



Vliv minerálního plniva CaCO_3 na vlastnosti biologicky rozložitelného plastu PLA

Bakalářská práce

Studijní program:

B2301 Strojní inženýrství

Studijní obor:

Strojní inženýrství

Autor práce:

Tomáš Anděl

Vedoucí práce:

Ing. Luboš Běhálek, Ph.D.

Katedra strojírenské technologie





Zadání bakalářské práce

Vliv minerálního plniva CaCO_3 na vlastnosti biologicky rozložitelného plastu PLA

Jméno a příjmení: **Tomáš Anděl**
Osobní číslo: S17000007
Studijní program: B2301 Strojní inženýrství
Studijní obor: Strojní inženýrství
Zadávající katedra: Katedra strojírenské technologie
Akademický rok: **2019/2020**

Zásady pro vypracování:

1. Rešerše na dané téma (částicová plniva v plastech, jejich význam apod.).
2. Kompaundace PLA s minerálním plnivem CaCO_3 . Vstříkování zkušebních těles.
3. Studium mechanických charakteristik výstřiků při tahovém, ohybovém a rázovém namáhání dle mezinárodních standardů.
4. Studium tepelných vlastností a krystalizace materiálů.
5. Zhodnocení a diskuse výsledků.

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

tabulky/grafy
cca 30 stran textu
tištěná/elektronická
Čeština



Seznam odborné literatury:

- [1] Sanyang, Muhammed Lamin, Jawaid, Mohammad. *Bio-based Polymers and Nanocomposites: Preparation, processing, Properties and Performance*. Cham: Springer, 2019. ISBN 978-3-030-05824-1.
- [2] Di Lorenzo, Maria Laura, Androsch, René. *Synthesis, Structure and Properties of Poly(lactic acid)*. Cham: Springer, 2018. ISBN 978-3-319-64229-1.
- [3] Di Lorenzo, Maria Laura. *Crystallization behavior of poly(l-lactic acid)*. *European Polymer Journal*, 2005, DOI: 10.1016/j.europolymj.2004.10.020
- [4] Tegethoff, F. Wolfgang. *Calcium Carbonate: From the Cretaceous Period into the 21st Century*. Basel: Birkhaeuser, 2001. ISBN 3-7643-6425-4.
- [5] Rotheron, R.N. *Particulate-Filled Polymer Composites*. Shawbury: Rapra Technology Limited, 2003. ISBN 1-85957-382-7.

Vedoucí práce:

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

Datum zadání práce:

31. října 2019

Předpokládaný termín odevzdání:

30. dubna 2021


prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld
děkan




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

V Liberci dne 1. listopadu 2019

Prohlášení

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

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

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

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

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

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

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

10. července 2020

Tomáš Anděl

Vliv minerálního plniva CaCO_3 na vlastnosti biologicky rozložitelného plastu PLA

Influence of mineral filler CaCO_3 on properties of biodegradable plastic PLA

Anotace

Tato bakalářská práce se zabývá studiem termických, strukturních a mechanických vlastností biopolymerních struktur PLA s rozdílným hmotnostním obsahem uhličitanu vápenatého (1,5 - 10 hm. %). Bakalářská práce je rozdělena na teoretickou a experimentální část. V teoretické části je pojednáváno o minerálních částicových plnivech (talku, wollastonitu, slídě a uhličitanu vápenatém). U každého minerálu je uvedeno k čemu slouží a jaké má fyzikální vlastnosti. V experimentální části je rozebrán postup výroby biopolymerních struktur a jednotlivé technologie pro měření požadovaných vlastností připravených vzorků. Následně jsou data vyhodnocena na základě vlivu množství uhličitanu vápenatého na biopolymerní matici PLA. V závěrečné části je diskuze výsledků a doporučení.

Klíčová slova: kyselina polyléčná, biopolymer, částicové minerální plnivo, uhličitan vápenatý

Annotation

This bachelor thesis deals with the research of termic, structural and mechanic properties of PLA biopolymer structure with different calcium carbonate content by weight (1,5 - 10 wt%). Bachelor thesis is divided into theoretical and experimental part. In the theoretical part there are discussed mineral particulate fillers (talc, wollastonite, mica and calcium carbonate). For each mineral there is stated what it is used for and what its physical properties are. The experimental part discusses the approach of production of biopolymer structures and individual technologies for measuring the required properties of prepared samples. Then, the data are evaluated based on the effect of the amount of calcium carbonate on the biopolymer matrix of PLA. The final part is a discussion of results and recommendations.

Key words: polylactic acid, biopolymer, particulate mineral filler, calcium carbonate



Poděkování:

Chtěl bych poděkovat svému vedoucímu práce panu Ing. Luboši Běhálkovi, Ph.D., za pomoc, čas a užitečné rady, které mi pomohly při řešení bakalářské práce.

Dále bych chtěl poděkovat své rodině za podporu a pomoc.



Obsah

1	Úvod	10
2	Teoretická část	11
2.1	Příspěvky do plastů.....	11
2.2	Minerální plniva	14
3	Experimentální část.....	27
3.1	Materiálová charakteristika polymerního systému.....	27
3.2	Výroba zkušebních vzorků	28
3.3	Vliv uhličitanu vápenatého na termické vlastnosti a krystalizaci PLA	30
3.3.1	Strukturní analýza polymerních systémů metodou DSC.....	30
3.3.2	Stanovení teploty termického rozkladu polymerních systémů metodou TG	36
3.3.3	Stanovení teploty průhybu při zatížení	37
3.4	Vliv uhličitanu vápenatého na vlastnosti PLA.....	39
3.4.1	Stanovení tahových vlastností.....	39
3.4.2	Stanovení ohybových vlastností.....	41
3.4.3	Stanovení rázové houževnatosti metodou Charpy	42
4	Vyhodnocení a diskuse výsledků	44
4.1	Hodnocení vlivu uhličitanu vápenatého na teplotní a strukturní vlastnosti PLA	44
4.1.1	Vyhodnocení termických a strukturních vlastností metodou DSC	44
4.1.2	Vyhodnocení termické degradace polymerních systémů.....	48
4.1.3	Vyhodnocení tvarové stálosti zvýšeným teplotám	50
4.2	Hodnocení vlivu uhličitanu vápenatého na mechanické vlastnosti PLA	51
4.2.1	Vyhodnocení zkoušky tahem	51
4.2.2	Vyhodnocení zkoušky ohybem.....	54
4.2.3	Výsledky měření rázové houževnatosti.....	55
5	Závěr.....	57
	Použitá literatura.....	59
	Seznam příloh.....	63



Seznam použitých zkratk a symbolů

CR	rychlost ochlazování	[°C/min]
E_c	korigovaná energie spotřebovaná při přeražení tělesa	[J]
E_f	modul pružnosti v ohybu	[MPa]
E_t	modul pružnosti v tahu	[MPa]
T_5	teplota počátku termického rozkladu	[°C]
T_f	teplota průhybu při zatížení	[°C]
T_g	teplota skelného přechodu	[°C]
T_{inflex}	teplota termického rozkladu při max. úbytku hmotnosti	[°C]
$T_{p,c}$	teplota primární krystalizace	[°C]
$T_{p,cc}$	teplota sekundární krystalizace	[°C]
$T_{p,pc}$	teplota sekundární krystalizace před roztavením	[°C]
$T_{p,m}$	teplota tání	[°C]
a_{cU}	rázová houževnatost Charpy	[kJ/m ²]
b	šířka vzorku	[mm]
h	výška vzorku	[mm]
x_c	stupeň krystalinity	[%]
w	podíl plniva ve zkušebním vzorku	[-]
Δc_p	změna měrné tepelné kapacity	[J/g·K]
ΔH_{m100}	změna měrné entalpie tání plně krystalického PLA	[J/g]
ΔH_c	změna měrné entalpie krystalizace	[J/g]
ΔH_{cc}	změna měrné entalpie sekundární krystalizace	[J/g]
ΔH_m	změna měrné entalpie tání	[J/g]
ΔH_{pc}	změna měrné entalpie sekundární krystalizace před táním	[J/g]
ϵ_1	poměrné prodloužení (0,05 %)	[-]
ϵ_2	poměrné prodloužení (0,25 %)	[-]
ϵ_{f1}	deformace ohybem (0,05 %), odpovídající průhybu s_1	[-]





ϵ_{f2}	deformace ohybem (0,25 %), odpovídající průhybu s_2	[-]
ϵ_b	poměrné prodloužení při přetržení	[%]
σ_1	napětí v tahu při poměrném prodloužení ϵ_1	[MPa]
σ_2	napětí v tahu při poměrném prodloužení ϵ_2	[MPa]
σ_{f1}	napětí v ohybu při průhybu s_1	[MPa]
σ_{f2}	napětí v ohybu při průhybu s_2	[MPa]
σ_{fM}	pevnost v ohybu	[MPa]
σ_m	mez pevnosti v tahu	[MPa]
ABS	akrylonitril-butadien-styren	
DSC	diferenční snímací kalorimetrie	
MP	minerální plnivo	
PCC	uměle vysrážený uhličitan vápenatý	
PE	polyethylen	
PE-HD	vysokohustotní polyethylen	
PE-LD	nízkohustotní polyethylen	
PLA	kyselina polymléčná	
PP	polypropylen	
PVC	polyvinylchlorid	
SEM	skenovací elektronová mikroskopie	
TG	termogravimetrie	



1 Úvod

Polymery jsou v moderní době velmi využívané materiály, a to zejména kvůli jejich snadnému zpracování, všestrannosti využití a dobrým mechanickým vlastnostem, které jsou využívány ve všech průmyslových odvětvích. Kdyby neexistovaly polymerní materiály, jen těžko bychom si představovali některé známé výrobky, které denně používáme. Velká většina těchto polymerních materiálů je vyráběná z fosilních paliv a některé z nich jsou z technologického, energetického a finančního hlediska obtížně recyklovatelné. V řadě případů, např. pro aplikaci jednorázových obalů, zatěžují také životní prostředí. Znečištění vod a krajiny je hlavním důvodem zkoumání nových snadno recyklovatelných materiálů s dostatečnou pevností a výdrží k jejich použití v průmyslové praxi. Těmto požadavkům odpovídají biopolymery, které jsou vyrobeny z obnovitelných zdrojů a rozkládají se např. kompostováním za zvýšených teplot a vlhkosti při působení mikroorganismů. Vzhledem k jejich relativně snadnému a rychlému biologickému rozkladu jsou zkoumány a kombinovány s různými plnivy, ať už se jedná o plniva na přírodní, minerální nebo syntetické bázi. Každé přírodní organické nebo minerální plnivo působí na matici biopolymeru různým způsobem, který je možné patřičně využít. Na každý výrobek jsou kladeny jiné požadavky z hlediska jeho použití a tím vzniká nespočet možností přípravy různých polymerních systémů. Vliv plniv na matici polymerů (často polypropylenu) byl prokázán v mnoha předešlých studiích, z čehož se dá předpokládat obdobný vliv na biopolymery.

Cílem bakalářské práce je studium vlivu minerálního plniva na bázi uhličitanu vápenatého (CaCO_3) na strukturní, teplotní a mechanické vlastnosti biopolymeru PLA (kyseliny polymlečné). Uhličitan vápenatý bude obsažen v polymerních strukturách v různém hmotnostním poměru tak, aby bylo možné analyzovat jeho vliv na matici PLA. Strukturní a termické vlastnosti polymerních systémů (nadmolekulární struktura) budou hodnoceny metodou diferenční snímací kalorimetrie (DSC) a stanovením teploty průhybu při zatížení, termická stabilita bude posuzována metodou termogravimetrie a mechanické vlastnosti budou stanoveny při tahovém, ohybovém a rázovém namáhání výstřiků. Z hlediska možného využití biopolymerních struktur bude hodnocen také vliv nukleačního účinku uhličitanu vápenatého při krystalizaci PLA za různých termodynamických podmínek chlazení taveniny, který bude posuzován na základě studia stupně krystalinity a průběhu primární i sekundární krystalizace biopolymeru PLA.



2 Teoretická část

Polymery se staly nenahraditelným materiálem téměř ve všech oblastech lidské činnosti a požadavky kladené na díly z polymerů jsou různorodé. Nepřichází prakticky v úvahu jejich samostatné použití, ale je nutné je modifikovat dalšími látkami – přísadami, které ovlivňují jejich strukturu, fyzikální a zpracovatelské vlastnosti. [2] S ohledem na řešenou problematiku bakalářské práce se její rešeršní (teoretická část) věnuje využití částicového minerálního plniva v polymerních systémech, zejména se zaměřením na charakteristiku a vlastnosti uhličitanu vápenatého.

2.1 Přísady do plastů

Základní vlastnosti materiálu jsou vždy určeny typem polymeru. Přísady mohou tyto vlastnosti zlepšovat, mohou ovlivnit jeho zpracovatelské vlastnosti, chránit ho před stárnutím a degradačními procesy (případně degradační procesy urychlovat, jako je tomu u biopolymerních systémů) anebo snížit jeho cenu. [3] Polymery mají mnoho nedostatků, které je vhodné odstranit a zlepšit tak jejich aplikační vlastnosti: mezi nevýhody patří jejich nízká teplotní stabilita, nízká houževnatost, hořlavost, nízká odolnost vysokým teplotám, nevhodné optické vlastnosti, vznik elektrostatického náboje na povrchu polymerů apod. [3]

Mezi základní přísady patří tepelné a světelné stabilizátory, případně stabilizátory s jiným specifickým účinkem, barviva, plastifikační činidla, maziva nebo jiné zpracovatelské prostředky. Dále změkčovadla, antidegradanty, antioxidanty, antiozonanty, nadouvadla, antistatika, retardéry hoření, síťovací prostředky, adhezní prostředky, a především pak plniva. [4]

Plniva jsou látky organického nebo anorganického charakteru, které se používají jako částicové plnivo (prášek, kuličky, destičky) anebo jako vlákna různé délky. Vzhledem k účinkům na mechanické vlastnosti polymerů mají buď vyztužující, nebo nevyztužující charakter (např. moučka získávaná rozmělněním levného minerálního plniva, které se používá ve formě prášku). Vyztužující plniva se používají především za účelem zvýšení rázových charakteristik polymerů, což je doprovázeno zvýšením i dalších mechanických vlastností, jako je například mez pevnosti, modul pružnosti a tvarová stálost. Naopak snižují houževnatost, ohebnost a smrštění materiálu. [5] K nejdůležitějším vyztužujícím



plnivům patří vláknitá plniva na bázi skla, uhlíku, kovu, polymeru (například aramidu), minerálů nebo přírodních materiálů (například celulózy). Naproti tomu nevyztužující plniva většinou nezlepšují mez pevnosti, ale zlepšují jiné vlastnosti materiálu, jako je jeho hustota, tuhost a dále snižují tepelnou roztažnost a zvyšují jeho tepelnou vodivost. Vlastnosti materiálu jsou závislé na množství a tvaru částic, jejich velikosti (distribuční křivce), specifické povrchové ploše a povrchovém napětí. [2]

Mezi prvními, kdo zkoumal význam plniv v matrici polymerů byl Wiegand [2], který se zabýval vlivem křídly, sazí a těžkého živce (minerálních plniv) na vlastnosti pryží. Ty byly z počátku vnímány pouze, jako levná aditiva snižující cenu polymeru a tím i výsledného výrobku. Wiegand však ve své studii zjistil, že vlastnosti pryží nezávisí pouze na druhu plniva, ale také na jeho velikosti a dospěl k závěru, že čím menší bude velikost částic, tím větší bude pevnost pryže. [2]

Vývoj syntetických polymerů začal na začátku 20. století před druhou světovou válkou. Plasty se začaly stávat součástí každodenního života v podobě nejrůznějších aplikací a s nimi se zvyšovala také poptávka po přísadách, které by zlepšovaly jejich vlastnosti. Druhá světová válka však vývoj polymerů omezila, ale o to víc se zvýšil v 50. letech 20. století. Při volbě plniva se bral ohled především na jeho fyzikální vlastnosti a velikost zrn. [2]

Tab. 2.1 Rozdělení tvaru částic minerálního plniva [2]

Tvar částic	Koule	Krychle	Kvádr	Destičky	Vlákná
Poměr stran	1	1	1,4 - 4	5 - 100	>10
Příklady	Skleněné kuličky Silikátové kuličky	Uhličitan vápenatý	Síran barnatý Silikáty	Slída Mastek Kaolin Grafit	Skleněná vlákna Azbest Celulózová vlákna Wollastonit

Tvar částic je stanoven tak zvaným tvarovým faktorem, který udává poměr mezi délkou a šířkou částice (viz tab. 2.1). Tvarový faktor je jeden z nejdůležitějších fyzikálních parametrů, který určuje, zda se jedná o plnivo s vyztužujícím nebo nevyztužujícím účinkem. Existuje pět základních tvarů částic: koule, krychle, kvádr, destičky a vlákna. Funkci nevyztužujícího plniva plní tvar částic koule, krychle a kvádr. K tvarům, které odpovídají vyztužujícím plnivům, patří obecně částice s velkým poměrem stran, jako jsou



destičky a vlákna, které zesilují účinek polymerů. [2] Vyztužení polymeru funguje především ve směru orientace částic. Při působení síly v kolmém směru, není vyztužující efekt příliš patrný. [4]

Velikost a distribuce částic je nedílnou součástí hodnocení kvality materiálu, především s ohledem na jeho pevnost. Experimentálně bylo zjištěno, že čím menší bude velikost částic, tím vyšší bude pevnost výsledného kompozitního materiálu. Se snižující se velikostí částic klesá rázová houževnatost materiálu, zlepšuje se povrch součásti, odolnost materiálu proti otěru a zvyšuje se nebezpečí vzniku trhlin. [2] Primárně se z hlediska minimalizace vzniku trhlin používají v kompozitech vláknová plniva, které mají velký tvarový faktor. Pro výrobu polymerních systémů se používá velikost částic v rozmezí od 1 do 10 μm . [1]

Specifická plocha povrchu souvisí s velikostí částic plniva. Jedná se o pojem vyjadřovaný v metrech čtverečních na gram. Udává, kolik může vzniknout bodů mezi řetězcem polymeru a přidávaným materiálem. Čím více bodů může vzniknout, tím lepší má výsledný materiál mechanické vlastnosti. Obecně platí, že s větší plochou se zlepšuje tuhost, pevnost, a materiál má také vyšší lesk povrchu. Zvětšování plochy je možné jen do doby, dokud nedochází k shlukování částic. K tomu dochází z důvodu působení gravitačních a Van der Waalsových sil. Čím jsou částice menší, tím jsou blíže u sebe a začínají zde působit van der Waalsovy síly, které jsou deset milionkrát silnější než gravitační síly (v případě, že průměr částic je menší než 1 mikrometr) a mají za následek vznik defektů. [2]

Tab. 2.2 Povrchové napětí polymerních přísad [2]

Materiál	Povrchové napětí [mN/m]
Sklo	1200
Kaolin	550
Uhličitán vápenatý	200
Mastek	120
PVC	40
PP	32
PE	30

Povrchové napětí částic udává, kolik energie je potřeba na vznik metru čtverečního povrchu částic. Obecně je povrchové napětí výsledkem interakce sil mezi



molekulami nebo atomy v povrchové vrstvě. [6] Čím je materiál tvrdší, tím je potřeba více energie. Aby se částice s polymerem dobře pojily, je potřeba, aby měly podobné povrchové napětí a byly důkladně promíseny. Ke snížení povrchového napětí je možné materiálový systém modifikovat kompatibilizátory snižující mezifázové napětí na rozhraní částic a polymeru. [2]

Tepelná vodivost plniv a polymerů je důležitou vlastností při jejich zpracování. Tepelná vodivost udává rychlost šíření tepla v materiálech. [3] Polymery a plniva mají různou tepelnou vodivost a měrné teplo. Minerální plniva mají až 10krát větší tepelnou vodivost než běžné polymery, což je u jejich ohřívání nebo chlazení důležitou vlastností. Kvůli lepší tepelné vodivosti potřebují minerální plniva pouze poloviční měrné teplo a polovinu energie na zahřátí. Dobrá tepelná vodivost se využívá při technologii vstřikování, vyfukování dutých předmětů, tepelném tvarování nebo svařování. Při výrobě polymerních dílů, je vyžadováno také rychlé ochlazování výrobků, což je minerálním plnivem podpořeno, a zkracuje se tak výrobní čas. [2]

Abrazivita částic minerálních plniv má velký vliv na opotřebení výrobních strojů při zpracování polymerních struktur. Minerální plniva si i po mletí na jemno udržují svoji krystalickou strukturu, což způsobuje zvýšenou abrazivitu. Abrazivita strojního zařízení je ovlivněna vlastnostmi plniva, především tvarem a velikostí částic, koncentrací částic a viskozitou taveniny. Udává se, že aby abrazivita plniva na výrobní zařízení byla zjevná, musí být částice minerálního plniva větší než 5 μm . [2]

2.2 Minerální plniva

V polymerním průmyslu jsou minerální plniva používána velmi často. Důvodem je především jejich nízká cena, tuhost, tvrdost, ale také dobrá tvarová a rozměrová stálost polymerního výrobku, a to i za zvýšených teplot. V technické praxi se lze setkat s minerálními plnivými na bázi talku (mastek), wollastonitu, slídy a uhličitanu vápenatého. Aby se minerální materiál mohl využít, jako plnivo, musí splňovat několik podmínek, především nízkou cenu, dostupnost, nesmí obsahovat znečišťující prvky a nesmí být toxický. K následujícím kritériím se dále přidávají další požadavky dle aplikační oblasti polymerů. [2]



Talek (mastek)

Talek je minerální částicové plnivo na bázi křemičitanů, vznikající při chladnutí magmatu za přítomnosti vody o teplotách 500 °C. [7] Nejvýznamnější ložiska talku se nachází v okolí New Yorku, Vermontu, Virginie, Brazílie atd. [8] U polymerů nejčastěji pak v kombinaci s polypropylenem dochází jeho vlivem ke zlepšení strukturních a mechanických vlastností, jako je krystalizace, pevnost, tvarová a rozměrová stabilita, chemická a tepelná odolnost. [3] Talek je vzhledem k jeho vlastnostem používán v mnoha průmyslových odvětvích. Vyznačuje se dobrou chemickou odolností, izolačními vlastnostmi a je žáruvzdorný, což se využívá například ve slévárenství, při výrobě kamen (kvůli jeho lupínkovité struktuře) a sklářském průmyslu. Další uplatnění nachází ve stavebnictví, papírenském průmyslu, plastikářském průmyslu, farmaceutickém průmyslu a sportovním odvětví. [7, 8, 9, 10]

Talek se v zemské kůře vyskytuje v podobě lupínků, šupin nebo jemných zrn, které mají velký tvarový faktor dosahující až hodnoty 100 [2]. Jedná se o nejměkčí používaný minerální materiál s Mohrovou tvrdostí 1. Mastek je pružný, štěpný, ale neelastický materiál, který se při působení sil jednoduše láme a tvoří nerovnoměrný lom. Lom vzniká kvůli jeho struktuře, kterou tvoří jednoklonná mřížka, ve které působí pouze malé Van der Waalsovy síly. Barva talku může být bílá, světle zelená až tmavozelená, nahnědlá, nažloutlá nebo tmavomodrá, a i přesto je jeho struktura průhledná až průsvitná. Talek je tvořen vrstvami hydroxidu hořečnatého a křemičitanů. Dokáže absorbovat tuky, pryskyřice, barvy, na omak je mastný a není rozpustný v kyselinách. [7]

Hlavním důvodem použití talku, jako plniva v polymerech je snižování smrštění a tím dosažení větší rozměrové a tvarové stálosti výrobku. Talek v plastu působí, jako nukleační činidlo již při malém množství <3 % a podporuje tak, heterogenní nukleaci, tvorbu menších krystalitů a zlepšuje jeho stupeň krystalinity, čímž dochází ke změně vlastností polymeru: zvyšuje jeho houževnatost, mez pevnosti a modul pružnosti. Talek je používán především v PP, PE-HD, PE-LD, PVC a ABS. [9] Vlastnosti polymeru plněného talkem se odvíjejí od jeho množství, čistoty, a tvaru částic – lupínkovitosti a také schopnosti mísit se s polymerem. Při uplatnění talku v plastikářském průmyslu se používá velikost částic od 1-20 μm . Talek obsahuje nečistoty typu magnezit, chloridy, vápník a křemičitany. V polymerech se používá nejčastěji čistý a lamelární talek v rozsahu plnění 10 ÷ 40 hm. %. V automobilovém průmyslu je používán v polymerních dílech pro



interiérové i exteriérové aplikace, například pro palubní desky, díly klimatizačních jednotek, zadní odkládací plata a nárazníky. [7, 9]

Talek má tři různé odrůdy: tuček, krupník a steatit. Tuček je celistvou odrůdou talku s tvrdostí 1,5 podle Mohrovy stupnice. [11] Společně se steatitem se jedná o odrůdu mastku vysoké čistoty. [12] Krupník má lupenovitou strukturu a nejedná se o čistou odrůdu talku, ale o kombinaci mastku a chloridů. Jeho největší využití bylo pro hrnčířský kámen. [12] Steatit je celistvá, ušlechtilá tvrdší forma talku, uplatňována při výrobě ozdobných předmětů (z důvodu dobré soudružnosti a malé tvrdosti). [13]

Talek má oproti polymerům mnohonásobně vyšší tepelnou vodivost. Při výrobě polymerních dílů tak talek způsobuje rychlejší a snadnější ohřev/chlazení polymerních struktur. Přídavkem talku začíná krystalizace polymeru při vyšších teplotách, zvyšuje se tak modul pružnosti a modul pevnosti materiálu v důsledku vyššího obsahu krystalického podílu ve struktuře polymeru. Přidáním talku může dojít k zvýšení rázové houževnatosti polymeru, ale jen při jeho obsahu do 5 hm. %. Při vyšším obsahu talku rázová houževnatost polymeru klesá a ztrácí význam. [7] U polymerů se zvyšujícím se obsahem talku se zvyšuje jeho kríповá odolnost. Aby byl polymer odolný vůči krípu, je potřeba přidat talek s jemně destičkovitou strukturou. Těchto vlastností se využívá především v odtokových, odpadních potrubí pokládaných do země. U polymerů s lupínkovitou strukturou talku, dochází k prostupu vodních par a kyslíku v omezeném množství, což se uplatňuje především v potravinářském průmyslu. Talek také odpuzuje vodu a je chemicky inertní. [7]

Wollastonit

Wollastonit je minerální částicové plnivo vznikající ze znečištěného vápence, který je vystaven vysokým teplotám a tlakům za občasné přítomnosti tekutiny obsahující oxid křemičitý. Wollastonit má často bílou nebo šedou barvu, je průsvitný až neprůhledný, hedvábně lesklý a může obsahovat prvky, jako hořčík, mangan a železo. Jedná se o minerál, který má vláknité agregáty s rovnoběžnou nebo paprscitou stavbou, může být zrnitý i celistvý. Wollastonit má nízkou absorpci vlhkosti a oleje, vysoký jas a nízký obsah těkavých látek. Používá se především v keramice pro zlepšení tepelných a mechanických vlastností (dlaždice), při výrobě kovů, ve výrobcích náročné na tření (brzdy) a především na plnivo do barev a polymerů. [14, 15]



U polymerních materiálů zlepšuje jejich pevnost, tepelnou a rozměrovou stálost za vyšších teplot, odolnost proti opotřebení, trvanlivost a izolační vlastnosti. Wollastonit je také odolný proti chemickému působení a je inertní vůči okolí. [14]

Slída

Slída je přírodní minerální materiál, který patří do skupiny hlinitokřemičitanů, krystalizujících v monoklinické soustavě. Jejich vrstevnatá krystalová struktura způsobuje dokonalou bazální štěpnost a projevuje se perleťovým leskem na štěpných plochách. [16] Slída se v přírodě vyskytuje v mnoha modifikacích. Je těžena ze zemské kůry a její strukturní složení závisí na tom, kde byla vytěžena. [17] Lupeny slídy jsou průhledné nebo průsvitné a mohou dosahovat velkých rozměrů. Používá se v oblastech nízkonapěťové i vysokonapěťové elektroniky, kde funguje dobře, jako izolant a vydrží vysoké elektrické i tepelné namáhání. Dříve se používala také, jako výplň oken a žáruvzdorných okének pecí. Aby mohla být tímto způsobem používána, musí být nevodivá, nehořlavá a nesmí se během procesu tavit. [16, 17, 18]

Těžba slídy probíhá podle určeného procesu. V první fázi je důležité dostat slídu ze zemské kůry a to tak, aby nedocházelo k porušení krystalů. Po vyjmutí a očištění od hlušiny se označuje pod pojmem bloková, surová nebo kusová. Aby se slída mohla naštípat k dalšímu použití, je nutné odstranit poškozené krystaly. [17] Po jejich odstranění se naštípaná křída třídí dle velikosti plochy, obsahu cizích těles, množství barevných skvrn a hodnotí se velikost listů, kde se určuje plocha největšího obdélníku, který lze z plátků získat, což se pohybuje v rozmezí 6,5 až 645 cm². Slídy dosahují vyšší tvrdosti než talek, dle Mohrovy stupnice 2 až 3 a hustota slídy činí 2,7 až 3,4 g/cm³. [17, 18]

Slídu je možné rozdělit do dvou základních skupin, a to podle jejich vzhledu na muskovit a biotit. Muskovit je bělavý až nažloutlý horninotvorný minerál svorů, fylitů, žul, rul, pegmatitů, který tvoří v horninách silně stříbřitě lesklé nepravidelné šupinky, které mohou být různě velké. Muskovit bývá součástí kyselých vyvřelých hornin nebo klasických sedimentů. Za muskovit se řadí také sericit. Sericit je jemně šupinkatý muskovit, který vzniká slabou metamorfózou dodávající hornině lesk. Biotit je oproti muskovitu tmavě hnědá někdy až černá slída, která se dobře štěpí. Stejně jako muskovit má lupínky nepravidelného tvaru a je součástí kyselých, ale i neutrálních vyvřelin



a metamorfovaných hornin. Pokud hornina obsahuje velké množství biotitu, snižuje se její pevnost a stabilita. [17, 19]

Slídu je možné dále dělit podle jejího zpracování na štípanou, slídový prach, surovou nebo slídu upravenou. Struktura slídy je uzpůsobena ke štípání na tenké lístky, které mohou dosahovat tloušťky pouhých 0,05 mm. Lísty slídy i přes jejich malou tloušťku jsou pružné, ohebné, chemicky stálé a především pevné. Ačkoli je slída používána v elektrotechnice, nesmí být použita v přítomnosti oleje, jelikož olej do plátků slídy vniká, a to je nežádoucí. Dobré vlastnosti a stabilita slídy je dána její strukturou a kovalentními vazbami mezi atomy křemíku a kyslíku ve vrstvách oxidu křemičitého. Slída má stálé vlastnosti až do své kalcinační teploty, kdy ze své struktury ztrácí vázanou vodu a tím se skokově mění její vlastnosti. V současné době je štípaná slída stále používána v mnoha elektroizolačních zařízeních, jako jsou elektronické kondenzátory, elektronky, montážní podložky, mikrovlnná okna a mezivrstvy izolace. [17]

Elektrické vlastnosti slídy jsou velmi dobré. Slída dokáže odolávat jiskření, koróně, má vysokou dielektrickou pevnost, velký povrchový i vnitřní izolační odpor a rovnoměrnou dielektrickou konstantu (permitivitu). Ve slídě vznikají dielektrické ztráty, které při nízkých frekvencích s teplotou rostou a při vysokých frekvencích s teplotou klesají. [17]

Slída má také dobré mechanické vlastnosti. Mezi hlavními vlastnostmi je nejdokonalejší štěpnost v porovnání s ostatními horninami, není stlačitelná, je tvarově stálá, vyznačuje se vysokou pevností v tlaku a odolností proti namáhání stříhem. [17] Slída je chemicky stabilní a vůči okolí je inertní, především k vodě, chemickým činidlům, ředidlům a ke všem kyselinám, kromě fluorovodíkových. [20]

Vlastnosti slídy se nemění až do teploty 1200 °C. [20] Do této teploty se slída chová, jako izolant s nízkou tepelnou vodivostí, nedá se nijak zapálit, nenavlhá a nejde roztavit. Tenké šupinky slídy jsou transparentní a mají vysoký lesk, který vyplývá ze struktury slídy, u které nastává silný negativní dvojlom s úhlem mezi optickými osami až 120°. Lesk a odraz světla jsou u slídy často viditelné kvůli jejímu odpuzování nečistot a snadnému čištění. Každý druh slídy má rozdílné optické vlastnosti. Muskovit a obecně světlé slídy mají úhel odrazu blížíící se 120°. Naproti tomu tmavé slídy, jako je biotit, mají úhel blížíící se k hodnotě 0°. [17]



Slída v zemské kůře zabírá až 5 % veškerého objemu. Slídy jsou příbuzné s minerály, jako jsou chlority, serpentiny, jílové minerály nebo talek. Mohou vytvářet sloupkové krystaly, které často mívají šestiboký průřez. Až na výjimky bývají lupínky slídy mikroskopicky malé a dosahují velikosti pouhých několika milimetrů. V mineralogii existuje kolem 40 druhů slíd. [15]

Muskovit je obsažen ve vyvřelých horninách s podílem průměrně 1,4 %. [15] Bývají rozlišovány různé druhy muskovitu, jako je jemnozrnný sericit, který vzniká přeměnou živců, chromem obohacený zelený fuchsit nebo šedozelený pinit vznikající přeměnou cordieritu. V České republice se muskovit vyskytuje v Kříženci jihovýchodně od Mariánských lázní. [21]

Illit (hydromuskovit) je bílý nebo světle zbarvený minerál, který vzniká přeměnou hlinitokřemičitanů společně s kaolinem. Jedná se o minerál s velmi jemnými šupinkami, které bývají obsaženy v jílech, hlínách, půdách a spraších. Illit se nejčastěji vyskytuje mezi jílovými minerály, a proto je mezi ně často řazen. Jedná se o jemnozrnný minerál s velikostí částic menších než 0,001 mm. [15]

Glaukonit, na rozdíl od ostatních druhů slíd, je minerálem vázaným na prostředí sedimentární horniny a řadí se stejně jako Illit mezi jílové minerály. Struktura glaukonitu je tvořena z drobných nepravidelných až kulových zrn, které lze nalézt v některých druzích pískovců nebo ve vápencích. Glaukonit má zelenou, žlutozelenou či modrozelenou barvu a je používán v olejomalbách nebo hnojivech. [22]

Flogopit je druh tmavé slídy, který se vyskytuje v serpentinech, metamorfovaných dolomitech, dolomitických vápencích, vulkanitech a jejich tufech a v mnoha dalších. Barva flogopitu je hnědočerná, žlutohnědá až bronzově hnědá. [15] Flogopit má vyšší tepelnou stálost, je měkčí, ohebnější a má nižší elektrickou vodivost než muskovit. Používá se na díly izolace elektrických strojů, popřípadě tepelných spotřebičů. [17] Podle druhu naleziště může dosahovat velikosti až 10 m, ale běžné velikosti jsou okolo 10 cm. V naší zemi je naleziště severozápadně od Lovosic, kde se nacházejí sloupkovité a tabulkovité šestiboké krystaly o velikosti až 5 cm zarostlé v čediči. [15]

Lepidolit je slída s přechodným složením, které se podobá složení muskovitu. Jedná se o lithnou slídu pegmatitů obohacenou lithiem, která může mít různé barvy typu zelená, růžová či fialová. Lepidolit je tvořen šupinkami a lupínky uspořádané do shluků. [23]



Uhličitán vápenatý

Uhličitán vápenatý (CaCO_3) je minerální krystalická látka, která se v přírodě vyskytuje jako nerost, nebo jako hornina (vápenec, mramor, křída). Získat lze také synteticky v podobě vysráženého uhličitánu vápenatého (PCC). Používá se, jako plnivo do plastů, dále jako stavební materiál, v metalurgii (při výrobě železa, mědi, zinku a jiných kovů), ve farmaceutickém průmyslu a mnoha dalších oborech. Jedná se o polymorfní látku, která se vyskytuje ve třech krystalografických formách: jako kalcit (klencová krystalografická soustava), aragonit (ortorombická krystalografická soustava) a vaterit (hexagonální krystalografická soustava). [24]

Vápenec, mramor a křída jsou označovány, jako horniny uhličitánu vápenatého, mají stejnou strukturu, ale odlišné vlastnosti a použití. Jako plnivo do polymerů, se dříve používala především křída, kterou postupem času nahradil mramor a vysrážený uhličitán vápenatý. [2] Křída vznikala ze sedimentárních kosterních zbytků mořských živočichů. [25] V surovém stavu nemá tak pevné složení, jako mramor s vápencem, a proto se dá snadno těžít. Křída se vyznačuje snadnou zpracovatelností, neobsahuje žádné toxické prvky, má dobrou bělost, ale kvůli své biogenezi nemůže dosáhnout maximální bělosti. Částice mají tvar destiček a vyznačuje se vysokou mírou odolnosti proti opotřebení. V křídě se nalézají velmi malé množství znečišťujících prvků, jako jsou oxid křemičitý, organické siřičitany a siřníky, vyskytující se, jako pyrit. Všechny tyto prvky lze snadno odstranit s výjimkou několika siřičitanů. Po mytí (v suchém stavu) je křída rozdělena dle velikosti zrn, aby co nejvíce odpovídala následnému použití. [2]

Vápenec a mramor mají oproti křídě pevnější strukturu horniny a jejich těžba je náročnější. Vznik mramoru je doprovázen silnou metamorfózou, kvůli které mají přítomné nečistoty dostatečnou velikost ke snadnému odstranění. Mramor obsahuje nechtěné minerály, jako grafit, sulfidy nebo tmavé silikáty zvyšující jeho abrazivitu. Mramor má větší hustotu a pevnost než vápenec a křída, kvůli vysoké rekrytalizaci, která nastala během jeho vzniku za vysokých tlaků a teplot. [26] Vápenec je oproti tomu podobný křídě, ale má větší hustotu a hmotnost, protože byl zhutněn geologickými procesy a stejně, jako křída vznikl z usazených vápnitých schránek živočichů a rostlin. [27] Křída, vápenec a mramor se neliší pouze ve stupni bělosti, ale mají i odlišnou abrazivitu, velikost zrn a rozdílný stupeň pohlcování světla. U křídě lze snadno měnit velikost částic a třídít je podle velikosti. Vápenec a mramor však lze upravovat pouze



v omezených mezích. Výsledná velikost částic závisí především na jejich surové struktuře. Abrazivita plniva je spojena s tvarem částic. Jelikož křída i mramor patří k horninám uhličitanu vápenatému, mají stejný destičkovitý tvar částic. Rozdíl mezi nimi je v hranách destiček. Křída má destičky se zaoblenou hranou, což způsobuje menší abrazivitu. Oproti tomu mramor má částice destičkovitého tvaru s ostrými hranami, které způsobují větší abrazivitu. Abrazivita se dá snížit mletím na jemné částice, které abrazivitu potlačují. [2]

Uhličitan vápenatý se ve větším množství začal používat od 18. a 19. století. Těžil se v lomech, ale po vytěžení obsahoval nečistoty, jako jsou hlínové nebo jílové vrstvy či křemičitany. [27] Na jejich odstranění (separaci) se používal následující postup: vytěžená křída byla nejprve rozdrčena na jemný prášek, který byl vložen do vodního kanálu. Jelikož všechny nečistoty byly těžší než křída, spadly na dno a na hladině zůstala plavat pouze jemná křída. Následně byly nečistoty ručně posbírány a křída dále plavala s vodou kanálem, který vedl přes sběrnice. V první sběrnici zůstávala nejhrubší křída a v poslední ta nejjemnější. Použitá voda se následně vracela zpět do oběhu a z křídly se dělala kaše, která se následně sušila a vytvářela tzv. bloky, určené k přepravě. Křída byla využívána v čistících prostředcích, olejomalbách nebo v zemědělství na hnojení pole. Nic z toho však nevedlo k dlouhodobému vývoji a výroba mocně kolísala do doby, než došlo k rozvoji gumárenského průmyslu, plastikářského průmyslu a výrobě zasklívacích tmelů tvořených křídou a lněným olejem. Křída u tmelů zajišťovala dostatečnou pružnost i po jejich vytvrdnutí. [2]

Těžba uhličitanu vápenatého se uskutečňuje po celém světě, ale ne všechna ložiska jsou k těžbě vhodná. Existuje mnoho ložisek s uhličitanem vápenatým, které se dají použít na výrobu cementu, či kamenů, ale jen málo ložisek má dostatečnou čistotu, aby mohlo být použito jako plnivo. Tyto lomy musí být dobře přístupné a nesmí být náročné na těžbu. I s těmito předpoklady však musí přírodní uhličitan vápenatý projít procesem mineralizace, aby se shodoval s požadavky průmyslu. [2]

Aby mohl být mramor použitý ke svému účelu, musí projít několika fázemi: drčením, mletím, minerálním praním, optickým tříděním, flotací, odvodňováním, sušením, skladováním, balením a přepravou. Proces třídění je nutný z několika důvodů: vytěžený materiál je znečištěn jílem a pískem, v hornině jsou obsaženy minerály snižující bělost a dochází k zarůstání minerálů, které je možné odstranit flotací. [2]



Minerální praní se v procesu čištění několikrát opakuje. Minerální praní má odstranit z mramoru nečistoty, jako je písek a jíl. K praní se používá vibrační podložka a síto, přes které nečistoty propadávají. Proces praní nesmí být příliš intenzivní, aby se nerozpadla i požadovaná vápencová hornina a neodešla s nečistotami skrz síto pryč. V případě nedostatku vody lze místo mokrého praní použít suché. V tom případě je hornina sušena proudem vzduchu v rotujícím bubnu, který má v sobě otvory na propadnutí. [2, 28]

Po minerálním praní následuje proces optického třídění, které slouží k odstranění nečistot z materiálu pomocí ručního sběru nebo počítačové techniky. V současné době se již praktikuje třídění pomocí počítačové techniky, kde jsou využívány CCD kamery na snímání příchozího materiálu. Signál jde do počítače, který podle tvaru rozlišuje, zda se jedná o nečistotu či požadovaný materiál. Pro vápenec se jedná o konečnou fázi čištění, u mramoru je potřeba provést proces flotace. [2]

Při procesu flotace je oddělována minerální fáze rudy od nečistot, za přítomnosti vody nebo vzduchu. Existuje flotace přímá a nepřímá. Při použití přímé flotace se uhličitán vápenatý vynese na hladinu vody, zatímco při nepřímé flotaci zůstává ležet na dně. [29] Při separaci mramoru se obvykle používá nepřímá flotace, protože při přímé vzniká velké riziko, že na povrchu zůstanou také nežádoucí prvky. Mramor obsahuje více vedlejších složek nežli chtěných. Jako činidla při flotaci uhličitánu vápenatého se používají směsi odpovídající grafitu, nebo specifické kolektory, díky kterým lze každý prvek přimět ke vznášení se na vodní hladině. Flotace má několik fází zpracování: minerální fáze činidlem, suspenze buničiny, přidání vzduchu, tvorba pěny na povrchu kalu a odstranění pěny. Aby bylo rudu možné oddělit, je potřeba ji přivést do uvolněného stavu, kdy se k minerálu připojuje činidlo. K separaci je nutné mít velikost částic maximálně 100÷200 μm . [2]

K rozmělnování vápence na malé částice je potřeba velké množství energie, z toho důvodu je k výrobě plniva přednostně používán způsob mletí za sucha. Pouze v případě, pokud jsou požadovány částice malých rozměrů, kterých suché mlýny nejsou schopné dosáhnout, je používán způsob mletí za mokra. [2]

Suchá plniva se vyrábí ze všech třech hornin uhličitánu vápenatého: křídly, vápence a mramoru. Při výrobě suchých plniv je nutné primární produkt, který bývá mokrá vysušit, k čemuž slouží bubnové sušičky. Materiál se po vysušení přivádí do mlýna, kde se



surový produkt mele na menší částice. K mletí se používají různé druhy mlýnů, ale nejčastěji se používá kuličkový mlýn, který využívá ocelové kuličky k rozmělnění uhličitanu vápenatého. Materiál musí z mlýna rychle odcházet, aby nedošlo k opětovnému rozmělnění, při kterém dochází ke zbytečným ztrátám energie a rozmělněný uhličitan vápenatý se začne přichytávat na drtící prvky a zhoršovat výrobu. Třídění suchých plniv se provádí pomocí vzduchových klasifikátorů. [2, 28]

Vzduchové klasifikátory fungují na principu proudění vzduchu. Částice minerálního plniva jsou přiváděny do proudu vzduchu, který je rozděluje podle jejich velikosti. Pokud jsou částice lehké a padají menší rychlostí, než je rychlost proudu vzduchu, tak jsou unášeny proudem. Pokud mají stejnou rychlost, vznášejí se a pokud jsou těžší a padají rychleji, než je rychlost proudu vzduchu, spadnou na zem. Částice unášené proudem se přenáší do síla, jako hotový produkt, zatímco ostatní částice jdou znovu do kulového mlýna. Výhodu představuje to, že mlýn není zbytečně zatěžován již hotovými částicemi a zabrání se tak vzniku ultra jemných částic, které jsou pro výrobu nežádoucí. V případě potřeby více velikostí částic je možné použít více klasifikátorů v řadě. [2, 28]

Mokrý plniva se převážně používají v papírenském průmyslu, ale jejich použití je možné všude, kde jsou požadovány malé velikosti částic. K vyhovujícím parametrům lze dojít různými způsoby. Jeden z nich je mletím za sucha s následným naředěním na odpovídající koncentraci pevné látky. Další možnost je mletí za mokra na požadovanou hustotu, nebo mletím za mokra při nízké koncentraci a pozdějším dodání minerálu na požadovanou koncentraci. Po ukončení procesu mletí, je ve většině případů dokončena výroba plniva, ale existují případy použití uhličitanu vápenatého, kdy je požadován proces sušení. [2, 28]

Sušení se provádí dvěma různými způsoby. První je sušení primárního produktu, který byl zpracováván na suché plnivo. Sušením se odstraní přirozená vlhkost minerálů i vlhkost vzniklá například při flotaci. Druhý způsob je sušení plniv vyrobených za mokra, kdy není výhodné vyrábět plniva za sucha, kvůli vysoké energetické zátěži a požadovaným vlastnostem. Z důvodů energetické náročnosti sušení, musí být plnivo nejprve odvodněno pomocí sít a filtrů. [2, 28]

Poslední druh uhličitanu vápenatého je uměle vysrážený uhličitan vápenatý (PCC), který se používá jako náhrada přírodního uhličitanu vápenatého. Průměrná velikost



částic PCC je od $0,07 \div 2$ nm, bělost 95 až 96 %, hodnota absorpce oleje je 35 až 40 g / 100 g prášku a specifická plocha povrchu 10 až 25 m²/g. [2] PCC se vyrábí různými způsoby. Nejpoužívanější způsob výroby je vysrážení oxidem uhličitým, ale může se vyrábět i jako vedlejší produkt při výrobě amoniaku. Často se PCC vyrábí přímo na místě výroby papíru, kdy je vysrážený uhličitán vápenatý přímo dopravován do papírenského stroje. Předpokladem pro kvalitní výrobek je čisté vápno bez obsahu železa či manganu. Výroba probíhá tak, že je vápno hašeno hydroxidem vápenatým, dokud se kompletně nepřemění na uhličitán vápenatý. Proces lze řídit tlakem, teplotou a časem, kdy se přidávají jednotlivé látky, na čemž závisí i jeho krystalická forma. [2, 27]

V termoplastech a reaktoplastech se ročně spotřebuje více než 3,5 milionu tun uhličitánu vápenatého. U elastomerů se spotřeba pohybuje okolo 2,5 milionu tun, a dokonce i lepidla a tmely spotřebují jako plnivo asi 900 000 tun uhličitánu vápenatého. [2] Jak je patrné, uhličitán vápenatý je průmyslově používán ve velkém množství, a to zejména z důvodu jeho příznivých vlastností: má vysokou chemickou čistotu, díky které nepodléhají polymery rychlému stárnutí, vyznačuje se nízkou abrazivitou, pomáhá snižovat spotřebu drahých pigmentů, jako je kysličník uhličitý, a to z důvodu jeho vysoké bělosti a nízkému indexu lomu. Zároveň z něho může být, ale vyroben i kvalitní barevný produkt. [2] Porovnání vlastností uhličitánu vápenatého a ostatními minerálními plnivými je uvedeno v tab. 2.3. Pokud je do termoplastů přidán jemně mletý uhličitán vápenatý, zvyšuje se tuhost polymeru bez toho, aniž by byla výrazně ovlivněna rázová houževnatost. Při výrobě tenkostěnných výrobků eliminuje smršťení materiálu, je netoxický a bez chuti. [2]

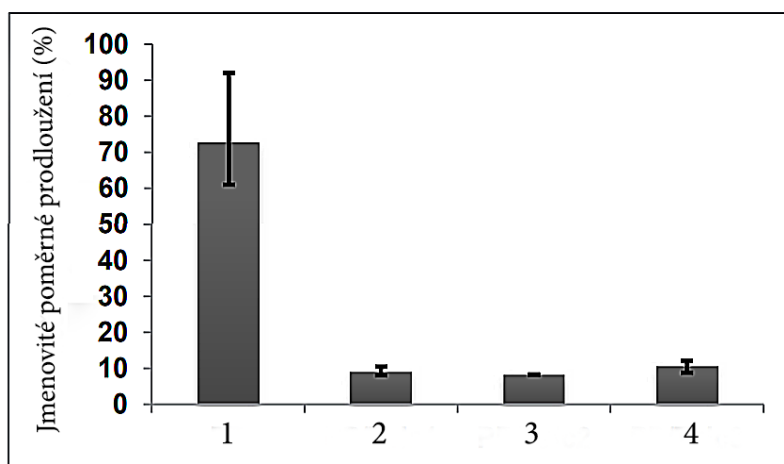
Tab. 2.3 Porovnání vlastností minerálních plniv [2]

	Uhličitán vápenatý	Kaolin	Mastek
ISO-bělost [%]	85-97	75-85	70-90
index lomu	1,65	1,55	1,57
poměr stran	1	5-15	5-100
pH	8,6	3-5	7
abrazivita	3-20	10-20	10

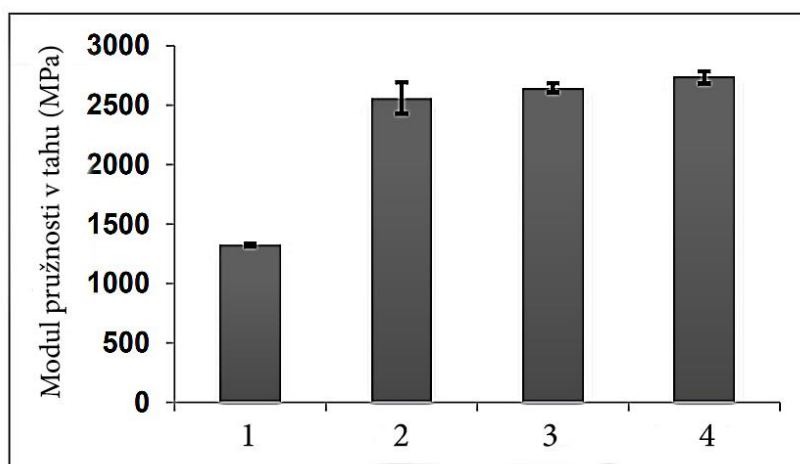
Porovnání vlastností polypropylenu s uhličitánem vápenatým a talkem, provedl ve své studii Ammar [30], vytvořil tři kombinace polypropylenu s talkem a uhličitánem



vápenatým, které měly různý poměr a velikost částicového plniva. Obsah plniva v polypropylenu byl 30 hm. %. Těchto 30 hm. % bylo rozděleno mezi talek a uhličitán vápenatý v procentuálním poměru 98/2 (talek/uhličitán vápenatý), 80/20 a 70/30. Na těchto vzorcích hodnotil pevnost v tahu, rázovou houževnatost metodou Charpy, krystalizaci, teplotu tání a odolnost proti otěru. [30]



Obr. 2.1 Jmenovité poměrné prodloužení při přetržení pro polypropylen s 30 hm. % částicového minerálního plniva (MP) v různém procentuálním poměru talek/uhličitán vápenatý (1 - PP, 2 – PP+MP 98/2, 3 – PP+MP 80/20, 4 - PP+ MP 70/30) [30]

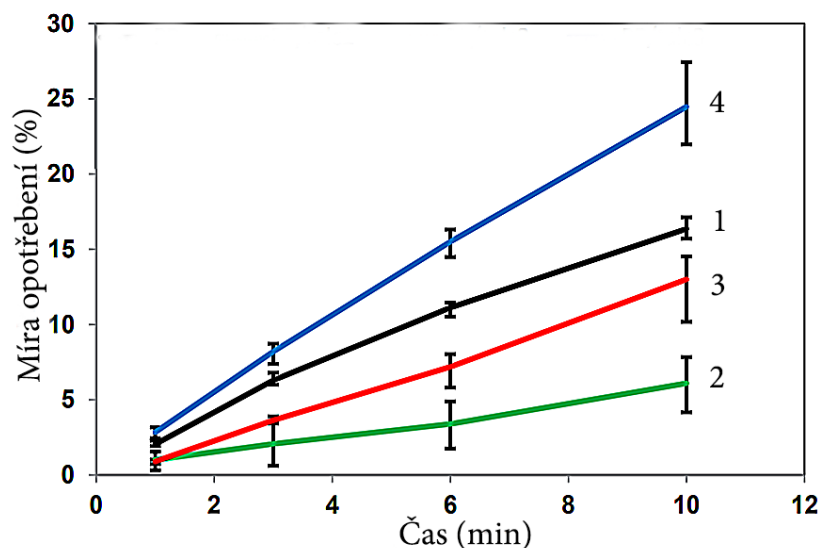


Obr. 2.2 Modul pružnosti v tahu polypropylenu s 30 hm. % částicového minerálního plniva (MP) v různém procentuálním poměru talek/uhličitán vápenatý (1 - PP, 2 – PP+MP 98/2, 3 – PP+MP 80/20, 4 - PP+ MP 70/30) [30]

Hodnocení vlivu minerálního plniva na krystalizaci materiálu bylo provedeno metodou diferenční snímací kalorimetrie. Měření probíhalo při ohřevu materiálu



z teploty $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ na $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ s rychlostí zahřívání $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (v inertní atmosféře dusíku). Ammar zjistil, že talek s uhlíčanem vápenatým působí, jako nukleační činidlo a urychluje počátek krystalizace polypropylenu a tím i jeho stupeň krystalinity. [30] Z výsledků dále vyplynulo, že částicová plniva ovlivňují odolnost vůči abrazi a zlepšují tuhost polypropylenu na úkor jeho pevnosti viz obr. 2.1 až obr. 2.3. [30]



Obr. 2.3 Opotřebení polypropylenu s 30 hm. % částicového minerálního plniva (MP) v různém procentuálním poměru talek/uhlíčan vápenatý (1 - PP, 2 - PP+MP 98/2, 3 - PP+MP 80/20, 4 - PP+MP 70/30) [30]



3 Experimentální část

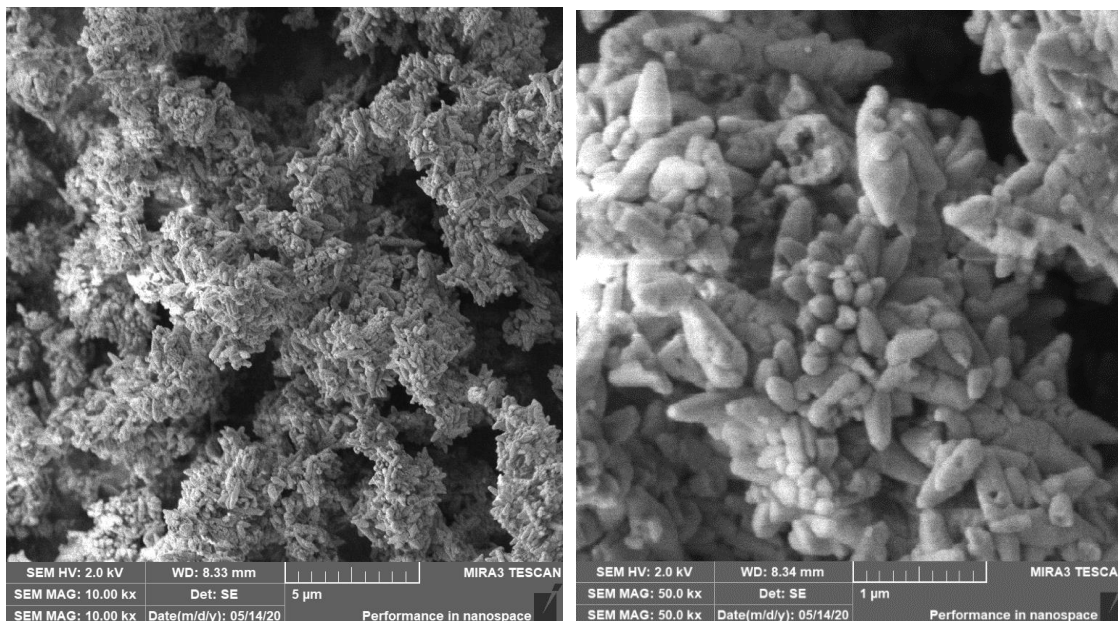
Experimentální část bakalářské práce se zabývá vlivem uhličitanu vápenatého (CaCO_3) na strukturní, termické a mechanické vlastnosti výstřiků z biopolymeru PLA. Pro experimentální měření byly připraveny polymerní vzorky obsahující 1,5, 5 a 10 hm. % CaCO_3 . Rozsah množství minerálního plniva byl volen na základě souběžně probíhající studie, která se zabývá možností jeho využití v biokompozitech PLA s celulózovými vlákny, přičemž nejvyšší používané množství CaCO_3 je zde 10 hm. %. V rámci experimentální práce je dále provedena materiálová studie, která se zabývá hodnocením vlivu uhličitanu vápenatého na krystalizaci PLA při různých rychlostech chlazení (5 až 40 $^\circ\text{C}/\text{min}$). Tyto výsledky budou posléze použity pracovníky katedry strojírenské technologie k hodnocení kinetiky neizotermní krystalizace PLA vlivem přídavku minerálních plniv.

3.1 Materiálová charakteristika polymerního systému

Pro výrobu zkušebních vzorků byl použit biopolymer PLA od firmy Nature Works LLC s obchodním označením Ingeo™ 3001D, který se stává z 98,6 % L-isomerů a 1,4 % D-isomerů. Polymer obtížně krystalizuje a je určen především pro technologii vstřikování k výrobě transparentních dílů spotřebního průmyslu s teplotní odolností do 50 $^\circ\text{C}$ (příbory, talíře, šálky, obaly pro kosmetiku a outdoorové zboží). Jedná se o bezpečný, netoxický a snadno recyklovatelný polymer splňující bezpečnostní podmínky Evropské unie. Teplota tání materiálu je ca 180 $^\circ\text{C}$, jeho hustota dosahuje hodnoty 1,24 g/cm^3 , pevnost v tahu 62 MPa, jmenovité poměrné prodloužení při přetržení 3,5 %, pevnost v ohybu 108 MPa a modul pružnosti v ohybu 3600 MPa (stanoveno dle ASTM norem). [31]

Jako plnivo byl použit vysrážený uhličitan vápenatý od firmy Honeywell s čistotou $\geq 98,5$ %, molární hmotností 100,09 g/mol a teplotou rozkladu 825 $^\circ\text{C}$. [24] Střední velikost částic dosahuje průměrné hodnoty < 1 μm . Velikost a distribuce částicového plniva byla stanovena pomocí optického analyzátoru Horiba LA-920, který kombinací wolframové lampy o výkonu 50 W a helium neonového laseru o výkonu 1mW umožňuje měřit částice o velikosti 0,02 až 2000 μm . Velikost částicového plniva je zřejmá také z mikroskopických snímků, viz obr. 3.1, které byly pořízeny snímacím elektronovým mikroskopem Tescan Mira3.





Obr. 3.1 Mikroskopické snímky částic uhličitanu vápenatého (SEM)

3.2 Výroba zkušebních vzorků

Zkušební vzorky pro hodnocení strukturních, termických a mechanických vlastností byly zhotoveny vstřikováním do dvoudeskové vstřikovací formy s dvěma tvarovými dutinami odpovídající tvaru víceúčelových zkušebních těles typu A dle ČSN EN ISO 3167. Vstřikování bylo realizováno na hydraulickém vstřikovacím stroji Arburg Allrounder 520 S 1600-290. Materiál pro vstřikování byl připraven ve formě masterbatche – granulátu, na laboratorním mikro kompaundéru s koncentrací uhličitanu vápenatého 36 hm. %. Jednoduchým mísením s PLA bylo následně na vstřikovacím stroji dosaženo materiálových systémů se 1,5, 5 a 10 hm. % CaCO_3 v PLA. Samotná kompaundace materiálů byla provedena v tavící komoře mikro kompaundéru Xplore MC 15 HT s dvěma kónickými šneky při teplotě taveniny $200\text{ }^\circ\text{C}$ a rychlostí otáček 100 min^{-1} . V tavící komoře se nachází vestavěný recirkulační kanál, který umožnil rovnoměrnou distribuci plniva v polymeru. Vlastní vstřikování zkušebních těles bylo provedeno v souladu s ČSN EN ISO 291-1 za technologických podmínek uvedených v tab. 3.1. Materiál byl před vstřikováním sušen při teplotě $80\text{ }^\circ\text{C}$ pod dobu 16 hodin ve vakuové sušárně Binder VD53.

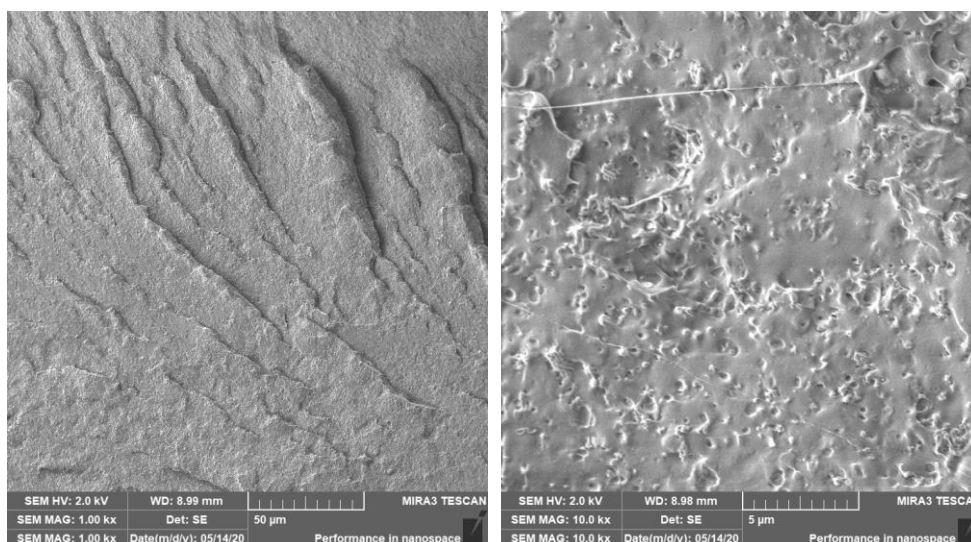
Rovnoměrné rozložení minerálního plniva v polymeru bylo ověřeno pomocí elektronové mikroskopie. Zkušební vzorky byly zchlazeny v laboratorním mrazícím boxu



Fryka B35-50 na teplotu $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu 12 hodin a následně přeraženy rázovým kladivem. Z takto přeražených těles byly odebrány vzorky lomových ploch, které byly za pomoci uhlíkové pásky připevněny na terčíky a na zařízení Leica EM ACE200 povrchově pokoveny stříbrem (tloušťka vrstvy: 3 nm). Pokovené vzorky byly vloženy do stojánu a do komory mikroskopu (Tescan Mira 3), kde byly za působení vakua vystaveny elektronovému svazku, který vytváří obraz interakce se zkoumanými vzorky, viz příklad na obr. 3.2.

Tab. 3.1 Parametry vstřikování při výrobě zkušebních těles [1]

Parametr		Hodnota	Jednotka		
Teplota temperačního média formy		20	$^{\circ}\text{C}$		
Doba cyklu		60	s		
Doba dotlaku		40	s		
Velikost dotlaku		50	MPa		
Velikost dávky		36	cm^3		
Bod přepnutí na dotlak		11	cm^3		
Vstřikovací rychlost		25	cm^3/s		
Obvodová rychlost šneku		20	m/min		
Uzavírací síla formy		400	kN		
Teplotní profil tavící komory stroje					
Násypka	4. zóna	3. zóna	2. zóna	1. zóna	Tryska
$35\text{ }^{\circ}\text{C}$	$175\text{ }^{\circ}\text{C}$	$185\text{ }^{\circ}\text{C}$	$190\text{ }^{\circ}\text{C}$	$190\text{ }^{\circ}\text{C}$	$195\text{ }^{\circ}\text{C}$



Obr. 3.2 Mikroskopické snímky lomové plochy PLA s 10 hm. % uhlíčanu vápenatého (SEM)



3.3 Vliv uhličitanu vápenatého na termické vlastnosti a krystalizaci PLA

Termické vlastnosti a krystalizace polymerních systémů PLA s uhličitanem vápenatým jsou sledovány pomocí metod termické analýzy: diferenční snímací kalorimetrie (DSC) a termogravimetrie (TG). Tvarová stálost polymerních systémů za zvýšených teplot je hodnocena metodou stanovení průhybu při zatížení (HDT). V praxi lze tvarovou stálost za vyšší teploty hodnotit také metodou Vicat (ČSN EN ISO 306), avšak s ohledem na geometrii plniva a charakter zkoušky je metoda HDT vhodnější.

Metodou DSC byly sledovány především průběhy primární krystalizace polymerních systémů z taveniny a sekundární (studené, dodatečné) krystalizace při jejich ohřevu v závislosti na různém množství CaCO_3 v polymeru a rozdílných podmínkách jeho chlazení. DSC metoda umožnila hodnotit také stupeň krystalinity materiálů. Ten je stanoven jednak z první fáze ohřevu a z druhé fáze ohřevu materiálů po odstranění jejich tepelné historie. Výsledky stanovené z první fáze ohřevu odpovídají strukturnímu stavu výstřiků (po chlazení ve vstřikovací formě), výsledky z druhé fáze ohřevu, jež následovala po chlazení vzorků v DSC kalorimetru různou rychlostí (5 až 40 °C/min), vypovídají o nadmolekulární struktuře polymerů, kterou lze dosáhnout při řízené (pomalé) rychlosti chlazení. Metodou TG byl sledován termický rozklad polymerního systému v závislosti na množství CaCO_3 v PLA.

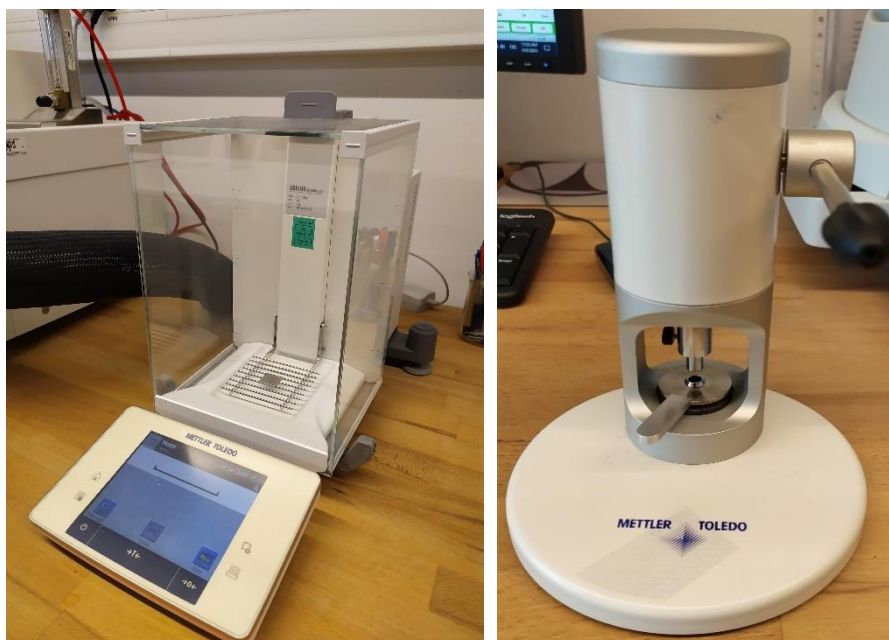
3.3.1 Strukturní analýza polymerních systémů metodou DSC

Studium termických a strukturních vlastností při definovaném teplotním zatížení bylo provedeno na kalorimetru Mettler Toledo DSC 1/700 dle ČSN EN ISO 11357. Při měření byly sledovány následující teplotní charakteristiky: teplota tání ($T_{p,m}$), teplota skelného přechodu (T_g), stupeň krystalinity (x_c), změna měrné tepelné kapacity (Δc_p), teplota a entalpie primární ($T_{p,c}$, ΔH_c) a sekundární krystalizace ($T_{p,cc}$, $T_{p,pc}$, ΔH_{cc} , ΔH_{pc}). Testování probíhá na principu porovnávání dvou vzorků, z nichž jeden je studovaný a druhý referenční (obvykle vzduch, který je teplotně inertní v daném teplotním rozsahu). [32] Oba dva vzorky, které jsou zalisované v hliníkové pánvičce, jsou umístěny na termoelektrický disk kalorimetru a podrobeny lineárnímu ohřevu a chlazení. Během ohřevu a chlazení se plynule mění rychlost tepelného toku ve vzorku, která je úměrná okamžité měrné tepelné kapacitě. Oba dva vzorky se zahřívají, resp. ochlazují při stejném



teplotním programem, přičemž principem DSC je udržení stejné teploty studovaného a referenčního vzorku. Aby vzorky zůstaly na stejné teplotě, bude nutné do každého vzorku dodávat rozdílnou tepelnou energii. Výstupem diferenční snímací kalorimetrie je tak grafická závislost změny tepelného toku mezi vzorky v závislosti na teplotě nebo čase.

Strukturní analýza materiálů metodou DSC byla provedena na vzorcích, které byly odebrány příčným řezem ze střední části výstřiků – víceúčelových zkušebních těles. Pro zajištění dostatečné reprodukovatelnosti měření bylo nutné minimalizovat metodické faktory, které ovlivňují výsledky DSC analýzy, jež souvisí zejména s homogenitou vzorků a jejich hmotnostmi. Odříznuté vzorky byly proto dále vloženy do čelistí rotačního mikrotomu Leica RM 2255, z nichž byly připraveny mikrotomové řezy o konstantní tloušťce 250 μm po celé délce průřezu. Hmotnost studovaných vzorků byla $(9,7 \pm 0,2)$ mg. Pro měření hmotnosti byly použity analytické váhy Mettler Toledo XSE 105 Dual Range s přesností 0,01 mg, viz obr. 3.3. Vzorky byly následně pomocí ručního lisu Mettler Toledo (viz obr. 3.3) zalisovány do hliníkové pánvičky s víčkem a vloženy do zásobníku kalorimetru (viz obr. 3.4), odkud byly automaticky pomocí podavače vkládány do měřící cely s termoelektrickým diskem.



Obr. 3.3 Analytické váhy Mettler Toledo XSE 105 Dual Range (vlevo) a ruční lis (vpravo)

Pro měření vzorků byl vytvořen teplotní program, který se skládal z jejich ohřevu a chlazení různými rychlostmi. Ohřev polymerních systémů probíhal vždy od teploty 0 $^{\circ}\text{C}$

do roztavení, tj. do teploty 200 °C, rychlostí 10 °C/min. První fáze ohřevu umožnila zhodnotit vliv množství CaCO₃ na krystalizaci reálného PLA výstřiku, který byl zhotoven vstříkáním při teplotě taveniny ca 190 °C a teplotě temperačního média formy 20 °C (viz kap. 3.2), tedy za termodynamických podmínek, při nichž samotný polymer PLA vykazuje minimální krystalizaci z taveniny. Následně byl materiál chlazen rychlostí 5, 10, 20 nebo 40 °C/min a opětovně zahříván rychlostí 10 °C/min. Z této „druhé“ fáze ohřevu byly naměřeny termické vlastnosti umožňující studium průběhu krystalizace PLA v závislosti na množství CaCO₃ při různých rychlostech chlazení (5 až 40 °C/min). Studium termických vlastností bylo provedeno v inertoní atmosféře dusíku za konstantního tlaku s rychlostí průtoku média 50 ml/min, jehož úkolem je zamezit předčasně degradaci vzorku.



Obr. 3.4 DSC kalorimetr Mettler Toledo DSC 1/700

Z naměřených DSC křivek byly stanoveny teploty jednotlivých endotermních (T_g , $T_{p,m}$) a exotermních reakcí ($T_{p,cc}$, $T_{p,pc}$, $T_{p,c}$) a také změny entalpií fázových přeměn (tání a krystalizace), které jsou výsledkem integrace části DSC křivky v daném teplotním intervalu fázové přeměny (ΔH_{cc} , ΔH_{pc} , ΔH_m , ΔH_c). Teplota počátku a konce fázové přeměny byla stanovena pomocí první derivace DSC křivky, která lépe zobrazuje její rychlost, tedy



i počátek a konec fázové přeměny. V oblasti skelného přechodu dochází k plynulému nárůstu tepelného toku a jeho teplota (T_g) je stanovena jako inflexní bod křivky.

Příklady DSC křivek PLA s CaCO_3 ve fázi ohřevu a chlazení jsou uvedeny na obr. 3.5 a obr. 3.6. Při ohřevu materiálu (viz obr. 3.5) nastává nejprve skelný přechodu ($T_g = 61^\circ\text{C}$), jedná se o endotermický proces, při kterém materiál ztrácí svou pevnost, křehkost a zvyšuje houževnatost. Velikost změny měrné tepelné kapacity v oblasti skelného přechodu (Δc_p) je nepřímo úměrná stupni krystalinity materiálu. Při dalším ohřevu dochází v materiálu k dodatečné sekundární (studené) krystalizaci (exotermický proces, který nastává u materiálu ca při teplotě 81°C). Sekundární krystalizace je důsledkem omezené primární krystalizace materiálu z taveniny a je tím větší, čím rychleji je materiál při tuhnutí ochlazován. Při dalším ohřevu nastává endotermický proces tání materiálu se střední teplotou tání krystalitů $T_m = 169^\circ\text{C}$. V některých případech dochází u polymerních systémů před jejich roztavením ještě k sekundární krystalizaci, která souvisí s překrystalizací materiálu, tato oblast je na obr. 3.5 označena jako oblast sekundární krystalizace před roztavením. Při chlazení taveniny (viz obr. 3.6) nastává primární krystalizace, která určuje výslednou krystalinitu materiálu. Tato exotermní reakce je dána jak strukturálními předpoklady polymeru, tak i typem a množstvím přísad (tzv. nukleačních činidel) a v neposlední řadě i termodynamickými podmínkami ve fázi chlazení (teplotou a časem).

Z hodnot změn entalpie tání (ΔH_m) a sekundární krystalizace (ΔH_{cc} , ΔH_{pc}) byl dle rovnice (1) stanoven stupeň krystalinity materiálu (x_c) v závislosti na množství CaCO_3 v PLA polymeru, resp. stupeň krystalinity polymerních systémů, a to jak v závislosti na množství CaCO_3 v PLA polymeru, tak i na rychlosti chlazení (5 až $40^\circ\text{C}/\text{min}$).

$$x_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc} - \Delta H_{pc}}{\Delta H_{m100} \cdot (1 - w)} \quad (1)$$

kde je: x_c [-] – stupeň krystalinity

ΔH_m [J/g] – změna měrné entalpie tání

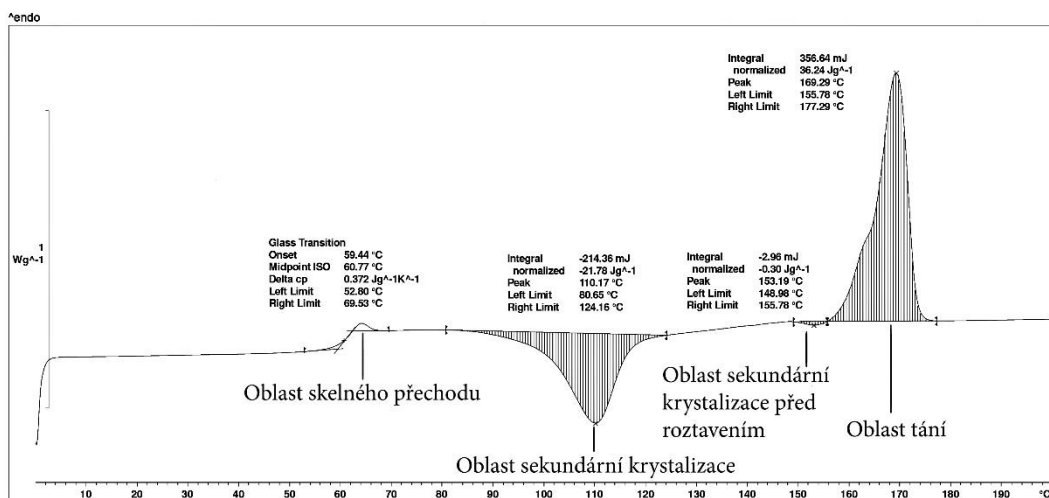
ΔH_{cc} [J/g] – změna měrné entalpie sekundární krystalizace

ΔH_{pc} [J/g] – změna měrné entalpie sekundární krystalizace před roztavením

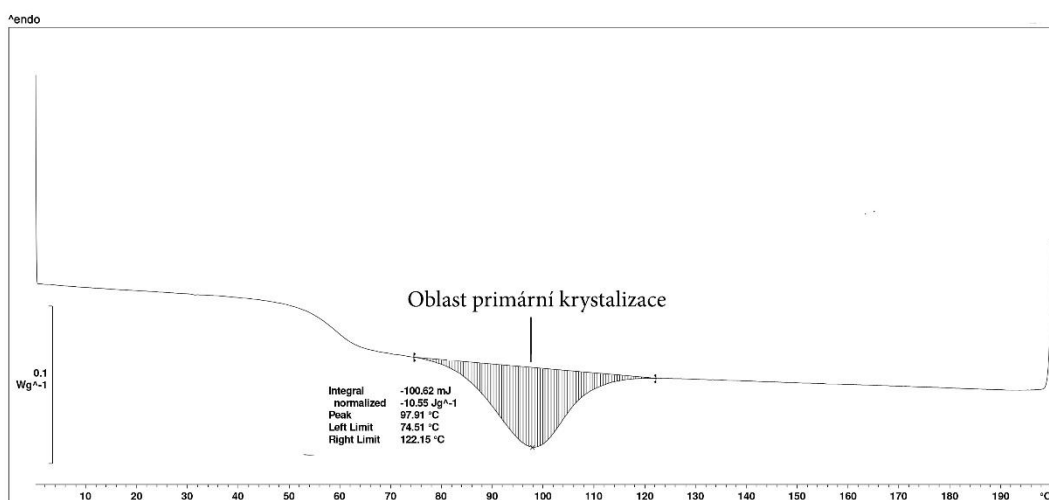
ΔH_{m100} [J/g] – změna měrné entalpie tání plně krystalického vzorku PLA = 93 J/g [1]



w [-] – podíl plniva ve zkušebním vzorku



Obr. 3.5 DSC křivka PLA s uhličitanem vápenatým ve fázi ohřevu (5 °C/min)



Obr. 3.6 DSC křivka PLA s uhličitanem vápenatým ve fázi chlazení (5 °C/min)

Tab. 3.2 Termické vlastnosti PLA výstřiků: entalpické přeměny ve fázi prvního ohřevu a stupeň krystalinity

Materiál	ΔH_m [J/g]	ΔH_{pc} [J/g]	ΔH_{cc} [J/g]	x_c [%]
PLA	38	-	29,78	8,8
PLA + 1,5 CaCO ₃	36,95	0,72	29,69	7,1
PLA + 5 CaCO ₃	35,69	2,07	26,87	7,6
PLA + 10 CaCO ₃	37,01	2,21	24,44	12,4

Výsledné hodnoty termických vlastností polymerních systémů, které jsou odrazem reálné vnitřní struktury výstřiků, jsou uvedeny v tab. 3.2 a tab. 3.3. Termické vlastnosti



PLA systémů umožňující studium kinetiky jejich krystalizace, v závislosti na různé rychlosti chlazení, jsou vyhodnoceny v tab. 3.4 a tab. 3.5

Tab. 3.3 Termické vlastnosti PLA výstřiků: teploty primární a sekundární krystalizace, teplota tání

Materiál	$T_{p,m}$ [°C]	$T_{p,pc}$ [°C]	$T_{p,cc}$ [°C]
PLA	172,7	-	105,7
PLA + 1,5 CaCO ₃	171,5	157,0	103,7
PLA + 5 CaCO ₃	169,1	154,7	99,3
PLA + 10 CaCO ₃	172,9	155,7	97,8

Tab. 3.4 Termické vlastnosti PLA systémů v závislosti na rychlosti chlazení (CR): entalpické přeměny, stupeň krystalinity a změna měrné tepelné kapacity v oblasti skelného přechodu

Materiál	CR [°C/min]	ΔH_m [J/g]	ΔH_{pc} [J/g]	ΔH_{cc} [J/g]	Xc[%]	ΔC_p [J/kg·K]
PLA	5	36,83	-	27,61	9,9	0,444
	10	37,58	-	32,46	5,5	0,482
	20	37,27	-	32,43	5,2	0,495
	40	37,20	-	32,38	5,2	0,476
PLA + 1,5 CaCO ₃	5	37,51	-	29,78	8,4	0,433
	10	37,34	-	30,34	7,6	0,470
	20	38,18	-	34,82	3,7	0,500
	40	38,00	-	34,85	3,4	0,480
PLA + 5 CaCO ₃	5	36,24	0,30	21,78	16,0	0,370
	10	36,04	1,19	21,31	15,3	0,410
	20	36,39	-	31,68	5,3	0,465
	40	35,93	-	31,26	5,3	0,438
PLA + 10 CaCO ₃	5	37,20	0,70	17,76	22,4	0,342
	10	36,54	1,70	17,32	20,9	0,348
	20	36,37	-	31,91	5,3	0,396
	40	35,41	-	30,84	5,5	0,406



Tab. 3.5 Termické vlastnosti PLA systémů v závislosti na rychlosti chlazení (CR):
 teploty sekundární krystalizace, teplota tání, teplota a změna entalpie primární krystalizace z taveniny

Materiál	CR [°C/min]	T _{p,m} [°C]	T _{p,pc} [°C]	T _{p,cc} [°C]	T _{p,c} [°C]	ΔH _c [J/g]
PLA	5	169,4	-	109,2	97,5	3,81
	10	169,6	-	109,2	95,8	0,28
	20	169,8	-	109,3	-	-
	40	169,8	-	109,3	-	-
PLA + 1,5 CaCO ₃	5	169,7	-	111,6	97,9	3,50
	10	169,6	-	109,4	98,0	2,13
	20	170,0	-	111,6	-	-
	40	170,2	-	111,3	-	-
PLA + 5 CaCO ₃	5	169,3	153,2	110,2	97,8	7,20
	10	169,1	154,9	103,8	97,8	6,72
	20	170,0	-	110,6	-	-
	40	170,1	-	109,9	-	-
PLA + 10 CaCO ₃	5	168,7	153,0	108,5	97,9	10,55
	10	168,4	154,0	100,8	97,5	9,56
	20	169,5	-	109,9	-	-
	40	169,3	-	108,3	-	-

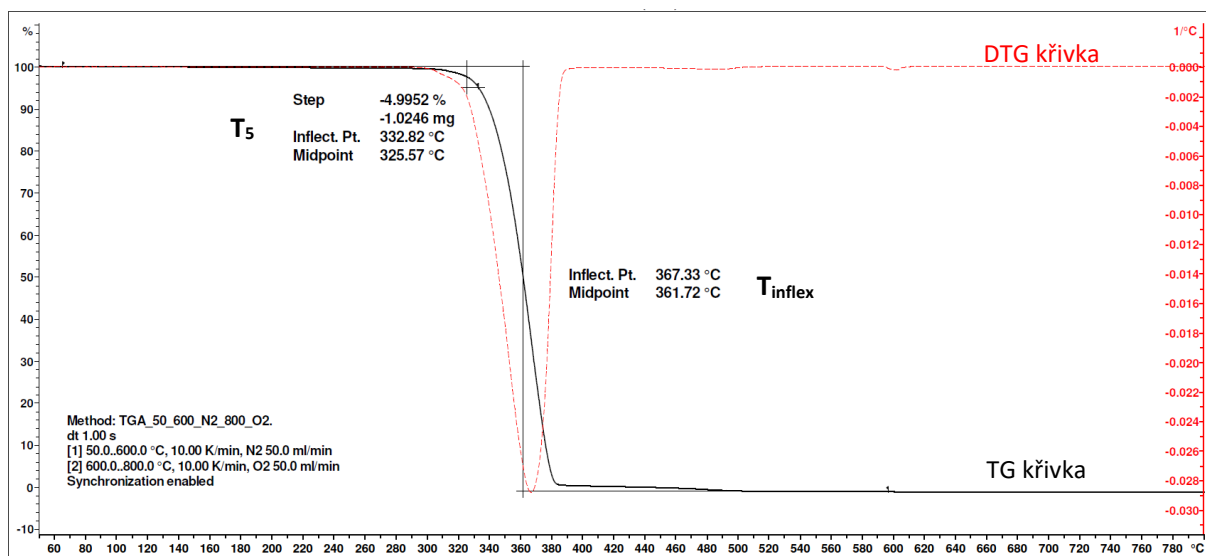
3.3.2 Stanovení teploty termického rozkladu polymerních systémů metodou TG

Termický rozklad polymerních systémů PLA byl studován pomocí termogravimetrie na zařízení TGA2 Mettler Toledo. Jedná se o metodu, při které je sledována změna hmotnosti vzorku, která probíhá v měřeném systému v závislosti na teplotě. Z termogravimetrické křivky, která znázorňuje závislost hmotnosti na teplotě, lze odečíst teploty hmotnostních změn, které souvisí s termickým rozkladem materiálu, případně jeho dehydratací apod.

V rámci experimentálního měření byly vzorky vystaveny lineárnímu ohřevu rychlostí 10 °C/min v rozsahu teplot od 50 °C do 800 °C, přičemž ohřev do 600 °C byl



realizován v inertní atmosféře dusíku (zabraňující předčasné oxidaci materiálu) a následně od 600 °C do 800 °C byly vzorky zahřívány v oxidační atmosféře dusíku (pro odstranění všech organických sloučenin materiálu). Rychlost průtoku plynného média byla 50 ml/min. Příklad TG křivky je uveden na obr. 3.7. Z naměřených TG křivek byly zjišťovány teploty termického rozkladu odpovídající úbytku 5 % hmotnosti materiálu (T_5) a při maximálním úbytku hmotnosti (T_{inflex}), který byl stanoven pomocí derivační křivky termogravimetrie (DTG), viz příklad na obr. 3.7. Hodnoty teplot termického rozkladu polymerního systému jsou uvedeny v tab. 3.6.



Obr. 3.7 TG a DTG křivka pro PLA (10 °C/min)

Tab. 3.6 Hodnoty teplot počátku termické degradace (T_5) a při maximálním úbytku hmotnosti materiálu (T_{inflex})

Materiál	T_5 [°C]	T_{inflex} [°C]
PLA	332,8	367,3
CaCO ₃	600,0	780,5
PLA + 1,5 CaCO ₃	292,5	345,3
PLA + 5 CaCO ₃	289,8	335,5
PLA + 10 CaCO ₃	282,0	332,5

3.3.3 Stanovení teploty průhybu při zatížení

Pro stanovení teploty průhybu při zatížení (v praxi označované jako HDT – Heat Deflection Temperature) bylo použito zařízení HDT/ Vicat A od firmy Zwick/Roell viz



obr. 3.8. Teplota průhybu při zatížení (T_f) značí teplotu, při níž průhyb zkušební tělesa (při zvyšování teploty konstantní rychlostí 120 °C/hod) dosáhne hodnoty smluvního průhybu, který odpovídá přírůstku deformace v ohybu 0,2 %. Zkouška byla provedena dle ČSN EN ISO 75-1/2 na zkušebních tělesech o rozměrech (80 x 10 x 4) mm, která byla obrobena z víceúčelových zkušebních těles. V průběhu zkoušky byla tělesa namáhána konstantním zatížením ve tříbodovém uspořádání v poloze naplocho tak, aby bylo dosaženo standardního ohybového napětí 1,8 MPa. Rozpětí mezi podpěrami zkušebních těles bylo 64 mm. Zatěžovací zařízení bylo umístěno do temperační lázně se silikonovým olejem o teplotě 27 °C. Před vlastním měřením byly zatížené vzorky vystaveny působení síly po dobu 5 minut, pro odstranění počátečního krípu. Následně byly zahřívány konstantní rychlostí až do okamžiku, než bylo dosaženo přírůstku deformace 0,2 %, který pro výše specifikované vzorky odpovídá smluvnímu průhybu 0,34 mm. Zaznamenané teploty, při níž se počáteční průhyb zkušebních těles zvýšil o smluvní průhyb, jsou uvedeny v příloze 6 a střední hodnoty pro dané materiálové systémy včetně směrodatných odchylek v tab. 3.7. Pro každou materiálovou strukturu byly testovány 3 vzorky.



Obr. 3.8 Zařízení HDT/ Vicat A od firmy Zwack/Roell



Tab. 3.7 Průměrné hodnoty teploty průhybu při zatížení PLA systémů

Materiál	T_f [°C]
PLA	$57,1 \pm 0,2$
PLA + 1,5 CaCO ₃	$55,7 \pm 0,3$
PLA + 5 CaCO ₃	$55,8 \pm 0,3$
PLA + 10 CaCO ₃	$55,7 \pm 0,3$

3.4 Vliv uhličitanu vápenatého na vlastnosti PLA

Vliv uhličitanu vápenatého na vlastnosti biopolymeru PLA byl sledován stanovením jeho tahových, ohybových a rázových vlastností metodou Charpy. Před vlastním zkoušením byly vstříkované vzorky kondicionovány v klimatické komoře po dobu 10 dnů, při teplotě 30 °C a relativní vlhkosti vzduchu 62 %.

3.4.1 Stanovení tahových vlastností

Tahová zkouška byla provedena ve standardním prostředí 23/50 na víceúčelovém zkušebním zařízení TiraTest 2300 s průtahoměrem MFL-300B a počáteční měřenou délkou 50 mm (viz obr. 3.9). Zařízení splňuje mezinárodní normy ČSN EN ISO 7500-1, ČSN EN ISO 9513 a ČSN EN ISO 527. Při tahové zkoušce byly stanoveny: modul pružnosti v tahu (E_t), pevnost v tahu (σ_m) a poměrné prodloužení po přetržení (ε_b). Zkušební vzorky typu A dle ČSN EN ISO 3167, resp. 1A dle ČSN EN ISO 527 byly upevněny do pneumatických čelistí a ve směru své podélné osy zatěžovány jednoosým tahem konstantní rychlostí 1 mm/min (v případě stanovení modulu pružnosti v tahu) nebo 5 mm/min (v případě stanovení pevnosti v tahu a poměrného prodloužení při přetržení). Aby nevznikla náběhová oblast na začátku křivky napětí/poměrné prodloužení, bylo při měření nastaveno pozitivní předpětí 2 N, což odpovídá počátečnímu poměrnému prodloužení < 0,05 %. Při dosažení předpětí 2 N byl na počáteční měřenou délku zkušebního tělesa přiložen průtahoměr, pomocí kterého bylo měřeno zvětšení počáteční měřené délky zkušebního tělesa, resp. stanoven jeho poměrné prodloužení. Pomocí snímací hlavy a průtahoměru byla zaznamenávána grafická závislost tahové síly na zvětšení počáteční měřené délky tělesa, resp. napětí na jeho poměrném prodloužení. Měření tahových vlastností bylo provedeno na 10 vzorcích od každého materiálového systému. Výsledné průměrné hodnoty včetně rozptylu měřených hodnot, vyjádřeného



směrodatnou odchylkou, jsou zaznamenány v tab. 3.8, dílčí výsledky jsou uvedeny v příloze 3. Modul pružnosti byl stanoven dle rovnice (2)

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

kde je: σ_1 [MPa] – napětí v tahu, při poměrném prodloužení ε_1

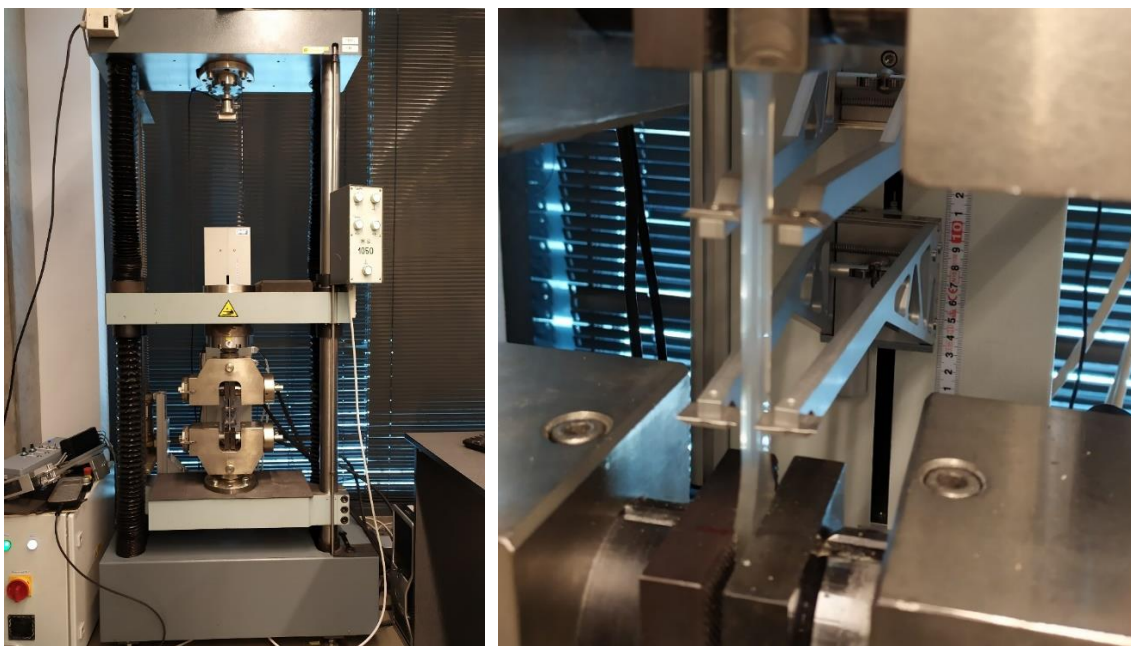
σ_2 [MPa] – napětí v tahu, při poměrném prodloužení ε_2

ε_1 [-] – poměrné prodloužení 0,0005 (0,05 %)

ε_2 [-] – poměrné prodloužení 0,0025 (0,25 %)

Tab. 3.8 Průměrné hodnoty tahových vlastností PLA systémů

Materiál	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ε_b [%]
PLA	3505 ± 37	61,2 ± 0,6	9,6 ± 2,8
PLA + 1,5 CaCO ₃	3642 ± 94	58,3 ± 0,6	5,26 ± 1,9
PLA + 5 CaCO ₃	3737 ± 39	56,8 ± 0,5	4,11 ± 0,6
PLA + 10 CaCO ₃	3986 ± 66	55,8 ± 0,3	3,17 ± 0,5



Obr. 3.9 Zkušební zařízení TiraTest 2300 (vlevo) s průtahoměrem MFL-300B (vpravo)

3.4.2 Stanovení ohybových vlastností

Ohybové vlastnosti materiálů byly stanoveny metodou tříbodového ohybu v souladu s ČSN EN ISO 178 na zařízení Hounsfield H10 KT (viz obr. 3.10) se snímací hlavou 500 N. Zkušební tělesa o rozměrech (80 x 10 x 4) mm byla získána obrobením ze střední části víceúčelového zkušební tělesa v souladu s ČSN EN ISO 20753 a ČSN EN ISO 178. Zkušební těleso obdélníkového průřezu umístěné na dvou podpěrách (ve vzdálenosti 64 mm) bylo zatěžováno trnem působícím uprostřed rozpětí podpěr konstantní rychlostí 2 mm/min. Zkouškou ohybem byly stanoveny: modul pružnosti v ohybu (E_f) a pevnost v ohybu (σ_{fM}). Pro zabránění vzniku zakřivené oblasti na počátku křivky napětí/deformace bylo použito předpětí 2 N. Výsledkem zkoušky bylo grafické znázornění ohybového napětí na deformaci. Modul pružnosti byl stanoven z rovnice (3), tj. z napětí a deformací odpovídající hodnotám 0,05 % a 0,25 %. Měření ohybových vlastností bylo provedeno na 6 vzorcích od každého materiálového systému. Výsledné průměrné hodnoty meze pevnosti v ohybu a modulu pružnosti v ohybu včetně směrodatných odchylek jsou uvedeny v tab. 3.9. Dílčí výsledky jsou pro jednotlivé polymerní systémy uvedeny v příloze 4.



Obr. 3.10 Zkušební zařízení Hounsfield H10 KT



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

kde je : σ_{f1} [MPa] – napětí v ohybu při průhybu s_1

σ_{f2} [MPa] – napětí v ohybu při průhybu s_2

ε_{f1} [-] – deformace ohybem 0,0005 (0,05 %), odpovídající průhybu s_1

ε_{f2} [-] – deformace ohybem 0,0025 (0,25 %), odpovídající průhybu s_2

Tab. 3.9 Průměrné hodnoty ohybových vlastností PLA systémů

Materiál	E_f [MPa]	σ_{fM} [MPa]
PLA	3499 ± 42	105,2 ± 0,6
PLA + 1,5 CaCO ₃	3545 ± 28	102,1 ± 1,2
PLA + 5 CaCO ₃	3722 ± 134	100,9 ± 0,2
PLA + 10 CaCO ₃	3918 ± 56	92,0 ± 2,8

3.4.3 Stanovení rázové houževnatosti metodou Charpy

Rázová houževnatost byla hodnocena metodou Charpy dle ČSN EN ISO 179-1. Zkušební tělesa ve tvaru hranolu o rozměrech (80x 10 x 4) mm byla obrobena z víceúčelových zkušebních těles, umístěna vodorovně na podpěry zkušebního zařízení Resil Ceast 5.5 (viz obr. 3.11) s rozpětím 62 mm a přeražena úderem rázového kyvadla. Směr rázu byl veden středem vzdálenosti mezi podpěrami na úzkou stranu (metoda ISO 179-1/1eU), zkušební těleso bylo ohýbáno nominálně konstantní rychlostí 2,9 m/s. Na začátku zkoušky byly stanoveny ztráty třením a v průběhu zkoušky byla měřena korigovaná energie spotřebovaná při přeražení zkušebních těles. K měření bylo použito rázové kyvadlo, které umožnilo, aby se rozsah absorbované energie nacházel mezi 10 % a 80 % nominální energie kyvadla. Zkouška byla provedena na 10 vzorcích pro každý materiálový systém. Z korigované energie spotřebované k přeražení zkušebního tělesa byla pomocí rovnice (4) stanovena výsledná rázová houževnatost Charpy. Průměrné hodnoty rázové houževnatosti se směrodatnými odchylkami jsou uvedeny v tab. 3.8 a dílčí výsledky v příloze 5. U všech vzorků došlo k úplnému přeražení odpovídající dle ČSN EN ISO 179-1 typu „C“.



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

kde je : a_{cU} [kJ/m²] – rázová houževnatost Charpy

E_c [J] – korigovaná energie spotřebovaná při přeražení zkušební vzorku

b [mm] – šířka zkušební vzorku

h [mm] – tloušťka zkušební vzorku

Tab. 3.10 Průměrné hodnoty rázové houževnatosti Charpy pro PLA systémy

Materiál	a_{cU} [kJ/m ²]
PLA	18,3 ± 1,1
PLA + 1,5 CaCO ₃	15,9 ± 1,3
PLA + 5 CaCO ₃	13,8 ± 1,5
PLA + 10 CaCO ₃	12,0 ± 1,4



Obr. 3.11 Zařízení Resil Ceast 5.5 pro testování rázové houževnatosti Charpy



4 Vyhodnocení a diskuse výsledků

V této části bakalářské práce jsou hodnoceny výsledky teplotních, strukturních a mechanických vlastností biopolymerních systémů PLA s přidavkem minerálního plniva na bázi uhličitanu vápenatého. Výsledky jsou hodnoceny na základě rozdílného hmotnostního množství uhličitanu vápenatého v matici PLA.

4.1 Hodnocení vlivu uhličitanu vápenatého na teplotní a strukturní vlastnosti PLA

Pro hodnocení teplotních a strukturních vlastností vzorků z biopolymeru PLA obsahujících uhličitan vápenatý byly provedeny materiálové analýzy prostřednictvím metod DSC, TG a HDT, které byly popsány v experimentální části bakalářské práce.

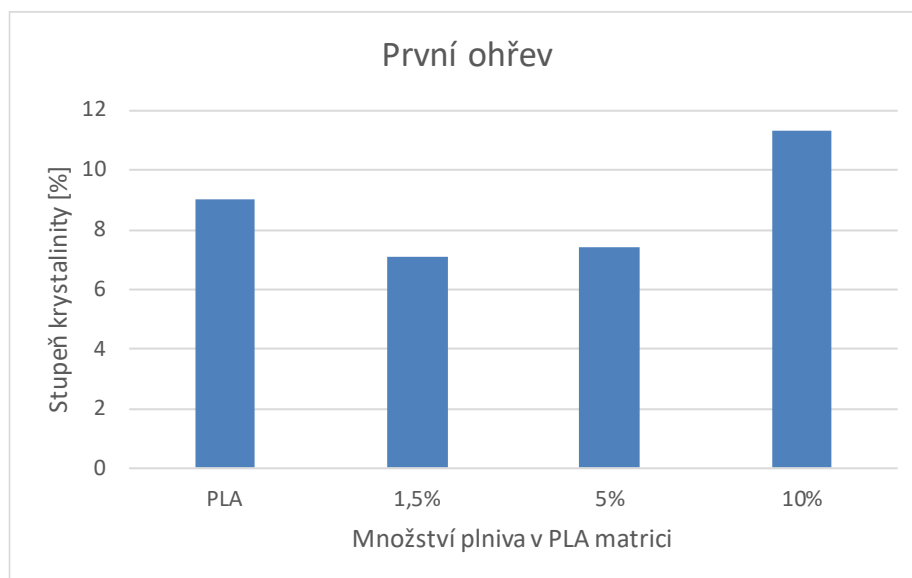
4.1.1 Vyhodnocení termických a strukturních vlastností metodou DSC

Měření termických a strukturních vlastností polymerních materiálů metodou DSC bylo provedeno v souladu s mezinárodním předpisem ČSN EN ISO 11357. Vzorky byly hodnoceny podle jednotlivých fází ohřevu a chlazení. Na začátku byl hodnocen první ohřev (před odstraněním tepelné historie materiálu), který umožnil zhodnotit vliv množství uhličitanu vápenatého na krystalizaci PLA v reálných podmínkách jejího zpracování, které odpovídají rychlému chlazení taveniny ve vstřikovací formě z teploty taveniny 190 °C na teplotu při vyjímání dílu z formy ca 40 °C (měřeno pyrometrem). Při celkové době výrobního cyklu 60 s, odpovídají zjištěné poznatky rychlosti chlazení materiálu ca 150 °C/min. Strukturní stav výstřiků, který je popsán na základě výsledků DSC analýzy z první fáze ohřevu, je ve vzájemném vztahu s měřenými vlastnostmi testovaných vzorků při mechanických zkouškách popisovaných v experimentální části. Z naměřených výsledků (viz tab. 3.2 a tab. 3.3) lze konstatovat, že přidáním 10 hm. % uhličitanu vápenatého dochází u výstřiků z biopolymeru PLA k mírnému nárůstu stupně krystalinity ca o 4 % (viz obr. 4.1). Pravděpodobný nukleační efekt uhličitanu vápenatého, který je naznačen zvýšením stupně krystalinity, byl však potlačen rychlým chlazením taveniny v procesu vstřikování, který odpovídá rychlosti ca 150 °C/min. Mírný pokles stupně krystalinity u PLA se 1,5 a 5 hm. % CaCO₃ (oproti čisté PLA) je statisticky nevýznamný a v případě většího množství měřených vzorků, které s ohledem na časovou náročnost měření a dostupnost zařízení nebylo možné realizovat, se lze domnívat, že



výsledky potvrdí, že přidáním tohoto množství minerálního plniva nedochází u PLA k nárůstu stupně krystalinity (za uvedených podmínek chlazení taveniny ve vstřikovací formě). Nukleační efekt uhličitanu vápenatého, který je však s ohledem na značnou rychlost chlazení taveniny eliminován, je patrný také ze změny hodnot entalpických přeměn při sekundární krystalizaci PLA systémů (ΔH_{cc}), kde je patrné, že čistá PLA vykazuje hodnotu $\Delta H_{cc} = 29,8 \text{ J/g}$, zatímco u PLA s 10 hm. % CaCO_3 je ΔH_{cc} nižší a odpovídá $24,4 \text{ J/g}$. Je obecně známo, že se zvyšujícím se stupněm krystalinity hodnoty entalpických přeměn v oblasti sekundární krystalizace (při dodatečném ohřevu materiálu) klesají. Dále lze konstatovat, že přidáním CaCO_3 došlo u PLA ke snížení hodnoty teploty ($T_{p,cc}$), při které nastává maximum dodatečné (sekundární) krystalizace: z ca $106 \text{ }^\circ\text{C}$ pro čistou PLA na ca $98 \text{ }^\circ\text{C}$ pro PLA s 10 hm. % CaCO_3 .

Nukleační účinek CaCO_3 byl dále posuzován na základě výsledků DSC analýzy pro vzorky, jež byly vystaveny výrazně pomalejšímu chlazení taveniny v kalorimetru rychlostí 5, 10, 20 a $40 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Naměřené hodnoty termických vlastností pro dané materiálové systémy a rychlosti chlazení jsou uvedeny v tab. 3.4, tab. 3.5 a v příloze 1, z nichž je mimo jiné patrné, že teplota skelného přechodu a teplota tání je při DSC měření dána typem a molekulární strukturou polymeru.



Obr. 4.1 Stupeň krystalinity PLA systémů pro první ohřev

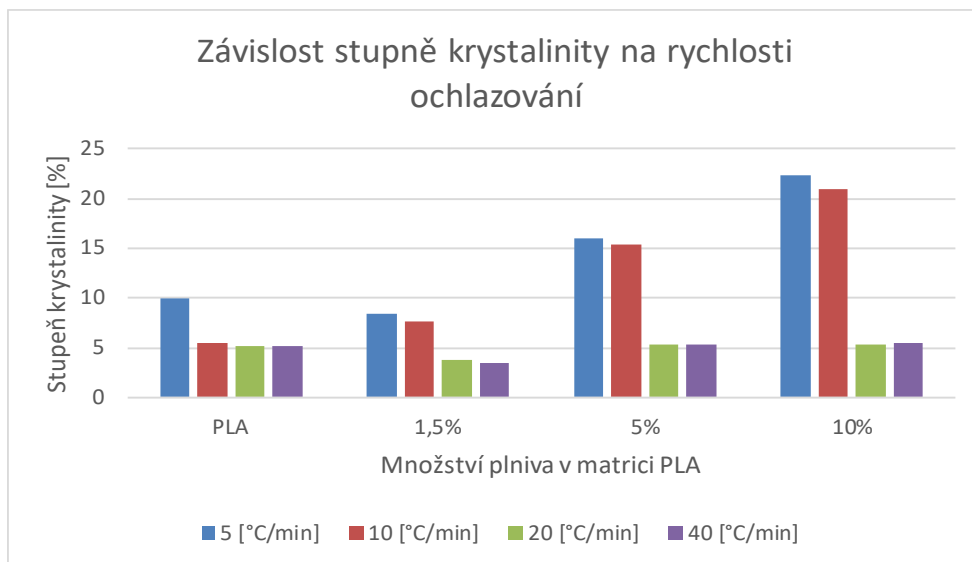
Z výsledků této části materiálové studie lze uvést, že s klesající rychlostí chlazení se u polymerního systému, který je schopen krystalizovat, zvyšuje stupeň krystalinity, viz



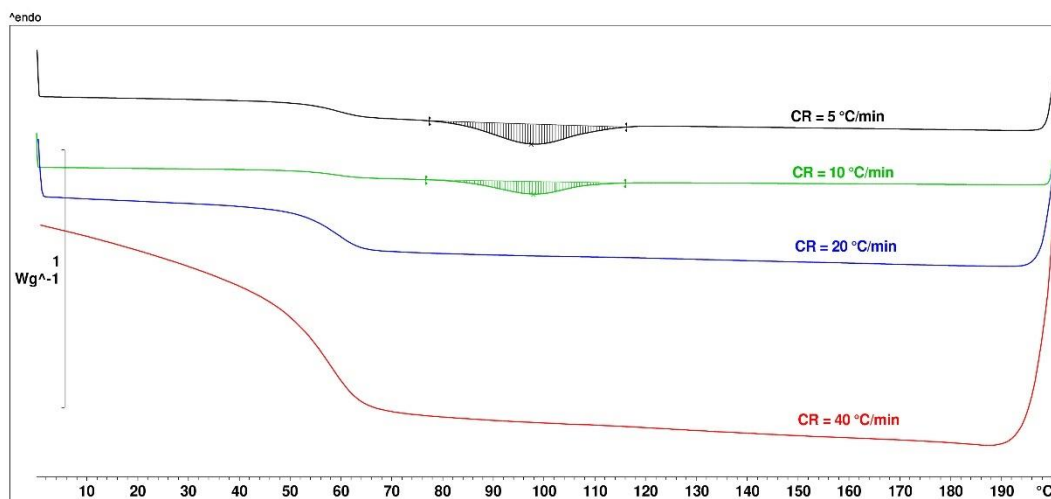
obr. 4.2. Tyto závěry korespondují s obecně známými poznatky při vytváření nadmolekulární struktury polymerů. Z obr. 4.2 je v této části diskuse výsledků (při daných rychlostech chlazení) důležitá změna stupně krystalinity biopolymeru PLA vlivem zvyšujícího se množství uhličitanu vápenatého. Nukleační účinek CaCO_3 byl při krystalizaci PLA zaznamenán pouze v případech s nižšími rychlostmi chlazení: 5 a 10 °C/min a při obsahu ≥ 5 hm. %. Nejvyšší stupeň krystalinity vykazují testované vzorky při rychlosti ochlazování 5 °C/min, které mají současně také největší obsah minerálního plniva. Nejvyšší stupeň krystalinity (x_c) vykazuje tedy vzorek s 10 hm. % uhličitanu vápenatého. Při rychlosti chlazení 5 °C/min je $x_c = 22,4$ %, což oproti čisté PLA představuje nárůst 2,3x a v případě rychlosti chlazení 10 °C/min až 3,8x.

U všech testovaných vzorků je při rychlostech ochlazování (CR) 5 a 10 °C/min měřitelná primární krystalizace (viz obr. 4.3), která způsobuje nárůst stupně krystalinity PLA systémů (vyšší rychlosti chlazení potlačují krystalizaci biopolymeru z taveniny). Použitý polymer PLA 3001D je materiál, který i při malých rychlostech chlazení: 5 a 10 °C/min velmi obtížně krystalizuje z taveniny. Podmínky pro primární krystalizaci PLA se zlepšují přidáním minerálního plniva na bázi uhličitanu vápenatého, který vykazuje obdobný efekt jako nukleační aditiva přidávaná do polymerů za účelem zvýšení jejich stupně krystalinity a tím i jejich konečných užitných vlastností. Tohoto účinku je u PLA zaznamenáno zejména až při obsahu ≥ 5 hm. %, zatímco u běžných nukleačních činidel tyto efekty nastávají při daleko menším množství v polymeru (viz obr. 4.4). Nukleační činidla, ale také některá minerální plniva (např. talk), urychlují počátek primární krystalizace, resp. teplotu maximálního růstu krystalitů ($T_{p,c}$) a tím podporují vyšší stupeň krystalinity materiálu. Např. Patnaik ve své studii [33] uvádí, že 5 hm. % nanoplniva na bázi talku posouvá teplotu krystalizace polypropylenu z 119,7 °C na hodnotu 125,1 °C (měřeno při rychlosti chlazení 10 °C/min), obdobné zjištění prokázal také Batteggazzore [34], který se zabýval vlivem talku na kinetiku krystalizace PLA. V rámci experimentálního měření bakalářské práce nebyl prokázán pozitivní vliv uhličitanu vápenatého na teplotu krystalizace PLA, přesto dochází jeho vlivem k nárůstu stupně krystalinity PLA.

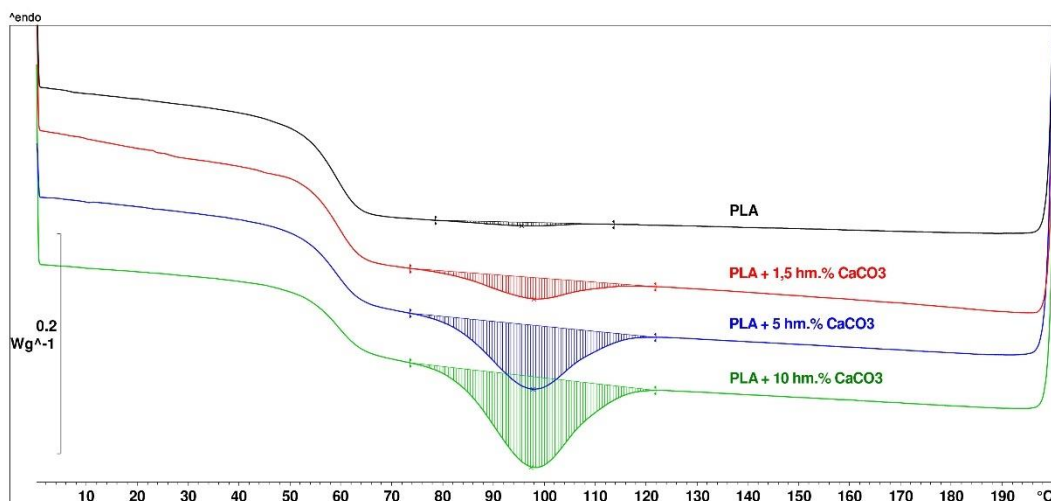




Obr. 4.2 Závislost stupně krystalinity na rychlosti ochlazování pro různé PLA struktury

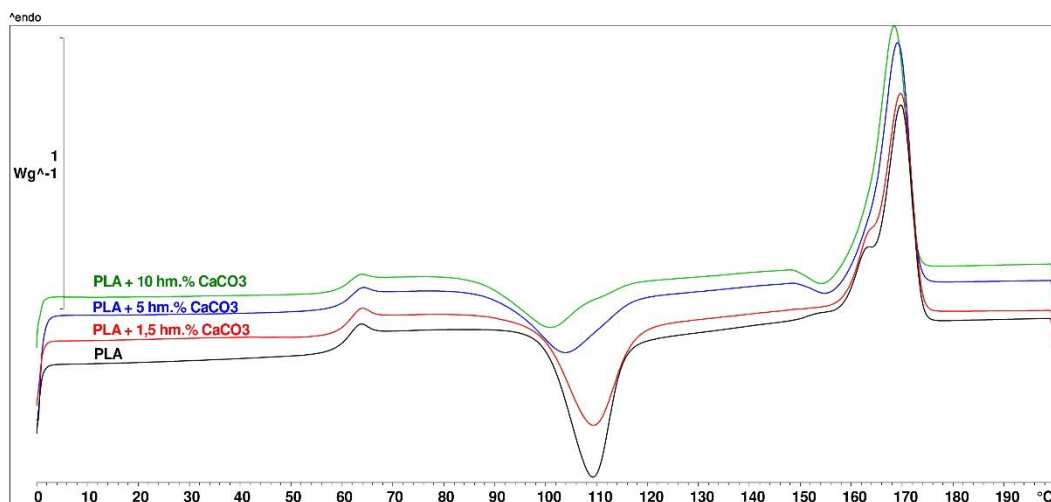


Obr. 4.3 DSC křivky ve fázi chlazení pro PLA s 10 hm. % CaCO₃ v závislosti na rychlosti chlazení (CR)



Obr. 4.4 DSC křivky ve fázi chlazení při rychlosti CR = 10 °C/min pro různé PLA struktury





Obr. 4.5 DSC křivky ve fázi ohřevu pro různé PLA struktury s rychlostí chlazení CR = 10 °C/min

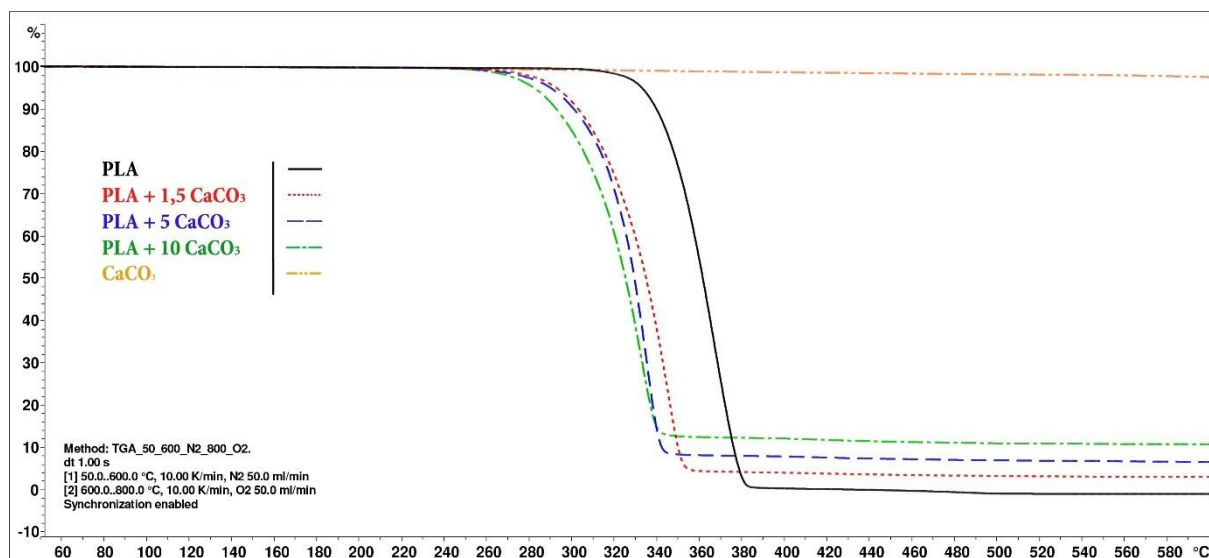
Z výsledků DSC analýzy se zdá, že uhličitán vápenatý ovlivňuje teplotu sekundární krystalizace PLA. Při rychlosti chlazení 10 °C/min a následném ohřevu PLA systému byl zaznamenán postupný pokles teploty sekundární krystalizace z 109,2 °C pro čisté PLA na 100,8 °C pro PLA s 10 hm. % CaCO₃ (viz obr. 4.5). To znamená, že po překročení skelného přechodu nastává vlivem přítomnosti CaCO₃ dodatečná krystalizace PLA dříve. Těchto poznatků dosáhl také Petchwattana a kol. při studiu sekundární krystalizace PLA vlivem částicového plniva na bázi talku [35]. Je však zajímavé, že tento efekt se výrazně projevil pouze u PLA struktur chlazených rychlostí 10 °C/min. Bylo by proto vhodné, v některé z navazujících prací (v rámci základního výzkumu), věnovat tomuto ději detailnější pozornost.

4.1.2 Vyhodnocení termické degradace polymerních systémů

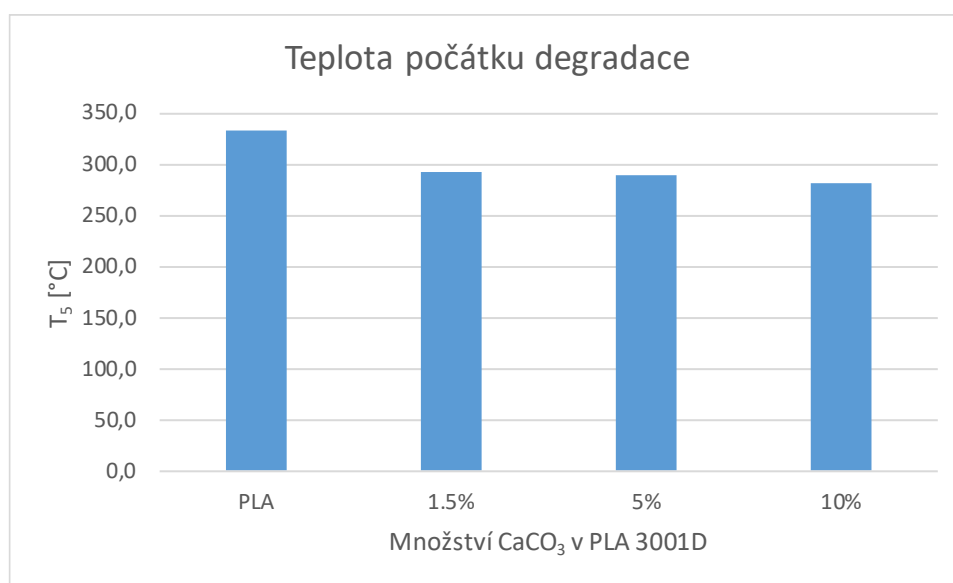
Termická degradace PLA v závislosti na množství uhličitánu vápenatého byla posuzována metodou termogravimetrie (TG). Sledován byl počátek termické degradace, který odpovídá 5 % úbytku hmotnosti polymerního systému (T_5) a teplota, při které byl zaznamenán maximální úbytek hmotnosti materiálu (T_{inflex}). Přestože teplota termické degradace uhličitánu vápenatého je výrazně vyšší, než je teplota rozkladu PLA matrice (viz tab. 3.6), byl oproti očekávání u polymerních systémů PLA obsahující uhličitán vápenatý zaznamenán pokles hodnot teploty termického rozkladu, viz obr. 4.6 až obr. 4.8. Z výsledků experimentální studie v podmínkách inertní dusíkové atmosféry lze konstatovat, že teplota termického rozkladu PLA systému klesá se zvyšujícím se množstvím CaCO₃. Například počátek termické degradace PLA systému se 1,5 hm. %



CaCO₃ poklesl oproti čisté PLA matrici ca o 12 %, při 10 hm. % CaCO₃ o 15 %, viz obr. 4.7. K obdobným závěrům dospěl také autorský kolektiv Nekhamanurak, Patanathabutr a Hongsriphan [36], kteří se zabývali studii vlivu mikro a nanočástic uhličitanu vápenatého na tepelnou stabilitu a reologické chování tavenin PLA. Ve své studii poukazují na skutečnost, že částice CaCO₃ jsou povrchově ošetřeny mastnou kyselinou. Tato úprava zabraňuje aglomeraci částic minerálního plniva během jeho skladování i při manipulaci. Tuto skutečnost potvrdila také firma Honeywell, jež je dodavatelem uhličitanu vápenatého použitého při řešení bakalářské práce.

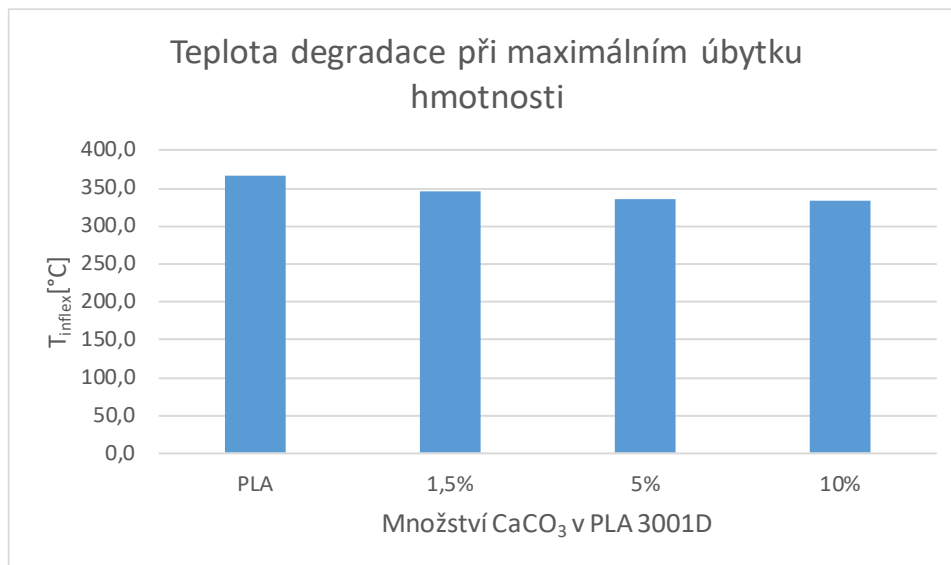


Obr. 4.6 TGA křivky pro biopolymer PLA a PLA struktury s různým množstvím uhličitanu vápenatého



Obr. 4.7 Teplota počátku degradace pro různé PLA struktury





Obr. 4.8 Teplota degradace při maximálním úbytku hmotnosti pro různé PLA struktury

Z výsledků termogravimetrické analýzy tak plyne, že přidání CaCO₃ s lubrikanty na bázi mastných kyselin do biopolymeru PLA bude mít negativní vliv na jeho tepelnou stabilitu. Kyselina polymléčná je termoplastický polyester a esterová vazba je při zvýšených teplotách (např. při zpracování: kompaundaci a vstřikování) citlivá na chemickou reakci s mastnou kyselinou. Chemická reakce mezi vazbou mastných kyselin a esterovými skupinami PLA způsobuje štěpení makromolekul – termický rozklad polymeru, což jednoznačně prokazuje pokles počáteční teploty degradace T_5 (ale také teploty při maximálním úbytku hmotnosti T_{inflex}) z 332,8 °C (čistá PLA) až na 282,1 °C při 10 hm. % CaCO₃ v PLA.

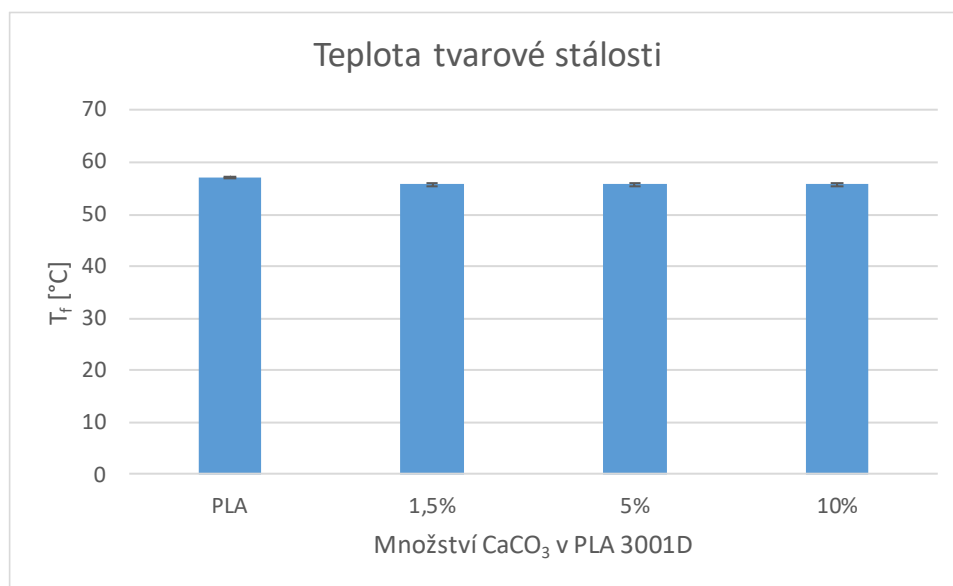
4.1.3 Vyhodnocení tvarové stálosti zvýšeným teplotám

Tvarová stálost PLA struktur zvýšeným teplotám byla hodnocena metodou stanovení teploty průhybu při zatížení (T_f) v souladu s normou ČSN EN ISO 75. Naměřené průměrné hodnoty se směrodatnými odchylkami jsou graficky znázorněny v závislosti na obsahu CaCO₃ v biopolymeru PLA na obr. 4.9.

Obecně existují tři možné způsoby, jak zvýšit tvarovou stálost PLA za zvýšených teplot: zvýšením teploty skelného přechodu, zvýšením stupně krystalinity a přidavkem vyztužujícího plniva. Jak však ukázaly výsledky z DSC analýzy, přidáním CaCO₃ do biopolymeru PLA se u reálných výstřiků (chlazených rychlostí ca 150 °C/min) nepodařilo dostatečně zvýšit krystalický podíl ve struktuře PLA. Také z naměřených hodnot T_f



vyplývá, že s rostoucím obsahem minerálního plniva se teplota průhybu při zatížení téměř nemění. Pokles teploty průhybu při zatížení mezi čistým biopolymerem PLA a vzorky obsahující různý hm. podíl uhličitanu vápenatého je max. 1,3 °C. Výsledný rozdíl teplot mezi testovanými vzorky je zanedbatelný, statisticky nevýznamný. Teplota průhybu při zatížení se u vzorků nemění právě vzhledem ke skutečnosti, že se nepodařilo dostatečně zvýšit krystalický podíl ve struktuře PLA (viz kap. 4.1.1, obr. 4.1). Ke zvýšení teploty průhybu při zatížení nepomohl ani vyztužující efekt samotného plniva, jehož max. použité množství bylo 10 hm. %.



Obr. 4.9 Teplota tvarové stálosti pro různé PLA struktury

4.2 Hodnocení vlivu uhličitanu vápenatého na mechanické vlastnosti PLA

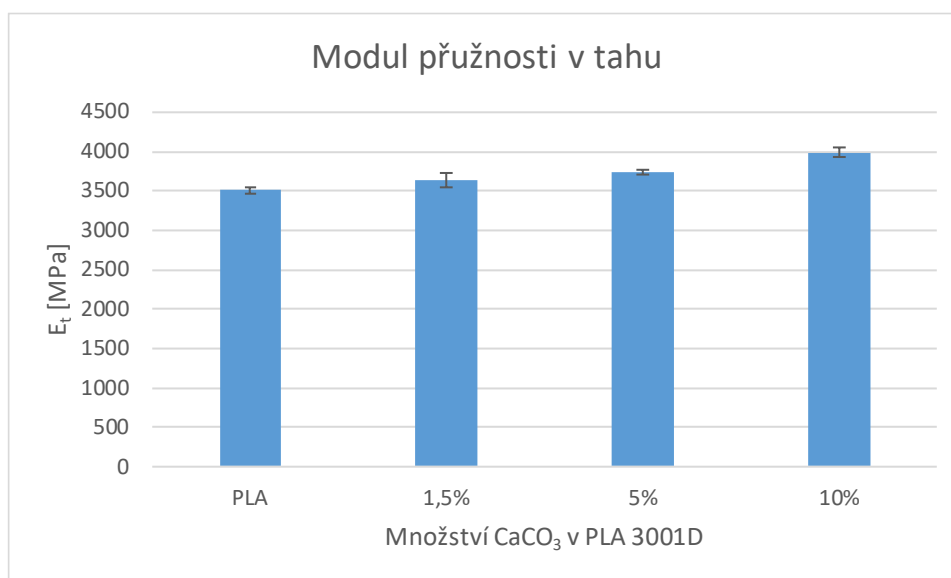
Pro hodnocení mechanických vlastností biopolymeru PLA obsahující uhličitan vápenatý, byly provedeny zkoušky tahem, ohybem a rázem metodou Charpy. K hodnocení jsou použity průměrné hodnoty naměřených dat včetně jejich směrodatných odchylek.

4.2.1 Vyhodnocení zkoušky tahem

Zkouška tahem probíhala v souladu s mezinárodním předpisem ČSN EN ISO 527-1/2. Při vyhodnocení zkoušky tahem byly porovnávány hodnoty modulu pružnosti v tahu (E_t), meze pevnosti v tahu (σ_m) a poměrného prodloužení při přetržení (ε_b). Grafické závislosti jednotlivých parametrů jsou zobrazeny na obr. 4.10 až obr. 4.12.



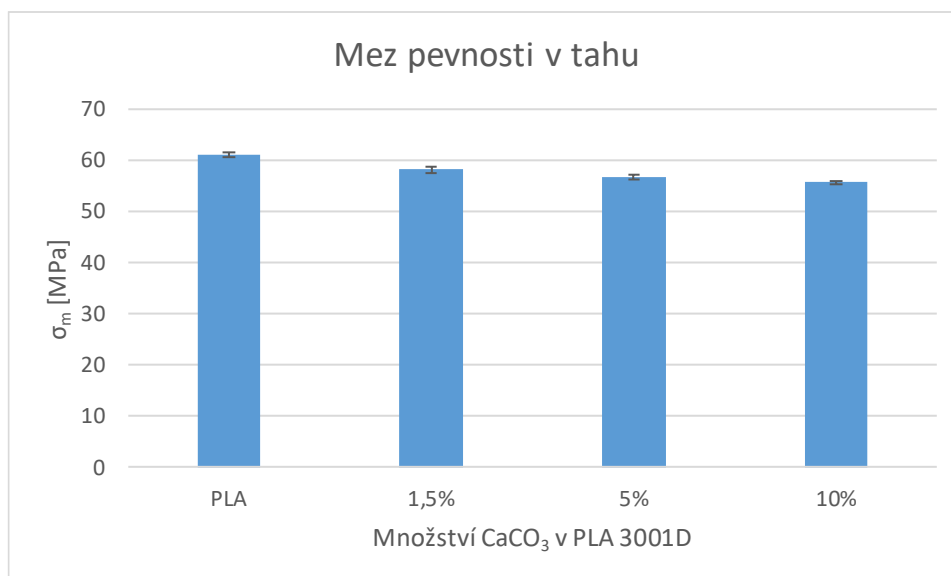
Z výsledků tahové zkoušky je patrný postupný nárůst modulu pružnosti v tahu se zvyšujícím se obsahem minerálního částicového plniva: uhličitanu vápenatého. Nárůst modulu pružnosti v tahu nastává už při přidání 1,5 hm. % uhličitanu vápenatého a to o 3,9 %. Rozdíl modulu pružnosti v tahu je nejvyšší mezi čistým biopolymerem PLA a vzorkem obsahujícím 10 hm. % uhličitanu vápenatého a činí 13,7 %. Nárůst modulu pružnosti v tahu s přidáním minerálního plniva byl předpokládán a je způsoben vyztužujícím efektem samotného plniva.



Obr. 4.10 Modul pružnosti v tahu pro různé PLA struktury

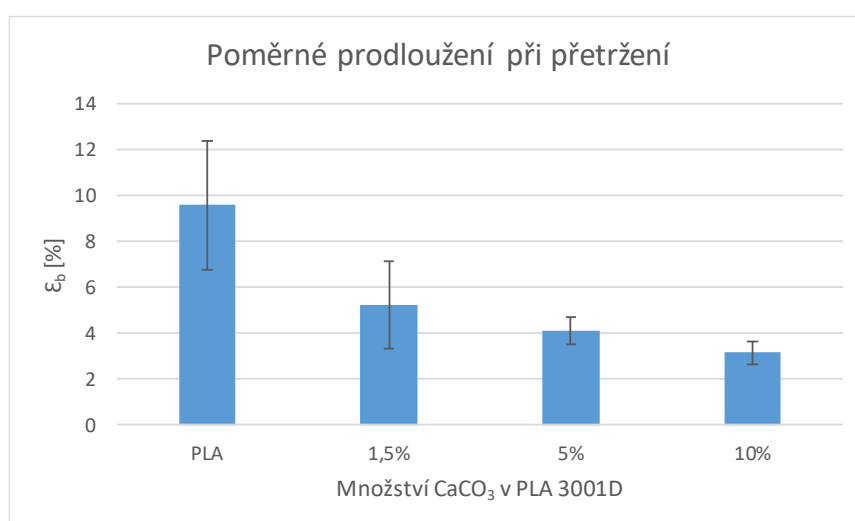
Další hodnocenou vlastností u jednotlivých PLA struktur byla pevnost v tahu, viz obr. 4.11. U testovaných vzorků byl zjištěn pokles meze pevnosti v tahu s přidáním minerálního částicového plniva. Pokles meze pevnosti v tahu začíná už od přidání 1,5 hm. % uhličitanu vápenatého, kdy mez pevnosti materiálu klesá oproti čisté PLA o 4,7 %. Největší pokles nastává při přidání 10 hm. % uhličitanu vápenatého a to o 8,8 %. Ačkoli u PLA struktur dochází vlivem CaCO₃ postupně k poklesu pevnosti v tahu, není tato změna ve sledovaném množství CaCO₃ v PLA výrazná. Tato skutečnost je opět dána materiálovými charakteristikami samotného plniva. Například při použití přírodního částicového organického plniva by tato změna byla výraznější, tak jak ukazují výsledky Valeše [1], který zaznamenal přidáním přírodního plniva na bázi kávové moučky (10 hm. %) u polymeru PLA pokles pevnosti v tahu až o 35 %.





Obr. 4.11 Mez pevnosti v tahu pro různé PLA struktury

Další měřenou vlastností bylo poměrné prodloužení při přetržení, viz obr. 4.12. Materiál PLA 3001D se řadí mezi pevné a křehké polymerní materiály s nízkou tažností, čemuž odpovídají i výsledky měření, kde poměrné prodloužení při přetržení (resp. celková tažnost) dosahuje u biopolymeru PLA 9,6 %. Z výsledků je patrné, že přidáním minerálního plniva na bázi uhličitanu vápenatého se křehkost materiálu ještě více zvyšuje. Přidáním 1,5 hm. % uhličitanu vápenatého se průměrná hodnota poměrného prodloužení při přetržení sníží u PLA o 45,2 %, při 10 hm. % uhličitanu vápenatého až o 67 %. Experimentální výsledky potvrzují poznatky z literární rešerše, že se zvyšujícím se obsahem částicového minerálního plniva se snižuje tažnost materiálu.



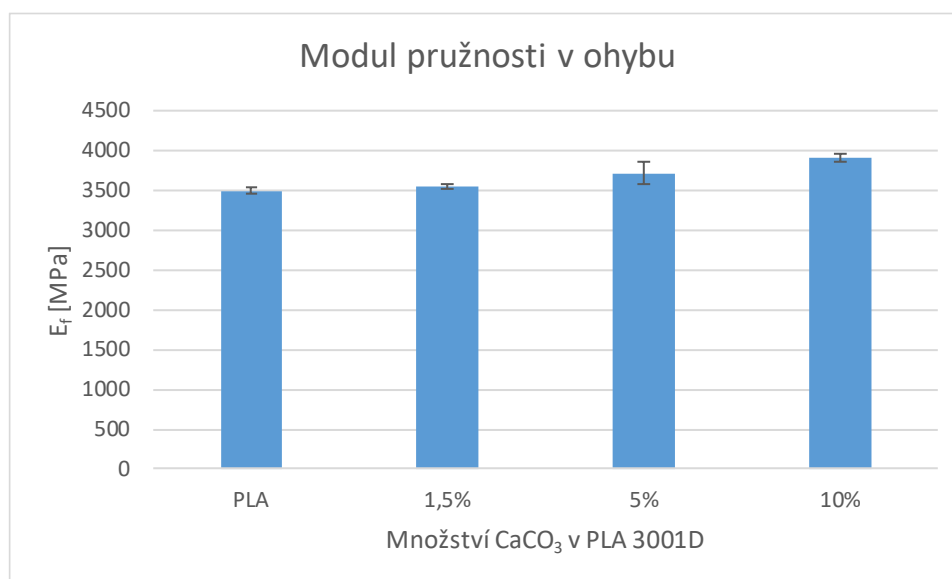
Obr. 4.12 Poměrné prodloužení při přetržení pro různé PLA struktury



4.2.2 Vyhodnocení zkoušky ohybem

Zkouška ohybem byla provedena na vstřikovaných vzorcích podle mezinárodního standardu ČSN EN ISO 178. Při měření byly stanoveny hodnoty modulu pružnosti v ohybu (E_f) a meze pevnosti v ohybu (σ_{fM}). Výsledné průměrné hodnoty měření včetně směrodatných odchylek jsou pro jednotlivé PLA struktury v závislosti na obsahu CaCO_3 zobrazeny graficky na obr. 4.13 a obr. 4.14.

Z naměřených hodnot je patrné, že s rostoucím obsahem minerálního částicového plniva (uhličitanu vápenatého) se modul pružnosti v ohybu postupně zvyšuje. Tento nárůst je vzhledem k modulu pružnosti v tahu pozvolný, při 1,5 hm. % uhličitanu vápenatého byl u PLA naměřen modul pružnosti v ohybu vyšší pouze o 1,3 %, při 10 hm. % o 12 %, kdy dosahuje podobné hodnoty, jako tomu bylo u modulu pružnosti v tahu. Změna modulu pružnosti v ohybu i tahu je způsobena vyztužujícím účinkem minerálního plniva, nikoliv změnou stupně krystalinity PLA struktur, u nichž vzhledem k rychlému chlazení výstřiků převládá stále významně amorfnní podíl.

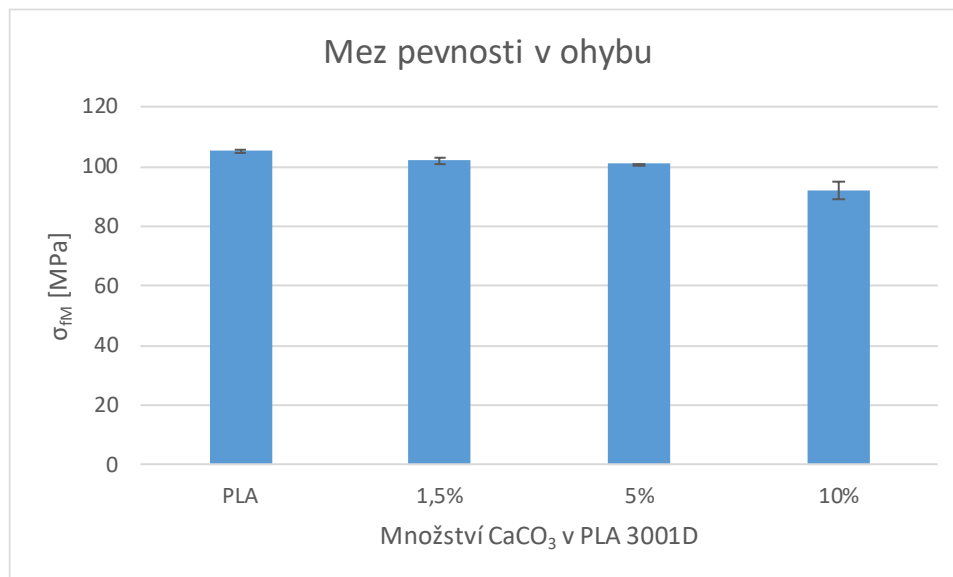


Obr. 4.13 Modul pružnosti v ohybu pro různé PLA struktury

Další měřenou vlastností materiálu byla mez pevnosti v ohybu. Z obr. 4.14 je patrné, že mez pevnosti v ohybu klesá s přidáním minerálního plniva (uhličitanu vápenatého). Při přidání 1,5 hm. % uhličitanu vápenatého mez pevnosti v ohybu klesne o 2,9 %. Největší pokles nastává při přidání 10 hm. % uhličitanu vápenatého do PLA



matrice, kdy klesá mez pevnosti v ohybu o 12,5 %. Změna meze pevnosti v ohybu odpovídá předpokladům z literární rešerše.



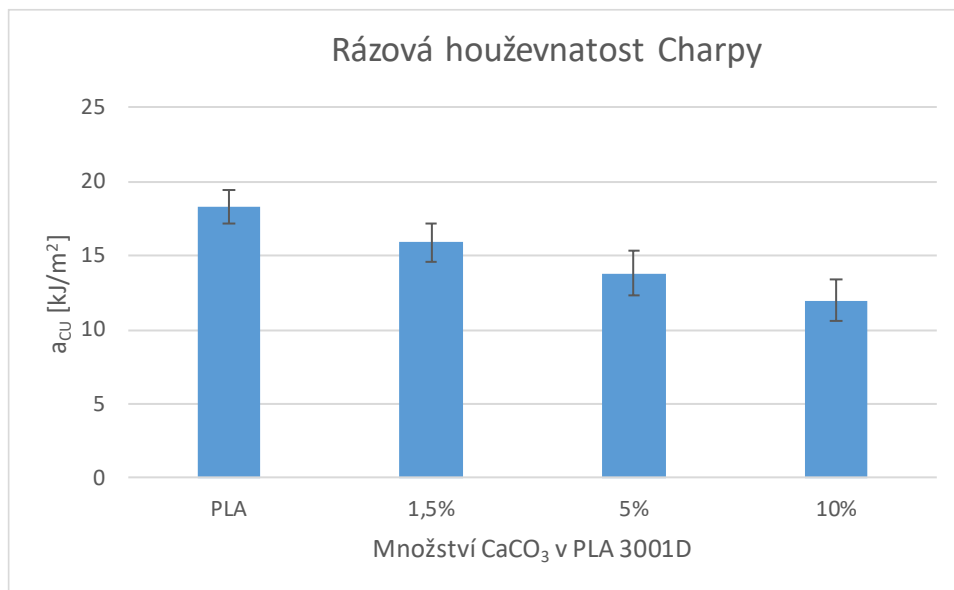
Obr. 4.14 Mez pevnosti v ohybu pro různé PLA struktury

4.2.3 Výsledky měření rázové houževnatosti

Zkouška rázové houževnatosti byla provedena dle mezinárodního předpisu ČSN ISO EN 179-1 pomocí Charpyho kladiva. Výsledky rázové houževnatosti (a_{CU}) byly stanoveny z naměřených hodnot energie spotřebované k přeražení zkušebních těles, které jsou v závislosti na množství CaCO₃ v PLA znázorněny graficky na obr. 4.15.

Z výsledků je patrné, že s množstvím minerálního plniva (uhličitanu vápenatého) významně klesá rázová houževnatost PLA struktur. Přidáním 1,5 hm. % uhličitanu vápenatého klesne rázová houževnatost PLA o 13,1 %, při obsahu 10 hm. % CaCO₃ klesne až o 34,4 %. Z naměřených dat vyplývá, že s rostoucím obsahem uhličitanu vápenatého se PLA stává křehčí a snadněji se láme, což koresponduje s poznatky na základě literární rešerše. Uhličitan vápenatý v PLA neplní funkci center procesů disipujících energii a působí v roli nadkritických koncentrátorů napětí. Změnu v tomto chování by bylo jistě možné ovlivnit vazbou mezi částicemi plniva a polymerní matricí, která však bude mimo jiné záviset na požadované aplikaci PLA struktury.





Obr. 4.15 Rázová houževnatost Charpy pro různé PLA struktury



5 Závěr

Cílem bakalářské práce bylo zjistit vliv minerálního částicového plniva na bázi uhličitanu vápenatého na základní užitné a strukturní vlastnosti biopolymeru PLA. Připravené biopolymerní struktury obsahovaly 1,5, 5 a 10 hm. % uhličitanu vápenatého. Vystříknuté vzorky byly podrobeny strukturním analýzám metodami diferenční snímací kalorimetrie (DSC) a termogravimetrie (TG) a dále mechanickým zkouškám, které měly zjistit vliv uhličitanu vápenatého na pevnostní a rázové charakteristiky PLA dílů vyráběných za běžných termodynamických podmínek chlazení v procesu vstřikování. Hodnocen byl také vliv množství minerálního plniva na tvarovou stálost výstřiků za zvýšených teplot metodou HDT. Součástí bakalářské práce je rovněž zhodnocení nukleačního efektu uhličitanu vápenatého na krystalizaci PLA v důsledku různých termodynamických podmínek chlazení (rychlostmi 5 až 40 °C/min).

Z výsledků DSC analýzy pro první fázi ohřevu biopolymerních struktur, který odráží reálný strukturní stav výstřiků a rychlost chlazení taveniny ca 150 °C/min, vyplývá, že nukleační účinek uhličitanu vápenatého byl potlačen vysokou rychlostí chlazení. Nárůst stupně krystalinity u vzorku s 10 hm. % CaCO₃ (oproti čisté PLA) odpovídal pouze 4 %. Při chlazení rychlostí 5 °C/min byl pozorován největší nárůst stupně krystalinity polymerních struktur. Stupeň krystalinity dále rostl s obsahem minerálního plniva CaCO₃ v biopolymerní matici, při obsahu 10 hm. % CaCO₃ se stupeň krystalinity zvýšil 2,3x oproti čisté PLA a v případě rychlosti chlazení 10 °C/min až 3,8x. Při rychlostech chlazení 20 a 40 °C/min je nukleační účinek uhličitanu vápenatého potlačen a stupeň krystalinity se oproti čisté PLA výrazně nelišil. Uhličitan vápenatý má pozitivní vliv na primární krystalizaci PLA, která je měřitelná u všech polymerních struktur s rychlostí chlazení 5 a 10 °C/min a příznivě působí na sekundární krystalizaci, která je u PLA s rostoucím množstvím plniva potlačována. Zároveň bylo zjištěno, že CaCO₃ urychluje sekundární krystalizaci, resp. že se její teplota posouvá k nižším hodnotám, např. při rychlosti chlazení 10 °C/min tato s rostoucím obsahem CaCO₃ klesá až o 8 °C.

Termogravimetrická analýza poukazuje na nižší tepelnou stabilitu PLA se zvyšujícím se obsahem uhličitanu vápenatého. U vzorku s 10 hm. % CaCO₃ poklesla tepelná stabilita PLA o 15 %. Lze se domnívat, že tento pokles je způsoben přítomností mastných kyselin na povrchu minerálního plniva, které jsou používány k zamezení



aglomerace jeho částic a které pravděpodobně mají za následek štěpení makromolekul PLA v důsledku jejich chemické reakce s esterovými skupinami PLA.

Měření teploty průhybu při zatížení neprokázalo žádný pozitivní vliv přítomnosti CaCO_3 na tvarovou stálost PLA za zvýšených teplot. U biopolymerních systémů PLA/ CaCO_3 (do 10 hm. % plniva) převládá amorfnní struktura, u které je tvarová stálost omezena teplotou skelného přechodu. Protože se u polymerů PLA/ CaCO_3 nepodařilo dostatečně zvýšit stupeň krystalinity, byla teplota průhybu při zatížení u těchto materiálů beze změny.

U biopolymerů PLA/ CaCO_3 byl se zvyšujícím se obsahem minerálního plniva zaznamenán nárůst modulu pružnosti v tahu a v ohybu ca o 12 až 14 %, pokles meze pevnosti v tahu o 8,8 % a meze pevnosti v ohybu o 12,5 % při 10 hm. % plniva v PLA. Dále bylo potvrzeno, že se zvyšujícím se množstvím CaCO_3 klesá významně poměrné prodloužení při přetržení PLA polymeru (při 10 hm. % plniva až o 67 %) i rázová houževnatost (při 10 hm. % plniva až o 34 %). Je zřejmé, že uhličitan vápenatý působí jako nadkritický koncentrátor napětí a má negativní vliv na již tak křehkou biopolymerní matici PLA.

Závěrem bych rád vyzdvihl poznatek, který souvisí s tepelnou stabilitou polymerních systémů PLA s CaCO_3 . Pokles degradační teploty PLA s přidáním minerálního plniva CaCO_3 je zajímavé zjištění, na které musí být brán zřetel při zpracování těchto biopolymerních struktur v oblasti taveniny, tj. při vstřikování, vytlačování apod. Je zřejmé, že PLA obsahující CaCO_3 bude degradovat při nižším tepelném zatížení materiálu.



Použitá literatura

- [1] VALEŠ, Petr. *Studie struktury vlastností polymerních kompozitů na bázi PLA a kávové sedliny*. Liberec, 2019. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci. Fakulta strojní.
- [2] TEGETTHOFF, F. Wolfgang. *Calcium Carbonate From the cretaceous Period into the 21st Century*. Berlín: CIP-Einheitsaufnahme, 2001. ISBN 3-7643-6425-4.
- [3] BĚHÁLEK, Luboš. *Polymery* [online]. © Code Creator, s.r.o.; distribuce publi.cz; 2016 [cit. 28.4.2020]. ISBN 978-80-88058-68-7. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/Impresum.html>
- [4] KRATOCHVÍL, Bohumil; ŠVORČÍK, Václav; VOJTĚCH, Dalibor. *Úvod do studia materiálů*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005. ISBN 80-7080-568-4.
- [5] ZEMAN, Lubomír. *Vstřikování plastů teorie a praxe*. Praha: Grada publishing a.s., 2018. ISBN 978-247-2819-3.
- [6] BUREŠ, Jiří. *Povrchové napětí* [online]. conVERTER, 2002 [cit. 2.7.2020]. Dostupné z <http://www.converter.cz/tabulky/povrchove-napeti.htm>
- [7] ŠPICAR, Michal. *Vliv talku a teploty temperace na vlastnosti a morfologii výstřiků z PP*. Liberec, 2008. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci. Fakulta strojní.
- [8] BEF HOME. *Mastek – všestranný „záračný kámen“* [online]. Kotvrdovice: 25.9.2007. [cit. 28.4.2020]. Dostupné z: <http://www.krby-bef.cz/cz/aktuality-detail/mastek-vsestranny-zazracny-kamen->
- [9] VYJAHA; KAI. *Mastek* [online]. Mnichovo hradiště: KOLTEX COLOR s.r.o. [cit. 23.6.2020]. Dostupné z: <http://www.koltex.cz/mastekc2.htm>
- [10] DEER, William Alexander. HOWIE Robert Andrew, ZUSSMAN Jack, *An Introduction to the Rock-Forming Minerals*. Prentice Hall, 1992. ISBN 0-582-30094-0.
- [11] SYNKOVÁ, Lucie. *Mastek*. [online]. Žďár nad Sázavou: malachit-obchod.cz, 2020 [cit. 28.4.2020] Dostupné z: <https://www.malachit-obchod.cz/atlas-kamenu/mastek/>





- [12] *Mýdlový kámen (Soapstone), hrnčířský kámen, steatit, mastek, talek, tuček, lojovec, klouzek, záběl...*, [online]. Mladá Boleslav: Mineralogický klub při DK v Mladé Boleslavi [cit. 28.4.2020]. Dostupné z:
<http://www.mingeo.wz.cz/geostezka/geoZajimavost075.htm>
- [13] *Steatit* [online]. KEROS. 13.3.2018 [cit. 28.4.2020]. Dostupné z:
<http://142521.w21.wedos.ws/domains/keros.cz/index.php?title=Steatit>
- [14] *What is Wollastonite?* [online]. Washington, DC: Industrial Minerals Association - North America (IMA-NA) [cit. 3.7.2020]. Dostupné z: https://www.ima-na.org/page/what_is_wollastonite
- [15] VELEBIL, Dalibor. *Slídy* [online]. Dalibor Velebil, [cit. 28.4.2020]. Dostupné z:
<http://www.velebil.net/mineraly/slidy>
- [16] KLEIN, C. *Mineralógia*. Bratislava: Oikos-Lumos, 2006. ISBN 80-968535-5-4.
- [17] ZÁBRANSKÝ, Pavel. *Vlastnosti a použití slídových výrobků v elektrotechnice*. Plzeň, 2015. Bakalářská práce. Západočeská univerzita v Plzni.
- [18] *The Mica Group of Minerals* [online]. Amethyst Galleries, Inc , Copyright ©1995-2014 [cit. 3.7.2020]. Dostupné z: http://www.galleries.com/Mica_Group
- [19] MATIÁŠEK, Jiří; SUK, Miloš. *Přehled minerálů a hornin* [online]. Masarykova univerzita, 2007 [cit. 28.4.2020]. Dostupné z:
https://is.muni.cz/elportal/estud/pedf/js07/mineraly/materialy/min_silikaty/fylosilikaty_slidy.html
- [20] ŠTENGL, Václav; BAKARDJIEVA, Snejana; ŠUBRT, Jan. *Obyčejný minerál s neobyčejnými vlastnostmi* [online]. Vesmír, 15.12.2004 [cit. 3.7.2020]. Dostupné z:
<https://vesmir.cz/cz/casopis/archiv-casopisu/2004/cislo-12/obycejny-mineral-neobycejnymi-vlastnostmi.html>
- [21] BERNARD, Jan Hus; ROST Rudolf. *Encyklopedický přehled minerálů*. Praha: Academia, 1992. 704 s. ISBN 80-200-0360-6.
- [22] VELDE, B. *Sediments, Diagenesis, and Sedimentary Rocks* [online]. Paříž: Ecole Normale Supérieure, 2003 [cit. 7.3.2020]. Dostupné z:
<https://www.sciencedirect.com/topics/earth-and-planetary-sciences/glaucosite>



- [23] *Lepidolit* [online]. mineral.cz & autoři příspěvků, ©1999 [cit. 6.5.2020]. Dostupné z: <https://www.mineral.cz/mineraly.php?index=2618&mineral=lepidolit>
- [24] VOHLÍDAL, Jiří; ŠTULÍK, Karel; JULÁK, Alois. *Chemické a analytické tabulky*. Praha: Grada Publishing, 1999. ISBN 80-7169-855-5.
- [25] JANČÁŘ, J. *Mineral Fillers in Thermoplastics I Raw Materials and Processing* [online]. Berlin: Springer, 1999 [cit. 6.6.2020]. ISBN 978-3-540-69220-1.
- [26] PETRÁNEK, Jan a kol. *Encyklopedie geologie*. Praha: Česká geologická služba, 2016. 352 s. ISBN 978-80-7075-901-1.
- [27] TĚHLÍK, Vladimír; NEČAS, Radovan. *Uplatnění vápencové suroviny z hlediska kvality v různých průmyslových odvětvích* [online]. Výzkumný ústav stavebních hmot, a. s. [cit. 3.7.2020]. Dostupné z: <https://www.vumo.cz/wp-content/uploads/2015/05/22-uplatneni-vapencove-suroviny-z-hlediska-kvality-v-ruznych-prumyslovych-odvetvych.pdf>
- [28] *Průmyslová odvětví výroby cementu, vápna a oxidu hořečnatého* [online]. Evropská komise, 2010 [cit. 1. 7 2020.]. Dostupné z: https://www.mpo.cz/assets/cz/prumysl/prumysl-a-zivotni-prostredi/ippc-integrovana-prevence-a-omezovani-znecisteni/referencni-dokumenty-bref/2016/12/BREF-Cement-vapno_konecny.pdf
- [29] ZÁVADA, Jaroslav. *Flotace* [online]. Ostrava: VŠB-Technická univerzita Ostrava, 17.11.2015 [cit. 3.7.2020]. Dostupné z: http://hgf10.vsb.cz/546/Flotace/text_2.htm
- [30] AMMAR, O; BOUAZIZ, Y ; HADDAR, N; MNIF, N. *Talc as Reinforcing Filler in Polypropylene Compounds: Effect on Morphology and Mechanical Properties* [online]. Tunisia: iMedPub Journals, 2017. ISSN 2471-9935. Dostupné z: <https://polymerscience.imedpub.com/talc-as-reinforcing-filler-in-polypropylenecompounds-effect-on-morphology-andmechanical-properties.pdf>
- [31] Ingeo™ Biopolymer 3001D Technical Data Sheet: Injection Molding Process Guide. Natureworksllc [online]. USA [cit. 12.5.2020]. Dostupné z: https://www.natureworksllc.com/~media/Files/NatureWorks/TechnicalDocuments/Technical-Data-Sheets/TechnicalDataSheet_3001D_injectionmolding_pdf.pdf



- [32] *Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)* [online]. Praha: Fakulta Chemicko-inženýrská VŠCHT PRAHA [cit. 3.7.2020]. Dostupné z:
<https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/cwl2js87vLAsPwUA.pdf?redirected>
- [33] PATNAIK, K.S.K. a kol. *Non-isothermal Crystallization Kinetics of Polypropylene (PP) and Polypropylene (PP)/ Talc Nanocomposite* [online]. International Journal of Chemical Engineering and Applications, 4.12.2010 [cit. 1.7.2020]. ISSN: 2010-0221
Dostupné z: ijcea.org/papers/60-A550.pdf
- [34] BATTEGAZZORE, D.; BOCCHINI, S.; FRACHE, A. *Crystallization kinetics of poly(lactic acid)-talc composites* [online]. Alessandria: Politecnico di Torino, 5.4.2011 [cit. 1.7.2020]. Dostupné z: http://www.expresspolymlett.com/articles/EPL-0002366_article.pdf
- [35] PETCHWATTANA, N.; COVAVISARUCH, S.; PETTHAI, S. *Influence of talc particle size and content on crystallization behavior, mechanical properties and morphology of poly(lactic acid)* [online]. Berlín: Springer-Verlag, 2014 [cit. 1.7.2020]. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00289-014-1165-7>
- [36] NEKHAMANURAK, B.; PATANATHABUTR, P.; HONGSRIPHAN N. *The influence of micro -/nano CaCO₃ on thermal stability and melt rheology behavior of poly(lactic acid)* [online]. Salaya: Rajamangala University of Technology Rattanakosin, 2014 [cit. 3.7.2020]. Dostupné z:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610214010017>



Seznam příloh

Příloha 1: DSC křivky PLA struktur

Příloha 2: TG křivky PLA struktur

Příloha 3: Tahové vlastnosti PLA struktur

Příloha 4: Ohybové vlastnosti PLA struktur

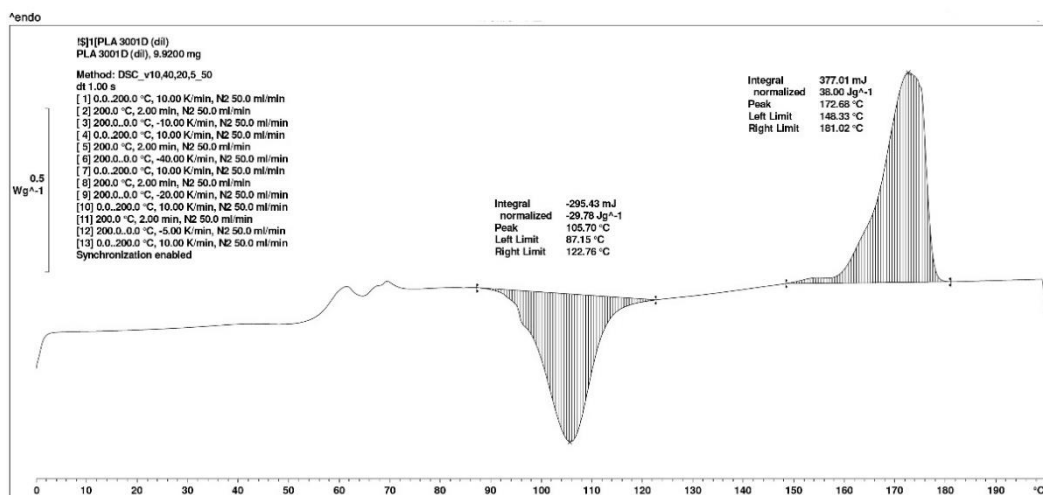
Příloha 5: Rázové vlastnosti PLA struktur

Příloha 6: Teplota průhybu při zatížení PLA struktur

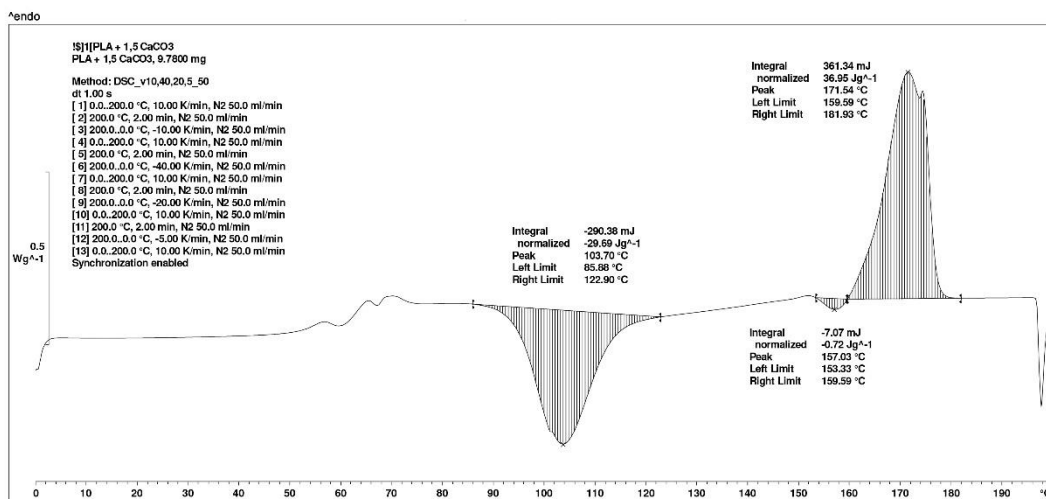
Příloha 7: Materiálový list PLA 3001 D



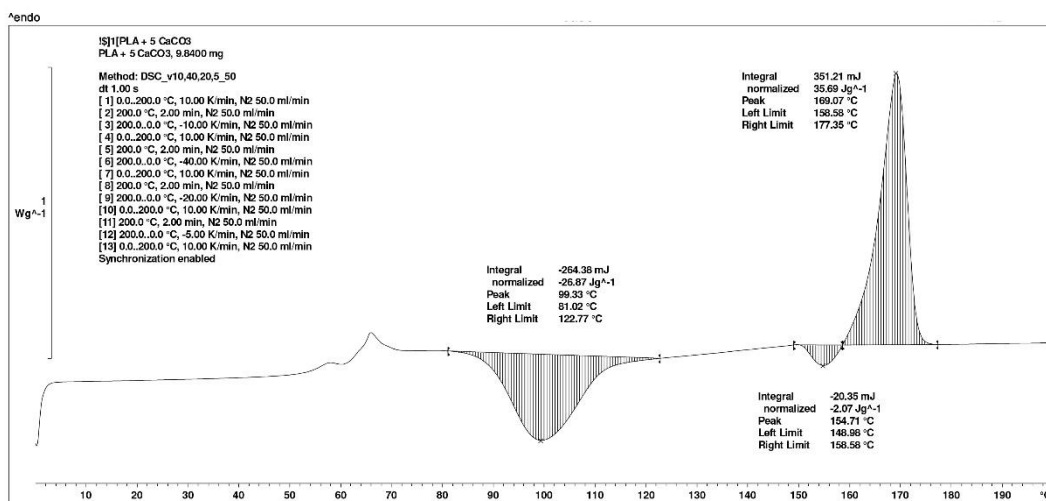
Příloha 1: DSC křivky PLA struktur



Obr. P.1.1 DSC křivka pro PLA – první ohřev

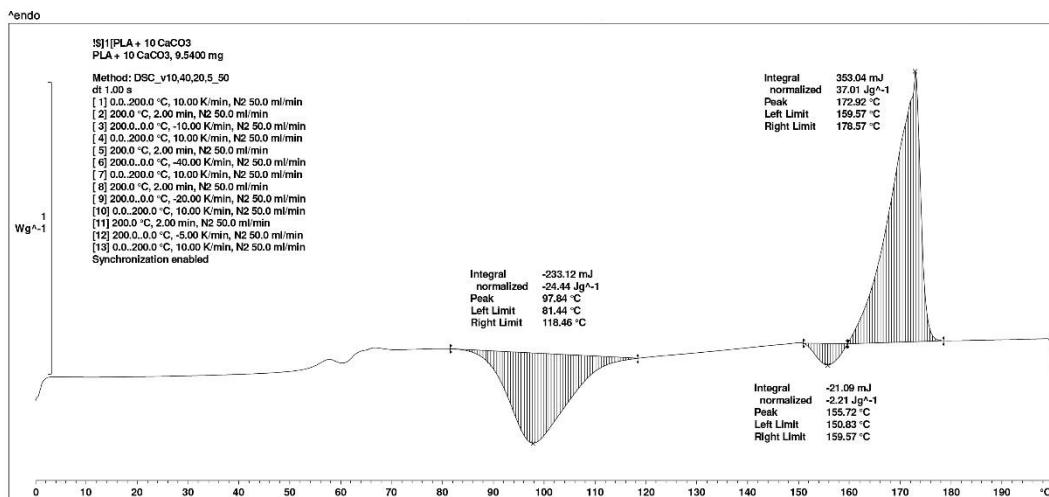


Obr. P.1.2 DSC křivka pro PLA s 1,5 hm. %CaCO₃ – první ohřev

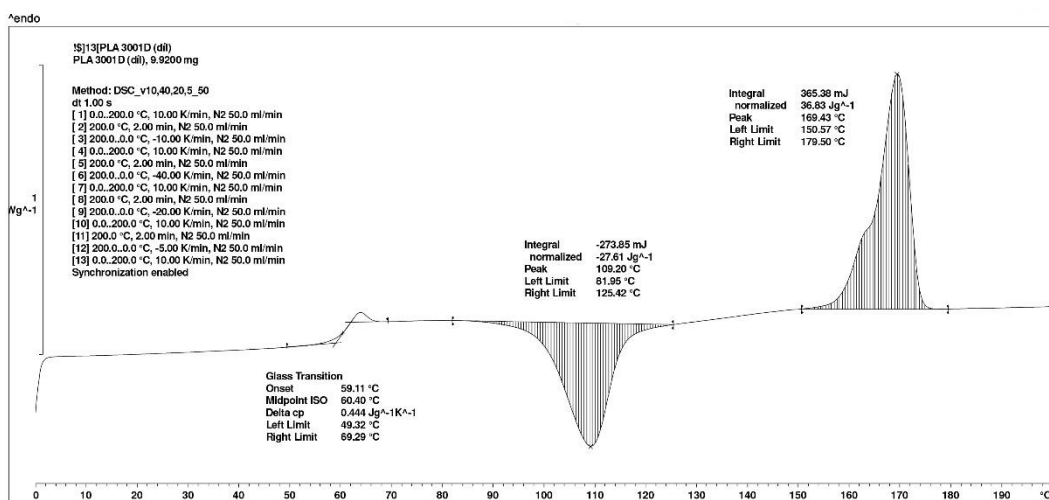


Obr. P.1.3 DSC křivka pro PLA s 5 hm. % CaCO₃ – první ohřev

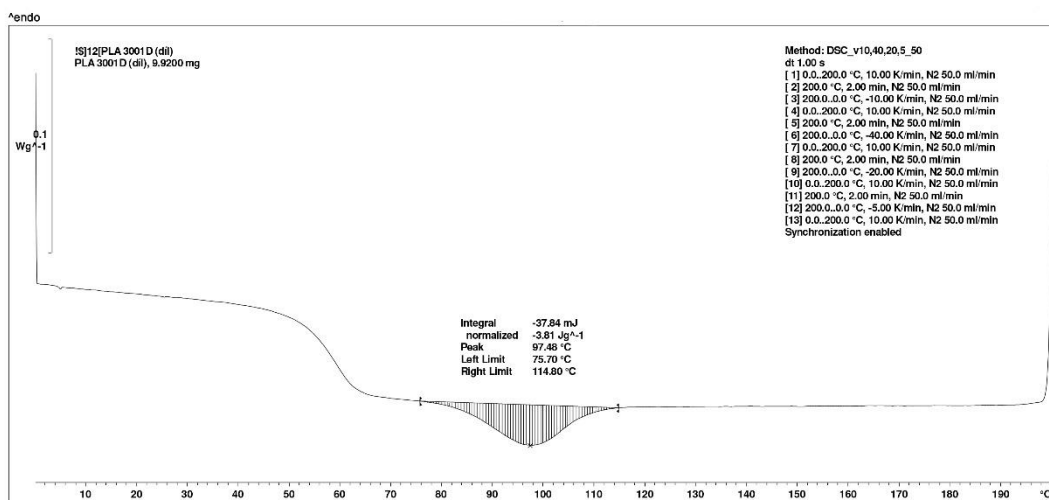




Obr. P.1.4 DSC křivka pro PLA s 10 hm. % CaCO₃ – první ohřev

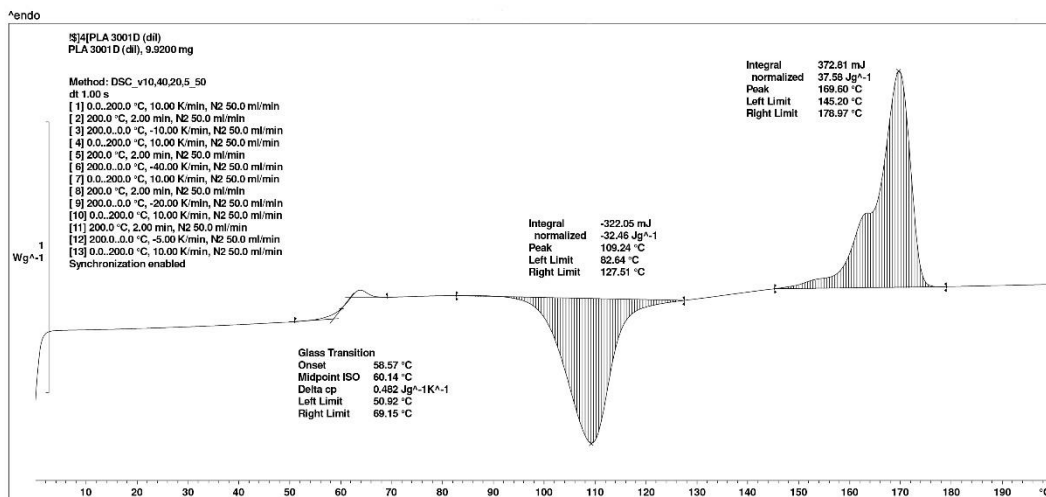


Obr. P.1.5 DSC křivka pro PLA - fáze ohřevu po chlazení 5 °C/min

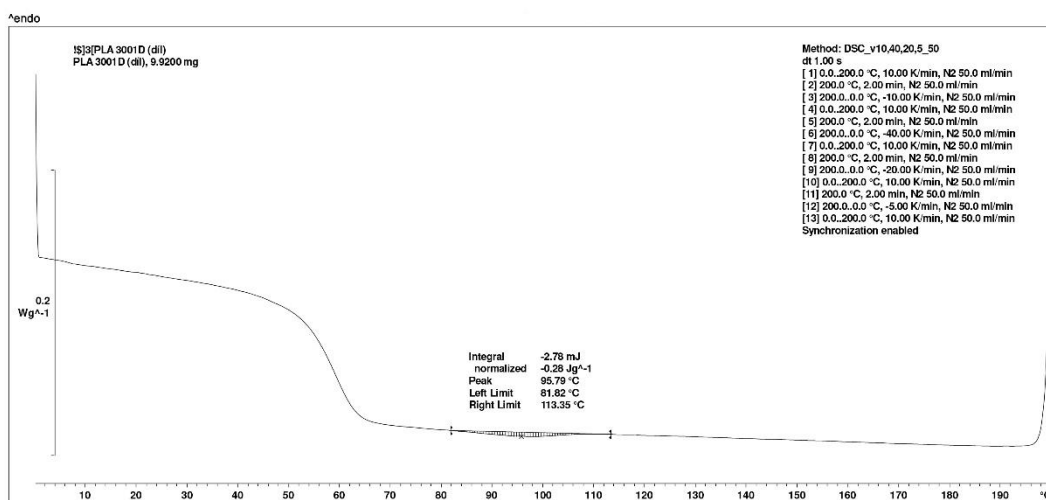


Obr. P.1.6 DSC křivka pro PLA – fáze chlazení 5 °C/min

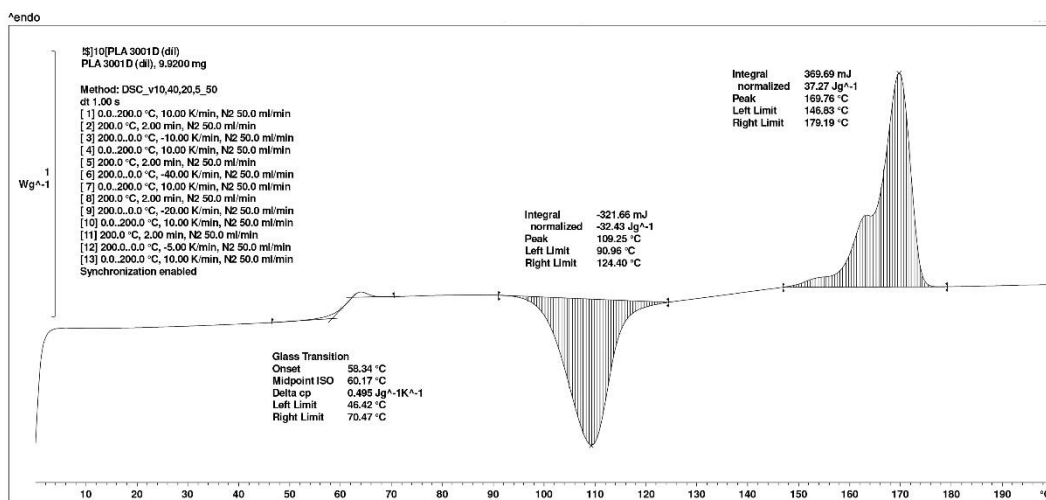




Obr. P.1.7 DSC křivka pro PLA – fáze ohřevu po chlazení 10 °C/min

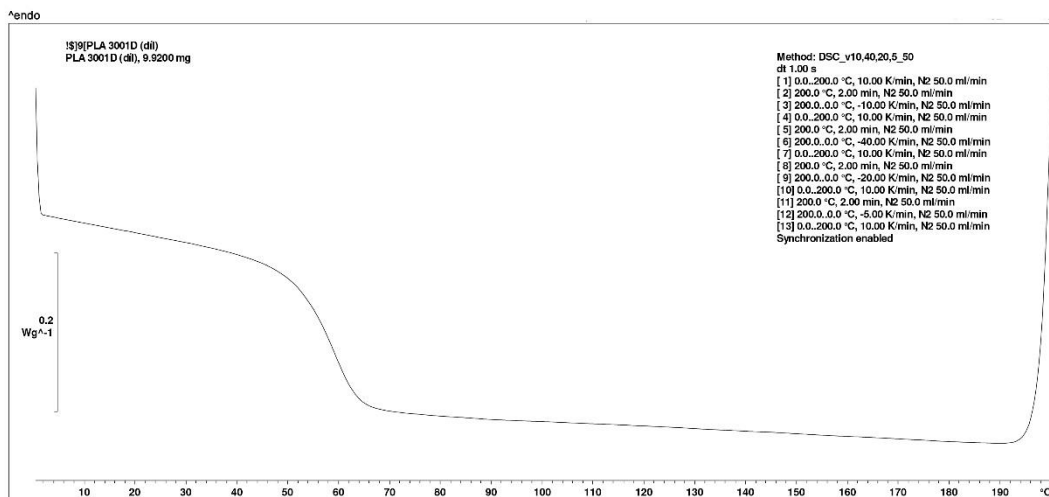


Obr. P.1.8 DSC křivka pro PLA – fáze chlazení 10 °C/min

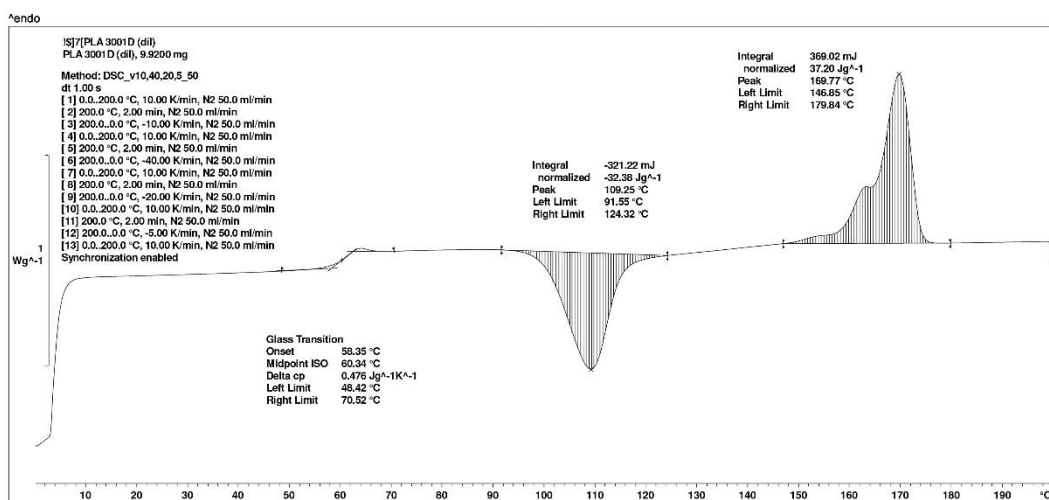


Obr. P.1.9 DSC křivka pro PLA - fáze ohřevu po chlazení 20 °C/min

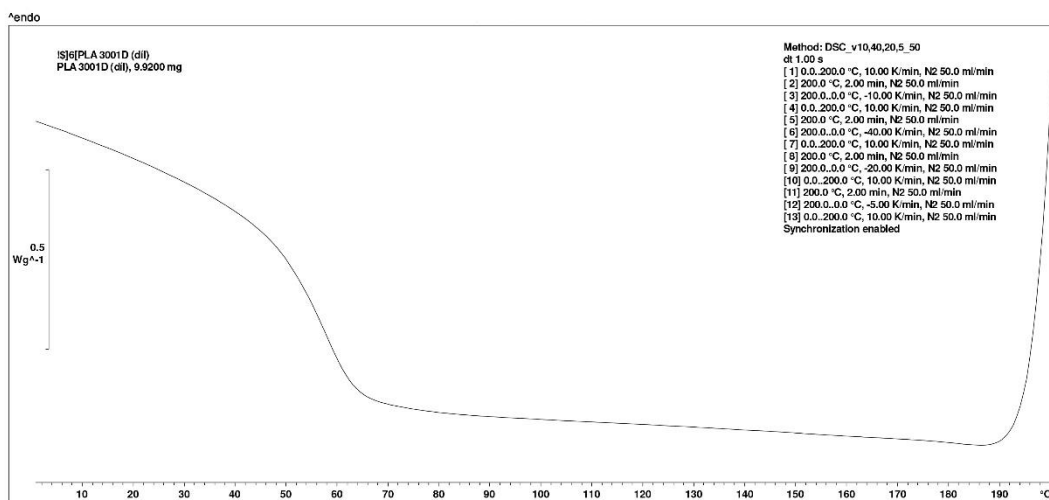




Obr. P.1.10 DSC křivka pro PLA – fáze chlazení 20 °C/min

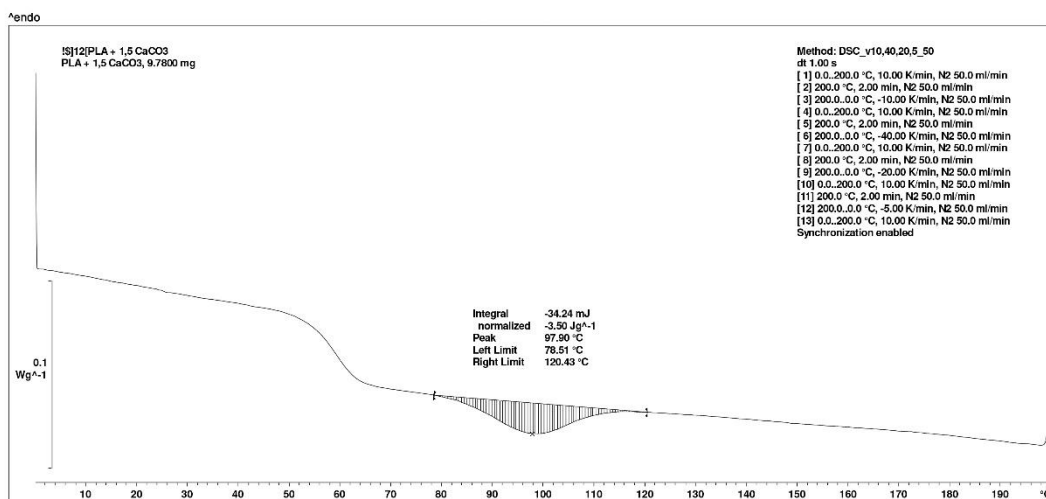


Obr. P.1.11 DSC křivka pro PLA – fáze ohřevu po chlazení 40 °C/min

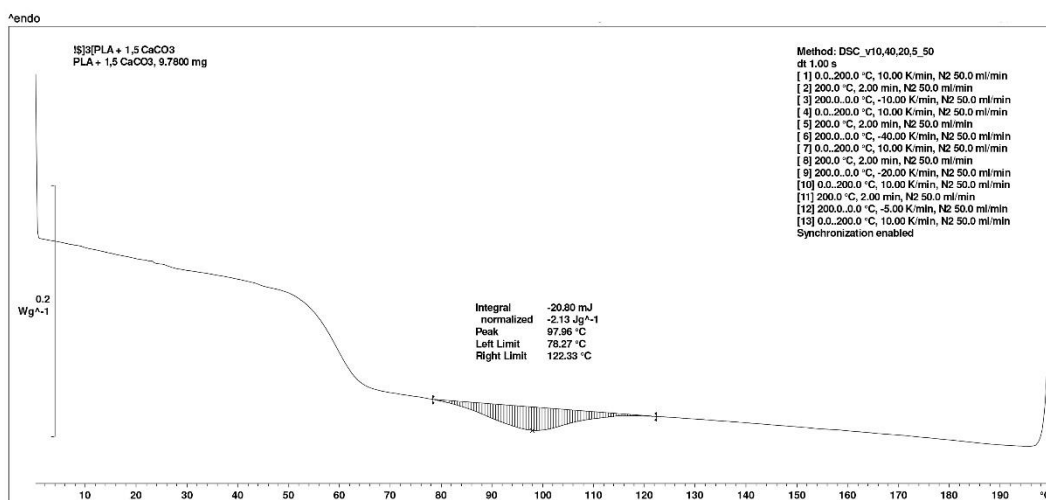


Obr. P.1.12 DSC křivka pro PLA – fáze chlazení 40 °C/min

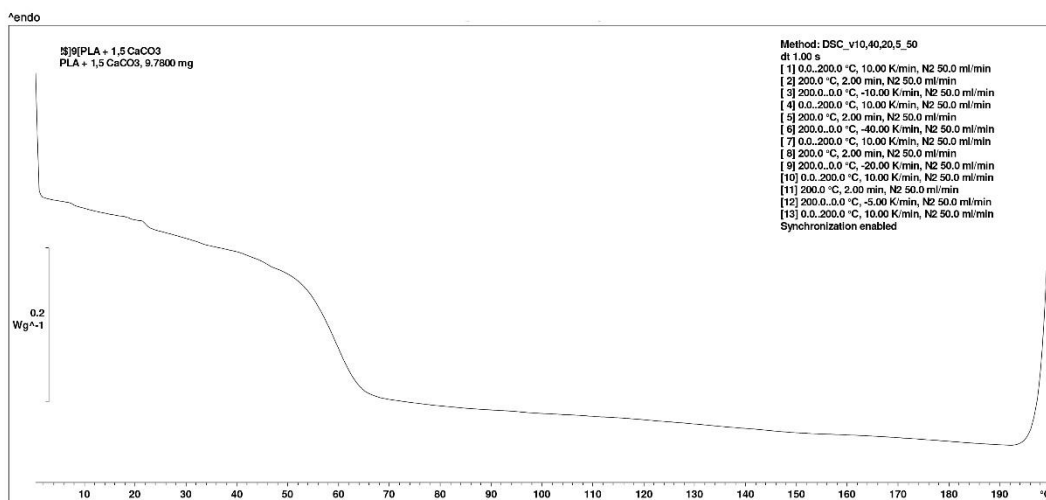




Obr. P.1.13 DSC křivka pro PLA s 1,5 hm. % CaCO₃ - fáze chlazení 5 °C/min

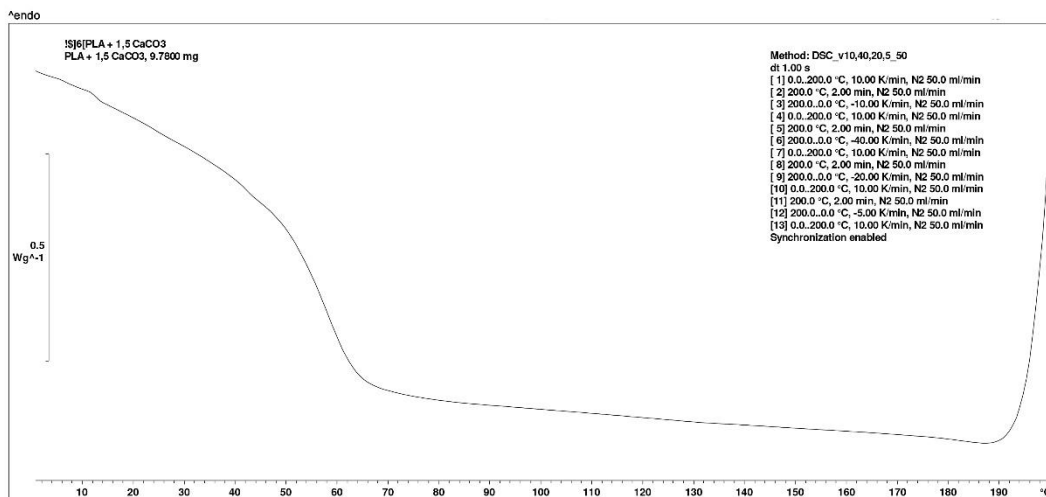


Obr. P.1.14 DSC křivka pro PLA s 1,5 hm. % CaCO₃ - fáze chlazení 10 °C/min

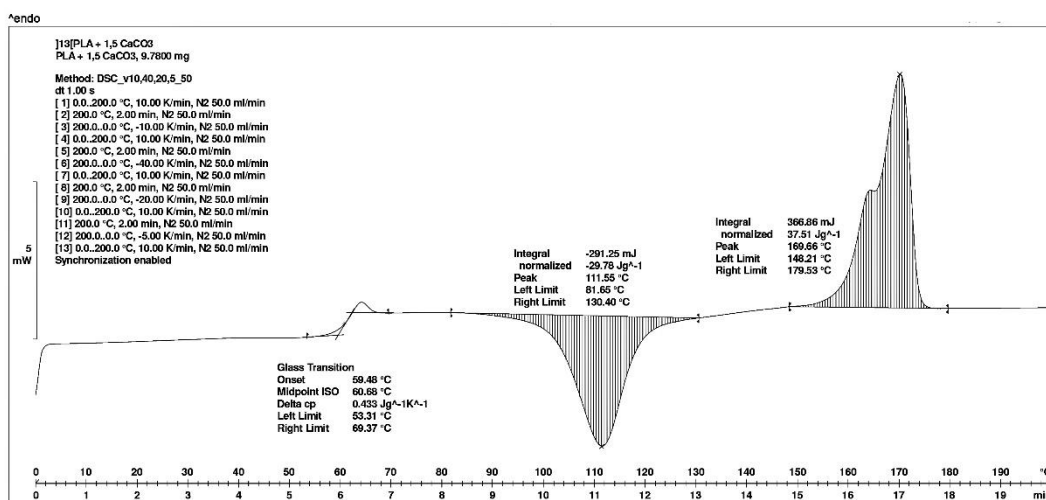


Obr. P.1.15 DSC křivka pro PLA s 1,5 hm. % CaCO₃ - fáze chlazení 20 °C/min

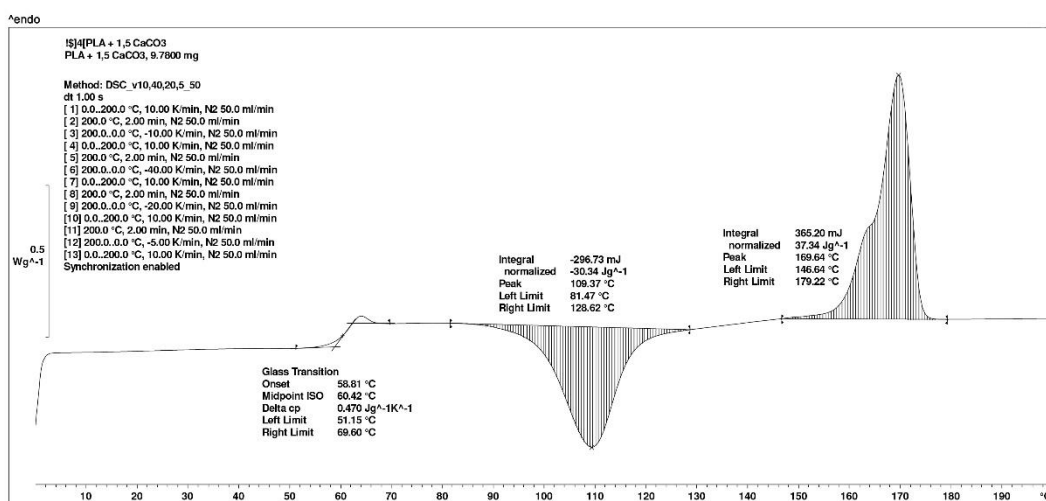




Obr. P.1.16 DSC křivka pro PLA s 1,5 hm. % CaCO₃ - fáze chlazení 40 °C/min

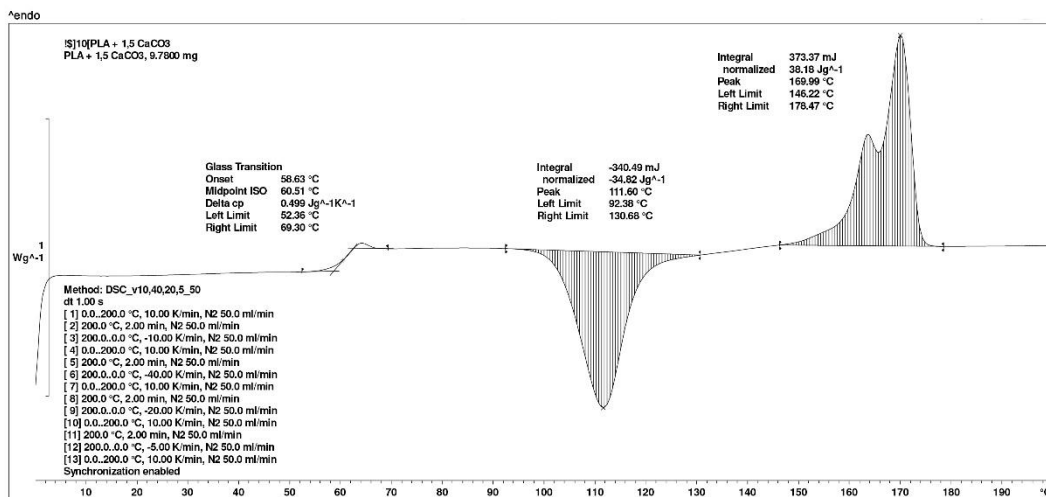


Obr. P.1.17 DSC křivka pro PLA s 1,5 hm. % CaCO₃ - fáze ohřevu po chlazení 5 °C/min

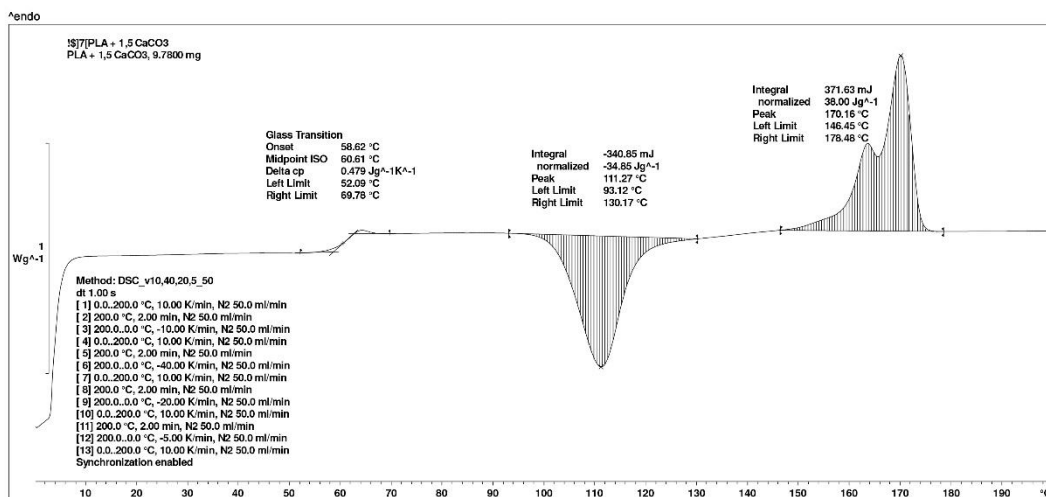


Obr. P.1.18 DSC křivka pro PLA s 1,5 hm. % CaCO₃ - fáze ohřevu po chlazení 10 °C/min

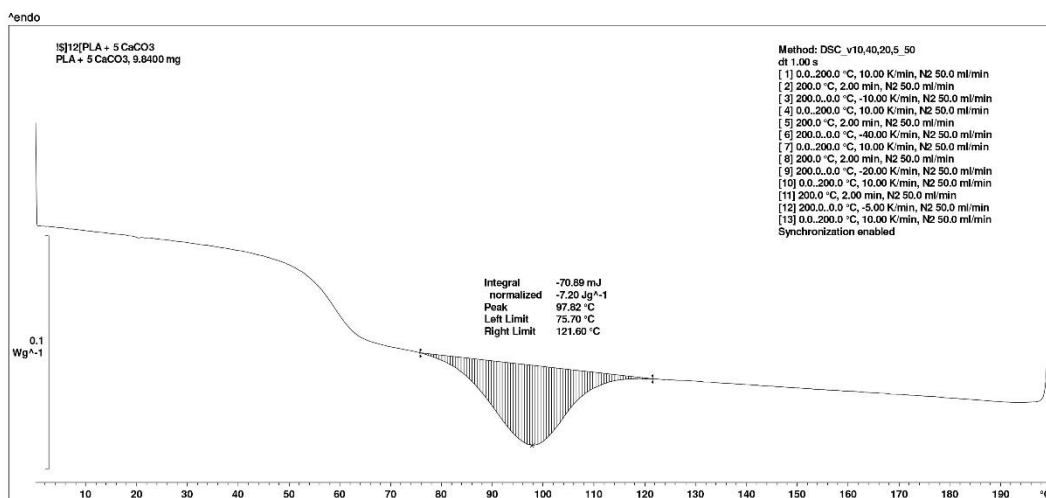




Obr. P.1.19 DSC křivka pro PLA s 1,5 hm. % CaCO₃ - fáze ohřevu po chlazení 20 °C/min

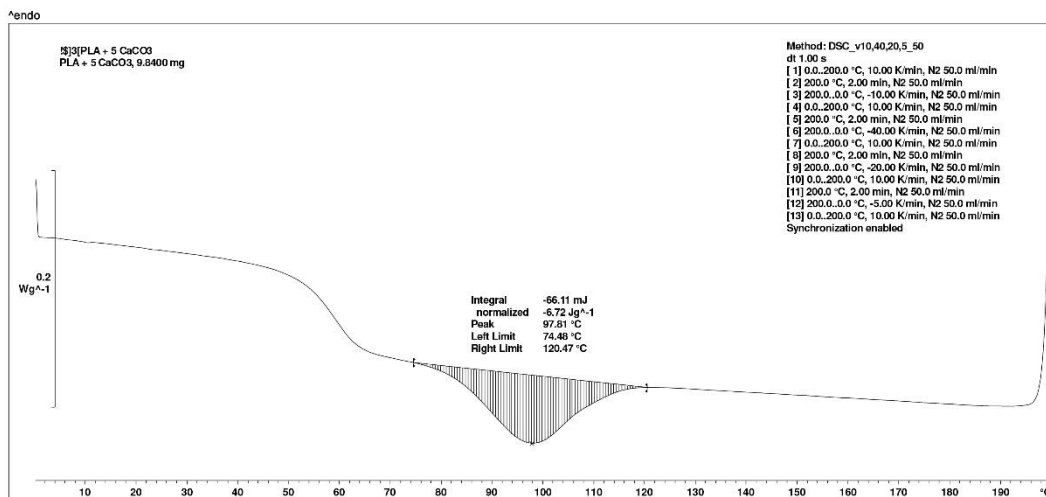


Obr. P.1.20 DSC křivka pro PLA s 1,5 hm. % CaCO₃ - fáze ohřevu po chlazení 40 °C/min

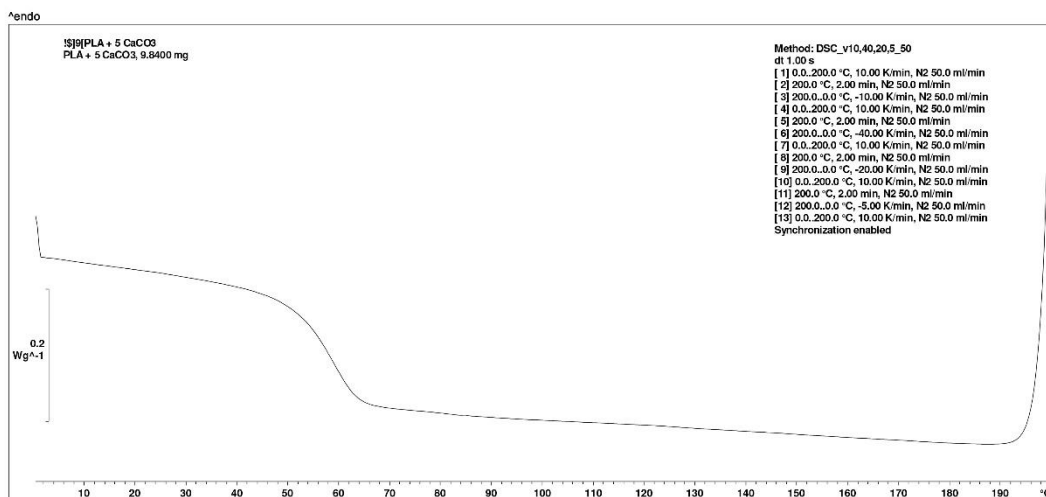


Obr. P.1.21 DSC křivka pro PLA s 5 hm. % CaCO₃ - fáze chlazení 5 °C/min

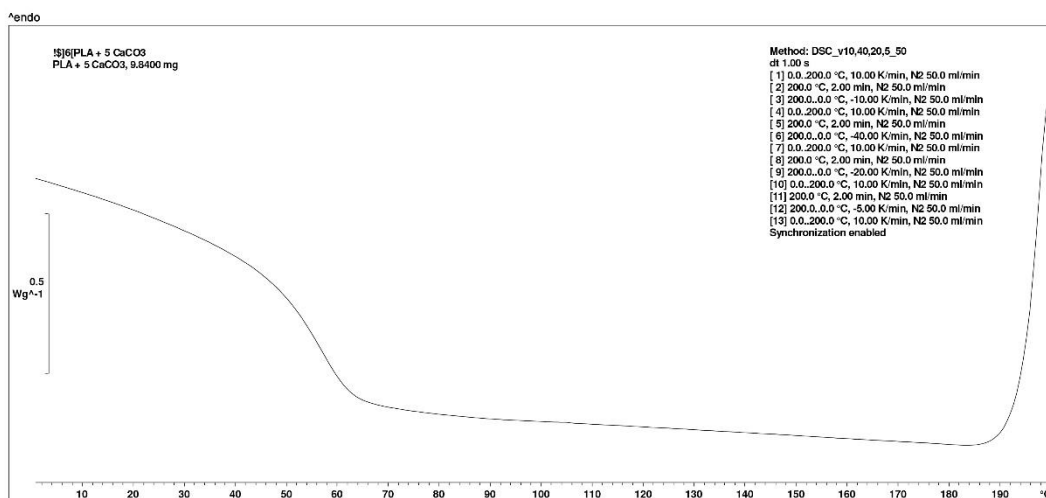




Obr. P.1.22 DSC křivka pro PLA s 5 hm. % CaCO₃ - fáze chlazení 10 °C/min

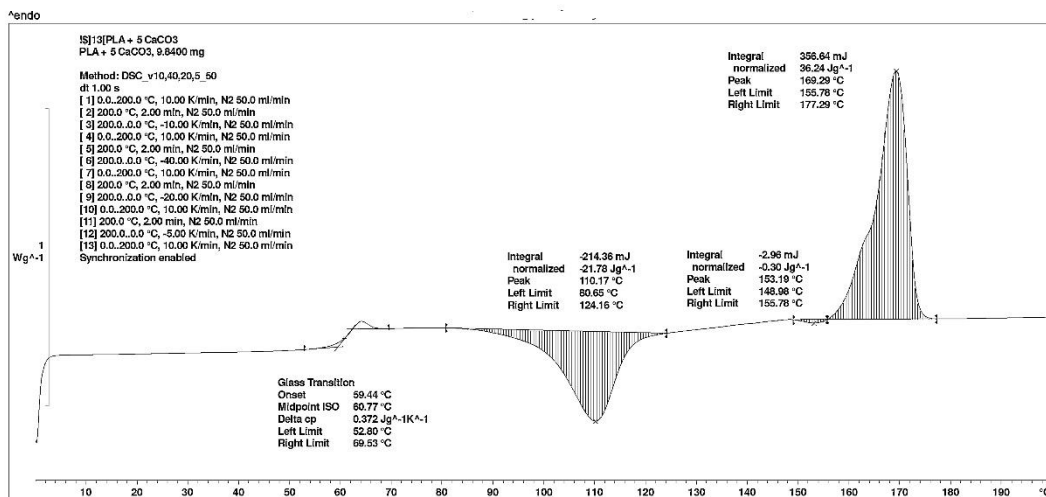


Obr. P.1.23 DSC křivka pro PLA s 5 hm. % CaCO₃ - fáze chlazení 20 °C/min

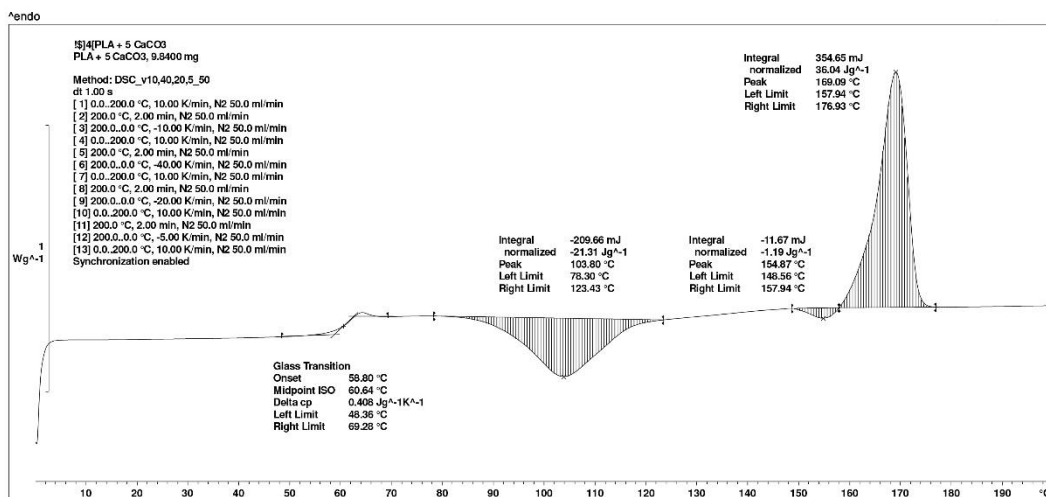


Obr. P.1.24 DSC křivka pro PLA s 5 hm. % CaCO₃ - fáze chlazení 40 °C/min

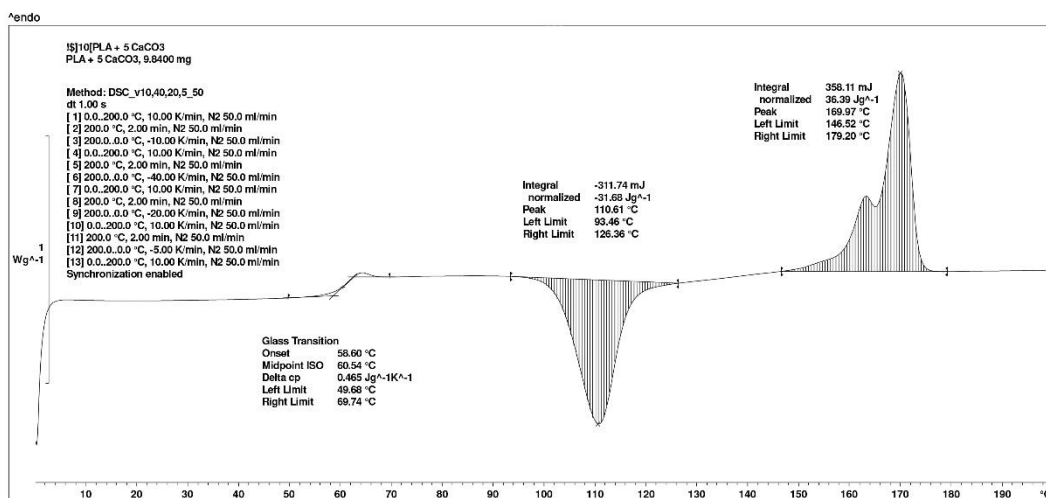




Obr. P.1.25 DSC křivka pro PLA s 5 hm. % CaCO₃ - fáze ohřevu po chlazení 5 °C/min

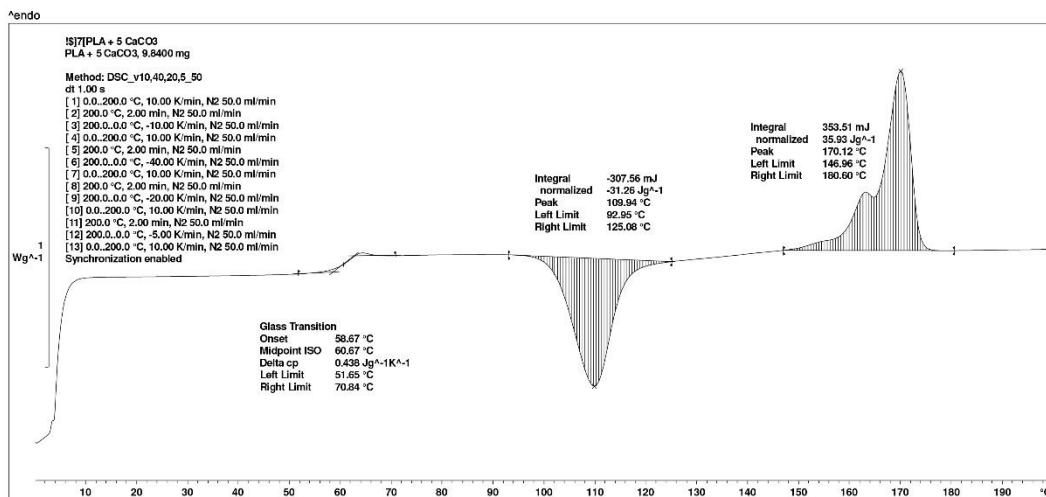


Obr. P.1.26 DSC křivka pro PLA s 5 hm. % CaCO₃ - fáze ohřevu po chlazení 10 °C/min

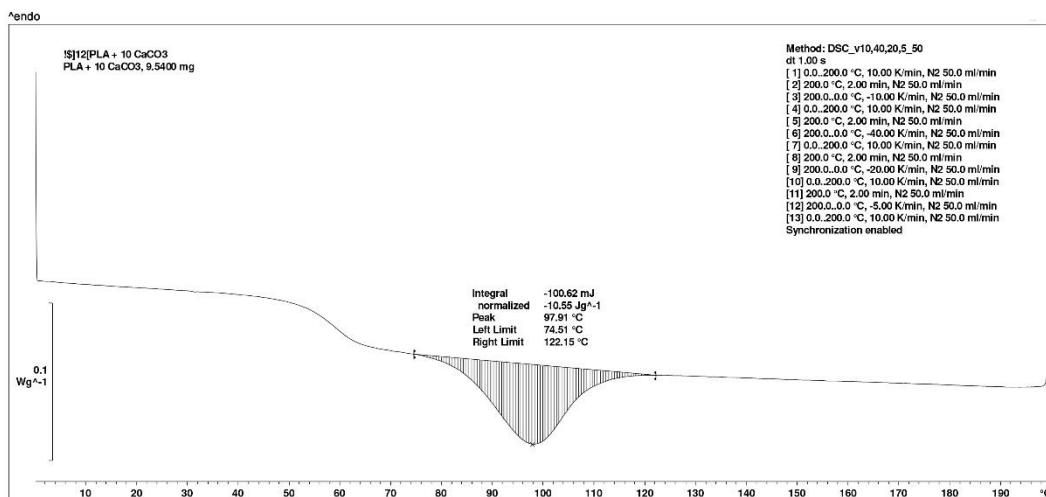


Obr. P.1.27 DSC křivka pro PLA s 5 hm. % CaCO₃ - fáze ohřevu po chlazení 20 °C/min

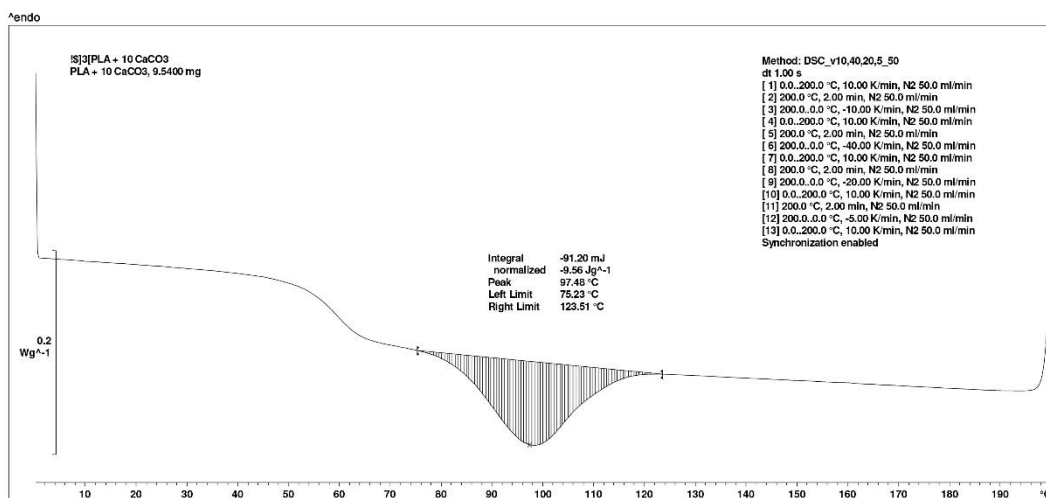




Obr. P.1.28 DSC křivka pro PLA s 5 hm. % CaCO₃ - fáze ohřevu po chlazení 40 °C/min

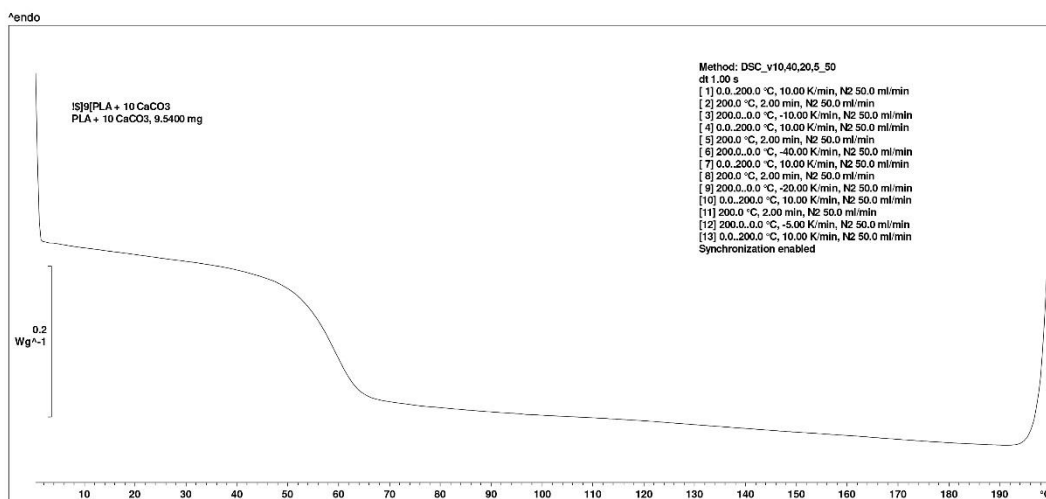


Obr. P.1.29 DSC křivka pro PLA s 10 hm. % CaCO₃ - fáze chlazení 5 °C/min

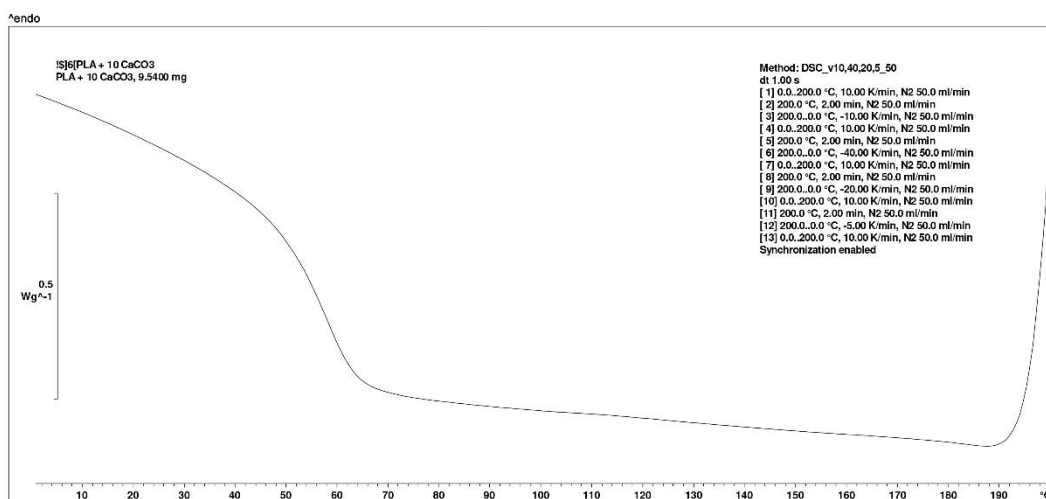


Obr. P.1.30 DSC křivka pro PLA s 10 hm. % CaCO₃ - fáze chlazení 10 °C/min

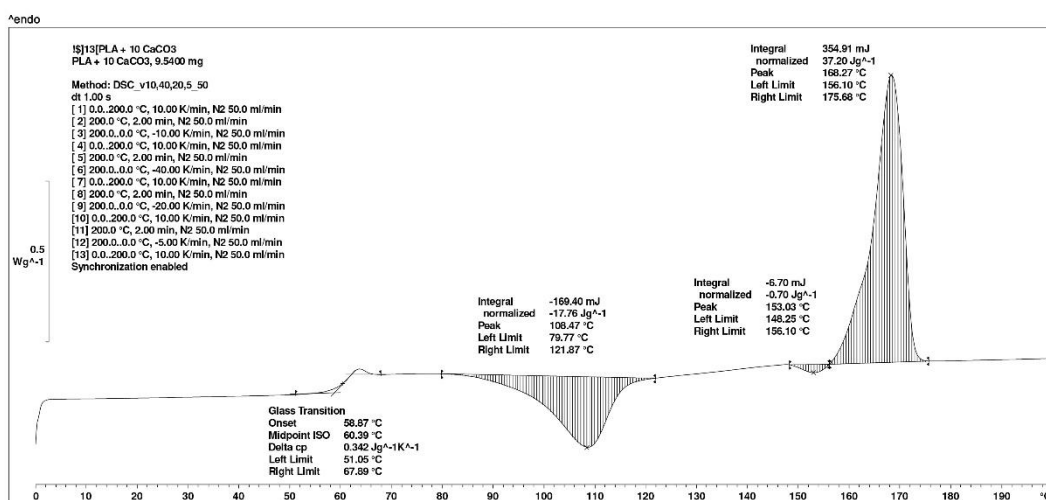




Obr. P.1.31 DSC křivka pro PLA s 10 hm. % CaCO₃ - fáze chlazení 20 °C/min

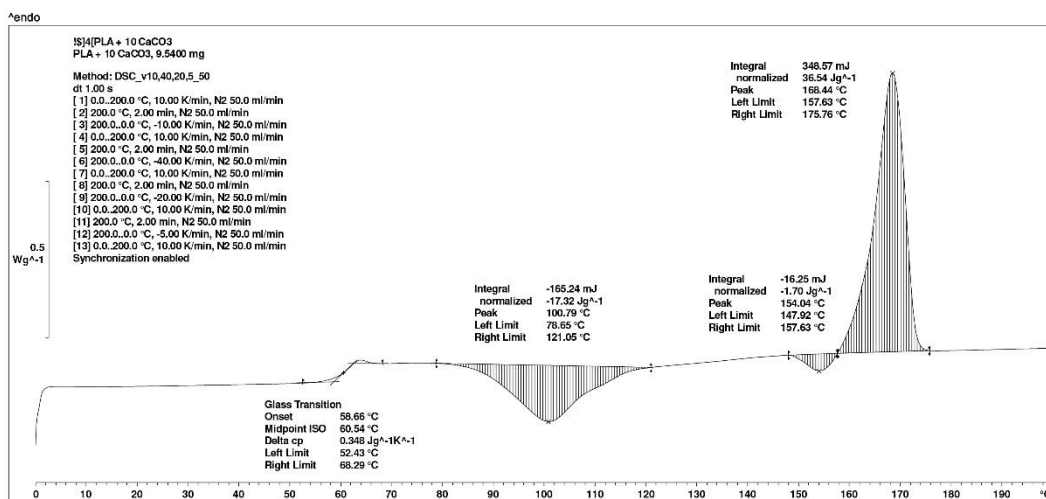


Obr. P.1.32 DSC křivka pro PLA s 10 hm. % CaCO₃ - fáze chlazení 40 °C/min

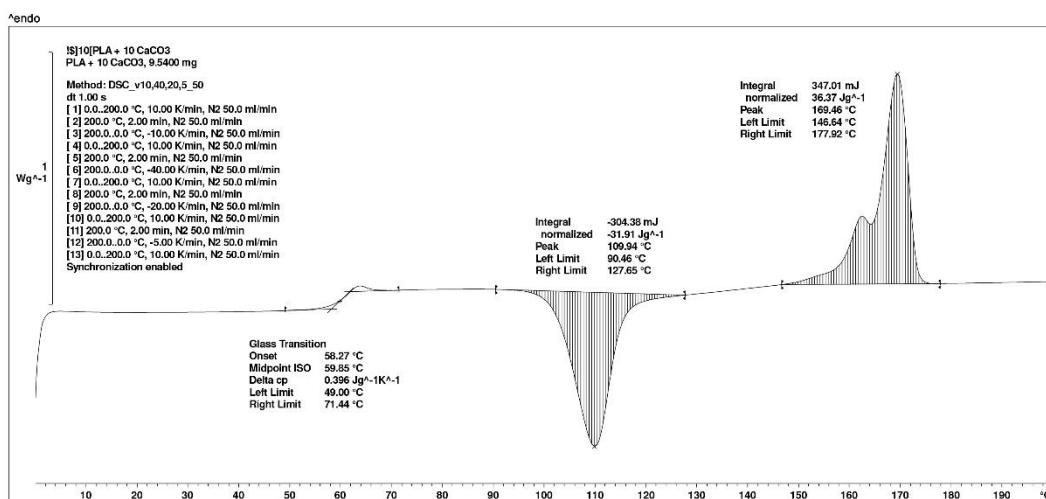


Obr. P.1.33 DSC křivka pro PLA s 10 hm. % CaCO₃ - fáze ohřevu po chlazení 5 °C/min

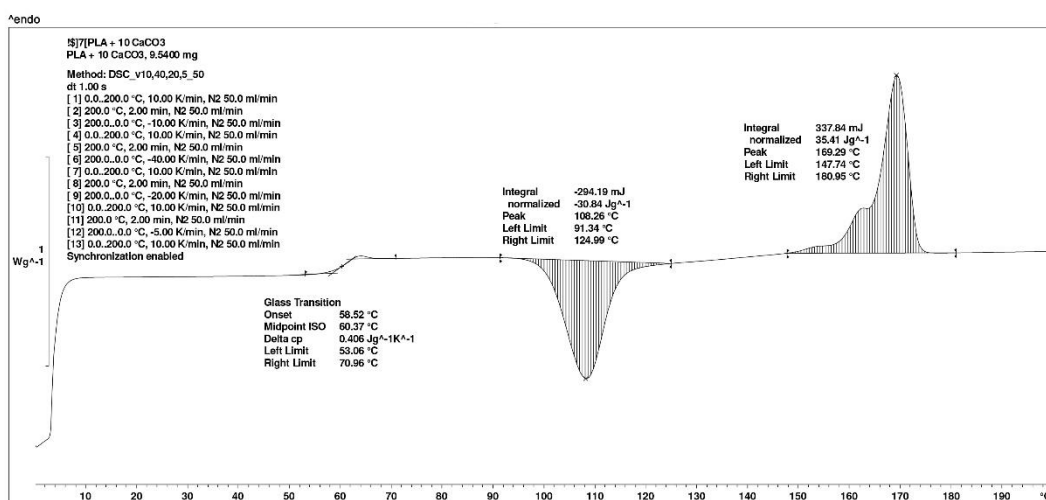




Obr. P.1.34 DSC křivka pro PLA s 10 hm. % CaCO₃ - fáze ohřevu po chlazení 10 °C/min



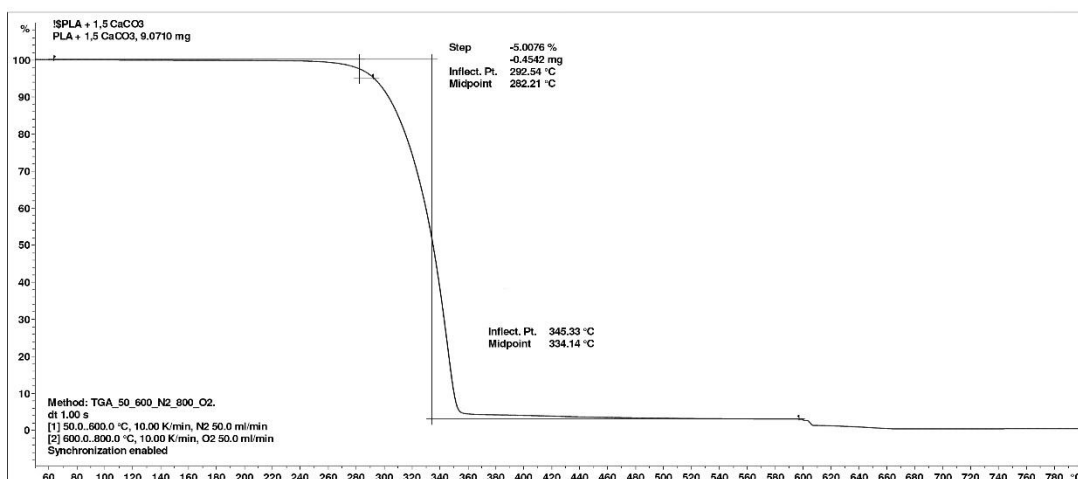
Obr. P.1.35 DSC křivka pro PLA s 10 hm. % CaCO₃ - fáze ohřevu po chlazení 20 °C/min



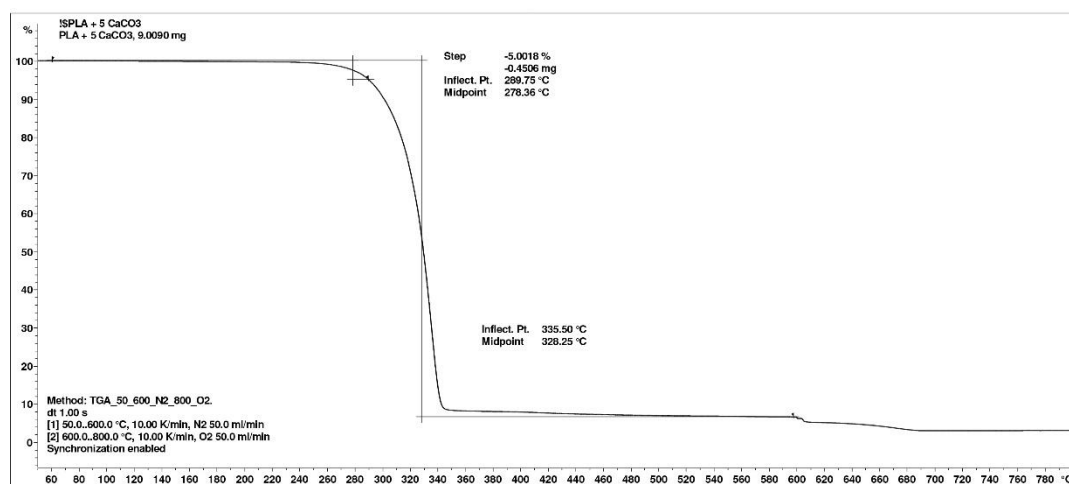
Obr. P.1.36 DSC křivka pro PLA s 10 hm. % CaCO₃ - fáze ohřevu po chlazení 40 °C/min



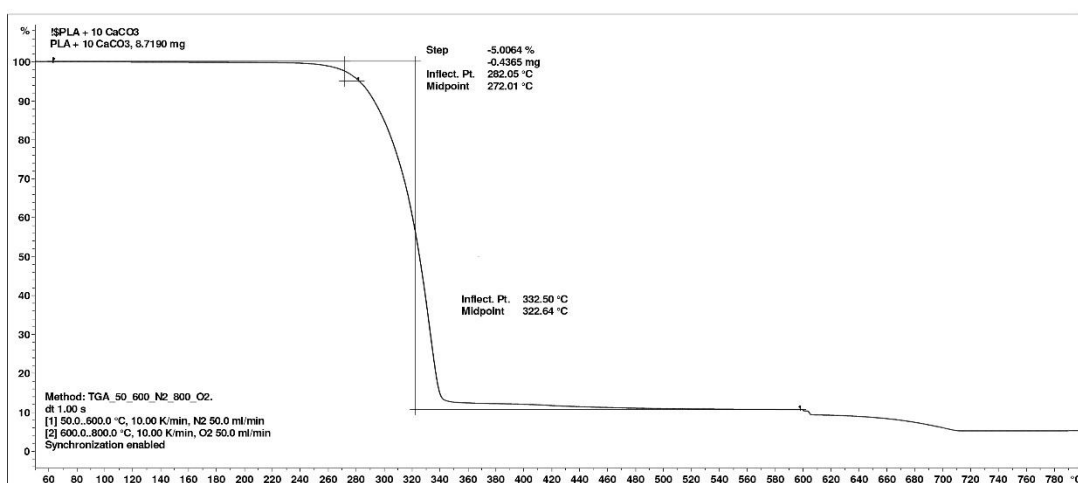
Příloha 2: TG křivky PLA struktur



Obr. P.2.1 TG křivka pro PLA s 1,5 hm. % CaCO₃

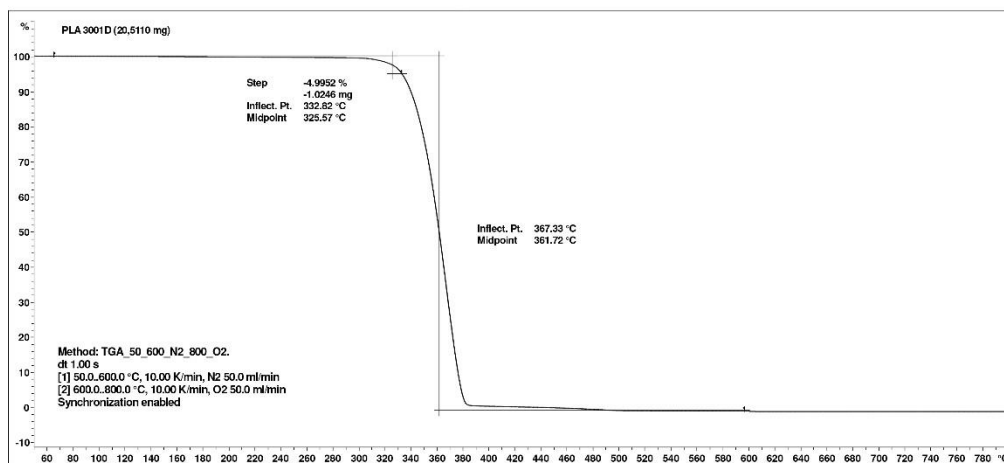


Obr. P.2.2 TG křivka pro PLA s 5 hm. % CaCO₃

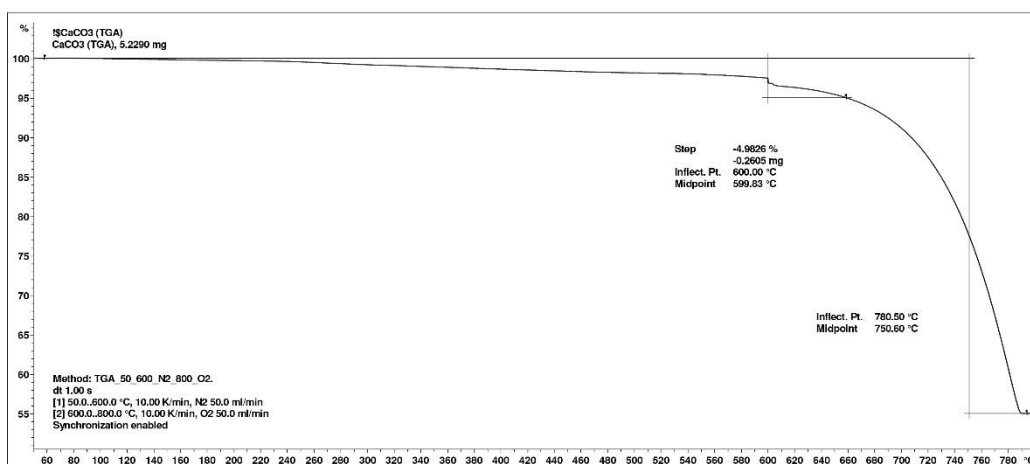


Obr. P.2.3 TG křivka pro PLA s 10 hm. % CaCO₃





Obr. P.2.4 TG křivka pro PLA



Obr. P.2.5 TG křivka pro CaCO₃

Příloha 3: Tahové vlastnosti PLA struktur

Tab. P.3.1 Tahové vlastnosti pro PLA

č. vzorku	Polymer PLA 3001D						
	<i>h</i> [mm]	<i>b</i> [mm]	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ϵ_m [%]	ϵ_b [%]	ϵ_{tb} [%]
1	4,13	10,11	3493	61,0	2,0	9,5	6,1
2	4,13	10,11	3566	60,9	2,0	13,8	7,7
3	4,13	10,11	3540	59,9	2,0	11,5	6,6
4	4,13	10,11	3448	61,3	2,1	9,6	6,0
5	4,13	10,11	3493	62,1	2,1	12,9	7,8
6	4,13	10,11	3487	61,7	2,1	7,9	5,0
7	4,13	10,11	3527	60,9	2,0	9,2	5,6
8	4,13	10,11	3534	61,5	2,1	7,2	4,6
9	4,13	10,11	3499	61,6	2,1	10,5	5,2
10	4,13	10,11	3461	60,6	2,0	4,3	3,1
		x =	3505	61,2	2,1	9,6	5,8
		S =	37	0,6	0,1	2,8	1,4



Tab. P.3.2 Tahové vlastnosti pro PLA s 1,5 hm. % CaCO₃

č. vzorku	PLA + 1,5 CaCO ₃						
	h [mm]	b [mm]	E _t [MPa]	σ _m [MPa]	ε _m [%]	ε _b [%]	ε _{tb} [%]
1	4,13	10,11	3573	56,9	1,9	4,7	3,2
2	4,13	10,11	3572	57,7	1,9	5,8	3,7
3	4,13	10,11	3824	58,5	1,9	5,7	4,1
4	4,13	10,11	3804	58,8	1,9	6,6	4,7
5	4,13	10,11	3632	58,7	1,9	4,5	3,4
6	4,13	10,11	3626	58,2	1,9	5,1	3,5
7	4,13	10,11	3566	58,9	2,0	6,6	4,6
8	4,13	10,11	3613	58,2	1,9	0,0	2,5
9	4,13	10,11	3619	58,4	2,0	6,4	4,3
10	4,13	10,11	3592	58,5	2,0	4,3	3,3
x =			3642	58,3	1,9	5,0	3,7
s =			94	0,6	0,0	1,9	0,7

 Tab. P.3.3 Tahové vlastnosti pro PLA s 5 hm. % CaCO₃

č. vzorku	PLA + 5 CaCO ₃						
	h [mm]	b [mm]	E _t [MPa]	σ _m [MPa]	ε _m [%]	ε _b [%]	ε _{tb} [%]
1	4,13	10,11	3705	57,3	1,9	4,8	3,3
2	4,13	10,11	3784	57,4	1,9	4,1	3,2
3	4,13	10,11	3778	56,7	1,8	3,6	2,9
4	4,13	10,11	3758	56,7	1,8	4,0	3,1
5	4,13	10,11	3790	56,3	1,8	3,2	2,4
6	4,13	10,11	3698	57,0	1,9	4,3	3,0
7	4,13	10,11	3699	55,8	1,8	4,8	3,3
8	4,13	10,11	3718	56,8	1,9	3,2	2,5
9	4,13	10,11	3752	57,0	1,9	4,7	3,2
10	4,13	10,11	3692	57,1	1,9	4,5	3,4
x =			3737	56,8	1,9	4,1	3,0
s =			39	0,5	0,1	0,6	0,3

 Tab. P.3.4 Tahové vlastnosti pro PLA s 10 hm. % CaCO₃

č. vzorku	PLA + 10 CaCO ₃						
	h [mm]	b [mm]	E _t [MPa]	σ _m [MPa]	ε _m [%]	ε _b [%]	ε _{tb} [%]
1	4,16	10,10	4016	56,0	1,7	3,2	2,6
2	4,16	10,10	4037	56,1	1,7	2,5	2,1
3	4,16	10,10	3952	55,8	1,7	3,8	3,0
4	4,16	10,10	3945	55,5	1,7	3,0	2,3
5	4,16	10,10	3900	55,8	1,8	4,1	2,9
6	4,16	10,10	4096	55,5	1,7	3,4	2,5
7	4,16	10,10	3971	55,9	1,7	3,1	2,5
8	4,16	10,10	3891	55,9	1,8	3,1	2,5
9	4,16	10,10	4010	55,8	1,7	2,6	2,2
10	4,16	10,10	4044	55,2	1,7	3,0	2,3
x =			3986	55,8	1,7	3,2	2,5
s =			66	0,3	0,0	0,5	0,3



Příloha 4: Ohybové vlastnosti PLA struktur

Tab. P.4.1 Ohybové vlastnosti pro PLA

č. vzorku	PLA 3001D					
	<i>h</i> [mm]	<i>b</i> [mm]	$\sigma_{0,05}$ [MPa]	$\sigma_{0,25}$ [MPa]	σ_{fM} [MPa]	E_f [MPa]
1	4,13	10,11	3,006	9,910	104,4	3452
2	4,13	10,11	2,895	10,020	106,1	3563
3	4,13	10,11	2,783	9,800	104,5	3509
4	4,13	10,11	2,783	9,800	105,4	3509
5	4,13	10,11	3,006	9,910	105,3	3452
6	4,13	10,11	2,783	9,800	105,3	3509
x =			2,9	9,9	105,2	3499
s =			0,1	0,1	0,6	42

 Tab. P.4.2 Ohybové vlastnosti pro PLA s 1,5 hm. % CaCO₃

č. vzorku	PLA + 1,5 CaCO ₃					
	<i>h</i> [mm]	<i>b</i> [mm]	$\sigma_{0,05}$ [MPa]	$\sigma_{0,25}$ [MPa]	σ_{fM} [MPa]	E_f [MPa]
1	4,13	10,11	2,783	9,800	102,7	3509
2	4,13	10,11	2,895	10,020	102,0	3563
3	4,13	10,11	2,783	9,800	99,8	3509
4	4,13	10,11	2,895	10,020	103,0	3563
5	4,13	10,11	2,783	9,910	102,5	3564
6	4,13	10,11	2,895	10,020	102,3	3563
x =			2,8	9,9	102,1	3545
s =			0,1	0,1	1,2	28

 Tab. P.4.3 Ohybové vlastnosti pro PLA s 5 hm. % CaCO₃

č. vzorku	PLA + 5 CaCO ₃					
	<i>h</i> [mm]	<i>b</i> [mm]	$\sigma_{0,05}$ [MPa]	$\sigma_{0,25}$ [MPa]	σ_{fM} [MPa]	E_f [MPa]
1	4,13	10,11	2,895	10,470	100,9	3788
2	4,13	10,11	3,006	10,470	100,8	3732
3	4,13	10,11	2,895	9,800	100,7	3453
4	4,13	10,11	2,895	10,470	101,2	3788
5	4,13	10,11	3,006	10,580	100,7	3787
6	4,13	10,11	2,895	10,470	100,9	3788
x =			2,9	10,4	100,9	3722
s =			0,1	0,3	0,2	134



Tab. P.4.4 Ohybové vlastnosti pro PLA s 10 hm. % CaCO₃

č. vzorku	PLA + 10 CaCO ₃					
	<i>h</i> [mm]	<i>b</i> [mm]	$\sigma_{0,05}$ [MPa]	$\sigma_{0,25}$ [MPa]	σ_{fM} [MPa]	E_f [MPa]
1	4,16	10,10	2,856	10,870	88,8	4007
2	4,16	10,10	2,856	10,770	94,9	3957
3	4,16	10,10	2,856	10,660	94,2	3902
4	4,16	10,10	3,076	10,870	89,2	3897
5	4,16	10,10	3,076	10,770	90,7	3847
6	4,16	10,10	3,076	10,870	94,2	3897
x =			3,0	10,8	92,0	3918
s =			0,1	0,1	2,8	56

Příloha 5: Rázové vlastnosti PLA struktur

Tab. P.5.1 Rázové vlastnosti pro PLA

č. vzorku	PLA 3001D			
	<i>h</i> [mm]	<i>b</i> [mm]	E_c [J]	a_{cU} [kJ/m ²]
1	4,13	10,11	0,760	18,2
2	4,13	10,11	0,826	19,8
3	4,13	10,11	0,769	18,4
4	4,13	10,11	0,688	16,5
5	4,13	10,11	0,811	19,4
6	4,13	10,11	0,714	17,1
7	4,13	10,11	0,764	18,3
8	4,13	10,11	0,712	17,1
9	4,13	10,11	0,791	18,9
10	4,13	10,11	0,791	18,9
x =			0,8	18,3
s =			0,0	1,1

 Tab. P.5.2 Rázové vlastnosti pro PLA s 1,5 hm. % CaCO₃

č. vzorku	PLA + 1,5 CaCO ₃			
	<i>h</i> [mm]	<i>b</i> [mm]	E_c [J]	a_{cU} [kJ/m ²]
1	4,13	10,11	0,711	17,0
2	4,13	10,11	0,711	17,0
3	4,13	10,11	0,677	16,2
4	4,13	10,11	0,657	15,7
5	4,13	10,11	0,578	13,8
6	4,13	10,11	0,748	17,9
7	4,13	10,11	0,696	16,7
8	4,13	10,11	0,607	14,5
9	4,13	10,11	0,651	15,6
10	4,13	10,11	0,622	14,9
x =			0,7	15,9
s =			0,1	1,3



Tab. P.5.3 Rázové vlastnosti pro PLA s 5 hm. % CaCO₃

č. vzorku	PLA + 5 CaCO ₃			
	<i>h</i> [mm]	<i>b</i> [mm]	<i>E_c</i> [J]	<i>a_{cU}</i> [kJ/m ²]
1	4,13	10,11	0,599	14,3
2	4,13	10,11	0,488	11,7
3	4,13	10,11	0,554	13,3
4	4,13	10,11	0,632	15,1
5	4,13	10,11	0,628	15,0
6	4,13	10,11	0,599	14,3
7	4,13	10,11	0,488	11,7
8	4,13	10,11	0,510	12,2
9	4,13	10,11	0,632	15,1
10	4,13	10,11	0,643	15,4
x =			0,6	13,8
s =			0,1	1,5

 Tab. P.5.4 Rázové vlastnosti pro PLA s 10 hm. % CaCO₃

č. vzorku	PLA + 10 CaCO ₃			
	<i>h</i> [mm]	<i>b</i> [mm]	<i>E_c</i> [J]	<i>a_{cU}</i> [kJ/m ²]
1	4,16	10,10	0,496	11,8
2	4,16	10,10	0,415	9,9
3	4,16	10,10	0,520	12,4
4	4,16	10,10	0,496	11,8
5	4,16	10,10	0,488	11,6
6	4,16	10,10	0,465	11,1
7	4,16	10,10	0,438	10,4
8	4,16	10,10	0,535	12,7
9	4,16	10,10	0,593	14,1
10	4,16	10,10	0,593	14,1
x =			0,5	12,0
s =			0,1	1,4

Příloha 6: Teplota průhybu při zatížení PLA struktur

Tab. P.6.1 Teploty průhybu při zatížení pro PLA

č. vzorku	PLA 3001D		
	<i>h</i> [mm]	<i>b</i> [mm]	HDT [°C]
1	4,00	10,00	57,1
2	4,00	10,00	56,8
3	4,00	10,00	57,1
x =			57,0
s =			0,2



Tab. P.6.2 Teploty průhybu při zatížení pro PLA s 1,5 hm. % CaCO₃

č. vzorku	PLA + 1,5 CaCO ₃		
	<i>h</i> [mm]	<i>b</i> [mm]	HDT [°C]
1	4,00	10,00	56,0
2	4,00	10,00	55,7
3	4,00	10,00	55,4
x =			55,7
s =			0,3

 Tab. P.6.3 Teploty průhybu při zatížení pro PLA s 5 hm. % CaCO₃

č. vzorku	PLA + 5 CaCO ₃		
	<i>h</i> [mm]	<i>b</i> [mm]	HDT [°C]
1	4,00	10,00	56,1
2	4,00	10,00	55,5
3	4,00	10,00	55,8
x =			55,8
s =			0,3

 Tab. P.6.4 Teploty průhybu při zatížení pro PLA s 10 hm. % CaCO₃

č. vzorku	PLA + 10 CaCO ₃		
	<i>h</i> [mm]	<i>b</i> [mm]	HDT [°C]
1	4,00	10,00	56,0
2	4,00	10,00	55,7
3	4,00	10,00	55,4
x =			55,7
s =			0,3





Ingeo™ Biopolymer 3001D Technical Data Sheet

Injection Molding Process Guide

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

Applications

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

Processing Information

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

Machine Configuration

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

Process Details

Startup and Shutdown

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

Table 1 - Typical Material & Application Properties ⁽¹⁾

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

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

Processing Temperature Profile

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

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

Obr. P.7.1 Materiálový list PLA 3001D

