TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta strojní

Vliv opakované mechanické recyklace na vlastnosti biopolymerů

Bakalářská práce

Studijní program: B2301 Strojní inženýrství
Studijní obor: Strojní inženýrství

Autor práce: **Patrik Smrček**
Vedoucí práce: Ing. Luboš Běhálek, Ph.D.
Katedra strojírenské technologie

Konzultant práce: Ing. Jiří Habr, Ph.D.
Katedra strojírenské technologie

Liberec 2021

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta strojní

Zadání bakalářské práce

Vliv opakované mechanické recyklace na vlastnosti biopolymerů

Jméno a příjmení: **Patrik Smrček**
Osobní číslo: S18000106
Studijní program: B2301 Strojní inženýrství
Studijní obor: Strojní inženýrství
Zadávající katedra: Katedra strojírenské technologie
Akademický rok: **2020/2021**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracování literární rešerše na dané téma.
2. Výběr vhodných biopolymerů pro experimentální studii.
3. Vstřikování zkušebních vzorků s několikanásobnou mechanickou recyklací mletím.
4. Stanovení reologických (tokových) vlastností tavenin recyklátů.
5. Stanovení mechanických a tepelných vlastností biopolymerů dle mezinárodních standardů v závislosti na stupni jejich opakované mechanické recyklace.
6. Vyhodnocení získaných poznatků, diskuse a závěr.

Rozsah grafických prací:	obrázky, tabulky, grafy
Rozsah pracovní zprávy:	cca 30 stran textu
Forma zpracování práce:	tištěná/elektronická
Jazyk práce:	Čeština

Seznam odborné literatury:

[1] KROISOVÁ, Dora. *Biodegradovatelné polymery – úvod do problematiky*. Liberec: TU v Liberci, 2009. ISBN 978-80-7372-468-9.
[2] THOMAS, Sabu, Neethu NINAN, Sneha MOHAN a Elizabeth Francis, eds. *Natural polymers, biopolymers, biomaterials, and their composites, blends, and IPNS*. New York: Apple Academic Press, 2012. ISBN 978-1-4665-5939-4.
[3] DI LORENZO, Maria Laura a René ANDROSCH, eds. *Industrial applications of poly(lactic acid)*. Cham: Springer, 2018. ISBN 978-3-319-75458-1.
[4] FRANCIS, Raju, ed. *Recycling of polymers: methods, characterization and applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2017. ISBN 978-3-527-33848-1.
[5] RUDOLPH, Natalie, Raphael KIESEL a Chuanchom AUMNATE. *Understanding plastics recycling: economic, ecological, and technical aspects of plastic waste handling*. Munich: Carl Hanser, 2017. ISBN 978-1-56990-676-7.
[6] Mezinárodní standardy ISO.

Vedoucí práce:	Ing. Luboš Běhálek, Ph.D. Katedra strojírenské technologie
Konzultant práce:	Ing. Jiří Habr, Ph.D. Katedra strojírenské technologie
Datum zadání práce:	15. listopadu 2020
Předpokládaný termín odevzdání:	15. května 2022

L.S.

prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld
děkan

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

V Liberci dne 15. listopadu 2020

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.

8. června 2021 Patrik Smrček

Název bakalářské práce

Vliv opakované mechanické recyklace na vlastnosti biopolymerů

Anotace

Bakalářská práce se zabývá hodnocením vlivu opakované mechanické recyklace na vlastnosti kyseliny polymléčné (PLLA) a polyhydroxybutyrát – valerátu (PHBV). V rámci experimentální studie jsou zhotoveny výstřiky ze sedmi recyklačních cyklů, u nichž jsou hodnoceny tepelné, reologické a mechanické vlastnosti při tahovém, ohybovém a rázovém namáhání. Práce poukazuje na chemické změny ve struktuře biopolymerů, které se významně projevily u PLLA, vyznačující se vyšším podílem amorfní fáze, resp. nižším stupněm krystalinity (13,7 %) na rozdíl od stabilního semikrystalického PHBV se stupněm krystalinity 60 %.

Klíčová slova:

mechanická recyklace, biopolymery, kyselina polymléčná, polyhydroxybutyrát – valerát

Title of bachelor thesis

Influence of repeated mechanical recycling on the properties of biopolymers

Annotation

The bachelor thesis deals with the evaluation of the effect of repeated mechanical recycling on the properties of polylactic acid (PLLA) and polyhydroxybutyrate – valerate (PHBV). In experimental studies, injection moulded pieces are producted from seven recycling cycles, in which thermal, rheological and mechanical properties under tensile, bending and impact stress are measured. This work shows chemical changes in the structure of biopolymers, which have a significant manifestation in PLLA, are affected by a higher proportion of amorphous phase, resp. lower degree of crystallinity (13,7 %) in contrast to stable semicrystalline PHBV with a degree of crystallinity 60 %.

Key words:

mechanical recycling, biopolymers, polylactic acid, polyhydroxybutyrate – valerate

Poděkování

Tímto bych rád poděkoval vedoucímu bakalářské práce Ing. Luboši Běhálkovi, Ph.D. za cenné rady, ochotu, trpělivost a hodnotné připomínky při experimentálním měření. Rovněž děkuji panu Ing. Jiřímu Habrovi, Ph.D. za odbornou pomoc při přípravě zkušebních vzorků. V neposlední řadě věnuji poděkování svým přátelům, a především své rodině, která mě při studiu vždy podporovala.

Patrik Smrček

Obsah:

Seznam použitých zkratek a symbolů: 9

1 Úvod 12

2 Teoretická část 14

2.1 Charakteristika biopolymerů 14

2.2 Biopolymery používané pro technické aplikace 15

2.2.1 Kyselina polymléčná 16

2.2.2 Polyhydroxybutyrát 18

2.3 Recyklace biopolymerů 21

2.3.1 Mechanická recyklace 24

2.3.2 Degradační procesy při mechanické recyklaci 25

3 Experimentální část 27

3.1 Charakteristika použitých biopolymerů 27

3.2 Vstřikování zkušebních vzorků 28

3.3 Stanovení reologických (tokových) vlastností tavenin 30

3.4 Ověření degradačního procesu stanovením teploty tepelného rozkladu 33

3.5 Stanovení mechanických vlastností 37

3.5.1 Stanovení tahových vlastností 37

3.5.2 Stanovení ohybových vlastností 39

3.5.3 Stanovení rázové houževnatosti 42

3.6 Stanovení tvarové stálosti za zvýšených teplot metodou Vicat 43

4 Vyhodnocení a diskuse výsledků 46

5 Závěr 56

Seznam literatury 58

Seznam příloh 61

Seznam použitých zkratek a symbolů:

Označení	Význam	Jednotka
A	Počáteční průřez zkušebního tělesa	[mm^2]
A‘	Průměr ploch jmenovitého průřezu válce a hlavy pístu	[cm^2]
E_c	Korigovaná energie potřebná pro přeražení zkušebního tělesa	[J]
E_f	Modul pružnosti v ohybu	[MPa]
E_t	Modul pružnosti v tahu	[MPa]
F_m	Maximální síla	[N]
HV	Tvrdost podle Vickerse	
L_0	Počáteční měřená délka zkušebního tělesa	[mm]
MFR	Hmotnostní index toku taveniny	[g/10 min]
MVR	Objemový index toku taveniny	[cm^3/10 min]
R_a	Drsnost povrchu	[μm]
T	Teplota válce	[°C]
T_A	Teplota počátku rozkladu	[°C]
T_B	Teplota konce rozkladu	[°C]
T_C	Střední teplota rozkladu	[°C]
$T_{d,5}$	Teplota rozkladu při úbytku hmotnosti 5 hm.%	[°C]
$T_{d,m}$	Teplota rozkladu při maximálním úbytku hmotnosti	[°C]
VST	Teplota měknutí materiálu dle Vicata	[°C]
a_{cU}	Rázová houževnatost	[kJ/m^2]
b	Šířka zkušebního tělesa	[mm]
h	Tloušťka zkušebního tělesa	[mm]
l	Stanovená vzdálenost, kterou urazí píst	[cm]
m_{nom}	Hmotnost vyvíjející jmenovité zatížení	[kg]
s	Směrodatná odchylka	
t	Čas měření	[s]
x	Střední hodnota	

ΔL	Zvětšení počáteční měřené délky zkušebního tělesa	[mm]
ε_1	Poměrné prodloužení 0,05	[%]
ε_2	Poměrné prodloužení 0,25	[%]
ε_b	Poměrné prodloužení při přetržení	[%]
ε_{f1}	Deformace ohybem 0,05	[%]
ε_{f2}	Deformace ohybem 0,25	[%]
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 deformaci ε_{f1}	[MPa]
σ_{f2}	Napětí v ohybu při deformaci ε_{f2}	[MPa]
σ_{fM}	Pevnost v ohybu	[MPa]
σ_m	Mez pevnosti v tahu	[MPa]
ATBC	Acetyltributylcitrát	
PBAT	Polybutylenadipát tereftalát	
PBS	Polybutylen sukcinát	
PCL	Polykaprolakton	
PDLA	Kyselina poly(D – mléčná)	
PE	Polyethylen	
PEA	Polyethylenadipát	
PET	Polyethylentereftalát	
PGA	Kyselina polyglykolová	
PHA	Polyhydroxyalkanoát	
PHB	Polyhydroxybutyrát	
PHBV	Polyhydroxybutyrát – valerát	
PHV	Polyhydroxyvalerát	
PLA	Kyselina polymléčná	
PLLA	Kyselina poly(L – mléčná)	
PP	Polypropylen	
PS	Polystyren	

PTMAT	Polytetramethylenadipát tereftalát
PVAL	Polyvinylalkohol
PVC	Polyvinylchlorid
DSC	Diferenciální snímací kalorimetrie
DTG	Derivační termogravimetrie
TG	Termogravimetrie

1 Úvod

V posledních desetiletích, ve snaze zajistit lepší životní podmínky společnosti, dochází k vysokému nárůstu spotřeby polymerů. Polymery jsou materiály, které nacházejí uplatnění v celé řadě odvětví, jako je např. spotřební průmysl, medicínská technika, obalový průmysl, automobilový a letecký průmysl. Jedná se o materiály, které jsou důležité jak z konstrukčního, tak z ekonomického hlediska [1]. Mají různé funkce, které pomáhají vypořádat se s řadou problémů, s nimiž se ve společnosti setkáváme. Jejich použití v automobilech nebo letadlech šetří paliva a snižuje emise CO_2, izolační materiály pomáhají s úsporou energie, obaly zajišťují bezpečnost potravin a v kombinaci s aditivními technologiemi mohou biokompatibilní polymery zachraňovat lidské životy tím, že umožňují inovace v lékařství [2].

Stále rostoucí spotřeba polymerů, způsoby, jakými jsou v současnosti vyráběny, používány a recyklovány, však s sebou nesou řadu enviromentálních otázek ve vztahu k využití ekonomických výhod koncepce oběhového hospodářství. Z tohoto důvodu jsou polymery stále více recyklovány a vraceny zpět do spotřebitelského oběhu. Největší problém v tomto ohledu představují syntetické polymery vyráběné z fosilních zdrojů, které jsou navíc často aditivovány přísadami, jež zatěžují životní prostředí. V dnešní moderní době je snahou syntetické polymery nahrazovat polymery přírodního původu (biopolymery), které mohou být biodegradovatelné. V případě modifikace jejich vlastností jsou využívány organická aditiva, která zachovávají jejich enviromentální charakter. Absence některých antioxidantů, které jsou u polymerů pro technické aplikace běžné, může u biopolymerů negativně ovlivňovat jejich zpracování i recyklaci. Při zpracování polymerů vzniká v celé řadě případů technologický odpad, který je opětovně využíván pro další zpracování, resp. dochází k jeho mechanické recyklaci. Opakovaná recyklace může v důsledku tepelně mechanického namáhání materiálu, zejména při absenci antioxidantů, negativně ovlivnit výsledné užitné vlastnosti vyráběného dílu.

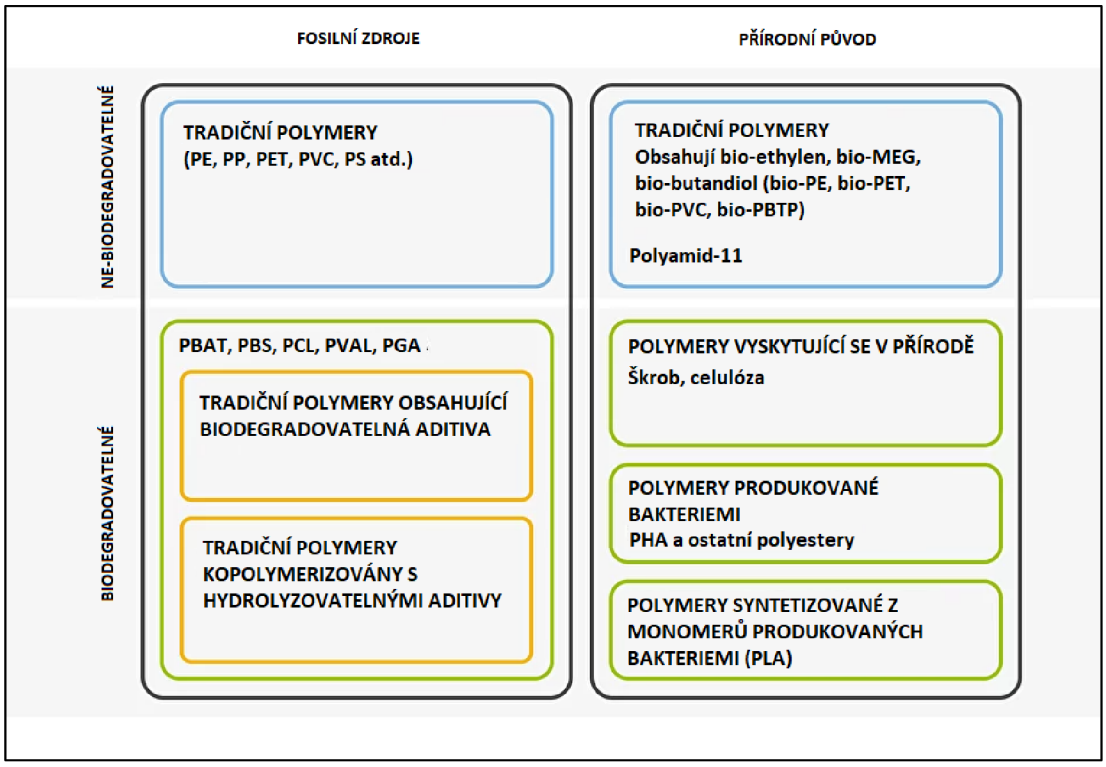
Cílem bakalářské práce je proto zhodnotit vliv opakované mechanické recyklace na vlastnosti biopolymerů. V rámci experimentální studie bude použit biopolymer PLA (kyselina polymléčná) a biopolymer PHBV (polyhydroxybutyrát – valerát), které se liší nadmolekulární strukturou. Účinek opakovaného stupně mechanické recyklace bude hodnocen z hlediska mechanických, tepelných a tokových (reologických) vlastností biopolymerů. Mechanické vlastnosti budou zjištěny na základě statické zkoušky tahem, ohybem a dynamické rázové zkoušky metodou Charpy. Tepelné vlastnosti budou stanoveny

na základě termogravimetrie a teploty měknutí dle Vicata. Tokové vlastnosti budou posuzovány měřením objemového indexu toku taveniny (MVR). Jedná se o technologickou zkoušku, která umožní zhodnotit vliv tepelně mechanického namáhání na míru degradace materiálu v důsledku jeho sebemenších strukturních změn. Pro výrobu biopolymerních dílů (zkušebních vzorků) bude použito technologie vstřikování, která je charakterizována největším smykovým namáháním materiálu při jeho zpracování. V rámci experimentální studie budou hodnoceny vlastnosti biopolymerů, které byly vystaveny opakované mechanické recyklaci až sedmkrát (počet recyklačních cyklů vychází z obdobných studií). Výsledky experimentálního výzkumu mohou být využity zpracovateli biopolymerních materiálů.

2 Teoretická část

2.1 Charakteristika biopolymerů

Biopolymery jsou biologicky rozložitelné materiály, které vznikají biochemickými reakcemi u rostlin, zvířat nebo mikroorganismů, případně jsou získávány z fosilních zdrojů, viz obr. 2.1. Jedná se o vysokomolekulární látky organické povahy tvořené polymerními řetězci, jejichž chemická stavba je rozdílná od konvenčních syntetických polymerů, neboť obsahují vždy atomy kyslíku nebo dusíku, které umožňují jejich biologický rozklad. Po skončení životnosti se opět stanou součástí přírodního cyklu [3].



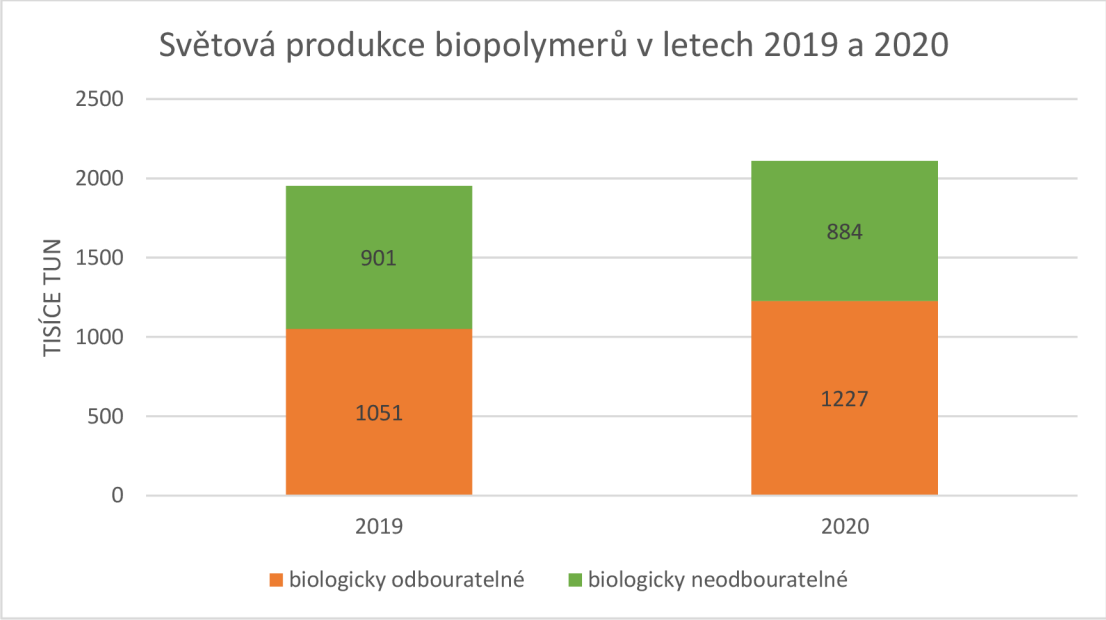
Obr. 2.1 *Klasifikace biopolymerů [4]*

Biopolymery mohou být rozdělovány do dvou skupin. První skupinou jsou biopolymery, které mají přírodní původ a druhou skupinou jsou biopolymery syntetické, které jsou syntetizovány z biomolekul (monomerů). Ty se v přírodě vyskytují ve vysokém měřítku, ale nechovají se jako vysokomolekulární látky a nedosahují jejich vlastností. Biopolymery jsou z nich vytvářeny až chemickými procesy a reakcemi. Nejpoužívanějšími syntetickými biopolymery jsou např. kyselina polymléčná (PLA), triglyceroly, aminokyseliny ad. Biopolymery přírodního původu lze dle jejich zdroje dále rozdělit do tří základních skupin: na polysacharidy, které jsou velice rozšířené a patří do nich např. škrob nebo celulóza, která tvoří cca 33 % veškeré rostlinné hmoty na Zemi, na proteiny a polyestery, které jsou

produkované mikroorganismy – bakteriemi, pokud mají dostatek uhlíku. Mezi nejznámější a průmyslově nejpoužívanější polyestery patří polyhydroxyalkanoáty (PHA), tj. polyhydroxybutyrát (PHB), polyhydroxyvalerát (PHV) a jejich kopolymery na bázi polyhydroxybutyrát-valerátu (PHBV) [3, 5].

Biopolymery lze dále dělit na biodegradovatelné a ne-biodegradovatelné. Biodegradovatelné polymery jsou takové, u kterých dochází k degradaci vlivem působení mikroorganismů, jako jsou například bakterie, houby nebo řasy obsahující enzymy urychlující biologický rozklad materiálu a fyzikálních faktorů (UV záření, teploty, kyslíku). Makromolekulární řetězce se rozpadají na oxid uhličitý (případně methan), vodu, biomasu a anorganické sloučeniny. Mezi typické biodegradovatelné polymery patří např. kyselina polymléčná (PLA), polyhydroxyalkanoáty (PHA), kyselina polyglykolová (PGA) ad. [3].

V posledních desetiletích prošly biopolymery řadou vědeckých výzkumů, začaly formovat moderní svět a přidaly nové možnosti lidskému standardu a levnému vývoji celé řady produktů. Z obr. 2.2 je zřejmý rostoucí vývoj jejich celosvětové produkce.



Obr. 2.2 *Světová produkce biopolymerů v letech 2019 a 2020 [6]*

2.2 Biopolymery používané pro technické aplikace

Mezi nejvíce průmyslově využívané biopolymery, které jsou vhodné pro technické aplikace, patří především syntetický biopolymer PLA a biopolymery přírodního původu PHB a PHV včetně jejich kopolymeru PHBV. Vzhledem k cílům bakalářské práce, které byly popsány v úvodu, jsou těmto biopolymerům věnovány následující kapitoly.

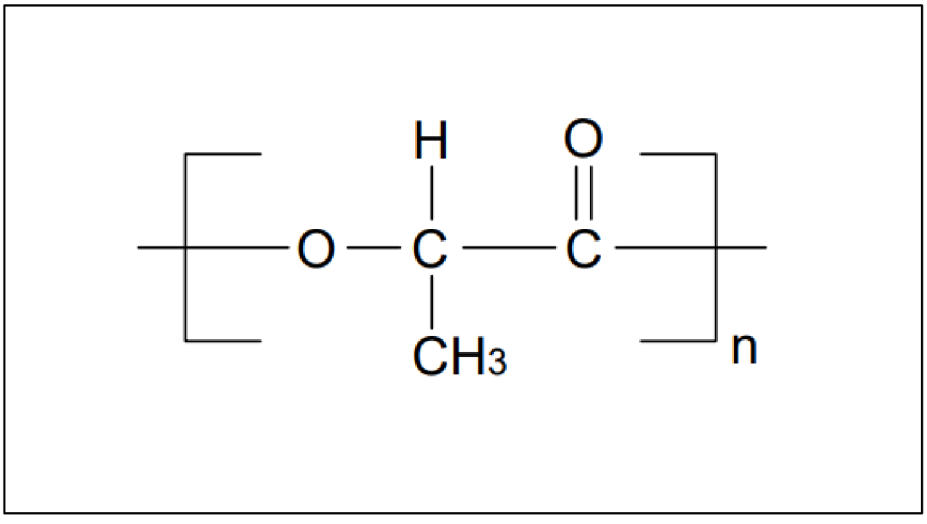
2.2.1 Kyselina polymléčná

Kyselina polymléčná (PLA) nebo také polyaktid, je jeden z nejpoužívanějších a nejrozšířenějších biopolymerů na světě. Tento materiál je velice biokompatibilní a netoxický. Používá se v celé řadě technických oborů pro výrobu konstrukčních součástek (např. tělesa palivových a vzduchových filtrů) nebo jako příměs do papírových materiálů, lepidel, nátěrů apod. (viz obr. 2.3). Dále se využívá v biomedicínských aplikacích, k výrobě textilních vláken nebo pro výrobu obalových materiálů [3, 7]. Kyselina polymléčná je v technické praxi často modifikována a upravována pro zvýšení teplotní stability. Běžně odolává pouze do teploty cca 50 °C [7].

Z hlediska nadmolekulární struktury se PLA vyskytuje v amorfní nebo semikrystalické formě. Semikrystalický polymer PLA má velice dobrou chemickou stabilitu a je odolný vůči vodě. Tato nadmolekulární struktura má také značně pomalejší proces biologické rozložitelnosti než amorfní PLA. Kyselina polymléčná má řadu pozitivních vlastností jako např. vysoký Youngův modul pružnosti, vysokou odolnost proti poškrábání, vysokou průhlednost a certifikovanou kompostovatelnost [7]. Existují však studie biodegradace prokazující, že PLA a její směsi s majoritním podílem nedegradují úplně [8]. Mezi hlavní nevýhody PLA patří zejména její křehkost a nízká tažnost. V řadě případů (zejména v obalovém průmyslu) se proto modifikuje změkčovadly, např. na bázi acetyltributylcitrátu (ATBC), který zachovává enviromentální charakter PLA [7]. Kyselina polymléčná má hodnotu teploty skelného přechodu cca 40 °C až 70 °C a teplotu tání cca 130 °C až 180 °C v závislosti na molekulové struktuře a jejím uspořádání na nadmolekulární úrovni. Pevnost v tahu může nabývat hodnot od 48 MPa do 65 MPa v závislosti na modifikaci materiálu [3, 9].

Obr. 2.3 *Těleso vzduchového filtru a interiérové prvky automobilu z materiálu PLA [7]*

Kyselina polymléčná se v přírodě nevyskytuje, vzniká syntézou kyseliny mléčné (laktidu), která je získávána např. z přírodních zdrojů fermentací cukrů nebo jako ropný produkt. K syntéze se používá polykondenzační reakce nebo polymerace za otevření laktidových kruhů [10, 11]. Výhodou polymerace za otevření laktidových kruhů je vyšší molární hmotnost PLA a také skutečnost, že umožňuje řídit chemickou čistotu PLA, na které závisí její fyzikální vlastnosti [3, 10]. Pro zlepšení vlastností materiálu se používají velmi často různá aditiva a plniva. Kvůli hydrofilnímu chování je nutné, aby se PLA před zpracováním řádně vysušila. Maximální přípustná zbytková vlhkost by neměla být větší než 0,01 %, aby se zamezilo hydrolytickému rozkladu (degradaci) během zpracování [7]. Chemický vzorec PLA je uveden na obr. 2.4. Molekula laktidu (kyseliny mléčné) obsahuje prostorově asymetrické atomy uhlíku, existuje tedy ve třech izomerních formách: L-laktidu, D-laktidu a D, L-laktidu, které mají stejné fyzikální a chemické vlastnosti, liší se pouze chováním v polarizovaném světle. Polyreakcí se tak získává opticky čistý polymer PLA: poly(L-laktid) neboli kyselina poly(L-mléčná) PLLA a poly(D-laktid), resp. kyselina poly(D-mléčná) PDLA. Obě tyto formy jsou semikrystalické. S rostoucím množstvím D-laktidu se krystalinita snižuje a při obsahu D-laktidu nad 12,5 % je PLA téměř amorfní. V tomto stavu má hustotu cca 1,25 g/cm^3. Na základě optické stereoizometrie kyseliny mléčné lze tedy připravit PLA s různým stupněm krystalinity, hustotou a teplotními charakteristikami [9, 11].



Obr. 2.4 *Schéma konstituční jednotky makromolekulárního řetězce PLA [3]*

PLA lze kopolymerovat i s jinými typy monomerů. Lze ji zpracovávat běžnými technologiemi, jako jsou např. vstřikování, vytlačování, vyfukování a tvarování za tepla [7]. Komerční produkce se v současné době pohybuje okolo 100 000 tun/rok [9].

2.2.2 Polyhydroxybutyrát

Polyhydroxybutyrát (PHB) je biologicky odbouratelný termoplast na bázi polyesteru. Je ekologický a má široké spektrum využití. Z biopolymerů je nejlepší alternativou syntetickým polymerům s různými nasycenými nebo nenasycenými, přímými nebo rozvětvenými řetězci, které obsahují alifatické nebo aromatické postranní skupiny. Celosvětově se PHB využívá již více než 30 let. Je snadno rozložitelný působením různých typů bakterií a lze jej vyrobit z obnovitelných zdrojů. Díky jeho struktuře a vlastnostem našel široké uplatnění v technických aplikacích (např. pro součástky ventilů, těsnění), tkáňovém inženýrství a biomedicínské oblasti k výrobě implantátů (je biokompatibilní s lidským tělem), ortopedických pomůcek, chirurgických spon a svorek (viz obr. 2.5) [5, 12].

Svými vlastnostmi se velice podobá polypropylenu (PP), viz tab. 2.1, který ovšem není biologicky odbouratelný. Jeho teplota tání je až cca 180 °C a teplota skelného přechodu cca 5 °C. Má vysokou molární hmotnost, je velice tuhý a je odolný vůči UV záření a oxidaci. Dále je nerozpustný ve vodě a na rozdíl od ostatních biopolymerů odolává hydrolýze. Výroba probíhá v bioreaktorech, ve kterých se na určitých substrátech, které obsahují vhodný zdroj a množství uhlíku, pěstují mikroorganismy. Když je dosaženo potřebného množství polyesteru, dochází k narušování buněčných stěn a polymer se separuje. Nevýhodou může být jeho drahá a neefektivní výroba. Naopak výhodou je úplná biologická rozložitelnost (v půdním prostředí, kompostu, ve sladké i mořské vodě), nerozpustnost ve vodě nebo vysoký podíl krystalinity [3, 5].

Obr. 2.5 *Příklady použití PHB v biomedicíně [13]*

Extrudovaný PHB se často rozděluje do tří tříd podle molární hmotnosti: s nízkou, vysokou a ultra-vysokou molární hmotností. Podle uhlíkového řetězce lze dělit na PHB s krátkými řetězci (SCL), které mají obvykle monomery s třemi až pěti atomy uhlíku a PHB se středně dlouhými řetězci (MCL), které mají monomery obsahující šest až čtrnáct atomů uhlíku. Složení a chemická struktura monomeru jsou velice důležité z hlediska konečných fyzikálních vlastností PHB [5].

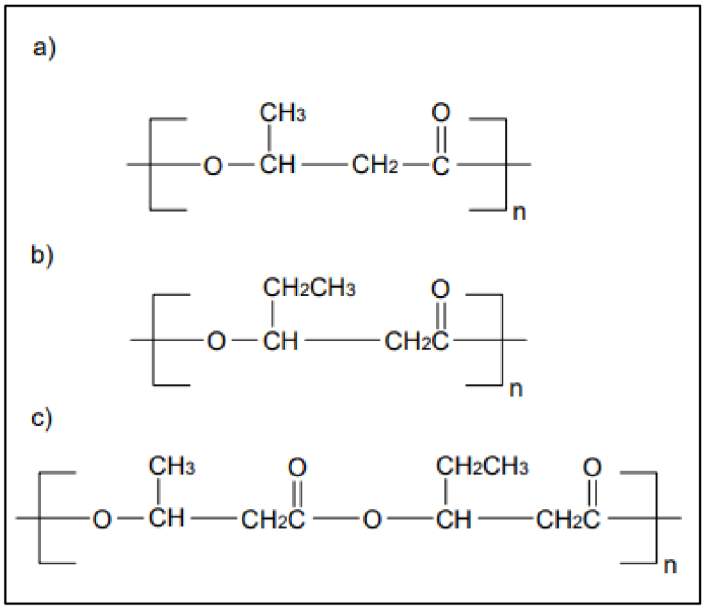
Tab. 2.1 *Porovnání typických vlastností PHB s PP [3, 5]*

Vlastnost	PP	PHB
Teplota tání [°C]	150 – 174	140 – 180
Teplota skelného přechodu [°C]	-13	5
Stupeň krystalinity [%]	65 – 70	65 – 80
Hustota [g/cm^3]	0,905 – 0,940	1,23 – 1,25
Hmotnostně střední molekulová hmotnost [$\times 10^5$]	2,2 – 7,0	1 – 8
Pevnost v tahu [MPa]	35 – 39	20 – 40
UV odolnost	špatná	dobrá
Chemická odolnost	dobrá	špatná
Biologická odbouratelnost	žádná	dobrá

Další nevýhodou PHB je, že se poblíž teploty tání rozkládá a tím se obtížně zpracovává. Tento problém je odstraněn přípravou kopolymeru na bázi polyhydroxybutyrátu-velerátu (PHBV), viz obr. 2.6. Tyto kopolymery zlepšují některé výše uvedené vlastnosti PHB (např. teplotu skelného přechodu, krystalinitu nebo rázovou houževnatost) a kromě snadnějšího zpracování umožnují i jeho širší technické využití v mnoha aplikacích [5].

Tab. 2.2 *Hodnoty některých fyzikálních a mechanických vlastností biopolymerů [3]*

Polymer	Teplota skelného přechodu [°C]	Teplota tání [°C]	Pevnost v tahu [MPa]	Modul pružnosti v tahu [MPa]	Poměrné prodloužení při přetržení [%]
PCL	-60	59 – 64	4 – 28	390 – 470	700 – 1000
Škrob	-	110 – 115	35 – 80	600 – 850	580 – 820
PBAT	-30	110 – 115	34 – 40	-	500 – 800
PTMAT	-30	108 – 110	22	100	700
Celulóza	-	-	55 – 120	3000 – 5000	18 – 55
PLA	40 – 70	130-180	48 – 53	3500	30 – 240
PHB	5	140-180	25 – 40	3500	5 – 8
PHB-PHV	0 – 30	100-190	25 – 30	600 – 1000	7 – 15
PVA	58 – 85	180-230	28 – 46	380 – 530	100 – 200
PGA	35 – 40	225-230	890	7000 – 8400	30
PEA	-20	125-190	25	180 – 220	400

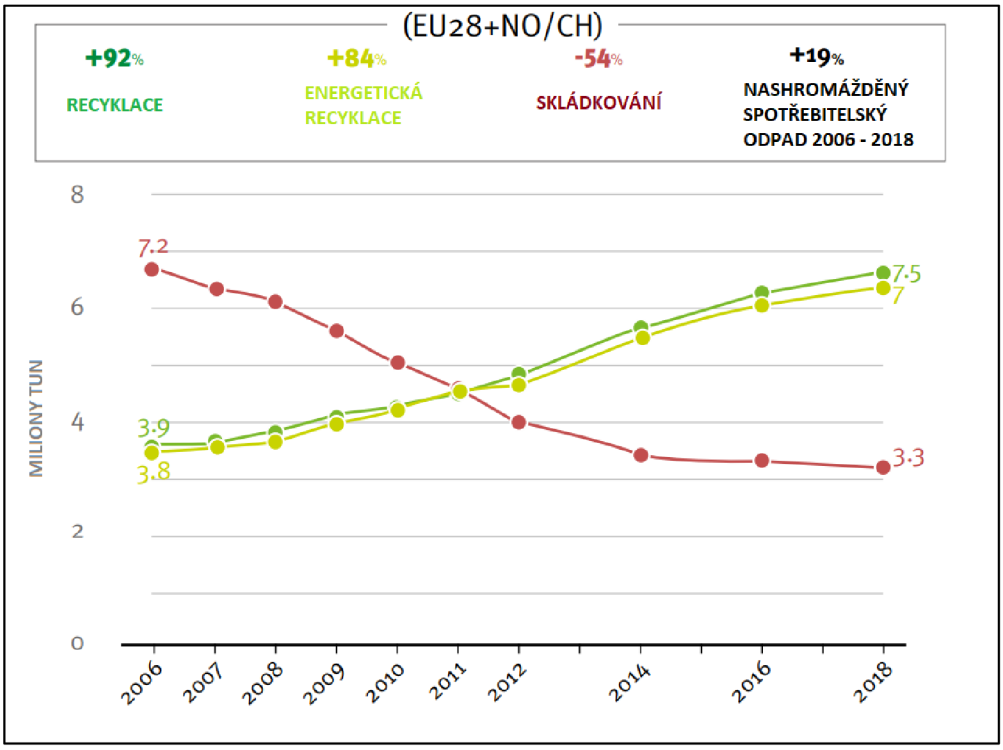


Obr. 2.6 *Schéma konstituční jednotky makromolekulárního řetězce polyhydroxyalkanoátů a) PHB, b) PHV, c) kopolymer PHBV [3]*

V tab. 2.2 jsou uvedeny vybrané mechanické a fyzikální vlastnosti různých biopolymerů v porovnání s PLA a PHB nebo PHV.

2.3 Recyklace biopolymerů

Recyklace polymerů může být obecně velice účinnou cestou ke snižování jejich negativních dopadů na životní prostředí a na vyčerpatelné zdroje. Je to téměř jediný způsob, jak lze snížit skládkování plastového odpadu z každodenního používání, jako jsou např. obalové materiály. Recyklace, čili opětovné využití, je zcela obecně vzato postup, kterým se dospěje k využití energie a materiálové podstaty výrobku po ukončení jeho životnosti [14]. Státům Evropské unie se v letech 2006 – 2018 podařilo zvýšit mechanickou recyklaci plastového obalového odpadu o 92 % (viz obr. 2.7), přičemž meziroční nárust v uvedeném období byl 4,6 % [1].



Obr. 2.7 *Nakládání s plastovým odpadem z obalového průmyslu v evropských zemích v letech 2006-2018 [1]*

Recyklace biopolymerů je často diskutované „kontroverzní“ téma. V současné době probíhá rozsáhlá diskuse o jejích výhodách a nevýhodách. Hlavní výtkou je, že plně nevyužívá jejich biologickou rozložitelnost. Významný problém představují biopolymery, které jsou přimíchávány do koloběhu recyklace konvenčních plastů nebo do kompostovacích procesů zeleného odpadu. Konkrétní problém nastává například při míchání PET lahví s lahvemi z PLA. Jeden z nejhlavnějších problémů recyklace biopolymerů je, že velká část populace se domnívá, že jsou vždy biologicky odbouratelné (nerozlišují biologicky odbouratelné a biologicky neodbouratelné polymery). Navíc i biologicky odbouratelné polymery mohou

způsobovat problémy ohledně klimatu. Ze skládek, kde je plastový odpad uložen, může unikat např. methan [15]. Recyklace je v současnosti jedna z nejrelevantnějších a nejdynamičtějších možností nakládání s odpady. Celý proces recyklace lze rozdělit do tří kroků: sběr materiálu, jeho třídění a zpracování [14].

Před samotnou recyklací je třeba nejprve plastový odpad řádně připravit. Tato příprava spočívá v několika krocích. Prvním krokem je **sběr materiálu**, kdy je odpad průběžně sbírán a shromažďován z různých míst a převážen na recyklační místa specializovanými firmami. Další fází je jeho **čištění**. Tento proces spočívá v umývání a sušení odpadu, což má za následek zvýšení kvality a ceny výsledného produktu [14]. Následuje jeho **identifikace a třídění**. Zde se od sebe oddělují polymery různých typů jako např. PLA a PET [15]. V závěru přichází **redukce velikosti částic**, kde je snahou plastový odpad rozdrtit na menší části, které mohou usnadnit jeho další třídění nebo se takto připravený materiál může přeprodávat zpracovatelským firmám. Takto připravený materiál se dále zpracovává různými technikami, jako je např. vytlačování nebo vstřikování, případně je z něho vyráběn regranulát [14].

Polymery lze třídit (separovat) různými metodami:

- **Oddělení materiálů na základě jejich rozdílné hustoty**

Tato možnost separace je velice jednoduchá a také ekonomická. Princip metody spočívá v oddělení polymerů rozdílných hustot z odpadních směsí metodou float-sink. To se provádí v kádích, které jsou naplněny slaným roztokem NaCl. Frakce s vyšší hustotou se ponoří ke dnu, polymery s nižší hustotou vyplavou na hladinu. Lázeň má hustotu 1,08 g/cm^3 až 1,1 g/cm^3. Úspěšnost třídění je cca 95 %. Nevýhodou této metody je přítomnost plniv v polymerech, které ovlivňují jejich hustotu [15].

- **Oddělení na základě porovnání s infračerveným světlem**

Tato metoda využívá senzoru NIR (Near InfraRed). Princip spočívá v tom, že když je jakýkoliv materiál osvětlen, stává se tak zdrojem infračerveného záření, které lidské oko nedokáže zpracovat. Tímto zářením je však možno rozeznat téměř jakýkoliv materiál. NIR senzor zpracuje odraz záření a následně je softwarem vyhodnocen tvar, pozice, typ i velikost částí. Jako první na světě použila k roztřídění plastového odpadu tento senzor společnost TiTech [16]. Společnost NatureWorks využívá NIR senzoriku k oddělení PLA a PET odpadu, přičemž úspěšnost této metody je 97,5 %. Dle NatureWorks má tato metoda vysoký potenciál při třídění odpadu PET a PLA [15].

- **Oddělení fluorescenčními barvivy**

Aplikace těchto chemických sloučenin v polymerech, které obsahují ve své molekule reaktivní skupinu, která je schopna reagovat s nukleofilními skupinami (NH_2, OH), se dá využít k jejich separaci. Fluorescenční barviva jsou excitována zářením, které produkuje rozptýlené emitované světlo. Toto světlo lze následně detekovat a zaznamenávat. Japonská firma MITSUI CHEMICALS, INC využívá fluorescenčních barviv k detekci biodegradabilních alifatických polyesterů [15].

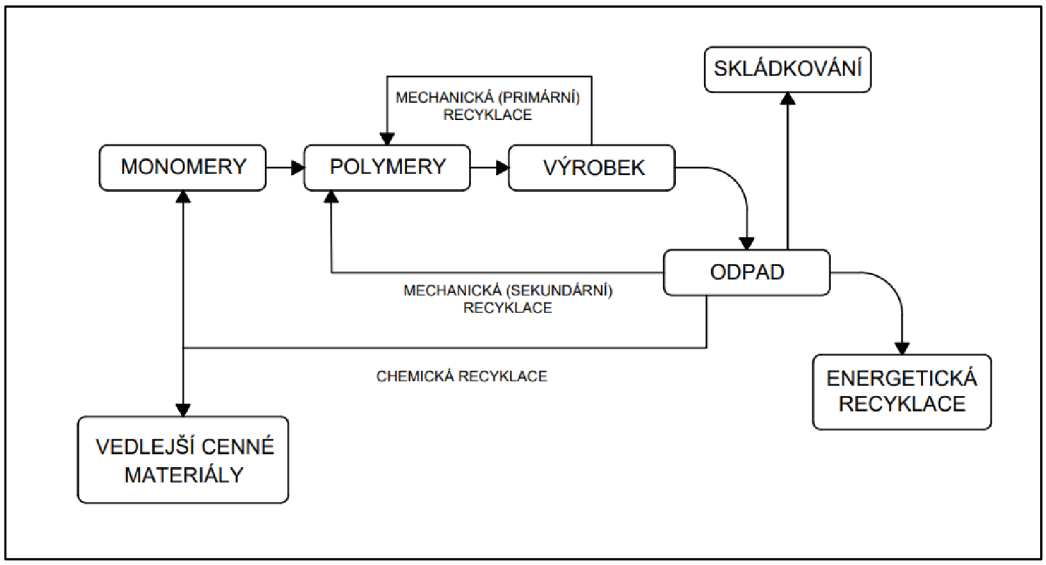
- **Oddělení rentgenovým zářením**

V praxi se může stát, že některé polymery mají velice podobnou hustotu, a proto nelze použít metodu float-sink. Jako alternativa se nabízí aplikace rentgenového záření. Toto záření dokáže rozeznat rozdílné vlastnosti polymerů na molekulární úrovni. Příkladem je polyethylentereftalát (PET) a polyvinylchlorid (PVC). Oba polymery mají sice podobnou hustotu, ale PVC obsahuje atomy chloru (na rozdíl od PET), které jsou detekovány rentgenovým zářením. Metoda porovnává tedy chemické složení jednotlivých polymerů [17].

- **Oddělení laserovým paprskem**

Tato metoda se prozatím v recyklačních procesech příliš nerozšířila. Je založena na dopadu laserového paprsku na povrch materiálu. Identifikační systém poté na základě adsorbčního koeficientu, tepelné kapacity a rozložení teploty na povrchu určí vlastnosti a typ polymeru [17].

Recyklace polymerů může probíhat různými způsoby: mechanicky (materiálově), chemicky, surovinově a energeticky (viz obr. 2.8) [14, 18]. Mechanická recyklace je založena na dodání tepelné a mechanické energie, případně aditiv (stabilizátorů, plniv) nutných pro přetvoření odpadní suroviny na nový materiál. S ohledem na zaměření bakalářské práce je této metodě věnována samostatná kapitola 2.3.1. Podstatou chemické recyklace je rozklad polymeru na nízkomolekulární látky (oligomery, monomery) účinkem tepla nebo vybraných nízkomolekulárních rozpouštědel. Nízkomolekulární látky lze následně využít pro výrobu nových polymerů [14]. Principem surovinové recyklace jsou termicky destrukční procesy, které rozkládají polymery na směs plynných a kapalných uhlovodíků [18]. Principem energetické recyklace je využití tepelné energie př spalování polymerů ve speciálních topeništích s vhodnou neutralizací plynných zplodin [14].



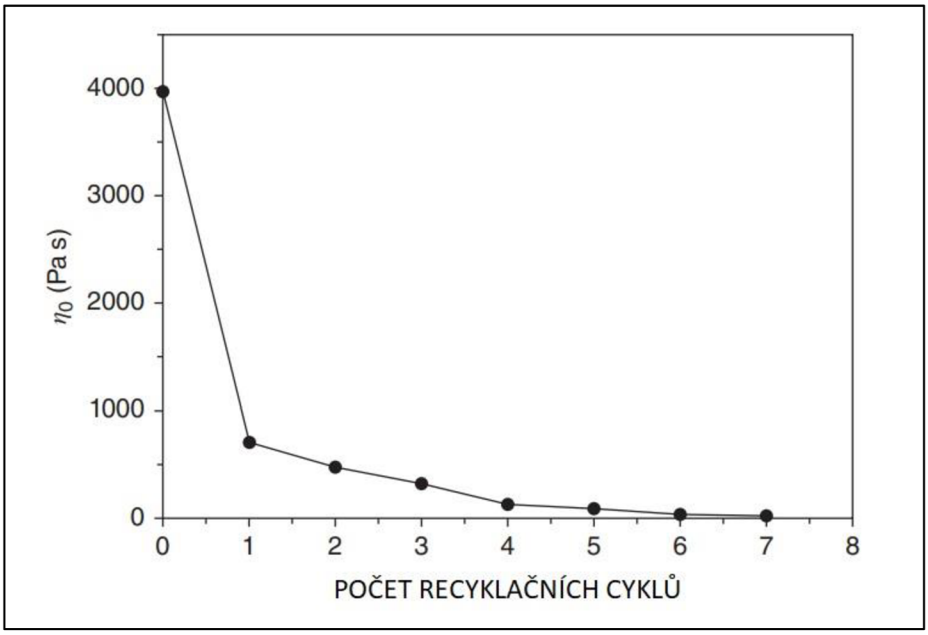
Obr. 2.8 *Metody recyklace polymerů [14]*

2.3.1 Mechanická recyklace

Princip mechanické (materiálové nebo také fyzikální) recyklace spočívá v tepelně mechanických procesech, jako je mletí, tavení a opětovné zpracování meliva [15, 19]. Mechanickou recyklaci lze rozdělit na primární a sekundární. Primární recyklace využívá technologického odpadu z výroby plastových dílů a sekundární recyklace využívá odpadu z výrobků po ukončení jejich životnosti. Z ekonomického hlediska je nutné zajistit vstupní surovinu o vysoké čistotě. Sekundární mechanická recyklace proto využívá postupy spojené s tříděním a čištěním materiálu. Při přetvoření odpadní suroviny se využívají také kompatibilizační postupy (zejména u částečně tříděné suroviny), které pozitivně ovlivňují mísitelnost materiálů snížením mezifázového napětí [17, 20].

Mechanická recyklace se bezpečně používá pro celou řadu polymerů, a to jak konvenčních, tak i biologicky odbouratelných. Největší podíl biologicky odbouratelných komerčních polymerů představují alifatické polyestery spolu s kyselinou polymléčnou (PLA), kyselinou polyglykolovou (PGA) nebo polyhydroxyalkonoáty (PHA). Problém těchto biopolymerů je zpravidla jejich vysoká tepelná citlivost, neboť z enviromentálního hlediska nejsou stabilizovány chemickými látkami, které zvyšují jejich tepelnou odolnost (narozdíl od konvenčních syntetických polymerů). Speciálně PLA podléhá při zvýšené teplotě degradaci, mění barvu a snižuje se její molekulová hmotnost. Díky hydrofilním vlastnostem může také následkem špatného sušení podléhat při zpracování hydrolytickému rozkladu [15]. V procesech mechanické recyklace je velice důležité analyzovat míru degradace (štěpení makromolekul) materiálu k níž dochází při jeho tepelně mechanickém namáhání. Míra

degradace je důležitá jak pro další zpracování polymeru, tak i pro kvalitu výsledného výrobku. Recyklát se proto zpravidla v určitém poměru mísí s původním materiálem nebo se musí redukovat počet recyklačních cyklů. S rostoucím množstvím recyklátu nebo počtem recyklačních cyklů se zpravidla zvyšuje tekutost taveniny, resp. klesá její viskozita (viz obr. 2.9) a zhoršují se mechanické vlastnosti výrobků (zejména tažnost a rázová houževnatost) [17]. Míra strukturních a fyzikálních změn materiálu polymeru je však závislá na účinnosti různých typů stabilizátorů, kterými jsou polymery aditivovány. Výsledky mnoha studií ukazují, že většina antioxidantů (stabilizátorů) inhibuje oxidační reakce až od určité koncentrace a jako inhibitor působí až do její určité kritické hodnoty, která vzrůstá se stoupající teplotou [21].



Obr. 2.9 *Závislost dynamické viskozity taveniny PLA na počtu recyklačních cyklů [14]*

2.3.2 Degradační procesy při mechanické recyklaci

Při mechanické recyklaci polymerů mohou v průběhu tepelně mechanického namáhání nastat různé degradační procesy, které negativně ovlivňují jeho užitné vlastnosti:

- **Mechanická degradace**

Zpracování polymerů i jejich mechanická recyklace jsou provázeny smykovým namáháním materiálu, které postupně narušuje intermolekulární vazby mezi makromolekulami. To vede k mechanické degradaci polymerního řetězce. Vznikající mechanické napětí narušuje intermolekulární vazby mezi atomy uhlíku. Čím více se řetězec namáhá, tím více se zvyšuje tahové napětí, molekuly se přibližují ke středu řetězce a dochází k jeho štěpení (zkracování).

Pro delší řetězce je pravděpodobné, že se roztrhne přibližně v polovině své délky. Štěpení je u většiny polymerů považováno za primární reakce, na které navazují zpravidla další. Mechanická degradace dosahuje největšího účinku při nízkých teplotách. S rostoucí teplotou se řetězce stávají ohebnější a účinek smykových sil klesá [17, 22].

- **Tepelná degradace**

Pokud je polymer zahříván, může se projevit tepelná degradace uvnitř řetězce. Při zahřívání se zvyšuje vnitřní energie, což má za následek nárust konformačních dějů makromolekul a pokles intermolekulárních sil. Vlivem zvýšené vnitřní energie se rozkmitávají vazby v řetězci, což vede k jeho štěpení a vzniku volných radikálů na koncích řetězců, které se mohou volně pohybovat a následně reagovat v místech s vhodnou energetickou hodnotou. Při tepelném zpracování polymerů se nemusí jejich tepelný rozklad nijak výrazně projevit, vznikají však poruchová centra, která mohou způsobit oxidaci polymerů (zejména za zvýšených teplot) a snížit jejich životnost [17, 22].

- **Tepelná oxidační degradace (termooxidace)**

Termooxidace je autooxidační a autoakcelerující řetězová reakce, která se uskutečňuje při zvýšené teplotě za přítomnosti kyslíku a má za následek štěpení, větvení a v krajním případě i síťování makromolekulárních řetězců. Tyto reakce mohou nastávat současně. Vlivem oxidačních reakcí se zde vyskytuje indukční perioda, kdy se produkty vzniklé oxidací akumulují a zvyšují tak rychlost reakce. Při oxidaci nejprve vznikají hydroperoxidy, které se rozpadají na nové radikály a jsou nestabilní [17, 22].

3 Experimentální část

Tato část bakalářské práce se zabývá experimentální studií vlivu opakované mechanické recyklace na mechanické, tepelné a reologické (tokové) vlastnosti biopolymerů. Pro experiment byly vybrány dva biopolymery: biopolymer PHBV s obchodním označením PHI 002 (Ningbo City, China) a biopolymer PLLA s obchodním označením Luminy L130 (Corbion, Holandsko). Zkušební vzorky obou biopolymerů byly připravovány technologií vstřikování. Pro první vstřikování byl použit vstupní materiál od výrobce v podobě granulátu a pro další výstřiky (stupeň recyklace: 1–7) byl použit recyklát (drť). Po vystříknutí určitého počtu kusů byly odebrány vzorky na technologické zkoušky a zbytek materiálu byl rozemlet na laboratorním nožovém mlýnu. Granuláty byly kvůli svým hydroskopickým vlastnostem před zpracováním sušeny min. 16 hodin při teplotě 80 °C ve vakuové horkovzdušné sušárně Binder VD53 (Binder, Německo). V obou případech stanovuje výrobce maximální zbytkovou vlhkost na hodnotu 0,025 %.

3.1 Charakteristika použitých biopolymerů

PHBV PHI 002 je termoplastický semikrystalický biopolymer na bázi polyhydroxybutyrátu – valerátu, který může být zpracován různými technologickými procesy (vstřikováním, extruzí, vyfukováním nebo tvarování za tepla). Pro dosažení vyššího stupně krystalinity je nutné temperovat tvarové části vstřikovací formy na teplotu min. 60 °C. Pro snadné odformování výstřiků z dutiny formy jsou doporučeny organické separační prostředky, jako kyselina stearová a její deriváty, primární amidové kyseliny (euricamid) aj. Z důvodu chemické degradace nelze aplikovat deriváty sodíku [23].

PLLA Luminy L130 je homopolymer, který je vzhledem k jeho reologickým vlastnostem vhodný pro technologii vstřikování a zvlákňování. Jedná se o opticky aktivní polymer s izotaktickou konfigurací řetězce, odpovídající stereoizomerní kyselině poly (L – mléčné). Její struktura je semikrystalická a podíl krystalinity je závislý na technologických podmínkách při zpracování. Při vstřikování do formy o teplotě 20 °C až 30 °C je materiál převážně v amorfní podobě, neboť chlazení je příliš intenzivní na to, aby se vytvořily rozměrnější krystalické útvary. Při teplotách formy 90 °C až 100 °C již materiál vykazuje semikrystalickou nadmolekulární strukturu s vysokým stupněm krystalinity [24]. V rámci experimentálního výzkumu byly připraveny PLLA výstřiky s převažující amorfní strukturou a stupněm krystalinity 13,7 %, tak aby práce umožnila hodnotit vliv opakované mechanické recyklace na užitné vlastnosti semikrystalického i amorfního typu biopolymeru. Stupeň

krystalinity PHBV výstřiků je 60 % (stanoveno experimentálně pomocí DSC analýzy, viz příloha 1).

3.2 Vstřikování zkušebních vzorků

Mechanické vlastnosti výstřiků silně závisí na podmínkách vstřikovacího procesu, který byl použit k jejich přípravě. Přesné definování hlavních parametrů vstřikovacího procesu je tedy základním požadavkem pro získávání reprodukovatelných a srovnatelných provozních podmínek. Vstřikování zkušebních vzorků bylo realizováno na hydraulickém vstřikovacím stroji ARBURG Allrounder 320 C Golden Edition (Arburg, Německo), viz obr. 3.1, dle mezinárodního předpisu ČSN EN ISO 294-1, který definuje obecné principy vstřikování víceúčelových zkušebních těles z termoplastů. K jejich výrobě byly použity technologické parametry, které byly doporučeny výrobcem a odzkoušeny pracovníky Technické univerzity v Liberci. Technologické podmínky pro vstřikování materiálu PHBV PHI 002 jsou uvedeny v tab. 3.1 a pro materiál PLLA Luminy L130 v tab. 3.2. Zkušební vzorky byly vstřikovány do dvoudílné formy s jednou dělící rovinou, která obsahovala dvě stejné dutiny ve tvaru víceúčelového zkušebního tělesa typu A dle mezinárodní normy ČSN EN ISO 3167. Chlazení výstřiků bylo zajištěno pomocí cirkulace teplonosného média (vody) v temperačních kanálech vstřikovací formy.

Tab. 3.1 *Technologické parametry pro vstřikování materiálu PHBV PHI 002*

Parametr	Hodnota
Teplota teplonosného média [°C]	60
Teplotní profil šneku [°C] (směr od násypky)	140–160–180–180–185
Rychlost vstřiku [cm^3/s]	15
Doba dotlaku [s]	40
Dotlak [MPa]	45
Obvodová rychlost šneku při dávkování [m/min]	25
Zpětný tlak [MPa]	3
Dekomprese [cm^3]	5
Celková doba cyklu [s]	60
Průměr šneku [mm]	30
Uzavírací síla [kN]	400

Tab. 3.2 *Technologické parametry pro vstřikování materiálu PLLA Luminy L130*

Parametr	Hodnota
Teplota teplonosného média [°C]	20
Teplotní profil šneku [°C] (směr od násypky)	170–175–180–185–190
Rychlost vstřiku [cm^3/s]	25
Doba dotlaku [s]	20
Dotlak [MPa]	40 – 55
Obvodová rychlost šneku při dávkování [m/min]	25
Zpětný tlak [MPa]	3
Dekomprese [cm^3]	5
Celková doba cyklu [s]	55
Průměr šneku [mm]	30
Uzavírací síla [kN]	400

Obr. 3.1 *Hydraulický vstřikovací stroj ARBURG Allrounder 320 C Golden Edition [25]*

3.3 Stanovení reologických (tokových) vlastností tavenin

Při opakované mechanické recyklaci polymerů lze předpokládat, že materiál vlivem mechanického a tepelného namáhání podléhá degradaci. Tyto degradační pochody jsou krátké, ale zpravidla velmi intenzivní (v závislosti na stabilizaci polymerů). Degradace se projevuje především zkracováním a štěpením makromolekul (řetězců), které je doprovázeno snižováním molekulové hmotnosti polymeru. Tuto změnu lze kromě stanovení molekulové hmotnosti sledovat měřením viskozity nebo tekutosti taveniny polymeru. Z tohoto důvodu je stav molekulové struktury polymerů v technické praxi posuzován měřením tokových vlastností tavenin.

Jedna z nejpoužívanějších a nejjednodušších metod pro měření tokových charakteristik plastů je zkouška stanovení hmotnostního (MFR) nebo objemového (MVR) indexu toku taveniny, která je definována normou ČSN EN ISO 1133. Podstatou této zkoušky je vytlačení roztaveného materiálu z válce plastometru kapilárou o přesně definované délce a průměru při dané teplotě a daném zatížení. Při stanovení hmotnostního indexu toku taveniny (MFR) se odřezky odřezávané v určitém časovém intervalu zváží a následně se vypočte rychlost vytlačování taveniny v g/10 minut. Při stanovení objemového indexu toku taveniny (MVR) se zaznamenává dráha, kterou urazí píst plastometru za určitý čas nebo se zaznamenává čas, který je potřebný pro pohyb pístu po stanovené dráze. Tyto hodnoty se následně použijí k výpočtu rychlosti vytlačování v cm^3/10 minut.

Obecně výtlačný plastometr pracuje při konstantní teplotě. Materiál v podobě granulí nebo drti je uložen ve svislém válci, kde je vytlačován tryskou. Vytlačování taveniny zajišťuje píst, který je zatížen definovaným zatížením. Celá sestava plastometru se skládá z následujících částí. **Válec** musí mít délku mezi 115 mm až 180 mm a vnitřní průměr musí být (9,550 ± 0,007) mm. Upevněn je ve svislé poloze a je zhotoven z materiálu, který je odolný proti opotřebení a korozi v celém rozsahu pracovních teplot. Stěny válce musejí být vytvrzeny na hodnotu tvrdosti podle Vickerse minimálně 500 (HV 5 až HV 100) s drsností povrchu (Ra) 0,25 μm. Zkoušený materiál nesmí žádným způsobem ovlivňovat vlastnosti povrchu (povrchovou úpravu a rozměry válce). Základna válce musí být tepelně izolovaná tak, aby se zabránilo případnému nalepování vytlačovaného materiálu, přičemž plocha exponovaného kovu musí mít maximálně 4 cm^2. K izolování se doporučuje použít izolační materiál (např. Al_2O_3), keramické vlákno nebo jiný vhodný materiál. **Píst**, jehož celková délka musí být rovna alespoň délce válce, musí být vyroben z materiálu, který odolává opotřebení a korozi v celém rozmezí pracovních teplot systému a zkoušený materiál nesmí

zároveň ovlivňovat jeho vlastnosti. Z hlediska správné funkce systému je zapotřebí, aby píst a válec byly vyrobeny z materiálu s rozdílnou tvrdostí (materiál pístu musí mít nižší tvrdost oproti materiálu válce). Hlava pístu musí mít délku (6,35 ± 0,10) mm a průměr hlavy musí být (9,474 ± 0,007) mm. **Tryska** je standardně vyráběna z karbidu wolframu nebo tvrzené oceli. Délka trysky musí být (8,000 ± 0,025) mm a její otvor musí být kruhový neměnného průměru o hodnotě (2,095 ± 0,005) mm. Stěny otvoru trysky musí být vytvrzeny na hodnotu tvrdosti dle Vickerse alespoň 500 (HV 5 až HV 100) a hodnota drsnosti povrchu (Ra) nesmí být větší než 0,25 μm. Pro celý proces měření je nutné, aby se tryska při vkládání do válce volně pohybovala, přičemž však nesmí docházet k prolínání roztaveného materiálu mezi stěnami trysky a válce [26].

Obr. 3.2 *Kapilární výtlačný plastometr Melt flow tester*

Pro potřeby bakalářské práce bylo pro oba biopolymery zvoleno měření objemového indexu toku taveniny (MVR). K měření byl použit výtlačný kapilární plastometr Melt flow tester od společnosti Ceast (Ceast, Itálie), viz obr. 3.2. Před vložením do válce plastometru byly oba materiály sušeny ve vakuové sušárně Binder VD53 (Binder, Německo) min. 16 hodin při teplotě 80 °C, neboť dle doporučení obou výrobců nesmí vnitřní zbytková vlhkost

přesáhnout 0,025 %, ověřeno na halogenovém analyzátoru vlhkosti HX 204 (Mettler Toledo, Švýcarsko) při teplotě sušení 130 °C. Při měření MVR byly pro oba biopolymery nastaveny stejné technologické parametry. Teplota válce byla nastavena na hodnotu 190 °C a materiál byl zatížen pístem se závažím o hmotnosti 2,16 kg. Před započetím dávkování byla dutina válce ve spodní části uzavřena a byla do ní vložena tryska. Při dávkování materiálu do válce byl granulát průběžně stlačován ruční pěchovací tyčkou, aby se během plnění zabránilo přítomnosti vzduchu. Poté se do válce vložil píst se závažím a po dobu 5 minut byl materiál předehříván. Po ukončení fáze předehřevu byla tryska otevřena, píst se závažím se ponechal volně klesat působením gravitace a roztavený materiál začal vytékat do volného prostoru. Po dosažení nulové polohy, která byla předem nastavena kalibračním válečkem na hodnotu 30 mm nad povrchem trysky, resp. vzdálenosti, kdy se spodní hrana hlavy pístu nachází 30 mm nad horní hranou trysky, začalo vlastní měření. Celková dráha (30 mm), kterou během měření píst urazil, byla rozdělena do deseti dílčích kroků po vzdálenostech 3 mm, během nichž byla měřena doba, za kterou píst urazil stanovenou vzdálenost. Po skončení měření byly válec, tryska i píst řádně očištěny a měření se takto opakovalo s dalšími dávkami materiálu. Naměřené hodnoty času byly použity pro výpočet objemového indexu toku taveniny (MVR) dle dle rovnice (3.1). Stanovené průměrné hodnoty MVR pro biopolymer PHBV PHI 002 byly zpracovány a zapsány v závislosti na stupni mechanické recyklace do tab. 3.3 a pro materiál PLLA Luminy L130 do tab. 3.4. Dílčí výsledky jsou uvedeny v příloze 2.

$$MVR_{(T,m_{nom})} = \frac{A \cdot 600 \cdot l}{t} \tag{3.1}$$

Kde značí:

MVR	objemový index toku taveniny [cm^3/10 min]
T	teplotu válce [°C]
m_{nom}	hmotnost vyvíjející jmenovité zatížení [kg]
A‘	průměr ploch jmenovitého průřezu válce a hlavy pístu [cm^2]
l	stanovenou vzdálenost, kterou urazí píst [cm]
t	čas měření [s]
600	faktor pro převod cm^3/s na cm^3/10 minut (600 sekund)

Tab. 3.3 *Výsledky měření MVR v závislosti na počtu recyklačních cyklů u materiálu PHBV PHI 002*

MVR [cm^3/10 min]	Granulát	Počet recyklačních cyklů							
		0	1	2	3	4	5	6	7
x	46,0	59,3	71,8	78,7	89,7	87,3	101,9	101,7	133,0
s	1,3	1,3	1,5	0,9	1,5	2,3	1,4	7,2	2,5

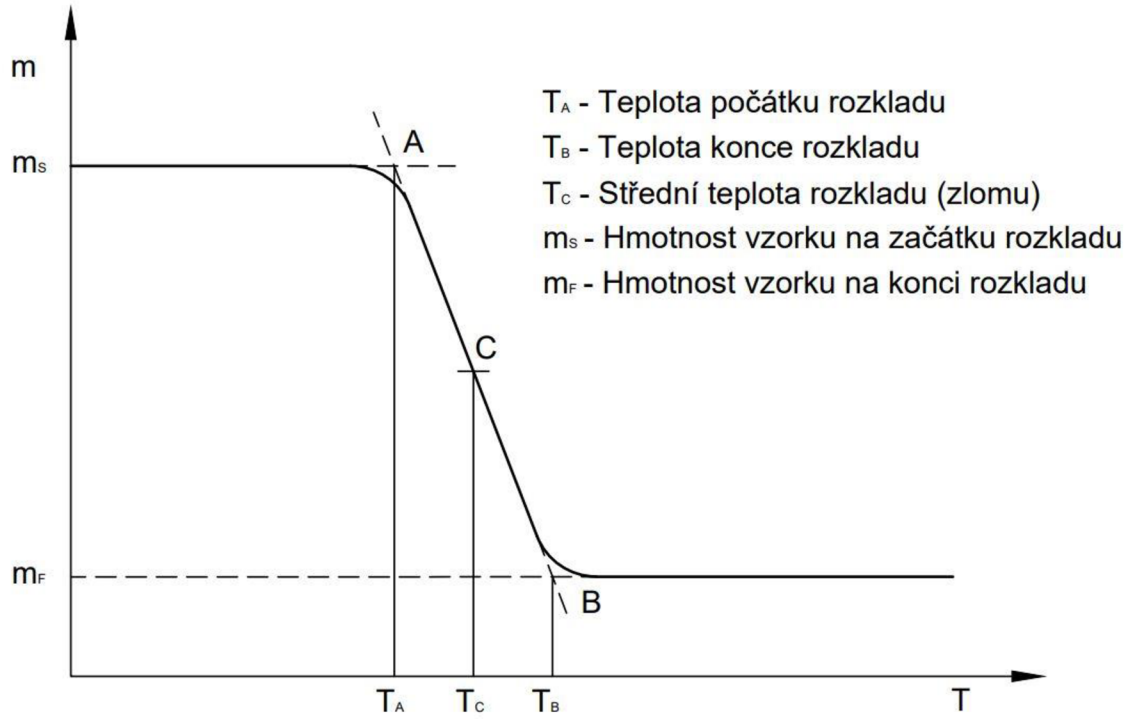
Tab. 3.4 *Výsledky měření MVR v závislosti na počtu recyklačních cyklů u materiálu PLLA Luminy L130*

MVR [cm^3/10 min]	Granulát	Počet recyklačních cyklů							
		0	1	2	3	4	5	6	7
x	14,9	25,0	47,4	48,5	64,5	68,5	74,3	79,7	90,0
s	0,4	0,5	0,8	0,2	0,2	0,8	0,2	0,9	0,8

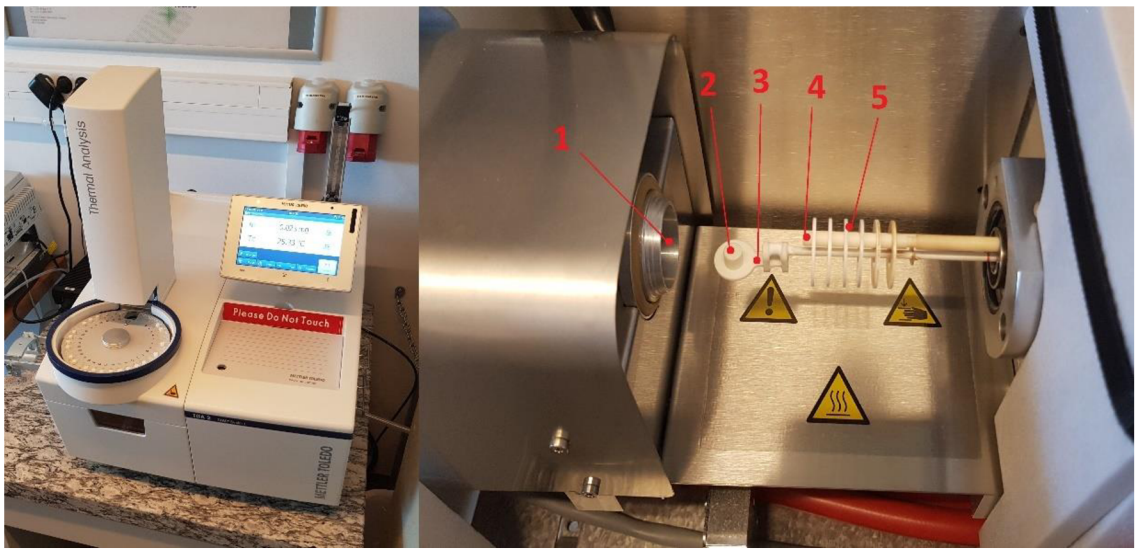
3.4 Ověření degradačního procesu stanovením teploty tepelného rozkladu

V důsledku zkracování makromolekulárních řetězců může v materiálu docházet k degradaci, která má za následek snižování teploty rozkladu. Pro stanovování teploty rozkladu byla použita metoda termogravimetrie dle ČSN EN ISO 11358. Toto měření spočívá v zahřívání zkušebního vzorku přesně specifikovanou konstantní rychlostí při současném měření změny jeho hmotnosti. Následkem odpařování, uvolňování plynných látek z materiálu a jeho tepelného rozkladu dochází k úbytku hmotnosti, přičemž během měření je vzorek umístěn v kontrolované inertní atmosféře. Výsledkem je změna hmotnosti v závislosti na teplotě, viz obr. 3.3 (popř. se vzorek udržuje při konstantní teplotě a změna hmotnosti se měří jako funkce času). Grafická podoba této závislosti se nazývá termogravimetrická křivka (TG křivka), která může označovat několik stádií rozkladu materiálu. Tato křivka podává tedy informace o tepelné stálosti materiálu, jeho složení, teplotním rozkladu a také o produktech vznikajících při rozkladu. Oblast, kdy je TG křivka rovnoběžná s osou teploty (tzv. plato), je oblast teplotní stability materiálu a nedochází zde ke změně hmotnosti (teplotní oblast do bodu A). Od teploty (T_A) do teploty (T_B) probíhá termický rozklad materiálu a bod B označuje stav, kdy je materiál zcela termicky zdegradovaný (spálený). Tato část křivky se nazývá zlom. Uprostřed termického rozkladu (na vodorovné ose mezi teplotami bodů A a B) se nachází teplota (T_C), která je považována

za střední teplotu termického rozkladu materiálu. V závislosti na složení materiálu může mít TG křivka několik zlomů, které charakterizují termický rozklad polymeru a několik oblastí termické stability [27].



Obr. 3.3 *Obecná termogravimetrická (TG) křivka polymeru [27]*



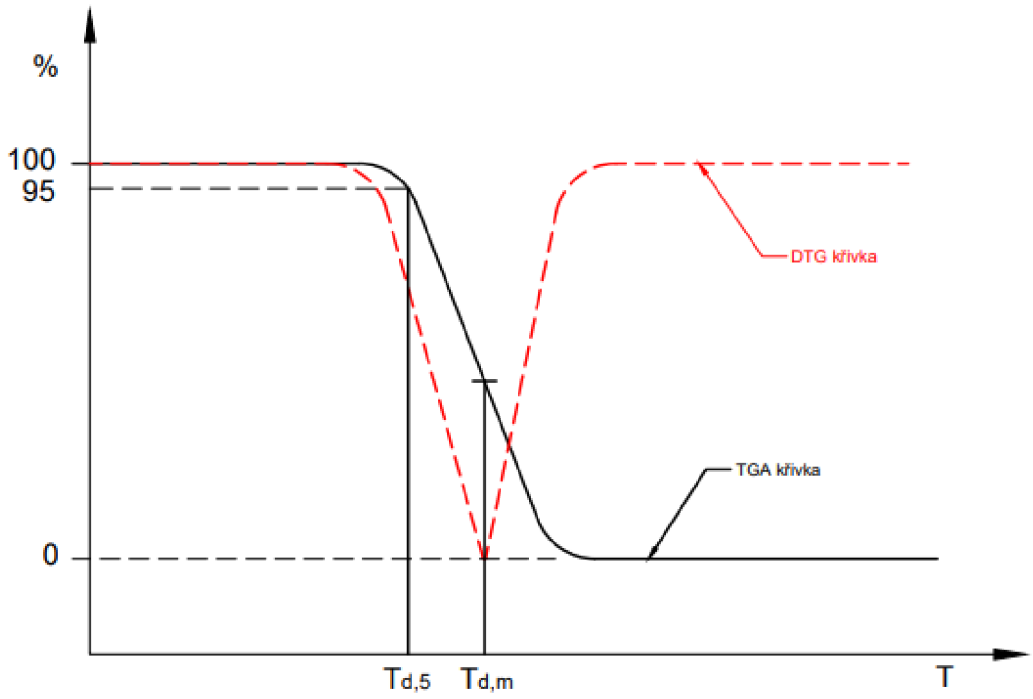
Obr. 3.4 *Termogravimetr TGA2 Mettler Toledo a detail pracovní komory*

1 – pícka, 2 – nosič se vzorkem, 3 – rameno mikrováhy, 4 – kapilára reakčního plynu, 5 – těsnící přepážky

Vlastní experimentální měření probíhalo na zařízení TGA2 (Mettler Toledo, Švýcarsko) s horizontální konstrukcí pícky, viz obr. 3.4. Zkušební vzorek o hmotnosti (5 – 7) mg umístěný v nosiči (kelímku) z Al_2O_3 byl vložen na váhový snímač s termočlánkem, který byl umístěn v pícce s definovanou atmosférou. Během teplotního programu byla sledována změna hmotnosti vzorku v závislosti na teplotě. Při měření hmotnosti využívá zařízení kompenzační metodu. Vzorek je po celou dobu měření umístěn na stejném místě a změna jeho hmotnosti je kompenzována pohybem na opačnou stranu a vzorek se hned vrátí do původní polohy před změnou. Ta je snímána optickým senzorem.

Na začátku experimentu bylo důležité pečlivě připravit zkušební vzorky, neboť příprava vzorku (navážka, velikost částic, homogenita a napěchování vzorku) výrazně ovlivňuje tvar TG křivek a výsledky analýzy. Velikost a tvar zkušebního vzorku je obecně závislý na jeho nosiči, přičemž plocha vzorku může výrazně ovlivňovat výsledek experimentu. Např. při porovnání dvou zkoušených vzorků o stejné hmotnosti, ale rozdílné celkové ploše, bude vzorek s menší plochou degradovat (měnit hmotnost) pomaleji než vzorek s větší plochou [27]. V rámci experimentálního výzkumu byly vzorky obou biopolymerů připraveny se stejnou tloušťkou pomocí rotačního mikrotomu Leica RM 2255 (Leica Biosystems, USA). Takto připravené vzorky byly vloženy do nosiče s víčkem a následně do podavače vzorků. V prvním kroku byly nejprve zváženy všechny prázdné nosiče vzorků. Po vložení vzorků do nosičů se automatický proces vážení zopakoval a následně bylo zahájeno měření. Vzorky byly postupně zahřívány v interní atmosféře dusíku v rozsahu teplot od 50 °C do 600 °C. Po dosažení této teploty byly zahřívány v oxidační atmosféře kyslíku do teploty 800 °C. Rychlost ohřevu v obou fázích byla 10 °C/min a rychlost průtoku plynné atmosféry byla 50 ml/min.

Výsledky tepelného rozkladu jsou vyhodnoceny na základě teplot, kdy dochází k počátečnímu úbytku hmotnosti 5 hm.% ($T_{d,5}$) a k maximálnímu úbytku hmotnosti ($T_{d,m}$) během ohřevu materiálu. Teplotu, při které dochází k maximálnímu úbytku hmotnosti zkušebního vzorku ($T_{d,m}$) lze snadno pozorovat pomocí DTG křivky (derivační termogravimetrie). Tato teplota odpovídá minimu DTG křivky a zároveň odpovídá inflexnímu bodu TG křivky (viz obr. 3.5). Výsledky termogravimetrické analýzy jsou pro materiál PHBV PHI 002 uvedeny v tab. 3.5 a pro materiál PLLA Luminy L130 v tab. 3.6.



Obr. 3.5 *Obecné TG a DTG křivky polymeru [27]*

Tab. 3.5 *Výsledky měření teplot degradace v závislosti na počtu recyklačních cyklů u materiálu PHBV PHI 002*

Teploty [°C]	Počet recyklačních cyklů							
	0	1	2	3	4	5	6	7
$T_{d,5}$	281,3	281,3	278,4	278,7	277,6	271,2	272,8	275,3
$T_{d,m}$	297,8	298,3	296,3	296,5	296,0	292,3	294,2	293,0

Tab. 3.6 *Výsledky měření teplot degradace v závislosti na počtu recyklačních cyklů u materiálu PLLA Luminy L130*

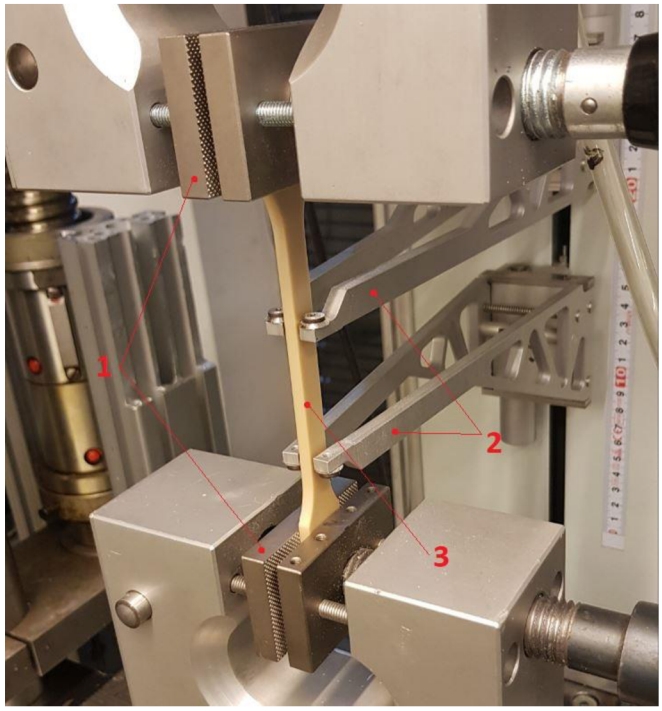
Teploty [°C]	Počet recyklačních cyklů							
	0	1	2	3	4	5	6	7
$T_{d,5}$	369,7	368,0	367,0	348,7	348,0	365,7	344,7	346,2
$T_{d,m}$	343,1	331,8	323,5	272,3	262,6	327,4	269,0	272,0

3.5 Stanovení mechanických vlastností

V důsledku mechanického a tepelného namáhání materiálu polymeru dochází ke zkracování makromolekulárních řetězců, což může mít za následek změnu mechanických vlastností vzhledem k počtu recyklačních cyklů. Pro vyhodnocení vlivu opakované mechanické recyklace na mechanické vlastnosti použitých biopolymerů byly vybrány zkoušky statického zatěžování těles v tahu (dle ČSN EN ISO 527), v ohybu (dle ČSN EN ISO 178) a při dynamickém rázovém namáhání metodou Charpy (dle ČSN EN ISO 179-1). Tyto zkoušky jsou vhodné pro základní charakteristiku mechanických vlastností plastů.

3.5.1 Stanovení tahových vlastností

Podstatou zkoušky je protahování zkušebního tělesa ve směru své hlavní podélné osy konstantní rychlostí až do okamžiku jeho porušení, popř. do okamžiku kdy, napětí nebo deformace dosáhne požadované hodnoty. Během zkoušení se měří síla (zatížení), která působí na zkušební těleso a jeho prodloužení, resp. závislost napětí na deformaci. V rámci experimentálního výzkumu se u obou biopolymerů stanovovala mez pevnosti v tahu (σ_m), modul pružnosti v tahu (E_t) a poměrné prodloužení při přetržení (ε_b). Poměrné prodloužení při přetržení charakterizuje tažnost materiálu a používá se běžně pouze pro křehké materiály. Mez pevnosti v tahu charakterizuje maximální napětí, jehož bylo v průběhu zkoušení dosaženo a modul pružnosti v tahu charakterizuje tuhost materiálu [28].



Obr. 3.6 *Hlavní část trhacího zařízení*
1 – čelisti, 2 – průtahoměr, 3 – zkušební vzorek

Vlastní měření bylo provedeno na laboratorním trhacím zařízení TiraTest 2300 (Labormachine, Česká republika) za přesně stanovených podmínek (viz obr. 3.6). Součástí zatížení byla snímací hlava s rozsahem 10 000 N a průtahoměr MFX 500-B (Mess & Feinwerktechnik, Německo). Vzdálenost mezi čelistmi byla pro oba typy zkoušených materiálů (vzhledem k rozměrům zkušebního tělesa) stanovena na 115 mm a počáteční měřená délka vzorku na 50 mm. Naměřené hodnoty byly zaznamenávány v podobě grafické závislosti mezi napětím a deformací po dosažení předpětí 2 N v souladu s ČSN EN ISO 527-1. Pro měření byly použity zkušební vzorky typu 1A dle ČSN EN ISO 527-2, jejichž geometrie je v souladu s víceúčelovými zkušebními tělesy typu A, které jsou definovány normou ČSN EN ISO 3167. Před vlastním měřením byly nejprve změřeny skutečné rozměry zkušebních vzorků pomocí digitálního posuvného měřidla a mikrometru. Poté byly zkušební vzorky upnuty mezi čelisti trhacího stroje a zatěžovány tahovou silou. Modul pružnosti v tahu byl stanoven jako sečna křivky napětí/poměrné prodloužení dle rovnice (3.2) při rychlosti zkoušení 1 mm/min. To odpovídá požadované rychlosti deformace dle ČSN EN ISO 527-1 přibližně 1 %/min. Při dosažení poměrného prodloužení 0,3 % byla rychlost zkoušení zvýšena na hodnotu 5 mm/min. Během této rychlosti zkoušení byly stanoveny hodnoty meze pevnosti v tahu a hodnoty poměrného prodloužení při přetržený dle rovnic (3.3) a (3.4). Zkušební rychlost 5 mm/min je používána při zkoušení křehkých polymerů. Naměřené hodnoty tahových vlastností jsou pro materiál PHBV PHI 002 uvedeny v tab. 3.7 a pro materiál PLLA Luminy L130 v tab. 3.8. Dílčí hodnoty jednotlivých vzorků jsou zaznamenány v příloze 3.

$$E_t = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \cdot 100 \tag{3.2}$$

Kde značí: σ_1 napětí v tahu [MPa] při poměrném prodloužení $\varepsilon_1 = 0{,}05$ %

σ_2 napětí v tahu [MPa] při poměrném prodloužení $\varepsilon_2 = 0{,}25$ %

E_t modul pružnosti v tahu [MPa]

$$\sigma_m = \frac{F_m}{A} \tag{3.3}$$

Kde značí: F_m maximální sílu [N]

A počáteční průřez zkušebního tělesa [mm^2]

σ_m mez pevnosti v tahu [MPa]

$$\varepsilon_b = \frac{\Delta L}{L_0} \cdot 100 \tag{3.4}$$

Kde značí: ΔL zvětšení počáteční měřené délky zkušebního tělesa [mm]

L_0 počáteční měřená délka zkušebního tělesa [mm]

ε_b poměrné prodloužení při přetržení [%]

Tab. 3.7 *Výsledky tahových vlastností materiálu PHBV PHI 002 v závislosti na počtu recyklačních cyklů*

Hodnoty		Počet recyklačních cyklů							
		0	1	2	3	4	5	6	7
E_t [MPa]	x	3730	3875	3878	3863	3930	3888	4012	3943
	s	68	41	37	53	39	61	58	47
σ_m [MPa]	x	35,3	36,3	35,9	37,3	37,4	37,4	37,5	37,4
	s	0,5	0,6	1,1	0,7	0,2	0,7	0,4	0,4
ε_b [%]	x	1,9	1,8	1,7	1,9	1,8	1,9	1,6	1,6
	s	0,2	0,2	0,3	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1

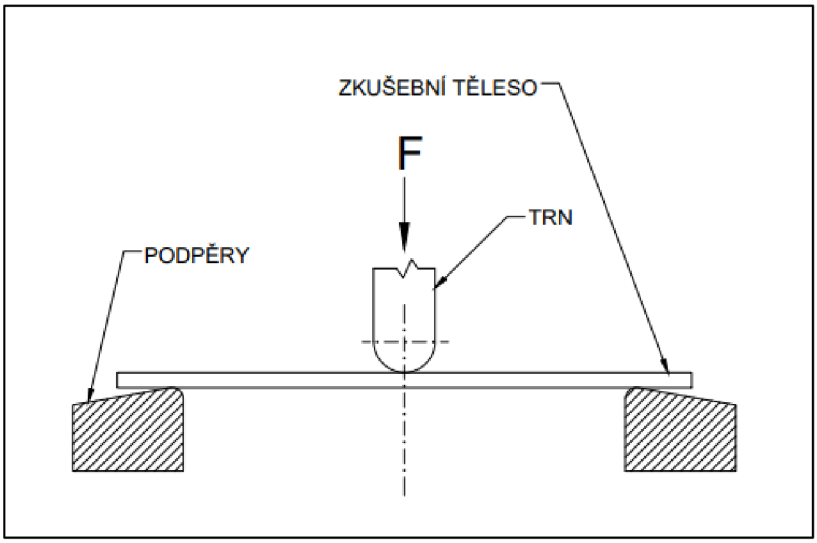
Tab. 3.8 *Výsledky tahových vlastností materiálu PLLA Luminy L130 v závislosti na počtu recyklačních cyklů*

Hodnoty		Počet recyklačních cyklů							
		0	1	2	3	4	5	6	7
E_t [MPa]	x	3673	3567	3618	3622	3634	3633	3552	3588
	s	41	20	13	18	34	40	36	13
σ_m [MPa]	x	66,8	61,0	61,9	58,8	58,1	58,3	53,7	51,8
	s	0,7	0,4	1,0	1,0	1,2	1,8	3,3	1,7
ε_b [%]	x	3,9	2,8	2,4	2,0	1,8	1,9	1,7	1,6
	s	0,9	0,3	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1

3.5.2 Stanovení ohybových vlastností

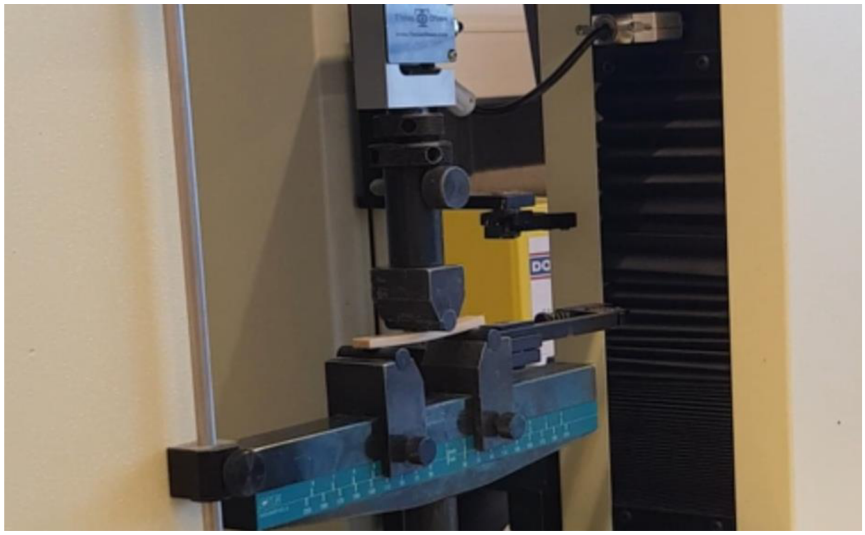
Princip ohybové zkoušky (viz obr. 3.7) spočívá v prohýbání zkušebního tělesa obdélníkového průřezu, které je umístěno na dvou podporách uprostřed jejich rozpětí a zatěžováno trnem konstantní rychlostí. Zatěžování probíhá do doby, kdy je zkušební těleso

o rozměrech (80,0 ± 2,0) mm × (10,0 ± 0,2) mm × (4,0 ±0,2) mm zlomeno nebo kdy deformace dosáhne maximální hodnoty 5 %. Podpěry a trn musejí být vzájemně rovnoběžné, a to v rozmezí maximálně ± 0,2 mm přes celou šířku zkušebního tělesa [29]. V průběhu měření je zaznamenávána síla působící na těleso a jeho výsledný průhyb uprostřed mezi podpěrami.



Obr. 3.7 *Schématické znázornění principu ohybové zkoušky [29]*

V rámci experimentálního měření byla stanovena mez pevnosti v ohybu (σ_{fM}) a modul pružnosti v ohybu (E_f). Mez pevnosti v ohybu určuje maximální napětí, kterého bylo během měření dosaženo a modul pružnosti v ohybu definuje tuhost materiálu při ohybovém namáhání. Měření probíhalo na ohybovém zařízení Hounsfield H10KT (Tinius Olsen, USA), které bylo opatřeno snímací hlavou s rozsahem síly do 500 N, při rychlosti zkoušení 2 mm/min (viz obr. 3.8).



Obr. 3.8 *Ohybové zatěžování zkušebního vzorku*

Před zkouškou bylo nutné nejprve proměřit rozměry zkušebních těles a vložit je do zkušebního zařízení. Těleso, které bylo mechanicky obrobeno ze střední části víceúčelových těles, bylo umístěno na podpěry a při zatěžování (po dosažení předpětí 2 N) byla měřena grafická závislost napětí/deformace. Na měřícím zařízení se odečetla hodnota meze pevnosti v ohybu a napětí při deformaci 0,05 % a 0,25 %. Dále se dle vztahu (3.5) vypočetl modul pružnosti v ohybu. Výsledky z měření ohybových vlastností pro materiál PHBV PHI 002 jsou uvedeny v tab. 3.9 a pro materiál PLLA Luminy L130 v tab. 3.10. Dílčí výsledky zkoušky jsou uvedeny v příloze 4.

$$E_f = \frac{\sigma_{f2} - \sigma_{f1}}{\varepsilon_{f2} - \varepsilon_{f1}} \cdot 100 \tag{3.5}$$

Kde značí: σ_{f1} napětí v ohybu [MPa] při deformaci ε_{f1} = 0,05 %

σ_{f2} napětí v ohybu [MPa] při deformaci ε_{f2} = 0,05 %

E_f modul pružnosti v ohybu [MPa]

Tab. 3.9 *Výsledky ohybových vlastností materiálu PHBV PHI 002 v závislosti na počtu recyklačních cyklů*

Hodnoty		Počet recyklačních cyklů							
		0	1	2	3	4	5	6	7
σ_{fM} [MPa]	x	59,2	59,2	58,4	58,6	58,7	58,7	58,2	57,6
	s	0,7	0,5	0,7	1,1	1,0	0,9	1,2	0,5
E_f [MPa]	x	3456	3773	3699	3716	3800	3843	3846	3801
	s	127	68	81	74	62	67	37	118

Tab. 3.10 *Výsledky ohybových vlastností materiálu PLLA Luminy L130 v závislosti na počtu recyklačních cyklů*

Hodnoty		Počet recyklačních cyklů							
		0	1	2	3	4	5	6	7
σ_{fM} [MPa]	x	104,4	89,9	81,3	69,4	63,8	60,2	59,3	56,3
	s	0,7	6,0	1,5	1,6	4,8	2,1	2,6	0,4
E_f [MPa]	x	3419	3488	3514	3486	3384	3451	3449	3456
	s	41	32	21	43	76	71	43	9

3.5.3 Stanovení rázové houževnatosti

K měření a stanovení rázových vlastností byla použita metoda Charpy. Princip rázové zkoušky metodou Charpy spočívá v umístění zkušebního tělesa mezi dvě podpěry a jeho přeražení pomocí rázového kladiva. Směr rázu musí být veden kolmo na zkušební těleso středem vzdálenosti mezi podpěrami. Zkušební těleso je tak ohýbáno vysokou, nominálně konstantní rychlostí až do jeho porušení, přičemž tělesa z materiálů o vyšší houževnatosti mohou být opatřena vrubem pro snazší přeražení. Zkušební tělesa mohou být ukládána na podpěry a následně přeražena dvěma způsoby: rázem na užší stranu „edgewise“ (ráz je veden na užší podélnou plochu zkušebního tělesa) nebo rázem na širší stranu „flatwise“ (ráz je veden na širší podélnou plochu zkušebního tělesa) [30].

V rámci experimentální studie byla stanovována rázová houževnatost (a_{cU}), která vyjadřuje velikost rázové energie potřebné pro přeražení zkušebního tělesa bez vrubu. Měření bylo provedeno metodou ISO 179-1/1eU na standardních zkušebních tělesech o rozměrech (80,0 ± 2,0) mm × (10,0 ± 0,2) mm × (4,0 ±0,2), které byly mechanicky obrobeny ze střední části víceúčelových zkušebních těles. Měření bylo provedeno předepsanou rázovou rychlostí 2,9 m/s na zařízení Ceast Resil 5.5 (Ceast, Itálie), které disponovalo rázovým kladivem s nominální energií 5 J (viz obr. 3.9), jež je v souladu s požadavkem, aby energie absorbovaná při rázu byla v rozmezí mezi 10 % a 80 % energie kladiva.

Obr. 3.9 *Rázové (Charpyho) kladivo Ceast Resil 5.5*

Během měření obou biopolymerů byla zaznamenávána rázová energie absorbovaná zkušebním tělesem (E_c) a následně byla dle rovnice (3.6) vypočtena rázová houževnatost (a_{cU}). Všechny vzorky obou zkoušených materiálů byly přeraženy typem porušení C, které odpovídá úplnému přeražení vzorku na dva nebo více kusů. Výsledky měření rázové houževnatosti pro materiál PHBV PHI 002 jsou uvedeny v tab. 3.11 a pro materiál PLLA Luminy L130 v tab. 3.12. Dílčí výsledky jsou uvedeny v příloze 5.

$$a_{cU} = \frac{E_c}{h \cdot b} \cdot 10^3 \tag{3.6}$$

Kde značí: a_{cU} rázovou houževnatost [kJ/m^2]

E_c korigovanou energii potřebnou pro přeražení zkušebního tělesa [J]

h tloušťku zkušebního tělesa [mm]

b šířku zkušebního tělesa [mm]

Tab. 3.11 *Výsledky rázové houževnatosti pro materiál PHBV PHI 002*

Hodnoty		Počet recyklačních cyklů							
		0	1	2	3	4	5	6	7
a_{cU} [kJ/m^2]	x	6,4	6,3	6,3	6,5	6,1	6,1	6,1	5,8
	s	0,5	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,2	0,2

Tab. 3.12 *Výsledky rázové houževnatosti pro materiál PLLA Luminy L130*

Hodnoty		Počet recyklačních cyklů							
		0	1	2	3	4	5	6	7
a_{cU} [kJ/m^2]	x	19,1	19,2	18,4	18,1	17,3	17,4	16,6	16,6
	s	1,0	1,2	2,7	1,2	1,7	1,0	2,2	2,8

3.6 Stanovení tvarové stálosti za zvýšených teplot metodou Vicat

Zkracování makromolekul polymeru během mechanické recyklace se může projevit mimo jiné i změnou jeho tvarové stálosti při zvýšených teplotách. Jednou z metod pro hodnocení tvarové stálosti termoplastů při jejich tepelném namáhání je metoda stanovení teploty měknutí podle Vicata (ČSN EN ISO 306). Podstatou zkoušky je stanovení teploty, při které

normalizovaná jehla s plochým hrotem o kruhovém průřezu (1,000 ± 0,015) mm pronikne do vzdálenosti (1,00 ± 0,01) mm pod povrch zkušebního vzorku polymeru. Tato jehla je zatěžována přesně definovaným zatížením (10 N nebo 50 N) a působí kolmo na zkušební těleso, které je současně zahříváno přesně definovanou rychlostí (50 ± 5) °C/hod nebo (120 ± 10) °C/hod (viz obr. 3.10). Výsledná naměřená teplota, při které dosáhne jehla hloubky 1 mm se označuje jako Vicatův stupeň (VST) [31].

Obr. 3.10 *Princip zkoušky měknutí materiálu dle Vicata*

Vlastní měření teploty měknutí dle Vicata bylo uskutečněno na zařízení HDT/Vicat A (Zwick/Roell, Německo) metodou B120. Před samotným měřením byly připraveny vzorky zkušebních těles o rozměrech (10 × 10 × 4) mm a poté uloženy do rámu stroje. Následně byly vzorky ponořeny do lázně obsahující silikonový olej o počáteční teplotě teplotě 25 °C (viz obr. 3.11). Zkušební vzorky byly po dvou minutách temperace zatíženy jehlou upevněnou ve spodní části tyče na jejíž plošinu bylo umístěno závaží vyvozující celkové zatížení vzorku 50 N. Po 5 minutách zatížení se vynuloval číselníkový úchylkoměr zařízení a bylo zahájeno měření. Během měření hloubky vpichu jehly v závislosti na teplotě byla teplota zvyšována stálou rychlostí (120 ± 10) °C/hod. Výsledkem měření je teplota temperačního média, při které se jehla ze své počáteční pozice vtlačila do zkušebního tělesa do hloubky (1,00 ± 0,01) mm, přičemž tato teplota je označována za teplotu měknutí materiálu dle Vicata (VST). Výsledné hodnoty VST pro materiál PHBV PHI 002 jsou

uvedeny v tab. 3.13 a pro materiál PLLA Luminy L130 jsou uvedeny v tab. 3.14. Záznam měřených hodnot je dokladován v příloze 6.

Obr. 3.11 *Měřící zařízení HDT/Vicat A se vzorky ponořenými v temperační lázni*

Tab. 3.13 *Teplota měknutí VST v závislosti na počtu recyklačních cyklů pro materiál PHBV PHI 002*

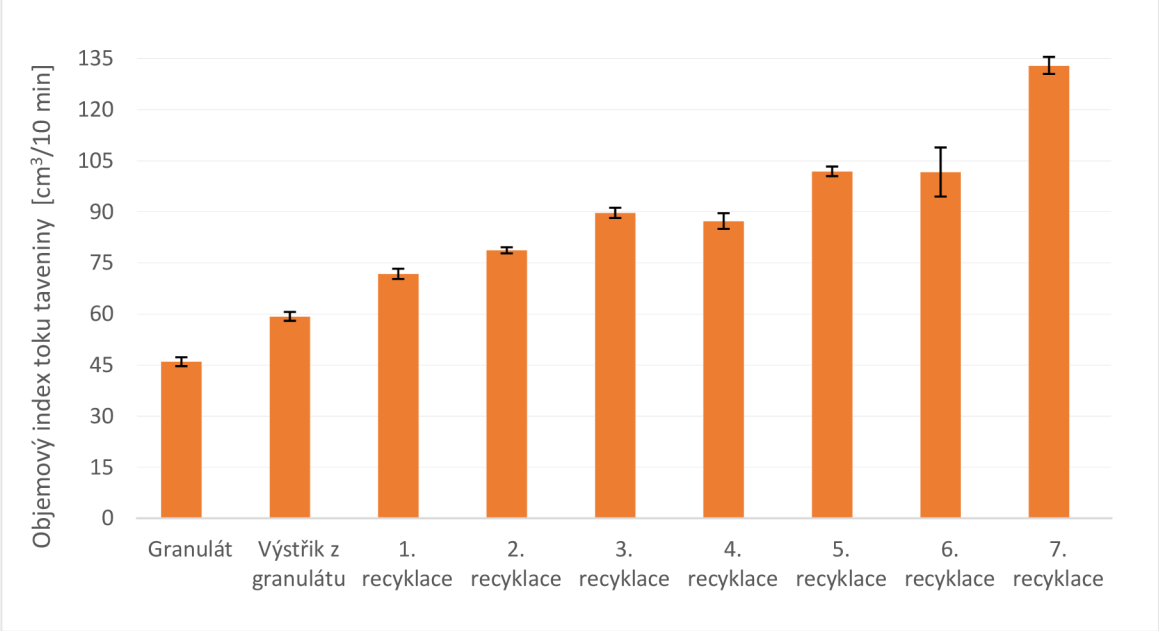
Hodnoty		Počet recyklačních cyklů							
		0	1	2	3	4	5	6	7
VST [°C]	x	136,8	135,4	135,7	135,8	135,5	134,1	133,0	131,9
	s	0,2	0,8	0,9	0,8	1,2	0,6	1,7	1,0

Tab. 3.14 *Teplota měknutí VST v závislosti na počtu recyklačních cyklů pro materiál PLLA Luminy L130*

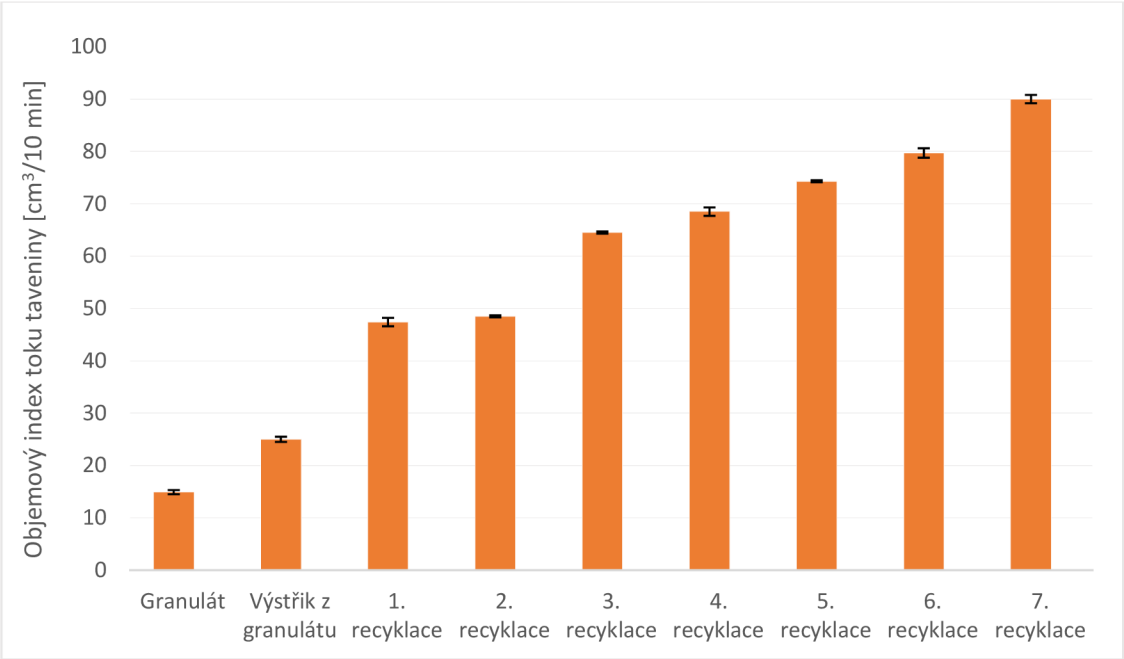
Hodnoty		Počet recyklačních cyklů							
		0	1	2	3	4	5	6	7
VST [°C]	x	59,1	58,6	58,8	57,3	59,4	59,1	59,4	58,9
	s	0,1	0,1	0,4	0,3	0,3	0,2	0,1	0,2

4 Vyhodnocení a diskuse výsledků

Pro nepřímé hodnocení míry degradace materiálu, v závislosti na počtu recyklačních cyklů, byla použita zkouška stanovení objemového indexu toku taveniny (MVR). Výsledky zjištěné měřením MVR jednoznačně dokazují, že při opakované mechanické recyklaci obou biopolymerů docházelo k jejich degradaci v důsledku štěpení makromolekul. Proces mechanické recyklace tak zjevně zapříčinil snižování molekulové hmotnosti materiálu, což se projevilo jeho zvýšenou tekutostí (vyššími hodnotami MVR). U materiálu PHBV PHI 002 byla hodnota MVR u sedmého recyklačního cyklu téměř třikrát vyšší než u jeho granulátu a u materiálu PLLA Luminy L130 byl tento nárust vyšší šestkrát, viz obr. 4.1 a obr. 4.2. Z výsledků objemového indexu toku taveniny je tak patrné, že při opakované mechanické recyklaci degraduje více biopolymer PLLA Luminy L130, který se strukturně nachází především v amorfním stavu. Potvrzuje se tedy obecně známá skutečnost, že degradaci podléhají zejména amorfní části polymeru. Zajímavé je také zjištění, že již drť z prvního výstřiku vstřikovaného z granulátu vykazuje vyšší tekutost než samotný granulát, což ukazuje, že biopolymery jsou velmi náchylné na tepelně mechanické namáhání při vlastním procesu vstřikování.



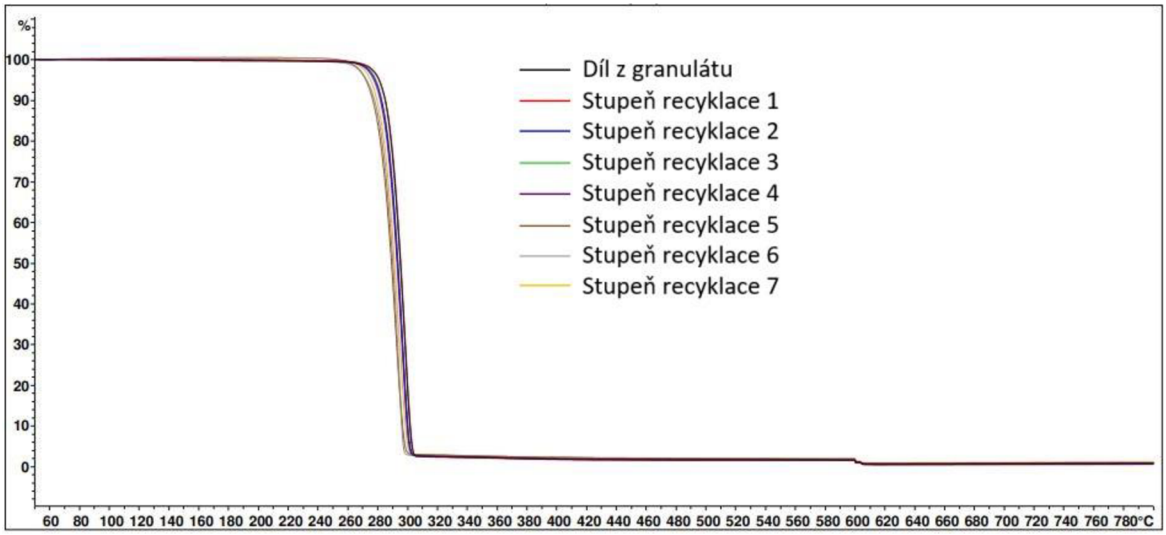
Obr. 4.1 *Objemový index toku taveniny pro materiál PHBV PHI 002 v závislosti na počtu recyklačních cyklů (ISO 1133)*



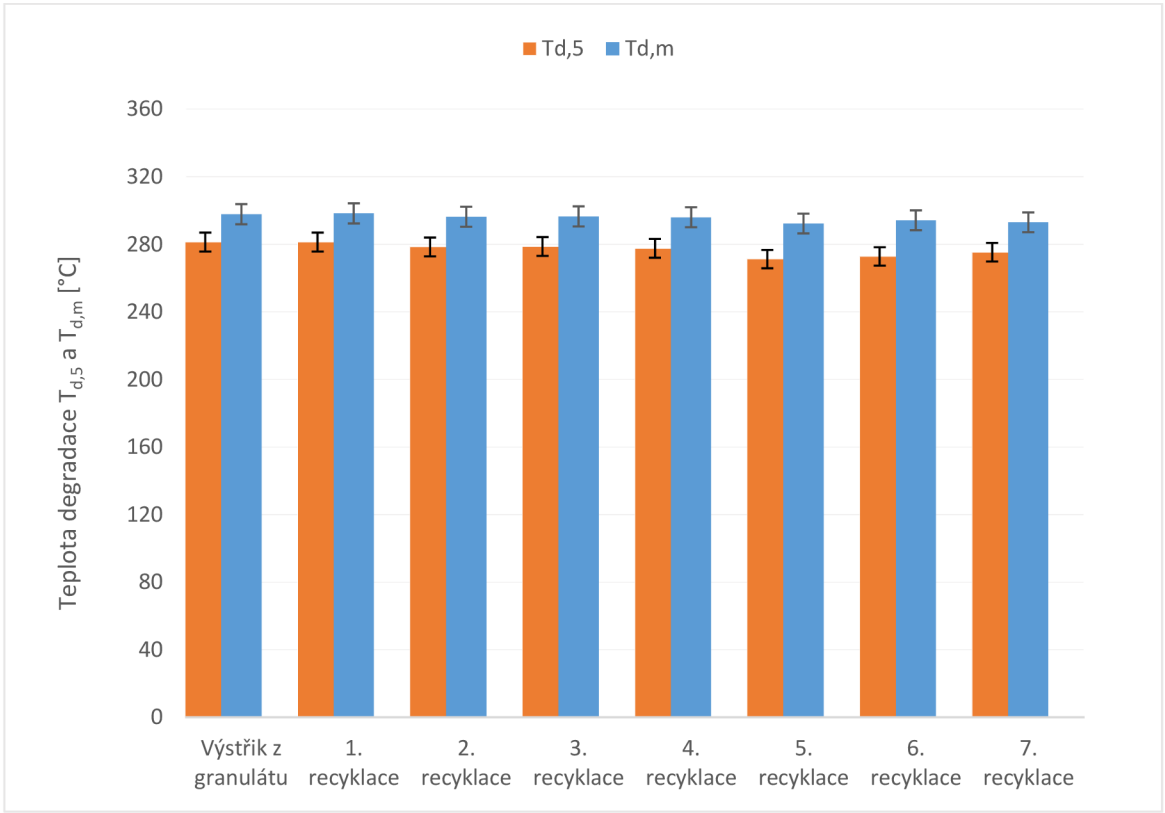
Obr. 4.2 *Objemový index toku taveniny pro materiál PLLA Luminy L130 v závislosti na počtu recyklačních cyklů (ISO 1133)*

Na základě zjištěných výsledků MVR byla míra degradace molekulové struktury biopolymerů (v důsledku jejich opakované mechanické recyklace) posuzována také termogravimetrií, při které byly sledovány dvě teploty: teplota rozkladu, kdy dochází k úbytku 5 % hmotnosti materiálu ($T_{d,5}$), jedná se o teplotu, která reprezentuje počátek jeho tepelného rozkladu a teplotu, při které dochází k maximálnímu úbytku hmotnosti materiálu během tepelného zatížení ($T_{d,m}$). Při vyhodnocení TG křivek pro materiál PHBV PHI 002 (viz obr. 4.3) je zřejmé, že degradace materiálu (zjištěná při měření MVR), v důsledku jeho opakované mechanické recyklace, nemá výrazný vliv na teplotu rozkladu tohoto biopolymeru (ve sledovaném rozsahu opakované mechanické recyklace nedosahoval rozdíl teplot vyšších hodnot než 6 °C), viz obr. 4.4. Naopak u biopolymeru PLLA Luminy L130 (viz obr. 4.5 a obr. 4.6) se jeho degradace (v důsledku opakované mechanické recyklace) projevila již od prvního stupně recyklace poklesem teploty degradace při maximálním úbytku hmotnosti ($T_{d,m}$) cca o 11 °C. Při třetím stupni recyklace byl zaznamenán také pokles teploty počátku degradace ($T_{d,5}$), která při sedmém stupni recyklace byla nižší již cca o 23,5 °C, v případě teploty maximálního úbytku hmotnosti ($T_{d,m}$) jde o pokles o cca 71 °C. Termogravimetrie tak rovněž prokázala, že biopolymer PLLA Luminy L130 degraduje při mechanické recyklaci mnohem intenzivněji. Pro objasnění nuance teplot degradace při pátém recyklačním cyklu by bylo vhodné materiál podrobit detailní strukturní chemické

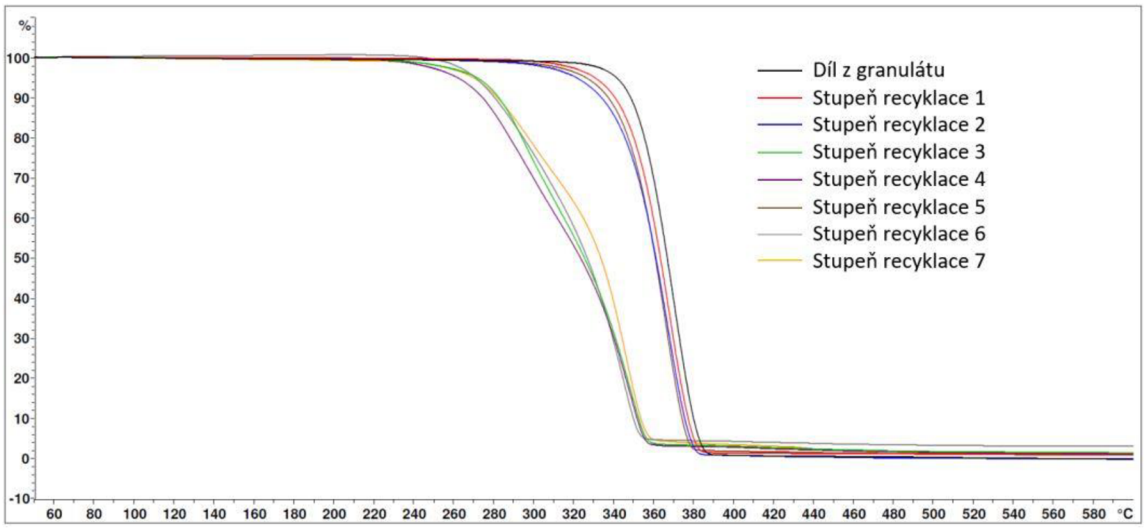
analýze v navazující studii, která by charakterizovala velikost a distribuci molárních hmotností studovaných vzorků.



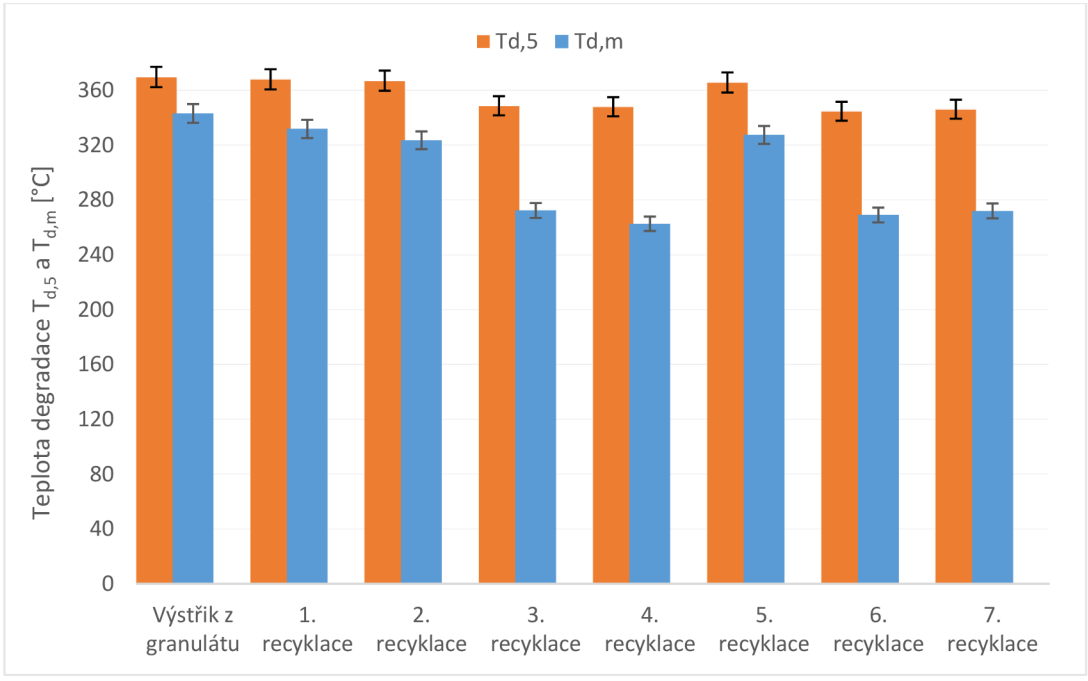
Obr. 4.3 *Termogravimetrické křivky materiálu PHBV PHI 002 v závislosti na počtu recyklačních cyklů (ISO 11358)*



Obr. 4.4 *Teploty degradace materiálu PHBV PHI 002 v závislosti na počtu recyklačních cyklů (ISO 11358)*

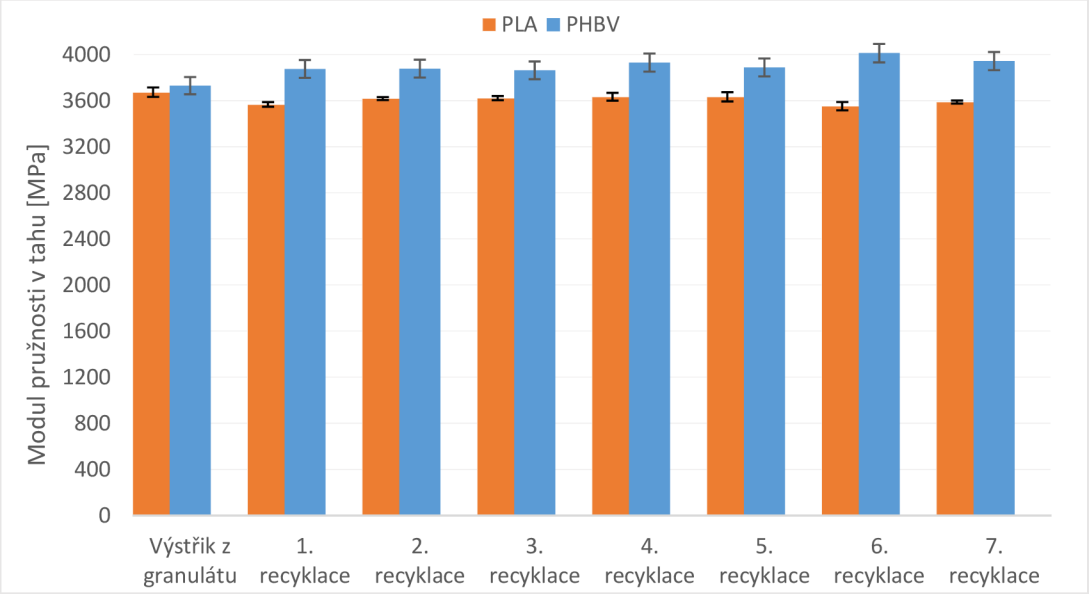


Obr. 4.5 *Termogravimetrické křivky materiálu PLLA Luminy L130 v závislosti na počtu recyklačních cyklů (ISO 11358)*



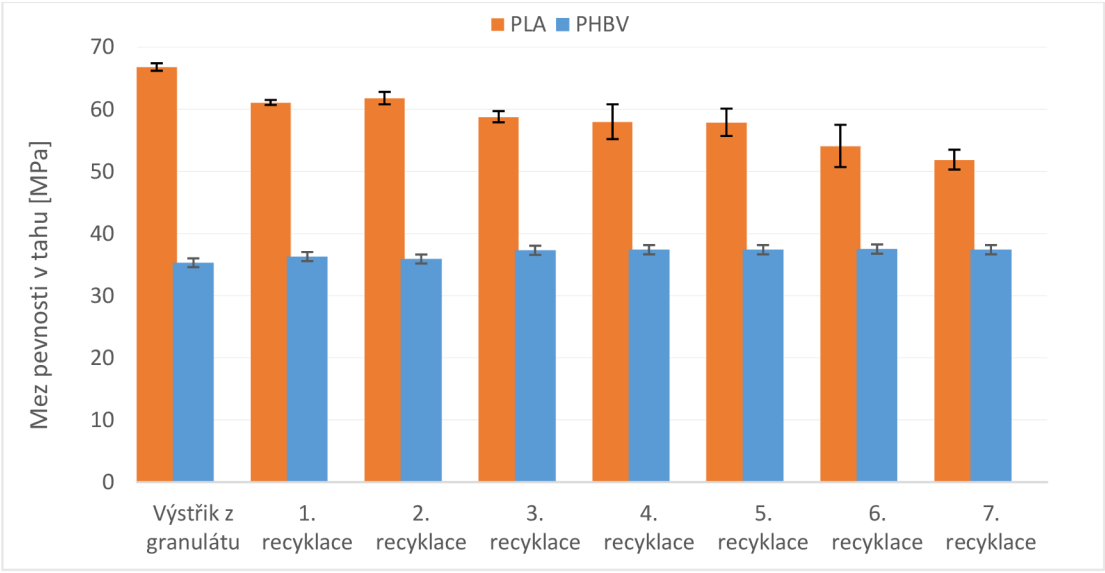
Obr. 4.6 *Teploty degradace materiálu PLLA Luminy L130 v závislosti na počtu recyklačních cyklů (ISO 11358)*

Vyhodnocení mechanických vlastností v závislosti na počtu recyklačních cyklů je zobrazeno na obr. 4.7 až obr. 4.13. Na obr. 4.7 je znázorněn modul pružnosti v tahu (E_t) pro oba typy biopolymerů. Z této grafické závislosti je patrné, že ani jeden z materiálů nevykazuje negativní změnu modulu pružnosti v tahu v závislosti na počtu recyklačních cyklů. Pro biopolymer PHBV PHI 002 byl zaznamenán dokonce mírný nárust až o 7,6 %, který může souviset s dodatečnou změnou jeho nadmolekulární struktury. U biopolymeru PLLA Luminy L130 jsou tyto hodnoty s ohledem na rozptyl měřených hodnot shodné.



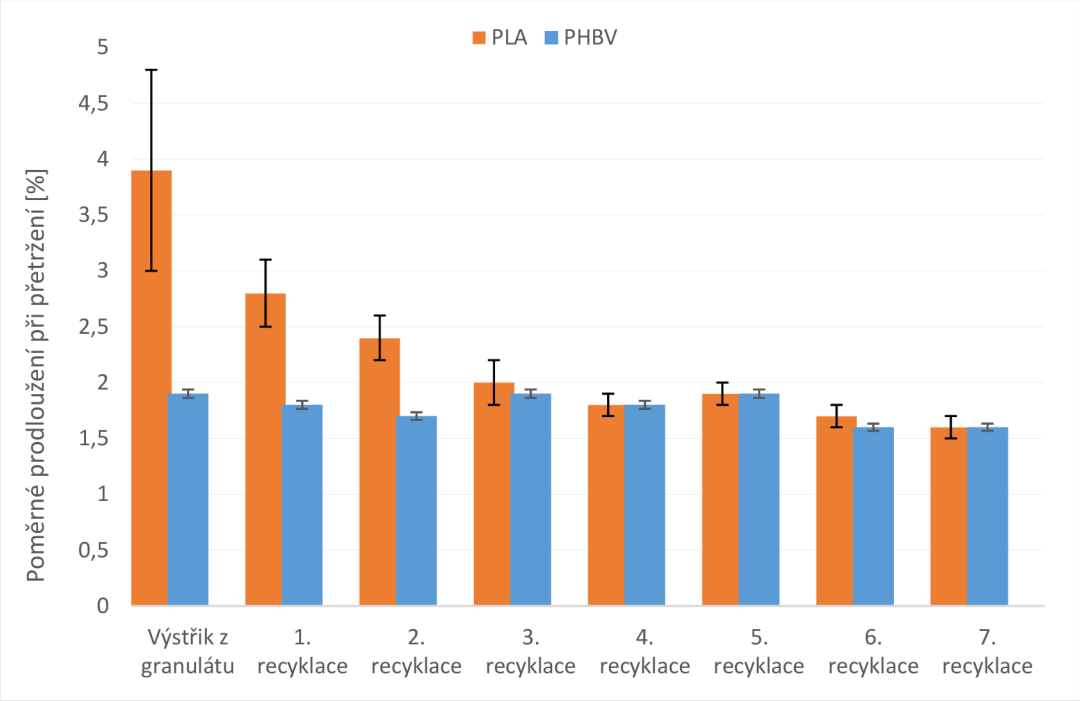
Obr. 4.7 *Modul pružnosti v tahu materiálů PLLA Luminy L130 a PHBV PHI 002 v závislosti na počtu recyklačních cyklů (ISO 527/1A/5)*

Na obr. 4.8 je vyhodnocena mez pevnosti v tahu (σ_m). Pro případ PHBV PHI 002 je z grafické závislosti patrné, že tento materiál během mechanické recyklace nesnižuje svou mez pevnosti. Naopak lze konstatovat, že obdobně jako u modulu pružnosti v tahu zde ze stejného důvodu dochází k nepatrnému zvýšení cca o 6 %. Z vyhodnocení meze pevnosti v tahu pro biopolymer PLLA Luminy L130 je zřejmé, že situace je u tohoto biopolymeru (s převládajícím amorfním podílem) odlišná. Se zvyšujícím se počtem recyklačních cyklů dochází k postupnému snižování meze pevnosti až cca o 22 % při sedmém recyklačním cyklu, což koresponduje s mírou jeho degradace prokázané měřením MVR.



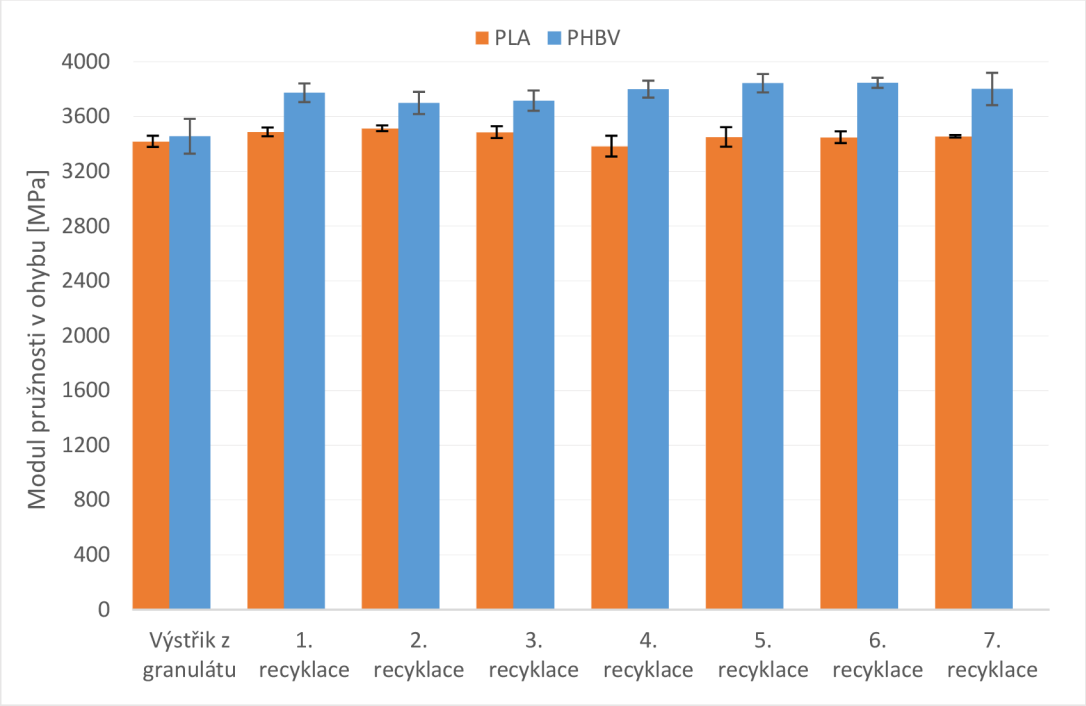
Obr. 4.8 *Mez pevnosti v tahu materiálů PLLA Luminy L130 a PHBV PHI 002 v závislosti na počtu recyklačních cyklů (ISO 527/1A/5)*

Další studovanou charakteristikou mechanických vlastností je poměrné prodloužení při přetržení (ε_b), viz obr. 4.9. Z uvedené grafické závislosti vyplývá, že ke změně poměrného prodloužení při přetržení, resp. celkové tažnosti dochází pouze u biopolymeru PLLA Luminy L130, který vykazoval nejvyšší míru degradace měření MVR. Tato změna dosahuje při sedmém recyklačním cyklu pokles o 60 %, zatímco u biopolymeru PHBV PHI 002 je celková tažnost nezávislá na stupni mechanické recyklace ve sledovaném rozsahu recyklačních cyklů.

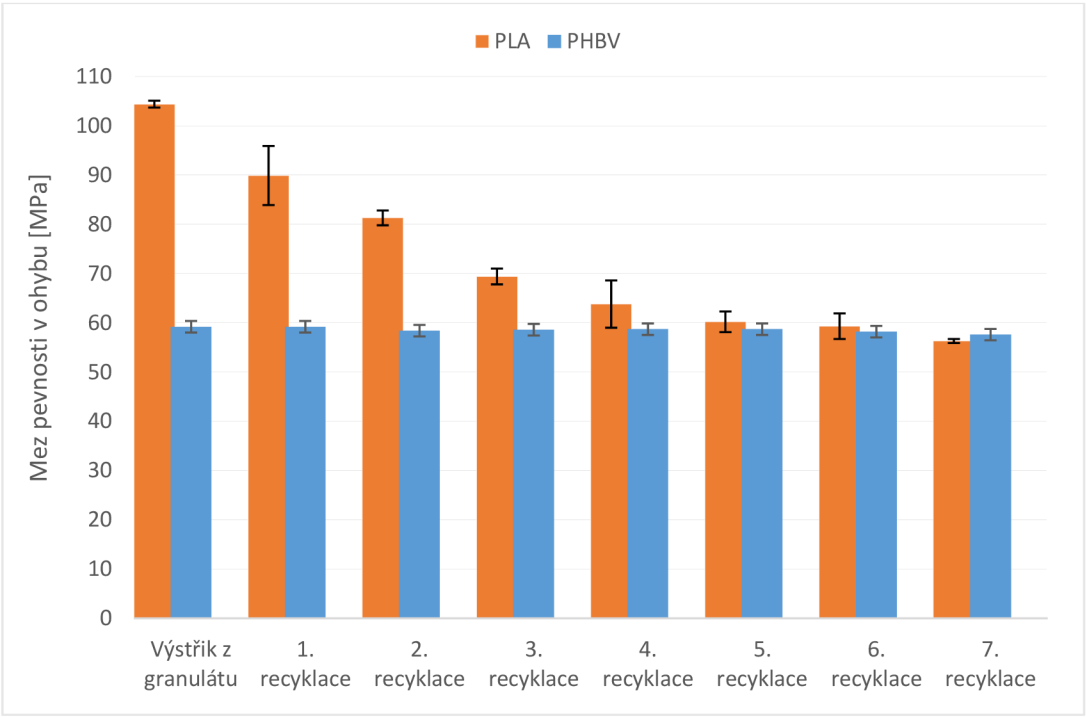


Obr. 4.9 *Poměrné prodloužení při přetržení materiálů PLLA Luminy L130 a PHBV PHI 002 v závislosti na počtu recyklačních cyklů (ISO 527/1A/5)*

Z hlediska ohybových vlastností byl sledován opět modul pružnosti v ohybu (E_f) a mez pevnosti v ohybu (σ_{fM}), viz obr. 4.10 a obr. 4.11. V případě materiálu PHBV PHI 002 si lze povšimnout nárustu modulu pružnosti v ohybu cca o 10 %, přičemž největší změna nastala již při prvním recyklačním cyklu. Naopak změna meze pevnosti v ohybu je u tohoto materiálu statisticky nevýznamná (při sedmém recyklačním cyklu tato hodnota poklesla pouze o cca 2,7 %). U biopolymeru PLLA Luminy L130 ke změně modulu pružnosti v ohybu v závislosti na počtu recyklačních cyklů nedochází, naopak mez pevnosti v ohybu se v tomto případě výrazně snižuje (obdobně jako mez pevnosti v tahu) a při sedmém recyklačním cyklu byl zaznamenán pokles téměř o 46 %, který je více jak dvojnásobný oproti poklesu modulu pružnosti v tahu.



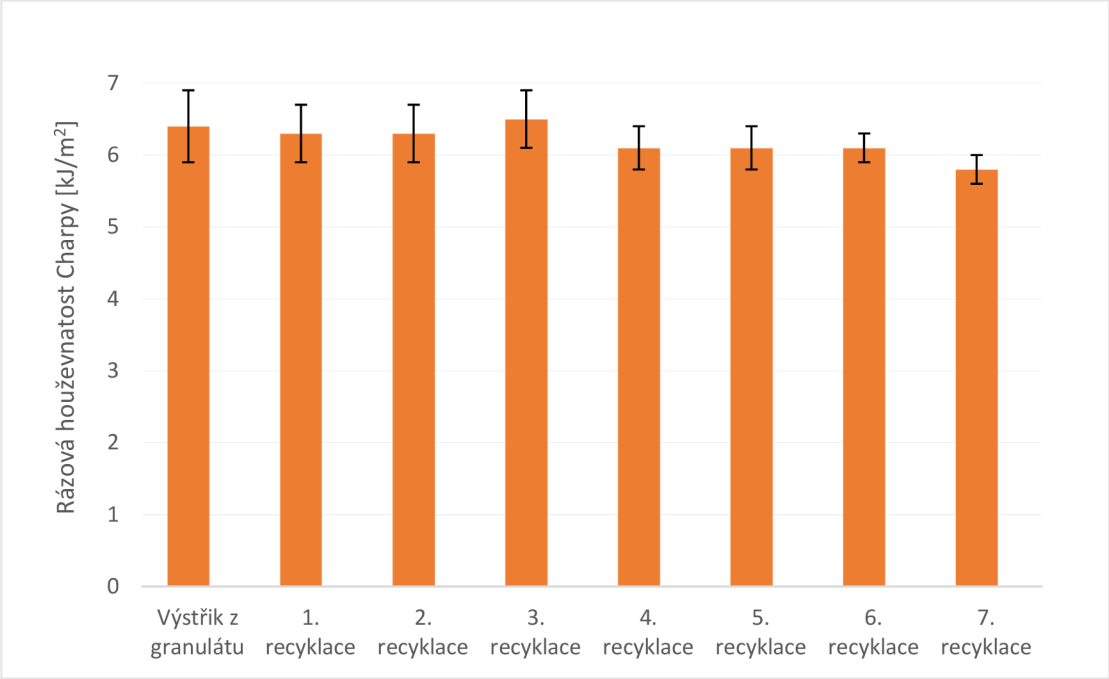
Obr. 4.10 *Modul pružnosti v ohybu materiálů PLLA Luminy L130 a PHBV PHI 002 v závislosti na počtu recyklačních cyklů (ISO 178)*



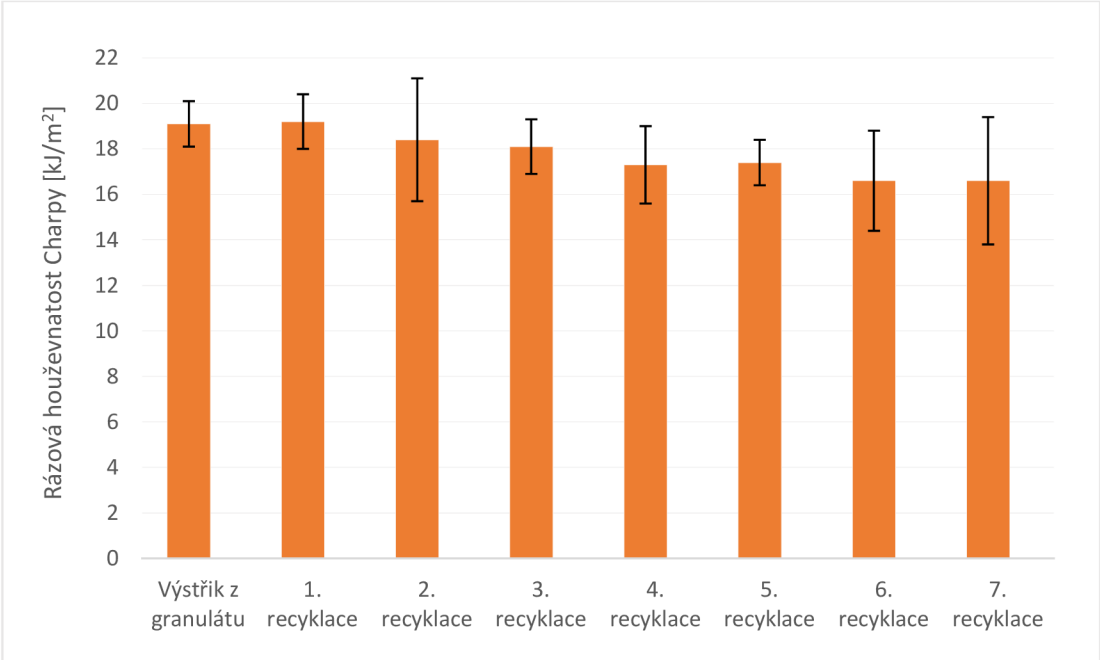
Obr. 4.11 *Mez pevnosti v ohybu materiálů PLLA Luminy L130 a PHBV PHI 002 v závislosti na počtu recyklačních cyklů (ISO 178)*

Poslední hodnocenou mechanickou vlastností materiálů byla rázová houževnatost (a_{cU}), která byla stanovena metodou Charpy. Výsledná grafická závislost rázové houževnatosti na počtu recyklačních cyklů je pro biopolymer PHBV PHI 002 uvedena na obr. 4.12 a pro

PLLA Luminy L130 na obr. 4.13. U obou biopolymerů lze konstatovat, že s opakovanou recyklací dochází k náznaku poklesu rázové houževnatosti, zejména u PLLA Luminy L130, avšak vzhledem k rozptylu měřených hodnot je pro sledovaný rozsah recyklačních stupňů statisticky neprůkazný.

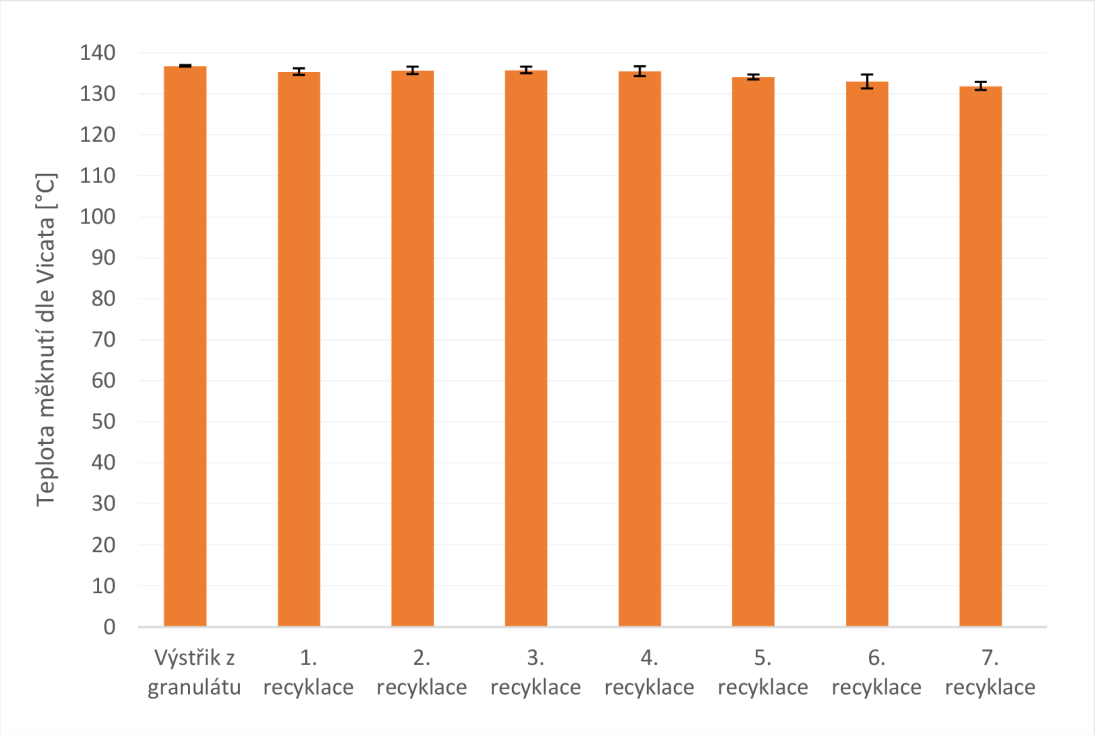


Obr. 4.12 *Rázová houževnatost Charpy pro materiál PHBV PHI 002 v závislosti na počtu recyklačních cyklů (ISO 179-1/1eU)*

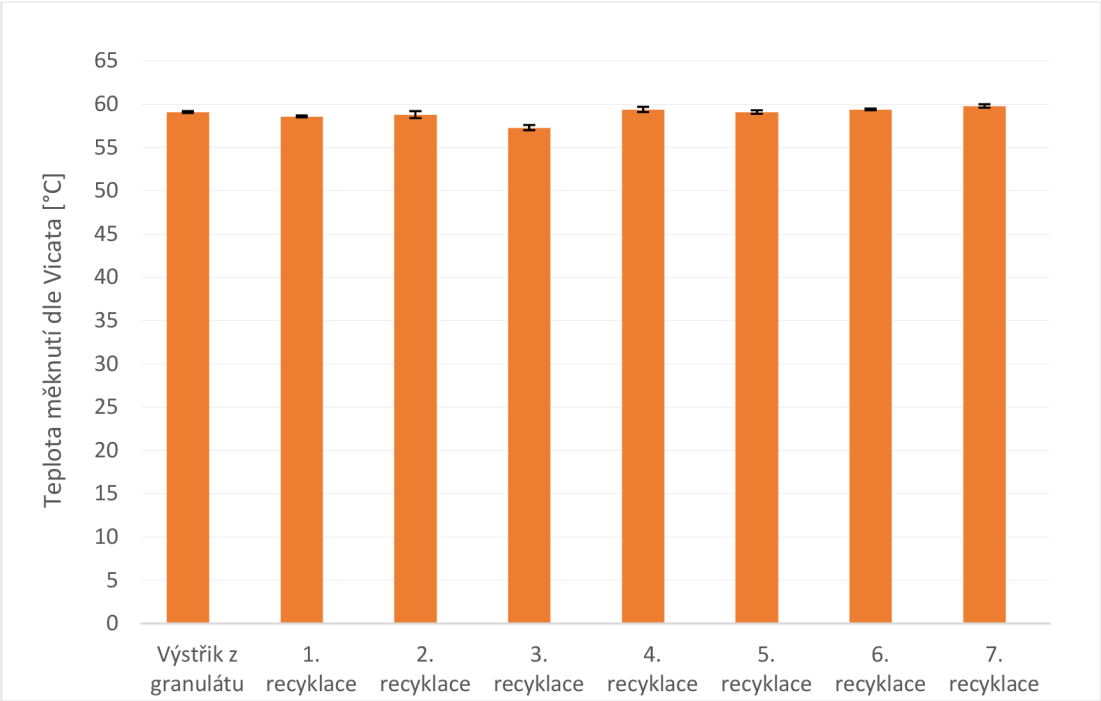


Obr. 4.13 *Rázová houževnatost Charpy pro materiál PLLA Luminy L130 v závislosti na počtu recyklačních cyklů (ISO 179-1/1eU)*

Jako poslední materiálová vlastnost byla vyhodnocena teplota měknutí dle Vicata. Cílem této metody bylo zjistit, zda degradace biopolymeru při jeho mechanické recyklaci negativně ovlivní tvarovou stálost výstřiku při působení zvýšených teplot. Výsledky teploty měknutí pro materiál PHBV PHI 002 (viz obr. 4.14) ukazují, že u tohoto biopolymeru s vyšším stupněm krystalinity dochází cca od pátého recyklačního cyklu k poklesu jeho tvarové stálosti za působení teploty. Při sedmém recyklačním cyklu poklesla teplota měknutí dle Vicata o 5 °C. Nelze vyloučit, že při dalších recyklačních cyklech se bude tato teplota dále snižovat. Naopak u materiálu PLLA Luminy L130 (viz obr. 4.15) lze říci, že teplota měknutí, resp. tvarová stálost výstřiků za působení teploty nebyla ovlivněna jeho mechanickou recyklací. Pokles teploty měknutí při třetím recyklačním cyklu by však bylo vhodné přezkoumat podrobnější strukturální analýzou. U PLLA s převládající amorfní strukturou je teplota měknutí výhradně odrazem teploty skelného přechodu.



Obr. 4.14 *Teplota měknutí dle Vicata pro materiál PHBV PHI 002 v závislosti na počtu recyklačních cyklů (ISO 306/B120)*



Obr. 4.15 *Teplota měknutí dle Vicata pro materiál PLLA Luminy L130 v závislosti na počtu recyklačních cyklů (ISO 306/B120)*

5 Závěr

Cílem bakalářské práce bylo zjistit jaký vliv má opakovaná mechanická recyklace na užitné vlastnosti biopolymerů. Pro experimentální studii byly vybrány dva typy biopolymerů, které se liší nadmolekulární strukturou: PHBV PHI 002 a PLLA Luminy L130. Z hlediska objemového indexu toku taveniny (MVR) se pro oba typy biopolymerů potvrdila skutečnost, že při opakovaném tepelně mechanickém namáhání dochází ke štěpení makromolekul, což má za následek zvyšování tekutosti polymeru. Nejvyšší míry degradace bylo zaznamenáno v případě PLLA, u které převládá z hlediska nadmolekulární struktury amorfní podíl. V kontextu s výše uvedeným jsou i změny při měření teploty rozkladu výstřiků zhotovených z recyklátů, které byly stanoveny termogravimetrickou metodou. Zvyšování tekutosti tavenin recyklátů bude nutné zohlednit úpravou technologických parametrů při vstřikování reálných dílů.

Z hlediska mechanických vlastností bylo zjištěno, že modul pružnosti v tahu i ohybu se vlivem opakované mechanické recyklace (ve sledovaném rozsahu recyklačních cyklů) u obou biopolymerů téměř nemění. Díly zhotovené z recyklátu tak mohou být vhodné pro aplikace, kde je kladen důraz na jejich tuhost. Z hlediska vyhodnocení meze pevnosti v tahu i ohybu se výsledky mezi biopolymery liší. Recyklované výstřiky z biopolymeru PHBV PHI 002 vykazují stálou hodnotu meze pevnosti nezávislou na stupni recyklace ve sledovaném rozsahu recyklačních cyklů. Zatímco u biopolymeru PLLA Luminy L130 bylo zaznamenáno poklesu meze pevnosti v tahu o 22 %, resp. meze pevnosti v ohybu o 46 %. Z tohoto důvodu není vhodné používat recyklát PLLA pro vstřikování dílů, u nichž je pevnost základní materiálovou charakteristikou určující jejich výslednou kvalitu. Při aplikaci recyklátu PLLA je nutné počítat s výraznou změnou tažnosti vstřikovaných dílů na rozdíl od výstřiků PHBV, kde se celková tažnost ve sledovaném rozsahu recyklačních cyklů neměnila, což je dáno pravděpodobně jeho nadmolekulární strukturou, resp. vyšším podílem krystalických oblastí. Recyklované díly PLLA a PHBV lze vhodně využívat také v aplikacích, kde jsou vystaveny rázovému namáhání, neboť v rámci experimentálního měření nebyl zaznamenán pokles jejich rázové houževnatosti s narůstajícím počtem recyklačních cyklů, který by byl statisticky významný.

Naměřené změny fyzikálně mechanických vlastností, zejména objemového indexu toku taveniny, degradačních teplot, meze pevnosti v tahu a ohybu, jsou důkazem strukturních změn v biopolymerech, ke kterým dochází v důsledku štěpení řetězců makromolekul. Přestože některé studované vlastnosti biopolymerů, zejména u PHBV, nevykazovaly

závislost na opakované mechanické recyklaci, nelze vyloučit, že k jejich změnám bude docházet v průběhu času, během užívání výrobku. Z tohoto pohledu by bylo vhodné bakalářskou práci rozšířit o analýzu mechanických vlastností recyklovaných dílů z hlediska jejich životnosti, resp. stárnutí a vyloučit, že strukturní změny biopolymerů prokázané měřením MVR neovlivní životnost dílů, resp. že se vliv opakované mechanické recyklace neprojeví ve vlastnostech výstřiků během jejich užívání, např. v důsledku atmosférického (klimatického) stárnutí.

Seznam literatury

[1] *PlasticsEurope* [online]. [vid. 2021-03-04]. Dostupné z: https://www.plasticseurope.org/en

[2] EVROPSKÁ KOMISE. *Evropská strategie pro plasty v oběhovém hospodářství* [online]. Sdělení komise evropskému parlamentu. 2018. Dostupné z: https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/ALL/?uri=CELEX:52018DC0028

[3] KROISOVÁ, Dora. *Biodegradovatelné polymery - úvod do problematiky*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2009. ISBN 978-80-7372-468-9.

[4] *WORLD BIOPOLYMERS MARKET 2019-2020* [online]. [vid. 2021-04-14]. Dostupnéz: https://ect-center.com/blog/biopolymers-market-2019

[5] THOMAS, Sabu, ed. *Natural polymers, biopolymers, biomaterials, and their composites, blends, and IPNs*. Toronto: Apple Academic Press, 2013. Advances in materials science, volume 2. ISBN 978-1-926895-16-1.

[6] European bioplastics. *European Bioplastics e.V.* [online]. [vid. 2021-02-25]. Dostupné z: https://www.european-bioplastics.org/news/publications/

[7] DI LORENZO, Maria Laura a René ANDROSCH. *Industrial applications of poly(lactic acid)*. New York, NY: Springer Berlin Heidelberg, 2018. ISBN 978-3-319-75458-1.

[8] PECUCHOVÁ, Vladimíra. *Degradace částicových systémů z polyesterů alifatických hydroxykyselin*. Hradec Králové, 2011. Rigorózní práce. Univerzita Karlova, Farmaceutická fakulta v Hradci Králové, Katedra farmaceutické technologie.

[9] GUNASEKARAN, K. N., Vishaal ARAVINTH, C. B. MUTHU KUMARAN, K. MADHANKUMAR a S. PRADEEP KUMAR. Investigation of mechanical properties of PLA printed materials under varying infill density. *Materials Today: Proceedings* [online]. 2020 [vid. 2021-02-15]. ISSN 2214-7853. Dostupné z: doi:10.1016/j.matpr.2020.09.041

[10] KUCHARCZYK, Pavel. *Lactic Acid and Synthesis of Polylactide* [online]. 11. únor 2008. Dostupné z: http://hdl.handle.net/10563/7183

[11] BRYCH, Petr. *Struktura a vlastnosti biopolymeru PLA s nanokrystaly celulózy povrchově upravených ligninem a modifikátorem houževnatosti*. Liberec, 2018. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci, Fakulta strojní. Vedoucí práce Luboš BĚHÁLEK.

[12] VOLOVA, Tatiana, Ekaterina SHISHATSKAYA, Viktor SEVASTIANOV, Sergei EFREMOV a Olga MOGILNAYA. Results of biomedical investigations of PHB and PHB/PHV fibers. *Biochemical Engineering Journal* [online]. 2003, **16**(2), Biopolymers, 125–133. ISSN 1369-703X. Dostupné z: doi:10.1016/S1369-703X(03)00038-X

[13] ŠIK, Pavel. PHB Polyhydroxybutyrát - plast z bakterií. *Bioplasty* [online]. 13. prosinec 2018 [vid. 2021-03-09]. Dostupné z: http://www.bio-plasty.cz/phb-polyhydroxybutyrat-plast-z-bakterii/

[14] FRANCIS, Raju, ed. *Recycling of polymers: methods, characterization and applications*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2017. ISBN 978-3-527-68900-2.

[15] NIAOUNAKIS, Michael. Recycling of biopolymers – The patent perspective. *European Polymer Journal* [online]. 2019, **114**, 464–475. ISSN 0014-3057. Dostupné z: doi:10.1016/j.eurpolymj.2019.02.027

[16] ŠŤASTNÁ, Jarmila. *Představení automatické třídicí linky s NIR detekcí* [online]. [vid. 2021-02-17]. Dostupné z: https://www.odpady-online.cz/predstaveni-automaticke-tridici-linky-s-nir-detekci/

[17] RUDOLPH, Natalie S., Raphael KIESEL a Chuanchom AUMANATE. *Understanding plastics recycling: economic, ecological, and technical aspects of plastic waste handling*. Cincinnati : Munich: Hanser Publishers ; Hanser Publications, 2017. ISBN 978-1-56990-676-7.

[18] KRULIŠ, Zdeněk. Možnosti recyklace plastů. *EnviWeb.cz* [online]. [vid. 2021-03-04]. Dostupné z: http://www.enviweb.cz/88360

[19] RESCH-FAUSTER, Katharina, Andrea KLEIN, Eva BLEES a Michael FEUCHTER. Mechanical recyclability of technical biopolymers: Potential and limits. *Polymer Testing* [online]. 2017, **64**, 287–295. ISSN 0142-9418. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymertesting.2017.10.017

[20] ŠŤASTNÁ, Jarmila. *Recyklované směsné plasty s vlastnostmi primárního materiálu* [online]. [vid. 2021-03-04]. Dostupné z: https://www.odpady-online.cz/recyklovane-smesne-plasty-s-vlastnostmi-primarniho-materialu/

[21] ČAUČÍK, Pavol. *Přísady do plastov*. Bratislava: Alfa, 1985.

[22] NAJMAN, Lukáš. *Možnost studia termické degradace polypropylenu metodou DSC*. Liberec, 2015. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci, Fakulta strojní. Vedoucí práce Luboš BĚHÁLEK.

[23] *Materiálový list ENMAT Y1000P* [online]. Dostupné z: http://www.tianan-enmat.com/pdf/TDS_Y1000P_Dec2011.pdf

[24] *Materiálový list Luminy L130* [online]. Dostupné z: https://www.corbion.com/media/442344/pds-luminy-l130.pdf

[25] *ARBURG Allrounder 320C Golden Edition* [online]. [vid. 2021-04-17]. Dostupné z: https://www.techno-plast-kampes.de/images/Maschine1.svg

[26] ČSN EN ISO 1133-1. Plasty – Stanovení hmotnostního (MFR) a objemového (MVR) indexu toku taveniny termoplastů – Část 1: Standardní metoda. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2012, 28 s. Třídící znak 64 00861.

[27] ČSN EN ISO 11358. Plasty – Termogravimetrie (TG) polymerů – Část 1: Obecné principy. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2014, 20 s. Třídící znak 64 0740.

[28] ČSN EN ISO 527-2. Plasty – Stanovení tahových vlastností – Část 2: Zkušební podmínky pro tvářené plasty. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2012, 16 s. Třídící znak 64 0604.

[29] ČSN EN ISO 178. Plasty – Stanovení ohybových vlastností – Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2011, 24 s. Třídící znak 64 0607.

[30] ČSN EN ISO 179-1. Plasty – Stanovení rázové houževnatosti metodou Charpy – Část 1: Neinstrumentovaná rázová zkouška. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2010, 24 s. Třídící znak 64 0612.

[31] ČSN EN ISO 306. Plasty – Termoplasty – Stanovení teploty měknutí podle Vicata (VST). Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2014, 24 s. Třídící znak 64 0521.

Seznam příloh

Příloha P1: Záznam DSC křivek pro výstřiky PHBV a PLLA

Příloha P2: Záznam naměřených hodnot objemového indexu toku taveniny (MVR)

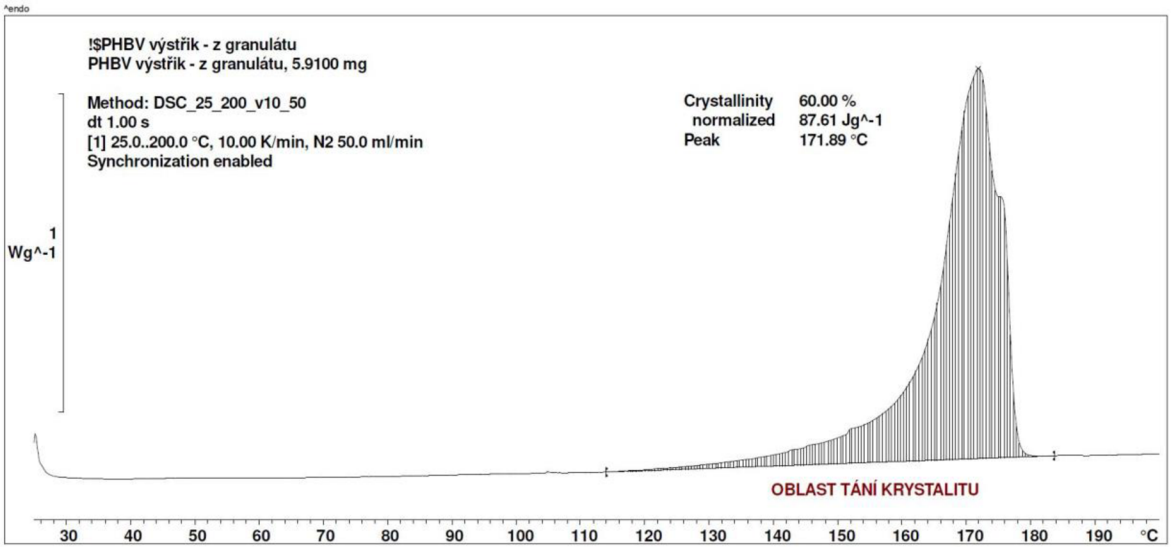
Příloha P3: Záznam naměřených hodnot tahových vlastností

Příloha P4: Záznam naměřených hodnot ohybových vlastností

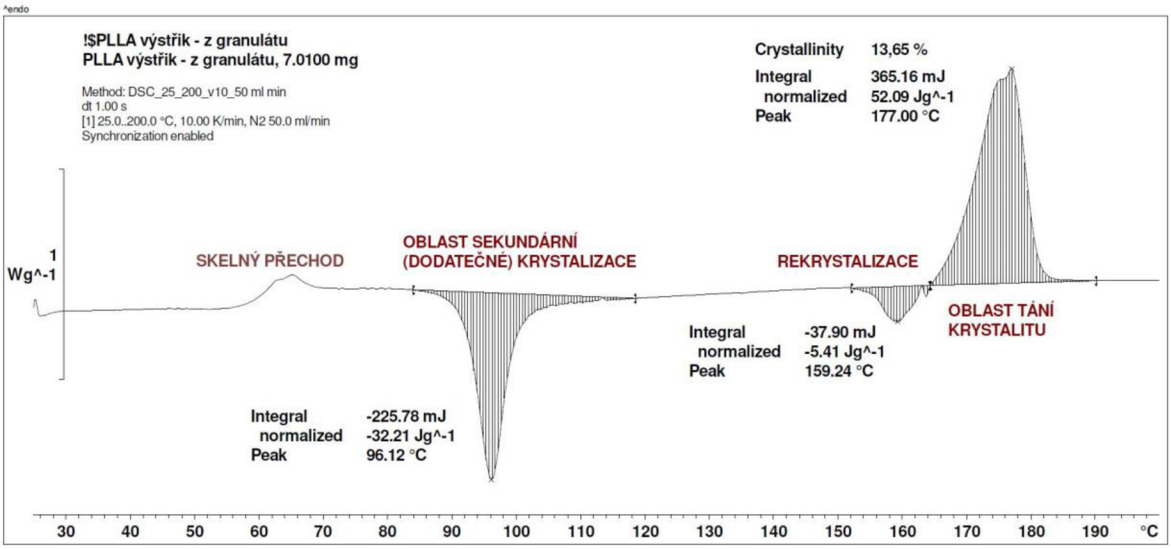
Příloha P5: Záznam naměřených hodnot rázových vlastností Charpy

Příloha P6: Záznam naměřených hodnot teploty měknutí dle Vicata (VST)

Příloha P1: *Záznam DSC křivek pro výstřik PHBV PHI 002*



Příloha P1: *Záznam DSC křivek pro výstřik PLLA Luminy L130*



Příloha P2: *Záznam naměřených hodnot MVR pro materiál PHBV PHI 002*

Granulát		**Výstřik z granulátu**		**1. recyklační cyklus**	
vzorek	**MVR [cm³/10 min]**	vzorek	**MVR [cm³/10 min]**	vzorek	**MVR [cm³/10 min]**
1	45,0	1	57,7	1	70,9
2	44,8	2	57,3	2	69,4
3	44,7	3	57,5	3	69,3
4	44,8	4	59,8	4	71,7
5	45,4	5	60,9	5	73,2
6	46,1	6	60,4	6	71,7
7	46,4	7	59,6	7	72,1
8	46,9	8	59,4	8	72,7
9	47,2	9	60,1	9	72,7
10	48,4	10	60,0	10	74,0
x =	**46,0**	x =	**59,3**	x =	**71,8**
s =	**1,3**	s =	**1,3**	s =	**1,5**
2. recyklační cyklus		**3. recyklační cyklus**		**4. recyklační cyklus**	
vzorek	**MVR [cm³/10 min]**	vzorek	**MVR [cm³/10 min]**	vzorek	**MVR [cm³/10 min]**
1	76,9	1	87,5	1	88,9
2	77,2	2	88,3	2	83,9
3	78,4	3	88,2	3	84,5
4	79,1	4	89,5	4	84,5
5	79,4	5	91,4	5	86,0
6	78,7	6	91,1	6	87,8
7	79,2	7	91,3	7	89,4
8	78,7	8	90,2	8	89,2
9	79,2	9	88,8	9	88,6
10	79,7	10	91,0	10	89,7
x =	**78,7**	x =	**89,7**	x =	**87,3**
s =	**0,9**	s =	**1,5**	s =	**2,3**
5. recyklační cyklus		**6. recyklační cyklus**		**7. recyklační cyklus**	
vzorek	**MVR [cm³/10 min]**	vzorek	**MVR [cm³/10 min]**	vzorek	**MVR [cm³/10 min]**
1	98,9	1	121,2	1	130,4
2	101,0	2	97,2	2	130,7
3	102,1	3	97,3	3	132,7
4	102,2	4	99,4	4	137,0
5	101,2	5	100,9	5	136,9
6	101,5	6	101,4	6	132,9
7	101,9	7	100,3	7	132,0
8	102,9	8	97,2	8	130,5
9	103,6	9	98,5	9	131,7
10	103,4	10	103,2	10	134,8
x =	**101,9**	x =	**101,7**	x =	**133,0**
s =	**1,4**	s =	**7,2**	s =	**2,5**

Příloha P2: *Záznam naměřených hodnot MVR pro materiál PLLA Luminy L130*

Granulát		**Výstřik z granulátu**		**1. recyklační cyklus**	
vzorek	**MVR [cm³/10 min]**	vzorek	**MVR [cm³/10 min]**	vzorek	**MVR [cm³/10 min]**
1	14,3	1	24,3	1	46,9
2	14,5	2	24,6	2	46,0
3	14,6	3	24,6	3	46,6
4	14,8	4	25,0	4	47,1
5	14,7	5	24,5	5	47,6
6	14,8	6	24,8	6	47,9
7	15,3	7	25,5	7	48,1
8	15,3	8	25,4	8	48,1
9	15,4	9	25,6	9	48,2
10	15,5	10	25,6	10	48,,3
x =	**14,9**	x =	**25,0**	x =	**47,4**
s =	**0,4**	s =	**0,5**	s =	**0,8**
2. recyklační cyklus		**3. recyklační cyklus**		**4. recyklační cyklus**	
vzorek	**MVR [cm³/10 min]**	vzorek	**MVR [cm³/10 min]**	vzorek	**MVR [cm³/10 min]**
1	48,0	1	64,1	1	67,1
2	48,3	2	64,2	2	67,5
3	48,5	3	64,4	3	67,6
4	48,5	4	64,5	4	68,3
5	48,4	5	64,6	5	68,8
6	48,4	6	64,7	6	68,7
7	48,7	7	64,7	7	69,1
8	48,6	8	64,8	8	69,2
9	48,8	9	64,7	9	69,8
10	48,7	10	64,7	10	68,5
x =	**48,5**	x =	**64,5**	x =	**68,5**
s =	**0,2**	s =	**0,2**	s =	**0,8**
5. recyklační cyklus		**6. recyklační cyklus**		**7. recyklační cyklus**	
vzorek	**MVR [cm³/10 min]**	vzorek	**MVR [cm³/10 min]**	vzorek	**MVR [cm³/10 min]**
1	74,1	1	78,7	1	92,0
2	74,2	2	78,4	2	89,2
3	74,6	3	78,4	3	89,4
4	74,5	4	79,6	4	89,4
5	74,2	5	80,4	5	89,7
6	74,5	6	80,4	6	89,6
7	74,3	7	80,3	7	90,0
8	74,2	8	80,3	8	89,9
9	74,3	9	80,4	9	90,3
10	74,3	10	80,5	10	90,1
x =	**74,3**	x =	**79,7**	x =	**90,0**
s =	**0,2**	s =	**0,9**	s =	**0,8**

Příloha P3: *Záznam naměřených hodnot tahových vlastností pro materiál PHBV PHI 002*

Výstřik z granulátu						1. recyklační cyklus					
vzorek	*h [mm]*	*b [mm]*	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ε_b [%]	vzorek	*h [mm]*	*b [mm]*	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ε_b [%]
1	*4,12*	*9,99*	3659	34,6	2,1	1	*4,09*	*9,98*	3797	35,4	1,7
2	*4,12*	*9,99*	3618	35,5	2,0	2	*4,09*	*9,98*	3857	37,2	2,1
3	*4,12*	*9,99*	3757	34,6	1,6	3	*4,09*	*9,98*	3916	35,9	1,6
4	*4,12*	*9,99*	3765	35,2	1,7	4	*4,09*	*9,98*	3826	36,6	1,8
5	*4,12*	*9,99*	3834	35,9	2,0	5	*4,09*	*9,98*	3905	37,1	1,8
6	*4,12*	*9,99*	3779	35,6	1,9	6	*4,09*	*9,98*	3908	36,6	1,9
7	*4,12*	*9,99*	3763	35,0	1,8	7	*4,09*	*9,98*	3874	36,0	1,6
8	*4,12*	*9,99*	3723	35,3	1,8	8	*4,09*	*9,98*	3897	36,3	1,8
9	*4,12*	*9,99*	3675	35,6	2,2	9	*4,09*	*9,98*	3897	35,8	1,6
		x =	**3730**	**35,3**	**1,9**			x =	**3875**	**36,3**	**1,8**
		s =	**68**	**0,5**	**0,2**			s =	**41**	**0,6**	**0,2**
2. recyklační cyklus						**3. recyklační cyklus**					
vzorek	*h [mm]*	*b [mm]*	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ε_b [%]	vzorek	*h [mm]*	*b [mm]*	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ε_b [%]
1	*4,10*	*9,99*	3912	35,9	1,8	1	*4,08*	*9,98*	3917	37,6	2,1
2	*4,10*	*9,99*	3924	36,8	1,9	2	*4,08*	*9,98*	3878	37,4	2,0
3	*4,10*	*9,99*	3885	33,0	1,1	3	*4,08*	*9,98*	3813	37,0	2,0
4	*4,10*	*9,99*	3912	36,1	1,7	4	*4,08*	*9,98*	3911	36,5	1,6
5	*4,10*	*9,99*	3838	36,1	1,8	5	*4,08*	*9,98*	3940	37,8	1,9
6	*4,10*	*9,99*	3904	36,4	1,7	6	*4,08*	*9,98*	3870	37,5	2,0
7	*4,10*	*9,99*	3830	36,5	1,8	7	*4,08*	*9,98*	3800	36,1	1,8
8	*4,10*	*9,99*	3835	36,6	2,0	8	*4,08*	*9,98*	3830	37,1	1,8
9	*4,10*	*9,99*	3863	35,9	1,7	9	*4,08*	*9,98*	3804	38,5	2,0
		x =	**3878**	**35,9**	**1,7**			x =	**3863**	**37,3**	**1,9**
		s =	**37**	**1,1**	**0,3**			s =	**53**	**0,7**	**0,2**
4. recyklační cyklus						**5. recyklační cyklus**					
vzorek	*h [mm]*	*b [mm]*	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ε_b [%]	vzorek	*h [mm]*	*b [mm]*	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ε_b [%]
1	*4,08*	*9,98*	3985	37,3	1,7	1	*4,08*	*9,99*	3793	37,0	2,1
2	*4,08*	*9,98*	3933	37,7	1,8	2	*4,08*	*9,99*	3866	36,4	1,7
3	*4,08*	*9,98*	3930	37,6	1,8	3	*4,08*	*9,99*	3911	37,9	1,9
4	*4,08*	*9,98*	3934	37,2	1,8	4	*4,08*	*9,99*	3831	36,9	1,9
5	*4,08*	*9,98*	3899	37,4	2,0	5	*4,08*	*9,99*	3859	37,2	1,9
6	*4,08*	*9,98*	3903	37,1	1,7	6	*4,08*	*9,99*	3864	36,9	1,6
7	*4,08*	*9,98*	3958	37,4	1,8	7	*4,08*	*9,99*	3931	38,4	1,9
8	*4,08*	*9,98*	3967	37,2	1,7	8	*4,08*	*9,99*	3956	38,2	2,0
9	*4,08*	*9,98*	3858	37,5	2,1	9	*4,08*	*9,99*	3981	38,0	1,7
		x =	**3930**	**37,4**	**1,8**			x =	**3888**	**37,4**	**1,9**
		s =	**39**	**0,2**	**0,1**			s =	**61**	**0,7**	**0,2**

6. recyklační cyklus						7. recyklační cyklus					
vzorek	*h [mm]*	*b [mm]*	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ε_b [%]	vzorek	*h [mm]*	*b [mm]*	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ε_b [%]
1	*4,07*	*10,00*	4037	37,7	1,6	1	*4,08*	*9,98*	3955	37,5	1,6
2	*4,07*	*10,00*	4009	38,0	1,8	2	*4,08*	*9,98*	3991	37,7	1,6
3	*4,07*	*10,00*	3949	37,2	1,6	3	*4,08*	*9,98*	3894	36,5	1,6
4	*4,07*	*10,00*	3980	36,8	1,5	4	*4,08*	*9,98*	3966	37,8	1,8
5	*4,07*	*10,00*	4056	37,4	1,6	5	*4,08*	*9,98*	3883	37,3	1,6
6	*4,07*	*10,00*	4050	37,4	1,5	6	*4,08*	*9,98*	3919	37,1	1,6
7	*4,07*	*10,00*	4019	37,9	1,6	7	*4,08*	*9,98*	4029	37,1	1,5
8	*4,07*	*10,00*	3907	37,9	1,7	8	*4,08*	*9,98*	3936	37,7	1,7
9	*4,07*	*10,00*	4097	37,5	1,4	9	*4,08*	*9,98*	3912	37,9	1,7
		x =	**4012**	**37,5**	**1,6**			x =	**3943**	**37,4**	**1,6**
		s =	**58**	**0,4**	**0,1**			s =	**47**	**0,4**	**0,1**

Příloha P3: *Záznam naměřených hodnot tahových vlastností pro materiál PLLA Luminy L130*

Výstřik z granulátu						1. recyklační cyklus					
vzorek	*h [mm]*	*b [mm]*	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ε_b [%]	vzorek	*h [mm]*	*b [mm]*	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ε_b [%]
1	*4,09*	*10,10*	3631	65,2	4,1	1	*4,09*	*10,14*	3564	61,0	3,3
2	*4,09*	*10,10*	3746	66,9	2,7	2	*4,09*	*10,14*	3524	60,3	3,2
3	*4,09*	*10,10*	3646	66,9	3,1	3	*4,09*	*10,14*	3557	60,8	3,3
4	*4,09*	*10,10*	3672	66,6	4,5	4	*4,09*	*10,14*	3570	61,2	2,9
5	*4,09*	*10,10*	3712	67,3	3,6	5	*4,09*	*10,14*	3590	61,0	2,7
6	*4,09*	*10,10*	3692	67,1	5,4	6	*4,09*	*10,14*	3564	60,8	2,7
7	*4,09*	*10,10*	3692	67,4	3,1	7	*4,09*	*10,14*	3590	61,2	2,5
8	*4,09*	*10,10*	3618	66,8	4,6	8	*4,09*	*10,14*	3583	61,6	2,6
9	*4,09*	*10,10*	3652	67,1	3,7	9	*4,09*	*10,14*	3564	61,4	2,4
		x =	**3673**	**66,8**	**3,9**			x =	**3567**	**61,0**	**2,8**
		s =	**41**	**0,7**	**0,9**			s =	**20**	**0,4**	**0,3**
2. recyklační cyklus						**3. recyklační cyklus**					
vzorek	*h [mm]*	*b [mm]*	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ε_b [%]	vzorek	*h [mm]*	*b [mm]*	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ε_b [%]
1	*4,11*	*10,11*	3591	62,6	2,6	1	*4,17*	*10,10*	3615	58,9	1,9
2	*4,11*	*10,11*	3630	63,3	2,4	2	*4,17*	*10,10*	3595	59,4	2,1
3	*4,11*	*10,11*	3617	62,9	2,2	3	*4,17*	*10,10*	3615	58,7	2,0
4	*4,11*	*10,11*	3629	61,9	2,5	4	*4,17*	*10,10*	3602	58,0	2,1
5	*4,11*	*10,11*	3611	62,3	2,4	5	*4,17*	*10,10*	3634	59,4	2,0
6	*4,11*	*10,11*	3610	61,4	2,4	6	*4,17*	*10,10*	3615	56,4	1,7
7	*4,11*	*10,11*	3630	61,3	2,5	7	*4,17*	*10,10*	3634	59,3	2,2
8	*4,11*	*10,11*	3616	60,4	2,1	8	*4,17*	*10,10*	3654	59,3	2,2
9	*4,11*	*10,11*	3630	61,0	2,3	9	*4,17*	*10,10*	3634	59,4	2,1
		x =	**3618**	**61,9**	**2,4**			x =	**3622**	**58,8**	**2,0**
		s =	**13**	**1,0**	**0,2**			s =	**18**	**1,0**	**0,2**

4. recyklační cyklus						5. recyklační cyklus					
vzorek	*h [mm]*	*b [mm]*	**E_t [MPa]**	**σ_m [MPa]**	**ε_b [%]**	vzorek	*h [mm]*	*b [mm]*	**E_t [MPa]**	**σ_m [MPa]**	**ε_b [%]**
1	*4,20*	*10,15*	3583	58,0	1,8	1	*4,21*	*10,12*	3650	60,1	1,9
2	*4,20*	*10,15*	3616	56,3	1,8	2	*4,21*	*10,12*	3559	56,6	1,8
3	*4,20*	*10,15*	3661	57,6	1,8	3	*4,21*	*10,12*	3618	55,9	1,8
4	*4,20*	*10,15*	3590	60,1	1,9	4	*4,21*	*10,12*	3585	59,8	1,9
5	*4,20*	*10,15*	3642	58,2	1,8	5	*4,21*	*10,12*	3676	60,0	1,9
6	*4,20*	*10,15*	3655	59,1	1,9	6	*4,21*	*10,12*	3651	55,6	1,7
7	*4,20*	*10,15*	3629	57,3	1,8	7	*4,21*	*10,12*	3631	59,1	1,9
8	*4,20*	*10,15*	3686	57,3	1,8	8	*4,21*	*10,12*	3677	59,0	1,9
9	*4,20*	*10,15*	3648	59,4	1,9	9	*4,21*	*10,12*	3650	58,7	1,9
		x =	**3634**	**58,1**	**1,8**			x =	**3633**	**58,3**	**1,9**
		s =	**34**	**1,2**	**0,0**			s =	**40**	**1,8**	**0,1**
6. recyklační cyklus						**7. recyklační cyklus**					
vzorek	*h [mm]*	*b [mm]*	**E_t [MPa]**	**σ_m [MPa]**	**ε_b [%]**	vzorek	*h [mm]*	*b [mm]*	**E_t [MPa]**	**σ_m [MPa]**	**ε_b [%]**
1	*4,20*	*10,14*	3574	54,9	1,7	1	*4,22*	*10,11*	3587	52,9	1,7
2	*4,20*	*10,14*	3567	49,3	1,5	2	*4,22*	*10,11*	3574	52,0	1,6
3	*4,20*	*10,14*	3568	47,0	1,4	3	*4,22*	*10,11*	3613	49,7	1,4
4	*4,20*	*10,14*	3541	55,2	1,7	4	*4,22*	*10,11*	3574	49,7	1,6
5	*4,20*	*10,14*	3618	54,8	1,7	5	*4,22*	*10,11*	3596	52,9	1,7
6	*4,20*	*10,14*	3528	54,4	1,7	6	*4,22*	*10,11*	3580	49,5	1,5
7	*4,20*	*10,14*	3528	56,9	1,8	7	*4,22*	*10,11*	3580	53,6	1,7
8	*4,20*	*10,14*	3489	56,5	1,8	8	*4,22*	*10,11*	3600	53,3	1,7
9	*4,20*	*10,14*	3558	54,0	1,7	9	*4,22*	*10,11*	3589	52,8	1,6
		x =	**3552**	**53,7**	**1,7**			x =	**3588**	**51,8**	**1,6**
		s =	**36**	**3,3**	**0,1**			s =	**13**	**1,7**	**0,1**

Příloha P4: *Záznam naměřených hodnot ohybových vlastností pro materiál PHBV PHI 002*

Výstřik z granulátu					1. recyklační cyklus				
vzorek	$\sigma_{0,05}$ [MPa]	$\sigma_{0,25}$ [MPa]	E_f [MPa]	σ_{fM} [MPa]	vzorek	$\sigma_{0,05}$ [MPa]	$\sigma_{0,25}$ [MPa]	E_f [MPa]	σ_{fM} [MPa]
1	2,901	9,840	3470	58,2	1	3,019	10,640	3811	59,2
2	2,760	9,270	3255	59,8	2	3,091	10,850	3880	59,5
3	2,972	10,120	3574	59,2	3	3,019	10,420	3701	59,5
4	2,831	9,550	3360	59,9	4	2,947	10,350	3702	59,3
5	2,831	9,980	3575	59,6	5	3,091	10,640	3775	58,2
6	2,831	9,840	3505	58,5	6	2,875	10,420	3773	59,2
		x =	**3456**	**59,2**			x =	**3773**	**59,2**
		s =	**127**	**0,7**			s =	**68**	**0,5**
2. recyklační cyklus					**3. recyklační cyklus**				
vzorek	$\sigma_{0,05}$ [MPa]	$\sigma_{0,25}$ [MPa]	E_f [MPa]	σ_{fM} [MPa]	vzorek	$\sigma_{0,05}$ [MPa]	$\sigma_{0,25}$ [MPa]	E_f [MPa]	σ_{fM} [MPa]
1	3,001	10,290	3645	58,2	1	2,962	10,400	3719	58,6
2	2,787	10,220	3717	59,5	2	2,962	10,400	3719	60,3
3	2,930	10,150	3610	58,0	3	2,817	9,970	3577	58,1
4	3,073	10,580	3754	57,5	4	3,034	10,550	3758	59,5
5	3,073	10,720	3824	58,2	5	2,947	10,400	3727	57,2
6	2,858	10,150	3646	58,8	6	2,962	10,550	3794	57,9
		x =	**3699**	**58,4**			x =	**3716**	**58,6**
		s =	**81**	**0,7**			s =	**74**	**1,1**
4. recyklační cyklus					**5. recyklační cyklus**				
vzorek	$\sigma_{0,05}$ [MPa]	$\sigma_{0,25}$ [MPa]	E_f [MPa]	σ_{fM} [MPa]	vzorek	$\sigma_{0,05}$ [MPa]	$\sigma_{0,25}$ [MPa]	E_f [MPa]	σ_{fM} [MPa]
1	2,962	10,620	3829	58,7	1	2,959	10,540	3791	60,1
2	3,034	10,550	3758	60,4	2	3,031	10,680	3825	58,1
3	2,889	10,330	3721	58,0	3	2,959	10,750	3896	57,8
4	3,005	10,810	3903	57,7	4	3,031	10,540	3755	59,3
5	2,962	10,550	3794	59,3	5	3,031	10,750	3860	58,6
6	3,034	10,620	3793	58,3	6	3,031	10,900	3935	58,3
		x =	**3800**	**58,7**			x =	**3843**	**58,7**
		s =	**62**	**1,0**			s =	**67**	**0,9**
6. recyklační cyklus					**7. recyklační cyklus**				
vzorek	$\sigma_{0,05}$ [MPa]	$\sigma_{0,25}$ [MPa]	E_f [MPa]	σ_{fM} [MPa]	vzorek	$\sigma_{0,05}$ [MPa]	$\sigma_{0,25}$ [MPa]	E_f [MPa]	σ_{fM} [MPa]
1	2,970	10,580	3805	60,3	1	3,034	10,690	3828	58,3
2	2,970	10,650	3840	58,3	2	3,005	10,570	3783	57,3
3	3,014	10,840	3913	57,3	3	2,962	10,180	3609	58,1
4	3,014	10,720	3853	57,0	4	3,005	10,520	3758	57,6
5	3,130	10,780	3825	57,4	5	3,063	10,980	3959	56,9
6	3,115	10,790	3838	58,8	6	3,005	10,750	3873	57,3
		x =	**3846**	**58,2**			x =	**3801**	**57,6**
		s =	**37**	**1,2**			s =	**118**	**0,5**

Příloha P4: *Záznam naměřených hodnot ohybových vlastností pro materiál PLLA Luminy L130*

Výstřik z granulátu					**1. recyklační cyklus**				
vzorek	$\sigma_{0,05}$ [MPa]	$\sigma_{0,25}$ [MPa]	E_f [MPa]	σ_{fM} [MPa]	vzorek	$\sigma_{0,05}$ [MPa]	$\sigma_{0,25}$ [MPa]	E_f [MPa]	σ_{fM} [MPa]
1	2,841	9,660	3410	104,3	1	2,802	9,85	3524	81,7
2	2,841	9,550	3355	104,7	2	2,886	9,85	3482	83,1
3	2,841	9,660	3410	103,1	3	2,83	9,73	3450	95,5
4	2,841	9,770	3465	104,8	4	2,83	9,73	3450	94,6
5	2,841	9,660	3410	105,2	5	2,83	9,85	3510	91,6
6	2,841	9,770	3465	104,2	6	2,83	9,85	3510	92,8
		x =	**3419**	**104,4**			x =	**3488**	**89,9**
		s =	**41**	**0,7**			s =	**32**	**6,0**
2. recyklační cyklus					**3. recyklační cyklus**				
s =	$\sigma_{0,05}$ [MPa]	$\sigma_{0,25}$ [MPa]	E_f [MPa]	σ_{fM} [MPa]	vzorek	$\sigma_{0,05}$ [MPa]	$\sigma_{0,25}$ [MPa]	E_f [MPa]	σ_{fM} [MPa]
1	2,867	9,950	3542	81,5	1	2,801	9,770	3485	67,7
2	2,867	9,870	3502	79,0	2	2,624	9,590	3483	68,5
3	2,783	9,780	3499	82,0	3	2,801	9,700	3450	67,8
4	2,783	9,780	3499	83,4	4	2,870	10,000	3565	70,0
5	2,867	9,870	3502	81,6	5	2,788	9,760	3486	71,8
6	2,867	9,950	3542	80,4	6	2,788	9,680	3446	70,4
			3514	**81,3**				**3486**	**69,4**
			21	**1,5**				**43**	**1,6**
4. recyklační cyklus					**5. recyklační cyklus**				
vzorek	$\sigma_{0,05}$ [MPa]	$\sigma_{0,25}$ [MPa]	E_f [MPa]	σ_{fM} [MPa]	vzorek	$\sigma_{0,05}$ [MPa]	$\sigma_{0,25}$ [MPa]	E_f [MPa]	σ_{fM} [MPa]
1	2,748	9,25	3251	64,0	1	2,743	9,630	3443,5	58,8
2	2,654	9,41	3378	72,4	2	2,743	9,770	3513,5	59,3
3	2,748	9,65	3451	65,3	3	2,810	9,500	3345	63,8
4	2,748	9,65	3451	60,8	4	2,810	9,900	3545	61,1
5	2,815	9,52	3353	59,8	5	2,743	9,630	3443,5	60,2
6	2,815	9,65	3418	60,3	6	2,944	9,770	3413	57,9
			3384	**63,8**				**3451**	**60,2**
			76	**4,8**				**71**	**2,1**
6. recyklační cyklus					**7. recyklační cyklus**				
vzorek	$\sigma_{0,05}$ [MPa]	$\sigma_{0,25}$ [MPa]	E_f [MPa]	σ_{fM} [MPa]	vzorek	$\sigma_{0,05}$ [MPa]	$\sigma_{0,25}$ [MPa]	E_f [MPa]	σ_{fM} [MPa]
1	2,818	9,660	3421	60,9	1	2,799	9,730	3466	56,5
2	2,751	9,530	3390	62,9	2	2,707	9,600	3447	56,1
3	2,818	9,790	3486	56,3	3	2,712	9,600	3444	56,5
4	2,818	9,660	3421	59,6	4	2,666	9,600	3467	55,8
5	2,684	9,660	3488	56,4	5	2,700	9,610	3455	56,8
6	2,818	9,790	3486	59,6	6	2,700	9,610	3455	56,3
			3449	**59,3**				**3456**	**56,3**
			43	**2,6**				**9**	**0,4**

Příloha P5: *Záznam naměřených hodnot rázových vlastností pro materiál PHBV PHI 002*

Výstřik z garnulátu			**1. recyklační cyklus**			**2. recyklační cyklus**		
vzorek	E_c [J]	a_{cU} [kJ/m^2]	vzorek	E_c [J]	a_{cU} [kJ/m^2]	vzorek	E_c [J]	a_{cU} [kJ/m^2]
1	0,248	6,0	1	0,272	6,7	1	0,263	6,4
2	0,268	6,5	2	0,242	5,9	2	0,219	5,3
3	0,263	6,4	3	0,267	6,5	3	0,260	6,3
4	0,263	6,4	4	0,244	6,0	4	0,268	6,5
5	0,244	5,9	5	0,263	6,4	5	0,255	6,2
6	0,313	7,6	6	0,255	6,2	6	0,267	6,5
7	0,251	6,1	7	0,268	6,6	7	0,248	6,1
8	0,260	6,3	8	0,222	5,4	8	0,263	6,4
9	0,268	6,5	9	0,268	6,6	9	0,281	6,9
10	0,248	6,0	10	0,268	6,6	10	0,256	6,3
	x =	**6,4**		x =	**6,3**		x =	**6,3**
	s =	**0,5**		s =	**0,4**		s =	**0,4**
3. recyklační cyklus			**4. recyklační cyklus**			**5. recyklační cyklus**		
vzorek	E_c [J]	a_{cU} [kJ/m^2]	vzorek	E_c [J]	a_{cU} [kJ/m^2]	vzorek	E_c [J]	a_{cU} [kJ/m^2]
1	0,275	6,8	1	0,242	5,9	1	0,242	5,9
2	0,272	6,7	2	0,242	5,9	2	0,239	5,9
3	0,268	6,6	3	0,263	6,5	3	0,236	5,8
4	0,268	6,6	4	0,242	5,9	4	0,224	5,5
5	0,256	6,3	5	0,260	6,4	5	0,244	6,0
6	0,284	7,0	6	0,268	6,6	6	0,267	6,6
7	0,232	5,7	7	0,227	5,6	7	0,267	6,6
8	0,272	6,7	8	0,251	6,2	8	0,248	6,1
9	0,236	5,8	9	0,242	5,9	9	0,244	6,0
10	0,267	6,6	10	0,267	6,6	10	0,263	6,5
	x =	**6,5**		x =	**6,1**		x =	**6,1**
	s =	**0,4**		s =	**0,3**		s =	**0,3**
6. recyklační cyklus			**7. recyklační cyklus**					
vzorek	E_c [J]	a_{cU} [kJ/m^2]	vzorek	E_c [J]	a_{cU} [kJ/m^2]			
1	0,256	6,3	1	0,255	6,3			
2	0,251	6,2	2	0,239	5,9			
3	0,244	6,0	3	0,232	5,7			
4	0,239	5,9	4	0,227	5,6			
5	0,242	5,9	5	0,227	5,6			
6	0,255	6,3	6	0,248	6,1			
7	0,244	6,0	7	0,232	5,7			
8	0,251	6,2	8	0,232	5,7			
9	0,263	6,5	9	0,244	6,0			
10	0,230	5,7	10	0,242	5,9			
	x =	**6,1**		x =	**5,8**			
	s =	**0,2**		s =	**0,2**			

Příloha P5: *Záznam naměřených hodnot rázových vlastností pro materiál PLLA Luminy L130*

Výstřik z granulátu			**1. recyklační cyklus**			**2. recyklační cyklus**		
vzorek	E_c [J]	a_{cU} [kJ/m^2]	vzorek	E_c [J]	a_{cU} [kJ/m^2]	vzorek	E_c [J]	a_{cU} [kJ/m^2]
1	0,786	19,0	1	0,729	17,6	1	0,828	19,9
2	0,773	18,7	2	0,777	18,7	2	0,851	20,5
3	0,760	18,4	3	0,860	20,7	3	0,944	22,7
4	0,755	18,3	4	0,824	19,9	4	0,746	18,0
5	0,773	18,7	5	0,731	17,6	5	0,819	19,7
6	0,746	18,1	6	0,882	21,3	6	0,762	18,3
7	0,851	20,6	7	0,766	18,5	7	0,731	17,6
8	0,788	19,1	8	0,782	18,9	8	0,720	17,3
9	0,782	18,9	9	0,835	20,1	9	0,705	17,0
10	0,880	21,3	10	0,797	19,2	10	0,524	12,6
	x =	**19,1**		x =	**19,2**		x =	**18,4**
	s =	**1,0**		s =	**1,2**		s =	**2,7**
3. recyklační cyklus			**4. recyklační cyklus**			**5. recyklační cyklus**		
vzorek	E_c [J]	a_{cU} [kJ/m^2]	vzorek	E_c [J]	a_{cU} [kJ/m^2]	vzorek	E_c [J]	a_{cU} [kJ/m^2]
1	0,753	17,9	1	0,795	18,6	1	0,708	16,6
2	0,753	17,9	2	0,769	18,0	2	0,811	19,0
3	0,764	18,1	3	0,802	18,8	3	0,723	17,0
4	0,831	19,7	4	0,654	15,3	4	0,760	17,8
5	0,667	15,8	5	0,644	15,1	5	0,738	17,3
6	0,837	19,9	6	0,682	16,0	6	0,688	16,1
7	0,718	17,0	7	0,734	17,2	7	0,791	18,6
8	0,769	18,3	8	0,729	17,1	8	0,703	16,5
9	0,749	17,8	9	0,874	20,5	9	0,780	18,3
10	0,769	18,3	10	0,682	16,0	10	0,718	16,9
	x =	**18,1**		x =	**17,3**		x =	**17,4**
	s =	**1,2**		s =	**1,7**		s =	**1,0**
6. recyklační cyklus			**7. recyklační cyklus**					
vzorek	E_c [J]	a_{cU} [kJ/m^2]	vzorek	E_c [J]	a_{cU} [kJ/m^2]			
1	0,704	16,5	1	0,419	9,8			
2	0,727	17,1	2	0,704	16,5			
3	0,745	17,5	3	0,699	16,4			
4	0,730	17,1	4	0,833	19,5			
5	0,749	17,6	5	0,648	15,2			
6	0,800	18,8	6	0,855	20,0			
7	0,638	15,0	7	0,784	18,4			
8	0,758	17,8	8	0,712	16,7			
9	0,731	17,2	9	0,727	17,0			
10	0,471	11,1	10	0,708	16,6			
	x =	**16,6**		x =	**16,6**			
	s =	**2,2**		s =	**2,8**			

Příloha 6: *Záznam naměřených hodnot teploty měknutí dle Vicata pro materiál PHBV PHI 002*

VST [°C]			x	s
výstřik z granulátu		136,8	**136,8**	*0,2*
		136,7		
		137,0		
Stupeň mechanické recyklace	**1**	134,8	**135,4**	*0,8*
		136,3		
		135,2		
	2	135,9	**135,7**	*0,9*
		134,7		
		136,4		
	3	135,3	**135,8**	*0,8*
		136,7		
		135,4		
	4	135,8	**135,5**	*1,2*
		134,1		
		136,5		
	5	134,6	**134,1**	*0,6*
		134,3		
		133,4		
	6	134,8	**133,0**	*1,7*
		132,8		
		131,5		
	7	131,1	**131,9**	*1,0*
		131,5		
		133,0		

Příloha 6: *Záznam naměřených hodnot teploty měknutí dle Vicata pro materiál PLLA Luminy L130*

VST [°C]			x	s
výstřik z granulátu		59,2	**59,1**	*0,1*
		59,0		
		59,0		
Stupeň mechanické recyklace	**1**	58,7	**58,6**	*0,1*
		58,5		
		58,6		
	2	59,1	**58,8**	*0,4*
		58,9		
		58,3		
	3	57,5	**57,3**	*0,3*
		57,0		
		57,3		
	4	59,8	**59,4**	*0,3*
		59,3		
		59,2		
	5	59,2	**59,1**	*0,2*
		58,9		
		59,1		
	6	59,5	**59,4**	*0,1*
		59,3		
		59,5		
	7	59,0	**58,9**	*0,2*
		58,7		
		58,9		