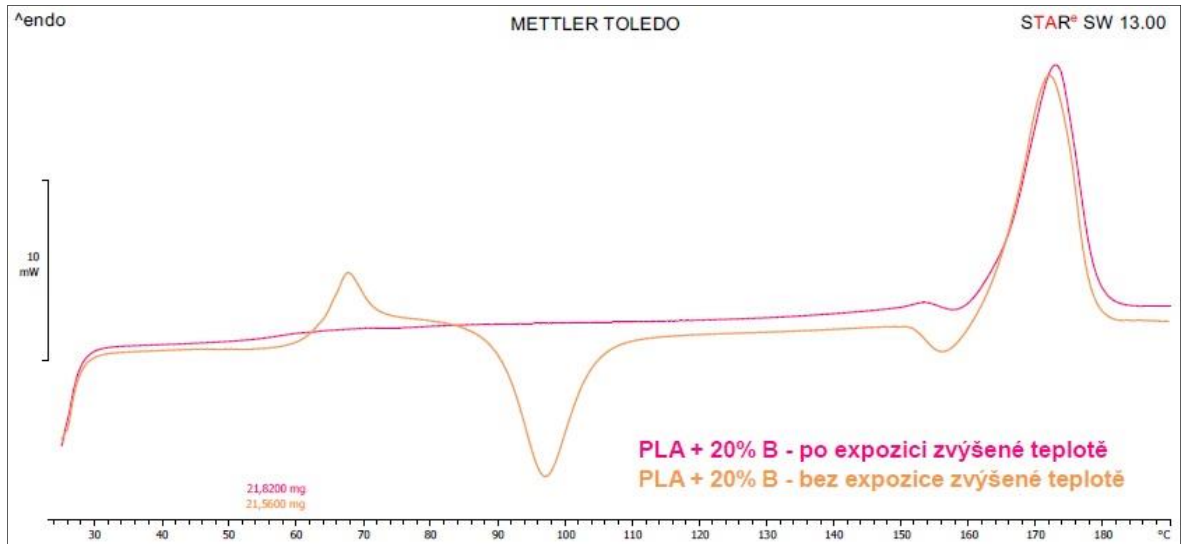
P íloha 4 DSC k ivky kompozit Ě vliv expozice zvýény teplot



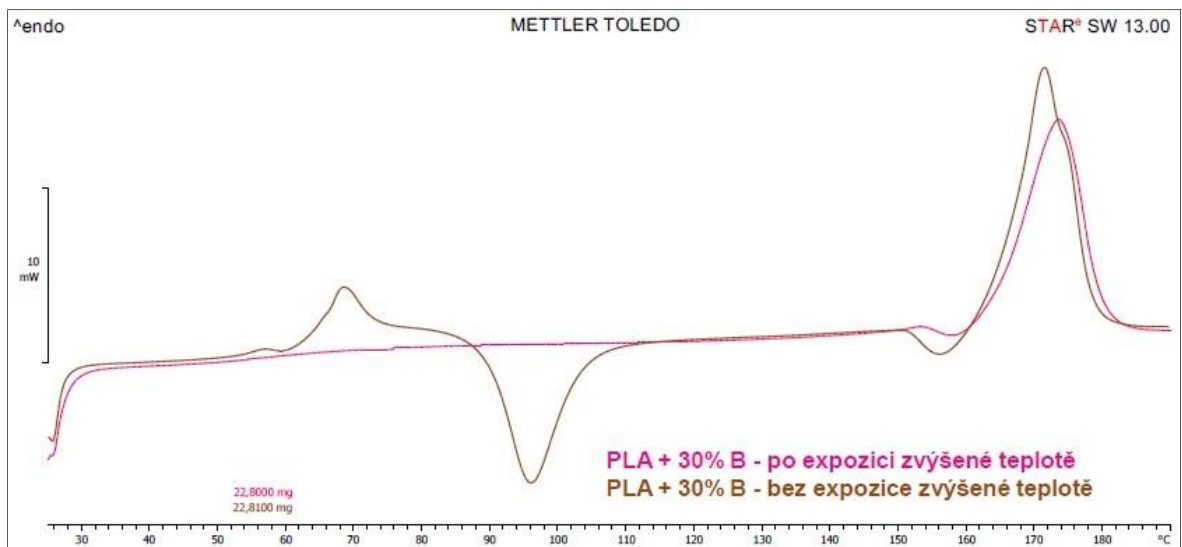
P 4.1 DSC k ivky polymeru PLA bez a po expozici zvýény teplot



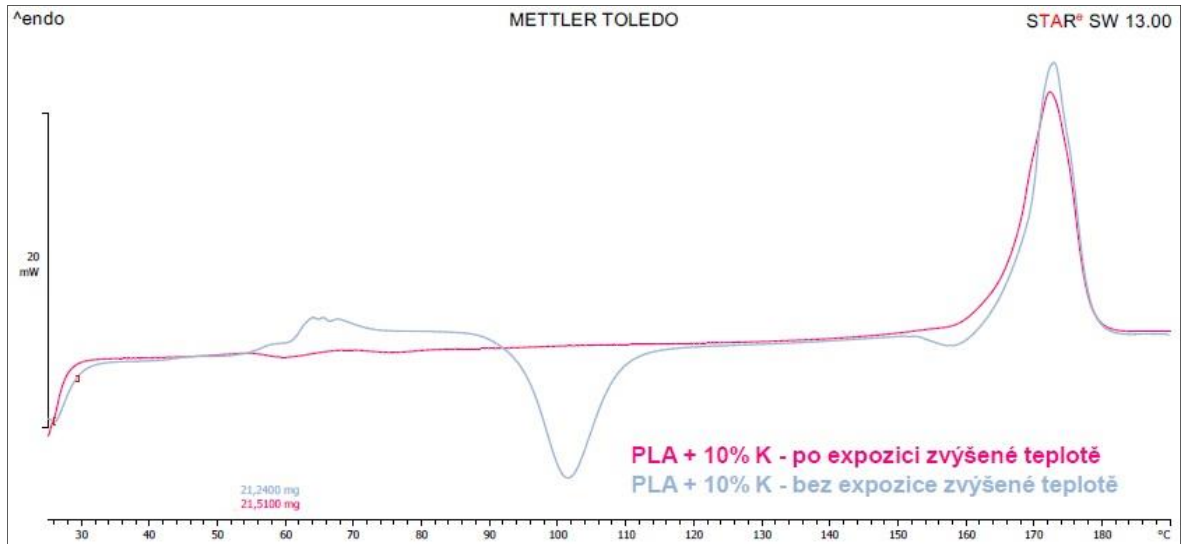
P 4.2 DSC k ivky kompozitních výst ík PLA s 10 hm. % banánových vláken bez a po expozici zvýény teplot



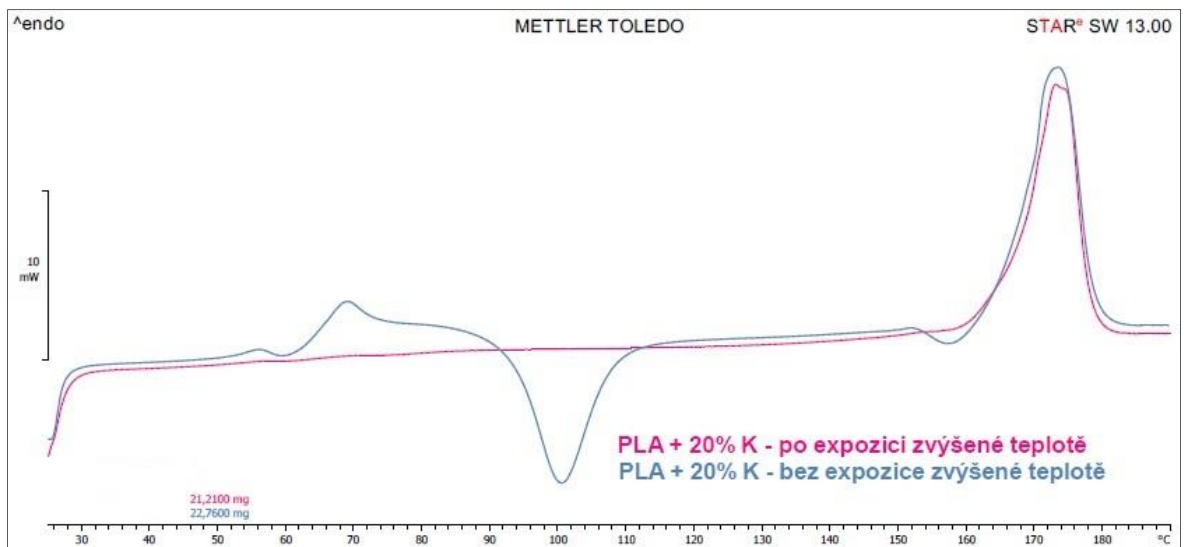
P 4.3 DSC k ivky kompozitních výst ik PLA s 20 hm. % banánových vláken bez a po expozici zvýšené teplot



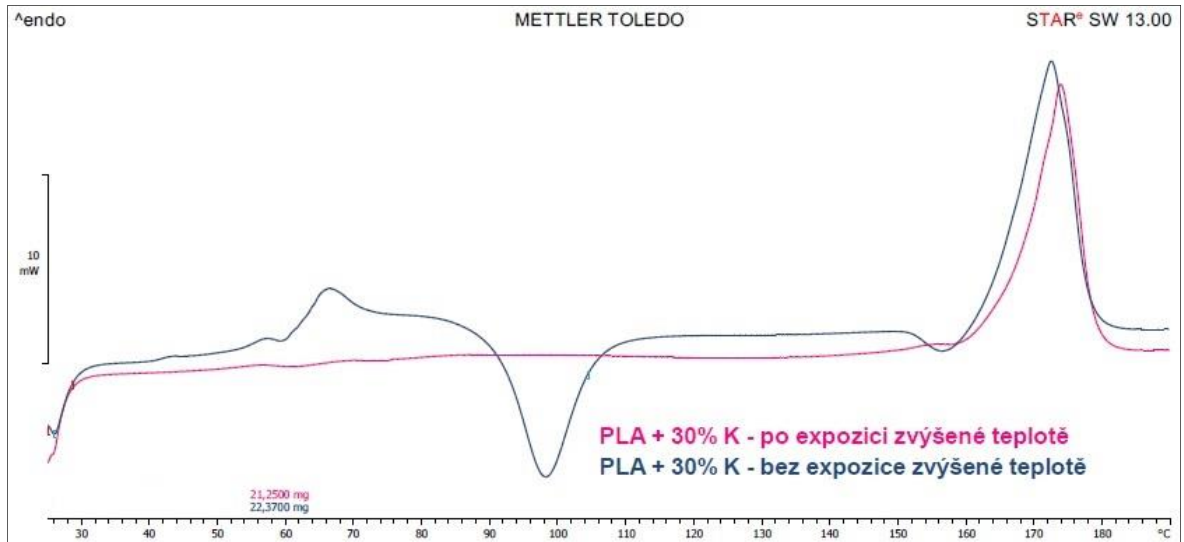
P 4.4 DSC k ivky kompozitních výst ik PLA s 30 hm. % banánových vláken bez a po expozici zvýšené teplot



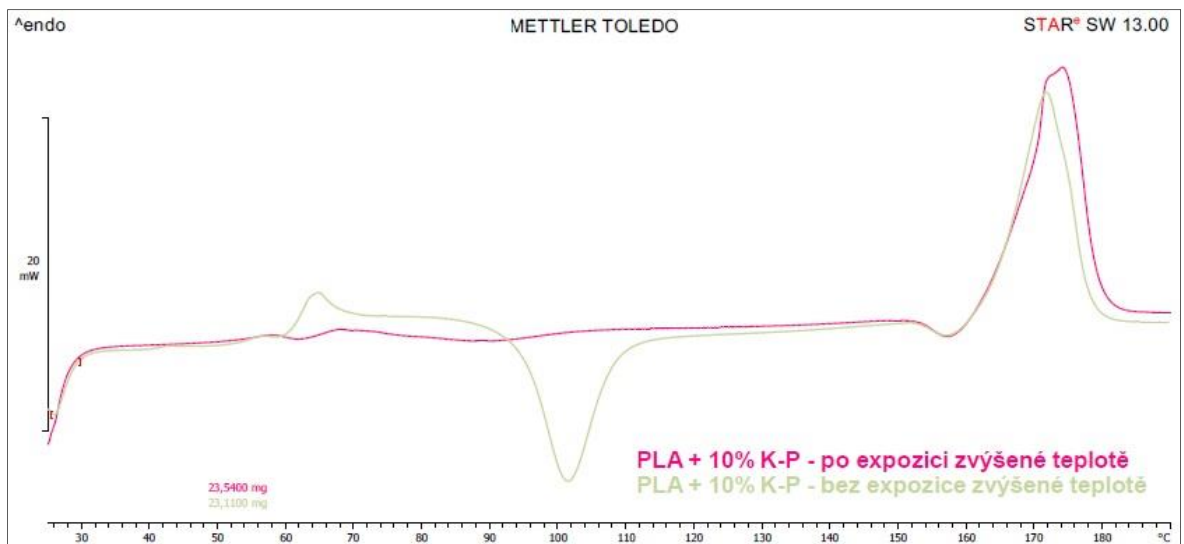
P 4.5 DSC k ivky kompozitních výst ik PLA s 10 hm. % kokosových vláken bez a po expozici zvýšené teplot



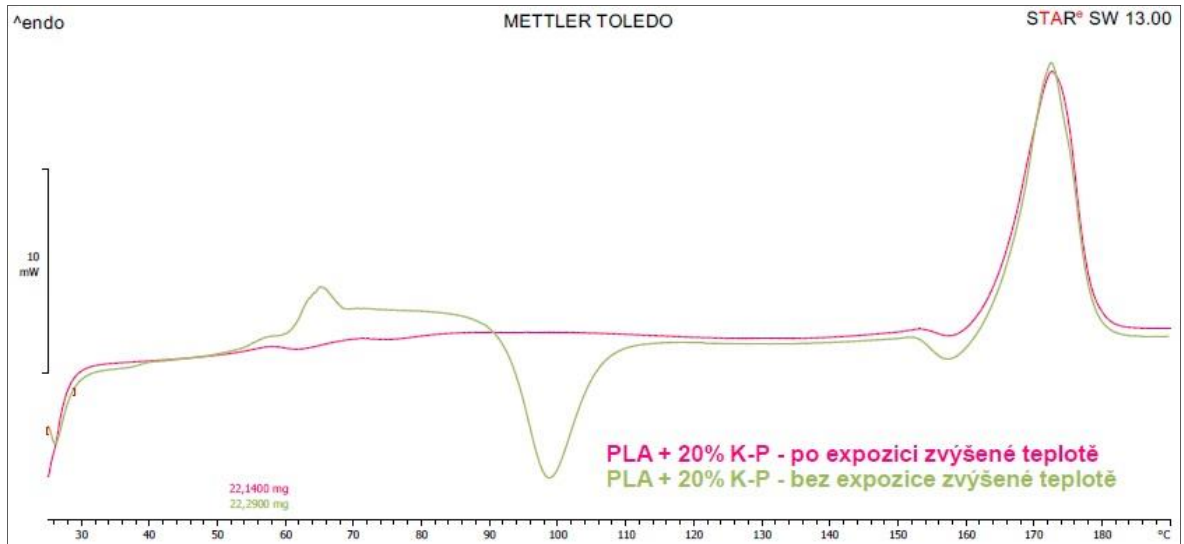
P 4.6 DSC k ivky kompozitních výst ik PLA s 20 hm. % kokosových vláken bez a po expozici zvýšené teplot



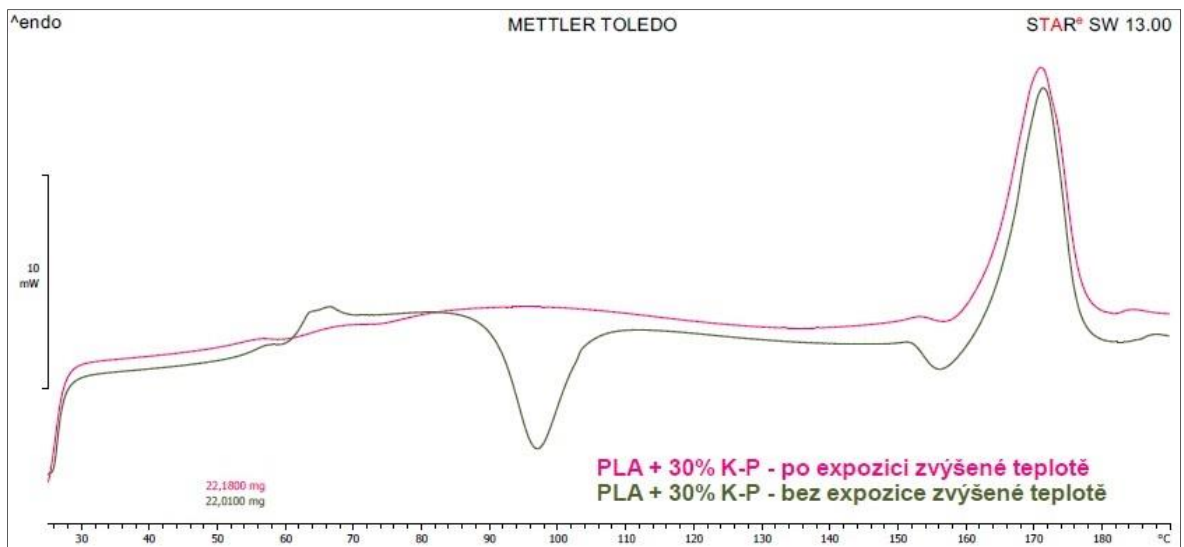
P 4.7 DSC k ivky kompozitních výst ik PLA s 30 hm. % kokosových vláken bez a po expozici zvýšené teplot



P 4.8 DSC k ivky kompozitních výst ik PLA s 10 hm. % plazmaticky upravených kokosových vláken bez a po expozici zvýšené teplot

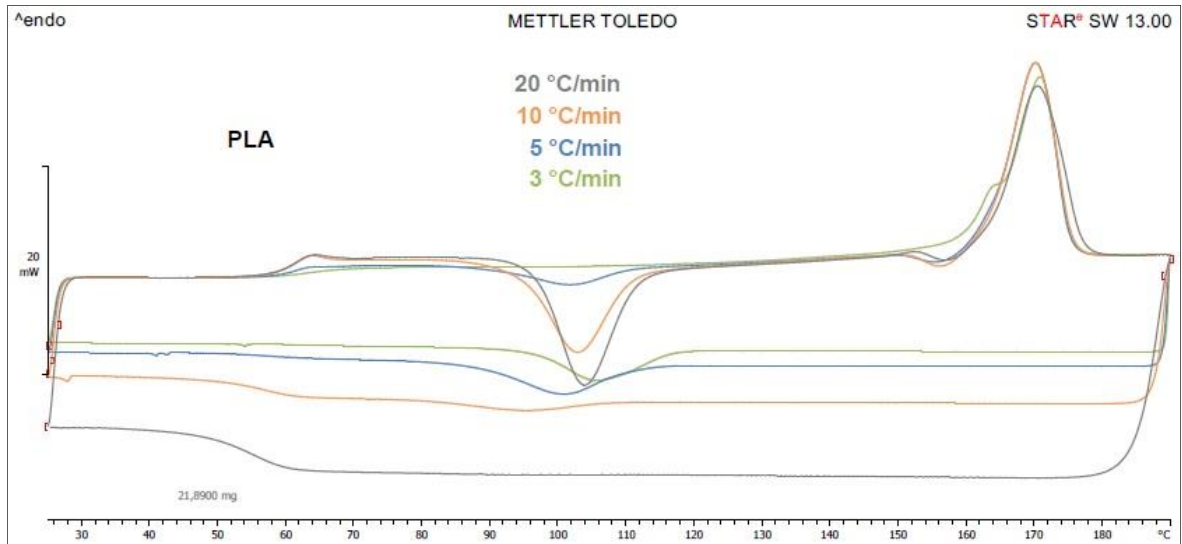


P 4.9 DSC křivky kompozitních výstřiků PLA s 20 hm. % plazmaticky upravených kokosových vláken bez a po expozici zvýšené teploty

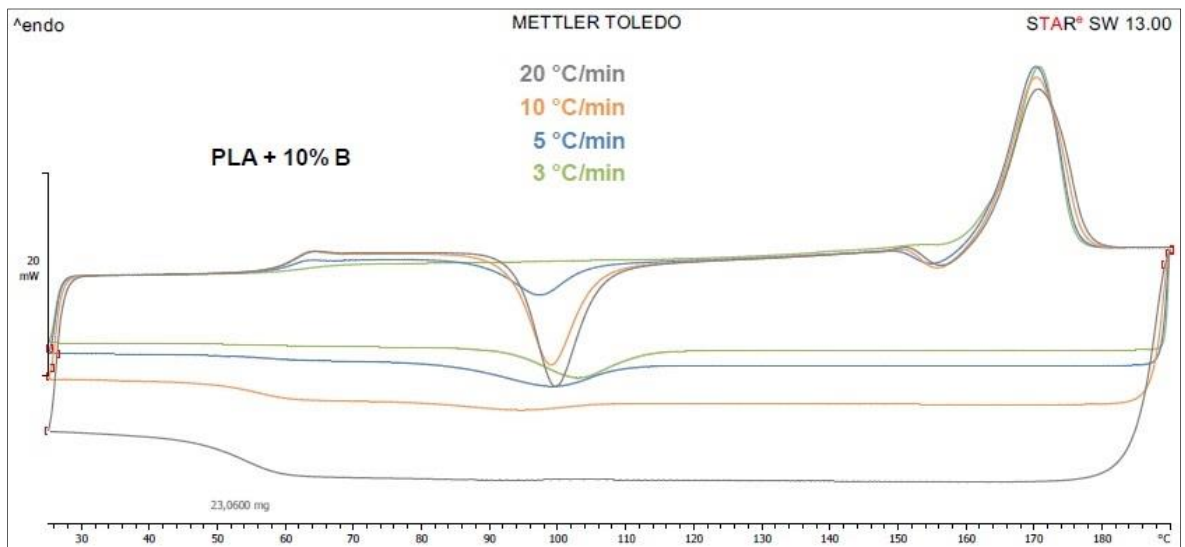


P 4.10 DSC křivky kompozitních výstřiků PLA s 30 hm. % plazmaticky upravených kokosových vláken bez a po expozici zvýšené teploty

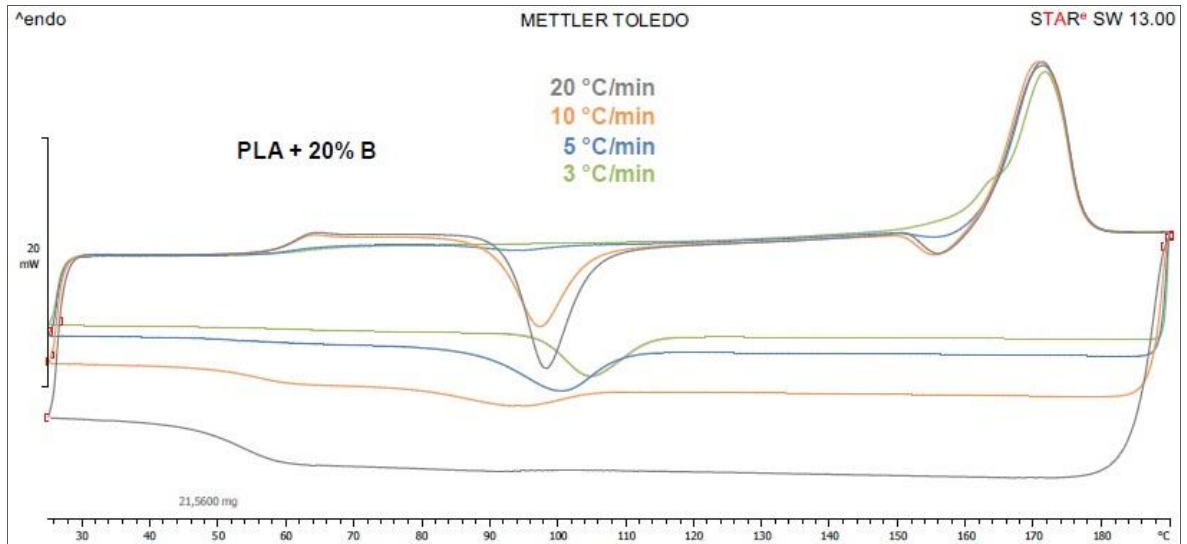
Příloha 5 DSC křivky kompozitů – Vliv rychlosti chlazení taveniny



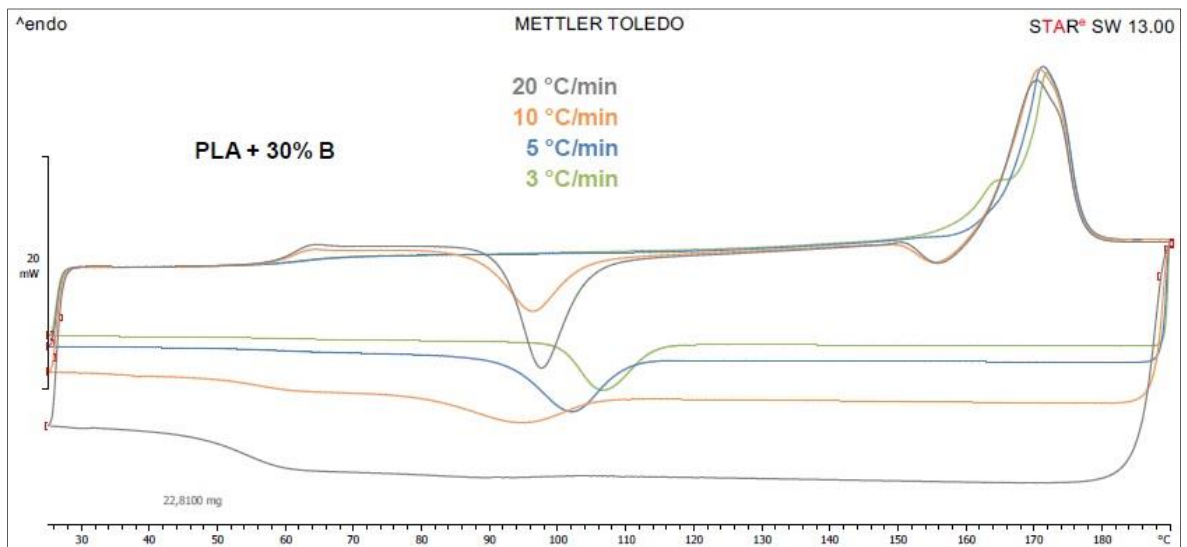
P 5.1 DSC křivky polymeru PLA v závislosti na rozdílné rychlosti chlazení taveniny



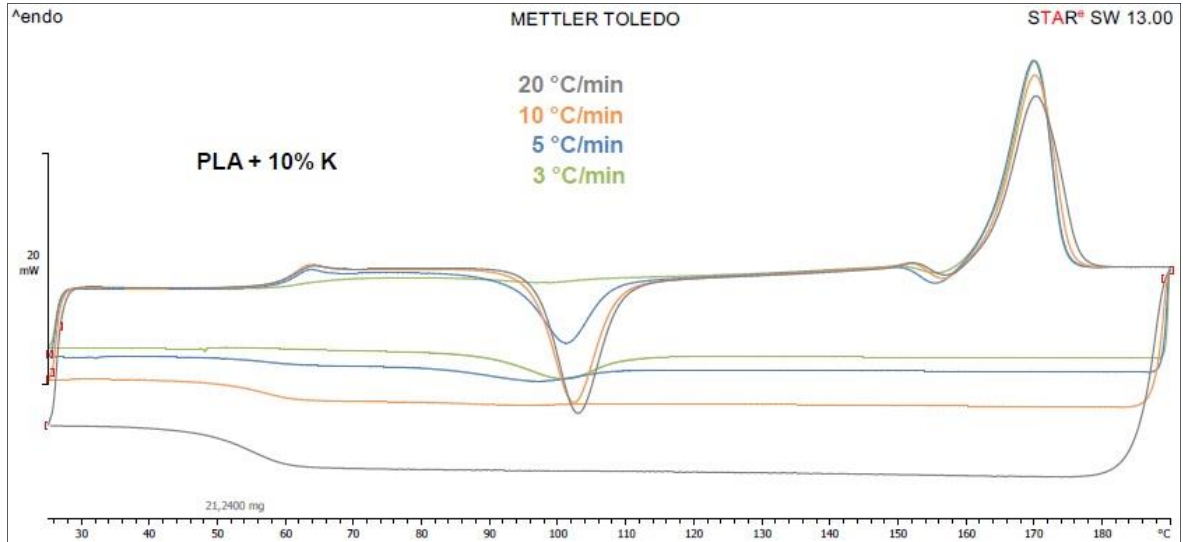
P 5.2 DSC křivky kompozitních výstřiků PLA s 10 hm. % banánových vláken v závislosti na rozdílné rychlosti chlazení taveniny



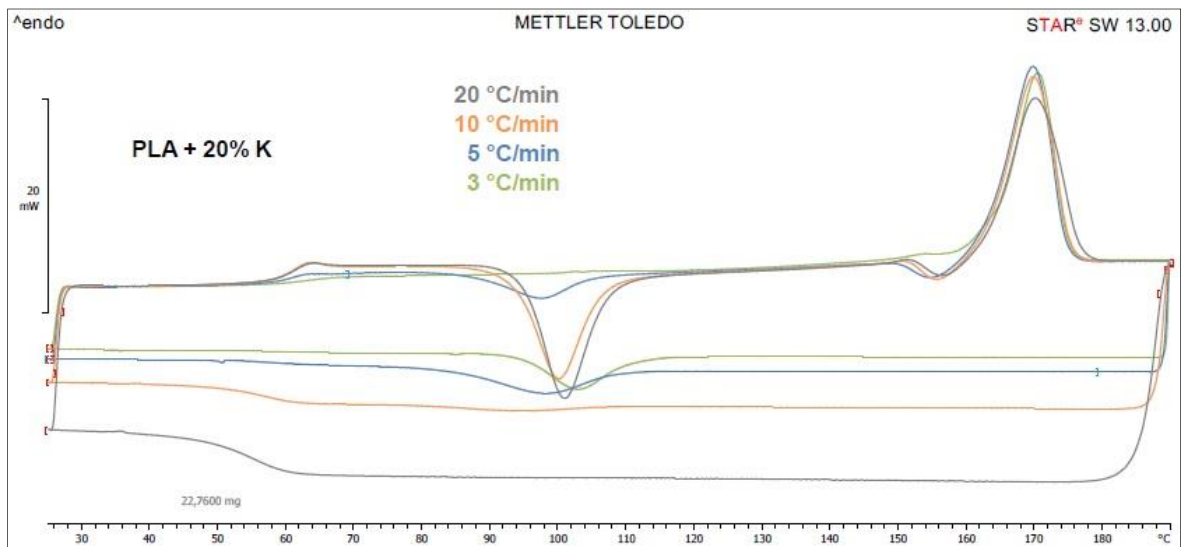
P 5.3 DSC křivky kompozitních výstřiků PLA s 20 hm. % banánových vláken v závislosti na rozdílné rychlosti chlazení taveniny



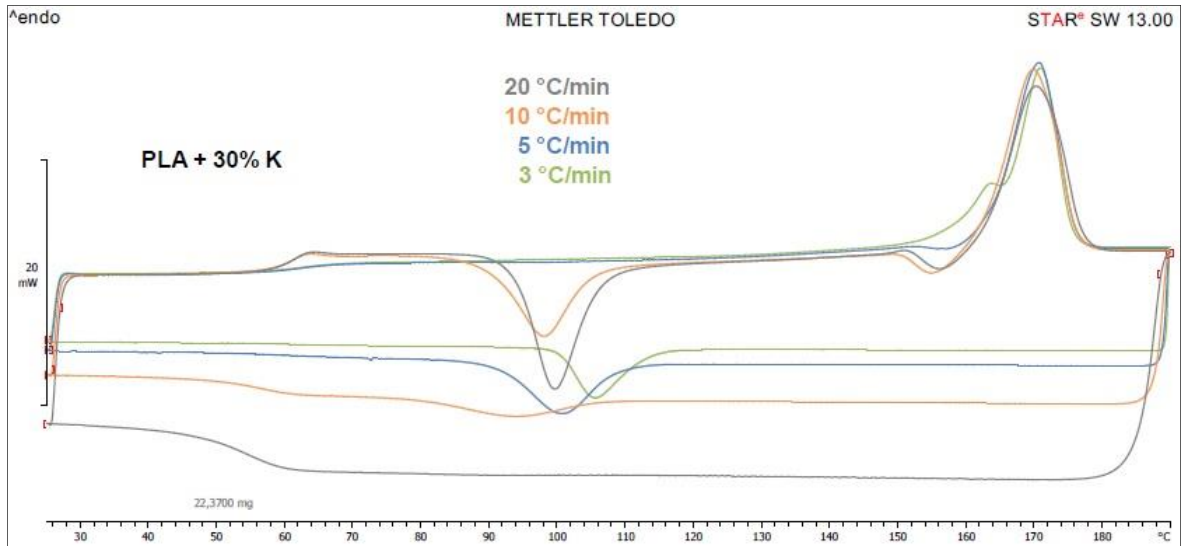
P 5.4 DSC křivky kompozitních výstřiků PLA s 30 hm. % banánových vláken v závislosti na rozdílné rychlosti chlazení taveniny



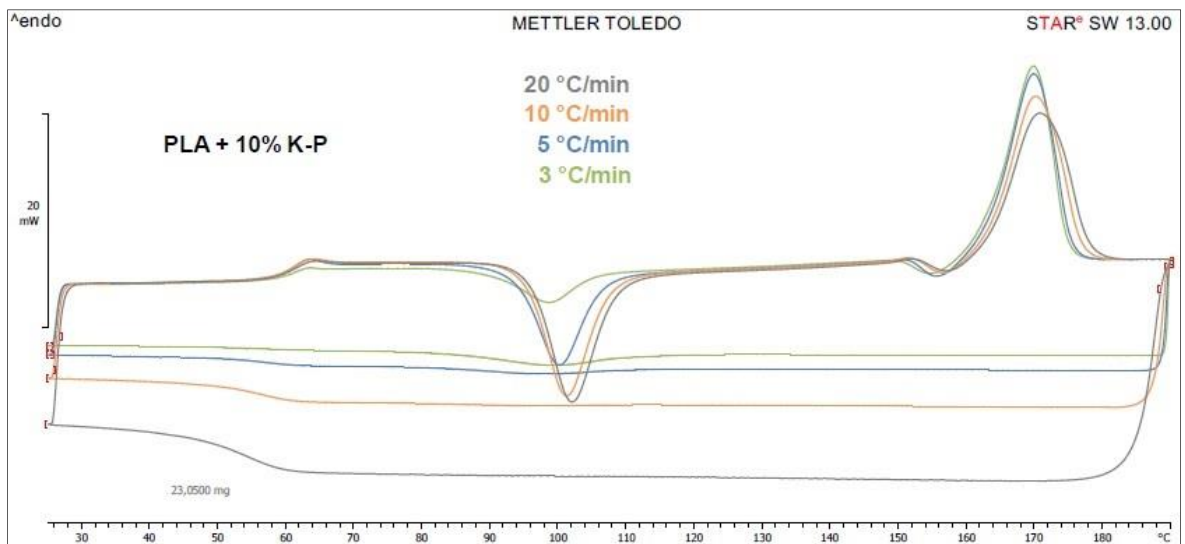
P 5.5 DSC křivky kompozitních výstřiků PLA s 10 hm. % kokosových vláken v závislosti na rozdílné rychlosti chlazení taveniny



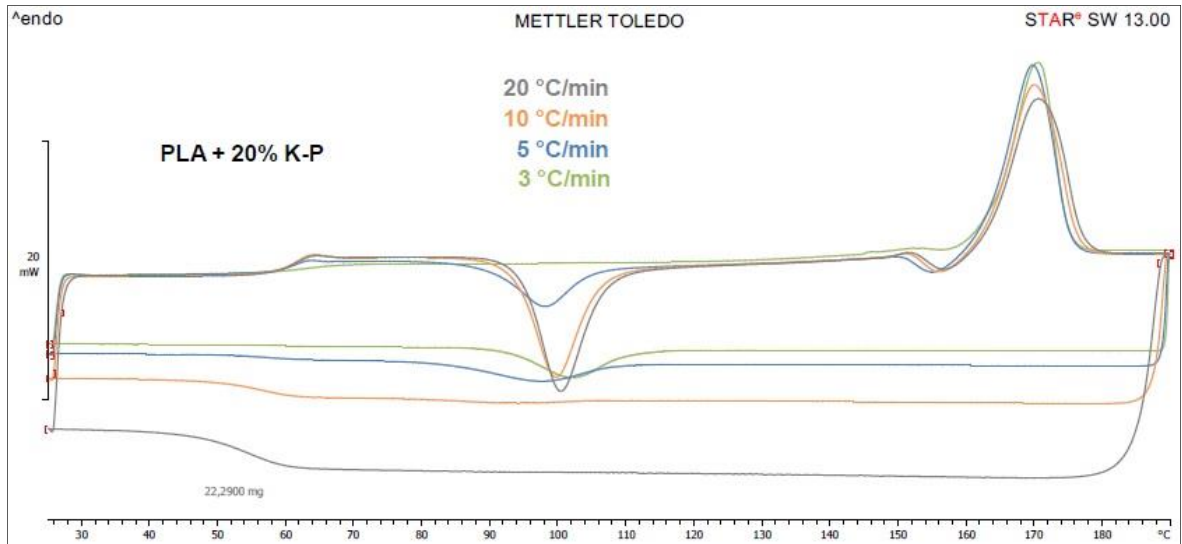
P 5.6 DSC křivky kompozitních výstřiků PLA s 20 hm. % kokosových vláken v závislosti na rozdílné rychlosti chlazení taveniny



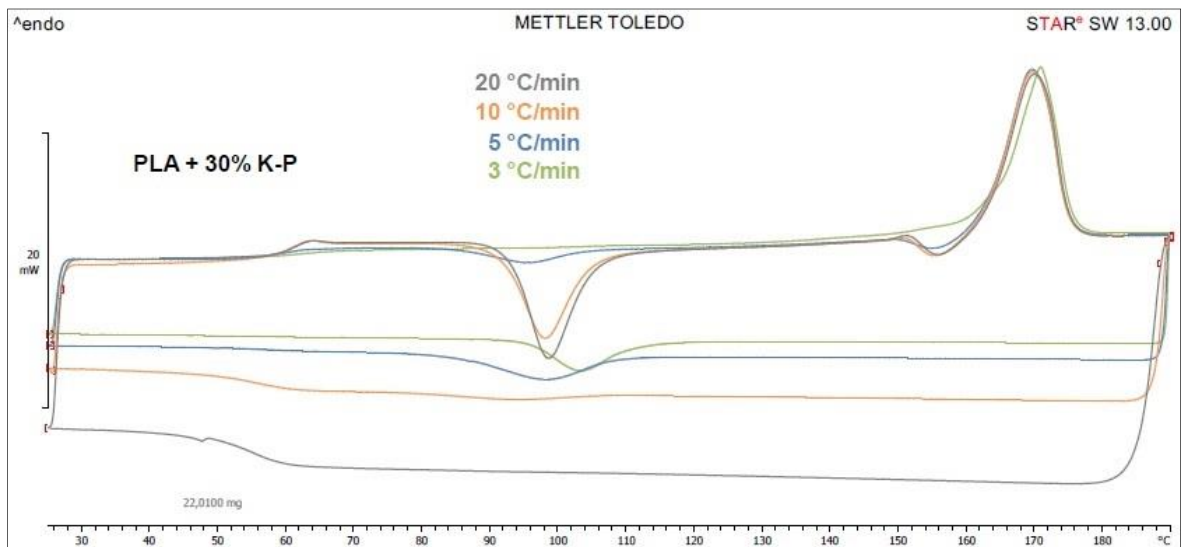
P 5.7 DSC křivky kompozitních výstřiků PLA s 30 hm. % kokosových vláken v závislosti na rozdílné rychlosti chlazení taveniny



P 5.8 DSC křivky kompozitních výstřiků PLA s 10 hm. % plazmaticky upravených kokosových vláken v závislosti na rozdílné rychlosti chlazení taveniny



P 5.9 DSC k ivky kompozitních výst ik PLA s 20 hm. % plazmaticky upravených kokosových vláken v závislosti na rozdílné rychlosti chlazení taveniny



P 5.10 DSC k ivky kompozitních výst ik PLA s 30 hm. % plazmaticky upravených kokosových vláken v závislosti na rozdílné rychlosti chlazení taveniny