

Mechanická recyklace kompozitu kyseliny poly(L-mléčné) s kávovou sedlinou

Diplomová práce

Studijní program:

Autor práce:

Vedoucí práce:

N0722A270001 Technologie plastů a kompozitů

Bc. David Forró

Ing. Luboš Běhálek, Ph.D.

Katedra strojírenské technologie





Zadání diplomové práce

Mechanická recyklace kompozitu kyseliny poly(L-mléčné) s kávovou sedlinou

Jméno a příjmení: **Bc. David Forró**
Osobní číslo: S20000244
Studijní program: N0722A270001 Technologie plastů a kompozitů
Zadávací katedra: Katedra strojírenské technologie
Akademický rok: **2021/2022**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracování literární rešerše na dané téma.
2. Kompaundace bioplastu s kávou sedlinou.
3. Vstřikování a opakovaná mechanická recyklace kompozitního systému.
4. Studium reologických, mechanických, tepelných a strukturních vlastností v závislosti na stupni mechanické recyklace kompozitu. Studium kinetiky krystalizace.
5. Vliv klimatického stárnutí na vlastnosti a strukturu recyklovaného kompozitu.
6. Diskuse výsledků experimentálního měření a závěr.

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

obrázky, tabulky, grafy
cca 50 stran textu
tištěná/elektronická
Čeština



Seznam odborné literatury:

- [1] 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.
- [2] DI LORENZO, Maria Laura a René ANDROSCH, eds. *Synthesis, structure and properties of poly(lactic acid)*. Cham: Springer, 2018. ISBN 978-3-319-64229-1.
- [3] BATTEGAZZORE, Daniele, Amir NOORI a Alberto FRACHE. Natural wastes as particle filler for poly(lactic acid)-based composites. *Journal of Composite Materials*. 2019, Vol. 53, No. 6, 783-797. ISSN 0021-9983.
- [4] SONGTIPYA, Ladawan a kol. Poly(lactic acid)-based composites incorporated with spent coffee ground and tea leave for food packaging application: a waste to wealth. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2019, Vol. 553. ISSN: 1757-8981.
- [5] RASAL, Rahul M., Amol V. JANORKAR a Douglas E. HIRT. Poly(lactic acid) modifications. *Progress in Polymer Science*. 2010, 35(3), 338–356. ISSN 0079-6700.
- [6] BATTEGAZZORE, Daniele, Amir NOORI a Alberto FRACHE. Natural wastes as particle filler for poly(lactic acid)-based composites. *Journal of Composite Materials*. 2019, 53(6), 783–797. ISSN 0021-9983.
- [7] KRATOCHVÍL, Jaroslav a Ivan KELNAR. A simple method of evaluating non-isothermal crystallization kinetics in multicomponent polymer systems. *Polymer Testing*. 2015, 47, 79–86. ISSN 0142-9418.
- [8] FRANCIS, Raju, ed. *Recycling of polymers: methods, characterization and applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2017. ISBN 978-3-527-33848-1.
- [9] Mezinárodní standardy ISO.

Vedoucí práce:

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

Datum zadání práce:

30. listopadu 2021

Předpokládaný termín odevzdání:

30. května 2023

prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld
děkan

LS.

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

V Liberci dne 30. listopadu 2021

Prohlášení

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

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

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

Užiji-li diplomovou 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 diplomová 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.

18. května 2022

Bc. David Forró

Anotace

Diplomová práce se zabývá hodnocením vlivu opakované mechanické recyklace na vlastnosti kompozitu kyseliny polymléčné (PLLA) s 10 % kávové sedliny (KS). Pro experimentální měření jsou zhotoveny výstřiky kompozitu PLLA/KS ze sedmi recyklačních cyklů. Hodnoceny jsou reologické, termické, mechanické vlastnosti a nadmolekulární struktura před a po odstranění tepelné historie materiálu. Vlastnosti a struktura kompozitu jsou také vystaveny účinku umělého klimatického stárnutí pro posouzení použitelnosti v praxi. Výzkum prokázal nukleační efekt kávové sedliny a její pozitivní vliv na stabilitu užitečných vlastností (modul pružnosti v tahu i ohybu, pevnost v tahu, rázová houževnatost) v průběhu mechanické recyklace. Ve studii bylo také zjištěno, že kávová sedlina způsobila zvýšení tažnosti. Během studie vlivu klimatického stárnutí kompozitu byl prokázán negativní vliv recyklátu u meze pevnosti v ohybu, tažnosti a rázové houževnatosti v průběhu životnosti dílu.

Klíčová slova: biokompozit, PLLA, kávová sedlina, mechanická recyklace, klimatické stárnutí

Annotation

The diploma thesis deals with the evaluation of the effect of repeated mechanical recycling on the properties of polylactid acid (PLLA) composite with 10 % of spent coffee grounds (SCG). For the experimental measurements the PLLA/KS composite specimens are taken from seven recycling cycles. The reological, thermal, mechanical properties and supramolecular structure before and after removal of the thermal history of the material are evaluated. The properties and structure of the composite are also subjected to the effect of artificial climatic aging to assess the applicability in practice. The research demonstrated the nucleation effect of coffee grounds and its positive influence on the stability of the utility properties (tensile and flexural modulus, tensile strength, impact toughness) during mechanical recycling. The study also found that spent coffee grounds caused an increase in elongation in break. During the study of the effect of climatic ageing of the composite the negative effect of recyclate was shown for flexural strength, elongation in break and impact toughness during the service life of the product.

Keywords: biocomposite, PLLA, spent coffee grounds, mechanical recycling, climatic ageing

Poděkování

Tímto bych rád poděkoval mému vedoucímu diplomové práce Ing. Luboši Běhálkovi, Ph.D. za odborné vedení, ochotu, cenné rady a připomínky a hlavně čas, který mi věnoval v průběhu jejího zpracování. Dále bych také chtěl poděkovat panu Ing. Jiřímu Habrovi, Ph.D. za odbornou pomoc při přípravě vzorků a také Ing. Janu Novákovi za ochotu a rady v laboratoři.

Obsah

Seznam použitých zkratk a symbolů	9
1 Úvod	13
2 Teoretická část	14
2.1 Biopolymery	14
2.1.1 Přírodní biopolymery	17
2.1.2 Syntetické biopolymery	18
2.2 Kyselina polymléčná.....	18
2.2.1 Výroba kyseliny polymléčné.....	18
2.3.2 Vlastnosti kyseliny polymléčné	21
2.3.3 Modifikace kyseliny polymléčné	22
2.3 Mechanická recyklace biopolymerů.....	25
2.3.1 Charakteristika mechanické recyklace a její dopady	25
2.3.2 Mechanická recyklace biopolymerů	27
3 Metodika experimentálního měření	31
3.1 Charakteristika zkoumaného biokompozitu	31
3.2 Kompaundace kompozitu, vstřikování zkušebních vzorků a jejich klimatické stárnutí	32
3.3 Stanovení reologických vlastností	35
3.4 Stanovení termických vlastností a kinetiky krystalizace	38
3.4.1 Stanovení teploty tepelného rozkladu.....	38
3.4.2 Stanovení teploty měknutí podle Vicata.....	40
3.4.3 Stanovení termických vlastností z DSC analýzy a kinetiky krystalizace kompozitu.....	41
3.3 Stanovení mechanických vlastností	54
3.3.4 Stanovení tahových vlastností	54
3.3.2 Stanovení ohybových vlastností.....	56
3.3.3. Stanovení rázových vlastností.....	57
4 Hodnocení a diskuze výsledků.....	59
4.1 Hodnocení z hlediska reologických vlastností.....	59
4.2 Hodnocení z hlediska termických vlastností	61
4.3 Hodnocení z hlediska nadmolekulární struktury výstřiků	64
4.4 Hodnocení z hlediska mechanických vlastností	66
4.5 Hodnocení z hlediska strukturních vlastností	74
5 Závěr	79
Seznam použité literatury	81
Seznam příloh.....	91

Seznam použitých zkratk a symbolů

A	počáteční průřez zkušebního tělesa	[mm 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]
MVR	objemový index toku taveniny	[cm ³ /10 min]
K _a	Avramiho rychlostní krystalizační konstanta	[min ⁻¹]
K _j	upravená Avramiho rychlostní krystalizační konstanta	[°C ⁻¹]
VST	Vicatova teplota měknutí	[°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 vyvíjecí jmenovité zatížení	[kg]
n	Avramiho exponent	[-]
S	průměr ploch jmenovitého průřezu válce a hlavy pístu	[cm ²]
s _i	směrnice tangenty k inflexnímu bodu	[°C ⁻¹]
t	čas měření	[s]
T	teplota krystalizace v daném čase	[°C]
T*	teplota válce	[°C]
t _{0,5}	poločas krystalizace	[min]
T ₁	počáteční teplota krystalizace	[°C]
t _c	čas krystalizace	[min]
T _{d,5}	teplota počátku degradace	[°C]
T _{d,m}	teplota největšího úbytku hmotnosti	[°C]

T_g	teplota skelného přechodu	[°C]
T_i	teplota inflexního bodu	[°C]
$T_{p,c}$	teplota primární krystalizace	[°C]
$T_{p,cc}$	teplota studené krystalizace	[°C]
$T_{p,m}$	teplota tání krystalitů	[°C]
$T_{p,pc}$	teplota rekystalizace před roztavením	[°C]
T_s	počáteční teplota krystalizace	[°C]
v	rychlost chlazení	[°C/min]
x	podíl aditiv ve vzorku	[-]
X_c	celkový stupeň krystalinity	[%]
Z	rychlostní konstanta	[min ⁻¹]
α_T	relativní krystalinita	[%]
α_{Ti}	relativní krystalinita inflexního bodu	[%]
ΔH_c	změna celkové entalpie primární krystalizace	[J/g]
ΔH_{cc}	změna měrné entalpie studené krystalizace	[J/g]
ΔH_m	změna měrné entalpie tání krystalitů	[J/g]
ΔH_{m100}	změna měrné entalpie tání ideálně krystalické PLLA	[J/g]
ΔH_{pc}	změna měrné entalpie rekystalizace před roztavením	[J/g]
ΔH_{pc}	rekystalizace před roztavením	[J/g]
ΔH_t	změna entalpie krystalizace při dané teplotě (T)	[J/g]
ΔL	délka zkušební tělesa v okamžiku přerušení	[mm]
ΔL	délka zkušební tělesa v okamžiku přerušení	[mm]
ΔL_0	počáteční délka zkušební 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_{f1}	napětí v ohybu při deformaci ε_{f1}	[MPa]
σ_{f2}	napětí v ohybu při deformaci ε_{f2}	[MPa]
σ_1	napětí v tahu při poměrném prodloužení $\varepsilon_1 = 0,05 \%$	[MPa]
σ_2	napětí v tahu při poměrném prodloužení $\varepsilon_2 = 0,25 \%$	[MPa]
σ_m	mez pevnosti v tahu	[MPa]
DP-S	přímá polykondenzace	
DSC	diferenční snímací kalorimetrie	
DTG	derivace termogravimetrické křivky	
FTIR	infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací	
HDT	teplota průhybu při zatížení	
KS	kávová sedlina	
LA	kyselina mléčná	
PA	polyamid	
PBS	polybutylensukcinát	
PCL	polykaprolakton	
PDLA	kyselina poly(D-mléčná)	
PDLLA	kyselina poly(D,L-mléčná)	
PE-HD	vysokohustotní polyethylen	
PE-LD	nízkohustotní polyethylen	
PHA	polyhydroxyalkanoát	
PHB	polyhydroxybutrát	
PHV	polyhydroxyvalerát	
PLA	kyselina polymléčná	
PLLA	kyselina poly(L-mléčná)	
PLLA/KS	kyselina poly(L-mléčná) s 10 % kávové sedliny	
PP	polypropylen	
PS	polystyren	

RC NZ	neozářený vzorek při počtu recyklačních cyklů
RC Z	ozářený vzorek při počtu recyklačních cyklů
ROP	polymerace za otevření laktidového kruhu
TG	termogravimetrie
sb-PLA	stereoblokové polylaktidy
sc	stereokomplexy

1 Úvod

V posledních letech sociální a ekonomický rozvoj lidské společnosti způsobil úsilí v oblasti inovací, vývoje a využívání polymerních materiálů [1] díky jejich mechanickým, fyzikálním a chemickým vlastnostem. Je ale nutno poznamenat, že kvůli rostoucí světové produkci plastů hrozí zvyšování míry znečištění planety zejména kvůli polymerům vyráběným z fosilních paliv a jejich aditivům, protože tyto materiály se rozkládají v řádech stovek let [2]. Tento problém je možné řešit opakovaným využitím polymeru jeho recyklací, jejíž míra se rok od roku zvyšuje, anebo využitím biopolymerů, které mají biodegradovatelné schopnosti a rozkládají se při určitých podmínkách mnohem rychleji [4, 5]. Nejrozšířenějším biopolymerem na trhu je kyselina polylaktónová (PLA), která je vyráběná z obnovitelných zdrojů a díky svým vlastnostem, biokompatibilitě a biodegradovatelnosti si získala oblibu zejména v obalovém a biomedicínském průmyslu. Nárůst výroby PLA ale může způsobit ohrožení výživy chudých zemí, ve kterých by zemědělci mohli nahradit produkci potravin pro obyvatele za plodiny využívané pro její výrobu [67]. Z tohoto důvodu je možným řešením právě mechanická recyklace PLA pro prodloužení doby využití materiálu.

Primární mechanickou recyklací PLA se již zabývalo několik studií, za zmínku stojí zejména výzkum na Technické univerzitě v Liberci Smrčka [75], ve kterém byl zkoumán vliv počtu cyklů mechanické recyklace na její vlastnosti. Protože vlastnosti v závislosti na počtu cyklů klesaly, nabízí se možnost modifikace částicovým přírodním plnivem, které vytvoří biokompozit odolnější průvodním jevům mechanické recyklace při zachování biodegradovatelných a biokompatibilních vlastností. V kávovém průmyslu vzniká celá řada vedlejších produktů vznikajících při zpracování zelené kávy (dužina, slupky) a jejího pražení (stříbrné slupky, kávová sedlina). Všechny tyto produkty se vyhazují i přes to, že mají vysokou potenciální hodnotu. Vzhledem k jejich složení bohatému na polysacharidy a jiné aktivní biomolekuly se zvažuje jejich využití při výrobě plastů v koncepci oběhového hospodářství [5].

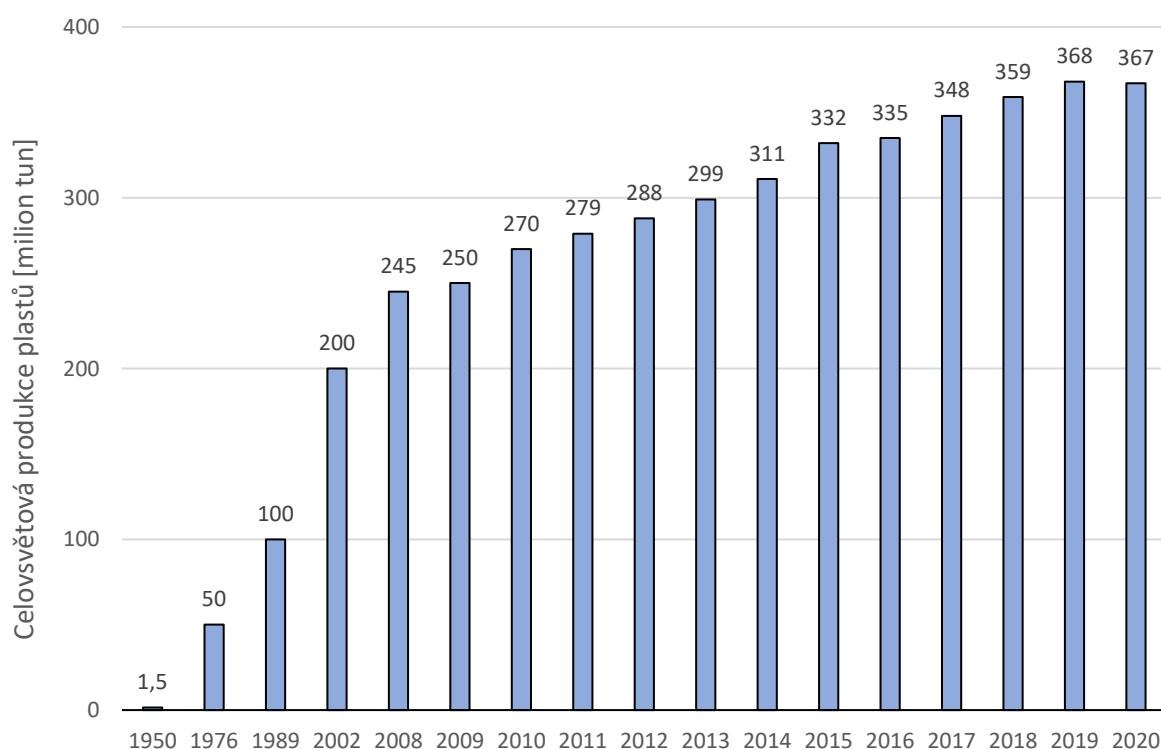
Cílem diplomové práce je zhodnotit vliv opakované mechanické recyklace kompozitu PLLA s 10 % kávové sedliny na její termické, reologické, mechanické a strukturní vlastnosti. Dále práce také zhodnocuje vliv umělého klimatického stárnutí, při kterém je materiál vystaven simulaci slunečního světla a vlhkého prostředí. Biokompozit bude opakovaně zpracováván mechanickou recyklací až do sedmi cyklů v návaznosti na předchozí studii Smrčka [75].

2 Teoretická část

S ohledem na řešenou problematiku diplomové práce je první část teorie věnována biopolymerům, a to zejména kyselině polymléčné. Práce se zaměřuje na popis její výroby, vlastností a možnou modifikaci. Druhá část teorie se týká rešerže na téma mechanické recyklace polymerů. Práce je zaměřena na primární mechanickou recyklaci a značná část je věnována právě primární mechanické recyklaci kyseliny polymléčné.

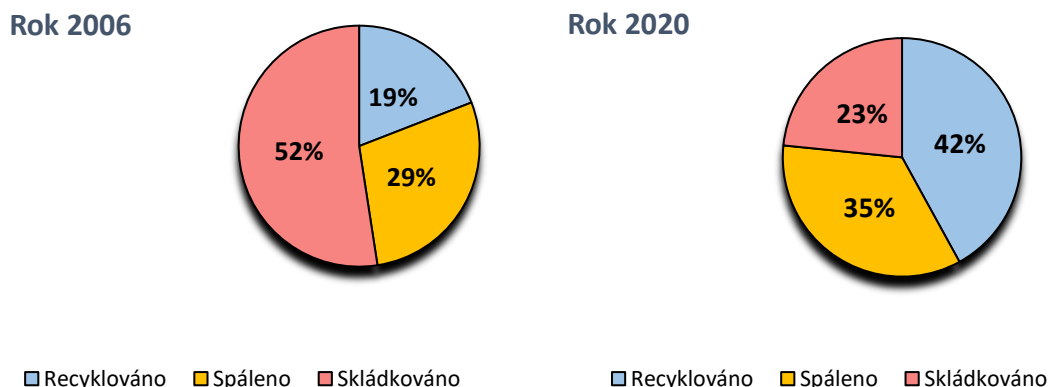
2.1 Biopolymery

Polymery jsou makromolekulární látky s molekulovou hmotností přesahující 10^4 g/mol, které jsou tvořené především atomy uhlíku, vodíku a jiných prvků. Polymer je složen z opakovaných základních nízkomolekulárních konstitučních jednotek, tzv. „merů“. Nezbytným prvkem pro výrobu plastů je uhlík, který se v minulosti získával pouze z ropných produktů a takové plasty se nyní označují jako „plasty na bázi fosilních paliv“. Polymery vyrobené z fosilních paliv jsou označovány jako syntetické. Od počátku produkce postupně nahrazují mnoho materiálů ve všech oblastech lidské činnosti díky jejich mechanickým, fyzikálním a chemickým vlastnostem. Rostoucí světová produkce plastů (obr. 2.1) má za následek zvyšování míry znečištění planety, protože syntetické plasty se rozkládají v řádech stovek let a z technologických či ekonomických důvodů je míra jejich recyklace pouze omezená [2].



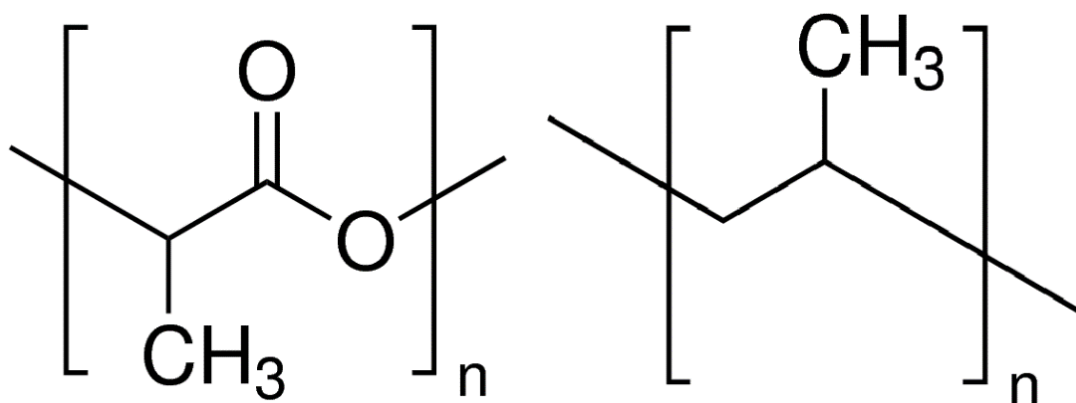
Obr. 2.1 Celosvětová produkce plastů mezi lety 1950 - 2020 (překresleno z [3])

V posledních letech se ovšem situace s objemem recyklovaného plastového odpadu zlepšila. V roce 2020 bylo v Evropě shromážděno více než 29 milion tun plastového odpadu a z tohoto množství tvořila recyklovaná část 42 %, což je více jak dvojnásobný nárůst od roku 2006 (obr. 2.2) [4].

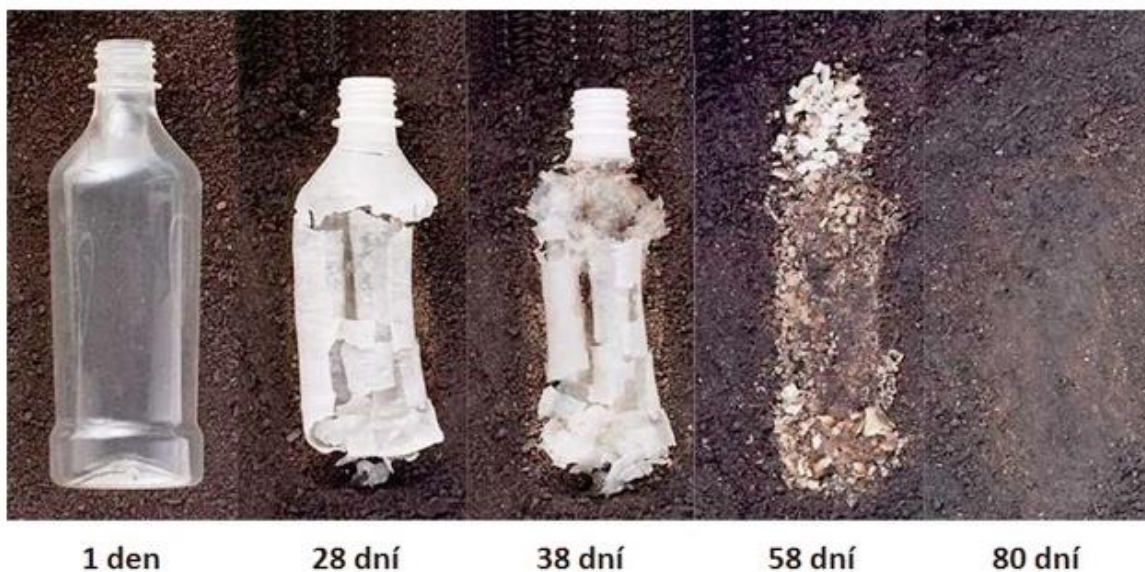


Obr. 2.2 Porovnání využití plastového odpadu v Evropě v letech 2006 – 2020 (překresleno z [4])

Fosilní paliva jsou nerostné suroviny ze zbytků biologických entit, které obsahují molekuly biologického původu. K výrobě plastů je ovšem možné využívat i jiných surovin, které nejsou na fosilní bázi (ropa, zemní plyn). Takové suroviny pocházejí z biologických zdrojů nebo z biomasy, jež jsou zdrojem biopolymerů. „Bio“ u biopolymeru nemusí nutně znamenat pouze jeho biologický původ, ale také biologickou šetrnost. Biologická odbouratelnost a kompostovatelnost odkazuje na schopnost biopolymeru rozkládat se zpět na své původní prvky působením bakterií nebo enzymů [5]. Biopolymery oproti syntetickým polymerům vyráběným z ropy obsahují ve své chemické struktuře kyslík nebo dusík (obr. 2.3), který umožňuje biologický rozklad materiálu (obr. 2.4). Biologicky odbouratelné jsou teoreticky všechny plasty bez ohledu na původ, většina se ale rozkládá tak pomalu, že jsou považovány za nerozložitelné [7].

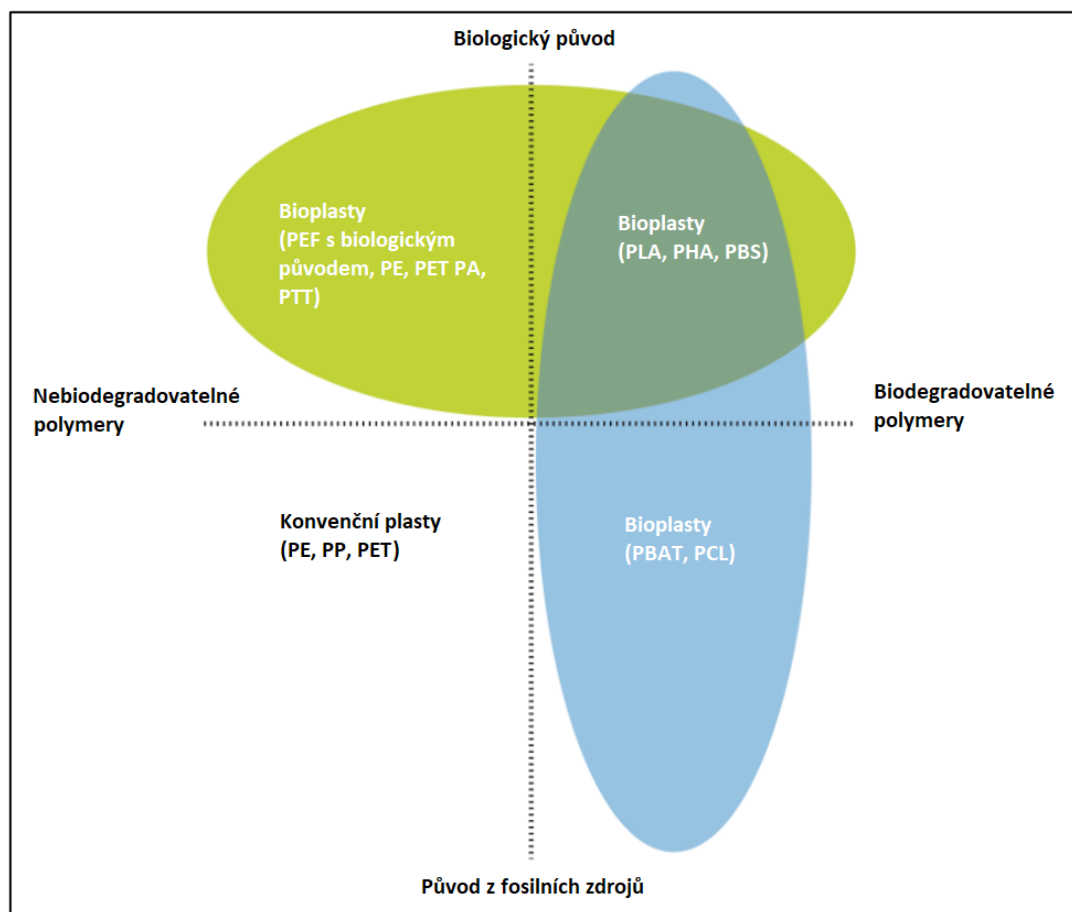


Obr. 2.3 Porovnání konstitučních jednotek biopolymeru kyseliny polymléčné (PLA) (nalevo) a syntetického polypropylenu (napravo) [8]



Obr. 2.4 Průběh biodegradace polymeru PLA kompostováním při zvýšené teplotě a vlhkosti prostředí [9]

Biopolymery jsou rozděleny na přírodní a syntetické, přičemž ne každý biopolymer je biodegradabilní (obr. 2.5) [10].



Obr. 2.5 Rozdělení plastů podle biologického původu a biodegradability [10]

2.1.1 Přírodní biopolymery

Přírodní biopolymery jsou přirozeně se vyskytující makromolekuly produkované živými systémy, jako jsou rostliny, živočichové a mikroorganismy na rozdíl od synteticky vyráběných biopolymerů. Dělí se do tří základních skupin na polysacharidy, proteiny a polyestery [2].

Přibližně 75 % organické hmoty na Zemi je tvořeno z polysacharidů. Mezi polysacharidy patří např. škrob, celulóza, lignin, chitin a další. Nejčastěji se vyskytujícím biopolymerem je celulóza. Celulóza je základním stavebním prvkem rostlinných vláken zajišťující celistvost a pevnost jejich buněčných stěn. Zpracovatelnost celulózy je omezena její degradační teplotou, která se nachází při hodnotách vyšších než 180 °C [2]. Ve svém běžném prostředí se vyskytuje v kompozitním systému jiných látek, jako je lignin a hemicelulóza. Hemicelulóza zastává funkci pojiva, tudíž její polymerační stupeň je nižší než celulózy. Dále se liší tím, že ve svém strukturním řetězci obsahuje monosacharidy a glukózu. Po celulóze je dalším nejčastějším polysacharidem škrob, jež je obsažen ve většině plodin, kterými jsou např. kukuřice, brambory, rýže atd. Škrob je z plodin získáván mechanickým rozdrčením a následně je separován na škrobová zrna vypíráním. Na rozdíl od celulózy má škrob velmi nízkou pevnost a je mísitelný se syntetickými polymery [11].

Proteiny jsou makromolekulární látky tvořené kombinací různých známých aminokyselin a tvoří základ veškerých živých organismů. Existuje mnoho variant proteinů, kde každý zastává v organismu konkrétní funkci, jako je funkce stavební, transportní atd. Lze je rozdělit na dvě skupiny, a to na živočišné a rostlinné. Mezi živočišné proteiny se řadí např. kolagen, želatina a další. Kolagen, tvořen podlouhlými vlákny, se nachází především ve šlachách, cévách, vazech, kůži, kostech a chrupavce. Z kolagenu je získávána želatina, která je běžně používána v biomedicinských aplikacích díky své biokompatibilitě a možnostem modifikace [2].

Polyestery jsou vytvářeny mikroorganismy jako zásobní látky v případě přebytku uhlíku. Nejvýznamnější skupinou polyesterů jsou polyhydroxyalkanoáty (PHA), mezi které patří polyhydroxybutyrát (PHB), polyhydroxyvalerát (PHV) a jejich kopolymer polyhydroxybutyrát-valerát (PHBV). Tyto biopolymery mají uplatnění nejvíce v medicíně. Nejpoužívanějším biopolymerem z polyhydroxyalkanoátů (PHA) je polyhydroxybutyrát (PHB), který se svými vlastnostmi velice podobá polypropylenu (PP), ale je biodegradabilní. Na rozdíl od většiny biopolymerů také dobře odolává hydrolýze [2].

2.1.2 Syntetické biopolymery

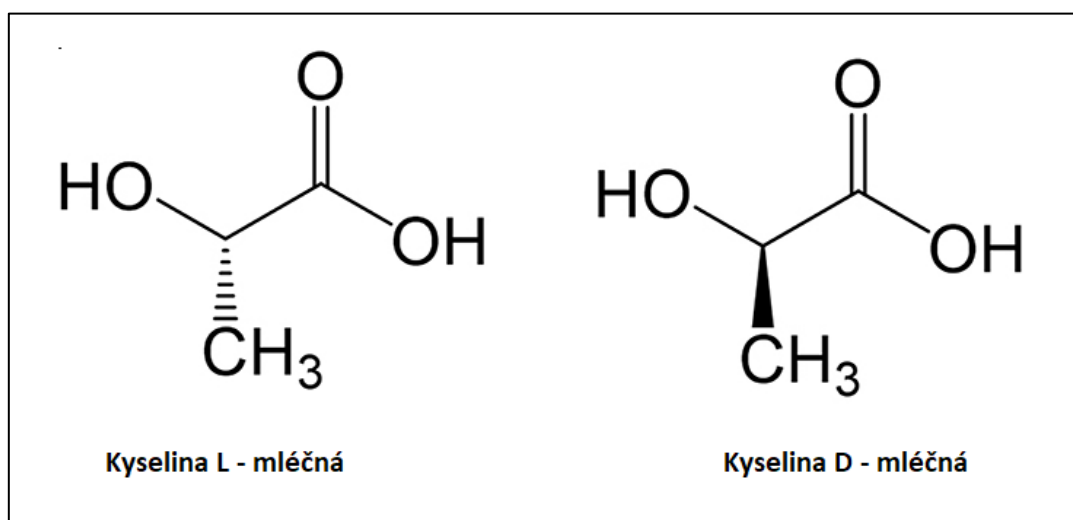
Syntetickými biopolymery se rozumí biopolymery, které nejsou produkovány živými systémy, ale jsou syntetizovány z přírodních molekul, tudíž vykazují určité vlastnosti biopolymerů, jako např. biologickou rozložitelnost při určitých podmínkách. Mezi syntetické biopolymery se řadí např. alifatické polyestery, aromatické polyestery a oxo-biodegradovatelné polyolefiny. Do skupiny alifatických polyesterů patří např. polykaprolakton (PCL), což je semikrystalický, vysoce elastický biopolymer a kyselina polymléčná (PLA), které je s ohledem na řešené téma diplomové práce věnována samostatná kapitola 2.2 [2].

2.2 Kyselina polymléčná

Kyselina polymléčná je termoplastický alifatický polyester dosahující stále většího významu, protože je vyráběn z každoročně obnovitelných zdrojů, je kompostovatelný a biokompatibilní a má potenciál nahradit polymery vyráběné z ropy. Používá se pro výrobky na jedno použití, biomedicínské aplikace, obalové fólie, ale i v automobilovém průmyslu pro součástky elektronických zařízení. V poslední době se stal nejrozšířenějším polymerem vyráběným z obnovitelných zdrojů [12].

2.2.1 Výroba kyseliny polymléčné

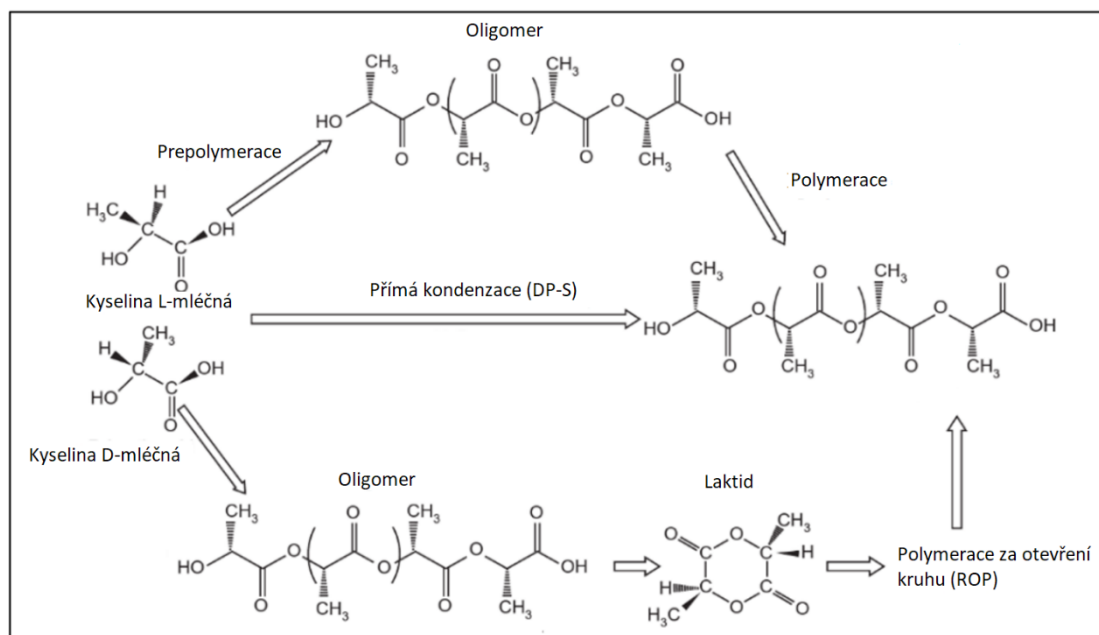
Základní stavební jednotkou kyseliny polymléčné je kyselina mléčná (LA), monomer, který se přirozeně vytváří v buňkách živočichů a mikroorganismů a je nejrozšířenější organickou kyselinou na zemi [13], chemicky známou jako kyselina 2-hydroxy-propanová s dvěma chirálními stereoisomery. Vyskytuje se tedy jako kyselina L-mléčná a kyselina D-mléčná (obr. 2.6). Přirozeně se vyskytující kyselina mléčná je většinou ve formě L-mléčné, ale chemicky syntetizovaná může být i směs kyseliny L-mléčné a D-mléčné [14].



Obr. 2.6 Chemická struktura kyseliny L-mléčné a D-mléčné [15]

Základní surovinou pro výrobu PLA je rostlinná biomasa např. kukuřice, brambory, obilniny, cukrová řepa, cukrová třtina, sója, tabák. Škrob z těchto rostlinných produktů je vystavován vysokým teplotám a pomocí izolace se z něj získává glukóza. Kvašením glukózy vzniká kyselina mléčná [11]. V průmyslu jsou využívány tři metody chemické syntézy PLA (obr. 2.7), jsou to tzv.:

- polymerace za otevření laktidového kruhu (ROP),
- přímá polykondenzace (DP-S),
- přímá polymerace následovaná řetězovým prodloužením reaktivními aditivami [16].



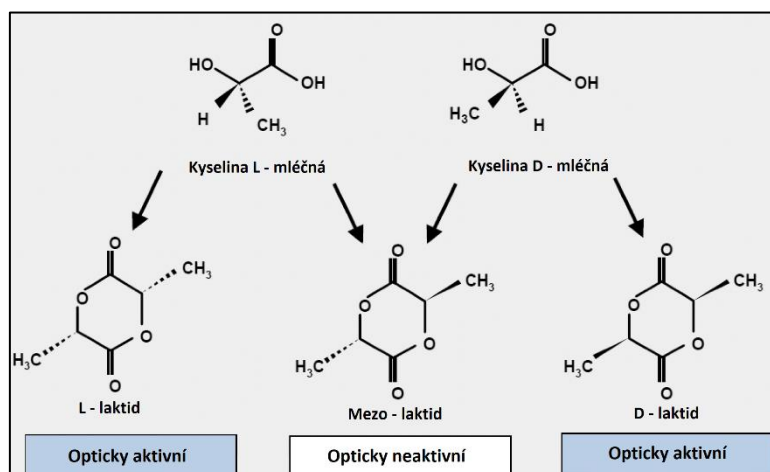
Obr. 2.7 Způsoby chemické syntézy kyseliny polymléčné [17]

Polymer získaný polykondenzací kyseliny mléčné se označuje jako kyselina polymléčná a polymer syntetizovaný z laktidu polymerací za otevření laktidového kruhu (ROP) jako poly(laktid). Oba typy se ovšem běžně označují zkratkou PLA a může tedy docházet k záměně názvosloví. Nejběžnějším způsobem výroby PLA je ROP laktidu. V prvním kroku procesu se kondenzační reakcí kyseliny mléčné odstraňuje voda za vzniku nízkomolekulárních oligomerů (nebo tzv. prepolymerů). Poté se prepolymer katalyticky převede na cyklický dimer (tj. laktid), který je následně čištěn destilací ve vakuu a je polymerizován na PLA. Cyklický laktid může vznikat ve třech formách, kterými jsou:

- D,D – laktid (nazývaný D-laktid),
- L,L – laktid (nazývaný L-laktid),
- D,L nebo L,D – laktid (nazývaný mezo-laktid) [17].

Tento jev je dán optickou aktivitou kyseliny mléčné. D-laktid a L-laktid jsou opticky aktivní, zatímco mezo-laktid je opticky neaktivní (obr. 2.8). Chemicky syntetizovaná kyselina mléčná je opticky

neaktivní, protože její poměr izomerů L/D je roven 50/50. Fermentační proces naopak umožňuje produkci stereoizomeru, kde kyselina mléčná obsahuje okolo 99,5 % L-izomeru a 0,5 % D-izomeru [17].



Obr. 2.8 Variace stereoizomerů laktidu [17]

Směsí enantiomerních PLLA a PDLA v poměru 1:1 vznikají racemické krystaly, tzv. stereokomplexy (sc), jejichž teplota tání dosahuje přibližně 230 °C. Blokové kopolymery sestavené z jednotek PLLA a PDLA, tzv. stereoblokové polylaktidy (sb-PLA), mohou rovněž tvořit stereokomplexy (sc). Z opticky neaktivních monomerů vznikají ataktické amorfny polymery označované jako PDLLA [6]. Výsledná krystalinita PLLA a PDLA závisí také na tepelné a mechanické historii dílu, především v důsledku výrobního procesu. Mechanické vlastnosti variací PLA jsou uvedeny v tab. 2.1 [17].

Tab. 2.1 Mechanické vlastnosti polymerů na bázi PLA [17]

Vlastnosti		PLA	PLLA	PDLLA
Hustota	ρ [g/cm ³]	1,21 - 1,25	1,24 - 1,30	1,25 - 1,27
Mez pevnosti	σ_m [MPa]	21 - 60	15,5 - 150,0	27,6 - 50,0
Modul pružnosti	E_t [MPa]	3500 - 5000	2700 - 4140	1000 - 3450
Poměrné prodloužení při přetržení	ϵ_b [%]	2,5 - 6,0	3,0 - 10,0	2,0 - 10,0
Teplota skelného přechodu	T_g [°C]	45 - 60	55 - 65	50 - 60
Teplota tání	T_m [°C]	150 - 162	170 - 200	amorfny

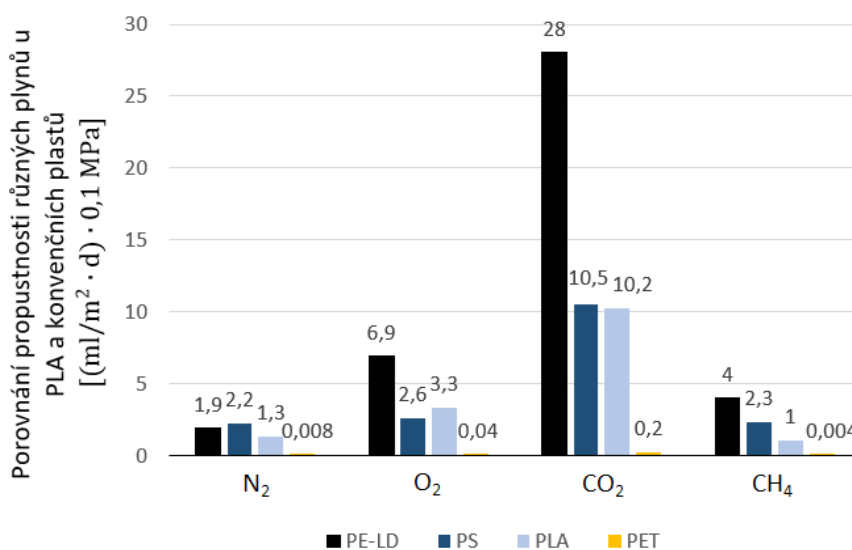
Méně využívanou metodou výroby PLA je přímá polykondenzace kyseliny mléčné (obr. 2.7). Hlavní nevýhodou je uvolňování vody v průběhu chemické reakce, která může způsobit hydrolyzu a také

omezená délka molekulového řetězce a delší čas reakce spojený s vyšší teplotou. Řešením tohoto problému je využití metody prodloužení řetězce reaktivními aditivami, ale výsledné vlastnosti PLA mohou být ovlivněny použitým postupem [17]. Uvedenými metodami se zabývali např. Lopes a kol. [18], Kim a kol. [19], Achmad a kol. [20], Gu a kol. [21].

2.3.2 Vlastnosti kyseliny polymléčné

Kyselina polymléčná je rozpustná v dioxanu, acetonitrilu, chloroformu, methylenchloridu, trichlorethanu a kyselině dichloroctové. V ethylenbenzenu, toluenu, acetonu a tetrahydrofuranu je částečně rozpustná, pokud je rozpouštědlo zahřáté na teplotu varu. Kyselina polymléčná je naprosto nerozpustná ve vodě, alkoholech a lineárních uhlovodících. Krystalická forma PLA odolává acetonu, ethylacetátu i tetrahydrofuranu [17].

Bariérové vlastnosti PLA jsou důležité především v odvětví obalového průmyslu. Vyšší podíl krystalické části v PLA výrazně zlepšuje bariérové vlastnosti. Na obr. 2.9 je uveden graf s porovnáním bariérových vlastností PLA vůči jiným konvenčním obalovým plastům [22], podle kterého je zřejmé, že PLA propouští menší objem plynů (s výjimkou kyslíku), než např. polystyren (PS) a nízkohustotní polyethylen (PE-LD).



Obr. 2.9 Porovnání propustnosti různých plynů u PLA a konvenčních plastů [22]

Kyselina polymléčná podléhá tepelné degradaci zpravidla při zahřátí nad 300 °C [23]. Rozsah a rychlost degradace závisí na proměnných, kterými jsou čas, teplota, nízkomolekulární hmotnostní nečistoty a množství katalyzátoru [17]. Je známo, že kyselina polymléčná je během zpracování citlivá na vlhkost a hrozí její hydrolýza [24]. Mechanismus hydrolýzy PLA probíhá náhodným štěpením esterové vazby molekulami vody, který při zvýšení teploty a vlhkosti urychluje svůj efekt [25]. Dále hydrolýzu ovlivňuje např. stupeň krystalinity (PLLA podléhá hydrolýze méně než PDLLA), molekulová

hmotnost, použítá aditiva, mechanické zatížení a další [17]. Příklad přírodních částic nebo vláken obvykle značně zvýší absorpci vody. Například celulóza obsahuje polární chemické skupiny, které mohou vytvářet vodíkové vazby s molekulou vody. Tuto skutečnost potvrdila například studie Åkessona a kol. [24], kde bylo zjištěno, že v průběhu hydrotermálního stárnutí kyselina polymléčná absorbovala velké množství vody (až 10 %), a protože během stárnutí došlo ke snížení pH z hodnoty 7 na 6, bylo možné konstatovat, že došlo k určité hydrolytické degradaci biopolymeru. Při degradaci PLA se totiž zvyšuje počet kyselých koncových karboxylových skupin, které mají kratší řetězec a mohou být vylučovány z matrice a následně rozpouštěny ve vodním prostředí, čímž se snižuje pH. K podobným výsledkům u hydrotermálního stárnutí kompozitu PLA/sisalová vlákna dospěli O.Gil-Castell a kol. [25]. Studie Le Duigou a kol. [26] zabývající se stárnutím biokompozitu PLA/lněná vlákna uvádí pět degradačních mechanismů způsobených vodou, mezi které patří hydrolyza matrice projevující se snížením molekulové hmotnosti, strukturní změnou, degradací rozhraní mezi vláknem a matricí, diferenciálním bobtnáním na rozhraní mezi vláknem a matricí a degradací vláken. Tato degradace způsobuje snížení tuhosti a pevnosti v závislosti na absorbovaném množství vody materiálu. Z naměřených hodnot bylo zjištěno, že u vyztuženého PLA docházelo k mnohem výraznějším poklesu mechanických vlastností než u nevyztuženého PLA z důvodu absorpce vody plnivem. Hlavním mechanismem degradace bylo určeno oslabení rozhraní mezi plnivem a matricí.

2.3.3 Modifikace kyseliny polymléčné

Kyselina polymléčná získala velkou pozornost díky svým biologicky odbouratelným a biokompatibilním vlastnostem, avšak nejednotná struktura a vlastnosti PLA, jako je vysoká křehkost, nízká teplota průhybu při zatížení (HDT), úzké zpracovatelské okno, nízká tepelná stabilita [6] a pomalá kinetika krystalizace, omezují jejich rozsah použitelnosti [27].

Vzhledem k rostoucí poptávce po obnovitelných materiálech roste snaha využívat PLA v tepelně náročnějších aplikacích, což zvyšuje zájem o její modifikaci. Mezi běžné přístupy modifikace PLA patří bloková kopolymerizace, směšování s jiným typem polymeru, změkčovadly, prodlužovači řetězce a nukleačními činidly [28]. Příklad nukleačního činidla je jednou z neekonomičtějších a nepoužívanějších metod pro urychlení procesu krystalizace a zvýšení obsahu krystalinity PLA [29]. Takovým nukleačním činidlem může být například talek [30], uhličitan vápenatý [31], celulóza [32] a LAK 301, derivát aromatického sulfonátu (draselná sůl 5-dimethyl sulfoisothalátu) [29, 31]. LAK je organické nukleační činidlo, které se od tradičnějších částicových plniv liší svou schopností rozpouštět se v polymerní tavenině, podobně jako výše popsané deriváty sorbitolu. Z výzkumů Nagarajana [29] a Andersona [33] bylo zjištěno, že v malých množstvích je velmi účinný při dosahování pro zlepšení vlastností a zpracování PLA.

Nukleační efekt vykazují také různá částicová přírodní plniva, např. kávová sedlina (obr. 2.10), což je pevný zbytek, který zůstává po přípravě kávy a vzniká všude, kde se káva konzumuje. Z kávové sedliny se mohou získávat produkty s přidanou hodnotou, jako jsou biosorbenty, polyfenoly a biokompozity [34].



Obr. 2.10 Kávová sedlina [27]

Biokompozity jsou dle Mohanty a kol. [35] kompozitní materiály, ve kterých má alespoň jedna složka původ z přírodních zdrojů. Podle Vilaplana a kol. [36] musí udržitelný biokompozit splňovat několik požadavků:

- musí být vyroben z obnovitelných a/nebo recyklovaných zdrojů,
- modifikační a zpracovatelské procesy musí být energeticky a příznivě efektivní,
- nesmí docházet k nebezpečným toxickým účinkům ve všech fázích jeho životního cyklu,
- musí mít zavedené možnosti nakládání s odpady.

O vývoj biokompozitů s termoplastickou matricí roste zájem především kvůli jejich recyklovatelnosti. V posledních letech jsou vyvíjeny biokompozity např. na bázi dřeva, kávové sedliny, odpadního papíru, odpadních látek ze zemědělství a regenerovaných celulósových vláken, které vzbudily veliký zájem z důvodu snahy o udržitelnost v koncepci oběhového hospodářství. Všechny zmíněné materiály jsou obnovitelné, recyklovatelné a biologicky odbouratelné [34]. Lee a kol. [37] ve své studii, kde porovnávali vlastnosti nanokompozitu na bázi polyvinylalkoholu (PVA)/uhlíkové saze a nanokompozitu polyvinylalkoholu (PVA)/kávová sedlina dospěli k výsledku, že nanokompozit s kávovou sedlinou vykazoval lepší mechanické a optické chování než nanokompozit s uhlíkovými sazemi. Kávová sedlina působí jako nukleační činidlo, což potvrdili ve své studii zabývající se vlivem kávové sedliny na vlastnosti a strukturu polybutylensukcinátu (PBS) Fang a kol. [38], kteří z naměřených hodnot konstatovali, že kávová sedlina zvýšila stupeň krystalinity a v porovnání s čistým PBS se zlepšily i mechanické vlastnosti. Suaduang a kol. [39] při zkoumání vlivu množství

kávové sedliny na fyzikální a mechanické vlastnosti kyseliny polymléčné dospěli k závěru, že PLA a kávová sedlina jsou navzájem poměrně dobře mísitelné. Při rostoucím podílu kávové sedliny se zvyšovala tažnost materiálu a index toku taveniny, a naopak mez pevnosti v tahu a modul pružnosti v tahu výrazně poklesl.

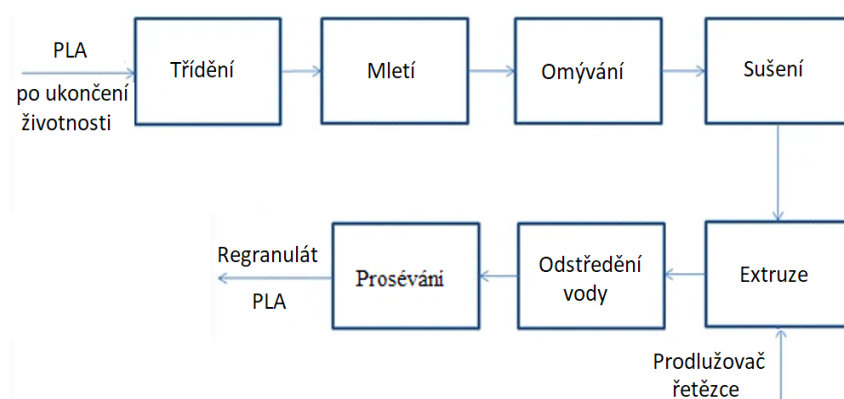
Sušina kávové sedliny je tvořena polysacharidy typu celulóza, galaktomann a arabiogalaktan, které při zvýšených teplotách podléhají depolymeraci, izomeraci a oxidaci [40]. Simoes a kol. [40] uvádí teplotní stabilitu galaktomanu do 200 °C a arabiogalaktanu do 180 °C. Mnoho studií, např. Hamad a kol. [22], García a kol. [41], Panzella [42], Essabir [43] uvádí přidávání vedlejších produktů přípravy kávy do biologicky nerozložitelných plastů s cílem podpořit jejich biodegradabilitu. Při přidání kávové sedliny do výrobků na bázi polypropylenu (PP) projevoval tento kompozit zvýšenou tuhost a nižší poměrné prodloužení při přetržení v důsledku špatného mezifázového rozhraní mezi kávovou sedlinou a polymerní matricí [43]. Tato nekompatibilita byla s největší pravděpodobností způsobena rozdílnou povahou molekul. Zatímco kávová sedlina je tvořena především sacharidy bohatými na polární hydroxylové skupiny, matrice polymerů na bázi uhlovodíků je nepolární. Jednou z možností, jak zlepšit mezifázovou přilnavost mezi kávovou sedlinou a polymerem, je přidání kompatibilizátorů [44]. Další možností je chemická modifikace kávové sedliny, např. alkalickou úpravou nebo esterifikací [45]. Alkalickou úpravou se odstraní alkalicky rozpustné polysacharidy, lipidy, nečistoty a část ligninu, čímž se zvýší počet reakčních míst v molekule [46]. Esterifikací reagují polární sacharidové hydroxylové skupiny kávové sedliny s acetylovými skupinami, což snižuje polaritu molekul a zvyšuje jejich kompatibilitu s nepolární matricí na bázi uhlovodíků [47]. Další možnou strategií je odstranění lipidové frakce odmaštěním, které vede k lepší dispergaci kávové sedliny do matrice a vytváří kompozit odolnější vodě [48]. Pro zlepšení kompatibility mezi kávovou sedlinou a syntetickými biologicky odbouratelnými polyestery byla navržena modifikace kávové sedliny sloučeninami na bázi silanu. Molekuly silanů, jako je trimethoxysilan, mají bifunkční skupiny, které mohou působit jako spojovací činidla mezi hydroxylovými skupinami polysacharidů a epoxidy nepolárních polyesterů tvořící syntetickou matricí [49]. Tetraethylortosilikát lze použít ke zvýšení homogenity, odolnosti vůči vodě a biologické odbouratelnosti kompozitu na bázi PLA/kávová sedlina [50]. Další možností je tzv. „torefakce“ kávové sedliny. Kromě zvýšení biokompatibility se torefakcí zvyšuje také hydrofobicita kompozitu [45]. Přídavkem kávové sedliny do struktur na bázi kukuřičného škrobu vzniká kompozit se zvýšenou tuhostí díky rovnoměrnému rozložení molekul oleje kávové sedliny v polymerní matrici. Také mastné kyseliny kávové sedliny v kombinaci s diatomitem přispívají zvýšené mezifázové adhezi a snížené propustnosti kyslíku [5].

2.3 Mechanická recyklace biopolymerů

Mechanickou recyklací se rozumí zpracování plastového odpadu procesy jako je třídění, mletí, omývání, sušení, směšování a opětovná granulace bez změny chemické struktury původního materiálu, což umožňuje opakované použití polymerních materiálů. Je to nejpoužívanější recyklační proces v Evropě [51].

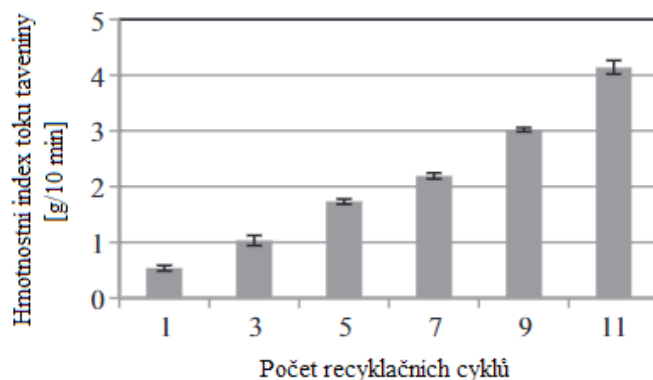
2.3.1 Charakteristika mechanické recyklace a její dopady

V průmyslu jsou využívány dvě metody mechanické recyklace, primární a sekundární. Při sekundární recyklaci je zpracován odpad, který byl již využit pro svou aplikaci a mohl být kontaminován jiným typem materiálu nebo nečistotami. Na obr. 2.11 je znázorněn cyklus sekundární mechanické recyklace PLA. Před samotnou mechanickou recyklací je zapotřebí procesů separace a třídění [52, 53]. Pro primární mechanickou recyklaci je využíváno polymerních zbytků přímo z výrobního procesu. Výhodou je vysoká čistota a snadná identifikace typu polymeru [53].



Obr. 2.11 Cyklus sekundární mechanické recyklace PLA [54]

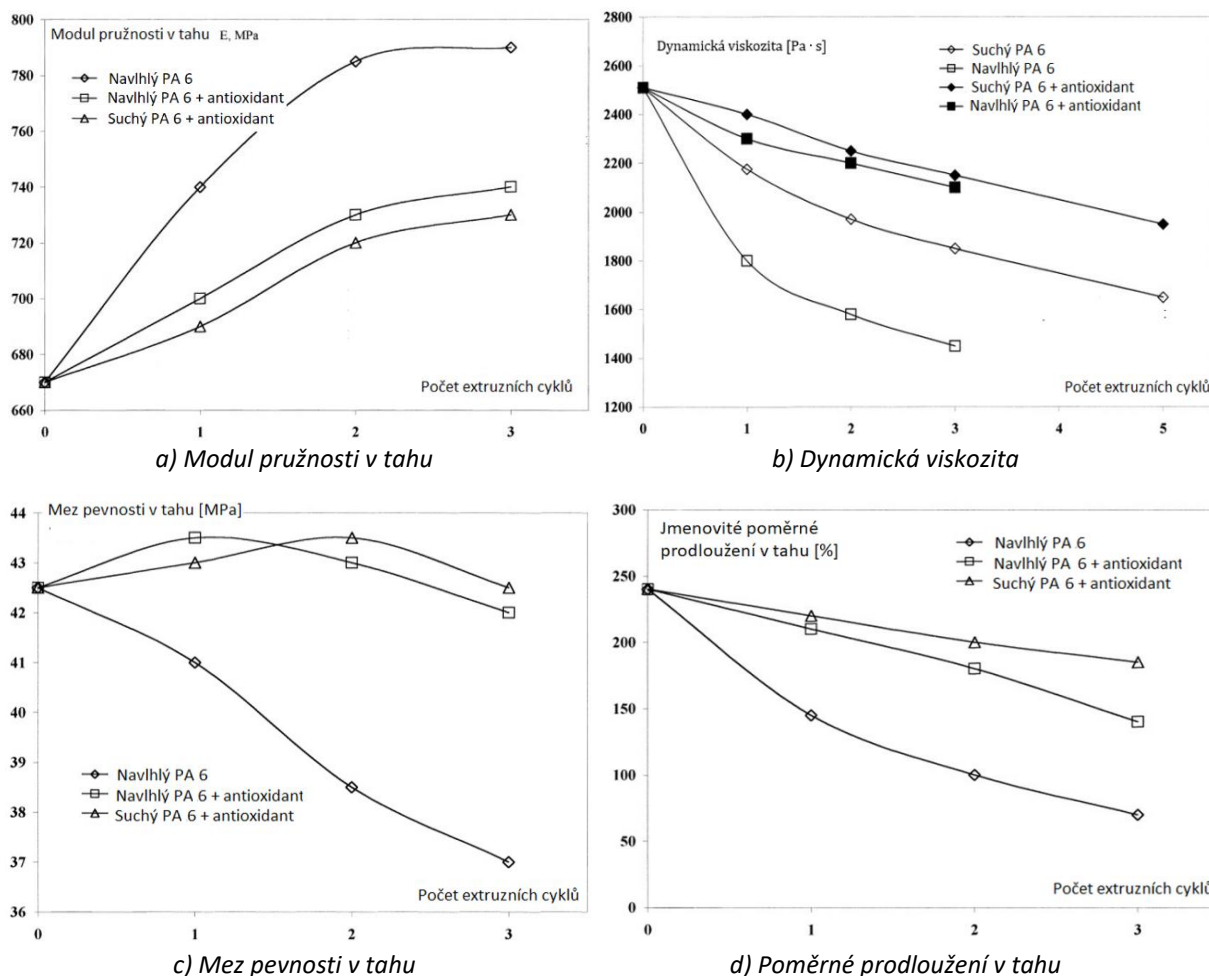
Pro studium recyklovatelnosti polymerních materiálů včetně bioplastů a jejich derivátů je osvědčenou metodou simulování mechanické recyklace prováděním vícenásobného vytlačování nebo vstřikování a zjišťování životnosti pomocí zrychleného tepelného, nebo hydrotermálního stárnutí [55]. Vlivem tepla a smykového tření v extrudéru dochází v polymeru k termooxidaci, štěpení molekulových řetězců nebo zesílení materiálu [56]. Tato degradace snižuje délku polymerního řetězce, což vede ke změně jeho mechanických vlastností a zpracovatelnosti. Vysoká teplota zpracovávaného materiálu urychluje štěpení řetězců [57]. Štěpení molekulových řetězců v závislosti na počtu recyklačních cyklů lze dokázat měřením hmotnostního, nebo objemového indexu toku materiálu, jak uvádí např. L. Delva a kol. [58] (obr. 2.12).



Obr. 2.12 Změna hmotnostního indexu toku v závislosti na recyklačních cyklech izotaktického polypropylenu [58]

Zvýšený počet cyklů mechanické recyklace tedy způsobí vyšší rychlost štěpení řetězců v důsledku termooxidace. Kromě této volné radikálové degradace může v polymeru docházet také k síťování a u esterových polymerů k esterifikaci, transesterifikaci a hydrolýze [51, 59]. Nejsnadněji je napadána amorfní fáze polymeru, při níž se uvolňují krátké řetězce, které se skládají do interkrystalických domén [60] a dochází k zvyšování a přeskupování krystalických domén, přičemž se zvýšenou recyklací vznikají nové krystalické domény s menšími rozměry [60]. To způsobuje zvýšení Youngova modulu pružnosti a snížení rázové houževnatosti [51]. Existuje mnoho studií zabývajících se mechanickou recyklací konvenčních plastů. Např. zlepšení procesu mechanické recyklace PET bylo dobře prozkoumáno autory, jako Cavalcanti [60], Benvenuta [61] a Pinheiro [62]. Velká část moderního výzkumu vychází z počátečních snah La Mantia a Vinciho [51]. Jejich výzkum se zabýval studiem maximálního počtu vytlačovacích cyklů, kterým může být PET vystaven. Bylo zjištěno, že po třech recyklačních cyklech jsou další změny vlastností materiálu méně výrazné, protože degradační reakce již výrazně zkrátí délku molekulových řetězců [51]. Tento výsledek potvrzuje závislost molekulové hmotnosti na kinetice degradace, kdy platí, že čím delší je polymerní řetězec, tím rychlejší je kinetika degradace. Pinheiro a kol. [62] uvádějí, že v prostředí bohatém na kyslík se koncentrace karbonylů u PE-HD zvyšuje v důsledku termooxidačního štěpení řetězců polymerních páteří za vzniku stabilních koncových karbonylových skupin. V prostředí s nízkým obsahem kyslíku naopak dochází k degradaci způsobené smykem. V takovém prostředí převažuje štěpení řetězců a tvorba dvojných vazeb nad větvením řetězců [63, 64]. Da Costa a kol. [64] zjistili, že při opakované recyklaci polypropylenu (PP) se snižuje jeho molekulová hmotnost kvůli termomechanickému a termooxidačnímu štěpení řetězců. To vede ke zvyšování jeho stupně krystalinity díky větší pohyblivosti řetězců, což má za následek vyšší modul pružnosti a nižší velikost jmenovitého poměrného prodloužení při přetržení. To potvrdil i výzkum Aurrekoetxea a kol. [65]. U polárních silně navlhavých polymerů má vlhkost značný vliv na změnu jeho vlastností v závislosti na stupni mechanické recyklace. La Mantia a kol. [66], kteří ve své studii zkoumali vliv vlhkosti na třikrát opakovanou mechanickou recyklaci polyamidu 6 (PA 6), dospěli

k závěru, že opakované zpracování PA 6 může vést ke vzniku sekundárního materiálu s dobrými vlastnostmi pouze tehdy, pokud se před tavením provede krok sušení. Za těchto podmínek se při zvyšování počtu kroků zpracování mění reologické a mechanické vlastnosti pouze mírně. U suchého PA 6 působí termomechanické namáhání na roztavený polymer. V navlhém stavu vlhkost vyvolává značné snížení molekulové hmotnosti hydrolytickým štěpením řetězců. Použitím antioxidantu schopného odstranit vodu je možné recyklovat polyamid a další polykondenzáty při zachování jejich vlastností i za vlhka. Výsledky studie jsou znázorněny na obr. 2.13.



Obr. 2.13 Tahové vlastnosti a dynamická viskozita PA 6 v závislosti na počtu recyklačních cyklů [61]

2.3.2 Mechanická recyklace biopolymerů

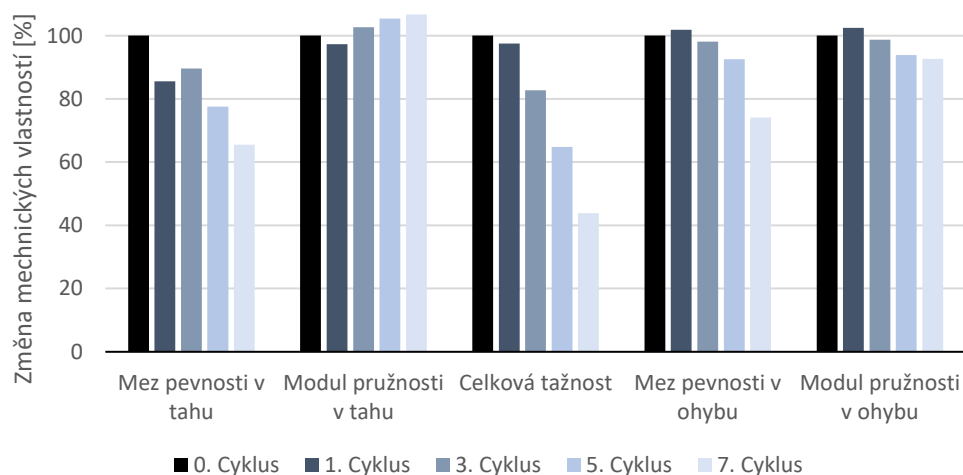
Existuje několik alternativ, jak naložit s biopolymerem po skončení jejich životního cyklu [67]. Piemonte [68], který se zabýval analýzou životního cyklu kyseliny polymléčné, uvedl čtyři možné scénáře, jak s ní po skončení životního cyklu naložit: kompostování, anaerobní rozklad, spalování a mechanickou recyklaci [68]. Z jeho výsledků se ukázalo, že nejlepší alternativou z hlediska ekologie je mechanická recyklace. Z ekonomického hlediska vyhodnotil Cornell [69] v roce 2004 náklady na třídění PLA a uvádí minimální potřebné množství PLA pro ziskovost systému její sekundární mechanické

recyklace: 200 000 tun/rok. Tato hranice byla v roce 2014 překročena, což znamená že mechanická recyklace PLA by z ekonomického hlediska měla být proveditelná. Významným faktorem bude i změna vlastností recyklovaného PLA, v případě jejich výrazného poklesu by nebyla výhodnou metodou opětovného zpracování po skončení jejího životního cyklu [67].

Zatímco mechanická recyklace konvenčních polymerů jako je vysokohustotní polyethylen (PE-HD), polypropylen (PP) nebo polyethyltereftalát (PET) byla rozsáhle zkoumána, mechanická recyklace biopolymerů byla studována jen zřídka [70]. Existuje několik studií vlivu různých procesů mechanické recyklace na vlastnosti PLA. Nascimento a kol. [71], kteří studovali vliv procesu vytlačování a vstřikování na strukturu a tepelné vlastnosti PLA dospěli k závěru, že po jednom recyklačním cyklu nedochází k významné změně vlastností. Při rostoucím počtu recyklačních cyklů je ovšem změna zásadní, např. Pillin a kol. [72] zjistili u materiálu PLLA L9000 po sedmi recyklačních cyklech pokles molekulové hmotnosti, viskozity, tažnosti a meze pevnosti. U modulu pružnosti v tahu a u tvrdosti nebyla zaznamenána výrazná změna, což potvrdila i studie Beltrána a kol. [67]. Došlo ovšem k nárůstu krystalického podílu ve struktuře, což lze vysvětlit degradací PLA při zpracování, kvůli které dochází ke štěpení řetězců. Štěpením řetězců se zvyšuje jejich pohyblivost, což bylo dokázáno měřeními reologických vlastností tavenin. Ve studii byl dále testován přídavek stabilizátoru do PLA. Bylo zjištěno, že chinon, jenž funguje na principu zachycování volných radikálů, je účinným stabilizátorem a hlavním mechanismem degradace PLA jsou volné radikály a ne hydrolyza [67]. Toto dokázala i studie Badia a kol. [73], kde během pěti recyklačních cyklů amorfního PLA docházelo ke štěpení řetězce v důsledku jeho termomechanické degradace, která byla potvrzena z výsledků diferenční snímání kalorimetrie (DSC), kde klesala teplota studené krystalizace a zvyšovala se její entalpie. Pokles mechanických vlastností předchozí studie [67] potvrdili také Badia a kol. [73] a došli k závěru, že výrazná ztráta vlastností nastává po druhém recyklačním cyklu. Żenkiewicz a kol. [74], kteří se zabývali studiem vlastností PLA 2002D v závislosti na deseti extruzních cyklech zjistili, že největší změna mechanických vlastností nastala u rázové houževnatosti (pokles cca o 20 %). Z termických vlastností bylo zjištěno, že skelný přechod PLA nezávisí na počtu recyklačních cyklů, ale klesá teplota studené krystalizace a mírně také teplota tání a teplota počátku degradace vzorku. Brüster a kol. [70] uvádějí u PLA 30% pokles molekulové hmotnosti po třech recyklačních cyklech a byla naměřena vyšší schopnost krystalizace za studena, což potvrdilo předchozí studii [74]. Doposud zmíněné studie braly v úvahu pouze čistou PLA měřenou krátce po výrobě a nezaměřovaly se na změnu mechanických vlastností v průběhu užívání výrobku. Beltrán a kol. [67] studovali proces mechanické recyklace PLA Ingeo 2003D na materiálu, který byl vystaven dvou různým recyklačním postupům. V prvním případě byl materiál vystaven stárnutí a opětovnému zpracování a ve druhém případě byl materiál po stárnutí před opětovným zpracování ještě vystaven promývacímu procesu.

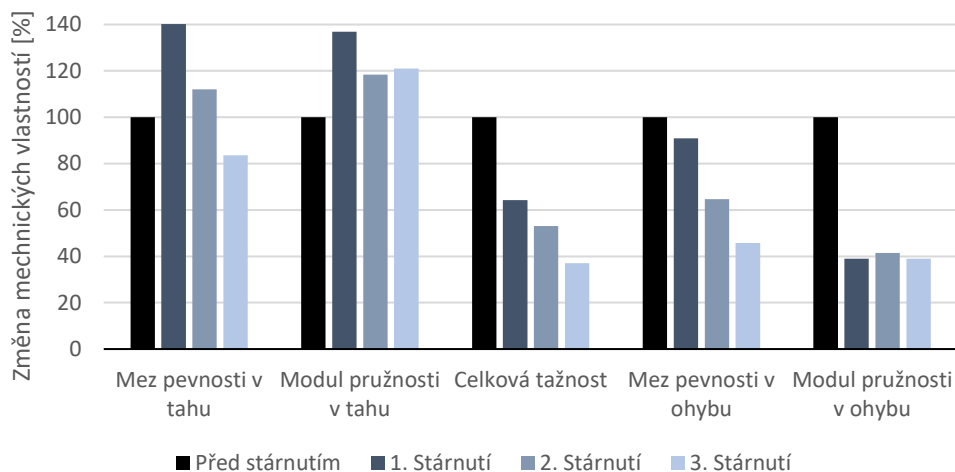
Studie uvádí výsledky z termogravimetrické analýzy, ze kterých bylo zjištěno, že tepelná stabilita se v závislosti na recyklačním cyklu téměř nezměnila, a to ani v případě podrobení materiálu promývacímu kroku. Toto chování materiálu bylo vysvětleno vznikem sloučenin s vyšší tepelnou stabilitou během procesu přepracování polymeru působících proti poklesu molekulové hmotnosti. Nedostatek pozorovaných změn ve stupni krystalinity vysvětlily výsledky z UV-VIS spektroskopie a Beltrán a kol. [67] došli k závěru, že recyklační procesy nemají vliv na optickou čistotu PLA. Dále zjistili, že vliv procesu recyklace na propustnost plynů je zanedbatelný.

Studie Åkessona a kol. [24], zabývající se mechanickou recyklací kompozitu PLA s dřevěnými vlákny vícenásobným vytlačováním došla ke slibným výsledkům. Z naměřených hodnot se zjistilo, že si materiál zachoval dobré mechanické vlastnosti až po dobu třech recyklačních cyklů (obr. 2.14) a degradace se projevila především sníženou tažností materiálu.



Obr. 2.14 Změna mechanických vlastností kyseliny polylactonové (PLA) v závislosti na počtu recyklačních cyklů (překresleno z [24])

Materiál byl také vystaven hydrotermálnímu stárnutí, které bylo uskutečněno mezi jednotlivými vytlačovacími cykly. Z výsledků měření mechanických vlastností po 48 hodinách stárnutí při teplotě (65, 70 a 75) °C bylo zjištěno, že po prvním stárnutí nedošlo k výrazné změně tahových vlastností, ale ohybových ano (obr. 2.15). Po posledním kroku, kdy byl materiál čtyřikrát vytlačován a třikrát zestárnut, již byl kompozit viditelně ovlivněn procesem stárnutí, a to zejména u pevnosti v ohybu, která poklesla o více jak 50 %.



Obr. 2.15 Změna mechanických vlastností kyseliny polymléčné (PLA) v závislosti na počtu cyklů stárnutí (překresleno z [24])

Dospělo se tedy k závěru, že mechanická recyklace PLA kompozitů musí být prováděna za podmínek, kdy je působení vody a vlhkosti co nejvíce eliminováno.

Ve studii fyzikálních vlastností po primární recyklaci PLLA a PHBV Smrčka [75] je uvedeno, že u PLLA zůstávají hodnoty tvarové stálosti stanovené teplotou měknutí dle Vicata (VST) během přepracování konstantní. Tato studie potvrdila předpoklad, že recyklovaný PLLA podléhá strukturním změnám, které jsou výsledkem změn molekulární struktury iniciované přepracováním materiálu při jeho mechanické recyklaci. Tento závěr je založen na zvýšení tokových vlastností taveniny biopolymerů a snížení počáteční teploty degradace stanovené metodou termogravimetrie (TGA). V sedmém recyklačním cyklu se tokové vlastnosti PLLA zvýšily šestinásobně ve srovnání s úrovní dosaženou u původního materiálu ve formě pelet (před procesem vstřikování). Termická stabilita recyklovaného materiálu se snížila až o 80 °C v porovnání s úrovní, které dosáhl původní materiál.

3 Metodika experimentálního měření

Tato část diplomové práce se zabývá charakteristikou zkoumaného biokompozitu PLLA s kávovou sedlinou (dále PLLA/KS), popisem výroby vzorků a metod použitých pro výzkum jejich struktury a vlastností v závislosti na stupni primární mechanické recyklace. Studován je také vliv recyklace na vlastnosti biokompozitu v průběhu jeho klimatického stárnutí.

3.1 Charakteristika zkoumaného biokompozitu

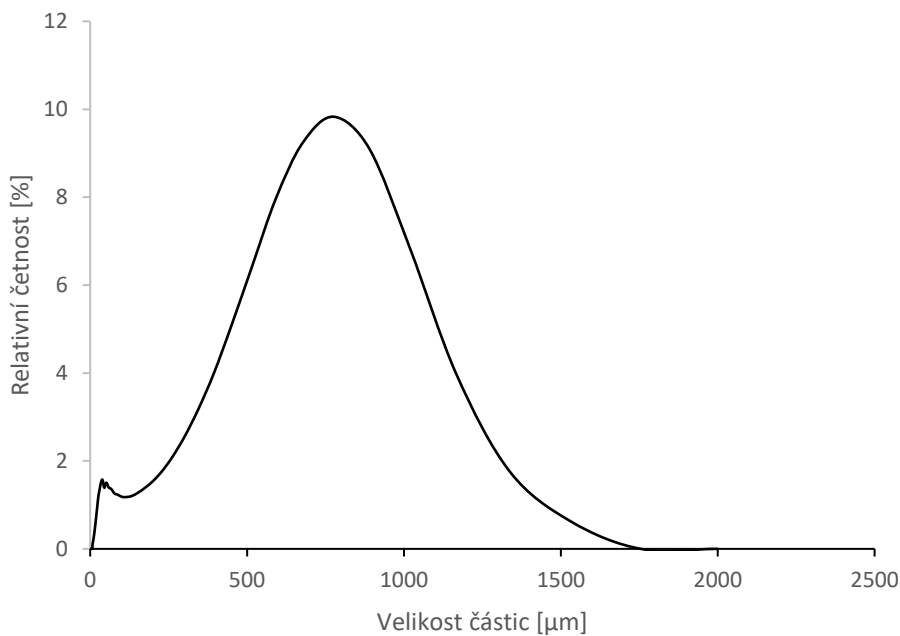
V návaznosti na předchozí výzkum Smrčka [75] byla pro výrobu kompozitu použita matrice z kyseliny polymléčné s obchodním značením PLLA Luminy L130, což je homopolymer dodávaný společností Total Corbion PLA [76]. PLLA Luminy L130 je stereoizomerní kyselina poly(L-mléčná) s izotatickou konfigurací řetězce, díky které může být semikrystalická. Krystalinita tohoto materiálu se výrazně liší dle podmínek zpracování. Při vstřikování do formy o teplotě (20 - 30) °C se získá díl s převážně amorfni strukturou. Vstřikování do vyhřáté formy (90 - 100) °C je dosaženo vyššího podílu krystalické části nadmolekulární struktury. Základní vlastnosti materiálu jsou uvedeny v tab. 3.1. [77].

Tab. 3.1 Základní vlastnosti PLLA Luminy L130 [77]

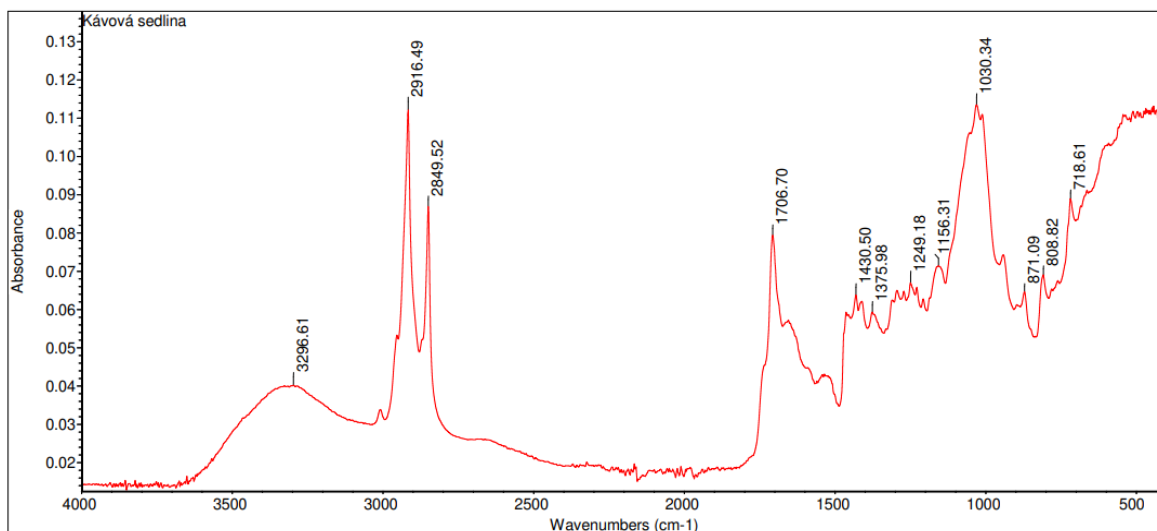
PLLA Luminy L130		
Hustota	ISO 1183	1,24 g/cm ³
Teplota skelného přechodu	ISO 11357	60 °C
Teplota tání	ISO 11357	175 °C
Mez pevnosti v tahu	ISO 527/1A/5	50 MPa
Modul pružnosti v tahu	ISO 527/1A/1	3500 MPa
Poměrné prodloužení při přetržení	ISO 527/1A/5	≤ 5 %
Vrubová houževnatost Charpy	ISO 179-1/1eA	≤ 5 kJ/m ²

Plnivem biokompozitu byla kávová sedlina, která byla získána jako odpad při úpravě kávy De Longhi Kimbo 100 % Arabica (Brazílie/Peru) o hmotnostním podílu 10 % a průměrné velikosti částic 530 μm (medián: 547 μm). Velikost částic byla stanovena ze dvou vzorků vodní suspenze na zařízení Horiba LA – 920 metodou dynamického rozptylu světla. Ukázka distribuční křivky velikosti částicového plniva je uvedena na obr. 3.1. Chemické složení plniva je zřejmé z infračerveného spektra, které bylo získáno pomocí FTIR spektrometru Nicolet iS10 (Thermo scientific, USA), viz obr. 3.2, metodou zeslabené úplné reflexe na krystalu diamantu při pokojové teplotě (23 ± 2) °C. Měřené spektrum bylo zaznamenáno v rozsahu vlnočtů (4000 ÷ 400) cm⁻¹ s rozlišením 4 cm⁻¹, rychlostí skenování 32 a korekcí na pozadí. Široký pás pozorovaný při 3297 cm⁻¹ lze přiřadit valenčním vibracím O – H skupiny (vodíkovým vazbám polymerních řetězců). Intenzivní pásy při 2850 cm⁻¹ a 2916 cm⁻¹ jsou

spojeny s kofeinem, obdobně pásy při 1707 cm^{-1} a 1249 cm^{-1} . Oblast v okolí 2100 cm^{-1} souvisí se sacharidy, kofeinem, chlorogenovými kyselinami a/nebo bílkovinami. Spektra v oblasti vlnočtů ($1700 \div 600$) cm^{-1} mohou souviset se sacharidy, trigonelinem a chlorogenovými kyselinami. Pás při 1376 cm^{-1} odpovídá aldehydicke funkční skupině, při 1156 cm^{-1} polysacharidům a pásy při vlnočtu ($871 \div 700$) cm^{-1} celulóze [78, 79].



Obr. 3.1 Distribuční křivka velikosti částic kávové sedliny z prvního měření



Obr. 3.2 Infračervené spektrum kávové sedliny De Longhi Kimbo 100 % Arabica

3.2 Kompaundace kompozitu, vstřikování zkušebních vzorků a jejich klimatické stárnutí

Kompaundace PLLA a kávové sedliny byla realizována na vytlačovacím stroji Collin ZK 25 E a granulačním zařízením Econ Ewa 10 (obr. 3.3). Vysušený biopolymer PLLA a částicové plnivo (KS) byly dávkovány do násypky vytlačovacího stroje, odtud byly přiváděny do tavicí komory pomocí dvou

segmentových šneků. Sušení materiálů probíhalo ve vakuové sušárně Binder VD53 (Binder, Německo) při teplotě 50 °C po dobu 24 hodin. Kompozit byl plastifikován a homogenizován za technologických podmínek uvedených v tab. 3.2. Při vytlačování kompozitu byl materiál ořezáván pomocí nožové hlavy granulační jednotky, granulát byl unášen proudem vody potrubím do cyklonu, kde byl odstředivou silou oddělen od vody a sypán do připravené nádoby.

Tab. 3.2 Technologické podmínky kompaundace kompozitu PLLA/KS

Technologický parametr		Hodnota						
Otáčky šneků [ot/min]		150						
Otáčky nožové hlavy [ot/min]		2500						
Teplota temperačního média granulačního zařízení [°C]		20						
Rychlost dávkování [kg/hod]		4						
Teplotní profil dvoušnekového extrudéru [°C]								
Násypka	6. zóna	5. zóna	4. zóna	3. zóna	2. zóna	1. zóna	ventil	Tryska
55	150	155	160	165	165	160	170	170



Obr. 3.3 Vytlačovací stroj (extrudér) Collin ZK 25 E (vlevo) a granulátor Econ Ewa 10 (vpravo)

Z vysušeného granulátu ve vakuu (50 °C/24 hodin) byla vstřikováním zhotovena zkušební tělesa typu 1A, resp A odpovídají předpisu ČSN EN ISO 3167. Vstřikování bylo provedeno na hydraulickém vstřikovacím stroji ARBURG Allrounder 320 C Golden Edition (Arburg, Německo), viz obr. 3.4. V návaznosti na předchozí výzkum Smrčka [75] byly použity stejné technologické podmínky vstřikování, viz tab. 3.3. Pro vstřikování byla použita dvoudílná vstřikovací forma s jednou dělicí rovinou, dvěma tvarovými dutinami ve tvaru oboustranných lopatek typu 1A (resp. A) s kuželovým vtokem, hlavním rozváděcím kanálem a štěrbinovým ústím vtoku. Recyklát kompozitu použitý pro opětovné zpracování byl připraven mletím na nožovém mlýnu, který byl opětovně zpracováván na vstřikovacím stroji. Zvoleno bylo sedm recyklačních cyklů v návaznosti na studii Smrčka [75].

Tab. 3.3 Technologické parametry vstřikování zkušebních vzorků PLLA/KS [75]

Technologický parametr	Hodnota parametru
Teplota teplotnosného média (voda) [°C]	20
Teplotní profil šneku [°C]	170-175-180-185-190
Vstřikovací rychlost [cm ³ /s]	25
Obvodová rychlost šneku při dávkování [m/min]	20
Doba dotlaku [s]	40 - 45
Velikost dotlaku [MPa]	25
Zpětný tlak [MPa]	3
Dekomprese [cm ³]	5
Celková doba cyklu [s]	55
Průměr šneku [mm]	30
Uzavírací síla [kN]	400



Obr. 3.4 Hydraulický vstřikovací stroj ARBURG Allrounder 320 C Golden Edition [81]

Pro zhodnocení vlivu mechanické recyklace na životnost PLLA kompozitu, resp. jeho užité vlastnosti v průběhu klimatického stárnutí, byly zkušební vzorky vystaveny dlouhodobé zkoušce stárnutí dle DIN 75220 [82]. Klimatické stárnutí bylo realizováno v zařízení simulace slunečního světla SUN 3600 (Vötsch Industrietechnik, Německo) se dvěma metal-halogenidovými výbojkami o příkonu 4 kW (obr. 3.5) za podmínek uvedených v tab. 3.4, které odpovídají dennímu venkovnímu vlhkému klimatu. Spektrální rozdělení umělého slunečního záření odpovídá ultrafialovému záření (podíl ~ 6,8 %), viditelnému světlu (podíl ~ 55,4 %) a infračervenému záření (podíl ~ 37,8 %) [83]. Klimatickému stárnutí byly vystaveny kompozitní vzorky se stupněm recyklace 1, 3, 5 a 7.

Tab. 3.4 Podmínky měření klimatického stárnutí

Parametr	Hodnota
Relativní vlhkost [%]	(65 ± 5)
Intenzita záření [W/m ²]	(1000 ± 100)
Teplota zkušební skříně [°C]	(28 ± 2)
Doba ozařování	240 h



Obr. 3.5 Solární klimatická skříň SUN 3600 Vötsch [84]

3.3 Stanovení reologických vlastností

Při opakované mechanické recyklaci probíhají v polymeru degradační procesy vlivem tepelného a mechanického namáhání [56-58], které mají za následek štěpení a zkracování makromolekulárních řetězců, což je doprovázeno zvýšením tekutosti materiálu [74]. Měření tekutosti je tudíž vhodnou metodou pro posouzení změny molekulové struktury polymeru, resp. jeho molekulové hmotnosti v závislosti na počtu recyklačních cyklů a klimatického stárnutí. K experimentálnímu měření tekutosti byla použita metoda objemového indexu toku taveniny (MVR) definována normou ČSN EN ISO 1133-1 [85]. Samotné měření bylo realizováno na kapilárním výtlačném plastometru Melt flow tester Ceast (Ceast, Itálie), viz obr. 3.6.



Obr. 3.6 Kapilární plastometr společnosti Ceast

Před samotným měřením bylo nutné materiál sušit ve vakuové sušárně Binder VD53 (Binder, Německo) alespoň 16 hodin při teplotě 80 °C pro zachování stejných podmínek měření v návaznosti na předchozí studii Smrčka [75]. Vnitřní zbytková vlhkost materiálu nesměla přesáhnout 0,025 % [75]. Zbytková vlhkost byla před měřením MVR zkontrolována na halogenovém analyzátoru vlhkosti HX 204 (Mettler Toledo, Švýcarsko) při teplotě sušení 130 °C (obr. 3.7).



Obr. 3.7 Zařízení pro měření zbytkové vlhkosti HX 204 Mettler Toledo

Měření MVR bylo provedeno při teplotě 190 °C a zatížení pístu závažím o hmotnosti 2,16 kg. Po předeřtí válce a pístu byla dutina válce ve spodní části uzavřena, následně byla vložena tryska a dávkován materiál, který se průběžně stlačoval pěchovací tyčkou pro eliminaci přítomnosti vzduchu v průběhu měření. Po ukončení dávkování byl do válce vložen píst, na který se umístilo závaží a v časovém intervalu 5 minut byl materiál předeřtíván. Po uplynutí předeřtí byla otevřena tryska a vytlačovaný materiál začal vytékat do volného prostoru. Při dosažení počátku měření (polohy, ve které se spodní hrana pístu nacházela ve vzdálenosti 30 mm nad horní hranou trysky) začalo měření. Celková dráha pístu (30 mm) byla rovnoměrně rozdělena do deseti kroků po dráze 3 mm a měřena byla doba, za kterou píst urazil tuto vzdálenost. Po ukončení měření následovalo odlehčení pístu, otevření zařízení a důkladné vyčištění pístu, válce a trysky od zbytkového materiálu. Z naměřených hodnot času byl následně vypočítán objemový index toku taveniny (MVR) dle rovnice (3.1). Střední hodnoty z deseti měření před a po stárnutí jsou uvedeny v tab. 3.5.

$$MVR_{(T^*, m_{nom})} = \frac{S \cdot 600 \cdot l}{t} \quad (3.1)$$

Kde je:	MVR	objemový index toku taveniny	[cm ³ /10 min]
	T*	teplota válce	[°C]
	m _{nom}	hmotnost vyvíjecí jmenovité zatížení	[kg]
	S	průměr ploch jmenovitého průřezu válce a hlavy pístu	[cm ²]
	600	faktor převodu g/s na cm ³ /10 min	[-]
	l	stanovená vzdálenost, kterou urazí píst	[cm]
	t	čas měření	[s]

Tab. 3.5 Střední hodnoty objemového indexu toku taveniny biokompozitu PLLA/KS

Před stárnutím	MVR	Po stárnutí	MVR
Počet recyklačních cyklů	[cm ³ /10 min]	Počet recyklačních cyklů	[cm ³ /10 min]
Granulát	14,1 ± 1,6	0	22,3 ± 0,4
0	21,0 ± 0,3	1	25,3 ± 0,3
1	27,5 ± 0,3	3	55,1 ± 0,5
2	39,3 ± 0,3	5	90,8 ± 1,0
3	50,1 ± 0,4	7	163,8 ± 1,3
4	49,2 ± 0,9		
5	53,2 ± 0,9		
6	83,9 ± 0,6		
7	108,2 ± 9,7		

3.4 Stanovení termických vlastností

V průběhu mechanické recyklace může vlivem zkracování řetězců u PLA docházet ke změně termických vlastností, jak uvedl např. Żenkiewicz a kol [74]. Pro vyhodnocení změny termických vlastností v závislosti na počtu cyklů mechanické recyklace byly použity metody stanovení teploty tepelného rozkladu a stanovení teploty měknutí podle Vicata. Následně byly určeny hodnoty termických vlastností pomocí diferenční snímací kalorimetrie (DSC), viz kapitola 3.4.3, a vyhodnocena byla také kinetika neizotermické krystalizace pomocí Avramiho rovnice a Kratochvíl-Kelnarovou metodou.

3.4.1 Stanovení teploty tepelného rozkladu

Teplota tepelného rozkladu byla měřena termogravimetrickou metodou (TGA) dle ČSN EN ISO 11358-1 [86] na zařízení TGA2 (Mettler Toledo, Švýcarsko), viz obr. 3.8.



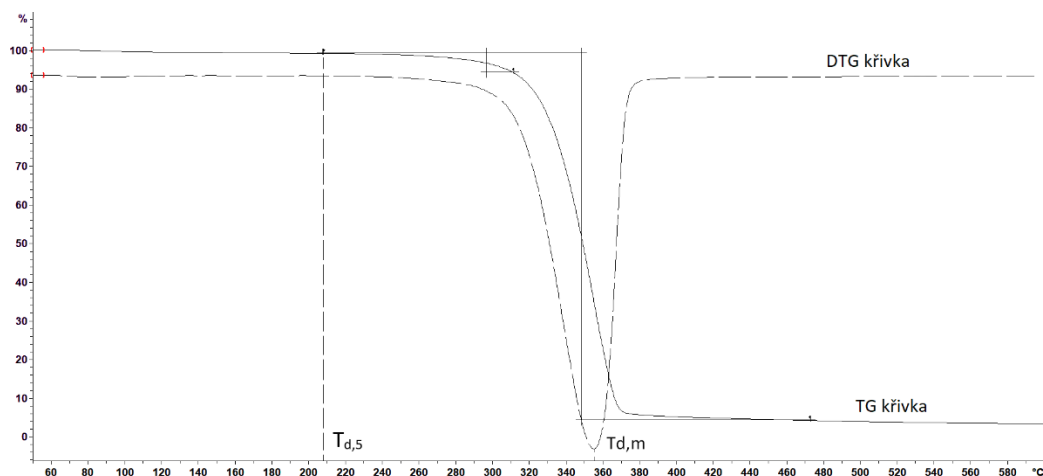
Obr. 3.8 Termogravimetr TGA2 Mettler Toledo

Příprava vzorků pro vlastní měření musela být provedena co nejprecizněji, protože hmotnost vzorku, plocha vzorku, velikost částic, homogenita i stlačení vzorku má značný vliv na výsledek termogravimetrické analýzy. Pro zachování co největší homogenity výsledků byly vzorky odebrány z prostřední části zkušebního tělesa typu 1A, resp A pomocí rotačního mikrotomu Leica RM 2255 (Leica Biosystems, USA), viz obr. 3.9. Takto připravené vzorky se vyznačovaly konstantní tloušťkou (300 μm).



Obr. 3.9 Rotační mikrotom Leica RM 2255

U vzorků byla zkontrolována jejich hmotnost, která se pohybovala v intervalu (6 ± 1) mg a následně byly vloženy do kelímků z Al_2O_3 , přikryty víčkem a umístěny do zařízení, které před zahájením ohřevu změřilo hmotnost navážky pomocí mikrovah, a poté bylo zahájeno měření. Vzorky byly nejprve zahřívány rychlostí $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ v inertní atmosféře dusíku. Při dosažení teploty $600\text{ }^\circ\text{C}$ byla pecní atmosféra přepnuta na kyslíkovou a vzorky byly zahřívány do $800\text{ }^\circ\text{C}$ pro odstranění organických sloučenin materiálu. Rychlost průtoku plynu byla v obou případech $50\text{ ml}/\text{min}$. Termický rozklad kompozitu byl vyhodnocen teplotou, při které docházelo k počátečnímu úbytku hmotnosti 5 % ($T_{d,5}$) a k maximálnímu úbytku hmotnosti ($T_{d,m}$), která je inflexním bodem TG – křivky (obr. 3.10). Teplota $T_{d,m}$ byla určena pomocí derivace termogravimetrické křivky (DTG), kde minimální hodnota derivační křivky odpovídá inflexnímu bodu TG - křivky, tedy teplotě maximálního úbytku hmotnosti. Naměřené hodnoty termogravimetrické analýzy jsou uvedeny v tab. 3.6.



Obr. 3.10 Termogravimetrická křivka pro PLLA/KS

Tab. 3.6 Teploty termické degradace biokompozitu PLLA/KS

Před stárnutím Počet recyklačních cyklů	T _{d,5} [°C]	T _{d,m} [°C]	Po stárnutí Počet recyklačních cyklů	T _{d,5} [°C]	T _{d,m} [°C]
0	311	356	0	303	348
1	295	340	1	292	331
2	295	346	3	292	335
3	285	327	5	309	353
4	303	348	7	308	352
5	283	324			
6	306	349			
7	310	355			

3.4.2 Stanovení teploty měknutí podle Vicata

Pro vyhodnocení teploty měknutí (určující tvarovou stálost výstřiku za působení teploty) byla použita metoda B120 v návaznosti na předchozí studii Smrčka [75], při které je zkušební vzorek zatížen silou 50 N při rychlosti zahřívání $(120 \pm 10) \text{ }^\circ\text{C/h}$ na zkušebním zařízení HDT/Vicat A (Zwick/Roell, Německo), viz obr. 3.11, dle normy ČSN EN ISO 306 [87]. Pro měření byly připraveny zkušební tělesa o rozměrech (10 x 10 x 4) mm, které byly následně umístěny na pracovní plochu stroje. Po ponoření vzorků do silikonové olejové lázně o teplotě 25 °C následovala dvouminutová prodleva před samotným zatížením vzorků. Po 5 minutách od zatížení zkušebních těles byl vynulován úchylkoměr zařízení a bylo spuštěno měření. Po dosažení teploty měknutí podle Vicata (teploty, při které jehla s plochým hrotem pronikla zkušebním tělesem do hloubky 1 mm) byla lázeň zchlazena zpět na výchozích 25 °C a následovalo vyjmutí vzorků. Naměřené průměrné hodnoty teploty měknutí (VST) biokompozitu PLLA/KS, (stanovené ze tří měření) jsou uvedeny v tab. 3.7.



Obr. 3.11 Zařízení HDT/Vicat A se zatíženými vzorky ponořenými v olejové lázni

Tab. 3.7 Teploty měknutí podle Vicata biokompozitu PLLA/KS

Před stárnutím Počet recyklačních cyklů	VST [°C]			Po stárnutí Počet recyklačních cyklů	VST [°C]		
0	58,3	±	0,3	0	59,9	±	0,2
1	58,2	±	0,3	1	59,6	±	0,2
2	58,1	±	0,2	3	58,9	±	0,2
3	57,9	±	0,2	5	58,6	±	0,3
4	57,7	±	0,2	7	58,7	±	0,3
5	57,3	±	0,3				
6	57,6	±	0,2				
7	57,5	±	0,2				

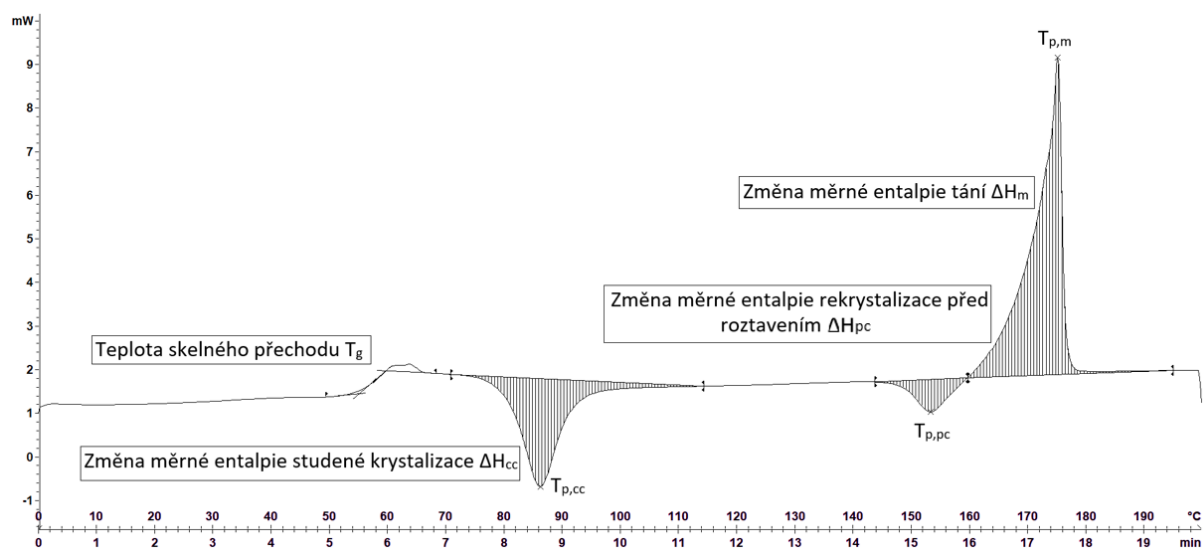
3.4.3 Stanovení termických vlastností z DSC analýzy a kinetiky krystalizace kompozitů

Pro hodnocení termických vlastností a krystalizace kompozitu v závislosti na počtu recyklačních cyklů a jeho klimatickém stárnutí byla provedena diferenční snímací kalorimetrie (DSC), jejíž podstatou je porovnávání studovaného a referenčního vzorku v průběhu lineárního ohřevu a chlazení v inertní atmosféře. Principem je udržení stejné teploty obou vzorků ve fázi jejich ohřevu a chlazení, sledována je změna tepelného toku, který se mění, pokud v polymeru dochází k endotermickému, nebo exotermickému ději. Při endotermickém ději teplota vzorku zaostává za teplotou referenčního vzorku a do studovaného vzorku je nutné energii dodávat. Při exotermickém ději teplota studovaného vzorku předbíhá teplotu referenčního vzorku a dodávaná energie klesá. Měření DSC křivky bylo provedeno dle ČSN ISO 11357-1 [88] na kalorimetru DSC 1/700 (Mettler Toledo, Švýcarsko), viz obr. 3.12. Referenčním vzorkem byl vzduch, resp. prázdná hliníková pánvička s víčkem.



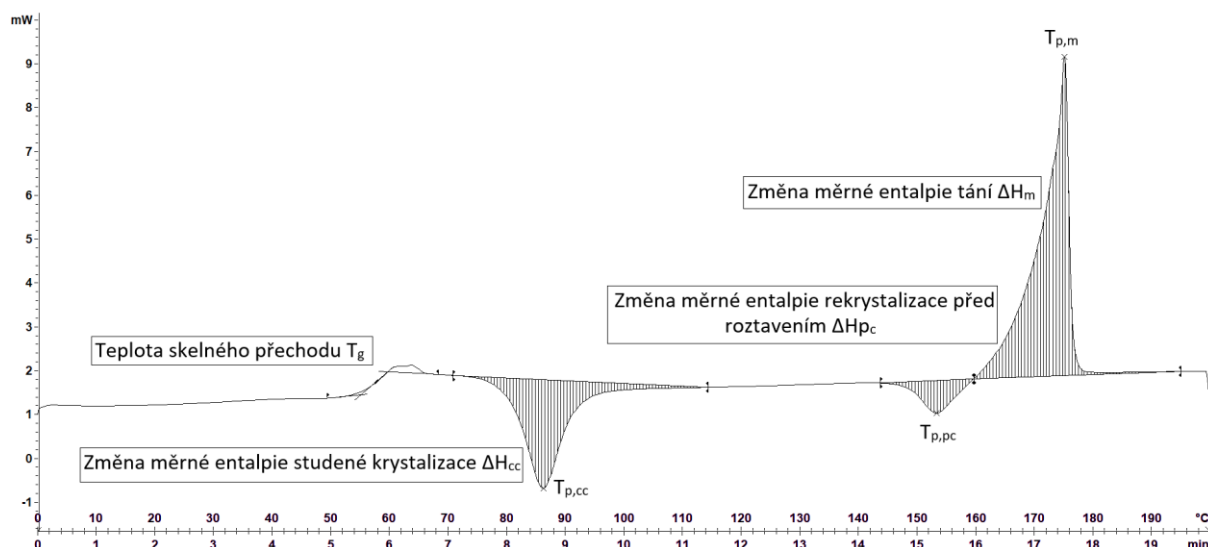
Obr. 3.12 Diferenční snímací kalorimetr Mettler Toledo DSC 1

Vzorky pro měření DSC byly připraveny stejným postupem jako u měření TGA, viz kapitola 3.4.1. Vzorky o hmotnosti (7 ± 1) mg byly zváženy na analytických vahách Mettler Toledo XSE 105DU (Mettler Toledo, Švýcarsko), zalisovány do pánvičky s víčkem a umístěny do zásobníku vzorků, odkud byly postupně zakládány manipulátorem na termoelektrický disk. Teplotní program byl sestaven z fáze dynamického ohřevu $(0 \div 200)$ °C rychlostí 10 °C/min pro odstranění tepelné historie polymeru, která je ovlivněná podmínkami zpracování výrobku, dále z fáze izotermního ohřevu při teplotě 200 °C po dobu 3 min, z fáze chlazení $(200 \div 0)$ °C při rychlosti 10 °C/min a opětovné fáze ohřevu $(0 \div 200)$ °C. Výsledkem měření diferenční snímací kalorimetrie je DSC křivka, viz obr. 3.13.



Obr. 3.13 DSC křivka pro PLLA Luminy L130 s 10 % kávové sedliny ve fázi ohřevu po odstranění tepelné historie materiálu a fáze chlazení při rychlosti 10 °C/min

Termické vlastností byly vyhodnoceny z fáze ohřevu před a po odstranění tepelné historie materiálu a z fáze chlazení. Fáze prvního ohřevu odráží strukturu kompozitního výstřiku před/po klimatickém stárnutí, jež se podílí na jeho vlastnostech. Fáze chlazení a druhého ohřevu (po odstranění tepelné historie materiálu) vypovídá o tepelných vlastnostech kompozitu a schopnosti jeho krystalizace na základě změny molekulové struktury v důsledku opakované mechanické recyklace a klimatického stárnutí. Termické vlastnosti byly hodnoceny na základě teploty skelného přechodu (T_g), teploty tání krystalitů ($T_{p,m}$), teploty primární krystalizace ($T_{p,c}$), teploty rekrystalizace před roztavením ($T_{p,pc}$), teploty studené krystalizace ($T_{p,cc}$), změny měrné entalpie tání (ΔH_m), primární krystalizace (ΔH_c), rekrystalizace před roztavením (ΔH_{pc}) a studené krystalizace (ΔH_{cc}), viz obr. 3.13 a obr. 3.14. Následně byl stanoven celkový stupeň krystalinity (X_c) biokompozitu podle rovnice (3.2). Pro změnu měrné entalpie tání ideálně krystalického PLLA byla použita hodnota 106 J/g, kterou uvádí Sarasua a kol. [89]. Naměřené hodnoty termických vlastností PLLA kompozitů z fáze prvního ohřevu jsou uvedeny v tab. 3.8 (pro kompozit PLLA/KS před stárnutím), v tab. 3.9 (pro kompozit PLLA/KS po stárnutí z fáze chlazení a druhého ohřevu) a v tab. 3.10 a tab. 3.11 (pro kompozit PLLA/KS před/po stárnutí).



Obr. 3.14 DSC křivka pro PLLA Luminy L130 s 10 % kávové sedliny ve fázi ohřevu před odstraněním tepelné historie materiálu

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{pc} - \Delta H_{cc}}{\Delta H_{m100} \cdot (1-x)} \cdot 100 \quad (3.2)$$

Kde je: X_c	celkový stupeň krystalinity	[%]
ΔH_m	změna měrné entalpie tání krystalitů	[J/g]
ΔH_{pc}	změna měrné entalpie rekrystalizace před roztavením	[J/g]
ΔH_{cc}	změna měrné entalpie studené krystalizace	[J/g]
ΔH_{m100}	změna měrné entalpie tání ideálně krystalické PLLA	[J/g]
x	podíl aditiv ve vzorku (0,1)	[-]

Tab. 3.8 Naměřené hodnoty termických vlastností kompozitu PLLA/KS před stárnutím v závislosti na počtu recyklačních cyklů z fáze prvního ohřevu před odstraněním tepelné historie materiálu

Počet recyklačních cyklů	Před stárnutím		1. Ohřev	
	ΔH_{cc} [J/g]	ΔH_{pc} [J/g]	ΔH_m [°C]	X_c [%]
0	25,3	5,8	47,0	17
1	22,7	6,2	45,0	17
2	22,9	5,5	47,0	20
3	24,6	5,5	49,0	20
4	25,4	5,3	48,7	19
5	24,2	5,4	48,7	20
6	25,1	4,9	50,1	21
7	25,6	4,6	47,4	18

Tab. 3.9 Naměřené hodnoty termických vlastností kompozitu PLLA/KS po stárnutí v závislosti na počtu recyklačních cyklů z fáze prvního ohřevu před odstraněním tepelné historie materiálu

Po stárnutí		1. Ohřev			
Počet recyklačních cyklů	ΔH_{cc} [J/g]	ΔH_{pc} [J/g]	ΔH_m [°C]	X_c [%]	
0	23,5	6,3	44,9	16	
1	23,4	6,1	45,7	17	
3	24,1	4,7	46,6	19	
5	24,6	5,3	47,9	19	
7	23,8	4,2	43,4	16	

Tab. 3.10 Naměřené hodnoty termických vlastností kompozitu PLLA/KS před stárnutím v závislosti na počtu recyklačních cyklů z fáze chlazení a druhého ohřevu po odstranění tepelné historie materiálu

Před stárnutím	Chlazení				2. Ohřev				
Počet recyklačních cyklů	$T_{p,c}$ [°C]	ΔH_c [J/g]	$T_{p,cc}$ [J/g]	ΔH_{cc} [J/g]	$T_{p,pc}$ [°C]	ΔH_{pc} [J/g]	$T_{p,m}$ [°C]	ΔH_m [J/g]	X_c [%]
0	102	31,8	-	-	158	2,8	173	42,4	41
1	101	29,7	-	-	158	3,3	173	42,4	41
2	101	32,5	-	-	159	3,2	173	42,7	41
3	103	33,5	-	-	159	2,4	172	44,3	44
4	103	35,0	-	-	160	1,8	173	43,9	44
5	103	37,0	-	-	160	1,3	173	42,3	43
6	104	36,7	-	-	160	1,0	172	42,5	43
7	104	35,1	-	-	161	0,5	173	40,2	42

Tab. 3.11 Naměřené hodnoty termických vlastností kompozitu PLLA/KS po stárnutí v závislosti na počtu recyklačních cyklů z fáze chlazení a druhého ohřevu po odstranění tepelné historie materiálu

Po stárnutí	Chlazení				2. Ohřev				
Počet recyklačních cyklů	$T_{p,c}$ [°C]	ΔH_c [J/g]	$T_{p,cc}$ [J/g]	ΔH_{cc} [J/g]	$T_{p,pc}$ [°C]	ΔH_{pc} [J/g]	$T_{p,m}$ [°C]	ΔH_m [J/g]	X_c [%]
0	100	31,8	-	-	157,78	3,39	173	43,6	42
1	101	29,7	-	-	158,13	4,07	173	43,2	41
3	102	32,5	-	-	159,12	2,32	172	43,3	43
5	104	33,5	-	-	159,77	1,30	173	42,0	43
7	104	35,0	-	-	160,80	0,56	172	37,3	39

Vzhledem ke skutečnosti, že tato diplomová práce navazuje na studii Smrčka [75], zabývající se opakovanou mechanickou recyklací samotné PLLA matrice Luminy L130, bylo v této části práce

využito vzorků z jeho studie, na nichž byla provedena analýza struktury recyklovaných materiálů metodou DSC a tyto výsledky byly následně využity v diskuzi dosažených výsledků při opakované mechanické recyklaci kompozitů PLLA/KS. Naměřená DSC data z recyklovaného PLLA jsou uvedena v tab. 3.12 a tab. 3.13. Touto studií se Smrček ve své práci [75] nezabýval, na rozdíl od stanovení hodnot teploty rozkladu, Vicatovi teploty měknutí, objemového indexu toku taveniny a mechanických vlastností recyklované PLLA.

Tab. 3.12 Naměřené hodnoty termických vlastností biopolymerní matrice PLLA v závislosti na počtu recyklačních cyklů z fáze před odstraněním tepelné historie materiálu

Počet recyklačních cyklů	1. Ohřev			
	ΔH_{cc} [J/g]	ΔH_{pc} [J/g]	ΔH_m [°C]	X_c [%]
0	31,3	6,6	51,1	13
1	29,7	5,8	52,8	16
2	30,6	5,4	53,7	17
3	28,7	5,2	54,1	19
4	29,8	4,9	54,3	19
5	30,3	4,7	53,6	18
6	30,2	4,6	54,6	19
7	30,7	4,4	54,8	19

Tab. 3.13 Naměřené hodnoty termických vlastností biopolymerní matrice PLLA v závislosti na počtu recyklačních cyklů z fáze chlazení a po odstranění tepelné historie materiálu

Počet recyklačních cyklů	Chlazení				2. Ohřev				
	$T_{p,c}$ [°C]	ΔH_c [J/g]	$T_{p,cc}$ [J/g]	ΔH_{cc} [J/g]	$T_{p,pc}$ [°C]	ΔH_{pc} [J/g]	$T_{p,m}$ [°C]	ΔH_m [J/g]	X_c [%]
0	100	4,4	97,8	27,1	158	6,0	174	51,3	17
1	101	38,1	-	-	163	1,4	175	49,0	45
2	107	39,6	-	-	163	0,6	174	48,9	46
3	107	39,4	-	-	163	0,9	174	49,3	46
4	108	41,1	-	-	-	-	174	50,4	48
5	111	41,6	-	-	-	-	175	54,0	51
6	110	42,5	-	-	-	-	175	54,9	52
7	110	42,4	-	-	-	-	174	55,5	52

Pro hodnocení kinetiky krystalizace dle ČSN ISO 11357-7 [90] byla stanovena relativní krystalinita (α_T), která vyjadřuje zlomek krystalizační frakce polymerního kompozitu při dané teplotě (T) a je dána rovnicí (3.3). Pro vyjádření závislosti relativní krystalinity (α_T) na době krystalizace (t_c) bylo nutné tuto dobu vyjádřit dle rovnice (3.4). Grafické znázornění průběhu relativní krystalinity na teplotě a čase pro kompozity PLLA/KS v závislosti na stupni recyklace a podmínkách klimatického stárnutí a samotné matrice PLLA je uvedeno na obr. 3.15 až obr. 3.20. Dále je také uvedeno porovnání relativní krystalinity na teplotě a na čase nultého a sedmého recyklačního stupně kompozitu PLLA/KS před

a po klimatickém stárnutí a samotnou PLLA matrici, viz obr. 3.21 až obr. 3.23. Vzorky kompozitu PLLA/KS před klimatickým stárnutím jsou označovány jako (0-7) NZ, kde (0-7) znamená počet recyklačních cyklů a vzorky po stárnutí jako (0-7) Z. Vzorky samotné recyklované PLLA matrice jsou označeny pouze recyklačními stupni (0-7).

$$\alpha_T = \frac{\Delta H_T}{\Delta H_c} \cdot 100 \quad (3.3)$$

Kde je: α_T relativní krystalinita [%]

ΔH_T změna entalpie krystalizace při dané teplotě (T) [J/g]

ΔH_c změna celkové entalpie krystalizace při neizotermickém chlazení [J/g]

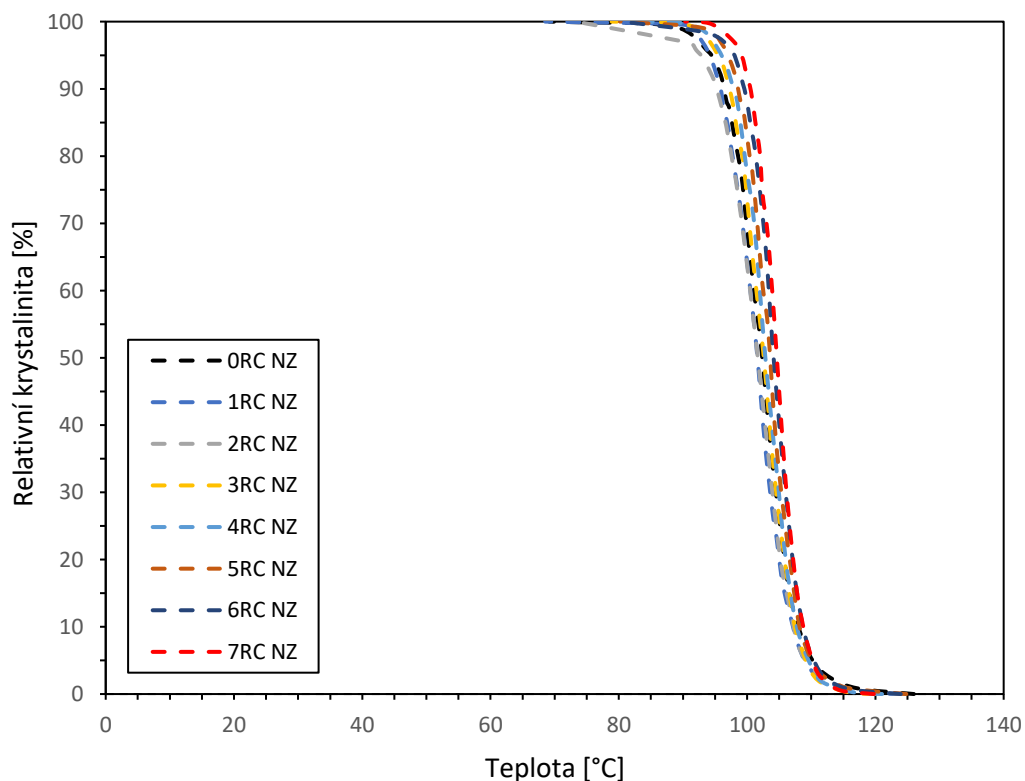
$$t_c = \frac{T_1 - T}{v} \quad (3.4)$$

Kde je: t_c doba krystalizace [%]

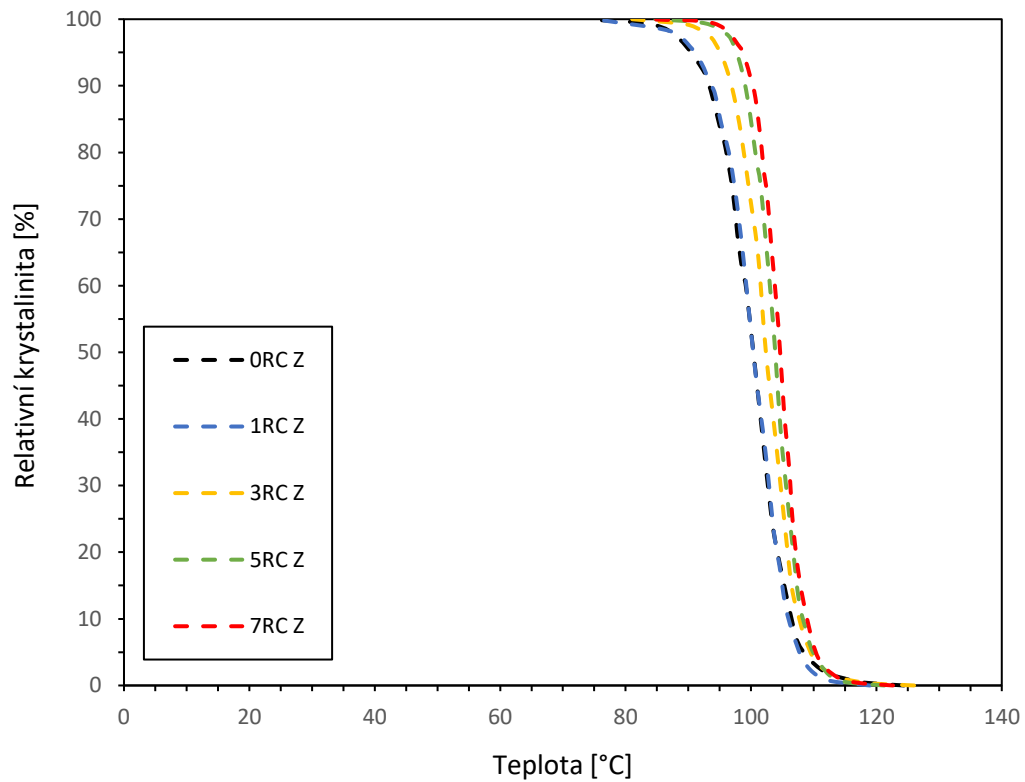
T_1 počáteční teplota krystalizace [°C]

T teplota krystalizace v daném čase [°C]

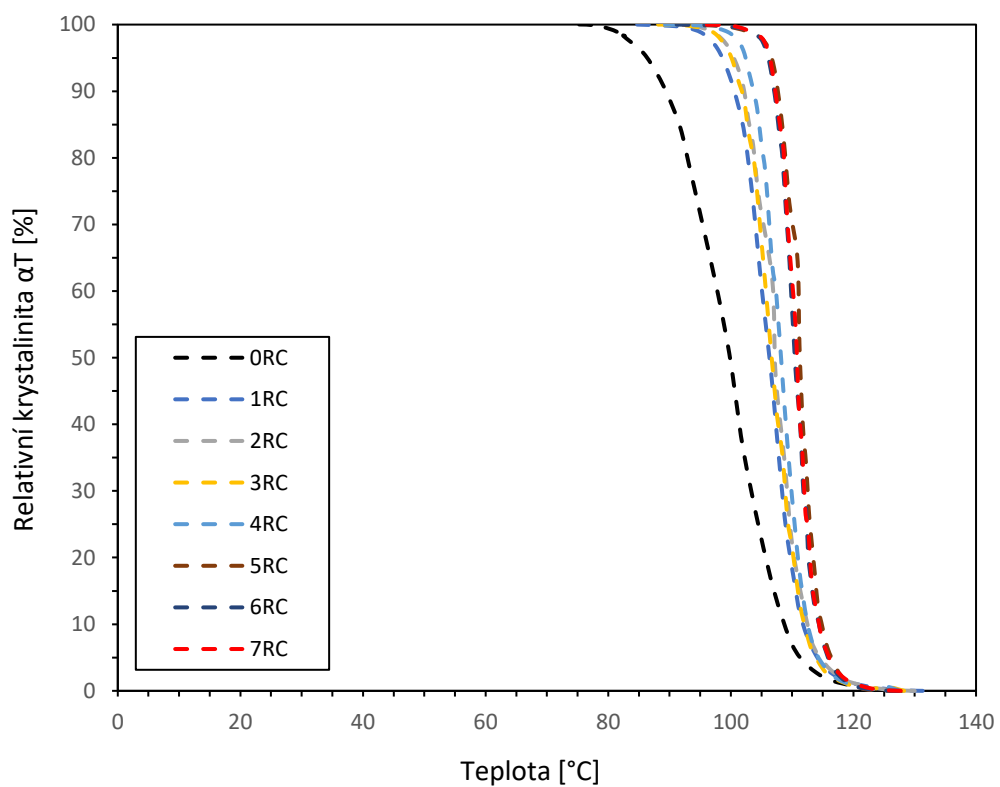
v rychlost chlazení [°C/min]



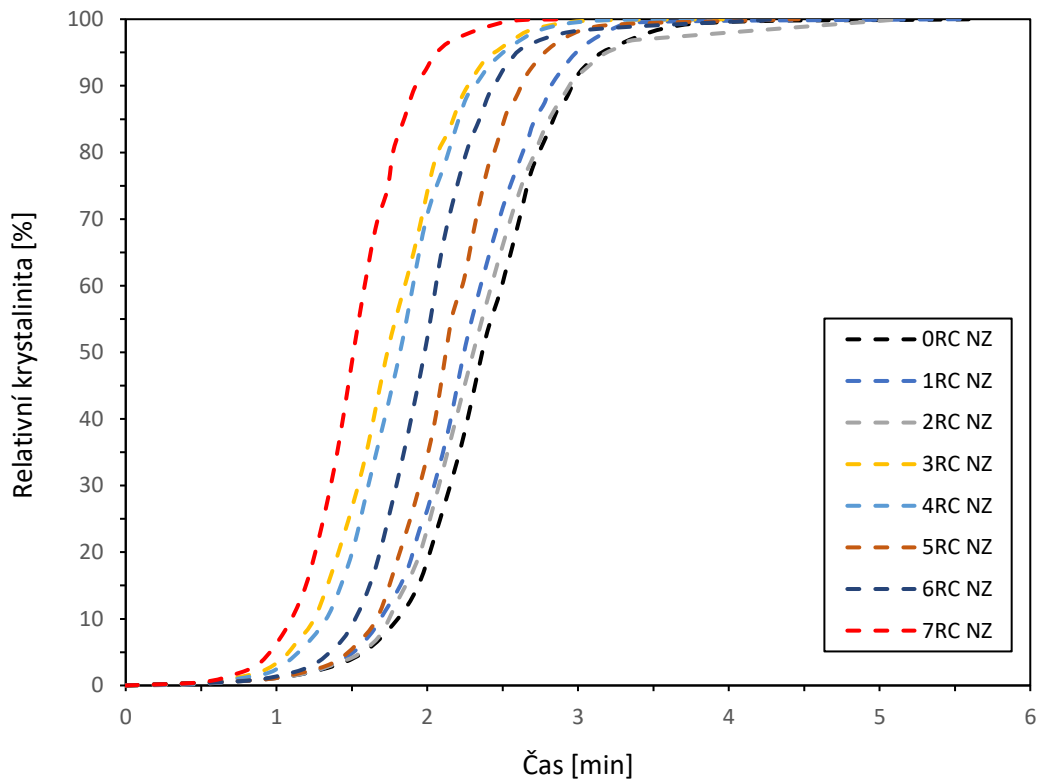
Obr. 3.15 Závislost relativní krystalinity na teplotě u recyklovaného kompozitu PLLA/KS před stárnutím



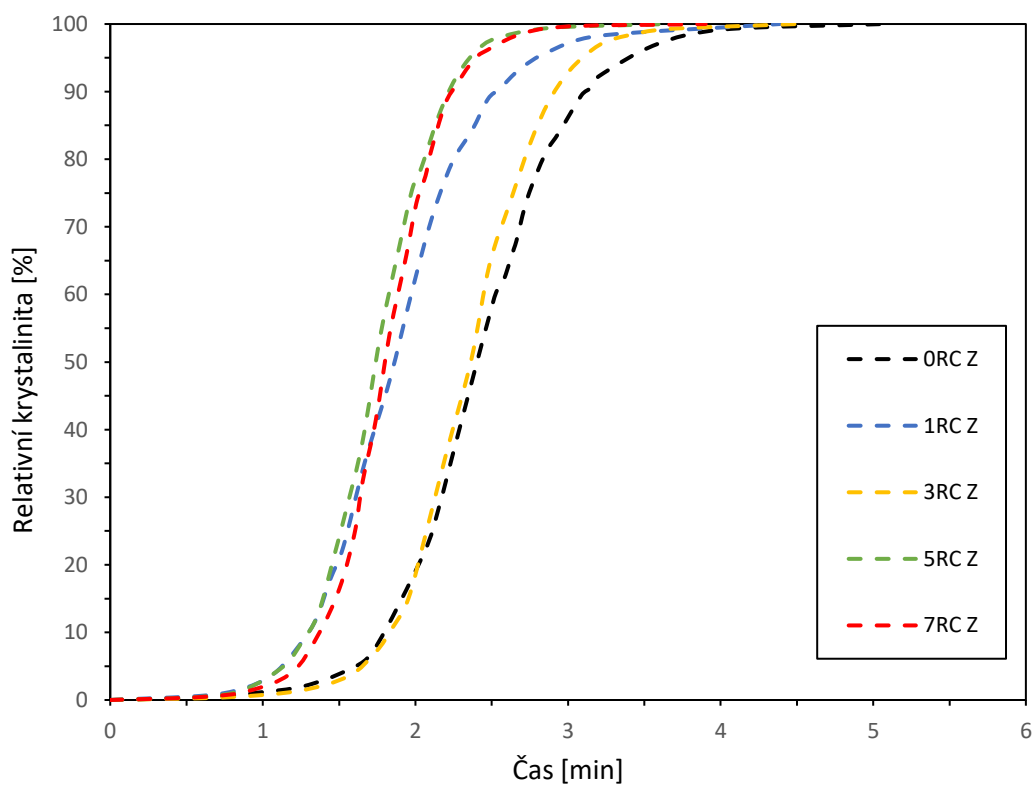
Obr. 3.16 Závislost relativní krystalinity na teplotě recyklovaného kompozitu PLLA/KS po stárnutí



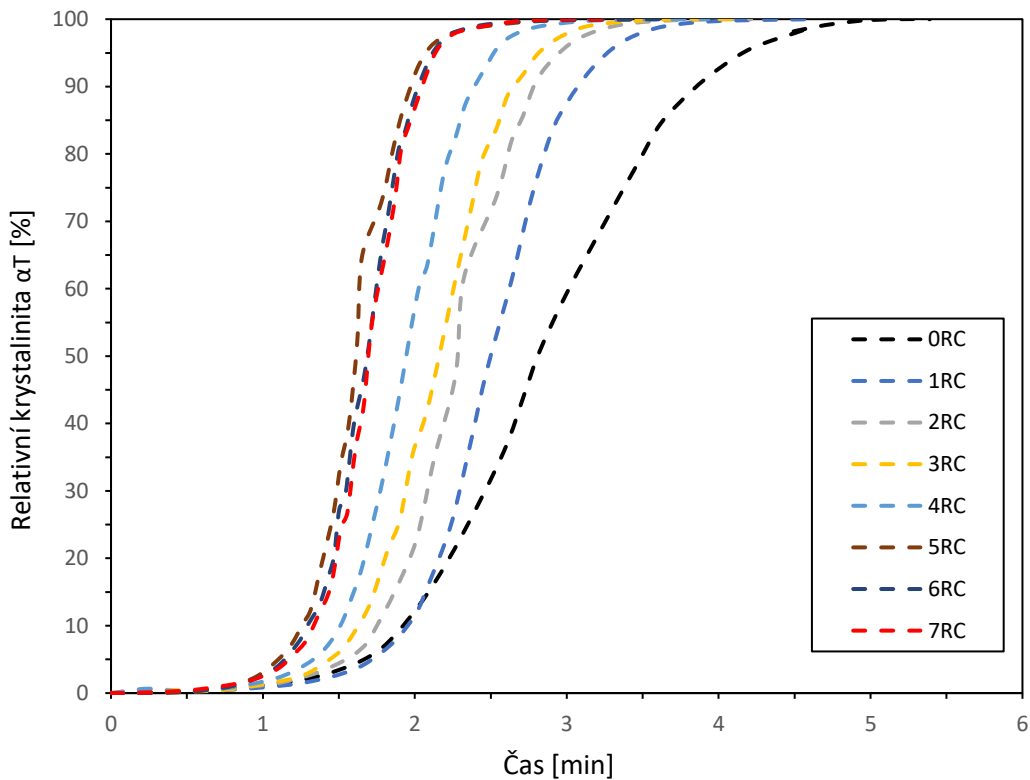
Obr. 3.17 Závislost relativní krystalinity na teplotě u recyklované PLLA



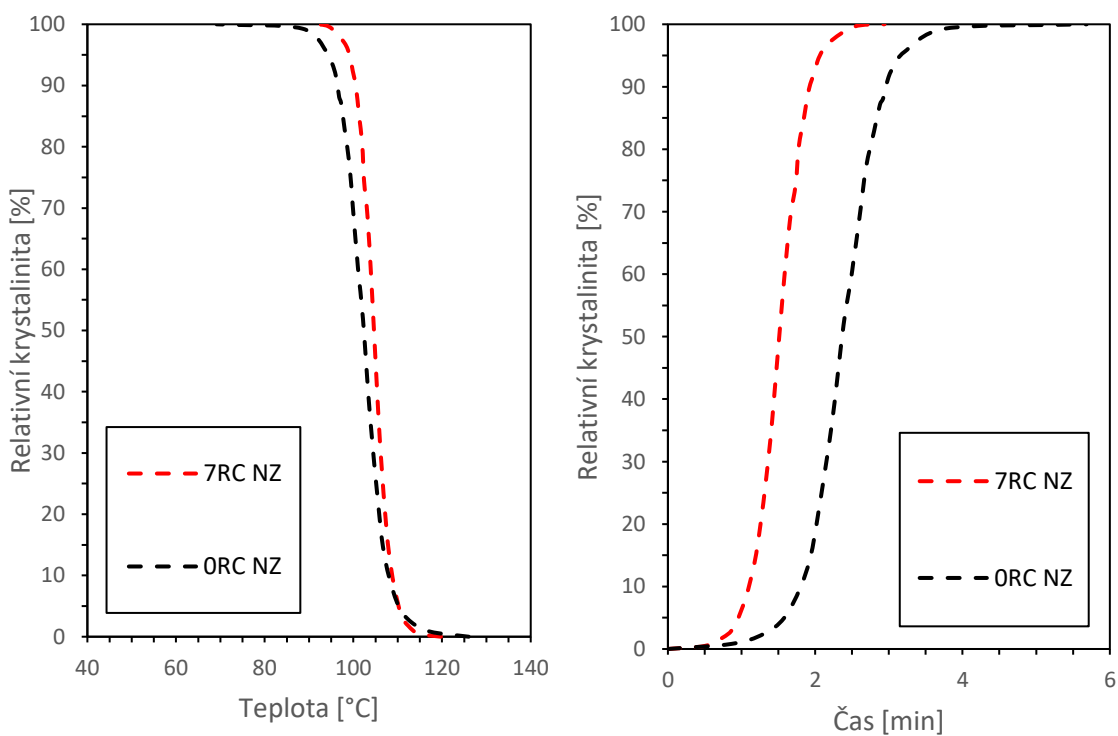
Obr. 3.18 Závislost relativní krystalinity na čase u recyklovaného kompozitu PLLA/KS před stárnutím



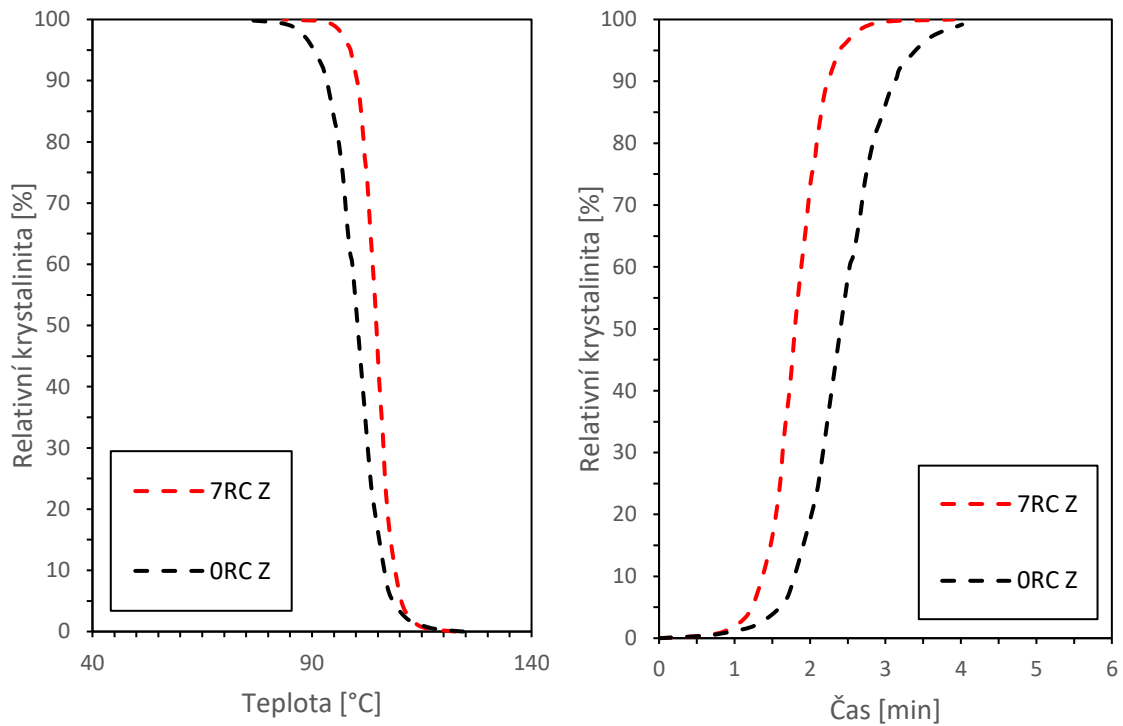
Obr. 3.19 Závislost relativní krystalinity na čase u recyklovaného kompozitu PLLA/KS po stárnutím



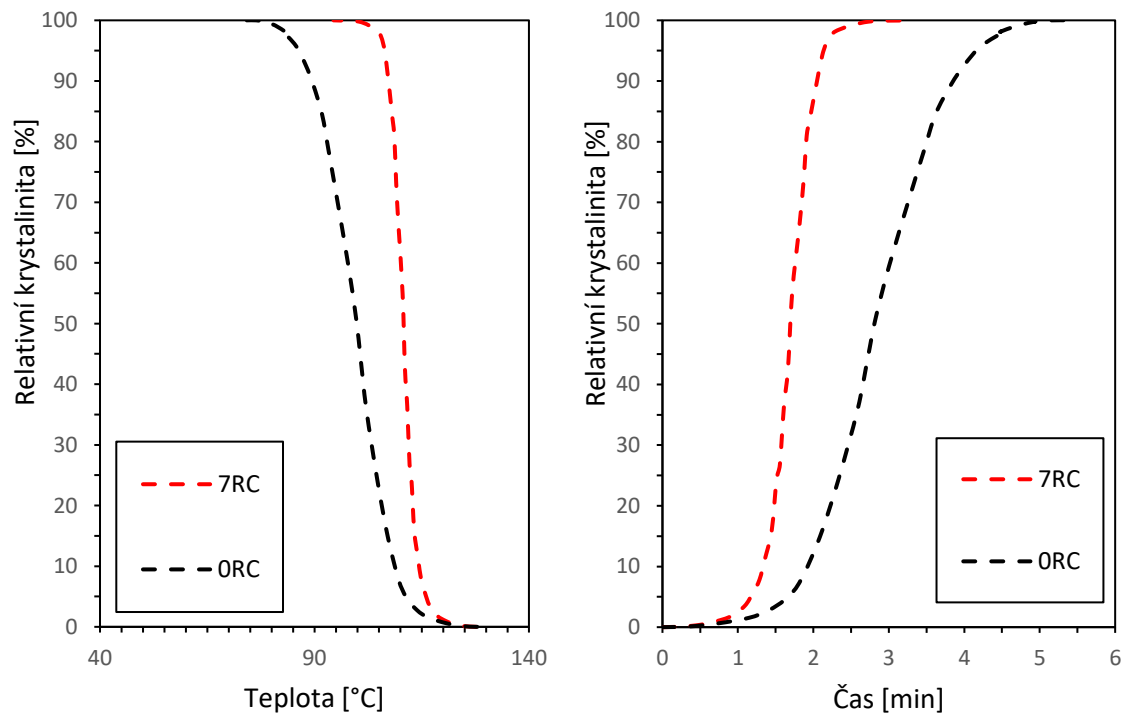
Obr. 3.20 Závislost relativní krystalinity na čase u recyklované PLLA



Obr. 3.21 Porovnání závislosti relativní krystalinity na teplotě a čase u nultého a sedmého recyklačního cyklu kompozitu PLLA/KS před stárnutím



Obr. 3.22 Porovnání závislosti relativní krystalinity na teplotě a čase u nultého a sedmého recyklačního cyklu kompozitu PLLA/KS po stárnutí



Obr. 3.23 Porovnání závislosti relativní krystalinity na teplotě a čase u nultého a sedmého recyklačního cyklu PLLA

Pro další zhodnocení kinetiky krystalizace lze využít Avramiho rovnici (3.5), která vyjadřuje nárůst krystalického podílu v průběhu krystalizace polymeru. Avramiho rovnice byla původně používána pouze pro izotermickou krystalizaci. Pro neizotermickou krystalizaci je využívána upravená rovnice (3.6) podle Jeziornyho [91]. Po dvojnásobném zlogaritmování Avramiho rovnice byla získána lineární závislost z rovnice (3.7) a pomocí lineární regrese byl stanoven Avramiho exponent (n), který popisuje růst nadmolekulární struktury (sférolitů) a rychlostní konstanta (Z). Následně byl z rovnice (3.8) vypočten poločas krystalizace ($t_{0,5}$) a upravená Avramiho rychlostní krystalizační konstanta (K_j), která je na rozdíl od rychlostní konstanty (Z) závislá na Avramiho exponentu, viz rovnice (3.6). Vypočtené hodnoty jsou uvedeny v tab. 3.14.

Tab. 3.14 Vypočtené hodnoty kinetiky krystalizace pomocí Avramiho rovnice kompozitu PLLA/KS a PLLA v závislosti na počtu recyklačních cyklů

PLLA/KS před stárnutím				
Počet recyklačních cyklů	n [-]	Z [min ⁻ⁿ]	$t_{0,5}$ [min]	K_j [°/min]
0	5,6	0,005	2,4	0,91
1	5,9	0,005	2,3	0,91
2	5,5	0,006	2,4	0,91
3	4,8	0,041	1,8	0,94
4	5,3	0,027	1,9	0,93
5	6,1	0,006	2,2	0,92
6	6,1	0,010	2,0	0,93
7	5,2	0,072	1,5	0,95
PLLA/KS po stárnutí				
Počet recyklačních cyklů	n [-]	Z [min ⁻ⁿ]	$t_{0,5}$ [min]	K_j [°/min]
0	5,1	0,007	2,4	0,91
1	4,6	0,034	1,9	0,93
3	6,1	0,003	2,4	0,91
5	5,5	0,029	1,8	0,94
7	5,9	0,019	1,8	0,94
PLLA				
Počet recyklačních cyklů	n [-]	Z [min ⁻ⁿ]	$t_{0,5}$ [min]	K_j [°/min]
0	3,9	0,010	2,9	0,89
1	3,8	0,012	2,9	0,89
2	5,5	0,006	2,4	0,91
3	4,7	0,015	2,2	0,91
4	4,5	0,028	2,0	0,92
5	5,4	0,043	1,7	0,94
6	5,1	0,041	1,7	0,94
7	5,2	0,072	1,5	0,95

$$\alpha_T = 1 - e^{-(K_a \cdot t_c)^n} \quad (3.5)$$

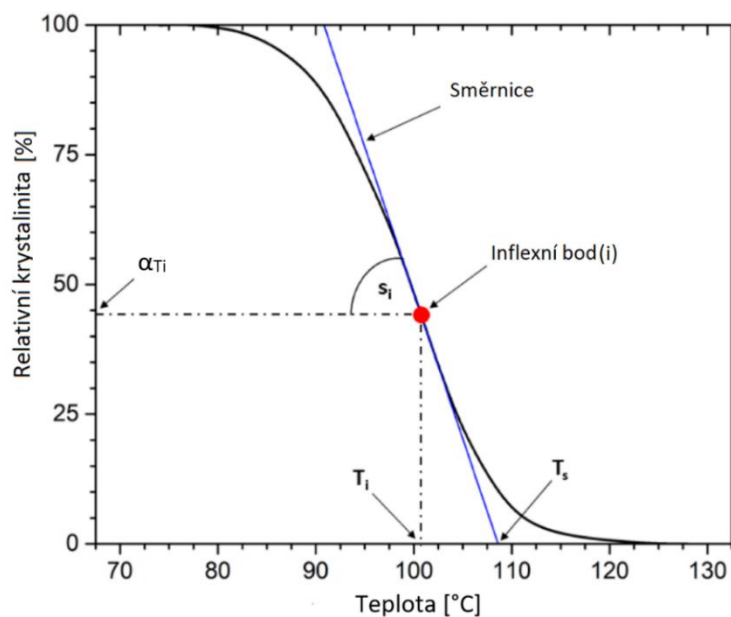
$$\ln K_j = \frac{\ln K_a}{v} \quad (3.6)$$

$$\log[-\ln(1 - \alpha_T)] = \log Z + n \cdot \log t_c \quad (3.7)$$

$$t_{0,5} = \left(\frac{\ln 2}{Z}\right)^{1/n} \quad (3.8)$$

Kde je:	α_T	relativní krystalinita	[%]
	K_a	Avramiho rychlostní krystalizační konstanta	[min ⁻¹]
	t_c	čas krystalizace	[min]
	n	Avramiho exponent	[-]
	K_j	upravená Avramiho rychlostní krystalizační konstanta	[°C ⁻¹]
	v	rychlost chlazení	[°C/min]
	Z	rychlostní konstanta	[min ⁻¹]
	$t_{0,5}$	poločas krystalizace	[min]

Výsledky získané Avramiho metodou závisí na přesnosti odvození počátku krystalizace, který je při DSC značně subjektivní. To může být eliminováno Kratochvílovou-Kelnarovou metodou [92]. Postup této metody je založen na určení inflexního bodu křivky vyjadřující závislost relativní krystalinity (α_T) na teplotě (obr 3.24).



Obr. 3.24 Vyhodnocení neizoterní kinetiky krystalizace dle metody Kratochvíla a Kelnara

Ze směrnice tangenty k inflexnímu bodu (s_i) je stanovena číselná hodnota rychlosti krystalizace, která určuje kinetiku krystalizace daného polymerního systému. Dalšími parametry kinetiky krystalizace podle Kratochvíla a Kelnara jsou: počáteční teplota krystalizace (T_s), teplota inflexního bodu (T_i), která vyjadřuje teplotu při maximální rychlosti krystalizace a relativní krystalinita inflexního bodu (α_{Ti}). Vypočtené hodnoty jsou uvedeny v tab. 3.15 pro kompozit PLLA/KS a tab. 3.16 pro samotnou biopolymerní matici PLLA.

Tab. 3.15 Vypočtené parametry kinetiky krystalizace vyhodnocené Kratochvíl-Kelnar metodou pro kompozit PLLA/KS před a po klimatickém stárnutí

PLLA/KS				
Před stárnutím	T_s	T_i	α_{Ti}	s_i
Počet recyklačních cyklů	[°C]	[°C]	[%]	[1/°C]
0	109	101,8	54,7	7,2
1	106	98,0	45,7	10,9
2	108	101,5	51,6	8,3
3	107	102,5	50,4	10,7
4	107	102,2	57,1	11,5
5	107	103,9	45,3	13,3
6	108	103,5	53,7	11,9
7	109	105,1	45,0	12,8
Po stárnutí	T_s	T_i	α_{Ti}	s_i
Počet recyklačních cyklů	[°C]	[°C]	[%]	[1/°C]
0	106	100,9	44,7	9,2
1	107	100,6	48,8	8,0
3	108	103,0	45,6	9,0
5	109	103,9	48,8	10,6
7	108	104,8	48,5	14,7

Tab. 3.16 Vypočtené parametry kinetiky krystalizace vyhodnocené Kratochvíl-Kelnar metodou pro samotnou biopolymerní matici PLLA

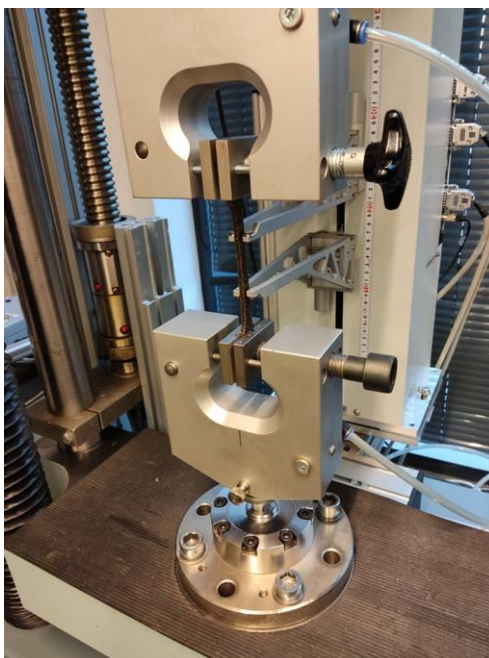
PLLA				
Počet recyklačních cyklů	T_s	T_i	α_{Ti}	s_i
	[°C]	[°C]	[%]	[1/°C]
0	109	100,8	44,1	5,6
1	112	106,3	48,9	9,4
2	112	107,3	49,9	10,3
3	112	106,3	54,4	10,0
4	112	108,4	47,1	11,7
5	115	111,5	47,6	15,7
6	114	110,6	49,3	15,0
7	114	110,9	46,8	15,3

3.3 Stanovení mechanických vlastností

Degradační procesy opakované mechanické recyklace mají výrazný vliv na užité vlastnosti PLLA kompozitu. Pro určení změny mechanických vlastností v průběhu recyklačních cyklů byly měřeny tahové, ohybové a rázové vlastnosti PLLA/KS.

3.3.4 Stanovení tahových vlastností

Pro vyhodnocení tahových vlastností zkoumaného kompozitu byl změřen modul pružnosti v tahu (E_t), mez pevnosti v tahu (σ_m) a poměrné prodloužení při přetržení (ϵ_b), resp. celková tažnost. Tahové vlastnosti byly stanoveny na zkušebních tělesech typu 1A dle ČSN ISO 527-2 [93] na laboratorním trhacím zařízení LabTest (Labortech, Česká Republika), viz. obr. 3.25, se snímací hlavou o rozsahu 10 000 N.



Obr. 3.25 Zařízení pro trhací zkoušky TiraTest 2300

Pro měření deformace byl použit kontaktní průtahoměr MFX 500-B (Mess & Feinwerktechnik, Německo). Vzdálenost mezi čelistmi byla 115 mm a počáteční délka měřeného vzorku 50 mm. Před samotným měřením byla změřena šířka a tloušťka vzorku a poté byl vzorek upnut do čelistí stroje a zatížen tahovou silou. Měřené hodnoty byly zaznamenávány ve formě grafické závislosti napětí na deformaci od okamžiku dosažení nastaveného předpětí 2 N v souladu s normou ČSN EN ISO 527-1 [94]. Modul pružnosti v tahu (E_t) byl stanoven dle rovnice (3.9) při zkušební rychlosti 1 mm/min, která odpovídá přibližně rychlosti deformace 1 %/min dle ČSN ISO 527-1 [94] až do poměrného prodloužení 0,3 %. V tomto okamžiku byla rychlost zvýšena na hodnotu 5 mm/min, při které byly stanoveny hodnoty meze pevnosti v tahu a poměrného prodloužení při přetržení pomocí rovnic

(3.10) a (3.11). Střední hodnoty výsledků z deseti měření tahových vlastností jsou uvedeny v tab. 3.17.

$$E_t = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \cdot 100 \quad (3.9)$$

Kde je: E_t modul pružnosti v tahu [MPa]

σ_1 napětí v tahu při poměrném prodloužení $\varepsilon_1 = 0,05 \%$ [MPa]

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

$$\sigma_m = \frac{F_m}{A} \quad (3.10)$$

Kde je: σ_m mez pevnosti v tahu [MPa]

F_m maximální síla [N]

A počáteční průřez zkušební tělesa [mm²]

$$\varepsilon_b = \frac{\Delta L}{\Delta L_o} \cdot 100 \quad (3.11)$$

Kde je: ε_b poměrné prodloužení při přetržení [%]

ΔL zvětšení počáteční měřené délky zkušební tělesa [mm]

ΔL_o počáteční délka zkušební tělesa [mm]

Tab. 3.17 Střední hodnoty tahových vlastností kompozitu PLLA/KS

Před stárnutím		E_t			σ_m			ε_b	
Počet cyklů		[MPa]			[MPa]			[%]	
0	3623	±	63	38,5	±	0,5	4,8	±	0,6
1	3724	±	15	39,5	±	0,3	3,9	±	0,6
2	3707	±	48	38,8	±	0,4	3,8	±	0,7
3	3715	±	35	37,6	±	0,3	3,7	±	0,5
4	3667	±	28	37,0	±	0,3	3,2	±	0,3
5	3695	±	39	37,0	±	0,2	2,4	±	0,2
6	3677	±	15	36,4	±	0,3	1,9	±	0,1
7	3706	±	25	35,8	±	0,5	1,5	±	0,1
Po stárnutí		E_t			σ_m			ε_b	
Počet cyklů		[MPa]			[MPa]			[%]	
0	3532	±	133	41,3	±	0,6	2,5	±	0,3
1	3625	±	113	41,0	±	0,5	2,1	±	0,4
3	3636	±	84	39,4	±	0,3	2,0	±	0,2
5	3484	±	295	38,0	±	1,9	1,6	±	0,3
7	3650	±	134	32,1	±	4,3	1,1	±	0,3

3.3.2 Stanovení ohybových vlastností

Pro vyhodnocení ohybových vlastností zkoumaného kompozitu byl měřen modul pružnosti v ohybu (E_f) a mez pevnosti v ohybu (σ_{fM}) na zkušebních tělech mechanicky obrobených z tahových vzorků 1A o délce ($80,0 \pm 2,0$) mm, šířce ($10,0 \pm 0,2$) mm a tloušťce ($4,0 \pm 0,2$) mm na zařízení Hounsfield H10KT (Tinius Olsen, USA), viz obr. 3.26.



Obr. 3.26 Zařízení pro zkoušku ohybem Hounsfield H10KT

Během měření bylo nastaveno předpětí na hodnotu 2 N dle ČSN EN ISO 178 [95] a byla měřena grafická závislost napětí na deformaci umožňující stanovení hodnot meze pevnosti v ohybu (σ_{fM}) a napětí při deformaci 0,05 % a 0,25 %, z nichž byl stanoven modul pružnosti (E_f) dle rovnice (3.12). Střední hodnoty výsledků z šesti měření ohybových vlastností jsou uvedeny v tab. 3.18.

$$E_f = \frac{\sigma_{f2} - \sigma_{f1}}{\varepsilon_{f2} - \varepsilon_{f1}} \cdot 100 \quad (3.12)$$

Kde je: E_f modul pružnosti v ohybu [MPa]

σ_{f1} napětí v ohybu při deformaci $\varepsilon_{f1} = 0,05$ % [MPa]

σ_{f2} napětí v ohybu při deformaci $\varepsilon_{f2} = 0,25$ % [MPa]

Tab. 3.18 Střední hodnoty ohybových vlastností kompozitu PLLA/KS

Před stárnutím		E_f			σ_{fM}		
Počet recyklačních cyklů		[MPa]			[MPa]		
0	3631	±	49	80,2	±	0,6	
1	3609	±	107	78,6	±	0,3	
2	3490	±	99	69,7	±	2,0	
3	3620	±	35	69,8	±	1,7	
4	3574	±	68	62,5	±	1,5	
7	3571	±	53	47,1	±	0,9	

Po stárnutí		E_f			σ_{fM}		
Počet recyklačních cyklů		[MPa]			[MPa]		
0	3696	±	50	60,1	±	6,6	
1	3733	±	31	51,9	±	7,6	
3	3668	±	50	43,0	±	8,4	
5	3667	±	68	32,0	±	6,7	
7	3564	±	57	20,7	±	3,5	

3.3.3. Stanovení rázových vlastností

Pro vyhodnocení rázových vlastností kompozitu byla měřena rázová houževnatost metodou Charpy (a_{CU}). Měření bylo provedeno na zařízení Ceast Resil 5.5 (Ceast, Itálie), viz obr. 3.27, s rychlostí rázu 2,9 m/s podle ISO 179-1/1eU [96] na zkušebních tělesech mechanicky obroběných z těles 1A, resp. A.



Obr. 3.27 Zařízení pro zkoušku rázové houževnatosti metodou Charpy Ceast Resil 5.5

Před samotným zkoušením byla u vzorků měřena šířka a tloušťka a následně byly vzorky umístěny mezi dvě podpory tak, aby směr rázu kladiva byl na užší stranu. Při zkoušce se zaznamenávala energie potřebná k přeražení zkušebních vzorků, která byla korigována na ztráty třením. Všechny vzorky byly přeraženy typem porušení C, tj. úplným přeražením. Nominální energie Charpyho kladiva byla 5 J, což splňuje podmínku, že energie absorbovaná při rázu musí být v rozmezí (10 - 80) % energie kladiva. Rázová houževnatost (a_{cU}) byla stanovena rovnicí (3.13). Střední hodnoty výsledků z deseti měření rázových vlastností jsou uvedeny v tab. 3.19.

$$a_{cU} = \frac{E_c}{h \cdot b} \cdot 10^3 \quad (3.13)$$

Kde je: a_{cU}	rázová houževnatost	[kJ/m ²]
E_c	korigovaná energie potřebná pro přeražení zkušebního tělesa	[J]
h	tloušťka zkušebního tělesa	[mm]
b	šířka zkušebního tělesa	[mm]

Tab. 3.19 Střední hodnoty rázových vlastností biokompozitu PLLA/KS před a po klimatickém stárnutí

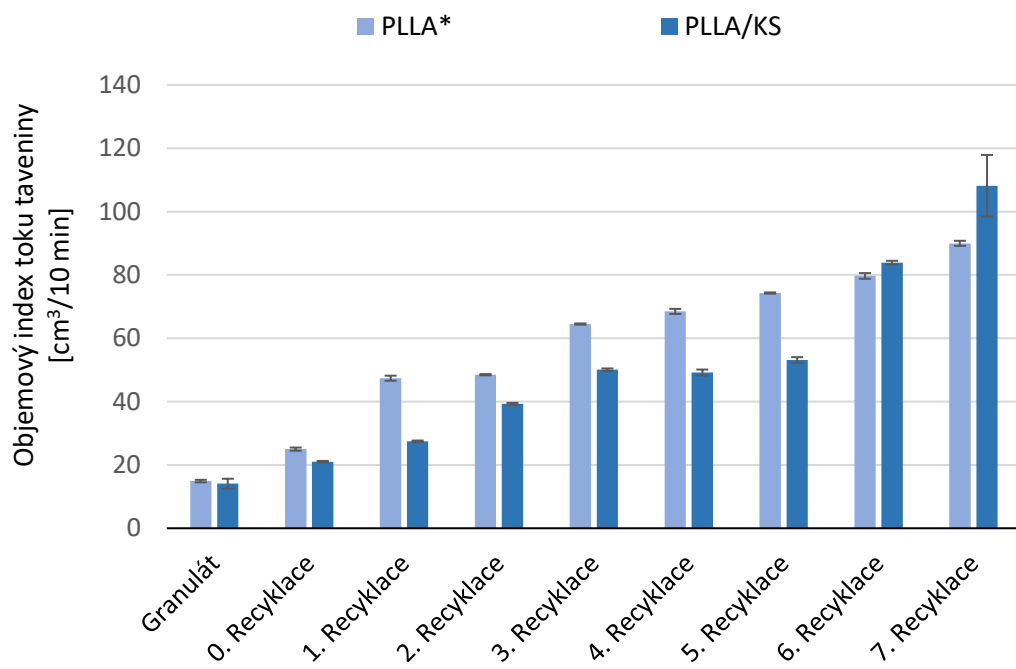
Před stárnutím		a_{cU}	Po stárnutí		a_{cU}
Počet recyklačních cyklů		[kJ/m ²]	Počet recyklačních cyklů		[kJ/m ²]
0		9,8 ± 2,2	0		8,3 ± 2,0
1		11,9 ± 1,4	1		7,0 ± 1,2
2		10,9 ± 1,6	3		6,5 ± 1,5
3		9,3 ± 1,4	5		4,6 ± 0,7
4		10,1 ± 0,9	7		4,0 ± 1,5
5		10,2 ± 1,7			
6		9,9 ± 1,9			
7		10,2 ± 1,2			

4 Hodnocení a diskuze výsledků

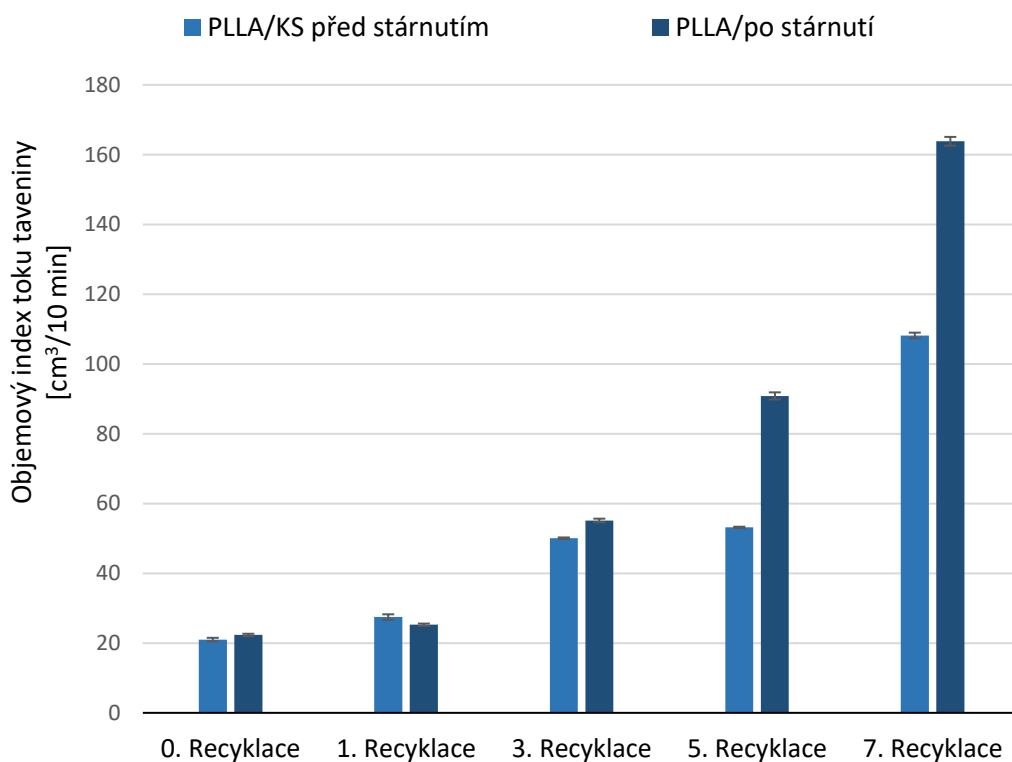
Tato část se zabývá vyhodnocením vlivu opakované mechanické recyklace na vlastnosti a strukturu PLLA kompozitů s 10 % kávové sedliny. Sledován byl také vliv recyklace na životnosti výstřiků, resp. změnu jejich vlastností v průběhu klimatického stárnutí. V rámci experimentální studie byly vstřikováním zhotoveny vzorky v sedmi recyklačních cyklech, u kterých byla sledována změna reologických, termických, mechanických a strukturních vlastností, které se v průběhu opakované mechanické recyklace mohou měnit v důsledku degradačních procesů. Experimentálně zjištěné výsledky u kompozitu PLLA/KS jsou v následujících kapitolách porovnány s výsledky naměřenými u opakované mechanické recyklace samotné biopolymerní matrice PLLA Luminy L130 publikované Smrčkem [75].

4.1 Hodnocení z hlediska reologických vlastností

Tato kapitola je věnována hodnocení reologických vlastností tavenin studovaného kompozitu. Reologické vlastnosti byly vyhodnoceny na základě měření objemového indexu toku taveniny (MVR). Z naměřených hodnot je zřejmé, že s rostoucím počtem recyklačních cyklů roste u kompozitního materiálu index toku taveniny, což je způsobeno porušováním makromolekulárních řetězců biokompozitu. To potvrzují také předchozí studie např. Pillina a kol. [72] a Smrčka [75]. Při sedmém recyklačním cyklu byla hodnota indexu toku taveniny kompozitu PLLA/KS více než sedmkrát vyšší než u naměřených hodnot granulátu, viz obr. 4.1. Zajímavým zjištěním je, že do pátého stupně recyklace vykazovala tavenina kompozitu menší nárůst indexu toku, než tomu bylo u recyklované PLLA, a to téměř o 30 % v pátém stupni. Tento jev lze vysvětlit tak, že díky nukleačnímu efektu kávové sedliny vzrostl u kompozitu stupeň krystalinity, který měl menší podíl amorfní části, jež podléhá degradaci snáze než krystalická, jak uvádí např. Pistner a kol. [97]. Po pátém recyklačním cyklu již kompozit PLLA/KS vykazoval větší index toku než recyklovaná biopolymerní matrice PLLA a u sedmého stupně recyklace byl o cca 20 % větší než u PLLA, což může být vysvětleno oslabením mezifázového rozhraní mezi plnivem a matricí v důsledku tepelné degradace materiálu, případně jeho termooxidace, při opakovaném zpracování. Dalším možným vlivem může být tepelná degradace plniva. U vzorků, které byly vystaveny klimatickému stárnutí lze jednoznačně konstatovat, že stárnutí mělo další negativní vliv na strukturu biokompozitu, zejména při jeho vyšším stupni recyklace. U sedmého recyklačního stupně byl zaznamenán více než 50 % nárůst hodnot indexu toku taveniny, než u PLLA/KS před stárnutím, viz obr. 4.2. Z výsledků je zřejmé, že v průběhu stárnutí bude díl z recyklovaného materiálu podléhat výraznějším změnám struktury kompozitu, které mohou mít vliv na jeho užité vlastnosti a životnost.



Obr. 4.1 Objemový index toku taveniny PLLA a PLLA/KS v závislosti na počtu recyklačních cyklů (*pro porovnání převzato z publikace Smrčka [75])

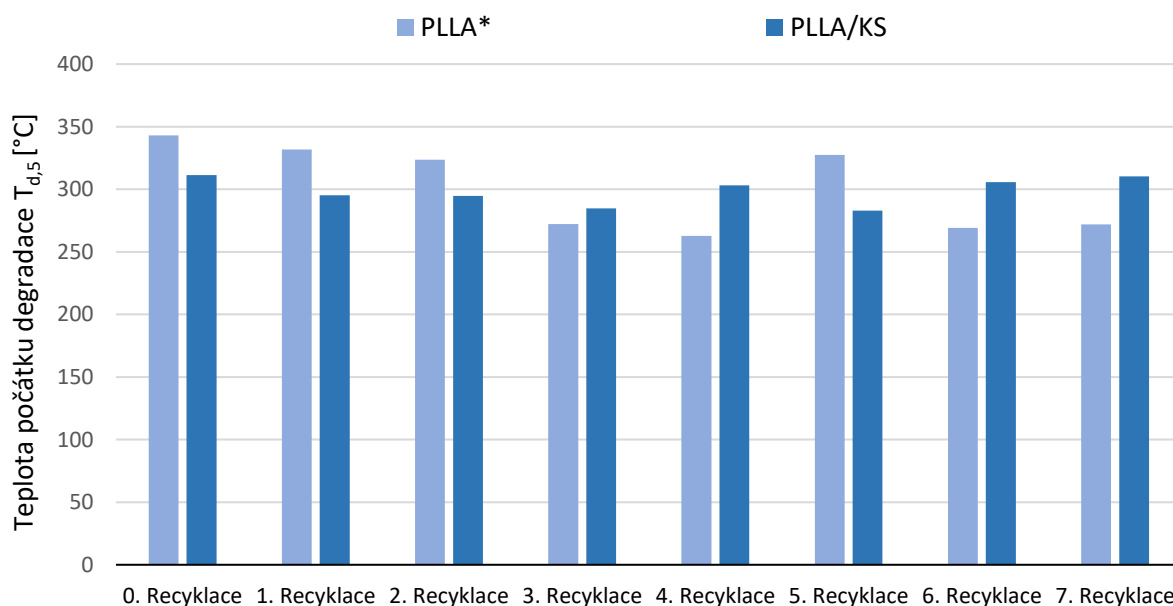


Obr. 4.2 Objemový index toku taveniny PLLA/KS před stárnutím a po stárnutí v závislosti na počtu recyklačních cyklů

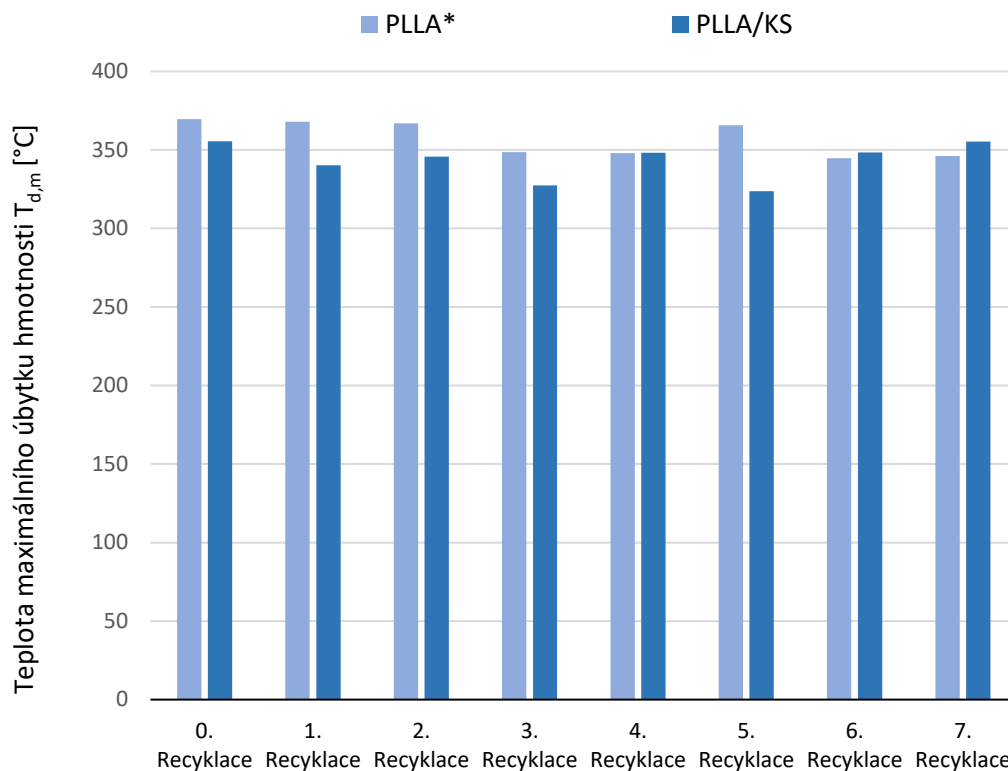
4.2 Hodnocení z hlediska termických vlastností

Tato kapitola je věnována hodnocení termických vlastností studovaného biokompozitu. Z termogravimetrické analýzy bylo zjištěno, že na rozdíl od samotné biopolymerní matrice PLLA, neměla mechanická recyklace u biokompozitu PLLA/KS výrazný vliv na počátek teploty degradace ($T_{d,5}$) ani na teplotu maximálního úbytku hmotnosti ($T_{d,m}$), viz obr. 4.3 a obr. 4.4. Nutno ale poznamenat, že kávová sedlina snížila hodnoty teplot $T_{d,5}$ i $T_{d,m}$ oproti PLLA matrici. U nultého cyklu mechanické recyklace byla hodnota teploty $T_{d,5}$ u PLLA/KS o cca 9 % nižší než u PLLA a $T_{d,m}$ cca o 4 % nižší. To potvrzuje, že kávová sedlina má vliv na rychlejší degradaci biokompozitu, jak uvádí ve své studii také Mendes a kol. [98]. Zajímavým zjištěním je, že klimatické stárnutí nemělo negativní vliv na teplotu degradace kompozitu s rostoucím recyklačním cyklem, viz obr. 4.5 a obr 4.6. I když v průběhu stárnutí teplota degradace kompozitu výrazně neklesala, mohlo docházet ke vzniku jiných poruchových center, které zapříčinily štěpení řetězců makromolekul, jež může být příčinou změn mechanických vlastností kompozitů, např. snížení rázové houževnatosti, viz kap. 4.4 apod.

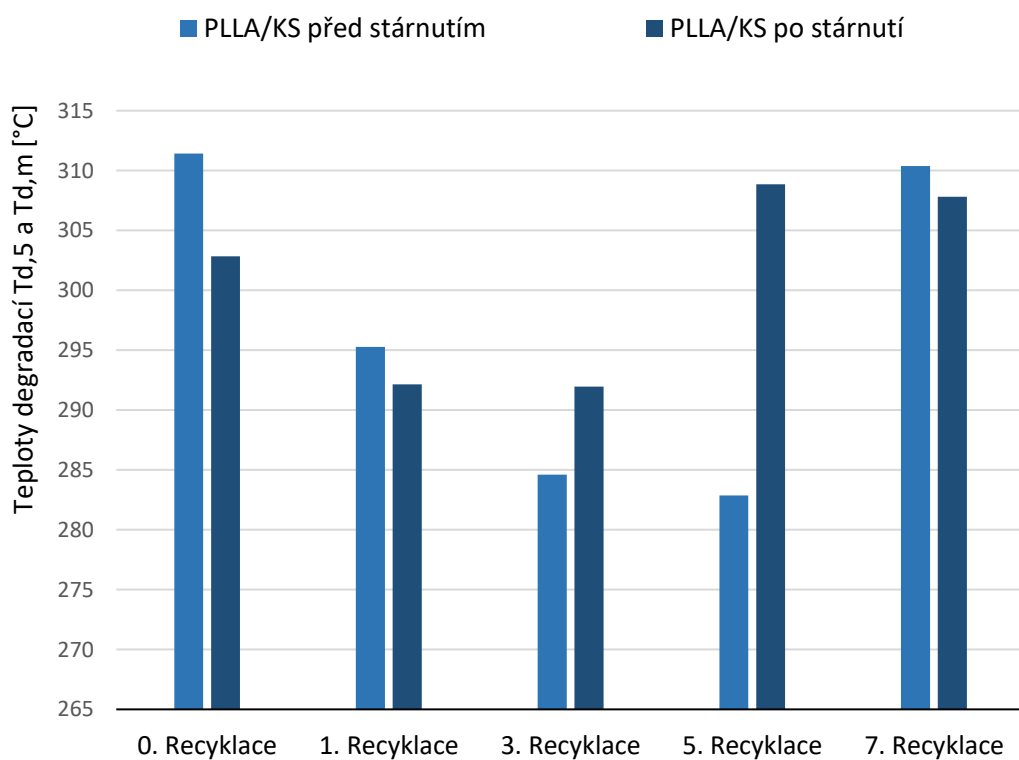
Zatímco ve studii Smrčka [75] teplota degradace polymerní matrice PLLA s opakovaným stupněm mechanické recyklace klesá, tak u kompozitu PLLA/KS tomu tak není. To může být způsobeno nehomogenitou vzorků. Při TG analýze je používáno malé množství vzorků, kdy nelze s dostatečnou přesností zajistit konstantní podíl částicového plniva v biopolymerní matrici. Z tohoto důvodu nevykazují naměřené hodnoty $T_{d,5}$ a $T_{d,m}$ u studovaného kompozitu jednoznačné změny v důsledku rostoucího stupně recyklace. Pro zpřesnění měřených hodnot termického rozkladu by bylo vhodné provést větší četnost měření.



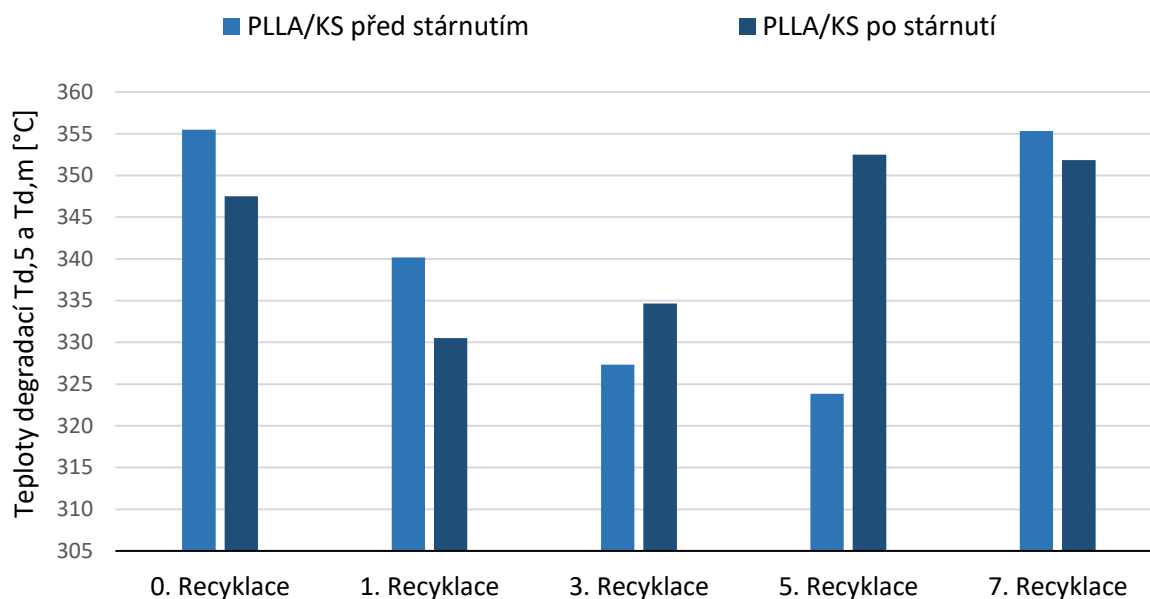
Obr. 4.3 Teplota počátku degradace PLLA a PLLA/KS v závislosti na počtu recyklačních stupňů (*pro porovnání převzato z publikace Smrčka [75])



Obr. 4.4 Teplota maximálního úbytku hmotnosti PLLA a PLLA/KS v závislosti na počtu recyklačních stupňů (*pro porovnání převzato z publikace Smrčka [75])

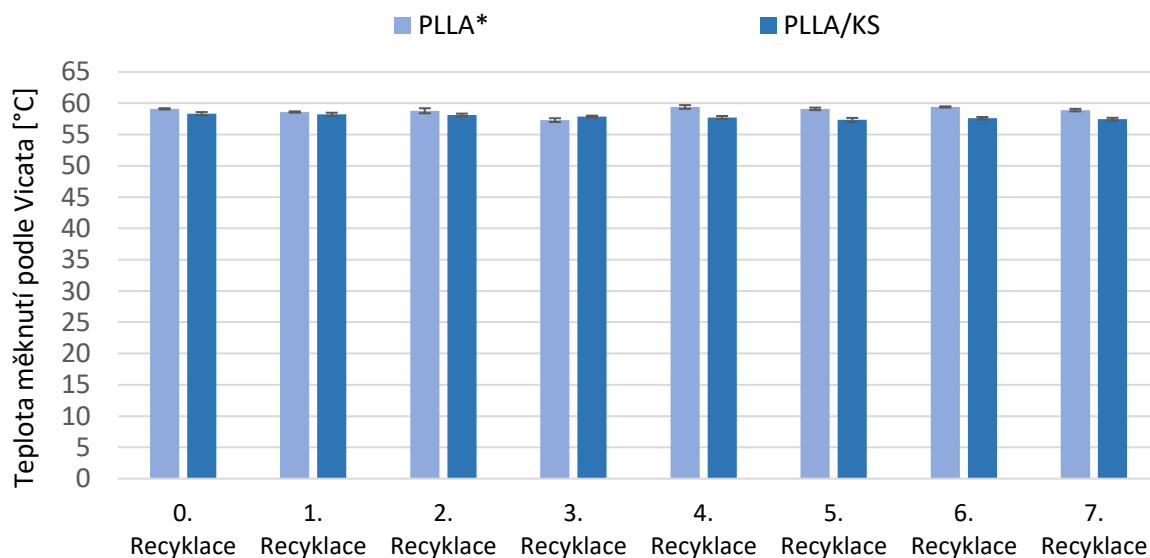


Obr. 4.5 Teplota počátku degradace PLLA/KS před a po stárnutí v závislosti na počtu recyklačních stupňů

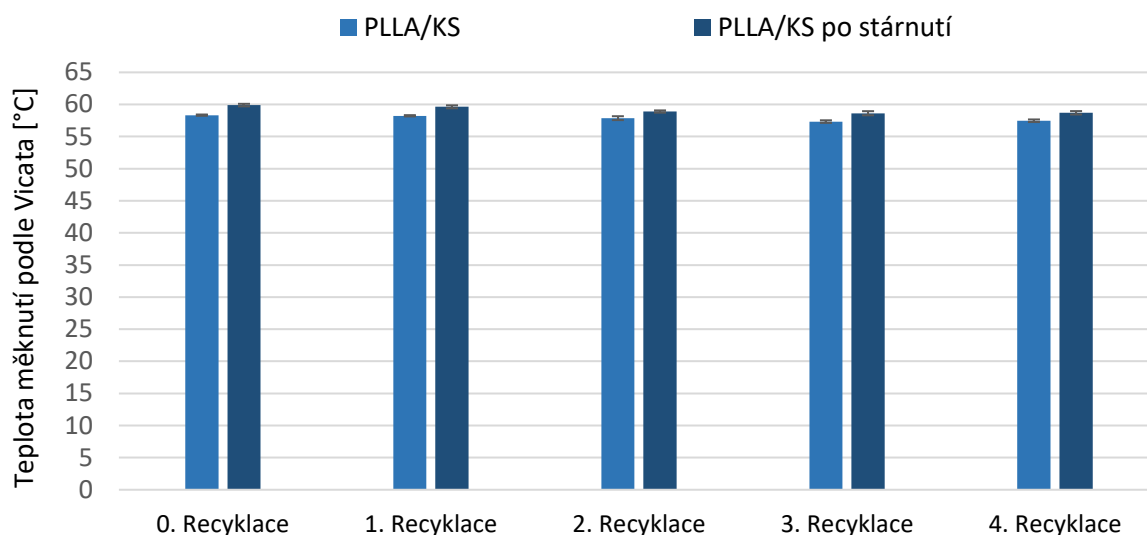


Obr. 4.6 Teplota maximálního úbytku hmotnosti PLLA/KS před a po stárnutí v závislosti na počtu recyklačních stupňů

Z naměřených výsledků stanovení teploty měknutí podle Vicata lze konstatovat, že mechanická recyklace nemá negativní vliv na tvarovou stálost kompozitu PLLA/KS za působení teploty, viz obr. 4.7, což je ve shodě s předchozím výzkumem Smrčka [75] zabývající se vlastní biopolymerní maticí. Po stárnutí u kompozitu PLLA/KS vzrostla teplota měknutí o cca (1 - 1,6) °C, viz obr. 4.8, což je statisticky nevýznamné.



Obr. 4.7 Teplota měknutí podle Vicata PLLA a PLLA/KS v závislosti na počtu recyklačních stupňů (*pro porovnání převzato z publikace Smrčka [75])



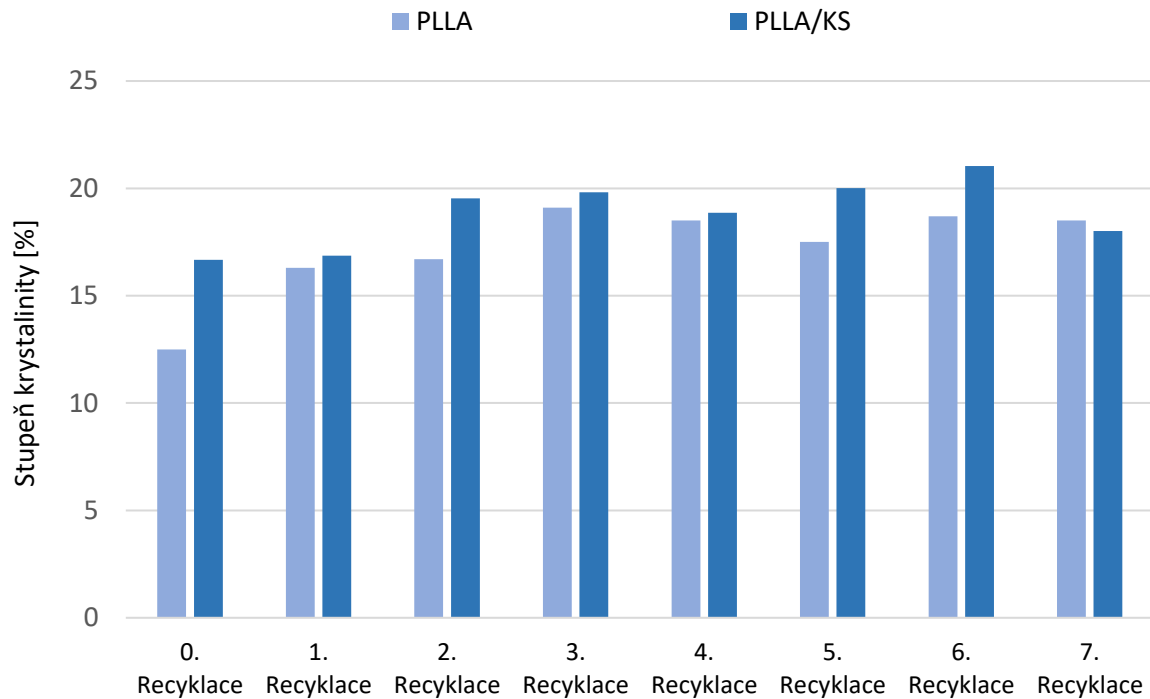
Obr. 4.8 Teplota měknutí podle Vicata PLLA/KS před stárnutím a po stárnutí v závislosti na počtu recyklačních stupňů

4.3 Hodnocení z hlediska nadmolekulární struktury výstřiků

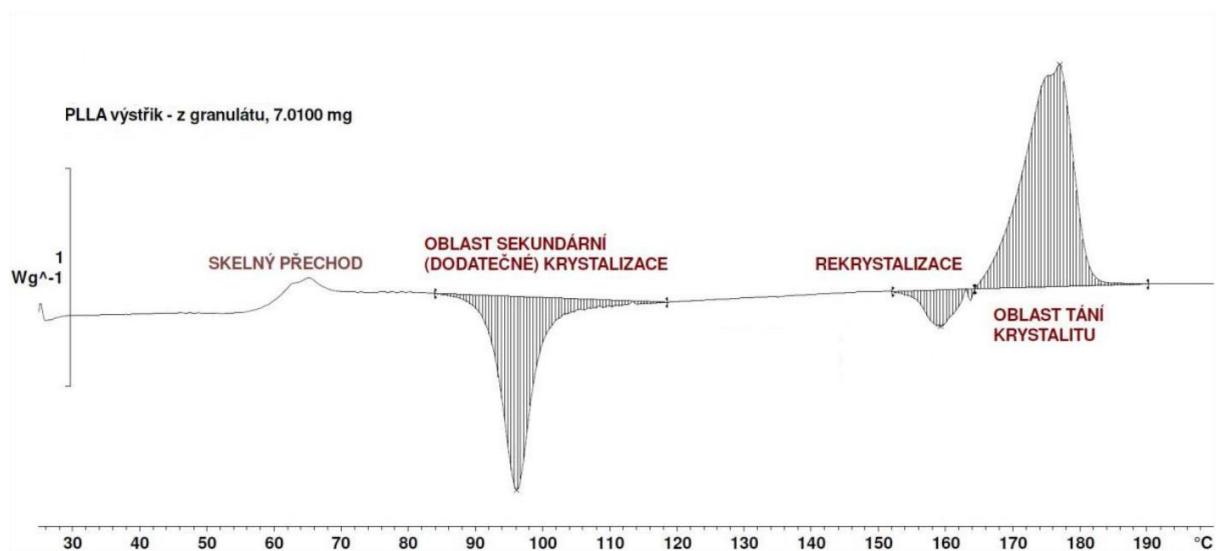
Nadmolekulární struktura výstřiků, resp. jejich stupeň krystalinity, je hodnocena na základě výsledků entalptických přeměn kompozitů získaných DSC analýzou při jejich prvním ohřevu.

Na obr. 4.9 jsou zobrazeny výsledky stupně krystalinity (X_c) kompozitních výstřiků v závislosti na stupni jejich recyklace. Tyto výsledky jsou porovnávány s krystalickou strukturou recyklované PLLA, která byla pro potřeby této diplomové práce dodatečně zhodnocena ze vzorků Smrčka [75], jež byly připravovány shodným způsobem. Z výsledků lze konstatovat, že přidáním 10 % kávové sedliny do PLLA matrice došlo ke zvýšení stupně krystalinity z 13 % na 17 %. Opakovanou mechanickou recyklací dochází k mírnému nárůstu krystalické struktury kompozitního systému až na hodnotu 21 %. Obdobně je tomu u recyklace čisté PLLA matrice, kdy stupeň krystalinity se z 13 % zvyšuje na 19 %. Nárůst krystalické struktury u PLLA a PLLA/KS v důsledku opakované mechanické recyklace je dán štěpením řetězců makromolekul, které při opakovaném chlazení vykazují lepší konformační děje (vnitřní rotaci) podporující krystalizaci materiálu. Tento předpoklad je dán zvyšující se hodnotou entalpických změn ve fázi primární krystalizace (ΔH_c) při zvyšujícím se stupni recyklace (viz tab. 3.10). Nižší nárůst stupně krystalinity u PLLA/KS oproti PLLA (vlivem mechanické recyklace) je dán již vyšší krystalizací PLLA/KS v důsledku nukleačního efektu kávové sedliny. Příznivý vliv kávové sedliny na krystalizaci PLLA je zřejmý z obr. 4.10 a obr. 4.11, kde jsou znázorněny DSC křivky ve fázi ohřevu před odstraněním tepelné historie materiálu. V důsledku rychlého ochlazování taveniny PLLA a kompozitu PLLA/KS při vstřikování je u obou výstřiků během DSC analýzy (při jejich následném ohřevu) zaznamenána tzv. studená krystalizace, která je tím větší, čím hůře materiál krystalizuje z taveniny. Z obr. 4.10 a obr. 4.11 je patrné, že menších hodnot entalpické přeměny ve fázi studené krystalizace

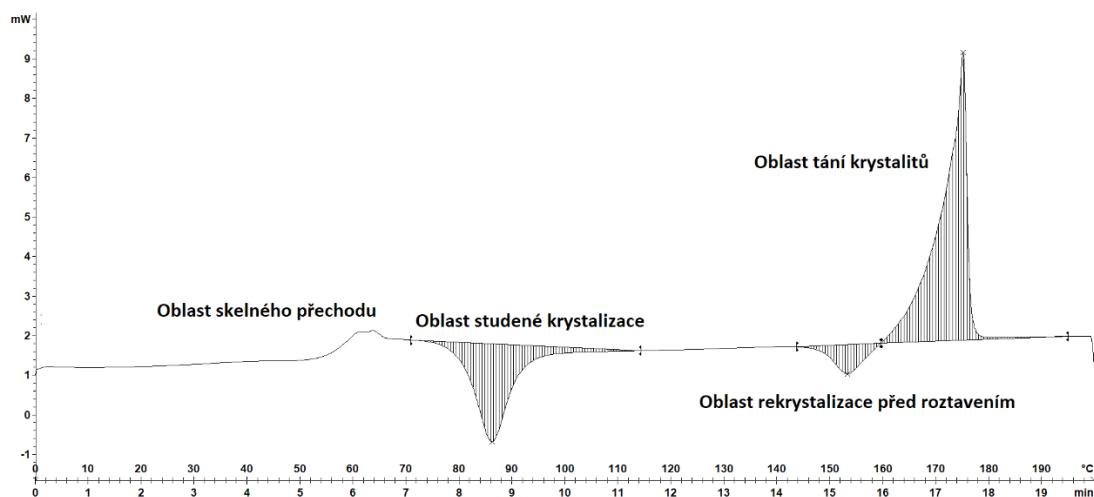
dosáhl kompozit PLLA/KS v důsledku nukleačního účinku kávové sedliny. Totéž je vidět i ve druhé fázi ohřevu obou materiálů během DSC analýzy, viz tab. 3.10 pro PLLA/KS a tab. 3.13 pro PLLA. Materiály byly v tomto případě chlazeny rychlostí 10 °C/min, tedy výrazně pomaleji než při vlastním vstřikování. Z fáze druhého ohřevu není u kompozitu PLLA/KS zaznamenán žádný průběh studené krystalizace (obr. 4.12) na rozdíl od PLLA, viz tab. 3.13. Je to dáno nukleačním efektem kávové sedliny podpořený navíc pomalým chlazením taveniny.



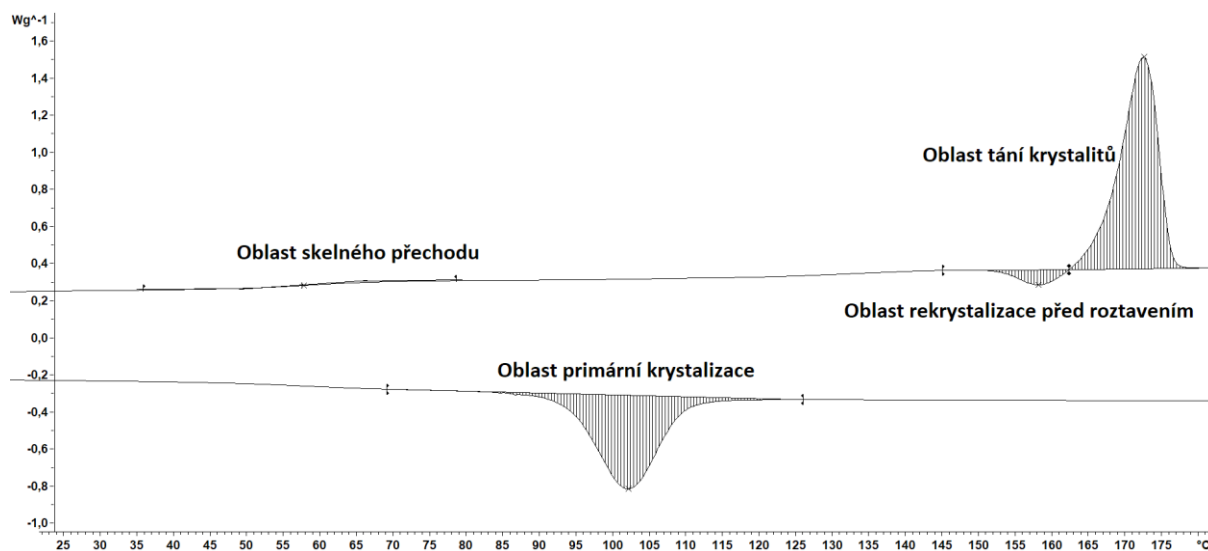
Obr. 4.9 Porovnání změny stupně krystalinity biopolymerní matrice PLLA a kompozitu PLLA/KS v závislosti na počtu cyklů mechanické recyklace



Obr. 4.10 DSC křivka pro PLLA ve fázi ohřevu před odstraněním tepelné historie materiálu [75]



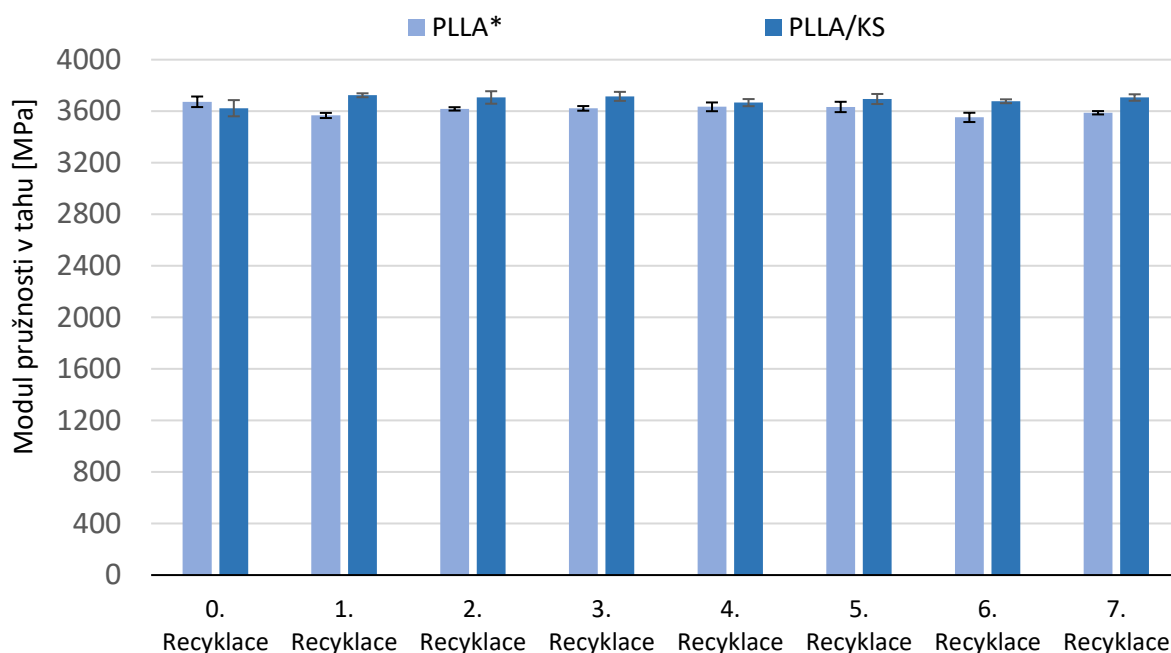
Obr. 4.11 DSC křivka pro kompozit PLLA/KS ve fázi ohřevu před odstraněním tepelné historie materiálu



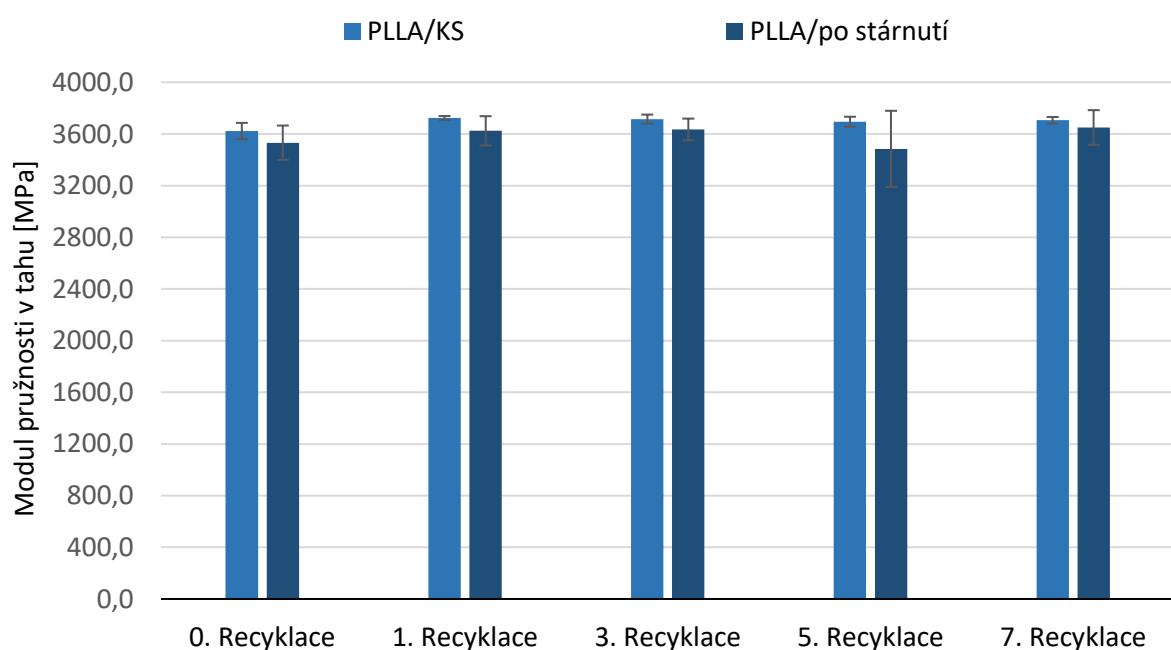
Obr. 4.12 DSC křivka pro kompozit PLLA/KS ve fázi ohřevu po odstranění tepelné historie materiálu a chlazení při rychlosti 10 °C/min

4.4 Hodnocení z hlediska mechanických vlastností

Tato kapitola je věnována hodnocení mechanických vlastností studovaného biokompozitu PLLA s částicovým plnivem kávové sedliny. Z tahové zkoušky bylo zjištěno, že modul pružnosti v tahu v průběhu mechanické recyklace u kompozitu PLLA/KS i samotné biopolymerní matrice PLLA zůstal konstantní, viz obr. 4.13. Lze tedy konstatovat, že rostoucí podíl krystalické části matrice PLLA v závislosti na počtu stupňů recyklace (viz. kapitola 4.3) na něj neměl výrazný vliv. U kompozitu PLLA/KS modul pružnosti v tahu oproti samotné matrici PLLA po opakované mechanické recyklaci mírně vzrostl a s přibývajícím počtem cyklů se téměř neměnil. Nárůst modulu pružnosti v tahu u kompozitu PLLA/KS oproti samotné matrici PLLA potvrdil i výzkum Petinakise a kol. [99]. Pozitivním zjištěním je, že klimatické stárnutí tuhost materiálu neovlivnilo, viz obr. 4.14. V průběhu životnosti dílu z kompozitu PLLA/KS lze tedy očekávat stabilitu jeho tuhosti i v případě přídavku recyklátu.



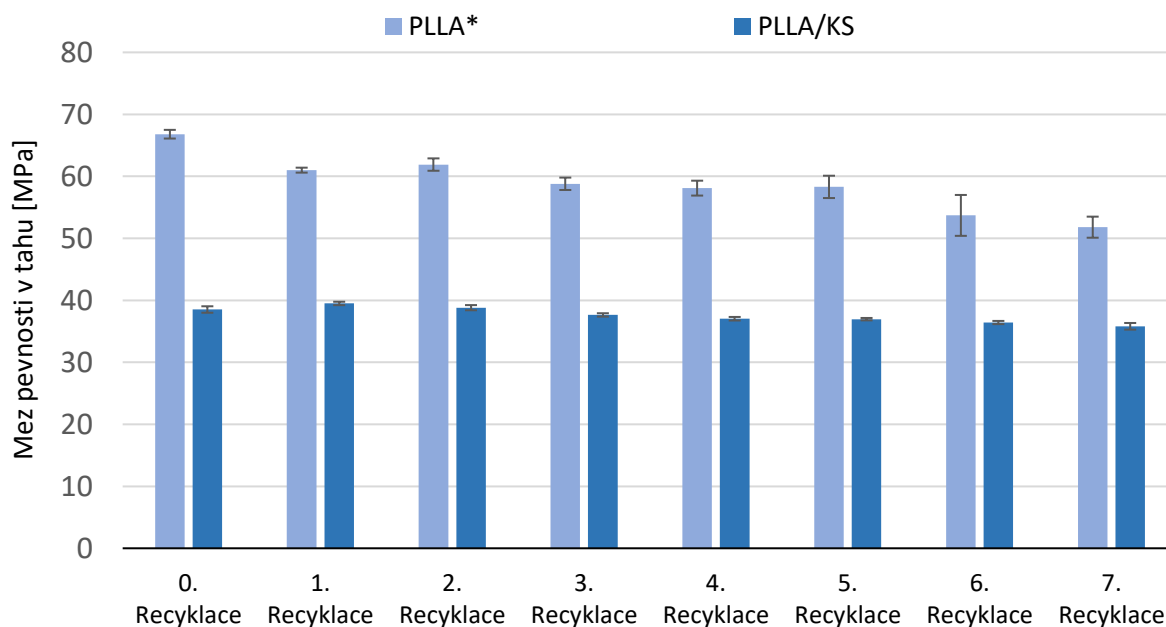
Obr. 4.13 Modul pružnosti v tahu PLLA a PLLA/KS v závislosti na počtu recyklačních stupňů (*pro porovnání převzato z publikace Smrčka [75])



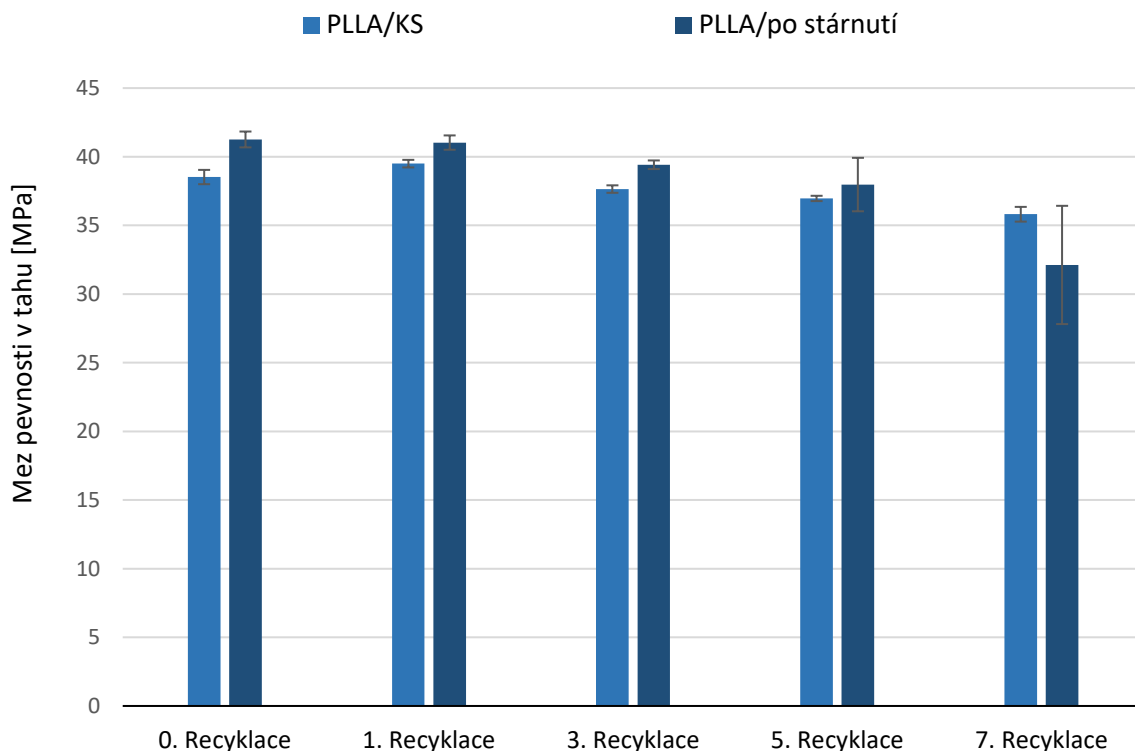
Obr. 4.14 Modul pružnosti v tahu PLLA/KS před stárnutím a po stárnutí v závislosti na počtu recyklačních stupňů

Dále bylo zjištěno, že dle očekávání částice kávové sedliny snížily mez pevnosti v tahu kompozitu, což je ve shodě se studií Suaduanga a kol. [39]. Po prvním výstřiku, resp. nulté recyklaci došlo k poklesu hodnoty meze pevnosti v tahu u PLLA/KS o 42,4 % oproti samotné matici PLLA, viz obr. 4.15. K podobnému jevu došlo i v dalších studiích zabývajících se částicovými plnivými, např. u výzkumu Hamdana a kol. [100], kteří zkoumali vliv rýžových slupek na biopolymerní matici PLA, nebo Koutsomitopoloua a kol. [101], zabývajících se vlivem přidavku prášku z olivových jamek do matrice

PLA. Může to být vysvětleno nedostatečným synergickým efektem mezi maticí a plnivem z důvodu nedokonalé mezifázové vazby mezi kávovou sedlinou a maticí PLLA, nebo také nehomogenitou rozptýlení částic v kompozitu PLLA/KS. Při vhodné úpravě povrchu plniva by bylo možné dosáhnout lepších interakcí mezi složkami kompozitu. Nedostatečná dispergace částic brání plynulému přenášení napětí při zatížení a dochází k porušení vzorku. Kávová sedlina ovšem zajistila stabilitu pevnosti v tahu s rostoucím stupněm mechanické recyklace. Zatímco u PLLA byl v předešlé studii Smrčka [75] zaznamenán pokles o 20 % po sedmi recyklačních cyklech, tak u PLLA/KS pouze o 7 %. Klimatické stárnutí mělo na mez pevnosti v tahu kompozitů PLLA/KS do třetího recyklačního stupně pozitivní vliv, viz obr. 4.16. U cyklů 5 a 7 to již vzhledem k velkému rozptylu měřených hodnot nelze jednoznačně potvrdit. Hodnota meze pevnosti kompozitu PLLA/KS u prvního výstřiku (resp. nulté recyklaci) byla po stárnutí o cca 7 % větší než před stárnutím, i přes to že u kompozitu po stárnutí byl naměřen obdobný podíl krystalické části matrice, viz tab. 3.8 pro PLLA/KS před stárnutím a tab. 3.9 po stárnutí. Toto zjištění je v rozporu se studií Isadouneneho a kol. [102], Kima a kol. [103], kde kompozity PLA s přírodními plnivy vykazovaly po stárnutí nižší mez pevnosti. Zdá se tedy, že kávová sedlina má pozitivní vliv na mez pevnosti PLLA/KS kompozitu během jeho stárnutí a vytváří kompozitní systém, který bude při tahovém namáhání pevnostně lépe odolávat degradačním procesům, a to i v případě přídavku recyklátu.

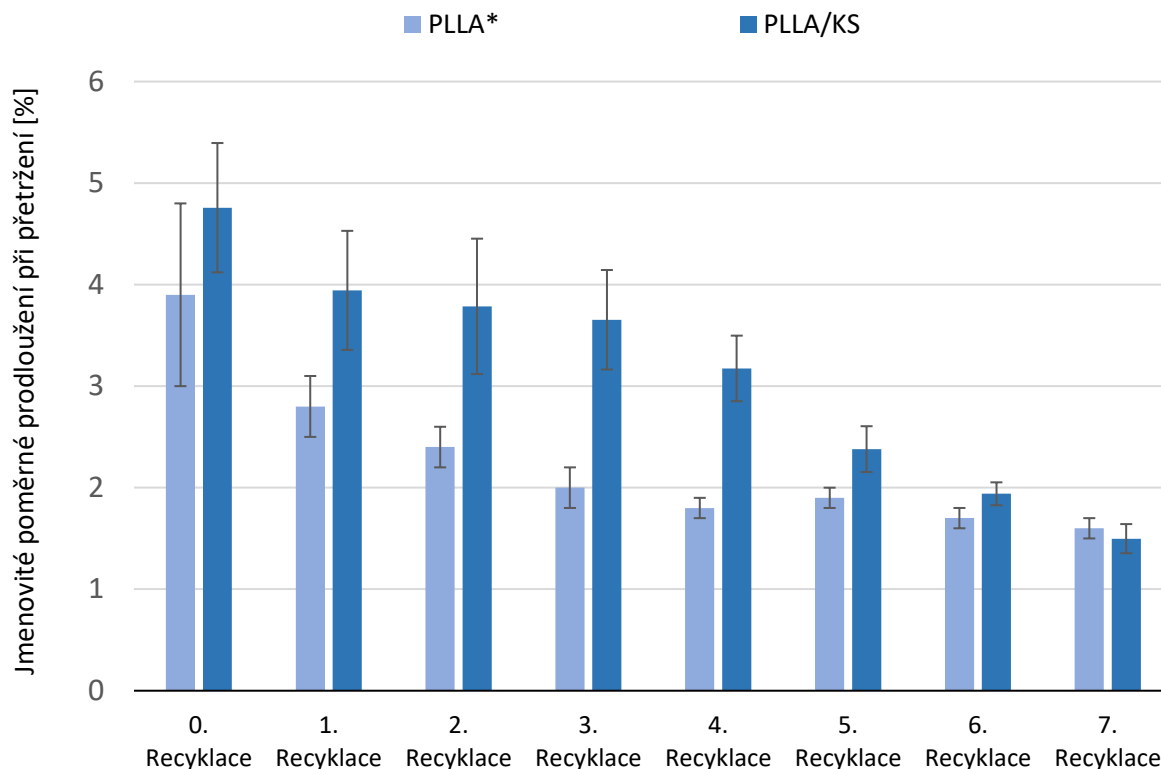


Obr. 4.15 Mez pevnosti v tahu PLLA a PLLA/KS v závislosti na počtu recyklačních stupňů (*pro porovnání převzato z publikace Smrčka [75])

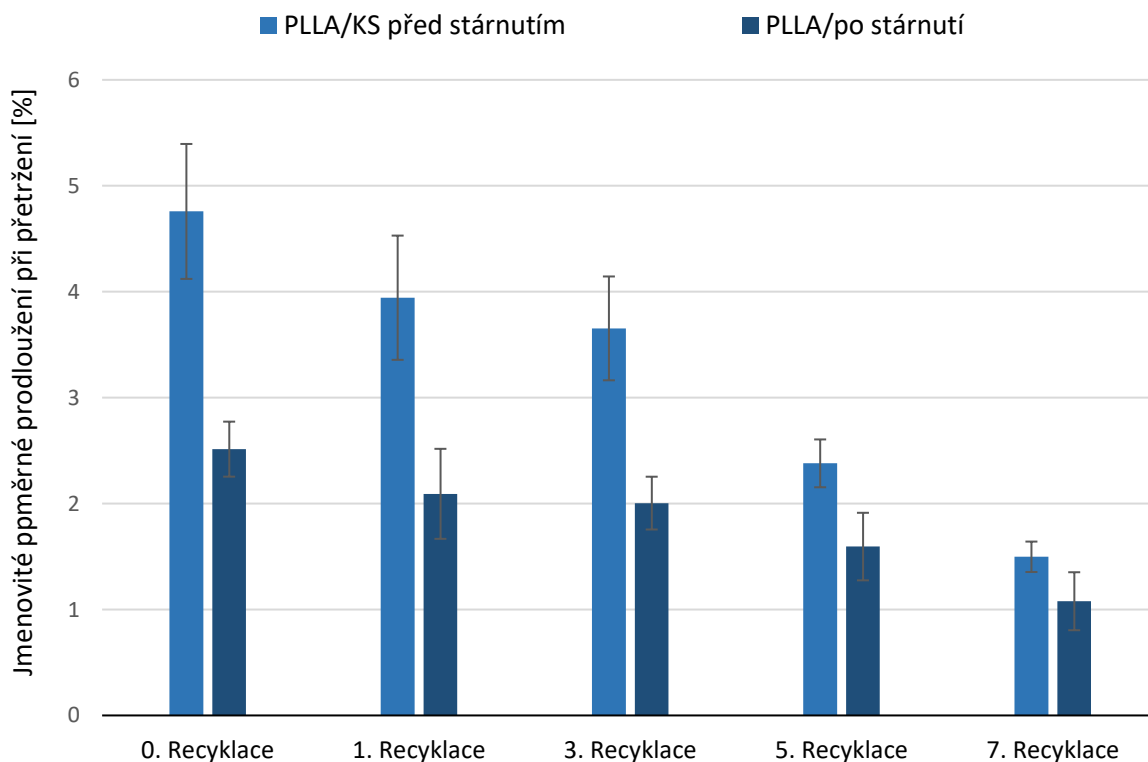


Obr. 4.16 Mez pevnosti v tahu PLLA a PLLA/KS v závislosti na počtu recyklačních stupňů

Z naměřených hodnot jmenovitého poměrného prodloužení při přetržení je patrné, že přidavek kávové sedliny zvýšil tažnost kompozitu PLLA/KS oproti samotné biopolymerní matici PLLA o cca 23 %, viz obr. 4.17. Důvodem může být složení kávové sedliny obsahující složky zvyšující tažnost kompozitu, jako jsou např. mastné kyseliny a také vyšší obsah vlhkosti kompozitů PLLA/KS oproti samotné matici PLLA, protože kávová sedlina je hydrofilní částicové plnivo [49]. Tento rozdíl tažnosti se v průběhu mechanické recyklace snižoval při jejím současném poklesu v závislosti na mechanické recyklaci, zejména od pátého stupně recyklace, což lze vysvětlit rychlejším štěpením řetězců makromolekul, viz kapitola 4.1. Po sedmém recyklačním cyklu byly střední hodnoty poměrného prodloužení při přetržení u PLLA/KS a PLLA obdobné. Celkový pokles tažnosti po sedmi cyklech mechanické recyklace byl u PLLA/KS téměř 70 %. Z naměřených hodnot u vzorků vystavených klimatickému stárnutí bylo patrné, že došlo k mnohem výraznějšímu poklesu tažnosti, a to již v prvním cyklu recyklace, kde byly naměřené hodnoty téměř o 50 % menší, viz obr. 4.18. V sedmém recyklačním cyklu byla tažnost vzorků po stárnutí cca o 27 % menší než u vzorků před stárnutím. To může být dáno degradačními procesy na fázovém rozhraní částic a matrice kompozitu v průběhu klimatického stárnutí, které převažují nad vlastnostmi kávové sedliny zvyšující tažnost. Je zřejmé, že opakovanou recyklací dochází k poklesu tažnosti kompozitu PLLA/KS.

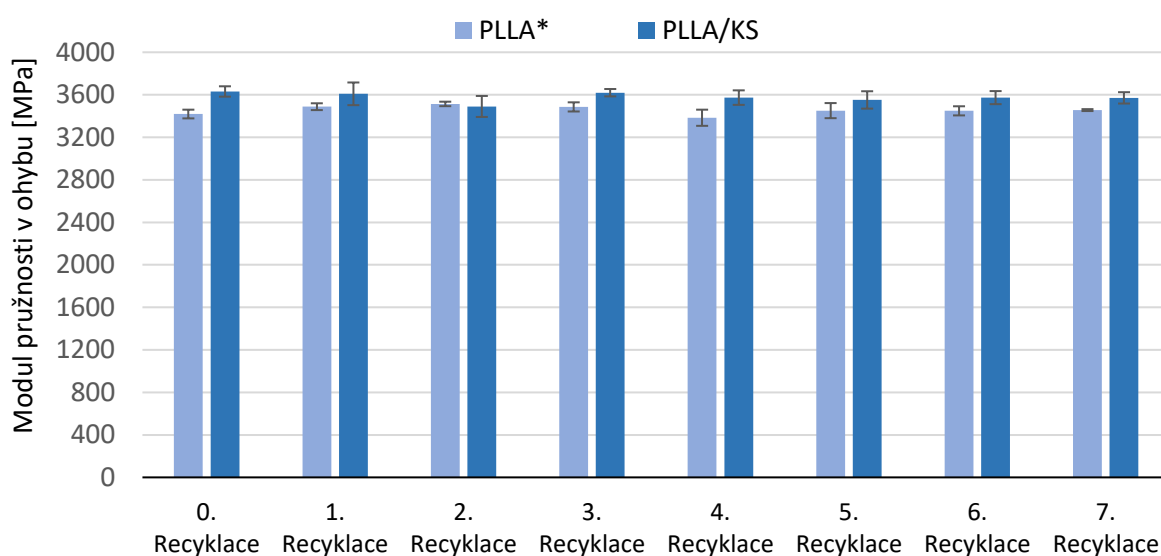


Obr. 4.17 Maximální poměrné prodloužení v tahu PLLA a PLLA/KS v závislosti na počtu recyklačních stupňů (*pro porovnání převzato z publikace Smrčka [75])

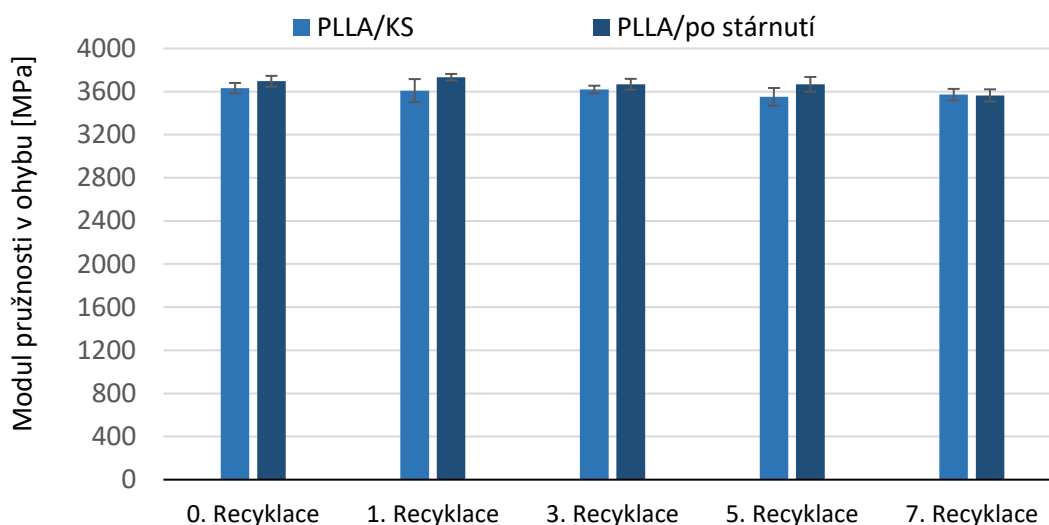


Obr. 4.18 Maximální poměrné prodloužení v tahu PLLA/KS před stárnutím a po stárnutí v závislosti na počtu recyklačních stupňů

Z výsledků získaných z ohybové zkoušky lze říci, že přídavek kávové sedliny jen nepatrně ovlivnil tuhost kompozitního systému, viz obr. 4.19. Po prvním recyklačním cyklu byl modul pružnosti v ohybu u PLLA/KS vyšší o cca 6 % než u samotné biopolymerní matrice PLLA a v sedmém recyklačním cyklu o 3 %. Tyto změny jsou statisticky nevýznamné, a to i s ohledem na rozptyl měřených hodnot. V závislosti na mechanické recyklaci se modul pružnosti v ohybu nemění, v průběhu recyklace zůstává u kompozitu konstantní obdobně jako modul pružnosti v tahu. Pozitivním zjištěním je, že to platí i pro vzorky po klimatickém stárnutí (obdobně jako při tahovém zatěžování), viz obr. 4.20, kde nebyl naměřen pokles modulu pružnosti v ohybu ani po sedmi cyklech mechanické recyklace. Z výsledků tahových a ohybových vlastností je patrné, že tuhost kompozitních dílů PLLA/KS v průběhu opakované mechanické recyklace i klimatického stárnutí zůstala stálá.

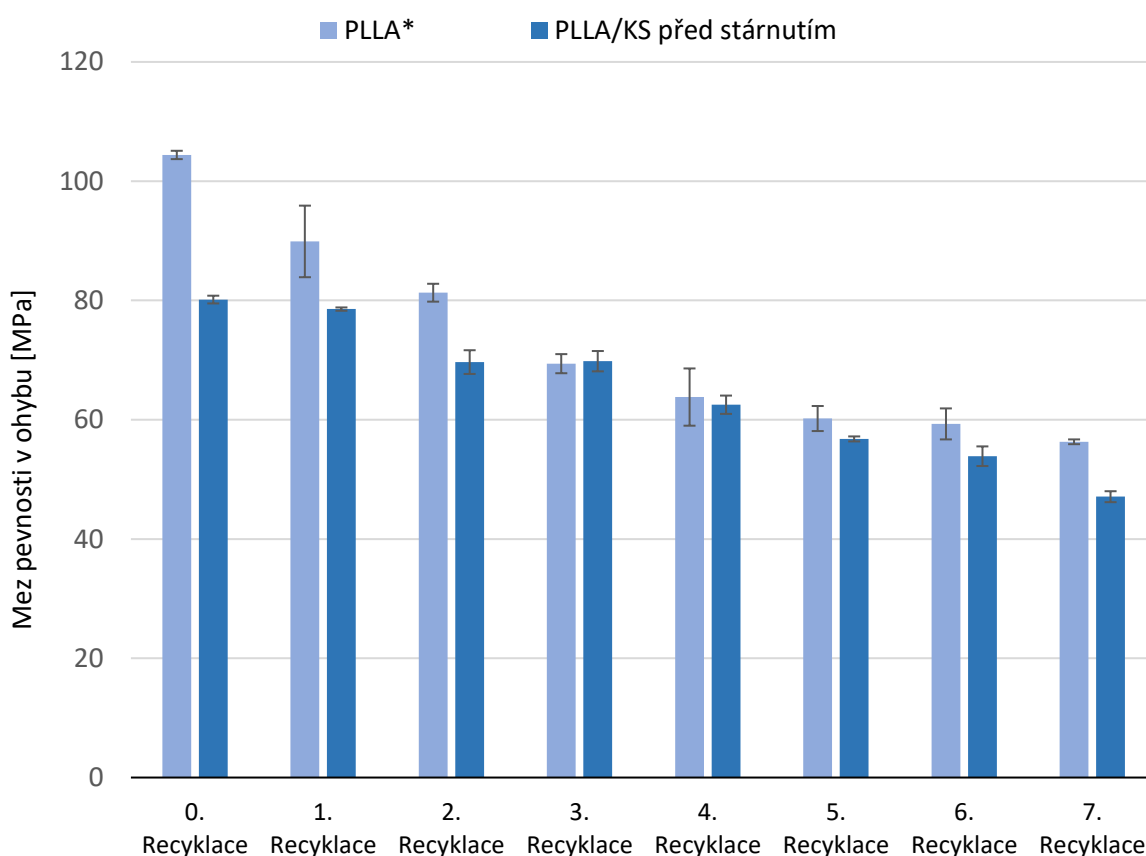


Obr. 4.19 Modul pružnosti v ohybu PLLA a PLLA/KS v závislosti na počtu recyklačních stupňů (*pro porovnání převzato z publikace Smrčka [75])

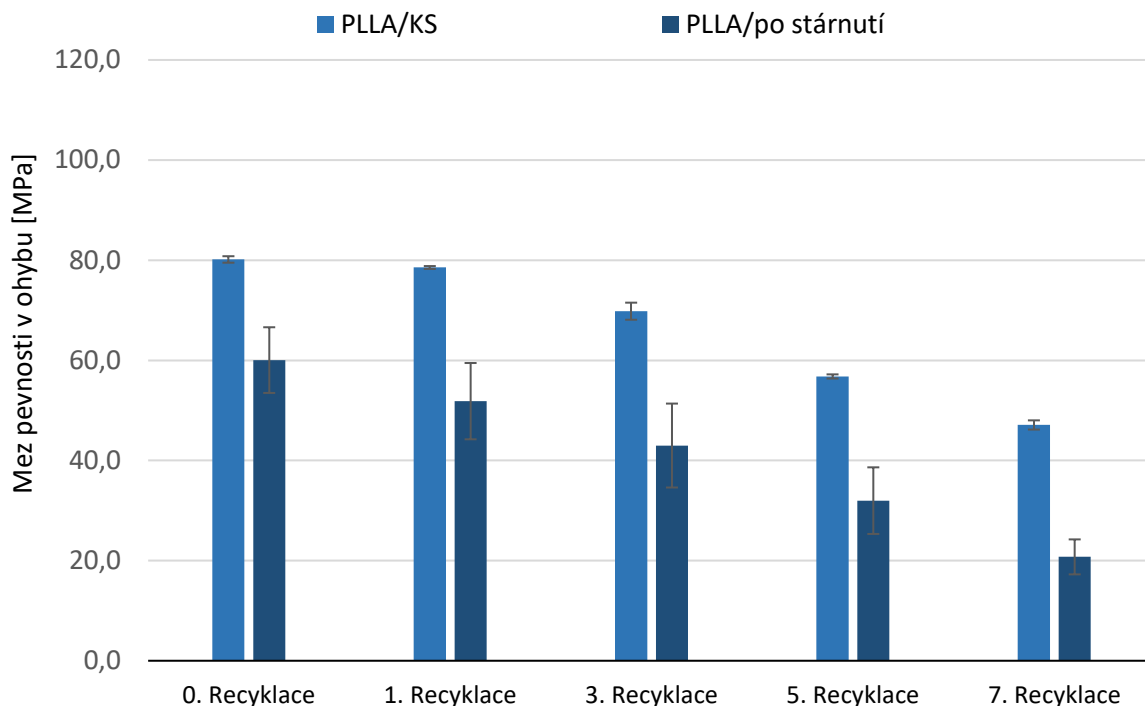


Obr. 4.20 Modul pružnosti v ohybu PLLA/KS před stárnutím a po stárnutí v závislosti na počtu recyklačních stupňů

Mez pevnosti v ohybu dle očekávání s přidavkem kávové sedliny (obsahující složky fungující jako mazivo) klesla, viz obr. 4.21. V porovnání PLLA/KS a PLLA při prvním výstřiku (resp. nultém stupni recyklace) byla mez pevnosti o cca 20 % menší a s narůstajícím počtem cyklů dále klesala u obou materiálů. Tento pokles byl cca 41 % u kompozitu PLLA/KS a cca 56 % u samotné matrice PLLA. Pomalejší pokles u kompozitu PLLA/KS oproti samotné matici PLLA může být vysvětlen pomalejším mechanismem štěpení řetězců makromolekul, viz kapitola 4.1. Klimatické stárnutí vzorků ukázalo, že opakovaná recyklace má u kompozitů PLLA/KS negativní vliv na jejich životnost z hlediska pevnosti v ohybu, která na rozdíl od pevnosti v tahu klesá v průběhu stárnutí se zvyšujícím se stupněm recyklace, viz obr. 4.22. U kompozitních vzorků PLLA/KS z prvního výstřiku (resp. nulté recyklace) po stárnutí byl naměřen pokles meze pevnosti v ohybu o cca 25 % a po sedmém cyklu recyklace o cca 56 %.

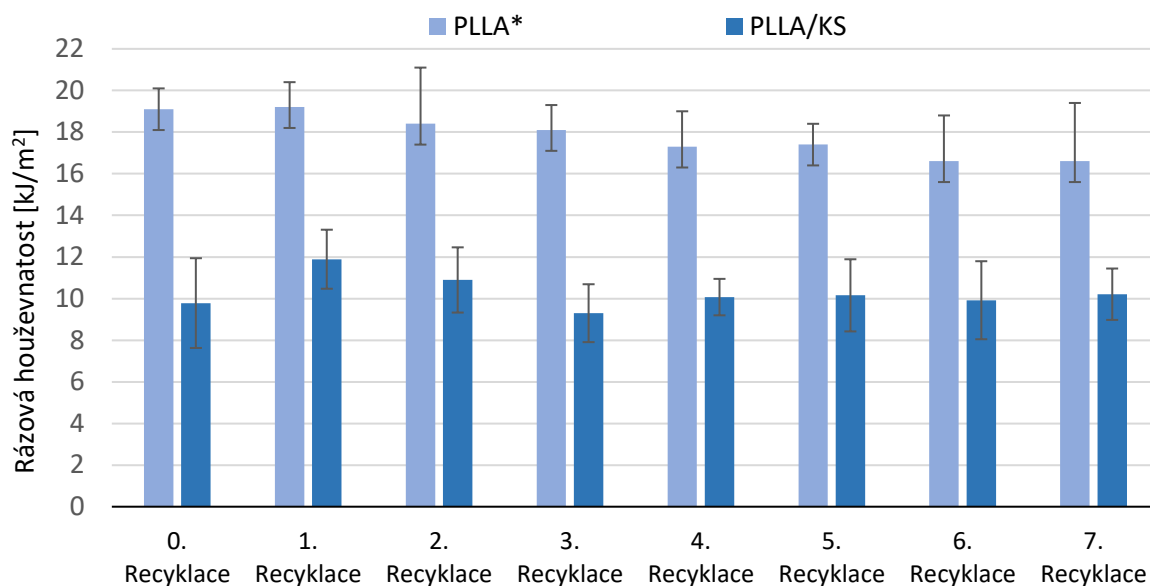


Obr. 4.21 Mez pevnosti v ohybu PLLA a PLLA/KS v závislosti na počtu recyklačních stupňů
 (*pro porovnání převzato z publikace Smrčka [75])

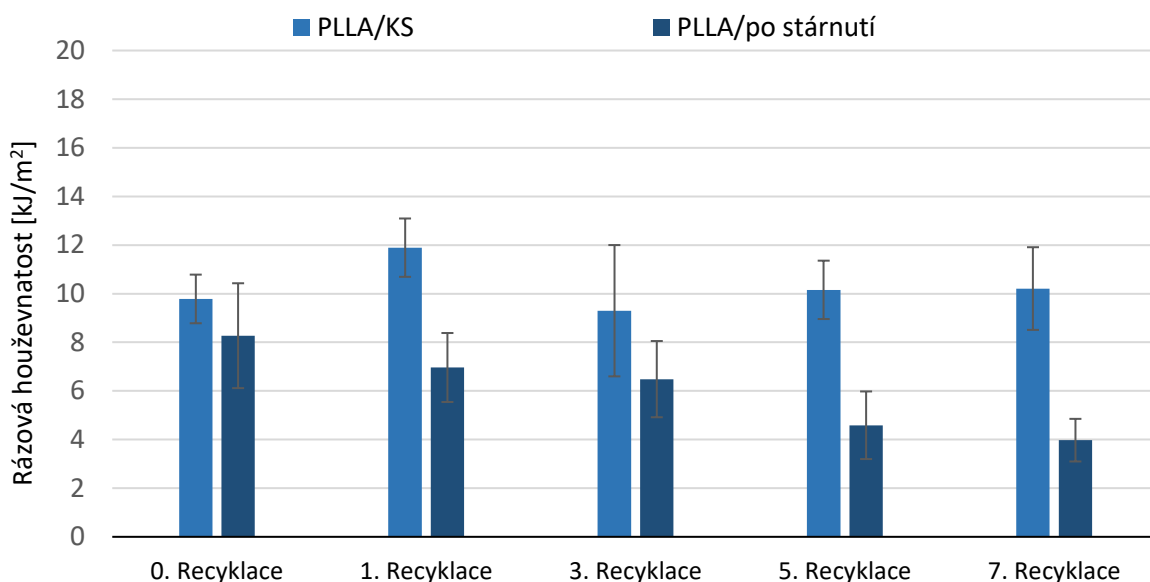


Obr. 4.22 Mez pevnosti v ohybu PLLA/KS před stárnutím a po stárnutí v závislosti na počtu recyklačních stupňů

Z výsledků získaných z rázové zkoušky lze pozorovat, že kávová sedlina měla negativní vliv na hodnotu rázové houževnatosti, viz obr. 4.23. Při prvním recyklačním cyklu byla u PLLA/KS naměřena hodnota o téměř polovinu nižší než u čistého PLLA. To mohlo být způsobeno částicemi kávové sedliny zvyšující koncentraci napětí. V přechodí studii Smrčka [75] bylo zjištěno, že rázová houževnatost samotné biopolymerní matrice PLLA při opakované mechanické recyklaci vykazovala náznak poklesu, ale vzhledem k velkému rozptylu hodnot to nebylo možné jednoznačně potvrdit. U kompozitu PLLA/KS byl rozptyl hodnot podobný a lze konstatovat, že kávová sedlina zajistila jeho stabilitu při rázovém namáhání. To je pozitivním zjištěním a je zřejmé, že štěpení řetězců makromolekul v průběhu opakované mechanické recyklace na ni nemělo výrazný vliv. Vzorky vystavené klimatickému stárnutí vykazovaly při opakované recyklaci vyšší pokles rázové houževnatosti než vzorky před stárnutím, viz obr. 4.24. V sedmém stupni recyklace byl u kompozitu PLLA/KS po stárnutí naměřen pokles o cca 61 %. To může být vysvětleno vznikem mikrotrhlin na povrchu dílů vlivem tepelného zatížení v průběhu stárnutí za zvýšené vlhkosti, které měly za následek pokles rázových vlastností.



Obr. 4.23 Rázová houževnatost PLLA a PLLA/KS v závislosti na počtu recyklačních stupňů (*pro porovnání převzato z publikace Smrčka [75])



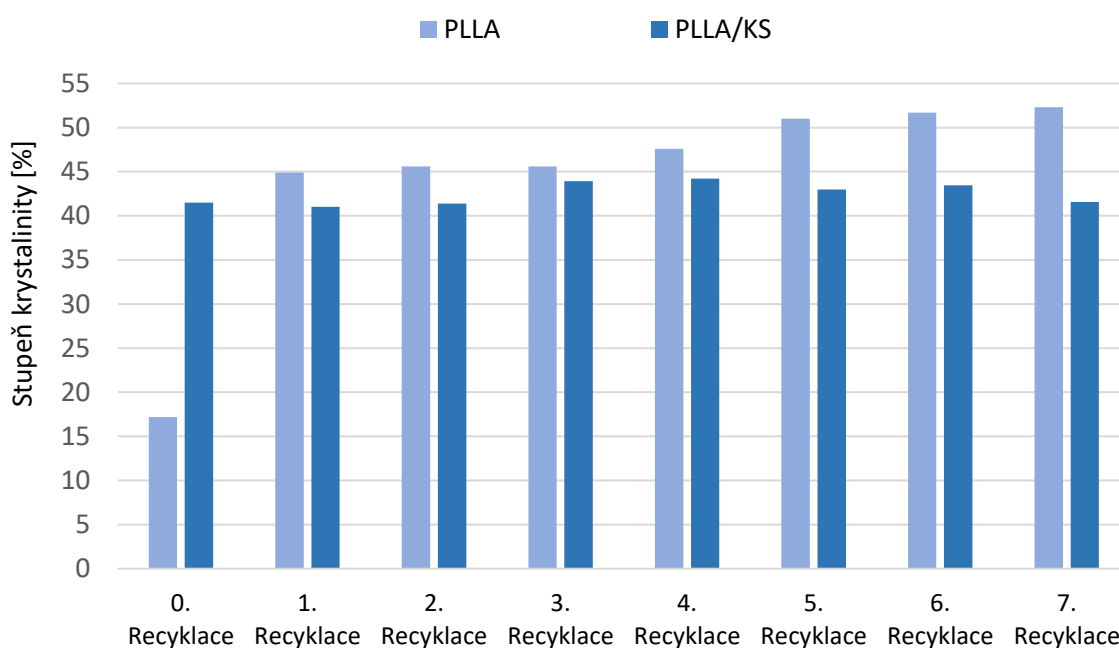
Obr. 4.24 Rázová houževnatost PLLA/KS před stárnutím a po stárnutí v závislosti na počtu recyklačních stupňů

4.5 Hodnocení z hlediska strukturních vlastností

Tato kapitola je věnována diskusi strukturních vlastností recyklovaného kompozitního systému PLLA/KS a samotné biopolymerní matrice PLLA, které byly vyhodnoceny na základě výsledků diferenční snímací kalorimetrie (DSC) získané z fáze chlazení a druhého ohřevu. Vlastnosti materiálových systémů jsou diskutovány z výsledků kinetiky krystalizace a změny přechodových teplot.

Z DSC analýzy u kompozitu PLLA/KS nebyla zjištěna v průběhu opakované mechanické recyklace výrazná změna teploty tání ($T_{p,m}$) ani teploty skelného přechodu (T_g), a to ani v průběhu klimatického

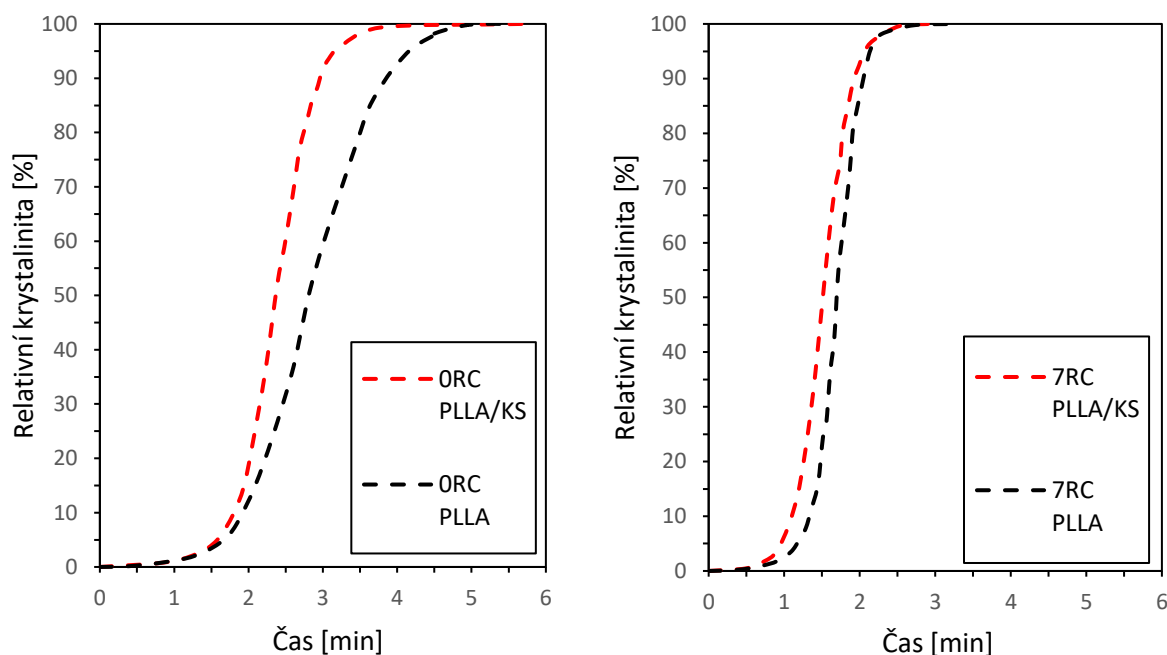
stárnutí. Teplota tání krystalitů ($T_{p,m}$) se po celou dobu pohybovala v intervalu ($172,5 \pm 0,2$) °C před stárnutím a ($172,7 \pm 0,5$) °C po stárnutí, viz tab. 3.10 a tab. 3.11, a teplota skelného přechodu (T_g) v intervalu ($58,6 \pm 0,9$) °C před stárnutím a ($58,2 \pm 0,6$) °C po stárnutí, viz příloha 2, která odpovídá teplotě měknutí dle Vicata, viz tab. 3.7. Naopak s rostoucím stupněm recyklace byl zaznamenán posun teploty primární krystalizace ($T_{p,c}$) a teploty rekrystalizace před roztavením ($T_{p,pc}$) k vyšším hodnotám (viz tab. 3.10 a tab. 3.11), což souvisí se změnou kinetiky krystalizace materiálových struktur. K výrazně větší změně teplot ($T_{p,c}$) a ($T_{p,pc}$) dochází u samotné recyklované matrice, kdy při čtvrtém recyklačním stupni došlo dokonce k úplné eliminaci fázové přeměny rekrystalizace před roztavením materiálu (viz tab. 3.13), což souvisí s primární krystalizací (teplota $T_{p,c}$ se ze 100 °C zvýšila na 110 °C). Na obr. 4.25 jsou zobrazeny výsledky stupně krystalinity kompozitních výstřiků PLLA/KS v závislosti na opakované mechanické recyklaci, které jsou porovnávány se samotnou biopolymerní matricí recyklované PLLA. Z naměřených výsledků bylo zjištěno, že přidáním 10 % kávové sedliny do biopolymerní matrice PLLA se stupeň krystalinity zvýšil cca 2,4krát. Tento výsledek byl očekávaný vzhledem k již zmiňovanému nukleačnímu efektu kávové sedliny, který je zřejmý z nárůstu změny entalpie primární krystalizace, viz tab. 3.13 a tab. 3.14. V průběhu opakované mechanické recyklace se stupeň krystalinity kompozitu PLLA/KS zvýšil maximálně o 7 % a u samotné biopolymerní matrice cca 3krát. Nižší nárůst stupně krystalinity u PLLA/KS oproti PLLA lze odůvodnit již vyšším stupněm krystalinity v důsledku nukleačního účinku kávové sedliny. Zvýšení stupně krystalinity PLLA je způsobeno štěpením řetězců makromolekul a zlepšením jejich pohyblivosti v důsledku degradačních mechanismů vznikajících při opakované mechanické recyklaci.



Obr. 4.25 Porovnání stupně krystalinity kompozitu PLLA/KS a samotné biopolymerní matrice PLLA v závislosti na počtu stupňů mechanické recyklace

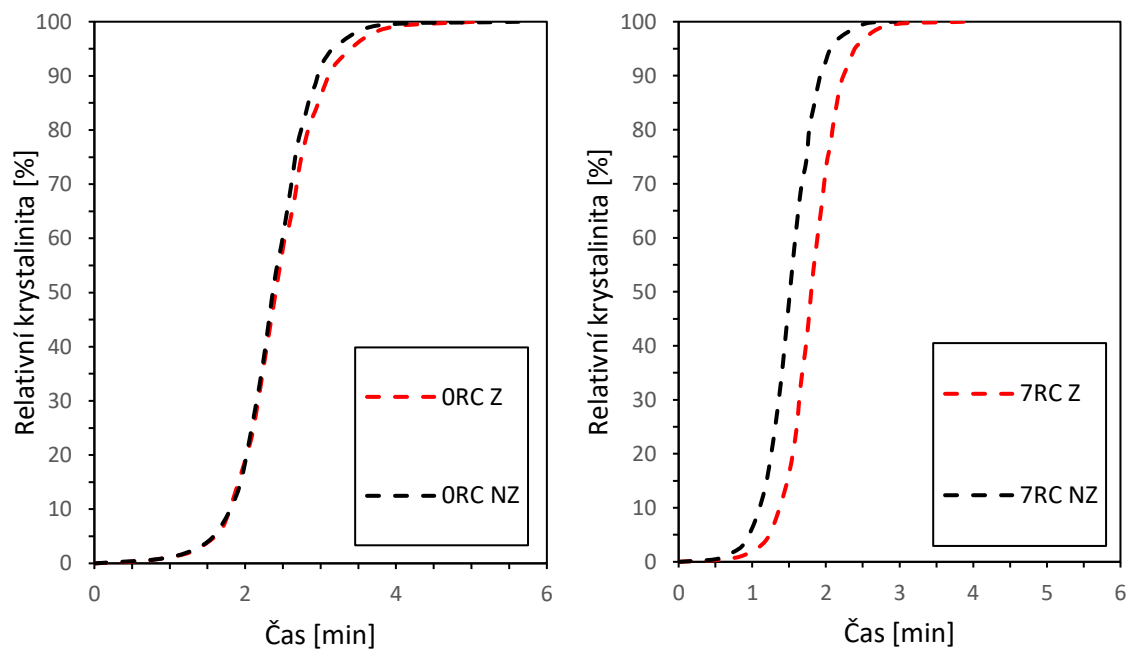
Podrobnější náhled do průběhu tvorby nadmolekulární struktury při rychlosti chlazení $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ byl získán ze studie kinetiky krystalizace výstřiků kompozitu PLLA/KS (před a po klimatickém stárnutí) a samotné biopolymerní matrice PLLA. Pro její hodnocení byl sledována změna relativní krystalinity (α_T) na teplotě (T) a čase krystalizace (t_c) a následně stanoveny i parametry z Avramiho rovnice, viz tab. 3.14 a z Kratochvíl-Kelnarovi metody, viz tab. 3.15 pro PLLA/KS a tab. 3.16 pro PLLA. Grafická znázornění těchto závislostí jsou uvedena v experimentální části, viz obr. 3.15 až obr. 3.23. Z naměřených výsledků je zřejmé, že mechanická recyklace měla pozitivní vliv na rychlost krystalizace u všech typů vzorků (PLLA/KS před i po klimatickém stárnutí, samotné PLLA matrice). To potvrzují výsledky poločasu krystalizace ($t_{0,5}$), hodnoty upravené Avramiho rychlostní krystalizační konstanty (K_j), viz tab. 3.14 a směrnice tangenty k inflexnímu bodu krystalizační křivky (s_i) získaná z Kratochvíl-Kelnarovi metody, viz tab. 3.15 pro PLLA/KS a tab. 3.16 pro PLLA, které vyjadřují rychlost krystalizace. Zajímavým zjištěním bylo, že tyto hodnoty, které mají rozdílné jednotky, vyjadřují rychlost krystalizace s rozdílným gradientem. Např. zatímco u kompozitu PLLA/KS byl nárůst hodnot (s_i) v průběhu opakované mechanické recyklace až téměř dvounásobný, tak u hodnot (K_j) byl pouze cca 4,4 %. Za zmínku stojí rozsah hodnot Avramiho exponentu ($5,5 \pm 0,5$), který popisuje způsob růstu nadmolekulární struktury, neboť hodnoty Avramiho exponentu jsou pro PLA uváděny zpravidla v intervalu (1 – 4), kde (1 - 2) značí dvourozměrný růst sférolitů a (3 - 4) značí trojrozměrný růst sférolitů [29]. Při porovnání grafické závislosti relativní krystalinity na teplotě v průběhu opakované mechanické recyklace výstřiků z PLLA/KS a PLLA (obr. 3.15 a 3.17) bylo zjištěno, že u samotné matrice PLLA se na rozdíl od PLLA/KS změnil její průběh. Změnu této závislosti potvrdily hodnoty získané metodou Kratochvíla a Kelnara. Bylo zjištěno, že u počátku teploty primární krystalizace (T_s) biopolymerní matrice PLLA byl zaznamenán nárůst až o $6\text{ }^{\circ}\text{C}$, zatímco u kompozitu PLLA/KS je tato změna statisticky nevýznamná. To potvrdilo výraznější změnu kinetiky krystalizace u samotné matrice PLLA oproti PLLA/KS v průběhu opakované mechanické recyklace. Je to dáno nukleačním účinkem kávové sedliny, který zvýšil krystalinitu kompozitu již před mechanickou recyklací. Z grafické závislosti relativní krystalinity na čase biopolymerní matrice PLLA (obr. 3.20) lze vidět plynulý nárůst rychlosti krystalizace s rostoucím počtem recyklačních cyklů, který je dán zkracováním řetězců makromolekul v průběhu opakované recyklace. Ze stejné závislosti u kompozitu PLLA/KS toto říci nelze. Důvodem je značná diverzita výsledků v průběhu recyklačních cyklů (1 - 6), která je způsobena nehomogenním rozptýlením částic kávové sedliny v matrici PLLA při přípravě vzorků k DSC analýze a nelze tudíž zaručit přesný poměr plniva a matrice v konkrétním místě vzorku. Přehlednější náhled do řešení problematiky poskytuje grafická závislost porovnání relativní krystalinity na čase pro první výstřik (resp. nultý recyklační cyklus) a sedmý recyklační cyklus PLLA a PLLA/KS, viz obr. 4.26. Lze tvrdit, že kávová sedlina vytvořila kompozitní systém, který dosáhl poloviny svého dosažitelného krystalického

podílu při stejné rychlosti chlazení (10 °C/min) rychleji než samotná matrice PLLA. To platilo u nultého i sedmého recyklačního cyklu. U nultého cyklu je však vyšší rozdíl poločasu krystalizace než u sedmého, což potvrdilo, že s přibývajícím počtem recyklačních cyklů již obsah kávové sedliny v matrici PLLA nemá tak výrazný vliv na kinetiku krystalizace. To znamená, že i když kompozit PLLA/KS vykazoval po opakované mechanické recyklaci menší stupeň absolutní krystalizace než samotná matrice PLLA, tak měl stále vyšší schopnost krystalizovat. To vysvětluje, proč při větší rychlosti chlazení (např. při vstřikováním vzorků) měl kompozit PLLA/KS menší podíl studené krystalizace a větší podíl krystalické části než samotná matrice PLLA, viz tab. 3.8 pro PLLA/KS a tab. 3.12 pro PLLA.



Obr. 4.26 Závislost relativní krystalinity na čase u recyklovaného kompozitu PLLA/KS a recyklované PLLA při nultém a sedmém cyklu mechanické recyklace

Pro studii změny schopnosti krystalizace v průběhu životnosti dílu byly porovnány vzorky před a po klimatickém stárnutí kompozitu PLLA/KS, viz obr. 4.27. Výsledky ukazují, že samotné klimatické stárnutí výrazně neovlivnilo schopnost materiálu krystalizovat. U kompozitu PLLA/KS před stárnutím byl zaznamenán pokles poločasu krystalizace o 37,5 % a po stárnutí o 25 %. To je v rozporu s očekáváním. Výsledky indexu toku taveniny prokázaly v důsledku stárnutí další štěpení řetězců a bylo tedy možné očekávat i rychlejší kinetiku krystalizace



Obr. 4.27 Závislost relativní krystalinity na čase u recyklovaného kompozitu PLLA/KS před a po stárnutí při nultém a sedmém cyklu mechanické recyklace

5 Závěr

Cílem diplomové práce bylo zhodnotit vliv opakované mechanické recyklace kompozitu PLLA s 10 % kávové sedliny na jeho strukturní a fyzikální vlastnosti. Výsledky jsou diskutovány s opakovanou mechanickou recyklací PLLA, která byla provedena v předcházejí studii [75]. Dále byl také studován vliv recyklace na životnost výtřiků, resp. změnu jejich vlastností v průběhu umělého klimatického stárnutí dle DIN 75 220.

V předchozí studii [75] byl v průběhu opakované recyklace u PLLA naměřen výrazný nárůst indexu toku taveniny z důvodu zkracování makromolekulárních řetězců. U kompozitu PLLA/KS do pátého stupně recyklace došlo k méně výraznému nárůstu oproti PLLA. Od pátého stupně ale již kompozit vykazoval vyšší hodnoty. Teplota počátku degradace a teplota maximálního úbytku hmotnosti u PLLA klesala s přibývajícím počtem cyklů. U kompozitu PLLA/KS se tento pokles neprojevil, důvodem ale mohl být nedostatečný počet měření. Teplota měknutí dle Vicata v průběhu opakované recyklace zůstala u PLLA/KS konstantní, stejně jako tomu bylo u samotné matrice PLLA. Výsledky DSC analýzy prokázaly nukleační účinek kávové sedliny, stupeň krystalinity kompozitu PLLA/KS před i po odstranění tepelné historie materiálu byl již před samotnou recyklací vyšší než u matrice PLLA. V průběhu mechanické recyklace následně dále rostl u obou materiálových systémů a zároveň zmenšoval se podíl studené krystalizace. Ve fázi druhého ohřevu po odstranění tepelné historie materiálu se studená krystalizace u kompozitu PLLA/KS na rozdíl od PLLA vůbec nevyskytla. Modul pružnosti v tahu i ohybu u PLLA v průběhu recyklace neklesal. Obdobně tomu bylo u kompozitu PLLA/KS, kde byl dokonce naměřen mírný nárůst. Mez pevnosti v tahu a ohybu, jmenovité poměrné prodloužení při přetržení a rázová houževnatost u PLLA matrice s přibývajícím počtem cyklů klesala. Mez pevnosti v tahu a rázová houževnatost u kompozitu PLLA/KS v průběhu recyklace zůstaly konstantní, ale přidavkem kávové sedliny došlo k jejich snížení v porovnání se samotnou maticí PLLA. Pokles hodnot při přidavku kávové sedliny byl zjištěn také u meze pevnosti v ohybu. Jmenovité poměrné prodloužení při přetržení u PLLA/KS v průběhu recyklace klesalo a mez pevnosti v ohybu rovněž, ale hodnoty jmenovitého prodloužení při přetržení u PLLA/KS byly oproti samotné matici PLLA vyšší. Teplota tání krystalitů PLLA i PLLA/KS se v průběhu recyklace neměnila a obdobně tomu bylo u teploty skelného přechodu. Naopak se u PLLA projevil posun teplot primární krystalizace a rekrystalizace před roztavením směrem k vyšším hodnotám. U kompozitu PLLA/KS byl tento nárůst menší. Studie kinetiky krystalizace potvrdila pozitivní vliv mechanické recyklace na rychlost krystalizace. Poločas krystalizace se u PLLA snižoval s přibývajícím počtem cyklů. U PLLA/KS nebyl tento pokles tak jednoznačný z důvodu nehomogenního rozptýlení částic v matici zkoumaného vzorku, ale z výsledků bylo zřejmé, že poločas krystalizace klesá v průběh opakované recyklace klesá i u kompozitu PLLA/KS.

Po klimatickém stárnutí došlo u kompozitu PLLA/KS ještě k výraznějšímu nárůstu indexu toku taveniny, což značilo, že v průběhu stárnutí docházelo k dalšímu zkracování řetězců makromolekul, ale teplota počátku degradace a teplota maximálního úbytku hmotnosti v rozporu s očekáváním neklesla. U modulu pružnosti v tahu i ohybu a meze pevnosti v tahu nebyl po stárnutí naměřen pokles. K poklesu vlastností naopak došlo po stárnutí u jmenovitého prodloužení při přetržení, meze pevnosti v ohybu a rázové houževnatosti. Stárnutí nemělo výrazný vliv na přechodové teploty. Při studii kinetiky krystalizace kompozit PLLA/KS vykazoval po stárnutí menší pokles poločasu krystalizace než před stárnutím.

Výzkum v rámci diplomové práce prokázal, že kompozit PLLA s 10 % kávové sedliny vykazuje v porovnání se samotnou maticí PLLA větší stabilitu vlastností v průběhu opakované mechanické recyklace. Přídavkem kávové sedliny do PLLA ale dochází k poklesu meze pevnosti v tahu i ohybu a rázové houževnatosti. V následujícím výzkumu by proto bylo vhodné provést studii mezifázového rozhraní mezi částicemi kávové sedliny a maticí PLLA, jehož zlepšení by mohlo mít za následek menší pokles těchto vlastností. Z výsledků po klimatickém stárnutí je zřejmé, že tažnost, mez pevnost v ohybu a rázová houževnatost jsou vlastnosti, jejichž hodnoty v průběhu stárnutí nejvíce klesají. Při využití dílu z kompozitu PLLA/KS by tedy měl být kladen důraz na využití v oblastech, kde je více vyžadována tuhost a pevnost v tahu než tažnost, rázová houževnatost a pevnost v ohybu.

Seznam použité literatury

- [1] SINGHVI, M.S., S.S. ZINJARDE a D.V. GOKHALE. Polylactic acid: synthesis and biomedical applications. *Journal of Applied Microbiology*. 2019, roč. 127, č. 6. DOI: 10.1111/jam.14290
- [2] KROISOVÁ, Dora. *Biodegradovatelné polymery - úvod do problematiky*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2009. ISBN 978-80-7372-468-9.
- [3] Global plastic production 1950-2020. In: Statista [online] [cit. 13.04.2022]. Dostupné z: <https://www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950/>
- [4] Plastics - the Facts 2021 • Plastics Europe [online] [cit. 28.04.2022]. Dostupné z: <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2021/>
- [5] Bioplastics and Biopolymers. In: Bioplastics News [online]. 17. 12. 2013 [cit. 13.03.2022]. Dostupné z: <https://bioplasticsnews.com/bioplastics/>
- [6] REN, Jie. Modification of PLA. In: REN, Jie, ed. *Biodegradable Poly(Lactic Acid): Synthesis, Modification, Processing and Applications*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2010. DOI: 10.1007/978-3-642-17596-1_4
- [7] SOROUDI, Azadeh a Ignacy JAKUBOWICZ. Recycling of bioplastics, their blends and biocomposites: A review. *European Polymer Journal*. 2013, roč. 49, č. 10. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2013.07.025
- [8] Polylactic acid Mw 60,000 26100-51-6. In: [cit. 12.05.2022]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/>
- [9] BĚHÁLEK, Luboš. *Polymery 2*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, (skripta v tisku).
- [10] Bioplastics and Biopolymers. In: Bioplastics News [online]. 17. 12. 2013 [cit. 13.03.2022]. Dostupné z: <https://bioplasticsnews.com/bioplastics/>
- [11] Biopolymers: Processing and Products - 1st Edition. In: [cit. 08.05.2022]. Dostupné z: <https://www.elsevier.com/books/biopolymers-processing-and-products/niaounakis/978-0-323-26698-7>
- [12] DI LORENZO, Maria Laura a René ANDROSCH, eds. *Synthesis, structure and properties of poly(lactic acid)*. Cham: Springer, 2018. ISBN 978-3-319-64229-1.
- [13] Brožek, J., Benešová, V., Malinová, L., Kalousková, R., Šanda, K. a Ledrová, Z. 2015. Kyselina polymléčná – materiál pro biodegradovatelné oděvní a technické textilie. *Chemické listy*. 109, 4 (dub. 2015), 291-297.

- [14] SIN, Lee Tin. Poly(lactic acid): PLA biopolymer technology and applications. B.m.: William Andrew, 2012. ISBN 1-4377-4460-5.
- [15] CASALINI, Tommaso et al. A Perspective on Poly(lactic Acid)-Based Polymers Use for Nanoparticles Synthesis and Applications. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology* [online]. 2019, roč. 7 [cit. 03.03.2022]. Dostupné z: <https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fbioe.2019.00259>
- [16] Martin Moeller, Krzysztof Matyjaszewski. Polymer Science: A Comprehensive Reference – 1st Edition, 2012. ISBN: 9780080878621
- [17] MURARIU, Marius a Philippe DUBOIS. PLA composites: From production to properties. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2016, roč. 107. DOI: 10.1016/j.addr.2016.04.003
- [18] LOPES, M. Savioli, A. JARDINI a R. Maciel FILHO. Synthesis and Characterizations of Poly (Lactic Acid) by Ring-Opening Polymerization for Biomedical Applications. *Chemical Engineering Transactions*. 2014, roč. 38. DOI: 10.3303/CET1438056
- [19] KIM, Ki Woong a Seong Ihl WOO. Synthesis of High-Molecular-Weight Poly(L-lactic acid) by Direct Polycondensation. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2002, roč. 203, č. 15. DOI: 10.1002/1521-3935(200211)203:15<2245::AID-MACP2245>3.0.CO;2-3
- [20] ACHMAD, Feerzet et al. Synthesis of poly(lactic acid) by direct polycondensation under vacuum without catalysts, solvents and initiators. *Chemical Engineering Journal*. 2009, roč. 151, č. 1. DOI: 10.1016/j.cej.2009.04.014ren
- [21] GU, ShuYing et al. Synthesis and characterization of biodegradable lactic acid-based polymers by chain extension. *Polymer International*. 2008, roč. 57, č. 8. DOI: 10.1002/pi.2435
- [22] HAMAD, K., et al. Properties and medical applications of poly(lactic acid): A review. *Express Polymer Letters*, 2015, 9.5.
- [23] WANG, Gang a Aimin LI. Thermal Decomposition and Kinetics of Mixtures of Poly(lactic Acid) and Biomass during Copyrolysis. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2008, roč. 16, č. 6. DOI: 10.1016/S1004-9541(09)60018-5
- [24] ÅKESSON, Dan et al. Mechanical recycling of poly(lactic acid) composites reinforced with wood fibres by multiple extrusion and hydrothermal ageing. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2016, roč. 35, č. 16. DOI: 10.1177/0731684416647507

- [25] GIL-CASTELL, O. et al. Hydrothermal ageing of polylactide/sisal biocomposites. Studies of water absorption behaviour and Physico-Chemical performance. *Polymer Degradation and Stability*. 2014, roč. 108. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.06.010
- [26] LE DUIGOU, A., P. DAVIES a C. BALEY. Seawater ageing of flax/poly(lactic acid) biocomposites. *Polymer Degradation and Stability*. 2009, roč. 94, č. 7. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.03.025
- [27] SIMMONS, Heather et al. Improvements in the crystallinity and mechanical properties of PLA by nucleation and annealing. *Polymer Degradation and Stability*. 2019, roč. 166. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2019.06.001
- [28] MEKONNEN, Tizazu et al. Progress in bio-based plastics and plasticizing modifications. *Journal of Materials Chemistry A*. 2013, roč. 1, č. 43. DOI: 10.1039/C3TA12555F
- [29] NAGARAJAN, Vidhya, Amar K. MOHANTY a Manjusri MISRA. Crystallization behavior and morphology of polylactic acid (PLA) with aromatic sulfonate derivative. *Journal of Applied Polymer Science*. 2016, roč. 133, č. 28. DOI: 10.1002/app.43673
- [30] BATTEGAZZORE, Daniele; BOCCHINI, Sergio; FRACHE, Alberto. Crystallization kinetics of poly(lactic acid)-talc composites. *Express Polym Lett*, 2011, 5.10: 849-858.
- [31] LIANG, Ji-Zhao et al. Crystalline properties of poly(L-lactic acid) composites filled with nanometer calcium carbonate. *Composites Part B: Engineering*. 2013, roč. 45, č. 1. DOI: 10.1016/j.compositesb.2012.09.086
- [32] KOWALCZYK, M. et al. Mechanical and thermal properties of PLA composites with cellulose nanofibers and standard size fibers. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2011, roč. 42, č. 10. DOI: 10.1016/j.compositesa.2011.07.003
- [33] ANDERSON, K. A.; RANDALL, J. R.; KOLSTAD, J. J. Polylactide molding compositions and molding process. *Nature Word Patent, WO*, 2011, 2011085058: A1.
- [34] KARMEE, Sanjib Kumar. A spent coffee grounds based biorefinery for the production of biofuels, biopolymers, antioxidants and biocomposites. *Waste Management*. 2018, roč. 72. DOI: 10.1016/j.wasman.2017.10.042
- [35] MOHANTY, Amar K., Manjusri MISRA a Lawrence T. DRZAL. Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites. CRC Press, 2005.

- [36] VILAPLANA, Francisco, Emma STRÖMBERG a Sigbritt KARLSSON. Environmental and resource aspects of sustainable biocomposites. *Polymer Degradation and Stability*. 2010, roč. 95, č. 11. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.07.016
- [37] LEE, Hyun Kyung et al. Green nanocomposites filled with spent coffee grounds. *Journal of Applied Polymer Science*. 2015, roč. 132, č. 23. DOI: 10.1002/app.42043
- [38] FANG, Yuting et al. Spent coffee Grounds/Poly(butylene succinate) biocomposites with Robust mechanical property and heat resistance via reactive compatibilization. *Composites Communications*. 2022, roč. 29. DOI: 10.1016/j.coco.2021.101003
- [39] SUADUANG, N. et al. Effect of spent coffee grounds filler on the physical and mechanical properties of poly(lactic acid) bio-composite films. *Materials Today: Proceedings*. 2019, roč. 17. DOI: 10.1016/j.matpr.2019.06.260
- [40] SIMÕES, Joana et al. Thermal stability of spent coffee ground polysaccharides: Galactomannans and arabinogalactans. *Carbohydrate Polymers*. 2014, roč. 101. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.09.042
- [41] GARCÍA-GARCÍA, D. et al. Green composites based on polypropylene matrix and hydrophobized spend coffee ground (SCG) powder. *Composites Part B: Engineering*. 2015, roč. 78. DOI: 10.1016/j.compositesb.2015.03.080
- [42] PANZELLA, Lucia et al. A Superior All-Natural Antioxidant Biomaterial from Spent Coffee Grounds for Polymer Stabilization, Cell Protection, and Food Lipid Preservation. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2016, roč. 4, č. 3. DOI: 10.1021/acssuschemeng.5b01234
- [43] ESSABIR, Hamid et al. Thermo-mechanical performances of polypropylene biocomposites based on untreated, treated and compatibilized spent coffee grounds. *Composites Part B: Engineering*. 2018, roč. 149. DOI: 10.1016/j.compositesb.2018.05.020
- [44] Zarrinbakhsh, N.; Wang, T.; Rodriguez-Urbe, A.; Misra, M.K. Mohanty, A. Characterization of Wastes and Coproducts from the Coffee Industry for Composite Material Production. *BioResources* 2016, 11, 7637–7653.
- [45] LEAL, Henrique de Almeida, Alex Sandro BABETTO a Baltus Cornelius BONSE. Properties of lignocellulosic composites of coffee husk filled polypropylene. *Cesme-Izmir, Turkey*, 2020. DOI: 10.1063/1.5142987
- [46] YIGA, Vianney Andrew et al. Development of fiber-reinforced polypropylene with NaOH pretreated rice and coffee husks as fillers: Mechanical and thermal properties. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. 2020, roč. 33, č. 9. DOI: 10.1177/0892705718823255

- [47] FERREIRA, Diana P., Juliana CRUZ a Raul FANGUEIRO. Chapter 1 - Surface modification of natural fibers in polymer composites. In: KORONIS, Georgios a Arlindo SILVA, eds. *Green Composites for Automotive Applications*. Woodhead Publishing, 2019. DOI: 10.1016/B978-0-08-102177-4.00001-X
- [48] PICKERING, K. L., M. G. Aruan EFENDY a T. M. LE. A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2016, roč. 83. DOI: 10.1016/j.compositesa.2015.08.038
- [49] WU, Haijie et al. Effect of oil extraction on properties of spent coffee ground–plastic composites. *Journal of Materials Science*. 2016, roč. 51, č. 22. DOI: 10.1007/s10853-016-0248-2
- [50] OUARHIM, Wafa et al. 3 - Mechanical performance of natural fibers–based thermosetting composites. In: JAWAID, Mohammad, Mohamed THARIQ a Naheed SABA, eds. *Mechanical and Physical Testing of Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites*. Woodhead Publishing, 2019. DOI: 10.1016/B978-0-08-102292-4.00003-5
- [51] LA MANTIA, Francesco P. a Michele VINCI. Recycling poly(ethyleneterephthalate). *Polymer Degradation and Stability*. 1994, roč. 45, č. 1. DOI: 10.1016/0141-3910(94)90187-2
- [52] What is Mechanical Recycling? In: [cit. 28.04.2022]. Dostupné z: <https://www.twi-global.com/technical-knowledge/faqs/what-is-mechanical-recycling.aspx>
- [53] DA SILVA, Daniel José a Hélio WIEBECK. Current options for characterizing, sorting, and recycling polymeric waste. *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology*. 2020, roč. 36, č. 4. DOI: 10.1177/1477760620918603
- [54] COSATE DE ANDRADE, Marina F. et al. Life Cycle Assessment of Poly(Lactic Acid) (PLA): Comparison Between Chemical Recycling, Mechanical Recycling and Composting. *Journal of Polymers and the Environment*. 2016, roč. 24, č. 4. DOI: 10.1007/s10924-016-0787-2
- [55] SOROUDI, Azadeh a Ignacy JAKUBOWICZ. Recycling of bioplastics, their blends and biocomposites: A review. *European Polymer Journal*. 2013, roč. 49, č. 10. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2013.07.025
- [56] Schyns, Z. O. G., Shaver, M. P., Mechanical Recycling of Packaging Plastics: A Review. *Macromol. Rapid Commun*. 2021, 42, 2000415. <https://doi.org/10.1002/marc.202000415>
- [57] ERIKSEN, M. K. et al. Closing the loop for PET, PE and PP waste from households: Influence of material properties and product design for plastic recycling. *Waste Management*. 2019, roč. 96. DOI: 10.1016/j.wasman.2019.07.005

- [58] DELVA, Laurens et al. The Effect of Multiple Extrusions on the Properties of Montmorillonite Filled Polypropylene. *Polymers*. 2014, roč. 6, č. 12. DOI: 10.3390/polym6122912
- [59] GOONEIE, Ali et al. Enhanced PET processing with organophosphorus additive: Flame retardant products with added-value for recycling. *Polymer Degradation and Stability*. 2019, roč. 160. DOI: 10.1016/j.polyimdegradstab.2018.12.028
- [60] CAVALCANTI, F.N. et al. Chain extension and degradation during reactive processing of PET in the presence of triphenyl phosphite. *Polymer Engineering & Science*. 2007, roč. 47, č. 12. DOI: 10.1002/pen.20912
- [61] STEVENSON, JAMES F. Extrusion of Rubber and Plastics. *Pergamon Press plc, Comprehensive Polymer Science.*, 1989, 7: 303-354.
- [62] BENVENUTA TAPIA, Juan José et al. Improving the Rheological and Mechanical Properties of Recycled PET Modified by Macromolecular Chain Extenders Synthesized by Controlled Radical Polymerization. *Journal of Polymers and the Environment*. 2018, roč. 26, č. 11. DOI: 10.1007/s10924-018-1294-4
- [63] PINHEIRO, L. A., M. A. CHINELATTO a S. V. CANEVAROLO. The role of chain scission and chain branching in high density polyethylene during thermo-mechanical degradation. *Polymer Degradation and Stability*. 2004, roč. 86, č. 3. DOI: 10.1016/j.polyimdegradstab.2004.05.016
- [64] DA COSTA, Helson M., Valéria D. RAMOS a Marisa C. G. ROCHA. Rheological properties of polypropylene during multiple extrusion. *Polymer Testing*. 2005, roč. 24, č. 1. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2004.06.006
- [65] AURREKOETXEA, J. et al. Effects of recycling on the microstructure and the mechanical properties of isotactic polypropylene. *Journal of Materials Science*. 2001, roč. 36, č. 11. DOI: 10.1023/A:1017983907260
- [66] LA MANTIA, F. P., D. CURTO a R. SCAFFARO. Recycling of dry and wet polyamide 6. *Journal of Applied Polymer Science*. 2002, roč. 86, č. 8. DOI: 10.1002/app.11136
- [67] BELTRÁN, F. R. et al. Effect of simulated mechanical recycling processes on the structure and properties of poly(lactic acid). *Journal of Environmental Management*. 2018, roč. 216. DOI: 10.1016/j.jenvman.2017.05.020
- [68] PIEMONTE, V. Bioplastic Wastes: The Best Final Disposition for Energy Saving. *Journal of Polymers and the Environment*. 2011, roč. 19, č. 4. DOI: 10.1007/s10924-011-0343-z

- [69] CORNELL, David D. Biopolymers in the Existing Postconsumer Plastics Recycling Stream. *Journal of Polymers and the Environment*. 2007, roč. 15, č. 4. DOI: 10.1007/s10924-007-0077-0
- [70] BRÜSTER, B. et al. Thermo-mechanical degradation of plasticized poly(lactide) after multiple reprocessing to simulate recycling: Multi-scale analysis and underlying mechanisms. *Polymer Degradation and Stability*. 2016, roč. 131. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2016.07.017
- [71] NASCIMENTO, L. et al. Effect of the Recycling and Annealing on the Mechanical and Fracture Properties of Poly(Lactic Acid). *Journal of Polymers and the Environment*. 2010, roč. 18, č. 4. DOI: 10.1007/s10924-010-0229-5
- [72] PILLIN, Isabelle et al. Effect of thermo-mechanical cycles on the physico-chemical properties of poly(lactic acid). *Polymer Degradation and Stability*. 2008, roč. 93, č. 2. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2007.12.005
- [73] BADIA, J. D. et al. Material valorisation of amorphous polylactide. Influence of thermo-mechanical degradation on the morphology, segmental dynamics, thermal and mechanical performance. *Polymer Degradation and Stability*. 2012, roč. 97, č. 4. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2011.12.019
- [74] ŽENKIEWICZ, Marian et al. Characterisation of multi-extruded poly(lactic acid). *Polymer Testing*. 2009, roč. 28, č. 4. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2009.01.012
- [75] SMRČEK, Patrik. Vliv opakované mechanické recyklace na vlastnosti biopolymerů. Liberec, 2021. Bakalářská práce. Technická univerzita v Liberci.
- [76] Total Corbion PLA [online]. [cit. 24.04. 2022]. Dostupné z: <https://www.totalcorbion.com/about-total-corbion-pla/>
- [77] Materiálový list Luminy L130 [online]. Dostupné :<https://www.corbion.com/media/442344/pds-luminy-l130.pdf>
- [78] Collazos Escobar, Gentil & Guzmán, Nelson & Váquiro, H. & Amorocho-Cruz, Claudia. (2020). Moisture dynamic sorption isotherms and thermodynamic properties of parchment specialty coffee (*Coffea arabica* L.). 15.
- [79] Chou, Wei-Lung & Wang, Chih-Ta & Huang, Kai-Yu & Chang, Ya-Chieh & Shu, C.M.. (2012). Investigation of indium ions removal from aqueous solutions using spent coffee grounds. *International journal of physical sciences*. 7. 2445-2454. 10.5897/IJPS12.192.

- [81] KMTJM. ARBURG ALLROUNDER 320 C GOLDEN EDITION - KP – KOPRO s.r.o. [online]. 2019 [cit. 09.05.2022]. Dostupné z: <https://kpkopro.com/2019/06/05/arb-urg-allrounder-320-c-golden-edition/>
- [82] DIN 75220: Ageing of automotive components in solar simulation units. 1992.
- [83] ČSN EN IEC 60068-2-5: Zkoušení vlivů prostředí - Část 2-5: Zkoušky - Zkouška S: Simulované sluneční záření na úrovni zemského povrchu a návod pro zkoušky slunečním zářením a působením klimatických vlivů. ed. 2. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2018.
- [84] Laboratoř stárnutí a biodegradace plastů - Katedra strojírenské technologie. In: [cit. 09.05.2022]. Dostupné z: <http://www.ksp.tul.cz/laborator-starnuti-a-biodegradace-plastu>
- [85] 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.
- [86] 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.
- [87] 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.
- [88] ČSN EN ISO 11357: Plasty - Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC). Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2017.
- [89] SARASUA, Jose-Ramon, Robert E. PRUD'HOMME, Muriel WISNIEWSKI, Alain LE BORGNE a Nicolas SPASSKY. *Crystallization and Melting Behavior of Polylactides. Macromolecules* [online]. 1998, 31(12), 3895–3905. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/ma971545p
- [90] ČSN EN ISO 11357-7 Plasty - Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC) - Část 7: Stanovení kinetiky krystalizace. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2017.
- [91] COBURN, Nigel, Paula DOUGLAS, Derya KAYA, Jaipal GUPTA a Tony MCNALLY. Isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of composites of poly(propylene) and MWCNTs. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research* [online]. 2018, 1(1), 99–110. ISSN 2542-5048. Dostupné z: doi:10.1016/j.aiepr.2018.06.001

- [92] KRATOCHVÍL, Jaroslav a Ivan KELNAR. A simple method of evaluating non-isothermal crystallization kinetics in multicomponent polymer systems. *Polymer Testing* [online]. 2015, 47, 79–86. ISSN 0142-9418. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymertesting.2015.07.010
- [93] 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.
- [94] ČSN EN ISO 527-1. Plasty – Stanovení tahových vlastností – Část 1: Zkušební podmínky pro tvářené plasty. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2012, 16 s. Třídící znak 64 0604.
- [95] ČSN EN ISO 178. Plasty – Stanovení ohybových vlastností – Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2011, 24 s. Třídící znak 64 0607.
- [96] 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.
- [97] PISTNER, Hans et al. Poly (l-lactide): a long-term degradation study in vivo: Part III. Analytical characterization. *Biomaterials*. 1993, roč. 14, č. 4. DOI: 10.1016/0142-9612(93)90121-H
- [98] MENDES, Juliana Farinassi et al. Thermo-physical and mechanical characteristics of composites based on high-density polyethylene (HDPE) e spent coffee grounds (SCG). *Journal of Polymers and the Environment*. 2021, roč. 29, č. 9. DOI: 10.1007/s10924-021-02090-w
- [99] PETINAKIS, Eustathios et al. Effect of Matrix–Particle Interfacial Adhesion on the Mechanical Properties of Poly(lactic acid)/Wood-Flour Micro-Composites. *Journal of Polymers and the Environment*. 2009, roč. 17, č. 2. DOI: 10.1007/s10924-009-0124-0
- [100] HAMDAN, M. H. M. et al. Effect of Maleated Anhydride on Mechanical Properties of Rice Husk Filler Reinforced PLA Matrix Polymer Composite. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology*. 2019, roč. 6, č. 1. DOI: 10.1007/s40684-019-00017-4
- [101] KOUTSOMITOPOULOU, A. F. et al. Preparation and characterization of olive pit powder as a filler to PLA-matrix bio-composites. *Powder Technology*. 2014, roč. 255. DOI: 10.1016/j.powtec.2013.10.047
- [102] ISADOUNENE, Samra et al. Accelerated Ageing of Alkali Treated Olive Husk Flour Reinforced Polylactic Acid (PLA) *Biocomposites: Physico-Mechanical Properties*. *Polymers and Polymer Composites*. 2018, roč. 26, č. 3. DOI: 10.1177/096739111802600302

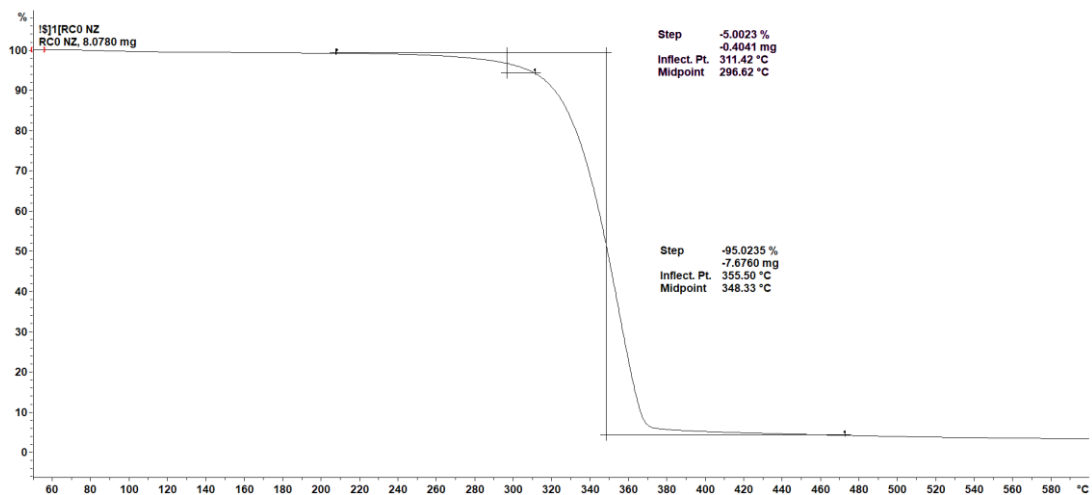
[103] KIM, Ki-Wook et al. Thermal and mechanical properties of cassava and pineapple flours-filled PLA bio-composites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2011, roč. 108, č. 3. DOI: 10.1007/s10973-011-1350-y

Seznam příloh

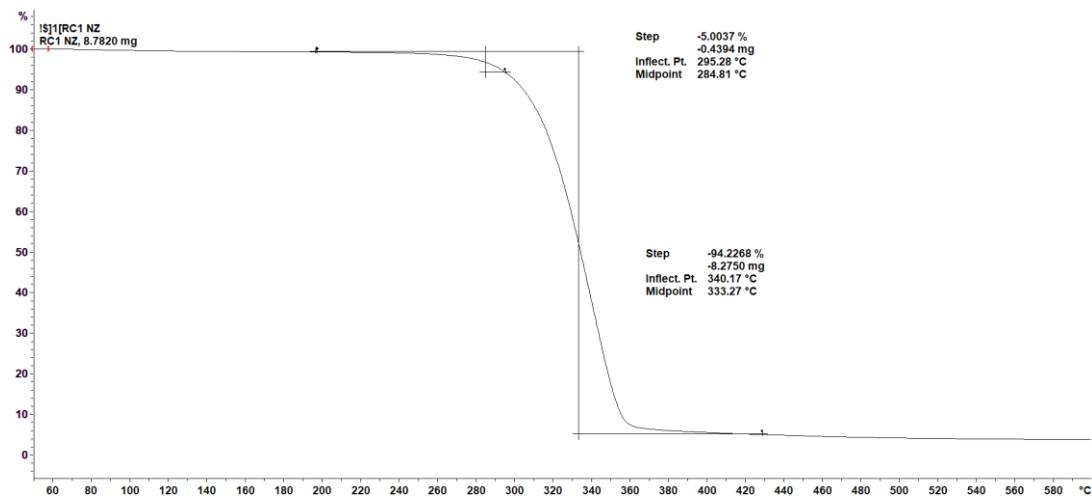
Příloha 1: Záznamy TG křivek

Příloha 2: Záznamy DSC křivek pro fázi prvního ohřevu

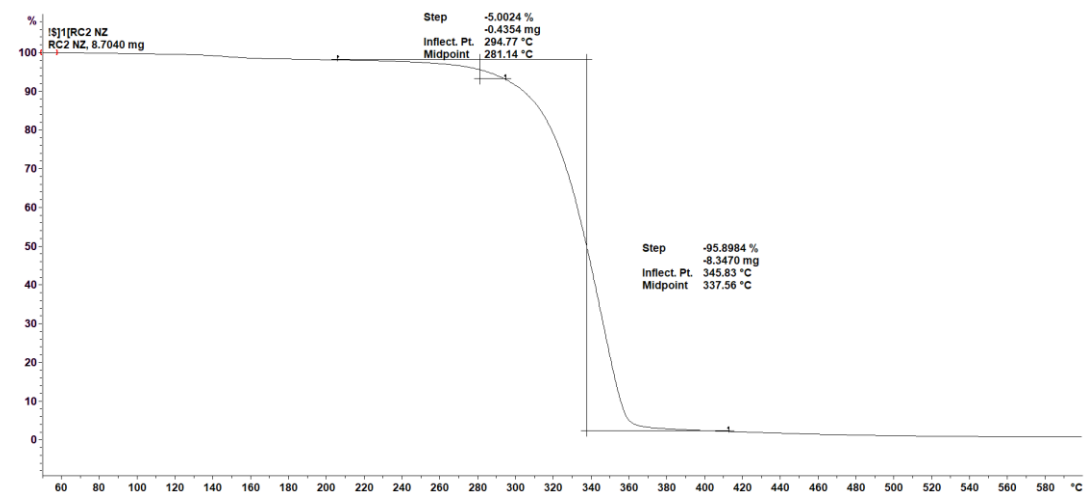
Příloha 3: Záznamy DSC křivek pro fázi chlazení a druhého ohřevu



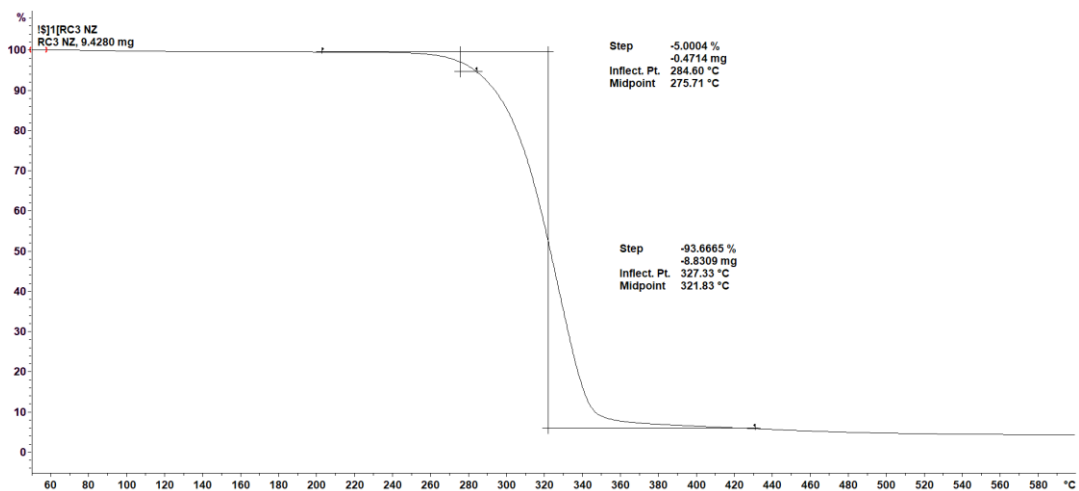
P1/1 Termogravimetrická křivka PLLA/KS před stárnutím při 0. recyklaci



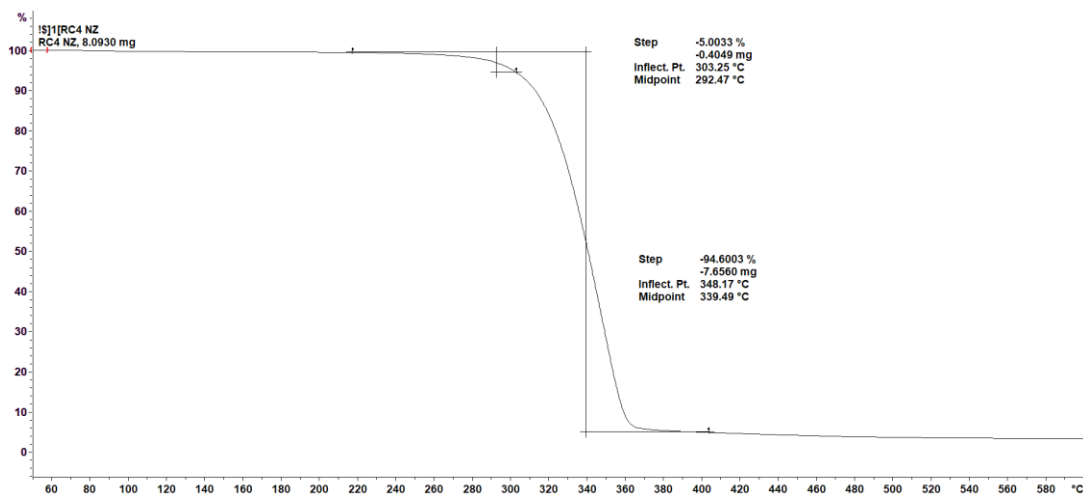
P1/2 Termogravimetrická křivka PLLA/KS před stárnutím při 1. recyklaci



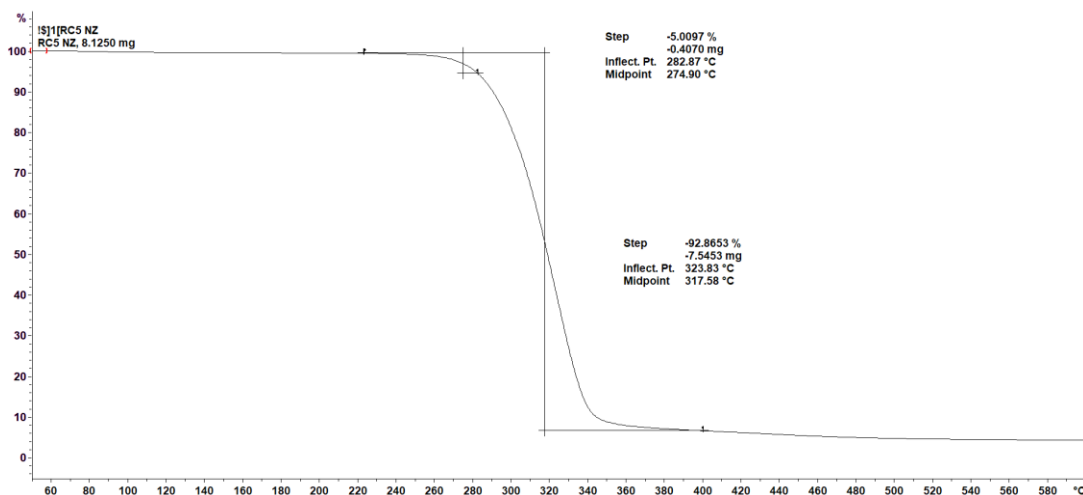
P1/3 Termogravimetrická křivka PLLA/KS před stárnutím při 2. recyklaci



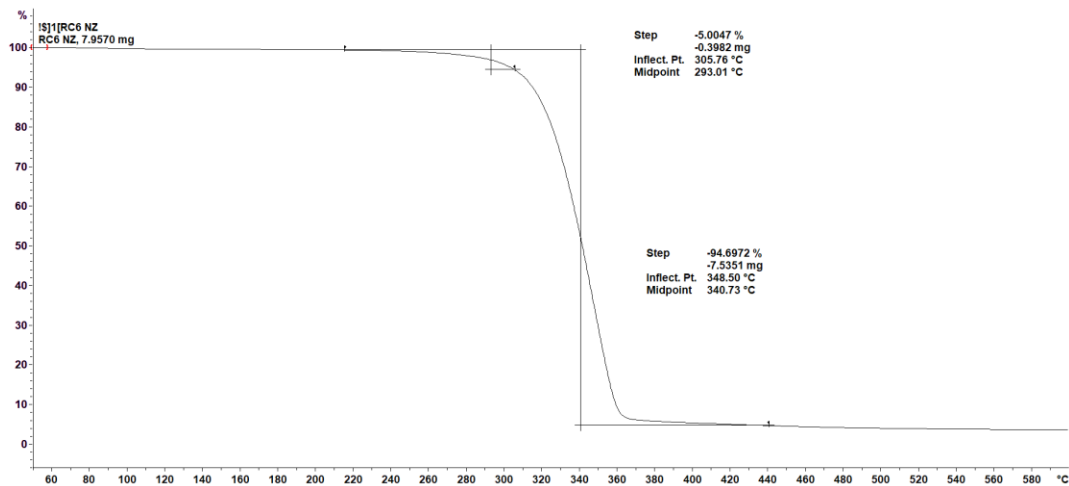
P1/4 Termogravimetrická křivka PLLA/KS před stárnutím při 3. recyklaci



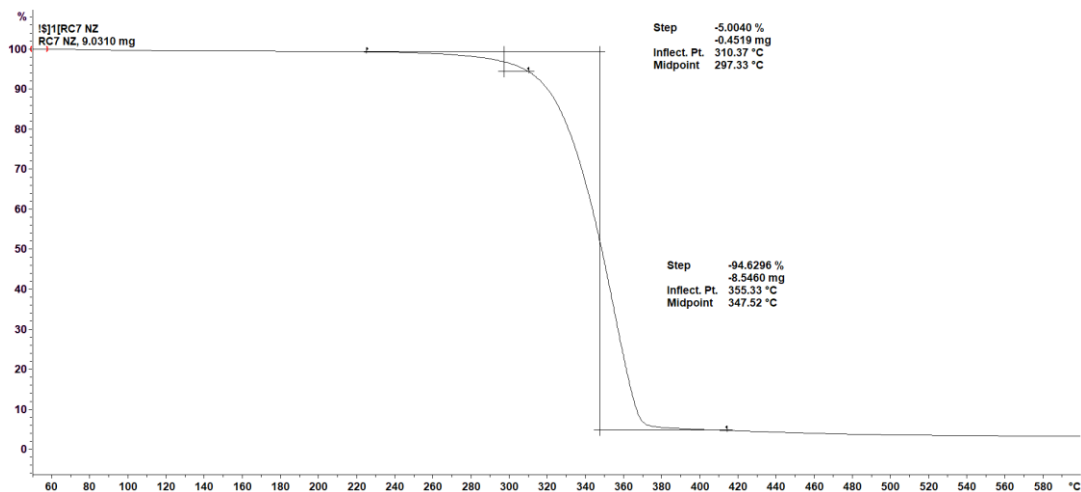
P1/5 Termogravimetrická křivka PLLA/KS před stárnutím při 4. recyklaci



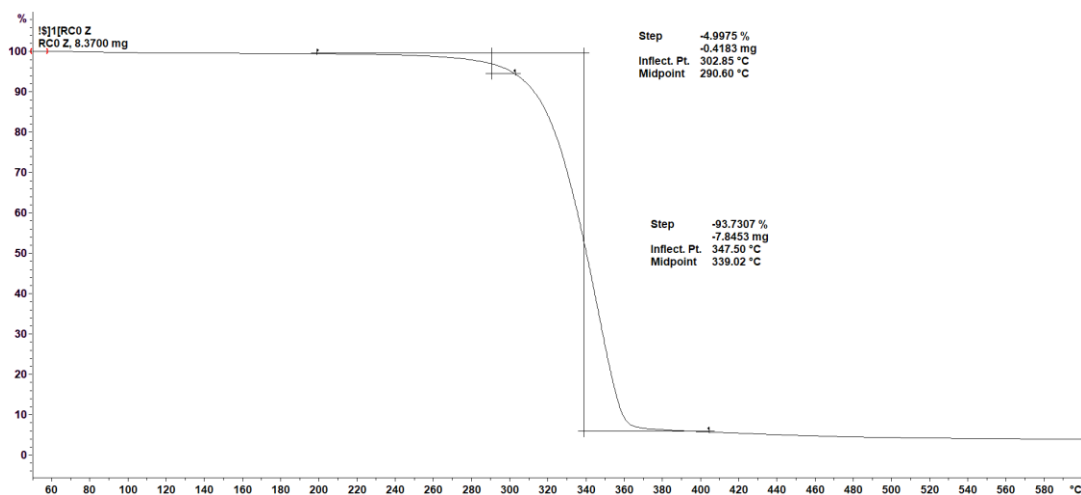
P1/6 Termogravimetrická křivka PLLA/KS před stárnutím při 5. recyklaci



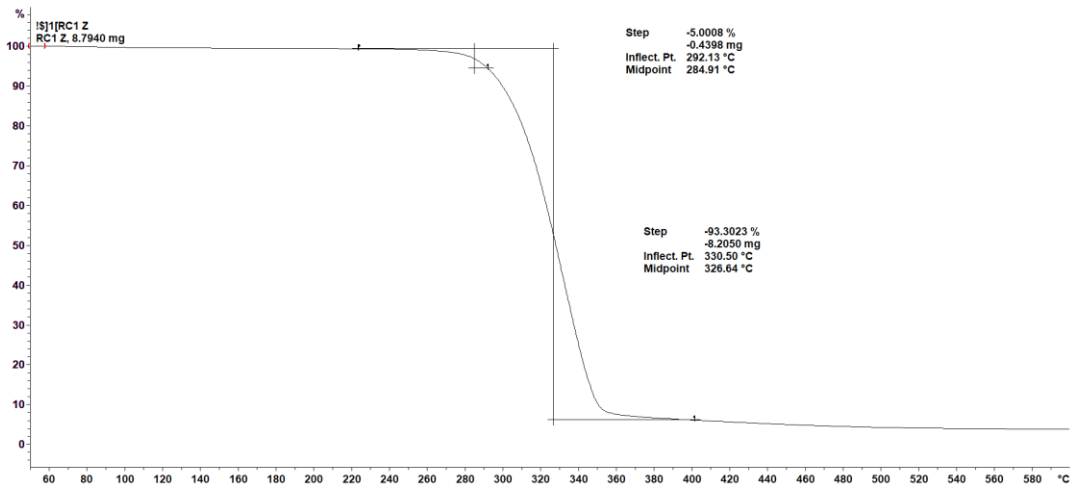
P1/7 Termogravimetrická křivka PLLA/KS před stárnutím při 6. recyklaci



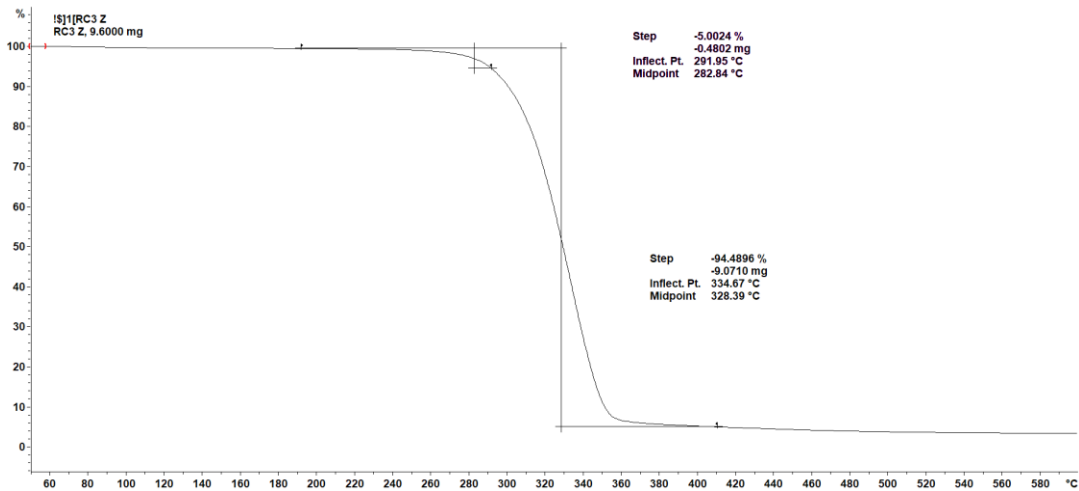
P1/8 Termogravimetrická křivka PLLA/KS před stárnutím při 7. recyklaci



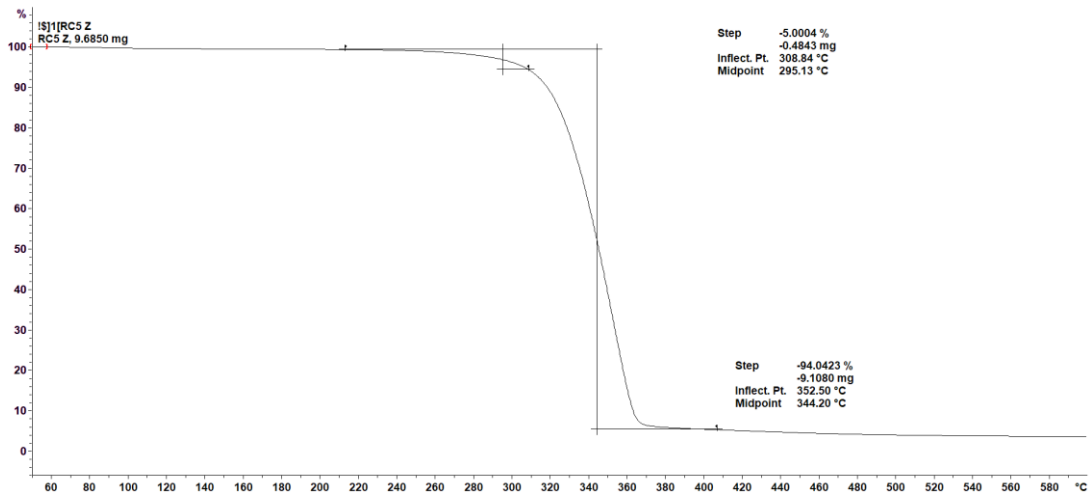
P1/9 Termogravimetrická křivka PLLA/KS po stárnutí při 0. recyklaci



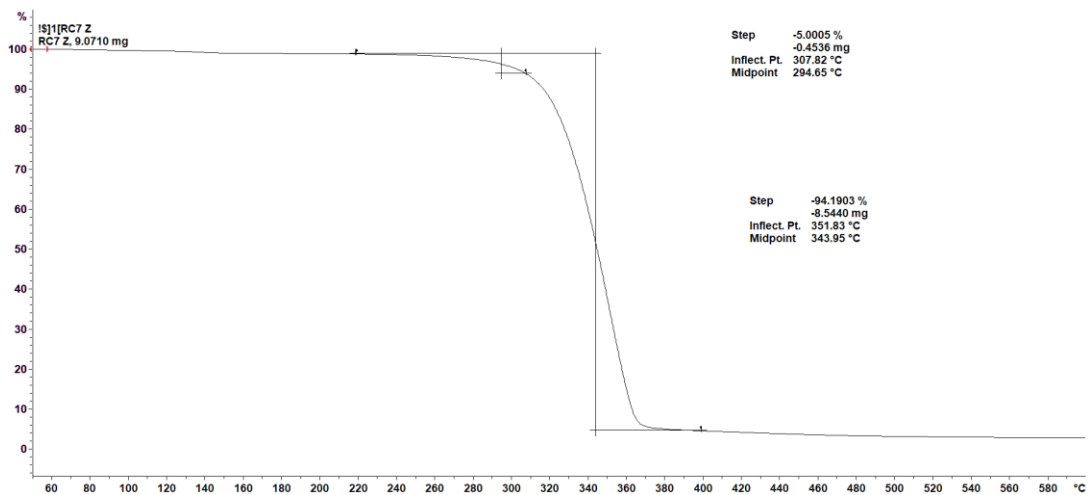
P1/10 Termogravimetrická křivka PLLA/KS po stárnutí při 1. recyklaci



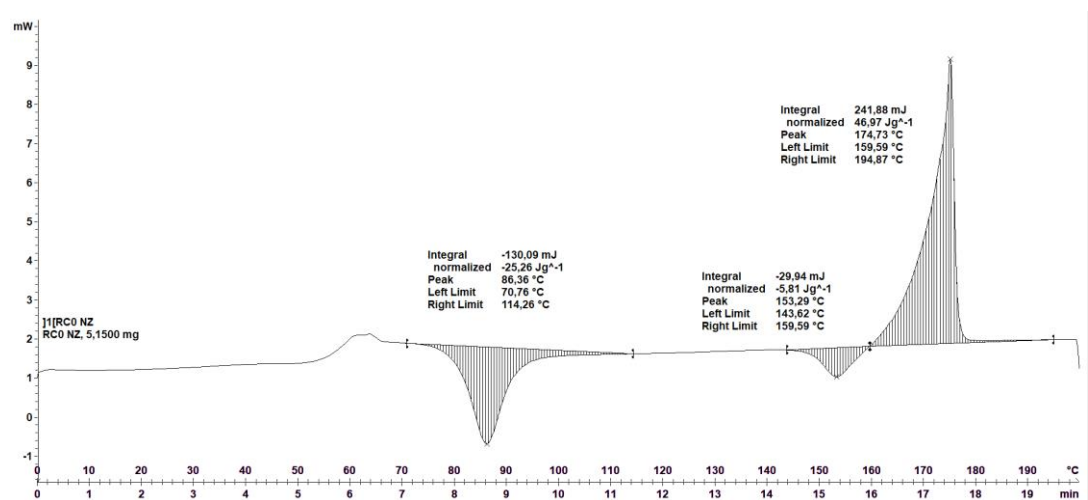
P1/11 Termogravimetrická křivka PLLA/KS po stárnutí při 3. recyklaci



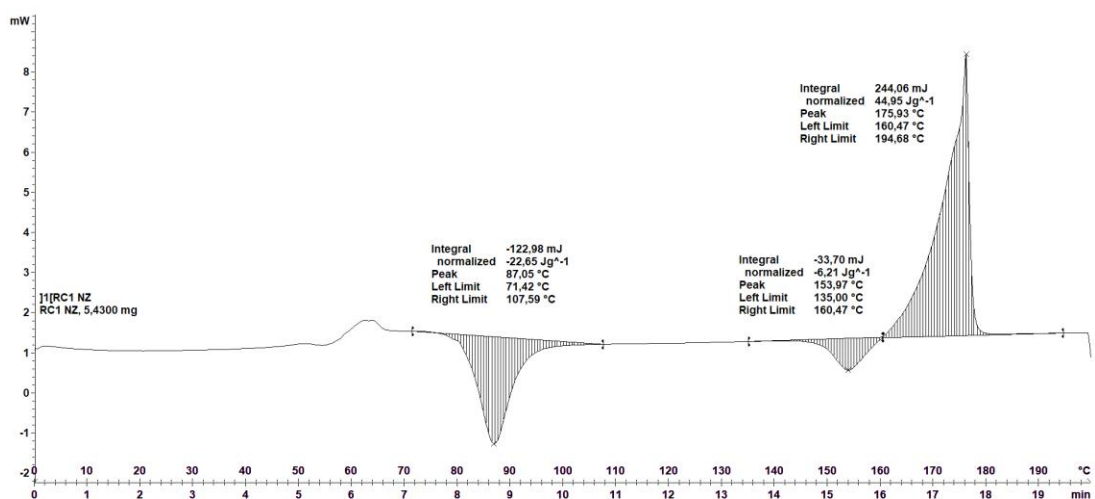
P1/12 Termogravimetrická křivka PLLA/KS po stárnutí při 5. recyklaci



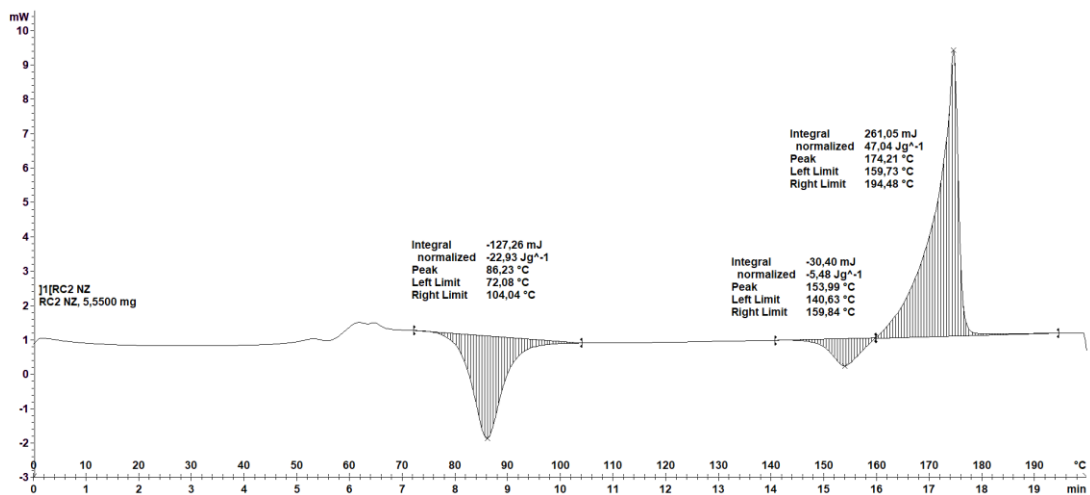
P1/13 Termogravimetrická křivka PLLA/KS po stárnutí při 7. recyklaci



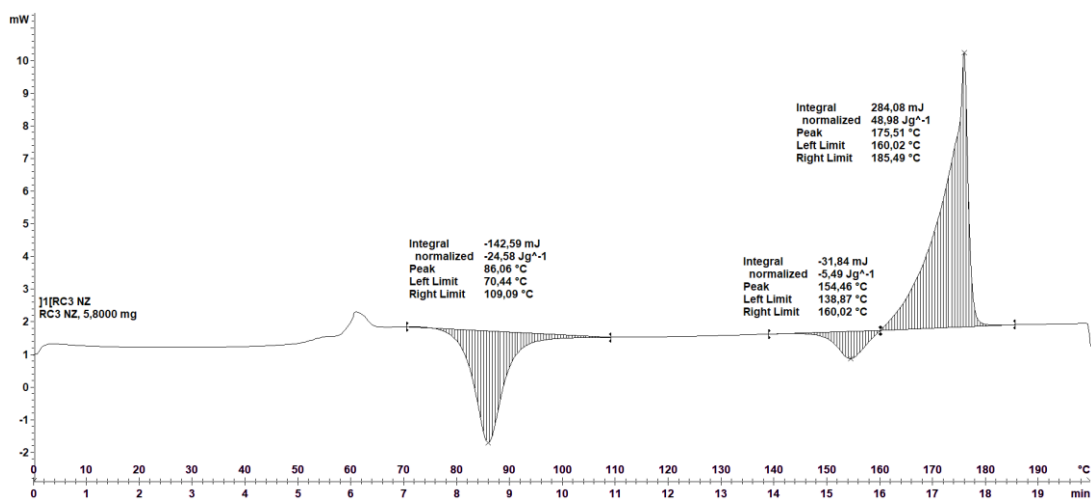
P2/1 Křivka diferenciální snímání kalorimetrie PLLA/KS při 0. recyklaci před stárnutím fáze prvního ohřevu



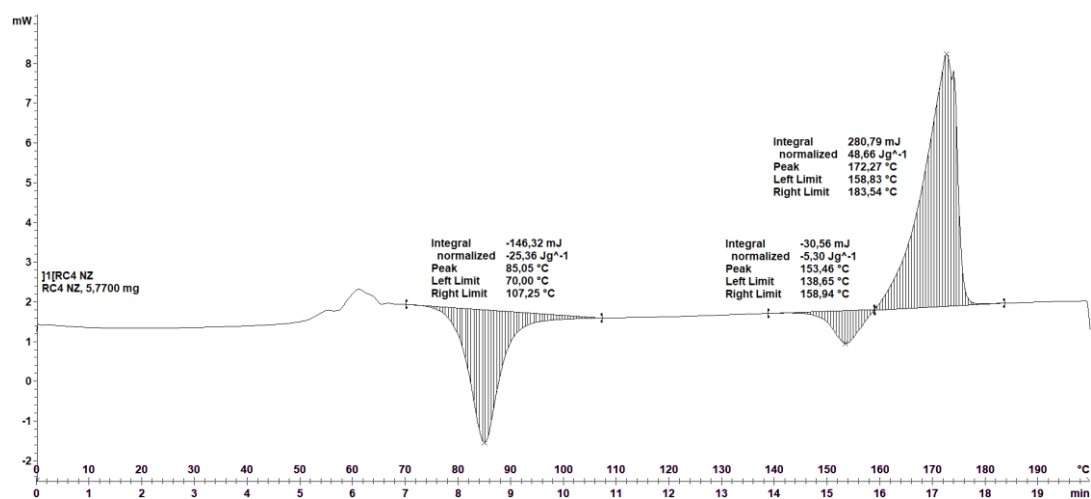
P2/2 Křivka diferenciální snímání kalorimetrie PLLA/KS při 1. recyklaci před stárnutím fáze prvního ohřevu



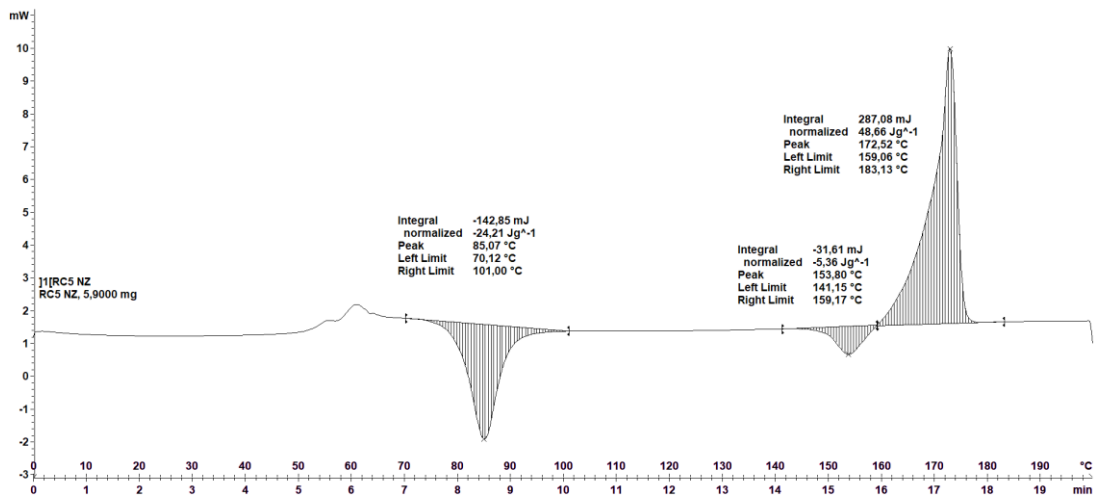
P2/3 Křivka diferenciální snímání kalorimetrie PLLA/KS při 2. recyklaci před stárnutím fáze prvního ohřevu



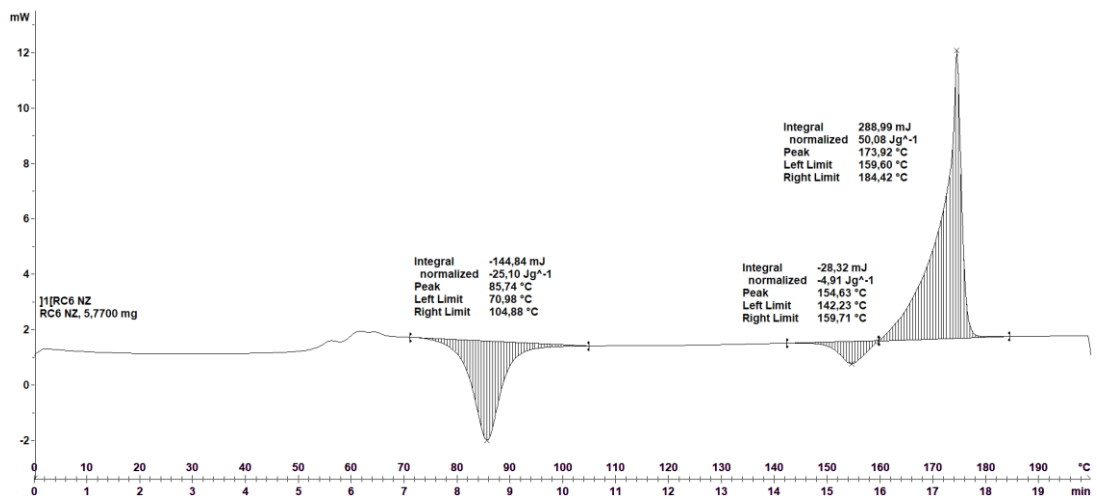
P2/4 Křivka diferenciální snímání kalorimetrie PLLA/KS při 3. recyklaci před stárnutím fáze prvního ohřevu



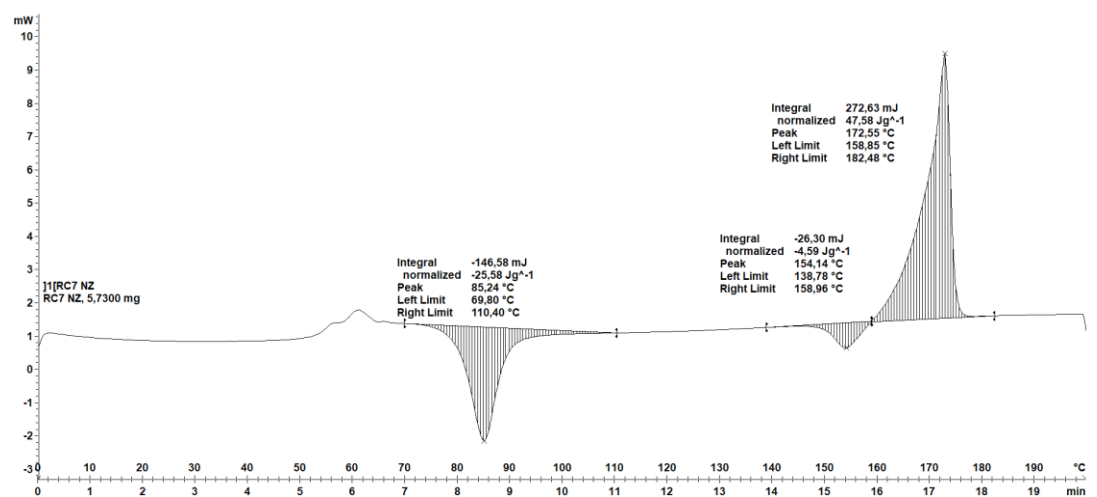
P2/5 Křivka diferenciální snímání kalorimetrie PLLA/KS při 4. recyklaci před stárnutím fáze prvního ohřevu



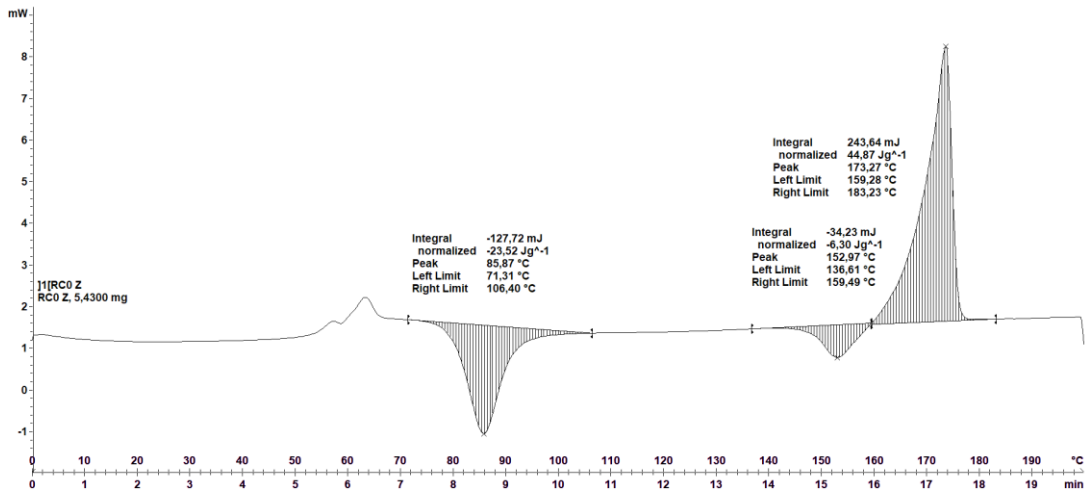
P2/6 Křivka diferenciální snímání kalorimetrie PLLA/KS při 5. recyklaci před stárnutím fáze prvního ohřevu



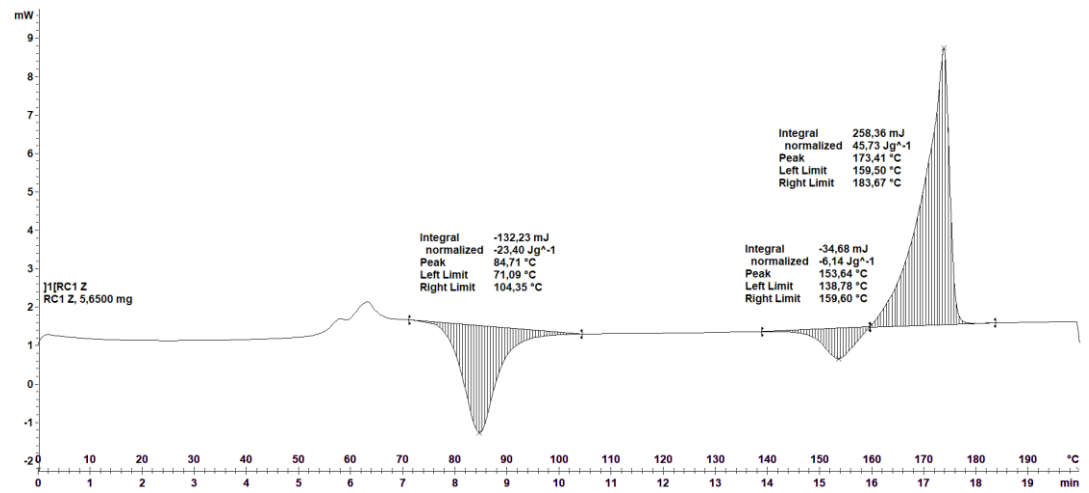
P2/7 Křivka diferenciální snímání kalorimetrie PLLA/KS při 6. recyklaci před stárnutím fáze prvního ohřevu



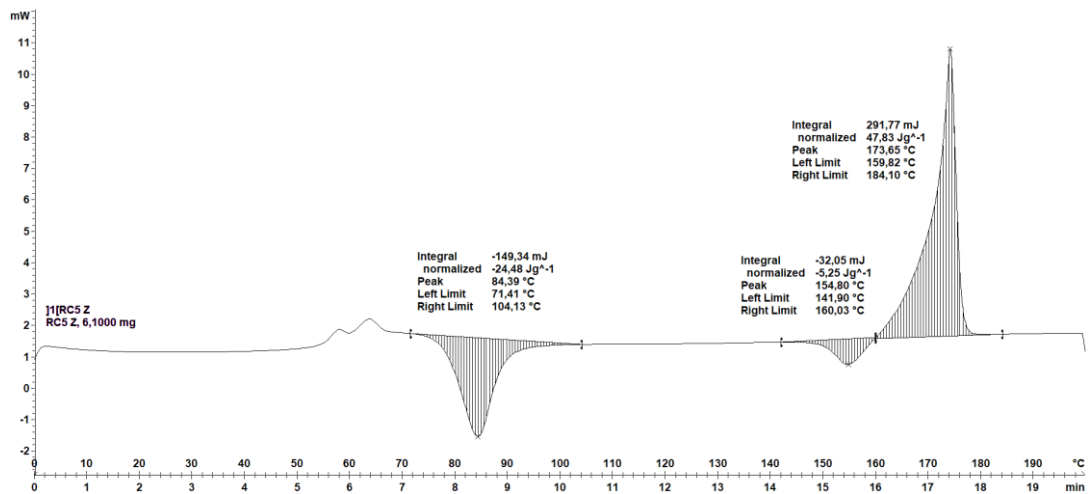
P2/8 Křivka diferenciální snímání kalorimetrie PLLA/KS při 7. recyklaci před stárnutím fáze prvního ohřevu



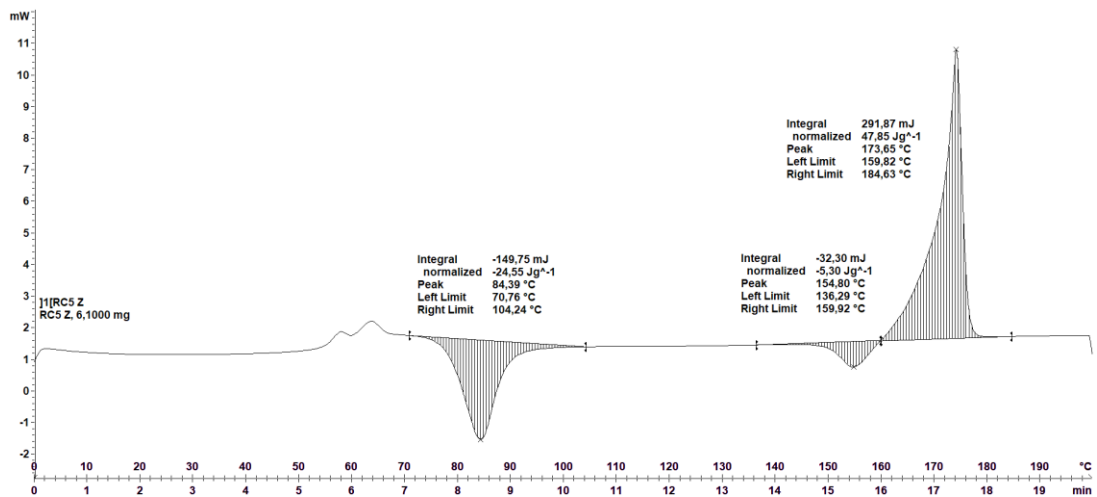
P2/9 Křivka diferenciální snímání kalorimetrie PLLA/KS při 0. recyklaci po stárnutí fáze prvního ohřevu



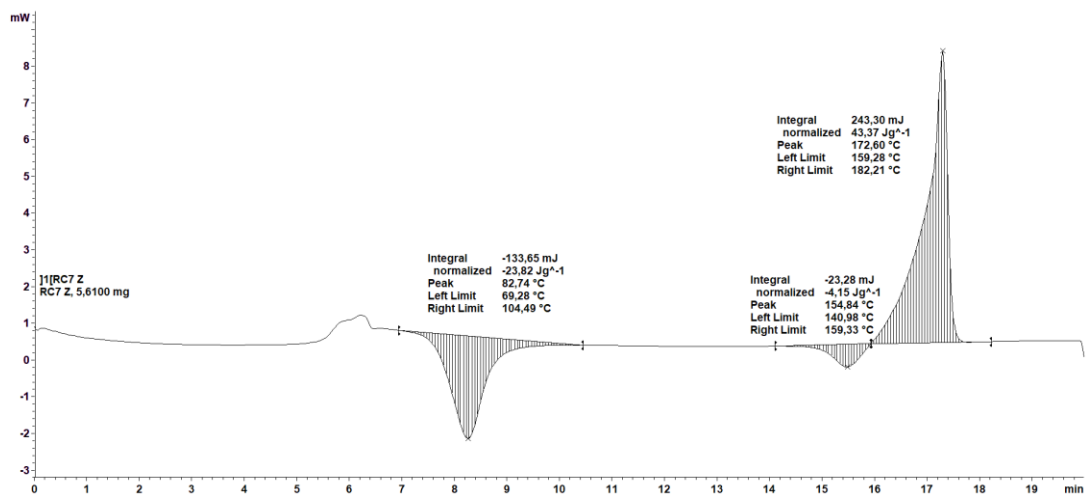
P2/10 Křivka diferenciální snímání kalorimetrie PLLA/KS při 1. recyklaci po stárnutí fáze prvního ohřevu



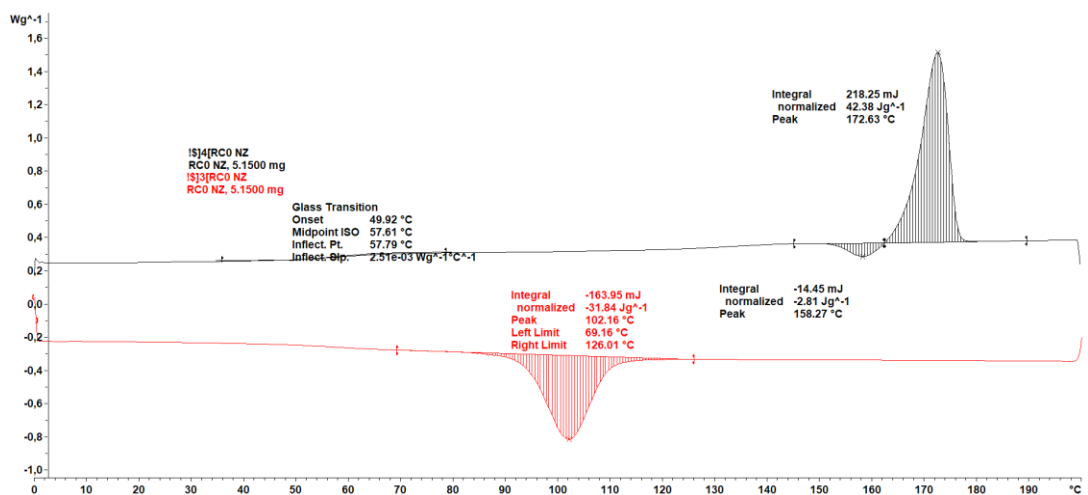
P2/11 Křivka diferenciální snímání kalorimetrie PLLA/KS při 3. recyklaci po stárnutí fáze prvního ohřevu



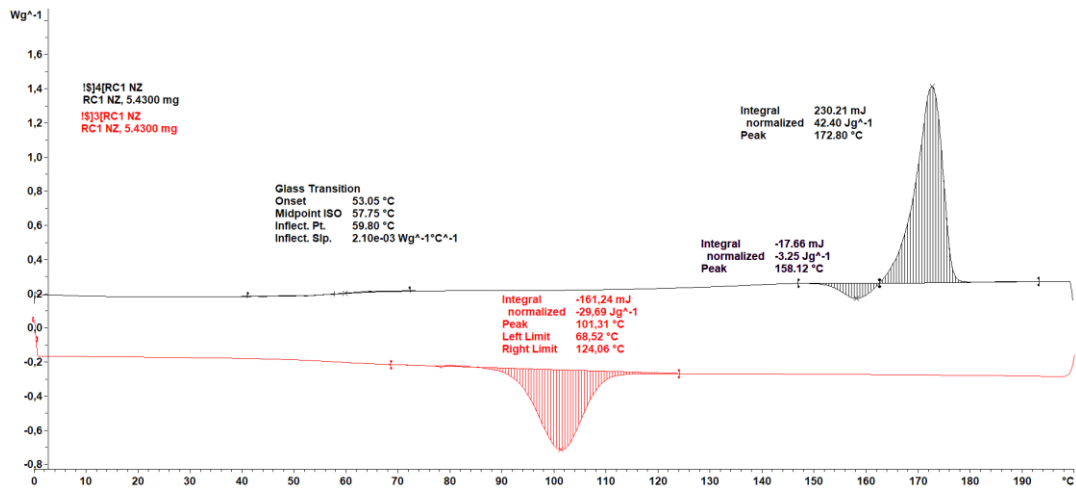
P2/12 Křivka diferenciální snímání kalorimetrie PLLA/KS při 5. recyklaci po stárnutí fáze prvního ohřevu



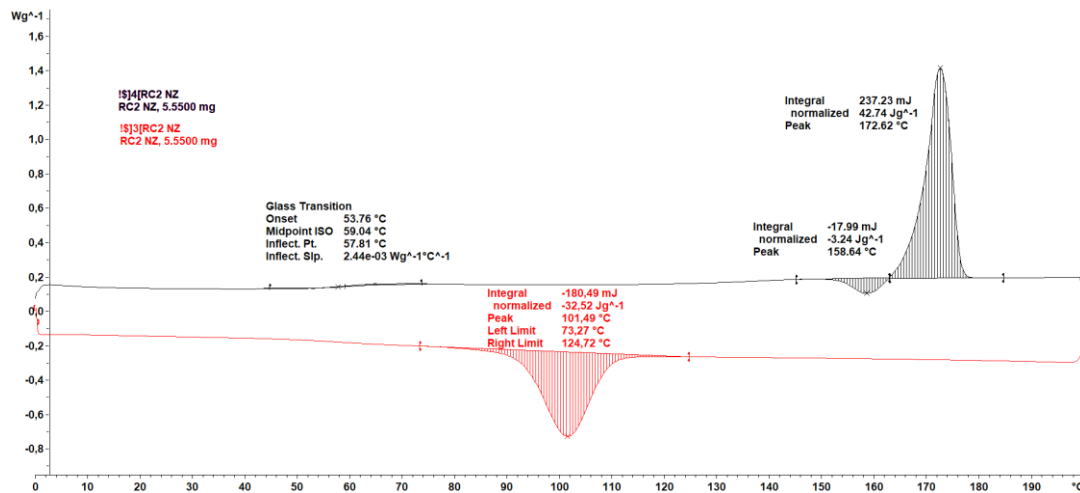
P2/13 Křivka diferenciální snímání kalorimetrie PLLA/KS při 7. recyklaci po stárnutí fáze prvního ohřevu



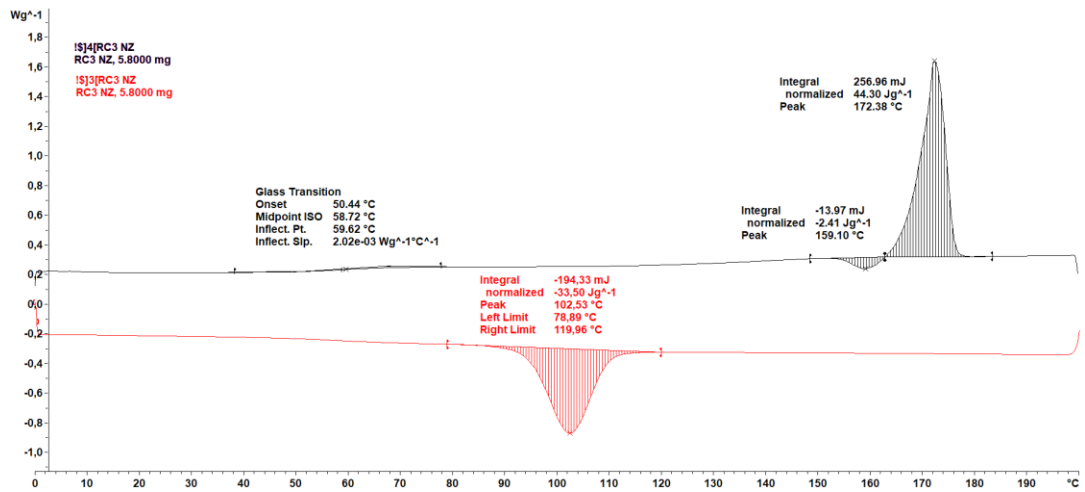
P3/1 Křivka diferenciální snímání kalorimetrie PLLA/KS při 0. recyklaci před stárnutím fáze chlazení a druhého ohřevu



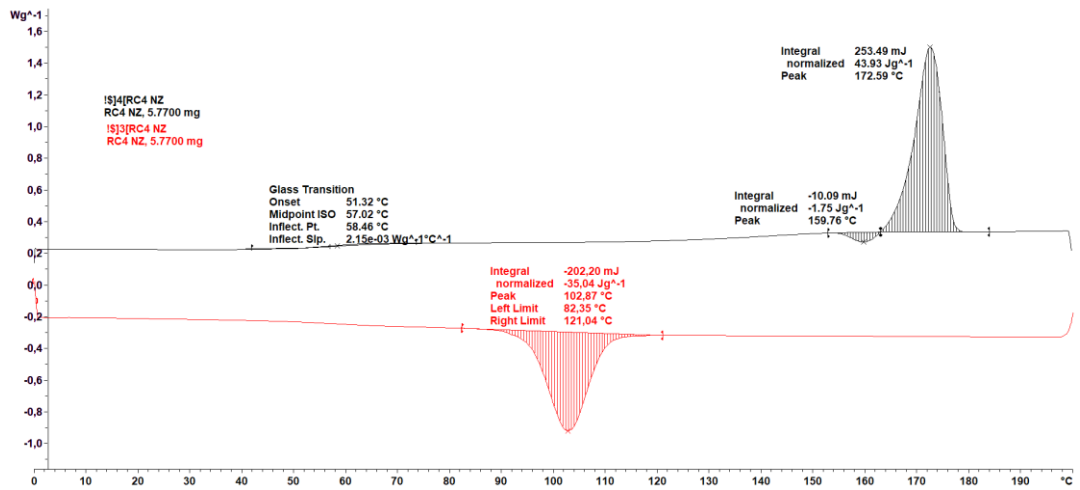
P3/2 Křivka diferenciální snímací kalorimetrie PLLA/KS při 1. recyklaci před stárnutím fáze chlazení a druhého ohřevu



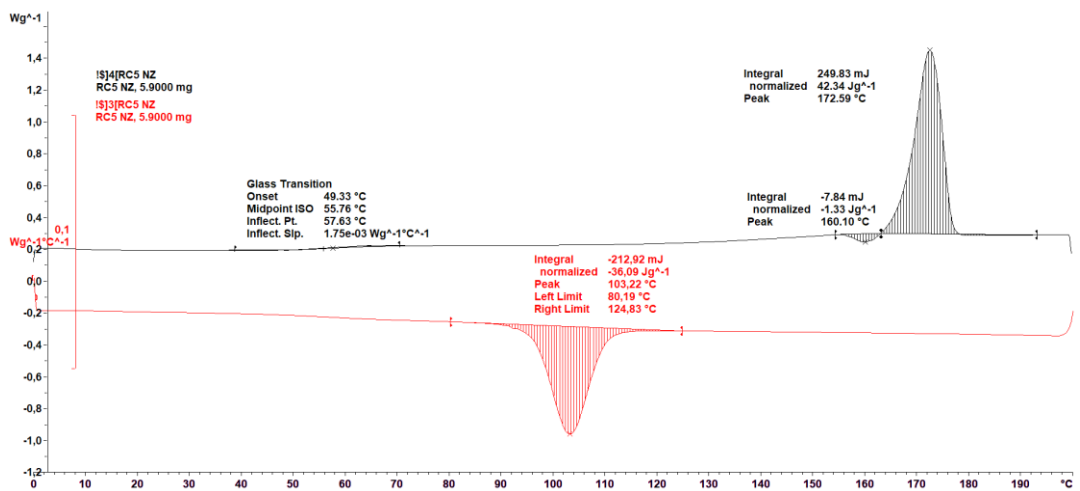
P3/3 Křivka diferenciální snímací kalorimetrie PLLA/KS při 2. recyklaci před stárnutím fáze chlazení a druhého ohřevu



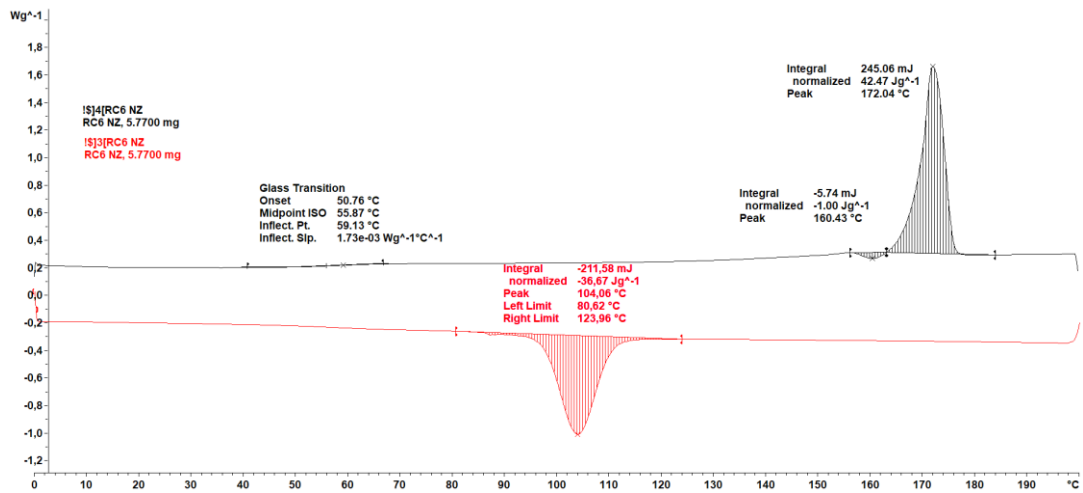
P3/4 Křivka diferenciální snímání kalorimetrie PLLA/KS při 3. recyklaci před stárnutím fáze chlazení a druhého ohřevu



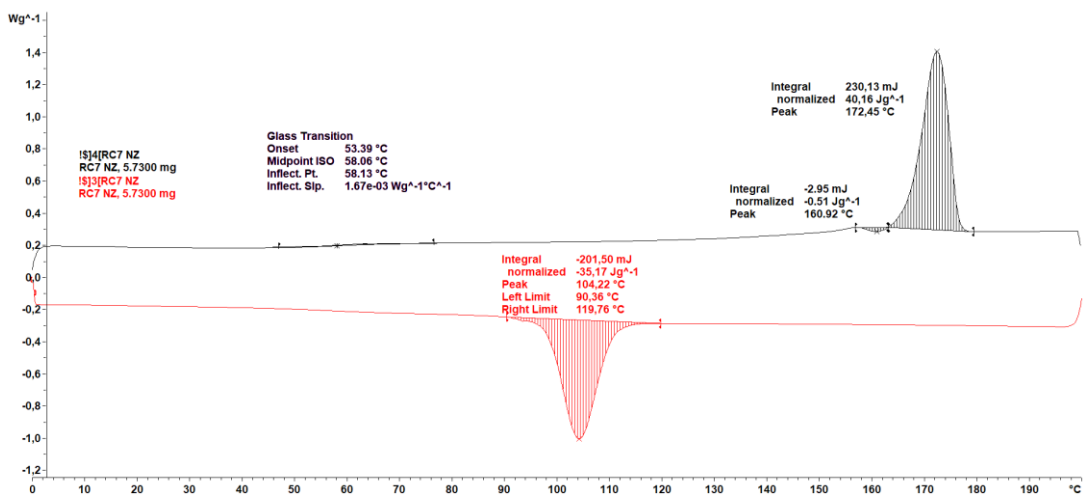
P3/5 Křivka diferenciální snímání kalorimetrie PLLA/KS při 4. recyklaci před stárnutím fáze chlazení a druhého ohřevu



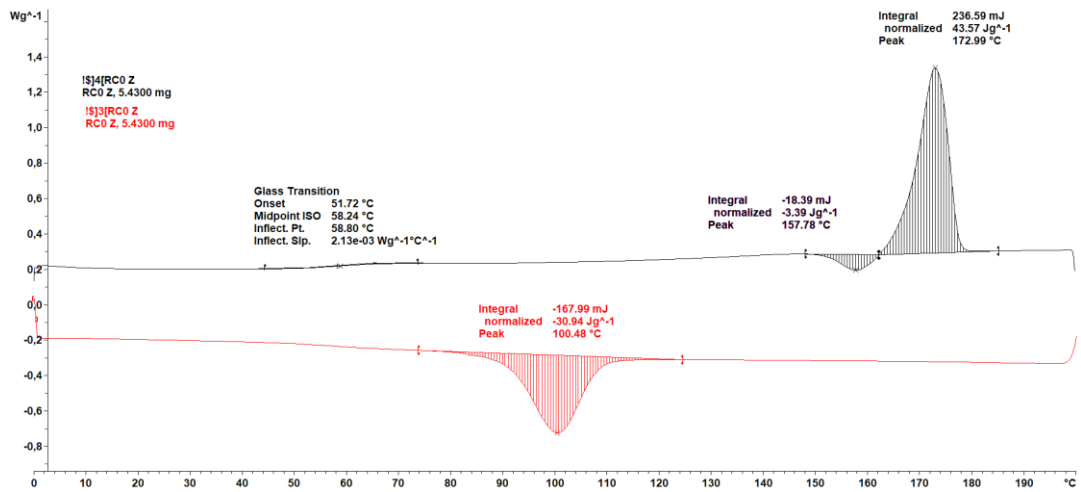
P3/6 Křivka diferenciální snímání kalorimetrie PLLA/KS při 5. recyklaci před stárnutím fáze chlazení a druhého ohřevu



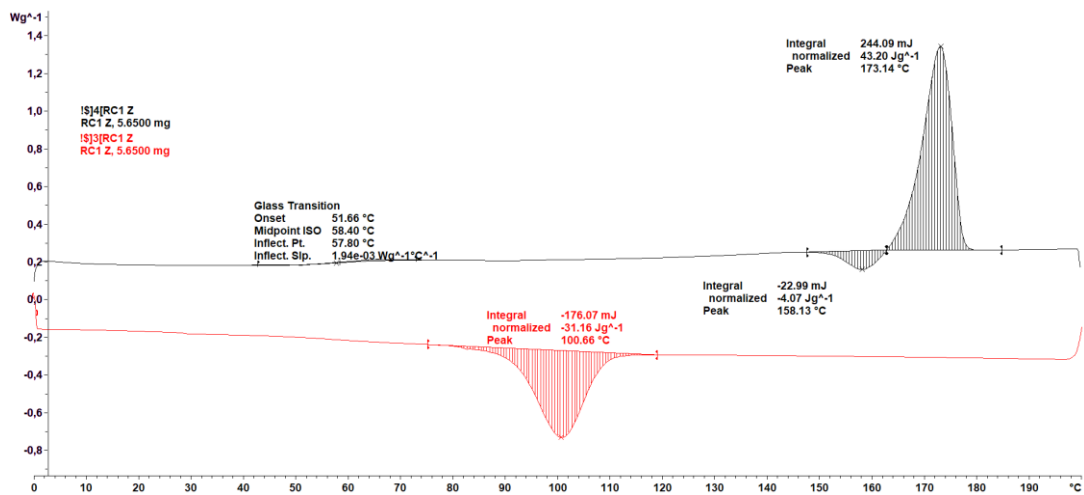
P3/7 Křivka diferenciální snímání kalorimetrie PLLA/KS při 6. recyklaci před stárnutím fáze chlazení a druhého ohřevu



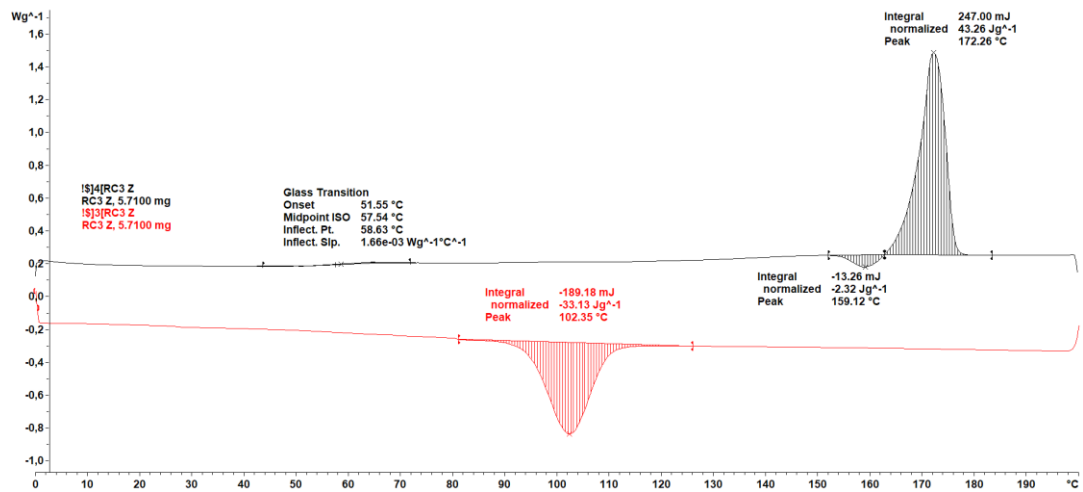
P3/8 Křivka diferenciální snímání kalorimetrie PLLA/KS při 7. recyklaci před stárnutím fáze chlazení a druhého ohřevu



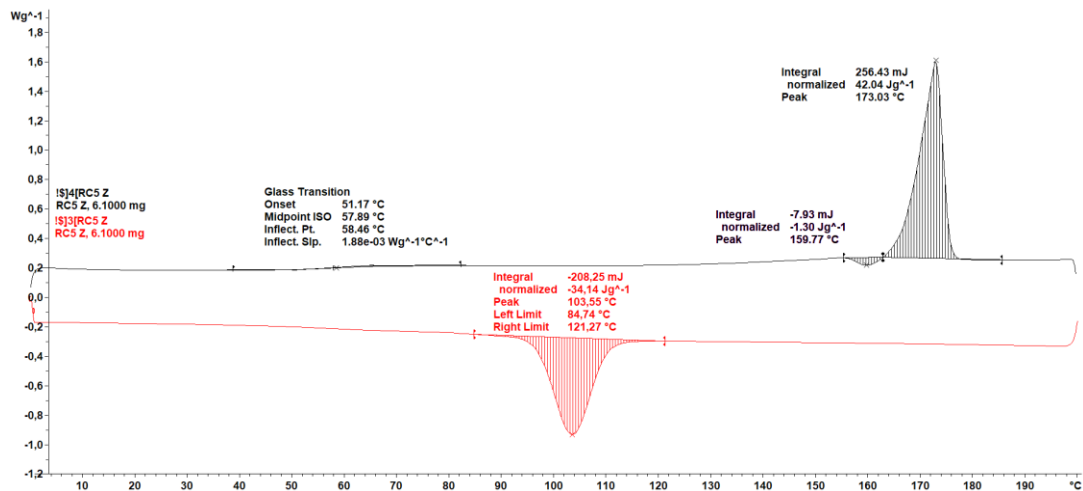
P3/9 Křivka diferenciální snímání kalorimetrie PLLA/KS při 0. recyklaci po stárnutí fáze chlazení a druhého ohřevu



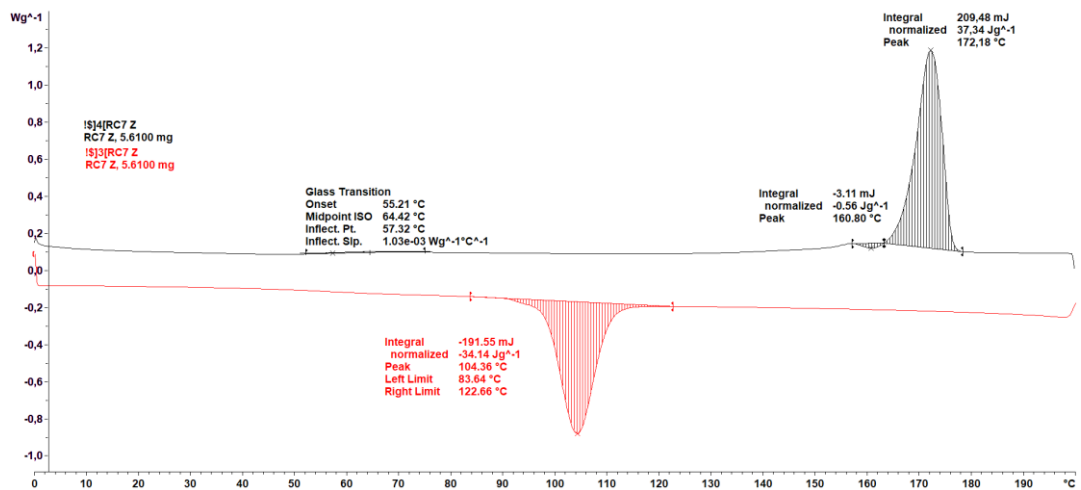
P3/10 Křivka diferenciální snímání kalorimetrie PLLA/KS při 1. recyklaci po stárnutí fáze chlazení a druhého ohřevu



P3/11 Křivka diferenciální snímání kalorimetrie PLLA/KS při 3. recyklaci po stárnutí fáze chlazení a druhého ohřevu



P3/12 Křivka diferenciální snímání kalorimetrie PLLA/KS při 5. recyklaci po stárnutí fáze chlazení a druhého ohřevu



P3/13 Křivka diferenciální snímání kalorimetrie PLLA/KS při 7. recyklaci po stárnutí fáze chlazení a druhého ohřevu