



# Vliv vodného prostředí a řízeného klimatického stárnutí na vlastnosti biokompozitů s vybraným odpadním plnivem

## Diplomová práce

*Studijní program:*

*Autor práce:*

*Vedoucí práce:*

N0722A270001 Technologie plastů a kompozitů

**Bc. Tomáš Rücker**

prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld

Katedra strojírenské technologie





## Zadání diplomové práce

# Vliv vodného prostředí a řízeného klimatického stárnutí na vlastnosti biokompozitů s vybraným odpadním plnivem

*Jméno a příjmení:* **Bc. Tomáš Rücker**  
*Osobní číslo:* S20000249  
*Studijní program:* N0722A270001 Technologie plastů a kompozitů  
*Zadávací katedra:* Katedra strojírenské technologie  
*Akademický rok:* 2021/2022

### Zásady pro vypracování:

1. Rešerše kompozitních materiálů z hlediska typu plniva a matrice.
2. Problematika degradace plastů, stárnutí plastů, vliv přírodních podmínek, klimatu a UV záření na vlastnosti biopolymerů.
3. Příprava zkušebních vzorků pro vybranou biopolymerní matrici a odpadní plnivo.
4. Provedení experimentálních měření vybraných vlastností, mikroskopie lomových ploch.
5. Diskuze výsledků, závěr.

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

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



### Seznam odborné literatury:

- [1] MEISSNER, B. a ZILVAR, V. *Fyzika polymerů*. SNTL/ALFA, Praha 1987.
- [2] RITTER, Elizabeth, ed. *Thermoplastic composites: emerging technology, uses and prospects*. New York: Nova Publishers, 2017. ISBN 978-1-5361-0707-4.
- [3] NIAOUNAKIS, Michael. *Biopolymers: Processing and Products*. Elsevier, 2015. ISBN 978-0-323-26698-7.
- [4] THAKUR, V.K.; M.K.; KESSELER, M.R. *Handbook of Composites from Renewable Materials, Structure and Chemistry*; John Wiley & Sons, 2016; Vol. 1; ISBN 1-119-22423-3.
- [5] EBNESAJJAD, Sina (ed.). *Handbook of biopolymers and biodegradable plastics: properties, processing and applications*. William Andrew, 2012.
- [6] CHIPELLINI, E.; SOLARO, R. (ed.). *Biodegradable polymers and plastics*. Springer Science & Business Media, 2012.

Vedoucí práce:

prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld  
Katedra strojírenské technologie

Datum zadání práce:

30. listopadu 2021

Předpokládaný termín odevzdání:

30. května 2023

prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld  
děkan

L.S.

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

## 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.

19. května 2022

Bc. Tomáš Rücker

## **Vliv vodného prostředí a řízeného klimatického stárnutí na vlastnosti biokompozitů s vybraným odpadním plnivem**

### **The influence of aquatic environment and controlled climate aging on the properties of biocomposites with selected waste filler**

#### **Anotace**

Diplomová práce se zabývá studiem vlivu vodného prostředí, řízeného klimatického stárnutí a kombinací vodného prostředí s klimatickým stárnutím na biokompozity PLA plněné odpadním plnivem v podobě vaječných skořápek a pohankových slupek. V teoretické části jsou shrnuty poznatky z oblasti kompozitů, matric a částicových plniv včetně hlavní problematiky této diplomové práce – biopolymeru PLA, vaječných skořápek a pohankových slupek. Dále se teoretická část zabývá problematikou degradace plastů, stárnutím plastů, vlivem přírodních podmínek, klimatu a UV záření. Experimentální část se zabývá výrobou biokompozitů PLA plněného 20 hm% vaječných skořápek (PLA/ES) a PLA plněného 20 hm% pohankových slupek (PLA/BH). Další část experimentu je věnována hodnocení vlivu jednotlivých typů degradace na vybrané mechanické a tepelné vlastnosti. Závěrečná část diplomové práce je věnována zhodnocení a diskusi naměřených výsledků.

Klíčová slova: biokompozity, polymerní kompozity, biodegradace, kyselina polyléčná, vaječné skořápky, pohankové slupky

#### **Abstract**

Master's thesis deals with studies of the influence of aquatic environment, controlled climate aging and combination of aquatic environment with climate aging on biocomposites PLA filled with waste filler as eggshells and buckwheat husks. The theoretical part are summarized knowledge from field of composites, matrices and particulate fillers, including the key issues of this Master's thesis – biopolymer PLA, eggshells and buckwheat husks. The theoretical part also deals with the issue of plastic degradation, aging of plastics, the influence of natural conditions, climate and UV radiation. Experimental part deals with production of biocomposites PLA filled with 20 wt. % eggshells (PLA/ES) and PLA filled with 20 wt. % buckwheat husks (PLA/BH). The next part of the experiment is devoted to evaluation of the influence of individual types of degradation on selected mechanical and thermal properties. The final part of master's thesis is devoted to the evaluation and discussion of the measured results.

Keywords: biocomposites, polymer composites, biodegradation, polylactic acid, eggshells, buckwheat husks

## **Poděkování**

Rád bych tímto poděkoval vedoucímu diplomové práce panu prof. Dr. Ing. Petru Lenfeldovi za jeho odborné vedení, za ochotu, cenné rady, připomínky, čas a trpělivost, který mi věnoval během psaní práce a během konzultací. Dále bych rád poděkoval panu Ing. Luboši Běhálkovi, Ph.D. a panu Ing. Adamu Vašíčkovi za jejich pomoc během laboratorního měření. Poděkování patří také panu Ing. Jiřímu Habrovi, Ph.D. za výpomoc s výrobou zkušebních vzorků.

Rád bych také poděkoval své rodině a přítelkyni Barboře Klímové za podporu během studia na fakultě strojní Technické univerzity v Liberci.

# Obsah

<b>Seznam použitých zkratk a symbolů .....</b>	<b>9</b>
<b>1 Úvod .....</b>	<b>12</b>
<b>2 Teoretická část .....</b>	<b>13</b>
2.1 Charakteristika kompozitních systémů .....	13
2.2 Matrice kompozitních systémů .....	14
2.2.1 Biopolymerní matrice, biopolymery .....	16
2.2.2 Kyselina polyléčná (PLA) .....	18
2.3 Plniva kompozitních systémů .....	20
2.3.1 Částicové kompozity .....	21
2.3.2 Vaječné skořápky .....	22
2.3.3 Pohanka .....	24
2.4 Biokompozity .....	25
2.5 Stárnutí polymerů a biopolymerů .....	26
2.5.1 Vliv vody .....	27
2.5.2 Vliv světelného záření .....	28
2.5.3 Vliv kyslíku .....	29
2.5.4 Vliv ozonu .....	29
2.5.5 Vliv teploty .....	29
2.5.6 Vliv nečistot v ovzduší .....	30
2.6 Biodegradace polymerů a biopolymerů .....	30
<b>3 Experimentální část .....</b>	<b>32</b>
3.1 Charakteristika materiálového složení biokompozitů .....	32
3.2 Příprava biokompozitních struktur a zkušebních těles .....	34
3.3 Degradace biokompozitů ve sladké vodě .....	37
3.4 Degradace biokompozitů v klimatické komoře .....	38
3.5 Kombinace degradace ve sladké vodě a klimatické komoře .....	39
3.6 Stanovení tahových vlastností biokompozitních struktur .....	39
3.7 Stanovení ohybových vlastností biokompozitních struktur .....	41
3.8 Stanovení rázové houževnatosti biokompozitních struktur .....	42
3.9 Stanovení teploty průhybu při zatížení biokompozitních struktur .....	44
3.10 Stanovení termických a strukturních vlastností (DSC) .....	45
3.11 Stanovení termického rozkladu (TGA) .....	49
3.12 Mikroskopické studium biokompozitních struktur .....	51

<b>4 Vyhodnocení výsledků a jejich diskuse</b> .....	<b>53</b>
4.1 Vyhodnocení tahových vlastností .....	53
4.1.1 Modul pružnosti v tahu .....	53
4.1.2 Mez pevnosti v tahu .....	54
4.1.3 Jmenovité poměrné prodloužení při přetržení .....	55
4.2 Vyhodnocení ohybových vlastností .....	56
4.2.1 Modul pružnosti v ohybu .....	56
4.2.2 Mez pevnosti v ohybu .....	57
4.3 Vyhodnocení rázových vlastností .....	58
4.4 Vyhodnocení teploty průhybu při zatížení .....	58
4.5 Vyhodnocení stupně krystalinity z DSC analýzy .....	59
4.6 Vyhodnocení degradace biokompozitů metodou TGA .....	60
4.7 Vyhodnocení povrchu a vnitřní struktury biokompozitů .....	62
<b>5 Závěr</b> .....	<b>66</b>
<b>Použitá literatura</b> .....	<b>68</b>



## Seznam použitých zkratk a symbolů

$a_{cu}$	rázová houževnatost Charpy zkušebních těles bez vrubu	[kJ/m <sup>2</sup> ]
$b$	šířka zkušebního tělesa	[mm]
$E_c$	korigovaná energie spotřebovaná při přeražení zkušebního tělesa	[J]
$E_f$	modul pružnosti v ohybu	[MPa]
$E_t$	modul pružnosti v tahu	[MPa]
$h$	tloušťka zkušebního tělesa	[mm]
$L_0$	počáteční měřená délka víceúčelových zkušebních těles	[mm]
$L_t$	upínací vzdálenost mezi čelistmi	[mm]
MFR	hmotnostní index toku taveniny	[g/10 min]
ORP	oxidačně-redukční potenciál	[mV]
$T_d$	teplota degradace	[°C]
$T_f$	teplota průhybu při zatížení	[°C]
$T_g$	teplota skelného přechodu	[°C]
$T_{inflex}$	teplota tepelné degradace materiálu odpovídající maximálnímu úbytku jeho hmotnosti	[°C]
$T_m$	teplota tání	[°C]
$T_{midpoint}$	střední teplota tepelné degradace materiálu	[°C]
$T_{p,m}$	teplota tání (píková hodnota)	[°C]
$T_{p,pc}$	teplota sekundární krystalizace před roztavením (píková hodnota)	[°C]
$T_{p,sc}$	teplota sekundární (studené) krystalizace (píková hodnota)	[°C]
$T_5$	Teplota počátku tepelné degradace materiálu odpovídající 5 % úbytku jeho hmotnosti	[°C]
$w_m$	hmotnostní podíl matrice v kompozitu	[-]
$\alpha$	součinitel teplotní roztažnosti	[1/K]
$\Delta C_p$	změna měrné tepelné kapacity v oblasti skelného přechodu	[J/g·K]
$\Delta H_m$	změna měrné entalpie tání	[J/g]
$\Delta H_{m,100}$	změna měrné entalpie tání dokonale krystalického materiálu	[J/g]
$\Delta H_{pc}$	změna entalpie sekundární krystalizace před rozrtavením	[J/g]
$\Delta H_{sc}$	změna entalpie sekundární (studené) krystalizace	[J/g]
$\epsilon_{f1}$	deformace ohybem (0,05 %), měřená při průhybu $s_1$	[%]
$\epsilon_{f2}$	deformace ohybem (0,25 %), měřená při průhybu $s_2$	[%]
$\epsilon_{tb}$	jmenovité poměrné prodloužení při přetržení	[%]

$\lambda$	součinitel tepelné vodivosti	[W/m·K]
$\rho$	hustota	[g/cm <sup>3</sup> ]
$\sigma_{fM}$	mez pevnosti v ohybu	[MPa]
$\sigma_{f1}$	napětí v ohybu, měřené při průhybu $s_1$ , odpovídající deformaci 0,05 %	[MPa]
$\sigma_{f2}$	napětí v ohybu, měřené při průhybu $s_2$ , odpovídající deformaci 0,25 %	[MPa]
$\sigma_m$	mez pevnosti v tahu	[MPa]
$\chi_c$	stupeň krystalinity	[-]

BH	pohankové slupky
DSC	diferenciální snímací kalorimetrie
DTG	derivační termogravimetrie
ES	vaječné skořápky
HDT	heat deflection temperature
LA	kyselina mléčná
LDPE	nízkohustotní polyetylen
PA	polyamidy
PBT	polybutylentereftalát
PC	polykarbonát
PCL	polykaprolakton
PDLA	kyselina poly-D-mléčná
PDLLA	kyselina poly-D,L-mléčná
PE	polyetylen
PET	polyethylentereftalát
PGA	kyselina polyglykolová
PHA	polyhydroxyalkanoát
PHB	polyhydroxybutyrát
PHBV	polyhydroxybutyrát-valerát
PLA	kyselina polymléčná
PLLA	kyselina poly-L-mléčná
PP	polypropylen
PS	polystyren
PVA	polyvinylalkohol
PVC	polyvinylchlorid
SEM	skenovací elektronová mikroskopie

TDPA	totally degradable plastic additives
TG	termogravimetrie
TGA	termogravimetrická analýza
UV	ultrafialové záření

# 1 Úvod

Plasty a zejména polymerní kompozity patří v poslední době k nejvíce se rozšiřujícímu odvětví průmyslu. Polymerní materiály se staly oblíbenými zejména kvůli svým výborným užitným vlastnostem, jako je např. nízká hustota, chemická odolnost, výborné bariérové a izolační vlastnosti a také díky nízké energetické náročnosti při jejich zpracování. Zároveň se také jedná o velmi diskutované téma, vzhledem k jejich původu (převážně vyráběny z ropy) a jejich špatné recyklovatelnosti. Plastové výrobky (zejména jednorázové obaly) tak končí ve velkém množství na skládkách nebo ve světových mořích a oceánech, kde představuje obrovskou hrozbu pro mořský ekosystém. Syntetické polymery jsou sice recyklovatelné, ale proces recyklace je zpravidla velmi nevhodný.

Díky těmto zkušenostem je velká pozornost věnována vývoji biopolymerů a biokompozitů. V dnešní době je však problém s jejich relativně vysokou cenou v porovnání se syntetickými polymery. Proto se stále hledá cesta, jak vyrábět biopolymery levněji, aby se staly více konkurenceschopnými. Biopolymery jsou organické látky produkované živými organismy. U biokompozitů stačí, když jen jedna složka (matrice/plnivo) bude založena na obnovitelných zdrojích. Pokud má matrice i plnivo přírodní původ, jsou tyto biokompozity označovány jako zelené biokompozity. Při vývoji biokompozitů lze ke snížení ceny využít levná přírodní plniva, která byla vyprodukována jako odpad a která by se za normálních okolností spálila (např. rýžové slupky, vaječné skořápky, slupky z pohanky nebo pšenice, atd.). Pomocí těchto částicových plniv jsou biokompozity lépe odbourávány v přírodním prostředí. Tyto biokompozity jsou zpravidla kompostovány v průmyslových kompostárnách, ve kterých je udržováno specifické prostředí se zvýšenou teplotou a vlhkostí.

Tato diplomová práce je rozdělena na teoretickou a experimentální část. V rámci teoretické části jsou popsány kompozitní materiály z hlediska matic a částicových plniv se zaměřením na matici PLA a částicové plniva v podobě vaječných skořápek a pohankových slupek. V další části je popsána problematika degradace a stárnutí plastů, vlivy přírodních podmínek, klimatu a UV záření. Experimentální část diplomové práce je zaměřená na studium vlivu sladkovodního prostředí, řízeného klimatického stárnutí a kombinaci sladkovodního prostředí s klimatickým stárnutím na biokompozity PLA plněné odpadním plnivem v podobě namletých vaječných skořápek a pohankových slupek. V rámci experimentálního měření je porovnáván vliv jednotlivých typů degradace na vybrané mechanické a tepelné vlastnosti biopolymerů. Závěrečná část je věnována zhodnocení a diskusi výsledků naměřených během experimentu.

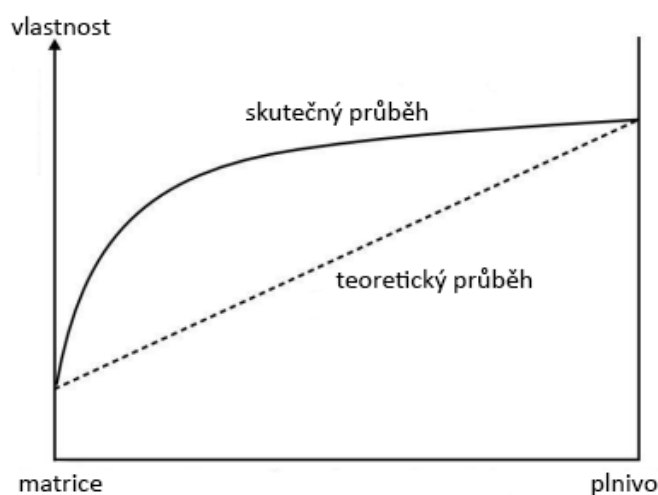
## 2 Teoretická část

Teoretická část této diplomové práce se zabývá problematikou kompozitních materiálů z hlediska typů polymerních matic, typů plniv a dále problematikou degradace plastů, stárnutím plastů, vlivem přírodních podmínek, klimatu a UV záření na vlastnosti biopolymerů.

### 2.1 Charakteristika kompozitních systémů

Kompozity jsou heterogenní systémy tvořené minimálně dvěma fázemi obvykle rozdílného chemického složení, které se od sebe liší svými fyzikálními a mechanickými vlastnostmi. Fáze oddělené rozhraním jsou téměř vždy v tuhém stavu. Jedna z fází má funkci pojivové matrice, další jsou fázemi sekundárními, u polymerních kompozitů nazývané plniva. Sekundární fáze nejsou obvykle spojité, jsou tvořeny částicemi s rozmanitými tvary (např. kuličkami, destičkami nebo vlákny). Nejzajímavější vlastností kompozitů je tzv. synergický efekt, kdy kombinací matrice a plniva je docíleno úplně nového materiálu s vlastnostmi, kterých nelze dosáhnout pouhým sečtením vlastností jednotlivých složek. Při vytváření kompozitů je snaha o to, aby synergický efekt byl co nejvyšší a to zejména u vlastností, které jsou pro daný materiál nejdůležitější (schématické znázornění účinku synergického efektu je zobrazeno na obr. 2.1). Nejznámějším kompozitem vyskytujícím se v přírodě je dřevo. Zde je matrice tvořená ligninem a jako funkci plniva tvoří celulózová vlákna [1, 2].

U kompozitních materiálů nemusí být vždy dosaženo synergického efektu. Do kompozitů jsou také přidávány částice, které nemají žádný vyztužující efekt. Konkrétně se jedná o křemen, kaolin, korund a mastek. Použitím tohoto plniva dochází k částečnému nahrazení polymerní matrice plnivem, čímž je docílena nižší cena výsledného produktu [1, 2].



**Obr. 2.1** Synergické chování složek kompozitu [3]

Vzhledem ke složení jsou kompozitní materiály děleny podle materiálů tvořících matrici na kompozity s kovovou, polymerní a anorganickou matricí, dle geometrického tvaru sekundární fáze na kompozity s částicovými a vláknitými plnivými [1].

## 2.2 Matrice kompozitních systémů

Matrice je chápána jako spojitá fáze, která zcela obklopuje jednotlivá vlákna nebo částice. Mezi hlavní úkoly matrice patří ochrana plniva před vlivem okolí, přenos mechanického zatížení mezi plnivem a matricí, zajištění polohy plniva a zajištění tvarové stálosti. Obecným mechanickým požadavkem na matrici je dobrá adheze k plnivu. Bez dobré adheze matrice k plnivu není zcela zajištěn přenos zatížení z plniva na matrici [4, 5].

Podle typu matrice jsou kompozity děleny do tří skupin:

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

Kovové matrice mají oproti častěji používaným polymerním matricím některé výhody. Například elektrickou vodivost, teplotní vodivost, nehořlavost, smykovou pevnost, tvárnost nebo odolnost proti otěru. Největší nevýhodou jsou výrazně vyšší výrobní náklady. Nejvíce jsou používány matrice na bázi lehkých slitin. Zejména slitiny hliníku (nejpoužívanější), hořčíku, titanu, niklu, mědi a stříbra. Měď a stříbro jsou využívány především v elektrotechnickém průmyslu [6].

Na výrobu keramických matric se používají oxidy, nitridy nebo karbidy různých prvků, nejčastěji hliníku, křemíku a hořčíku např. mulit,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{UO}_2$ , sklo, aluminiumfosfát a grafit. Účelem výroby keramických kompozitů je zvýšení houževnatosti, otěruvzdornosti v extrémních podmínkách, teplotní odolnosti a obrobitelnosti. Vyznačují se velkou pevností při vysokých teplotách, malou hustotou a odolností vůči oxidaci [6].

U polymerních kompozitů se matrice dělí na termoplasty, reaktoplasty a elastomery. Každý typ matrice má výhody a nevýhody a je vhodný pro různé aplikace. Při volbě matrice se zohledňují její mechanické a fyzikální vlastnosti (viz tab. 2.1), které spolu s parametry plniva tvoří výsledné vlastnosti pro použití daného kompozitního systému [7, 8].

Původně se pro kompozity používaly pouze matrice z **reaktoplastu**. Jednalo se zejména o vyztužené nenasycené polyesterové nebo epoxidové pryskyřice. Tyto reaktivní pryskyřice mají tu přednost, že jsou ve výchozím stavu nízkomolekulární a většinou při normální teplotě v tekutém stavu. I v případě, že jsou zpracovávány ve formě taveniny, je jejich viskozita nižší, než viskozita

taveniny termoplastů. Viskozita reaktivních pryskyřic se pohybuje při teplotě zpracování řádově ve stovkách  $\text{mPa} \cdot \text{s}$ , zatímco u termoplastů dosahuje hodnot  $10^3$  až  $10^5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ . Proto se reaktoplasty snadněji zpracovávají, snadněji smáčejí a lépe prosycují vlákna. Energetické nároky na prosycování vláken jsou ve srovnání s termoplasty nižší, protože zpracování probíhá při podstatně nižších teplotách. Zpracovatelské teploty termoplastů jsou mnohem vyšší a jsou omezeny teplotou rozkladu [7]. Hlavní nevýhodou, která je v současnosti hodně diskutována, je jejich recyklace. V důsledku zesíťované struktury nejsou tyto materiály znovu tavitelné, zahříváním dochází ke snížení tuhosti a jejich následné teplotní degradaci [8]. Mechanické vlastnosti závisí na molekulárních jednotkách tvořících polymerní síť a na jejich délce a hustotě vazeb [9].

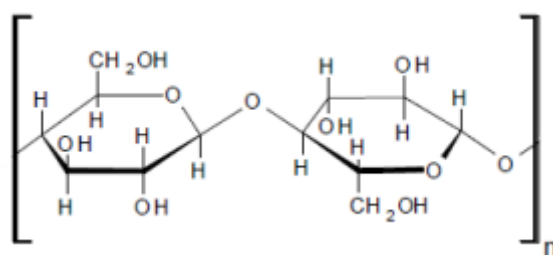
**Tab. 2.1** Vybrané mechanické vlastnosti polymerní matrice ve srovnání s matricí kovovou a keramickou [9]

Matrice	Hustota $\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	Modul pružnosti E [GPa]	Pevnost v tahu $\sigma$ [MPa]	Tažnost $\epsilon$ [%]	Teplotní roztažnost $\alpha$ [1/K]	Tepelná vodivost $\lambda$ [W/m·K]
PA 6.6	1,14	1,4 - 2,8	0,06 - 0,07	40 - 80	$90 \cdot 10^{-6}$	0,2
PP	0,9	1 - 1,4	0,02 - 0,04	300	$110 \cdot 10^{-6}$	0,2
PEEK	1,26 - 1,32	3,6	0,17	50	$47 \cdot 10^{-6}$	0,2
Al	2,7	70	0,2 - 0,6	6 - 20	$24 \cdot 10^{-6}$	130 - 230
Mg	1,8	45	0,1 - 0,3	3 - 10	$27 \cdot 10^{-6}$	100
Ti	4,5	110	0,3 - 0,1	4 - 12	$9 \cdot 10^{-6}$	6 - 22
SiC	3,4	400	0,4	0,1	$4 \cdot 10^{-6}$	50
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,8	380	0,5	0,1	$8 \cdot 10^{-6}$	30

**Termoplasty** jsou za běžných okolních podmínek v pevném stavu. Při zvyšování teploty nad charakteristickou mez, u semikrystalických polymerů jde o teplotu tání ( $T_m$ ) a u amorfních polymerů o teplotu zesíťování ( $T_g$ ), měknou a stává se z nich tavenina, kterou je možné opětovně zpracovat. Termoplasty lze rozdělit dle chemické příbuznosti na polyolefiny, polystyreny, chloroplasty, fluoroplasty, ad. Mezi nejvíce používané termoplastické matrice se řadí polypropylen (PP), lineární polyestery (PET, PBT), polyamidy (PA) a polykarbonát (PC) [8]. Aplikace termoplastů oproti reaktoplastům má řadu výhod i nevýhod. Mezi přednosti patří ekologičnost výroby, recyklovatelnost a dobrá rázová odolnost. Hlavními nevýhodami jsou špatná smáčivost vláken, větší viskozita než u reaktoplastů, horší odolnost vysokým teplotám a hořlavost [10]. Zlepšit spojení mezi vláknem a matricí lze pomocí předúpravy vlákna odpovídající modifikací. Jedním z nejpoužívanějších vazebných prostředků jsou organosilany. Dobrá adheze mezi vláknem a matricí dokáže výrazně zlepšit mechanické vlastnosti výrobků. Adheze mezi vláknem a matricí se dá zlepšit také oxidací, působením proudu elektronů nebo působením plazmy o nízké teplotě [7].

## 2.2.1 Biopolymerní matrice, biopolymery

Biopolymery, též biologické polymery, jsou vysokomolekulární organické látky produkované biochemickými reakcemi u rostlin, zvířat a mikroorganismů. Biopolymery jsou materiály biologicky rozložitelné, jsou tedy součástí přírodních cyklů. Biopolymery se od syntetických polymerů liší chemickou stavbou základního polymerního řetězce, ve kterém je, na rozdíl od syntetických polymerů, vždy obsažen také kyslík nebo dusík (viz obr. 2.2). Právě přítomnost uvedených prvků umožňuje těmto materiálům biologický rozklad [11, 12].



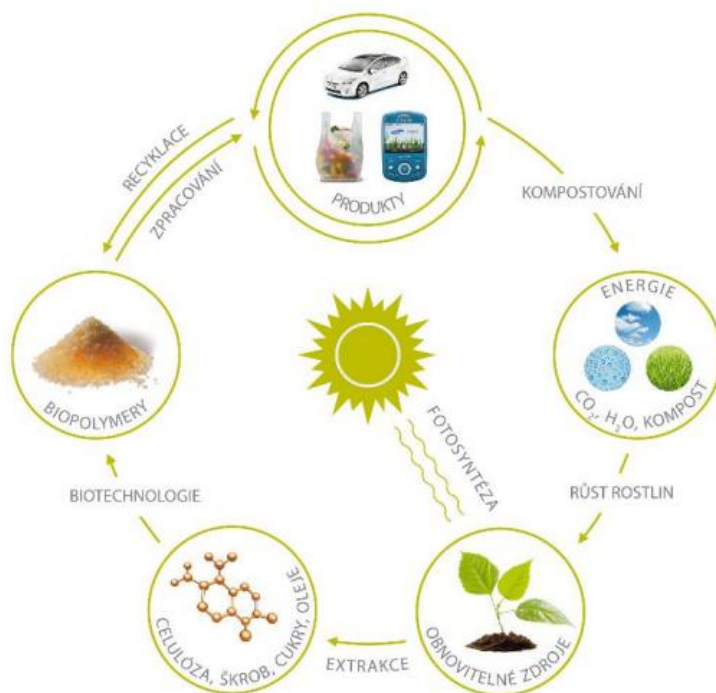
**Obr. 2.2** Schematické znázornění konstituční jednotky makromolekulárního řetězce celulózy [13]

Biopolymery lze obecně dělit do dvou skupin. První skupinou jsou biopolymery přírodního původu, které jsou produkovány živými organismy jako vysokomolekulární látky. Druhou skupinu tvoří speciální biopolymery, někdy označované jako syntetické. Tyto materiály jsou syntetizovány z tzv. biomolekul – monomerů, které se v přírodě nacházejí, ale nevykazují parametry vysokomolekulárních látek. Mezi biopolymery přírodního původu patří polysacharidy (cukry), proteiny (bílkoviny) a polyester produkované mikroorganismy [11, 12]. Rozklad biopolymerů může probíhat různými způsoby. Mezi nejčastější patří biodegradace, oxodegradace, chemodegradace, fotodegradace a další [14].

**Biodegradovatelnými polymery** označujeme polymery, u kterých dochází k degradaci vlivem působení mikroorganismů (bakterií, hub a řas, obsahující enzymy urychlující rozkladné reakce). Mikroorganismy tyto polymery vnímají jako zdroj potravy. K biodegradaci dochází také působením chemických a fyzikálních vlivů. Produktem biodegradace jsou za specifických podmínek oxid uhličitý (případně metan), voda a zbytková biomasa, tj. látky, které jsou součástí přírodních cyklů (viz obr. 2.3). Pokud je u degradace přítomen v dostatečném množství kyslík, jedná se o aerobní degradaci (např. v průmyslových kompostárnách) a výsledkem degradace je oxid uhličitý. V opačném případě se jedná o anaerobní degradaci (např. vodní toky, skládky), kde kromě oxidu uhličitého vzniká také metan, který nachází uplatnění například v bioplynových stanicích. Obě tyto možnosti degradace mohou probíhat v půdním i vodním prostředí a jsou ovlivněny dostupností živin, teplotou, vlhkostí, pH, UV zářením apod. [15, 18]. Ve vodním prostředí se přítomnost



a koncentrace rozpuštěného kyslíku často hodnotí podle tzv. **oxidačně-redukčního potenciálu (ORP)**. Na základě této hodnoty lze určit, zda mají látky v kapalině oxidační nebo redukční charakter (kladná nebo záporná hodnota ORP). Pokud je hodnota ORP > 250 mV, je prostředí označováno jako aerobní [18]. Velmi důležitým činitelem pro biodegradaci je teplota. Při zvýšení teploty pouze o 10 °C se rychlost degradace zdvojnásobuje. Při snížení teploty se rychlost degradace naopak prodlužuje. Největší účinnosti biodegradace lze dosáhnout při (50 ÷ 70) % vlhkosti půdy, pH v rozmezí (6,5 ÷ 8,5) a dodáním umělých hnojiv (fosforečnanů, dusitanů) [16].



**Obr. 2.3** Životní cyklus biopolymerů [15]

Biodegradovatelné polymery jsou vhodnou alternativou k syntetickým polymerům pro výrobky na jedno použití v obalovém nebo zemědělském průmyslu. Tyto polymery jsou také vhodné pro zcela nové aplikace v oblasti biomedicíny (výrobu moderních obvazových materiálů, vstřebatelných šicích materiálů nebo speciálních ortopedických náhrad). Mezi průmyslově využívané biopolymery přírodního původu patří polysacharidy na bázi škrobu a polyhydroxyalkanoáty (PHA), mezi syntetické biopolymery získané z přírodních zdrojů kyselina polymléčná (PLA) a kyselina polyglykolová (PGA) [15]. Porovnání fyzikálních a mechanických vlastností vybraných biodegradovatelných polymerů s tradičními polymery vyráběnými synteticky je uvedeno v tab. 2.2.

Samostatnou skupinu biodegradovatelných polymerů tvoří tzv. **oxo-biodegradovatelné polymery**. Jedná se o speciálně upravené komerční, syntetické polymery na bázi polyolefinů a polystyrenu, které jsou biodegradovatelné. Mezi tyto materiály patří např. polyvinylalkohol (PVA)

a polykaprolakton (PCL). K urychlení biodegradace je zde nutná jejich modifikace speciálními aditivami označované jako TDPA (Totally Degradable Plastic Additives). Tato aditiva umožňují jejich biodegradaci, která je iniciovaná fotochemickou oxidací. Bakterie, plísně a enzymy následně rozkládají produkty oxidační degradace polymeru na oxid uhličitý, vodu a zbytkovou biomasu. Pomocí přísad je možné volit dobu rozpadu materiálu (od 3 do 12 měsíců). Výrobky z oxo-biodegradovatelných materiálů jsou plně ve shodě s požadavky na kontakt s potravinami. Tyto materiály se používají na obaly potravin, nákupní tašky, zemědělské fólie, krycí fólie ve stavebnictví a v medicínských aplikacích [15; 18].

**Tab. 2.2** Porovnání vlastností biodegradabilních polymerů s vybranými běžnými polymery [16]

	Hustota $\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	Pevnost v tahu $\sigma_m$ [MPa]	Modul pružnosti v tahu $E_t$ [GPa]	Tažnost $\epsilon$ [%]	Teplota zesklenní $T_g$ [°C]	Teplota tání $T_m$ [°C]
PLA	1,2 ÷ 1,3	20 ÷ 60	0,4 ÷ 4	2,5 ÷ 6	40 ÷ 60	150 ÷ 160
PGA	1,5 ÷ 1,7	60 ÷ 100	6 ÷ 7	1,5 ÷ 20	35 ÷ 45	220 ÷ 230
PHB	1,2 ÷ 1,3	40	3,5 ÷ 4	5 ÷ 8	5 ÷ 15	168 ÷ 182
LDPE	0,9	8 ÷ 23	0,1 ÷ 1,5	600	-80	105 ÷ 110
PVC	1,39	45 ÷ 65	3,5	20 ÷ 100	83	-
PS	1,05	50 ÷ 60	3,5	3	80	-

### 2.2.2 Kyselina polymléčná (PLA)

V experimentu, který proběhl v rámci řešení této diplomové práce, byla použita matrice z kyseliny polymléčné. V následujících odstavcích budou proto popsány vlastnosti tohoto materiálu, jeho výroba a využití v praxi.

Kyselina polymléčná (PLA) je lineární termoplastický, biologicky odbouratelný polyester vyráběný z kyseliny mléčné (LA). Kyselina polymléčná má dobré mechanické vlastnosti, které jsou srovnatelné s polyethylentereftalátem (PET) nebo polystyrenem (PS), srovnání mechanických vlastností je zobrazeno v tab. 2.3. PLA je vysoce transparentní, nerozpustný ve vodě, odolný vůči UV záření a propustný pro plyny (nevhodný k výrobě lahví sycených nápojů). V současné době je kyselina polymléčná nejpoužívanějším biodegradovatelným polymerem a to zejména z důvodu dobré dostupnosti a nízké ceny. PLA je po škrobu cenově nejvýhodnější biodegradabilní polymer [15, 17]. PLA je možné zpracovávat všemi dostupnými konvenčními metodami pro zpracování plastů: vstřikováním, vyfukováním, vytlačováním i tvářením [16].

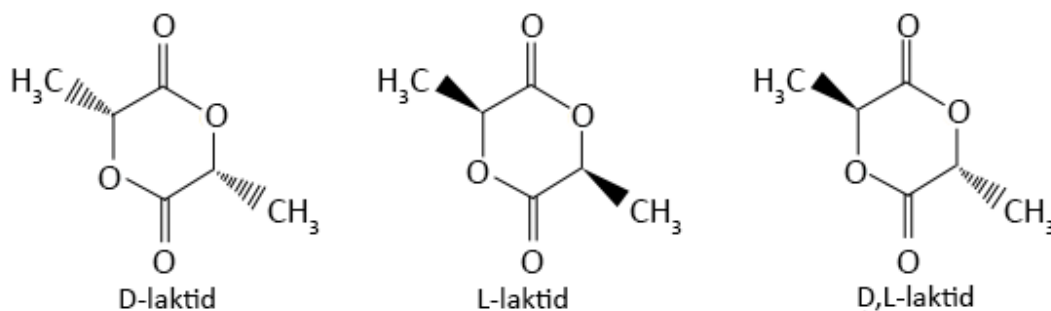
**Výroba** kyseliny mléčné probíhá dvěma způsoby a to chemickou syntézou nebo fermentačním procesem. Pro chemickou syntézu je zapotřebí ropy jako vstupní suroviny. Výsledkem chemické

syntézy je směs kyseliny mléčné, která obsahuje 50 % D-mléčné kyseliny a 50 % L-mléčné kyseliny. Tato koncentrace je pro následnou výrobu PLA nevhodná. Fermentačním procesem lze vyrobit vysoce stereospecifickou kyselinu mléčnou, která může obsahovat jen L nebo D isomer. Druh isomeru je závislý na vstupní surovině. Výhody této metody spočívají zejména v nízké energetické náročnosti procesu a využívání obnovitelných zdrojů. Pro výrobu PLA existují dva způsoby jak syntetizovat kyselinu mléčnou a to buď polykondenzační reakcí nebo polymerací s otevřením laktidových kruhů. Polykondenzační reakcí vzniká PLA s nízkou molekulovou hmotností, což je zapříčiněno vodou, která při reakci vzniká jako vedlejší produkt. Současná výroba PLA je minoritně zaměřená na polymeraci s otevřením kruhu laktidu. Kyselina mléčná pomocí rozpouštědel začne kondenzovat a utvoří kruh laktidu, který se následnou polymerací otevře a získá tak schopnost se řetězit. Touto metodou vzniká PLA s vysokou molární hmotností. Výhodou tohoto procesu je, že umožňuje řídit stereochemické složení, na kterém závisí fyzikální vlastnosti polymeru [8].

**Tab. 2.3** Porovnání mechanických vlastností PLA, PS a PET [17]

	Pevnost v tahu $\sigma_m$ [MPa]	Tažnost $\epsilon$ [%]	Pevnost v ohybu $\sigma_{fM}$ [MPa]	Modul pružnosti v ohybu $E_f$ [MPa]	Rázová houževnatost Izod $a_{IU}$ [J/m <sup>2</sup> ]	Teplota měknutí Vicat [°C]	Hustota $\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]
PLA	68	4	98	3700	29	58	1,26
PS	45	3	74	3000	21	98	1,05
PET	57	300	88	2700	59	79	1,4

U kyseliny polymléčné existují tři izomerní formy: L-laktid, D-laktid a D,L-laktid (viz obr. 2.4). Tyto modifikace jsou způsobené prostorovou asymetrií laktidové jednotky. Opticky čisté poly(laktidy), poly(L-laktid) (PLLA) a poly(D-laktid) (PDLA), jsou semikrystalické polymery s teplotou tání (173 ÷ 178) °C pro PLLA a (120 ÷ 150) °C pro PDLA, teplotou skelného přechodu (40 ÷ 80) °C a stupněm krystalinity kolem 37 %. Poly(DL-laktid) (PDLLA) je amorfní polymer smíchaný z 50 % L-laktidu a 50 % D-laktidu, s teplotou skelného přechodu (43 ÷ 53) °C. Schopnost krystalizovat závisí na tepelné historii materiálu, na množství a typu aditiv a také na optické čistotě [8, 16]. Fyzikální a tepelné vlastnosti třech izomerních forem PLA jsou zobrazeny v tab. 2.4.



**Obr. 2.4** Izomerní formy laktidů [16]

**Tab. 2.4** Fyzikální a tepelné vlastnosti třech izomerních forem PLA [8]

	Hustota $\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	Teplota zeskelnění $T_g$ [°C]	Teplota tání $T_m$ [°C]	Teplota degradace $T_d$ [°C]
PLLA	1290	55 ÷ 80	173 ÷ 178	200
PDLA	1248	40 ÷ 50	120 ÷ 150	200
PDLLA	1250	43 ÷ 53	-	185 ÷ 200

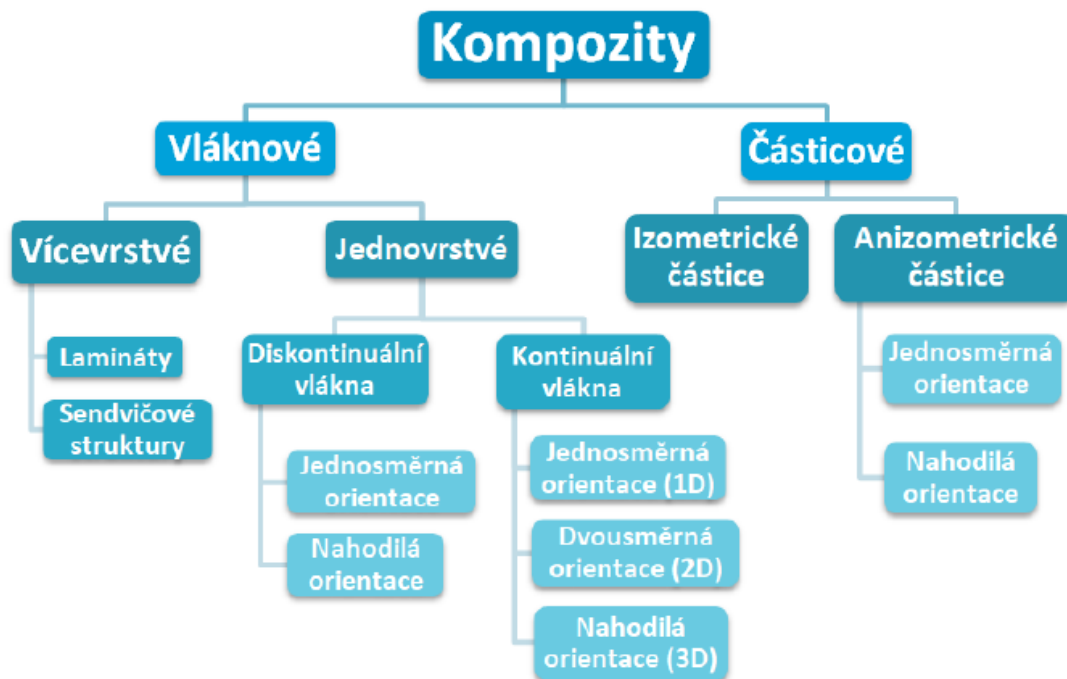
Vzhledem k mechanickým a fyzikálním vlastnostem kyseliny polymléčné je její aplikační využití velmi rozsáhlé. Nejvíce se uplatňuje k výrobě obalových materiálů v podobě fólií, sáčků, kelímků, láhví, táček nebo jednorázových příborů. Další využití PLA je v oblasti lékařství k výrobě fixačních pomůcek a implantátů. Dále se používá jako filament v technologii 3D tisku. Využití nachází také pro mulčovací fólie, matrice pro hnojiva s řízeným uvolňováním, pesticidy a herbicidy [15, 16]. Na obr. 2.5 jsou zobrazeny příklady aplikace PLA.



**Obr. 2.5** Příklady aplikace materiálu PLA [16, 17, 18]

## 2.3 Plniva kompozitních systémů

Základním požadavkem pro plnivo je vysoká pevnost a modul pružnosti a malá deformace v lomu při vysokém podílu pružné deformace. Celkový mechanismus pevnostního chování kompozitu závisí na tvaru, koncentraci a orientaci plniva. V závislosti na izotropii plniva vykazují kompozity různé hodnoty mechanických vlastností v odlišných směrech namáhání. Při použití krátkých vláken vykazují kompozity anizotropní chování, s použitím dlouhých vláken bude tato anizotropie významnější. Naopak u plniva, které je rozměrově ve všech směrech přibližně stejné, se bude materiál chovat jako izotropní [8, 19]. Rozdělení kompozitních materiálů podle geometrického tvaru plniva je zobrazeno na obr. 2.6.

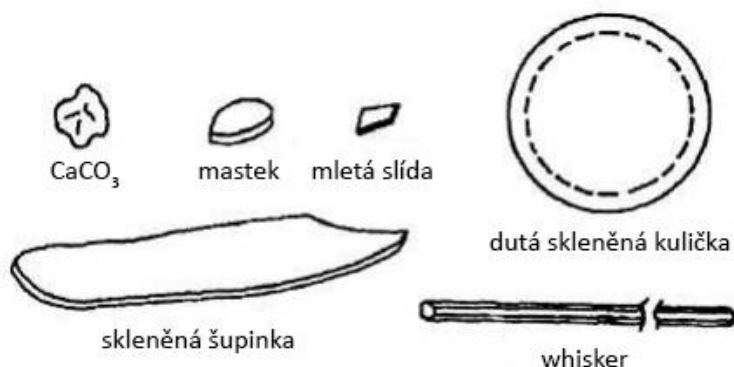


Obr. 2.6 Rozdělení kompozitních materiálů podle geometrického tvaru výztuže [18]

### 2.3.1 Časticové kompozity

Do kompozitů se nepřidává časticové plnivo pouze za účelem zvýšení mechanických vlastností, ale i z důvodu úspory polymerního materiálu (matrice) a z toho plynoucí snížení ceny finálního produktu. Plnivo je možné volit z velké nabídky, která obsahuje přírodní nebo syntetické částice různých tvarů a materiálů. Mezi nejdůležitější parametry časticového plniva patří jejich tvar, distribuce a velikost, které přímo ovlivňují výsledné vlastnosti kompozitu [8]. Částice se nejčastěji vyskytují v kulovém, krychlovém, čtyřstěnném nebo destičkovitém tvaru [20]. Částice v kompozitech můžeme dělit podle několika kritérií. Podle chemického původu je dělíme na časticová plniva organická a anorganická, podle struktury na plniva amorfnní (např. skleněné kuličky) a plniva krystalická (např. kalcit). Dále je možné částice dělit podle účelu na částice vyztužující a nevyztužující. Vyztužující částice se přidávají do materiálu z důvodu zlepšení mechanických vlastností, případně chemické odolnosti nebo tvarové stálosti při zvýšených teplotách. Koncentrace těchto částic v kompozitu se pohybuje od 5 do 60 hm%. Nevyztužující částice se nejčastěji do materiálu přidávají z důvodu snížení ceny materiálu. Tyto částice zároveň snižují smrštění, zvyšují tepelnou odolnost, tvrdost a tuhost. Jako nevyztužující částice se nejčastěji používají levné materiály, jako jsou například talek, vápenec, kaolin, slída a další [21]. Částice kulovitého tvaru by neměly být příliš velké, aby negativně neovlivňovaly pevnost, ale ani příliš jemné, protože potom je obtížné dosáhnout jejich rovnoměrného rozložení. Nejvhodnější částice s rozměry v rozmezí 1 až

10  $\mu\text{m}$ , jsou považovány za tzv. velké částice. Anizometrické částice (tvar destiček, jehlic) mohou matrice nejenom vyztužovat, ale také významně zpevňovat – jedná se o tzv. aktivní částice. Poměr největšího rozměru částice k minimálnímu rozměru udává aspektní (štíhlostní) poměr. Největší aspektní poměry mají nanovlákná, krátká vlákna a whiskery s poměrem až 200 a více. Whiskery mají oproti krátkým vláknům jednu výhodu, vzhledem k vysoké tahové pevnosti a malým příčným rozměrům (0,1 až 1  $\mu\text{m}$ ) nedochází při ohybovém namáhání k jejich lámání [19]. Na obr. 2.7 jsou zobrazeny nejpoužívanější druhy a tvary běžně používaných částicových plniv.



**Obr. 2.7** Nejpoužívanější druhy a tvary běžných částicových plniv [8]

Skleněné kuličky použité jako plnivo mohou být díky svému tvaru vysoce účinné. Tvar koule má ze všech těles při daném objemu nejmenší povrch, proto se tato plniva dobře mísí, nezpůsobují koncentrace napětí a zároveň zvyšují rozměrovou stabilitu [21]. Jejich použitím se zpravidla získá vyšší pevnost v tahu, podstatně vyšší tvrdost a několikanásobná odolnost proti opotřebení. Zvláštním případem jsou duté skleněné kuličky, které se navíc vyznačují nízkou hustotou [19, 21].

V rámci řešení této diplomové práce bylo v experimentální části použito částicové plnivo z odpadních surovin v podobě vaječných skořápek a pohankových slupek. V obou případech se jedná o částicové plnivo přírodního původu, v případě vaječných skořápek se jedná o živočišný původ a v případě pohankových slupek jde o rostlinný původ. Následující kapitoly jsou proto věnovány použitým typům plniva.

### 2.3.2 Vaječné skořápky

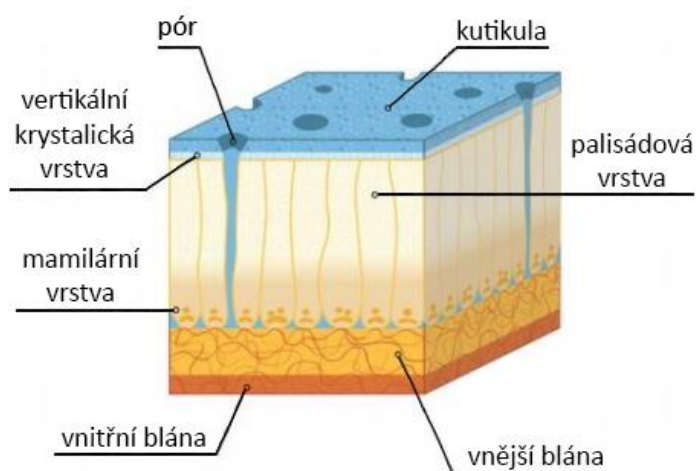
Vlivem rostoucí poptávky po vejcích se světová produkce neustále zvyšuje. V roce 2017 bylo celosvětově vyprodukováno 1392 miliard vajec, z toho více než 40 % v Číně. V České republice bylo v témže roce vyprodukováno 2,293 miliardy vajec, přičemž 66,4 % připadalo na zemědělský sektor a 33,6 % bylo vyprodukováno v domácích hospodářstvích [22]. Slepíčí skořápka (viz obr. 2.8) se jako celek dělí na vlastní vaječnou skořápku a podskořápkovou blánu. Vlastní skořápka je tvořena třívrstvou strukturou (viz obr. 2.9). Konkrétně se jedná o vertikální krystalickou vrstvu, palisádovou

vrstvu a mamilární vrstvu. Ve vrstvě mamilární vznikají krystalky uhličitanu vápenatého. Po chemické stránce je vaječná skořápka složena z uhličitanu vápenatého (89 až 97 %), uhličitanu hořečnatého (cca. 2 %), fosforečnanu vápenatého a hořečnatého (0,5 až 5 %) a organických látek – glykoproteinů (2 až 5 %) [12, 22].

Existuje mnoho potenciálních využití vaječného odpadu. Vaječnou skořápku lze využít jako hnojivo a to díky vysokému obsahu vápníku. Dále lze využít skořápku jako doplněk stravy pro zvířata, jako katalyzátor při výrobě bionafty nebo v biomedicíně a farmacii. V neposlední řadě se vaječná skořápka používá také jako přírodní částicové plnivo do kompozitů a to zejména kvůli vysokému obsahu uhličitanu vápenatého. Vaječná skořápka má ve srovnání s komerčním  $\text{CaCO}_3$  o několik procent nižší hustotu a také vyšší krystalinitu, která má za následek zvýšení pružnosti a tvrdosti [22]. Ashok a kol. [23] ve své práci zjistili, že při použití 5 hm% namletých vaječných skořápek v matrici z PLA ve formě fólie došlo k zvýšení pevnosti o 34 %. Dále došlo ke zvýšení tuhosti o 20 % a ke snížení tažnosti o cca. 29 %.



**Obr. 2.8** Vaječná skořápka



**Obr. 2.9** Ilustrace řezu vaječnou skořápkou [22]

### 2.3.3 Pohanka

Pohanka je jednoletá dvouděložná rostlina patřící do čeledi rdesnovitých (viz obr. 2.10). Vegetační doba pohanky je 80 – 120 dnů v závislosti na době setí, průběhu počasí, nadmořské výšce a odrůdě. První zmínky o pěstování a zpracování pohanky jsou z Číny již přes 3000 let staré. V dnešní době je pěstování pohanky celosvětově rozšířeno, a to především v oblastech mírného pásma severní polokoule [24]. V roce 2019 byla světová produkce pohanky 1,6 milionů tun. 48 % celkové produkce pohanky v roce 2019 pocházelo z Ruska, 27 % z Číny a 3 % z Ukrajiny [25].



**Obr. 2.10** Rostlina pohanky seté [24]

Pohanka se používá především v potravinářství, kde je považována za jednu z nejhodnotnějších plodin díky svým nutričním vlastnostem. V omezené míře se také využívá jako léčivá rostlina ve farmaceutickém průmyslu. Další využití pohanka nachází jako krmivo pro hospodářská zvířata. Slupky z pohanky (viz obr. 2.11) se používají například k výrobě čajů a alkoholických nápojů nebo jako náplň do polštářů a matrací [24]. V současné době nejsou žádné zmínky o použití namletých pohankových slupek jako plniva v polymerních kompozitech. Aplikace jiných druhů slupek (např. rýžových slupek nebo pšeničných slupek) je již známou problematikou a v současnosti je předmětem intenzivního výzkumu [26]. Obecně slupky obsahují celulózu, hemicelulózu, lignin, oxid křemičitý a vosk [27]. Po chemické stránce jsou pohankové slupky složeny z uhlíku (29 až 54 %), oxidu draselného (4,5 až 38,6 %), oxidu vápenatého (0,1 až 12,2 %), oxidu fosforečného (0,3 až 5,8 %), oxidu hořečnatého (0,5 až 3,6 %) a ze stopových prvků jako jsou Zn, Fe, Mn a Cu [25].





*Obr. 2.11 Pohankové slupky [28]*

## 2.4 Biokompozity

Termínem biokompozit jsou označovány kompozitní materiály, kde alespoň jedna složka (matrice/plnivo) je tvořena materiálem biologického původu. Je možné tedy vyrobit biokompozit, který bude obsahovat syntetickou matici (PP, PE, atd.) a přírodní částicové nebo vláknové plnivo (např. celulózová vlákna nebo namleté vaječné skořápky). Zároveň je také biokompozitem kompozit s maticí z přírodních obnovitelných zdrojů (např. PLA) plněný syntetickým plnivem (např. uhlíkovými nebo skelnými vlákny). Kombinací matrice z polymeru na přírodní bázi a přírodního plniva vznikne systém označovaný jako tzv. zelený kompozit. Tyto kompozity jsou založeny na materiálech, které jsou výhradně z přírodních obnovitelných zdrojů a jsou zcela biologicky odbouratelné. Biokompozity nacházejí široké uplatnění zejména v automobilovém (viz obr. 2.12) a obalovém průmyslu. Důležitou roli také hrají v medicíně, kde slouží jako materiály kompatibilní s lidskou tkání. Důvodem zvýšeného zájmu o biokompozity je vylepšení jejich mechanických vlastností a to zejména při použití přírodní vláknenné výztuže, jako jsou např. bavlněná, lněná, konopná, sisalová nebo kokosová vlákna. Výhody spojené s přírodními plnivy se pojí také s ekonomickým aspektem. Cena částic a vláken přírodního původu je mnohonásobně nižší, než cena syntetických materiálů, a lze tedy docílit značné finanční úspory. Přírodní vlákna se dají s výhodou likvidovat spalováním a jsou netoxická [8, 18].



*Obr. 2.12 Ukázka využití polymerních kompozitů na bázi přírodních vláken [29]*

## 2.5 Stárnutí polymerů a biopolymerů

Stárnutí polymerů je děj, při kterém dochází k nevratným změnám jejich vlastností za působení různých klimatických vlivů v průběhu delšího časového úseku. Jedná se zejména o účinky působení teploty, světelného záření, kyslíku, ozonu, prašného spadu nebo vodních srážek. V závislosti na vnějších faktorech jsou popisovány různé děje stárnutí jako je oxidace, fotooxidace, termooxidace aj. V převážné většině případů se vlastnosti polymerních materiálů vlivem stárnutí zhoršují. Působení stárnutí se u polymerů projevuje jejich degradací. Degradace je proces, kdy ke změně chemické struktury a vlastností dochází při působení rozkladných procesů (štěpení řetězců molekul). Degradace je rozlišována podle toho, v jaké fázi probíhá, na degradaci při zpracování a degradaci v pevném stavu (po zpracování). Degradace při zpracování nastává během zpracování polymeru, kdy je tavenina polymeru vystavena současně vysoké teplotě a zvýšenému smykovému namáhání. Ke štěpení řetězců dochází nejčastěji ve střední části polymerního řetězce, kde jsou polymerní vazby vystaveny největšímu tahovému namáhání, což vede k výraznému snížení stupně polymerace. Tím vznikají polymery s menšími molárními hmotnostmi a to se projevuje zhoršením mechanických a reologických vlastností. Degradace v pevném stavu zahrnuje veškeré degradační procesy, kterým může být polymerní materiál vystaven a které jsou způsobeny především povětrnostními vlivy. Působením těchto vlivů dochází ke změně fyzikálních a chemických vlastností a k poklesu mechanických vlastností, zejména meze pevnosti a rázové houževnatosti. Typickými znaky jsou změna zabarvení (tzv. zežloutnutí, viz obr. 2.13), ztráta lesku nebo průhlednosti. Působením vody a vlhkosti dochází k bobtnání polymerů. Dále dochází vlivem vnitřního pnutí k povrchovému popraskání dílů a zvýšení pórovitosti a nasákavosti. Na polymery i biopolymery působí často i několik vlivů současně a tím výsledný účinek nemusí být vždy jen součtem jednotlivých účinků, ale může docházet i k tzv. synergickému efektu [14, 30, 31].

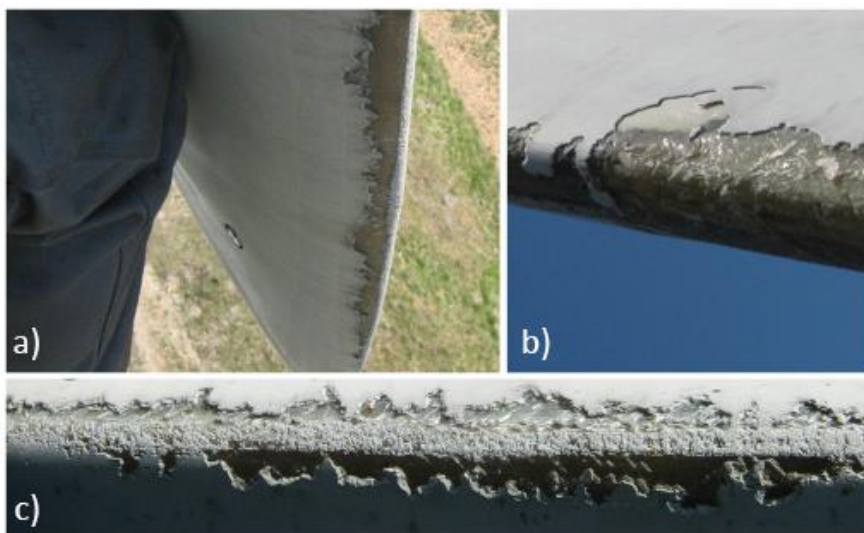


**Obr. 2.13** Typický projev stárnutí polymerů – zežloutnutí [31]

## 2.5.1 Vliv vody

Voda na polymery a biopolymery může působit ve formě vlhkosti, dešťových nebo sněhových srážek. Voda může působit nejen na samotný polymer, ale také na různá plniva přidávaná do polymerů. Největší nebezpečí představuje pro plniva rozpustné ve vodě. Působením vody dochází k vymývání polymerů, které jsou ve vodě rozpustné. U laminátů může docházet ke snížení adheze mezi vyztužujícími vlákny a matricí a tím způsobenému snížení mechanických vlastností. Účinek vody může být mechanické, chemické nebo fyzikální povahy [30, 32].

Mechanické působení vodních srážek se projevuje formou eroze nebo mechanickým rozrušením polymerních materiálů. Účinky eroze byly podrobně zkoumány v souvislosti s výzkumem materiálů pro nadzvuková letadla. Bylo zjištěno, že při dopadu kapky vody nadzvukovou rychlostí na plastový díl, je materiál značně deformován v místech okraje dopadlé kapky. Tyto deformace zpravidla překračují hodnotu meze pevnosti materiálu, tím vznikají malé trhlinky, které jsou napadány dopadající vodou a dochází tak k erozi plastového materiálu [30, 32]. K obdobnému jevu dochází působením dešťových kapek na lopatky větrných elektráren. Rychlost dopadajících kapek na lopatku může být i větší, než  $50 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . V oblasti hran lopatek tak dochází k mechanické erozi materiálu (viz obr. 2.14) [33].



**Obr. 2.14** Účinek mechanické eroze na lopatku větrné elektrárny

(a) Mechanická eroze na hrotu čepele lopatky, b - c) detaily eroze na hraně lopatky) [33]

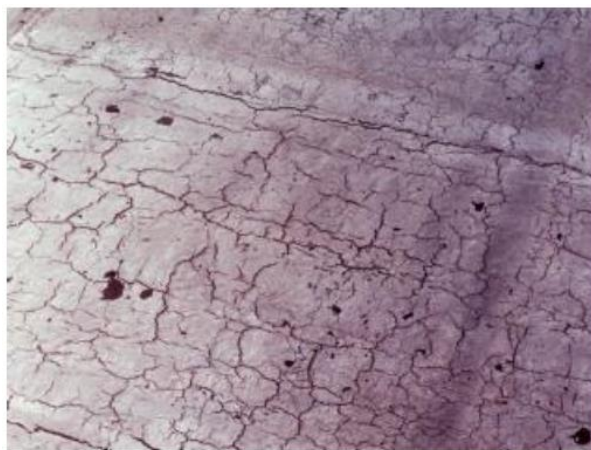
Fyzikální působení vody má za následek bobtnání polymeru, změnu jeho krystalinity, vyluhování změkčovadel, plniv apod. Navlhavé polymery jsou na působení vlhkosti velmi citlivé. Absorbovaná voda v polymerech působí jako změkčovadlo a má za následek vzájemné oddálení makromolekul, pokles mezimolekulárních sil a změnu jejich mechanických vlastností. V průběhu atmosférického stárnutí dochází ke změnám vlhkosti v ovzduší. U polymerů citlivých na vodu tak

dochází k neustálému navlhání a vysychání, které je spojené se změnou objemu plastových dílů. Často zde dochází ke vzniku pórovitosti a k praskání dílu [32].

Chemický účinek vody se na polymerech projevuje formou hydrolýzy. Při hydrolýze dochází ke štěpení vazeb funkčních skupin reakcí především s vodou. Rychlost hydrolytické reakce je ovlivněna typem funkční skupiny, morfologií a pH [30, 34].

### 2.5.2 Vliv světelného záření

Největší vliv na degradaci polymerů má sluneční záření, zejména UV záření. Zhruba 5 % veškerého světelného záření dopadajícího na zemský povrch se nachází v oblasti vlnových délek od 290 nm do 400 nm. Toto rozmezí vlnových délek leží v oblasti UV záření, které způsobuje degradaci polymerů. Ultrafialové záření porušuje vazbu mezi dvěma atomy v řetězci makromolekuly a makromolekula se tím rozpadá na menší části, které pak snadno reagují se vzdušným kyslíkem za vzniku aldehydových a karboxylových skupin. Tento děj se nazývá fotooxidace. Při současném působení slunečního záření a mechanického nebo tepelného namáhání vznikají na povrchu polymerních dílů trhliny, které se s časem expozice prohlubují, až zapříčiní jeho destrukci. Existuje malé množství polymerů, které mají schopnost odolávat UV záření, patří sem zejména vysoce výkonné (high - tech) polymery. Běžné polymery účinkům UV záření neodolávají a pro venkovní aplikace je nutné je stabilizovat pomocí plniv. Nejčastěji se používají saze, které jsou tvořeny mikroskopickými částicemi uhlíku a působí jako ochranná vrstva, která nepropouští UV záření dovnitř materiálu. Také lze využít různé chemické sloučeniny, které mají schopnost měnit UV záření na teplo nebo na méně energetické světelné záření, které neohrozí makromolekuly polymeru [32]. Degradace může být způsobena i jinými než přírodními zdroji v podobě slunečního svitu. Mezi umělé zdroje UV záření patří obloukové světlo, fluorescenční lampa, rtuťové nebo xenonové výbojky [14]. Na obr. 2.15 je zobrazen účinek atmosférického stárnutí (vliv světla, vlhkosti atd.) na fólii vyrobenou z PVC.



**Obr. 2.15** Degradace PVC fólie v důsledku atmosférického stárnutí [30]

### 2.5.3 Vliv kyslíku

Účinkům vzdušného kyslíku je vystavena většina plastů během jejich používání v praxi. Kyslík tak hraje jednu z nejdůležitějších úloh v procesu atmosférického stárnutí. Již velmi malá oxidace polymeru může vyvolat jeho značnou destrukci. Oxidační reakce jsou doprovázeny poklesem molární hmotnosti polymeru, zhoršením mechanických vlastností apod. Vliv kyslíku nemusí být v plastovém díle dlouhou dobu znát. Teprve během zpracování nebo při samotném používání polymeru dochází např. při zvýšené teplotě, mechanickém namáhání nebo vlivem světelného záření k jeho degradaci. Oxidace polymeru je autokatalický proces, protože náhodně vznikající hydroperoxydy, které tuto řetězovou radikálovou reakci iniciují, jsou katalyzátory dalších reakcí. Největší vliv na reaktivnost polymerů s kyslíkem má jejich chemická struktura. Nasycené polymery s nerozvětveným uhlíkovým řetězcem jsou proti oxidaci značně odolné, naproti tomu polymery obsahující v makromolekulách dvojná vazby odolávají oxidaci nejméně. Oxidaci nejvíce podléhají kaučuky a pryže a to i bez přístupu světla a za normálních teplot. Méně odolný oxidaci je také polypropylen (PP), který obsahuje skupiny  $-CH_3$ . Na oxidaci má také zásadní vliv difuze a rozpustnost kyslíku v polymeru. V amorfnní fázi je rychlost difuze větší, než ve fázi krystalické. Proto jsou amorfnní polymery méně odolnější působení oxidaci, než polymery krystalické. U krystalických polymerů proto kyslík napadá nejprve fázi amorfnní [32].

### 2.5.4 Vliv ozonu

Koncentrace ozonu záleží na geografické poloze, na ročním období a meteorologických podmínkách. Při zemském povrchu však bývá koncentrace ozonu velmi malá (přibližně od  $2 \cdot 10^{-6} \%$  do  $4 \cdot 10^{-6} \%$ ). V koncentracích, v jakých se ozon při zemském povrchu nachází, způsobuje stejnou míru degradace jako kyslík, avšak probíhá oproti kyslíku rychleji. Fotolýzou oxidů dusíku, které se nacházejí ve znečištěném ovzduší, může koncentrace ozonu výrazně vzrůstat. Největší hrozbu představuje ozon pro nenasycené polymery, zejména kaučuky, u kterých způsobuje štěpení řetězce nebo zesítnění. Při současném působení ozonu a mechanického zatížení je degradace polymeru výraznější. Pokud není polymer mechanicky namáhán, vytvoří se na povrchu polymeru tlustá ozonová vrstva. Při současném mechanickém namáhání a působení ozonu se na povrchu pryže vytvářejí trhlinky [31, 32].

### 2.5.5 Vliv teploty

Teplota, způsobující tepelnou degradaci, je u polymerů větší jak  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Této teplotě však v běžných atmosférických podmínkách nejsou polymery vystavovány a proto teplota přímou degradaci nezpůsobuje. Teplota však urychluje rychlost chemických reakcí. Podle Henryho zákona

způsobuje zvýšení teploty o 10 °C až dvojnásobné urychlení chemické reakce. Dalším velmi nepříznivým vlivem je neustálé kolísání teplot během dne a v průběhu střídání ročních období. Toto kolísání má vliv na změnu rozměrů a stupeň krystalinity. Rozměrové změny plastu způsobují vznik pnutí, které urychluje proces stárnutí a přispívá tak ke vzniku trhlin. Dále může vlivem teploty docházet k vytékávání změkčovadel, stabilizátorů a dalších aditiv [14].

### **2.5.6 Vliv nečistot v ovzduší**

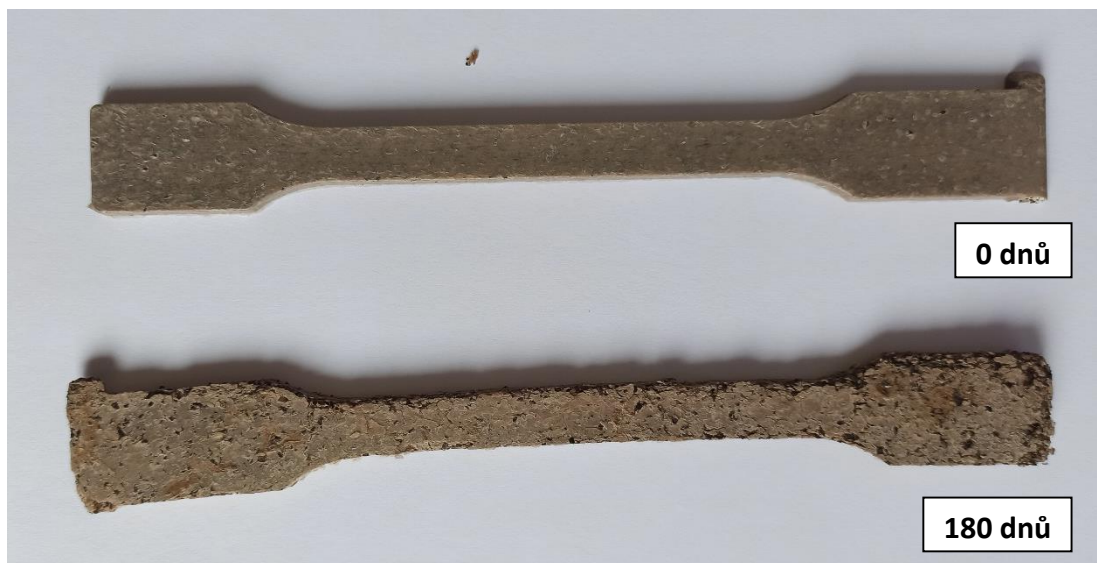
Atmosférické nečistoty dělíme na nečistoty tuhé a plynné. Z tuhých nečistot vyskytujících se v ovzduší jsou důležité především jemný písek, saze, prach a popílek. Samotný účinek těchto nečistot je zanedbatelný. Větší nebezpečí představují tuhé nečistoty v kombinaci s vlhkostí. Mnohem významnější je jejich mechanické působení na povrch plastového dílu, kde tuhé nečistoty způsobují jeho abrazi a tím ztrátu lesku, zvýšení drsnosti povrchu a změnu optických vlastností. Porušení povrchu má za následek zvýšení absorpce vlhkosti a usazování nečistot. Pevně ulpělé nečistoty znehodnocují plastový díl po vzhledové stránce, v některých případech může docházet ke zvýšení odolnosti proti účinkům slunečního záření [32].

Obsah plynných nečistot v ovzduší je závislý především na počasí, denní době, ročním období a geografické poloze. Znečištění ovzduší může být vyvoláno samovolnou činností přírody (např. erupcí sopek) nebo může být zapříčiněno lidskou činností (např. spalováním tuhých paliv). Mezi hlavní plynné nečistoty patří oxidy dusíku, oxidy síry, uhlovlodíky a oxid uhelnatý. V koncentracích, ve kterých se vyskytují v silně znečištěné atmosféře, lze jejich účinek srovnat s účinkem slunečního záření na hydrolyzovatelné polymery [32].

## **2.6 Biodegradace polymerů a biopolymerů**

Degradace způsobená vlivem biologických činitelů je velmi závislá na typu polymerního materiálu. Za biologické činitele označujeme mikroorganismy, mezi které patří bakterie, různé druhy plísní a hub. Tyto organismy potřebují pro svoji existenci biogenní prvky. V polymerech jsou to nejčastěji uhlík, fosfor a dusík. Mikroorganismy mohou vylučovat různé enzymy, které způsobují naleptávání povrchu až jeho úplné proděravění. Značný vliv na biodegradaci polymerů má i okolní prostředí. Biologická degradace je rozšířená především u měkčených PVC a PVA materiálů a také u přírodních polymerů. Nejnáchylnější jsou materiály obsahující chemické skupiny OH, COOH a CHO. Běžné polymery jsou proti působení mikroorganismů poměrně dobře odolné. Biodegradaci v některých případech podporují i aditiva přidávaná do polymeru. Patří mezi ně především změkčovadla, barviva, maziva a přísady přírodního původu.

Rychlost biodegradace je ovlivňována pohyblivostí polymerních řetězců a krystalinitou polymerů. Dalším významným faktorem je zastoupení a rozložení aromatických a alifatických řetězců. K dosažení rychlejší degradace přispívají také vhodné okolní podmínky, urychlení způsobuje např. zvýšení teploty [14]. Na obr. 2.16 jsou zobrazena víceúčelová zkušební tělesa vyrobená z biokompozitu s PLA matricí a s 20 hm% namletých pohankových slupek. V horní části je zobrazeno těleso, které nebylo vystaveno biodegradaci a v dolní části je těleso, které bylo vystaveno účinkům biodegradace ve slané vodě po dobu 180 dnů.



**Obr. 2.16** Průběh biodegradace biokompozitu PLA s 20 hm% namletých pohankových slupek ve slané vodě po 0 dnech a po 180 dnech

### 3 Experimentální část

Experimentální část diplomové práce se zabývá stárnutím biokompozitů dlouhodobým působením sladké vody, působením řízeného klimatického stárnutí a kombinací působení sladké vody a řízeného klimatického stárnutí. Jako materiál byl použit biokompozit na bázi PLA plněný **vaječnými skořápkami (ES)** a **pohankovými slupkami (BH)**. Vaječné skořápky a pohankové slupky byly přidávány v takovém množství, aby bylo docíleno kompozitních struktur s obsahem 20 hm% částicového plniva. V úvodu experimentální části je popsána příprava a výroba zkušebních těles z výše popsaných materiálů. V další části bylo provedeno měření mechanických a tepelných vlastností a vyhodnocení struktury pomocí SEM snímků. Cílem experimentální části diplomové práce bylo vyhodnotit účinky rozdílných způsobů degradace na vlastnosti obou typů biokompozitů.

#### 3.1 Charakteristika materiálového složení biokompozitů

Pro výrobu kompozitních struktur byl zvolen biopolymer PLA s označením Ingeo 3001D od firmy NatureWorks LLC. Biopolymer byl dodán ve formě granulátu (viz obr. 3.1). Jedná se o transparentní biopolymer určený především pro technologii vstřikování. Od roku 2002 je možné biopolymer Ingeo 3001D používat pro výrobu obalového materiálu v potravinářství a pro výrobu např. jednorázových příborů, talířů a hrnků [35]. Typické užité vlastnosti biopolymeru PLA jsou uvedeny v tab. 3.1.

**Tab. 3.1** Typické užité vlastnosti biopolymeru PLA Ingeo 3001D [37]

	Jednotka	Hodnota	ASTM
Hustota	[g/cm <sup>3</sup> ]	1,24	D792
Index toku taveniny MFR (210 °C/ 2,16 kg)	[g/10min]	22	D1238
Pevnost v tahu	[MPa]	62	D638
Pevnost v ohybu	[MPa]	108	D790
Modul pružnosti v ohybu	[MPa]	3600	D790
Jmenovité poměrné prodloužení v tahu	[%]	3,5	D638
Vrubová houževnatost Izod	[J/m <sup>2</sup> ]	16	D256

K přípravě kompozitu bylo použito odpadní částicové plnivo v podobě vaječných skořápek (ES) a pohankových slupek (BH). Jelikož se jedná o přírodní materiály, které mají schopnost přijímat vlhkost z okolního prostředí, tak je bylo nutné před vlastním zpracováním nejdříve vysušit. Pro zajištění rovnoměrné velikosti a distribuci částic a pro výrobu homogenních kompozitních systémů bylo nutné vaječné skořápky a pohankové slupky namlet. Vaječné skořápky byly namlety na diskovém mlýně sestaveném na Technické univerzitě v Liberci a pohankové slupky byly rozmělněny



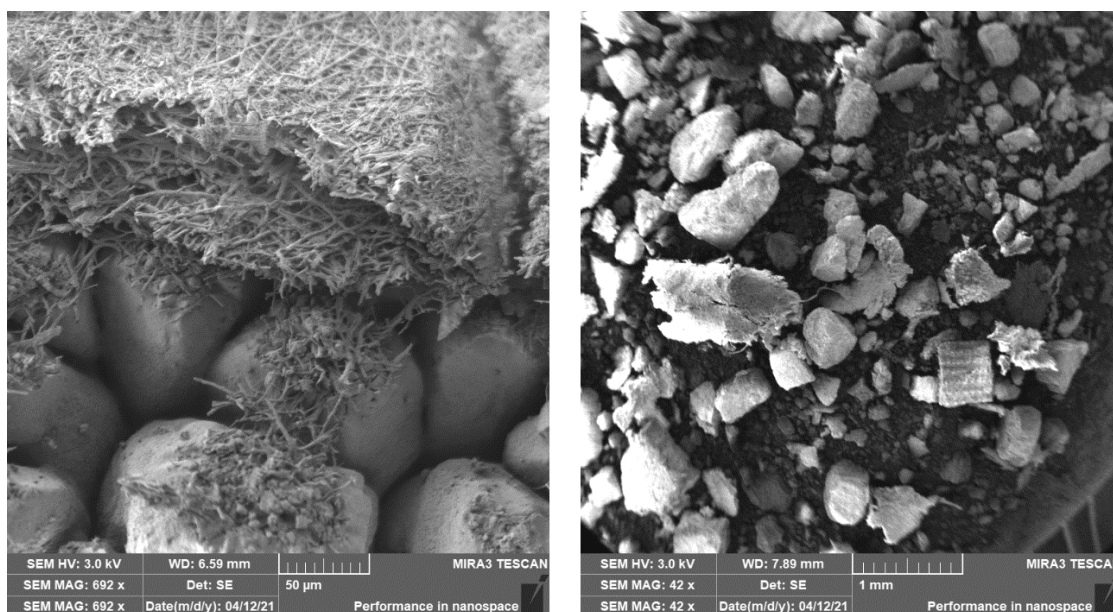
pomocí nožového mlýna s označením SM 300 od firmy RETSCH (viz obr. 3.2). K mletí pohankových slupek byla použita síta s lichoběžníkovými otvory o velikosti 0,75 mm. Snímky částicového odpadního plniva z elektronového mikroskopu (SEM) pro zvolená částicová plniva jsou ukázány na obr. 3.3 a obr. 3.4.



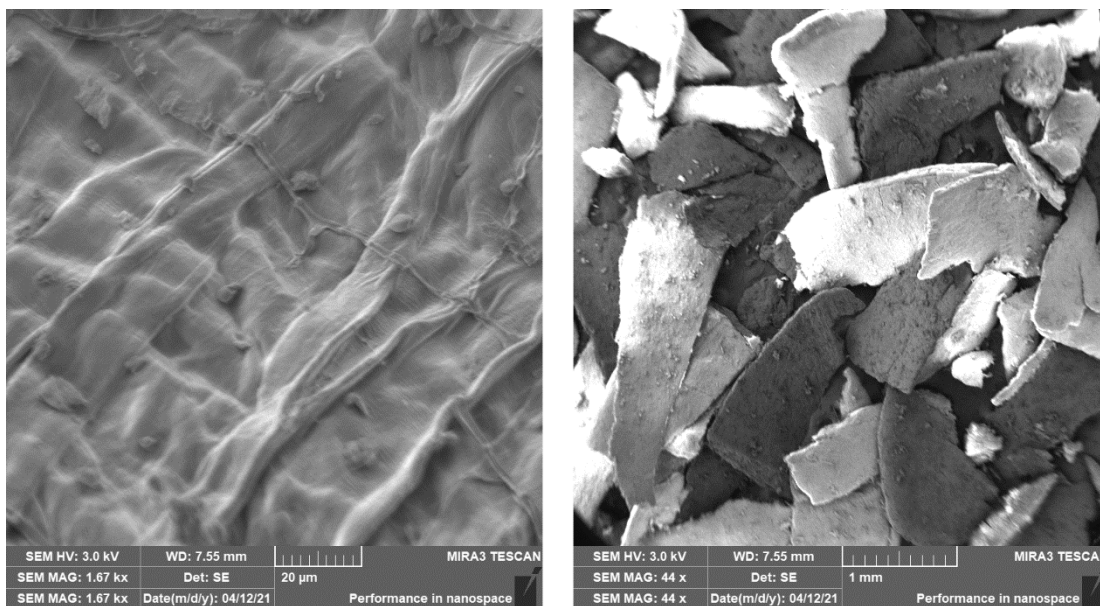
**Obr. 3.1** Granulát PLA použitý k výrobě biokompozitů



**Obr. 3.2** Diskový mlýn TUL (vlevo) a nožový mlýn RETSCH SM 300 (vpravo) [8, 36]



**Obr. 3.3** Detail povrchu vaječné skořápky před mletím (vlevo) a po mletí (vpravo), SEM



*Obr. 3.4 Detail povrchu pohankové slupky (vlevo) a namleté pohankové slupky (vpravo)*

### 3.2 Příprava biokompozitních struktur a zkušebních těles

Biopolymer PLA, namleté vaječné skořápky a pohankové slupky bylo nutné před kompaundací vysušit. Tento krok byl nezbytný, jelikož PLA matrice i přírodní plnivo přijímají vlhkost z okolního prostředí. Přebytečná vlhkost by negativně ovlivnila zpracovatelské podmínky a měla by také negativní vliv na kvalitu výsledných vstříkovaných dílů, zkušebních těles. Biopolymer PLA navíc při zvýšené vlhkosti podléhá hydrolytickému rozkladu. U biopolymeru PLA je od výrobce stanoven maximální obsah vlhkosti pro následné zpracování na hodnotu menší než 0,025 %. Samotné sušení obou typů přírodních částicových plniv proběhlo při teplotě 100 °C po dobu 10 hodin při nucené cirkulaci vzduchu v horkovzdušné sušárně Venticell 222 od firmy BMT Medical Technology. Granulát biopolymeru PLA byl sušen v podtlakovém sušícím stroji s označením LPD 100 od firmy Maguire Products Inc. při teplotě 80 °C a tlaku 80 kPa po dobu 3 hodin. Oba sušící stroje jsou zobrazeny na obr. 3.5.

Po vysušení granulátu PLA i přírodních částicových plniv došlo k jejich smíchání, prohnětení a plastikaci za vzniku biokompozitních systémů. Ke kompaundaci byl použit dvoušnekový extrudér Lab-Line ZK 25 od firmy Collin s granulační jednotkou ECON EWA 10 (viz obr. 3.6). Biopolymer PLA byl hmotnostně dávkován do násypky extrudéru. Částicové plnivo bylo přidáváno boční násypkou umístěnou ve střední části stroje v takovém množství, aby tvořilo 20 hm% výsledného biokompozitního systému. Za pomoci dvou paralelních šneků v extruzní jednotce bylo dosaženo vysoké homogenity materiálu a rovnoměrného rozložení plniva v matrici. Otáčky šneků byly nastaveny na 150 min<sup>-1</sup>. Extruzní jednotka měla nastavený teplotní profil ve vstupní zóně na 35 °C

(teplota byla nastavena nízká proto, aby nedošlo k natavení materiálu již v násypce stroje). V další části extrudéru se teplota pohybovala v rozmezí 135 až 155 °C. Tyto teploty byly zvoleny vzhledem k použitému granulátu PLA, který je zpracovatelný do teploty cca. 200 °C (poté dochází k jeho degradaci), a také kvůli degradaci přírodních částicových plniv. Nastavený teplotní profil extruzní jednotky je uveden v tab. 3.2.



**Obr. 3.5** Horkovzdušná sušárna Venticell 222 (vlevo) a podtlaková sušárna LPD 100 [37, 38]



**Obr. 3.6** Dvoušnekový extrudér Lab-Line ZK 25 s granulační jednotkou ECON EWA 10

**Tab. 3.2** Zvolený teplotní profil dvoušnekového extrudéru

Teplotní profil extrudéru				
1. zóna (vstupní)	2. a 3. zóna	4. až 9. zóna	10. zóna	11. zóna (výstupní)
35 °C	135 °C	145 °C	155 °C	150 °C

V další fázi proběhla na granulační lince z důvodu minimálního kontaktu s vlhkostí tzv. granulace za tepla. Extrudovaný materiál byl odřezáván ihned za nožovou hlavou, kde se nože otáčely rychlostí 3000 min<sup>-1</sup>. Nasekaný granulát byl následně unášen proudem studeného vzduchu potrubím do cyklónu, ze kterého se sypal do předem připravené nádoby.

Pro následnou výrobu zkušebních těles typu 1A dle normy ČSN EN ISO 527-1, 2 z připraveného granulátu byla použita technologie vstřikování. Proces vstřikování byl realizován na vstřikovacím stroji ALLROUNDER 270 S 400-100 od firmy ARBURG (viz obr. 3.7). Na upínací desky vstřikovacího stroje byla umístěna dvoudesková vstřikovací forma s centrálním vyhazovačem a vyměnitelnými tvarovými vložkami. Podmínky vstřikování byly nastaveny dle normy ČSN EN ISO 294-1 (norma pro vstřikování zkušebních těles z termoplastů). Vzhledem k přírodnímu částicovému plnivu, které má vyšší sklon k tepelné degradaci, byl zvolen teplotní profil nižší než 200 °C. Konkrétní podmínky vstřikování jsou uvedeny v tab. 3.3, hodnota dotlaku byla ve velikosti 100 % hodnoty vstřikovacího tlaku. Výsledná zkušební tělesa, vyrobená technologií vstřikování, jsou zobrazena na obr. 3.8.



**Obr. 3.7** Vstřikovací stroj Allrounder 270 S 400-100 od firmy Arburg [18]

**Tab. 3.3** Parametry vstřikovacího procesu

Parametr	Hodnota	Jednotka
Teplota taveniny	190	°C
Teplota temperačního média	20	°C
Velikost dávky	36	cm <sup>3</sup>
Vstřikovací rychlost	25	cm <sup>3</sup> /s
Obvodová rychlost šneku	20	m/min
Vstřikovací tlak	50	MPa
Doba cyklu	60	s
Uzavírací síla	400	kN



**Obr. 3.8** Vstřikovaná zkušební tělesa (nahore PLA + 20 hm% ES, dole PLA + 20 hm% BH)

### 3.3 Degradace biokompozitů ve sladké vodě

V rámci experimentálního výzkumu byla připravená zkušební tělesa vystavena rozdílným způsobům degradace. V prvním případě byla zkušební tělesa vystavena dlouhodobému působení sladké vody. Zkušební tělesa byla nejprve rozdělena podle typu přírodního částicového plniva. Následně byla umístěna do dvou samostatných skleněných nádob o objemu 20 litrů. Tyto nádoby byly naplněny kohoutkovou vodou (s pH 7,5) a byly uzavřeny šroubovatelným víkem (viz obr. 3.9). Před samotným začátkem experimentu byl u vody změřen oxidačně-redukční potenciál (ORP), který s hodnotou 465 mV ukazoval na aerobní prostředí. Teplota vody v obou nádobách se v průběhu experimentu pohybovala v rozmezí 19 – 23 °C. Zkušební tělesa byla vystavena působení sladké vody po dobu 625 dní. Po skončení dlouhodobého účinku sladkovodního prostředí byla zkušební tělesa nejdříve kondicionována při teplotě 10 °C a relativní vlhkosti 62 % po dobu 10 dnů. Následně byly na zkušebních tělesech provedeny vybrané testy a zkoušky mechanických a tepelných vlastností (viz kap. 3.6 až kap. 3.11).



**Obr. 3.9** Zkušební vzorky umístěné v nádobách se sladkou vodou (vlevo: PLA/BH, vpravo: PLA/ES)

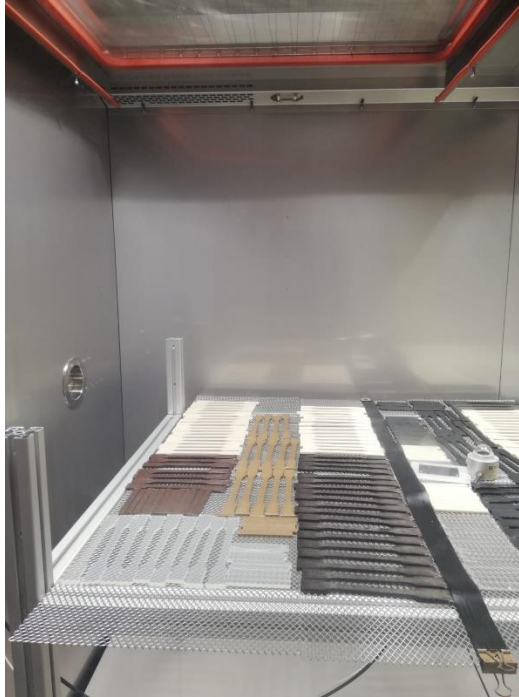
### 3.4 Degradace biokompozitů v klimatické komoře

Druhá sada vstřikovaných zkušebních těles byla vystavena účinkům řízeného klimatického stárnutí. Zkouška proběhla v solární klimatické skříni SUN 3600 od firmy VÖTSCH s ozařovacím modulem s MH (metal - halogenid) zářičem o výkonu 2 x 4 kW (viz obr. 3.10). V klimatické komoře byly vzorky vystaveny účinkům cyklické zkoušky, která proběhla podle normy DIN 75 220 za vnějších (outdoor) podmínek. Cyklická zkouška sestávala z celkem patnácti po sobě jdoucích cyklů v suchém klimatu, který simuloval přibližně suché horké arizonské klima, a z deseti následně prováděných cyklů ve vlhkém klimatu, který simuloval vlhké teplo floridského klimatu během dne a chladné alpské klima v noci. Souhrnná délka cyklické zkoušky byla 600 hodin.



**Obr. 3.10** Solární klimatická komora SUN 3600 od firmy VÖTSCH s MH zářiči (2 x 4 kW) [14]

Před samotným zahájením testu byla zkušební tělesa rozmístěna na mřížku, která byla umístěna ve zkušební klimatické skříni. Rozmístění zkušebních těles je zobrazeno na obr. 3.11. Po uzavření klimatické skříně byly nastaveny parametry cyklické zkoušky a spuštěn její průběh. Po skončení zkoušky byly, stejně jako po dlouhodobém působení sladké vody, na zkušebních tělesech měřeny vybrané mechanické a tepelné vlastnosti, jejichž popis a výsledky jsou uvedeny v kap. 3.6 až kap. 3.11.



**Obr. 3.11** Rozmístění zkušebních těles na mřížce v klimatické komoře (v horní části je viditelný MH zářič)

### 3.5 Kombinace degradace ve sladké vodě a klimatické komoře

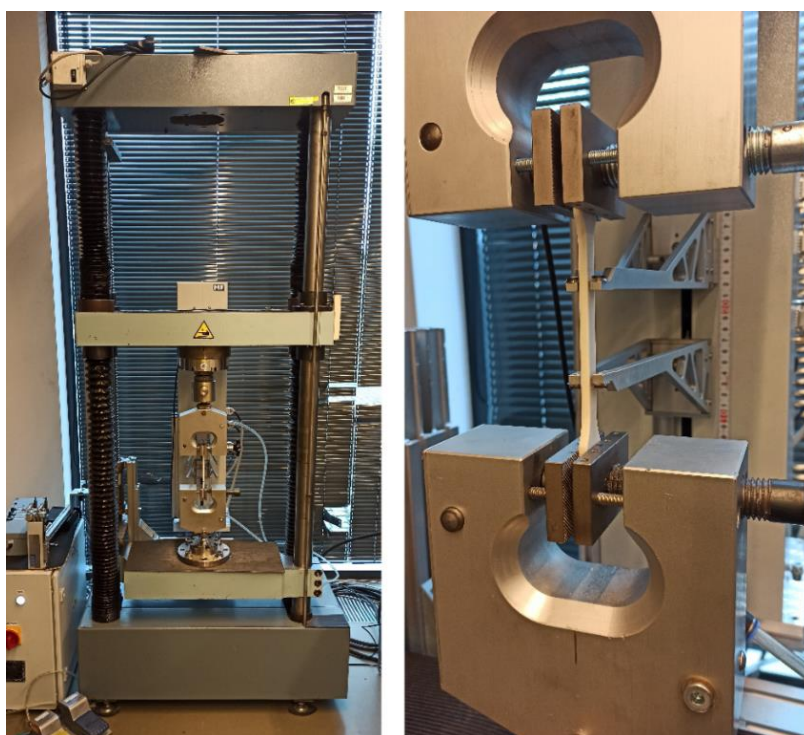
Třetí sada vstříkovaných zkušebních těles byla nejdříve vystavena účinkům dlouhodobého působení sladké vody. Podmínky zkoušky byly totožné se zkouškou, která proběhla u první sady zkušebních těles. Zkušební tělesa byla vystavena působení sladké vody po dobu 2 let (730 dní).

Po vyjmutí ze sladké vody byla tělesa dále kondicionována při teplotě 10 °C a relativní vlhkosti 62 % po dobu 10 dnů. Následně byla tělesa přemístěna do solární klimatické skříně, ve které byla vystavena účinkům klimatického stárnutí. Zkouška proběhla za stejných podmínek, jako byla zkoušena tělesa z druhé sady, které jsou uvedeny v kap. 3.4. Zkušební tělesa byla vystavena účinkům klimatického stárnutí po dobu 600 hodin. Po skončení zkoušky byly na zkušebních tělesech měřeny vybrané mechanické a tepelné vlastnosti, které jsou popsány v kap. 3.6 až kap. 3.11.

### 3.6 Stanovení tahových vlastností biokompozitních struktur

Tahové vlastnosti byly měřeny podle normy ČSN EN ISO 527 – 1, 2 na zkušebních vzorcích typu 1A. Na základě této normy byla stanovena pevnost v tahu ( $\sigma_m$ ), modul pružnosti v tahu ( $E_t$ ) a jmenovité poměrné prodloužení při přetržení ( $\epsilon_{tb}$ ). Tahová zkouška byla provedena na trhacím zařízení TiraTest 2300 (viz obr. 3.12) s použitím průtahoměru MFL-300B. Počáteční měřená délka těles byla  $L_0 = 50 \text{ mm}$ . Vzdálenost mezi čelistmi trhacího stroje byla na počátku měření nastavena na vzdálenost  $L_t = 115 \text{ mm}$ . Před upnutím zkušebních těles do čelistí trhacího stroje bylo nutné pomocí digitálního posuvného měřítka změřit tloušťku a šířku zkušebních těles. Každé zkušební

těleso bylo upnuto do čelistí trhačího stroje tak, aby osa zkušební tělesa byla rovnoběžná s osou trhačího stroje. Po upnutí do čelistí bylo těleso zatíženo předpětím o velikosti 2 N, které eliminovalo náběhové oblasti na křivce napětí/deformace. Nejprve bylo provedeno měření modulu pružnosti v tahu ( $E_t$ ). Zkušební vzorek byl zatěžován dle příslušné normy konstantní rychlostí 1 mm/min až do hodnoty poměrného prodloužení  $> 0,25 \%$ . Následně pro měření meze pevnosti v tahu ( $\sigma_m$ ) a jmenovitého poměrného prodloužení při přetržení ( $\epsilon_{tb}$ ) byla rychlost navýšena na 5 mm/min. Zkušební těleso bylo zatěžováno až do okamžiku porušení. Tahová zkouška byla provedena pro 5 vzorků z PLA/ES a pro 5 vzorků z PLA/BH. Naměřené hodnoty tahových vlastností biokompozitů PLA/ES a PLA/BH, jejich aritmetické průměry a směrodatné odchylky jsou uvedeny v tab. 3.4.



**Obr. 3.12** Trhačí zařízení TiraTest 2300 (vlevo) a upnuté zkušební těleso do čelistí (vpravo)

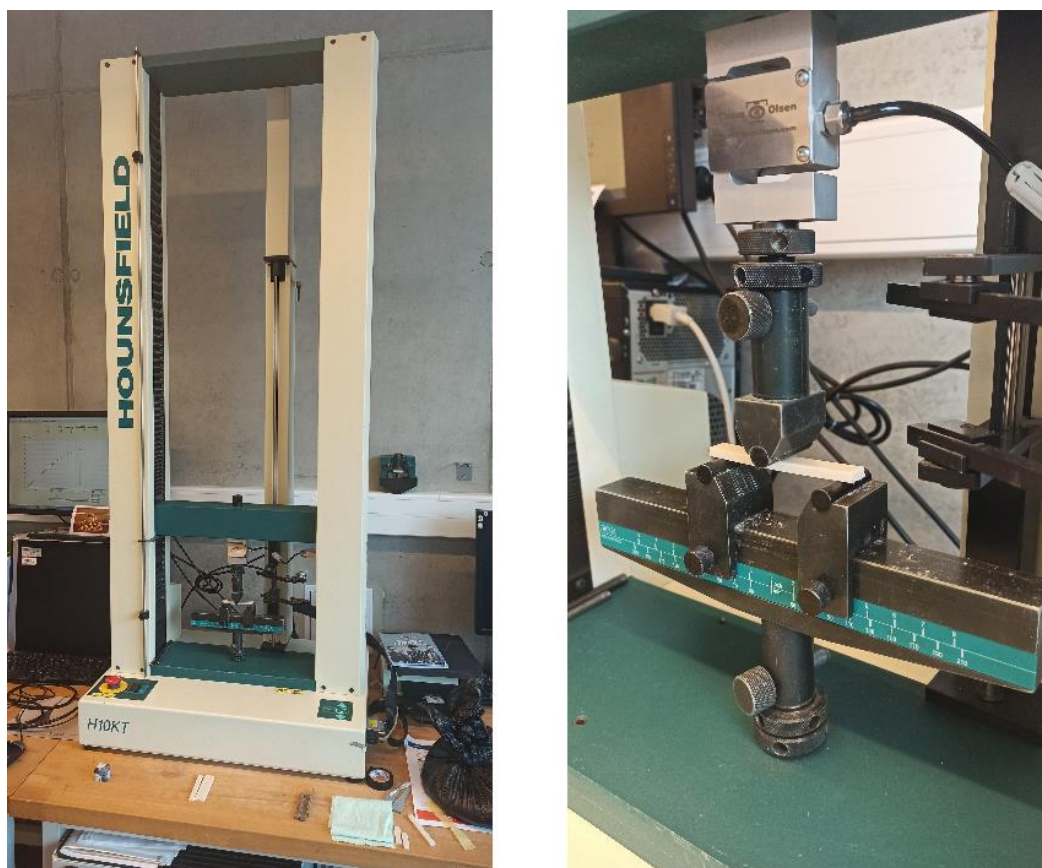
**Tab. 3.4** Naměřené hodnoty tahových vlastností biokompozitů PLA/ES a PLA/BH, jejich aritmetické průměry a směrodatné odchylky

Biokompozit	Typ degradace	$\sigma_m$ [MPa]	$\epsilon_{tb}$ [%]	$E_t$ [MPa]
PLA + 20 % ES	bez degradace	48,9 ± 0,4	2,6 ± 0,4	4336 ± 58
	sladká voda	36,3 ± 4,7	1,7 ± 0,3	3556 ± 176
	klimatické stárnutí	47,7 ± 0,9	2,5 ± 0,4	4174 ± 159
	sladká voda + klimatické stárnutí	37,5 ± 3,8	1,8 ± 0,3	3866 ± 30
PLA + 20 % BH	bez degradace	47,8 ± 0,5	1,6 ± 0,1	4163 ± 29
	sladká voda	10,3 ± 0,8	1,0 ± 0,1	1789 ± 67
	klimatické stárnutí	47,4 ± 1,8	2,2 ± 0,1	3704 ± 554
	sladká voda + klimatické stárnutí	9,6 ± 1,0	1,3 ± 0,6	1795 ± 83



### 3.7 Stanovení ohybových vlastností biokompozitních struktur

Ohybové vlastnosti zkušebních vzorků byly měřeny metodou tříbodového ohybu dle normy ČSN EN ISO 178 na zkušebním zařízení HOUNSFIELD H10KT (viz obr. 3.13). Provedením ohybové zkoušky byla naměřena mez pevnosti v ohybu ( $\sigma_{fM}$ ) a určen modul pružnosti v ohybu ( $E_f$ ). K provedení zkoušky bylo nutné víceúčelová zkušební tělesa upravit řezáním do tvaru pravoúhlých hranolů o rozměrech 80 x 10 x 4 mm. Pravoúhlý hranol byl následně volně položen jako nosník na dvě podpěry, vzdálené od sebe 64 mm. V prostřední části zkušebního vzorku došlo k realizaci ohybového namáhání pomocí trnu, který se pohyboval konstantní rychlostí 2 mm/min. Trn namáhal zkušební těleso na ohyb až do okamžiku, kdy bylo dosaženo meze pevnosti v ohybu. V průběhu zkoušky byla zaznamenávána působící síla od trnu a celkový průhyb zkušebního vzorku. Následně došlo k přepočítání na závislost mezi ohybovým napětím a deformací, z čehož byla určena mez pevnosti v ohybu ( $\sigma_{fM}$ ) a z rovnice 3.1 byl vypočítán modul pružnosti v ohybu ( $E_f$ ). Ohybová zkouška byla provedena pro 5 vzorků z biokompozitu PLA/ES a pro 5 vzorků z biokompozitu PLA/BH. Hodnoty naměřených ohybových vlastností biokompozitů PLA/ES a PLA/BH, jejich aritmetické průměry a směrodatné odchylky, jsou uvedeny v tab. 3.5.



**Obr. 3.13** Zkušební zařízení HOUNSFIELD H10KT (vlevo)  
a umístění zkušebního tělesa ve zkušebním zařízení (vpravo)

$$E_f = \frac{\sigma_{f2} - \sigma_{f1}}{\varepsilon_{f2} - \varepsilon_{f1}} \cdot 100 \quad (3.1)$$

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

$\sigma_{f1}$  – napětí v ohybu, měřené při průhybu  $s_1$ , odpovídající  $\varepsilon_{f1} = 0,05 \%$  [MPa]

$\sigma_{f2}$  – napětí v ohybu, měřené při průhybu  $s_2$ , odpovídající  $\varepsilon_{f2} = 0,25 \%$  [MPa]

**Tab. 3.5** Naměřené hodnoty ohybových vlastností biokompozitů PLA/ES a PLA/BH, jejich aritmetické průměry a směrodatné odchylky

Biokompozit	Typ degradace	$\sigma_{fm}$ [MPa]	$E_f$ [MPa]
PLA + 20 % ES	bez degradace	89,2 ± 0,4	3929 ± 56
	sladká voda	79,1 ± 2,1	3757 ± 84
	klimatické stárnutí	89,1 ± 4,9	4158 ± 213
	sladká voda + klimatické stárnutí	80,8 ± 4,0	3922 ± 76
PLA + 20 % BH	bez degradace	84,5 ± 3,0	3448 ± 171
	sladká voda	26,6 ± 3,0	1951 ± 112
	klimatické stárnutí	84,3 ± 8,5	3895 ± 79
	sladká voda + klimatické stárnutí	23,2 ± 1,9	1949 ± 421

### 3.8 Stanovení rázové houževnatosti biokompozitních struktur

Rázová zkouška byla provedena metodou Charpy dle normy ČSN EN ISO 179-1 na zkušební zařízení Resil Ceast 5.5, které bylo osazeno rázovým kyvadlem o nominální energii 5 J (viz obr. 3.14). Stejně jako u ohybové zkoušky i zde bylo nutné víceúčelová zkušební tělesa upravit řezáním do tvaru pravoúhlých hranolů o rozměrech 80 x 10 x 4 mm. Zkouška proběhla při pokojové teplotě, při které se biopolymer PLA nachází pod teplotou zesklnění  $T_g$  (předpoklad, že zkušební tělesa budou vykazovat chování křehkého materiálu). Před zahájením zkoušky bylo zkušební zařízení kalibrováno tak, že byl proveden tzv. ráz naprázdno (bez zkušební tělesa). Tímto způsobem byla zjištěna ztrátová energie kyvadla, která byla při každém měření odečítána od celkové energie potřebné k přeražení tělesa. Dále bylo těleso umístěno do zkušebního zařízení na dvě podpěry tak, aby bylo přeraženo úderem rázového kyvadla uprostřed jeho délky. Ráz kyvadla byl vždy veden na užší stranu vzorku (směr rázu „e“). U všech zkušebních těles došlo k úplnému přeražení (typ přeražení „C“). Zkušební zařízení během zkoušky zaznamenávalo energii potřebnou k přeražení tělesa, ze které byla následně pomocí rovnice 3.2 vypočítána rázová houževnatost ( $a_{cu}$ ). Rázová zkouška byla provedena pro 5 vzorků z biokompozitu PLA/ES a pro 5 vzorků z biokompozitu PLA/BH. Naměřené hodnoty rázové houževnatosti biokompozitů PLA/ES a PLA/BH, jejich aritmetické průměry a směrodatné odchylky, jsou uvedeny v tab. 3.6.



**Obr. 3.14** Zkušební zařízení Resil Ceast 5.5

$$a_{cU} = \frac{E_c}{h \cdot b} \cdot 10^3 \quad (3.2)$$

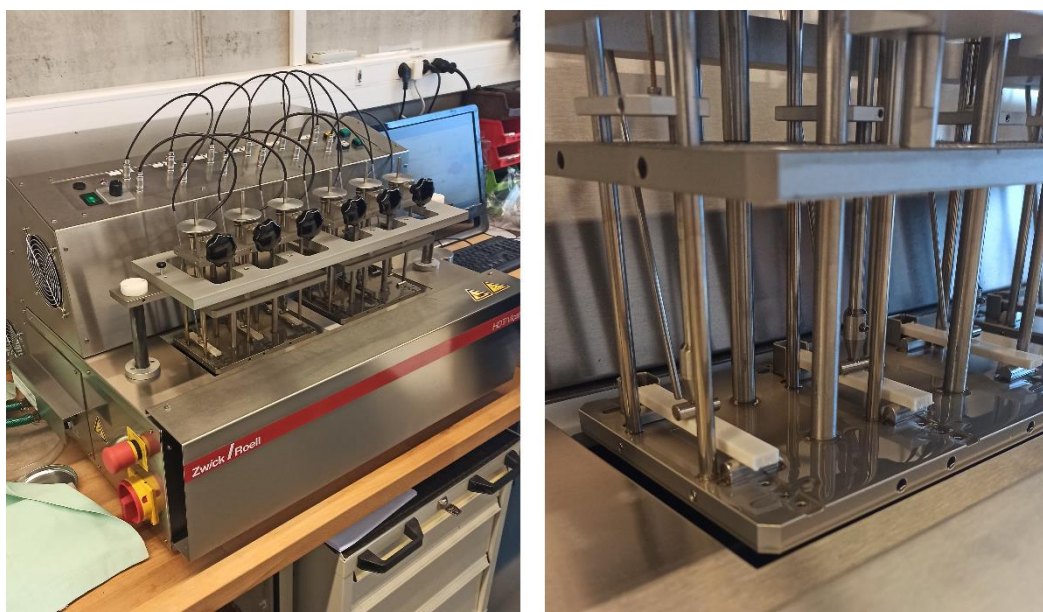
Kde značí:  $a_{cU}$  – rázová houževnatost Charpy [kJ/m<sup>2</sup>]  
 $E_c$  – energie potřebná k přeražení tělesa [J]  
 $h$  - tloušťka zkušebního tělesa [mm]  
 $b$  – šířka zkušebního tělesa [mm]

**Tab. 3.6** Naměřené hodnoty rázové houževnatosti Charpy pro biokompozity PLA/ES a PLA/BH, jejich aritmetické průměry a směrodatné odchylky

Biokompozit	Typ degradace	$a_{cU}$ [kJ/m <sup>2</sup> ]
PLA + 20 % ES	bez degradace	11,1 ± 1,6
	sladká voda	7,6 ± 2,0
	klimatické stárnutí	13,2 ± 1,6
	sladká voda + klimatické stárnutí	8,6 ± 2,9
PLA + 20 % BH	bez degradace	8,4 ± 1,6
	sladká voda	3,1 ± 0,6
	klimatické stárnutí	10,4 ± 1,0
	sladká voda + klimatické stárnutí	2,9 ± 0,6

### 3.9 Stanovení teploty průhybu při zatížení biokompozitních struktur

Teplota průhybu při zatížení ( $T_f$ ) je veličina vyjadřující tvarovou stálost materiálu při zvýšené teplotě. Z anglického názvu je také označována jako HDT. Teplota průhybu při zatížení byla stanovena v souladu s normou ČSN EN ISO 75-1, 2 a provedena na zkušebním zařízení HDT/Vicat A od firmy Zwick/Roell, které je zobrazeno na obr. 3.15. Před zahájením zkoušky bylo nutné víceúčelová zkušební tělesa upravit do tvaru pravoúhlých hranolů o rozměrech 80 x 10 x 4 mm stejně jako tomu bylo u měření ohybových a rázových vlastností. Zkušební pravoúhlá tělesa byla následně uložena do zkušebního zařízení na dvě podpěry, které od sebe byly vzdáleny 64 mm. Poté byla tělesa ponořena do temperační (olejové) lázně o teplotě 25 °C na dobu 2 minut. Po uplynutí 2 minut byla tělesa zatížena závažím, která v materiálu vyvozovala ohybové napětí. K měření byla použita metoda A, která v zatěžovaných tělesech vyvozuje ohybové napětí o velikosti 1,8 MPa. Kvůli eliminaci počátečního krípu nedocházelo během prvních pěti minut k zaznamenávání průhybu. Po uplynutí pěti minut se teplota lázně zvyšovala konstantní rychlostí 120 °C/hod a zároveň s tím byl zaznamenáván průhyb zkušebních těles. Teplota průhybu při zatížení ( $T_f$ ) byla stanovena v okamžiku dosažení smluvního průhybu 0,34 mm, který odpovídá přírůstku deformace v ohybu 0,2 %. Teplota průhybu při zatížení byla stanovena pro 3 vzorky PLA/ES a pro 3 vzorky PLA/BH. Naměřené hodnoty teploty průhybu při zatížení, jejich aritmetické průměry a směrodatné odchylky, jsou uvedeny v tab. 3.7.



**Obr. 3.15** Zkušební zařízení HDT/Vicat A od firmy Zwick/Roell (vlevo)  
a uložení vzorků do zkušebního zařízení (vpravo)

**Tab. 3.7** Naměřené hodnoty teploty průhybu při zatížení pro biokompozity PLA/ES a PLA/BH, jejich aritmetické průměry a směrodatné odchylky

Biokompozit	Typ degradace	T <sub>f</sub> [°C]
PLA + 20 % ES	bez degradace	57,6 ± 0,7
	sladká voda	59,0 ± 0,1
	klimatické stárnutí	56,8 ± 0,4
	sladká voda + klimatické stárnutí	61,8 ± 1,3
PLA + 20 % BH	bez degradace	57,0 ± 0,7
	sladká voda	59,0 ± 0,3
	klimatické stárnutí	67,4 ± 1,0
	sladká voda + klimatické stárnutí	60,4 ± 1,4

### 3.10 Stanovení termických a strukturních vlastností (DSC)

Diferenční snímací kalorimetrie (DSC) je jedna z nejpoužívanějších metod termické analýzy pro charakterizaci plastů a hodnocení jejich morfologické struktury. Při studiu polymerů se nejčastěji používá pro základní identifikaci plastů (určuje teplotu skelného přechodu, teplotu tání a teplotu krystalizace). Dále je využívána ke stanovení stupně krystalinity, oxidační stability, tepelného rozkladu nebo pro hodnocení kopolymerů a polymerních směsí.

Vzorky pro DSC analýzu byly připraveny ze střední části vstřikovaných víceúčelových zkušebních těles. K odříznutí tenkých plátků byl použit laboratorní rotační mikrotom Leica RM 2255 (viz obr. 3.16). Z těchto tenkých plátků byly následně připraveny vzorky, které měly zhruba stejnou hmotnost pohybující se okolo hodnoty 6 mg. Hmotnost zkušebních vzorků byla měřena na analytických vahách XSE 105 Dual Range od firmy Mettler Toledo (viz obr. 3.17). Jelikož se vzorky během analýzy ohřívaly až do roztavení, bylo nutné je vložit do měřící cely kalorimetru zalisované v hliníkové pánvičce s víčkem. Před zalisováním byla víčka hliníkových pánviček vždy propíchnuta, aby mohly ze vzorků během ohřevu unikát plynné zplodiny. Vlastní zalisování proběhlo pomocí ručního lisu od firmy Mettler Toledo. Jako referenční vzorek byl u této DSC analýzy použit vzduch. Po nastavení teplotního programu byly zalisované pánvičky se zkušebními vzorky uloženy do zásobníku kalorimetru, ze kterého byly následně přemístěny pomocí automatického podavače do měřící cely. Pro DSC analýzu byl použit diferenční snímací kalorimetr DSC1/700 od firmy Mettler Toledo (viz obr. 3.18). Pro každý materiál podle typu biodegradace byla provedena jedna DSC analýza. Stanovení termických a strukturních vlastností proběhlo dle normy ČSN EN ISO 11357.

Teplotní program byl rozdělen do 4 fází – lineárního ohřevu, výdrži na stanovené teplotě, lineárního chlazení a opětovného lineárního ohřevu (viz tab. 3.8). Dvě fáze ohřevu byly zvoleny kvůli

odstranění vlivu tepelné historie materiálu. Vlastní hodnocení materiálu bylo provedeno po prvním ohřevu.



**Obr. 3.16** Rotační mikrotom Leica RM 2255 [39]



**Obr. 3.17** Analytické váhy XSE 105 Dual Range od firmy Mettler Toledo [40]



**Obr. 3.18** Diferenční snímací kalorimetr DSC1/700 od firmy Mettler Toledo

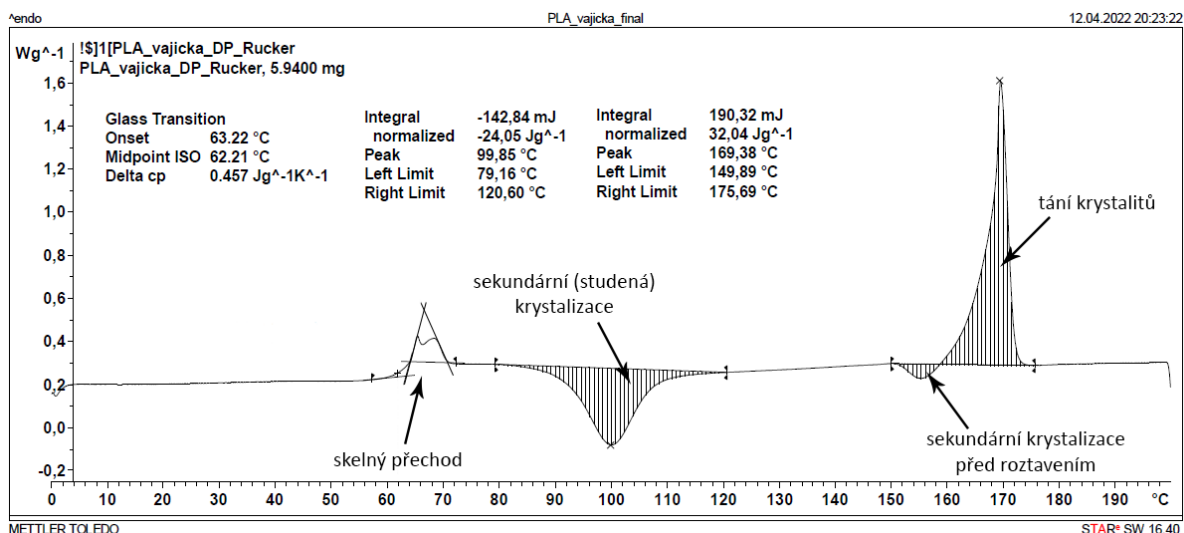
**Tab. 3.8** Zvolený teplotní program pro DSC analýzu

<b>I. fáze - lineární ohřev</b>		
Počáteční teplota	0	°C
Konečná teplota	200	°C
Rychlost ohřevu	10	°C/min
Průtok inertního plynu - dusíku	50	ml/min
<b>II. fáze - izoterma</b>		
Teplota	200	°C
Doba trvání	3	min
<b>III. fáze - lineární chlazení</b>		
Počáteční teplota	200	°C
Konečná teplota	0	°C
Rychlost chlazení	10	°C/min
Průtok inertního plynu - dusíku	50	ml/min
<b>IV. fáze - lineární ohřev (totožný s I. fází)</b>		

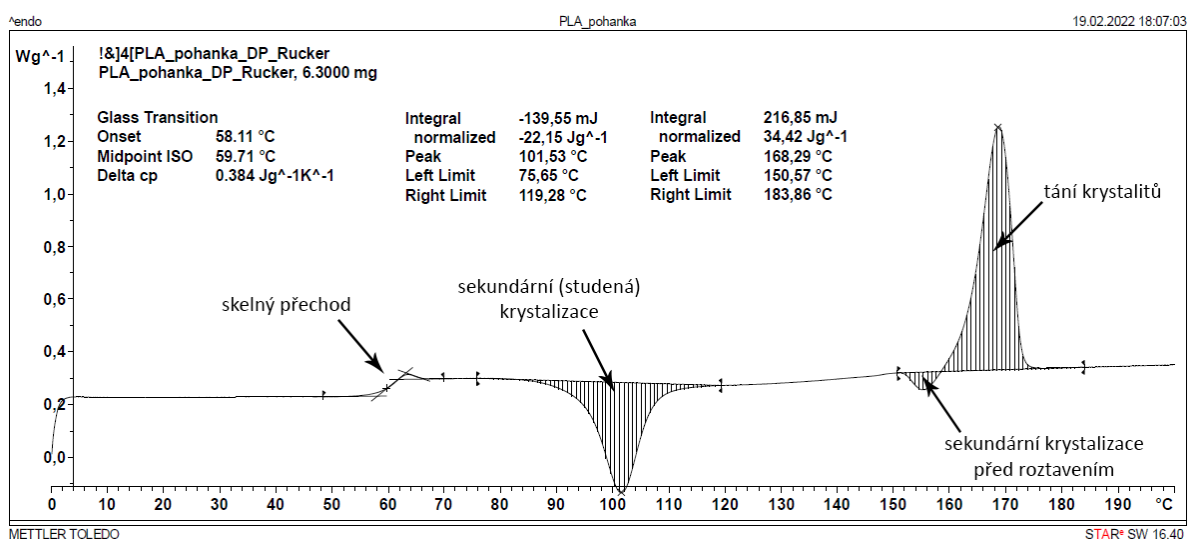
Hodnocení naměřených DSC křivek bylo provedeno v programu STARE Evaluation Software od firmy Mettler Toledo. K lepšímu určení počátků a konců fázových přeměn byla použita 1. derivace naměřených DSC křivek, která vyjadřuje rychlost změny tepelného toku. Naměřené DSC křivky jsou zobrazeny na obr. 3.19 a 3.20. Na obou obrázcích je patrná oblast sekundární krystalizace, tzn., že PLA matrice během zahřívání dokrystalizovává. Z průběhů křivek byly stanoveny teploty zesklnění ( $T_g$ ), teploty tání ( $T_{p,m}$ ), teploty sekundární (studené) krystalizace ( $T_{p,sc}$ ), teploty sekundární krystalizace před roztavením ( $T_{p,pc}$ ), změny měrné tepelné kapacity v oblasti skelného přechodu ( $\Delta c_p$ ), změny entalpie tání ( $\Delta H_m$ ), změny entalpie sekundární krystalizace před roztavením ( $\Delta H_{pc}$ ) a změna entalpie sekundární (studené) krystalizace ( $\Delta H_{sc}$ ). Pomocí těchto dat byly také dle rovnice 3.3 vypočítány stupně krystalinity pro všechny biokompozity v závislosti na typu biodegradace. Naměřené hodnoty z DSC analýzy jsou uvedeny v tab. 3.9.

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{pc} - \Delta H_{sc}}{\Delta H_{m,100} \cdot w_m} \cdot 100 [\%] \quad (3.3)$$

Kde značí:	$\chi_c$ – stupeň krystalinity	[%]
	$\Delta H_m$ – změna entalpie tání vzorku	[J/g]
	$\Delta H_{pc}$ – změna entalpie sekundární krystalizace před roztavením vzorku	[J/g]
	$\Delta H_{sc}$ – změna entalpie sekundární (studené) krystalizace vzorku	[J/g]
	$\Delta H_{m,100}$ – změna entalpie tání dokonale krystalického vzorku	[J/g]
	$w_m$ – hmotnostní podíl matrice PLA v kompozitu	[-]



Obr. 3.19 DSC křivka pro biopolymer PLA/ES (fáze druhého ohřevu)



Obr. 3.20 DSC křivka pro biopolymer PLA/BH (fáze druhého ohřevu)

Tab. 3.9 Naměřené hodnoty z DSC analýzy

Biokompozit	Typ degradace	$\Delta H_m$	$\Delta H_{PC}$	$\Delta H_{SC}$	$\chi_c$	$T_{P,m}$	$T_{P,PC}$	$T_{P,SC}$	$T_g$
		[J/g]	[J/g]	[J/g]	[%]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]
PLA + 20 % ES	bez degradace	31,0	0	25,3	7,7	169,2	-	108,2	60,6
	sladká voda	32,3	0,1	26,0	8,2	168,4	155,8	104,4	60,0
	klimatické stárnutí	33,5	2,3	24,1	9,5	168,2	153,4	97,7	60,9
	sladká voda + klimatické stárnutí	32,0	1,9	24,1	8,1	169,4	155,1	99,9	62,2
PLA + 20 % BH	bez degradace	30,8	0,6	20,9	12,4	169,0	155,7	104,5	60,7
	sladká voda	35,9	1,2	20,6	19,0	167,9	154,8	102,4	60,2
	klimatické stárnutí	36,2	1,9	0	46,0	167,7	150,1	-	60,5
	sladká voda + klimatické stárnutí	34,4	1,3	22,2	14,8	168,3	155,3	101,5	59,7



### 3.11 Stanovení termického rozkladu (TGA)

Termogravimetrická analýza (TGA) slouží k identifikaci složení polymerů, kopolymerů a jejich směsí dle teploty rozkladu. Dále slouží k určení průběhu termického rozkladu, kde se stanovuje počátek termického rozkladu, teplota, při které dochází k největšímu úbytku hmotnosti a teplota konce termického rozkladu. V neposlední řadě se také využívá ke stanovení vlivu aditiv na zkušební vzorek, k analýze obsahu plniv a ke stanovení obsahu vlhkosti. Tato metoda je založena na sledování změn v hmotnosti zkušební vzorku během tepelného zatěžování. Výsledkem analýzy je termogravimetrická křivka (TG křivka) znázorňující závislost hmotnosti zkušební vzorku na čase nebo teplotě. Termická analýza byla provedena dle normy ČSN EN ISO 11358.

Vzorky pro TGA analýzu byly odebrány a připraveny stejně jako vzorky pro DSC analýzu ze střední části víceúčelových zkušebních těles. Tenké plátky materiálů byly odříznuty pomocí rotačního mikrotomu Leica RM 2255. Vzorky pro TGA analýzu bylo nutné připravit o přibližně stejné hmotnosti, která se pohybovala okolo 12 mg. Hmotnosti zkušebních vzorků byly měřeny na laboratorních analytických vahách XSE 105 Dual Range od firmy Mettler Toledo. Připravené vzorky byly následně vloženy do kelímků z oxidu hlinitého ( $Al_2O_3$ ), na které bylo umístěno víčko s otvorem, který sloužil k úniku plynů vznikajících během tepelného zatěžování vzorků. Kelímky se vzorky byly poté umístěny do zásobníku TG analyzátoru, odkud byly následně přemístěny pomocí automatického podavače do měřicí komory. K analýze zkušebních vzorků byl použit přístroj Mettler Toledo TGA 2 (viz obr. 3.21). Analýza probíhala za předem stanovených podmínek, které jsou uvedeny v tab. 3.10. TGA analýza byla provedena vždy jednou pro biokompozity podle typu biodegradace.

**Tab. 3.10** Nastavený teplotní program TGA analýzy

Ohřev v inertní atmosféře dusíku		
Počáteční teplota	50	°C
Rychlost ohřevu	10	°C/min
Konečná teplota	600	°C
Průtok plynu	50	ml/min
Ohřev v oxidační atmosféře kyslíku		
Počáteční teplota	600	°C
Rychlost ohřevu	10	°C/min
Konečná teplota	800	°C
Průtok plynu	50	ml/min

Vyhodnocení termogravimetrických křivek bylo provedeno pomocí programu STARE Evaluation Software od firmy Mettler Toledo. Naměřené křivky jsou zobrazeny na obr. 3.22 a 3.23.

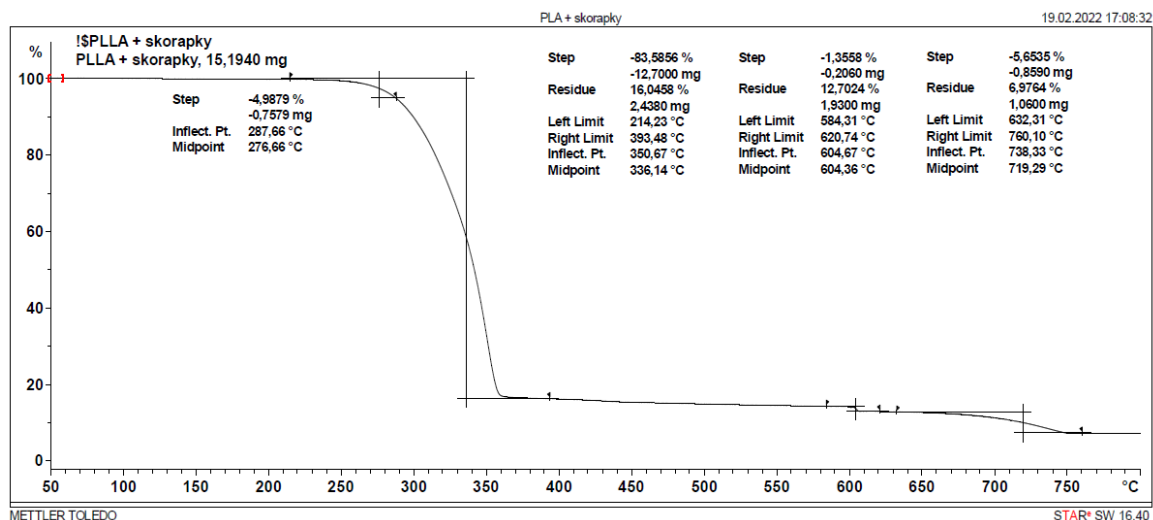
K přesnějšímu určení počátků a konců jednotlivých dějů byla provedena 1. derivace TG křivky. Vzniklá křivka je označována jako DTG křivka (DTG - derivační termogravimetrie), která udává rychlost hmotnostní změny na teplotě. S pomocí této křivky byly určeny počátky a konce degradačních procesů. V rámci TGA analýzy byla určena teplota ( $T_5$ ), která určuje teplotu počátku tepelné degradace materiálu, která odpovídá 5 % úbytku jeho hmotnosti. Dále byla určena teplota ( $T_{inflex}$ ), která udává teplotu tepelné degradace vzorku odpovídající maximálnímu úbytku jeho hmotnosti a teplota ( $T_{midpoint}$ ), která stanovuje střední teplotu tepelné degradace. Všechny tyto teploty jsou zaznamenány v tab. 3.11.



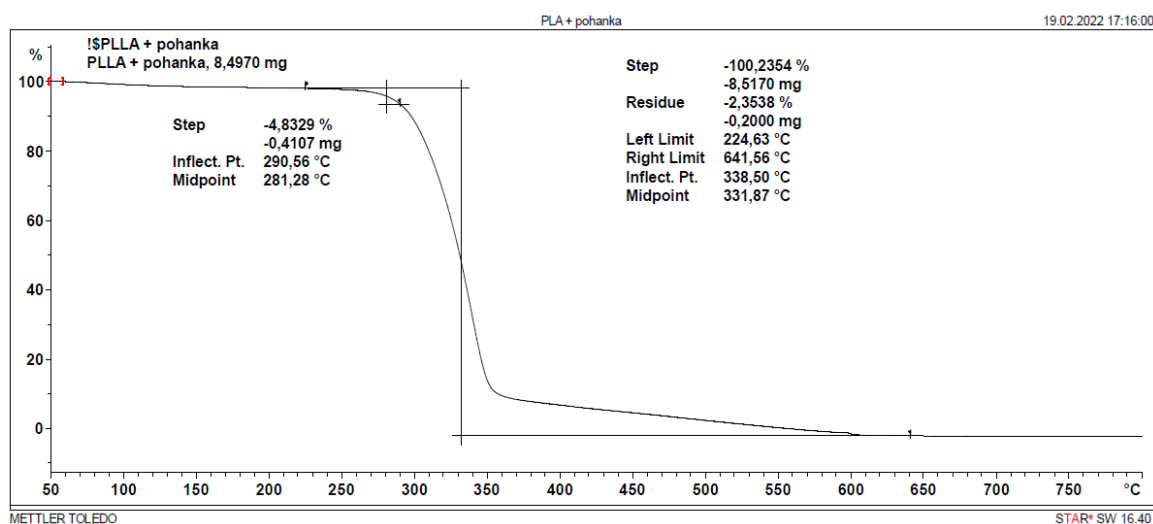
**Obr. 3.21** Termogravimetrický analyzátor TGA 2 od firmy Mettler Toledo

**Tab. 3.11** Naměřené hodnoty z TGA analýzy

Biokompozit	Typ degradace	$T_5$ [°C]	$T_{inflex}$ [°C]	$T_{midpoint}$ [°C]
PLA + 20 % ES	bez degradace	295	340	331
	sladká voda	289	344	334
	klimatické stárnutí	280	349	334
	sladká voda + klimatické stárnutí	277	351	336
PLA + 20 % BH	bez degradace	280	333	324
	sladká voda	314	359	352
	klimatické stárnutí	302	342	335
	sladká voda + klimatické stárnutí	281	339	332



Obr. 3.22 TGA křivka pro biopolymer PLA/ES



Obr. 3.23 TGA křivka pro biopolymer PLA/BH

## 3.12 Mikroskopické studium biokompozitních struktur

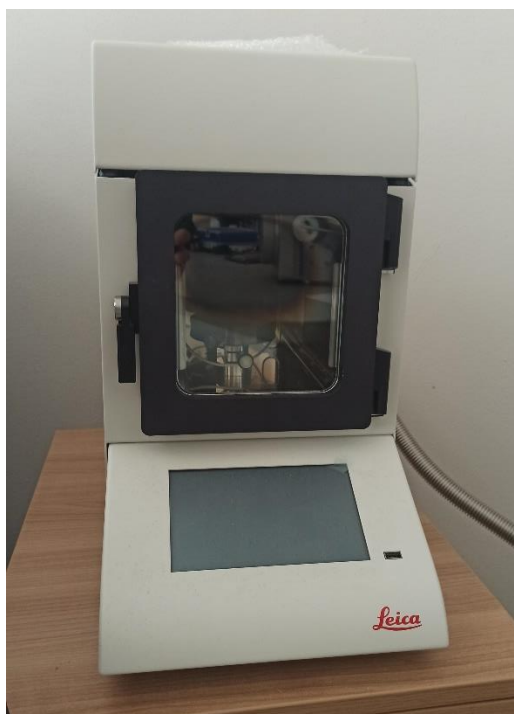
Struktura vnějších povrchů a lomových ploch biokompozitních materiálů byla zkoumána pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM). K vyhodnocení vzorků byl použit skenovací elektronový mikroskop TESCAN MIRA3 zobrazený na obr. 3.24. Odebrané vzorky z víceúčelových zkušebních těles byly přilepeny oboustrannou uhlíkovou lepicí páskou na hliníkové terčičky. Dále byly vzorky pokoveny vrstvou slitiny platiny a paladia o tloušťce 6 nm. Pokovení proběhlo za účelem zvýšení vodivosti a lepší odrazivosti elektronů. Proces pokovení proběhl v zařízení Leica EM ACE 200 (viz obr. 3.25).

Připravené vzorky byly umístěny do vakuové komory skenovacího elektronového mikroskopu. Po uzavření a utěsnění komory začal na povrch zkoumaných vzorků dopadat úzký svazek

urychlených elektronů, který následně v interakci se zkoumaným vzorkem vytváří výsledný obraz. Vyhodnocení snímků lomových ploch i snímků povrchů je uvedeno v diskuzi výsledků.



**Obr. 3.24** Skenovací elektronový mikroskop TESCAN MIRA3



**Obr. 3.25** Zařízení pro pokovení Leica EM ACE 200

## 4 Vyhodnocení výsledků a jejich diskuse

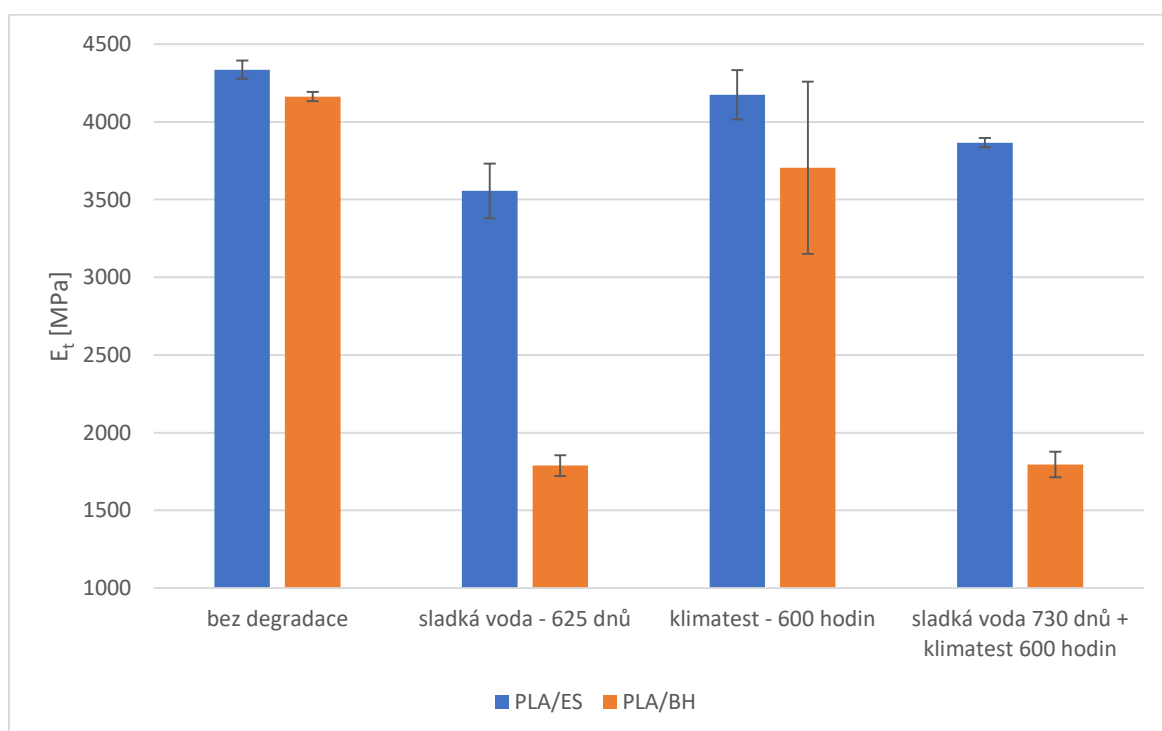
V této části diplomové práce jsou vyhodnoceny a diskutovány výsledky z měření vybraných mechanických a tepelných vlastností biokompozitních materiálů. Z výsledků měření uvedených v předchozích kapitolách byly sestaveny grafické závislosti pro jednotlivé měřené veličiny. Naměřené hodnoty jsou rozděleny do sloupců podle typu částicového plniva a typu degradace.

### 4.1 Vyhodnocení tahových vlastností

Na základě vypočítaných průměrných hodnot pro veličiny měřené při tahové zkoušce byly sestrojeny grafy modulu pružnosti v tahu ( $E_t$ ), meze pevnosti v tahu ( $\sigma_m$ ) a jmenovitého poměrného prodloužení při přetržení ( $\epsilon_{tb}$ ) v závislosti na jednotlivých typech biodegradace.

#### 4.1.1 Modul pružnosti v tahu

Z grafické závislosti zobrazené na obr. 4.1 je patrné, že působení řízeného klimatického stárnutí na oba typy biokompozitů nemá žádný vliv na modul pružnosti v tahu. Z naměřených hodnot je také zřejmé, že největší pokles modulu pružnosti v tahu dochází u degradace ve sladkovodním prostředí.



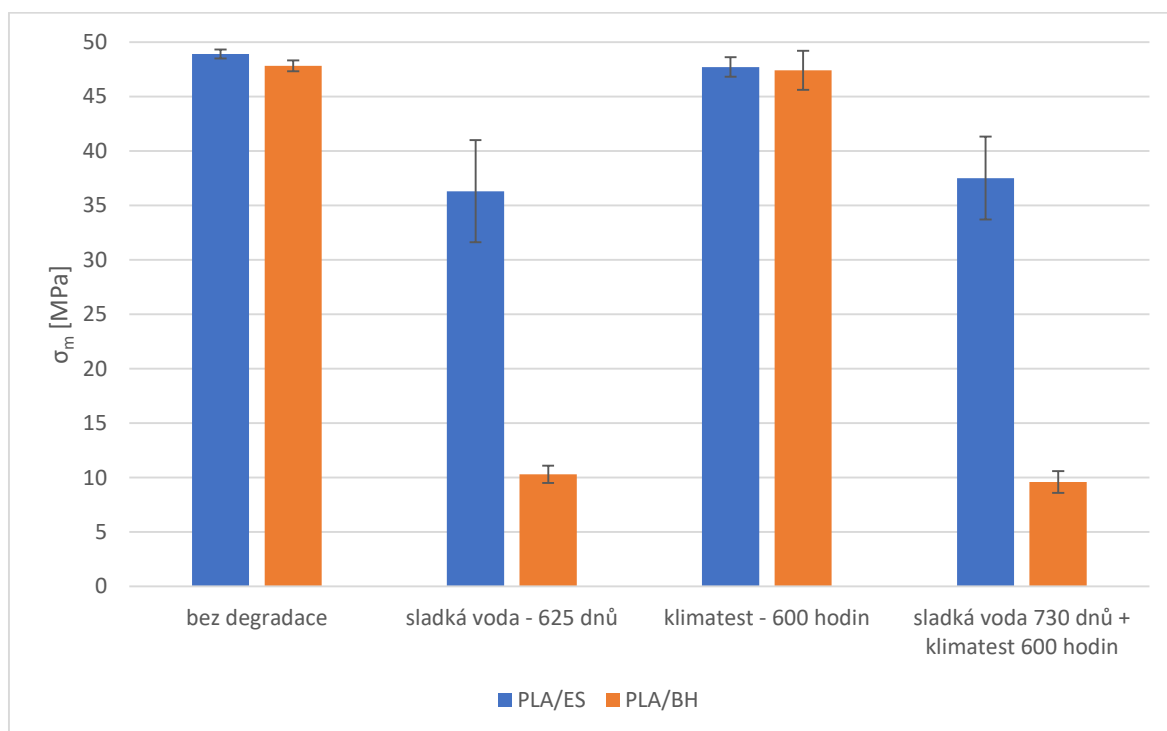
**Obr. 4.1** Modul pružnosti v tahu pro biokompozity PLA/ES a PLA/BH v závislosti na jednotlivých typech degradace

Vystavením zkušebních těles účinkům sladké vody došlo ke snížení modulu pružnosti v tahu v případě biokompozitu PLA/ES o 18 % a v případě biokompozitu PLA/BH až o 57 % oproti tělesům,

kteře nebyly vystaveny žádnému typu degradace. Při působení kombinace sladkovodního prostředí s klimatickým stárnutím došlo k poklesu modulu pružnosti v tahu v porovnání s nezdegradovanými tělesy u biokompozitu PLA/ES o cca. 11 % a u biokompozitu PLA/BH o zhruba 57 %. Výrazný pokles modulu pružnosti v tahu u biokompozitu PLA/BH je způsoben slupkami pohanky, které absorbují vlhkost více než vaječné skořápky a obecně jsou výrazně měkčí. Z chemického hlediska vaječné skořápky obsahují cca. 90 % uhličitanu vápenatého, který slouží jako vyztužující plnivo, což způsobuje výrazně menší pokles modulu pružnosti v tahu oproti biokompozitům PLA/BH. Při porovnání průměrných výsledků působení sladké vody s výsledky z kombinace sladké vody s klimatickým stárnutím je zřejmé, že působením sladké vody s klimatickým stárnutím došlo k zvýšení modulu pružnosti v tahu u biokompozitu PLA/ES o cca. 9 % oproti působení samotné sladké vody. U biokompozitu PLA/BH nedošlo k žádné změně tuhosti při porovnání degradace ve sladké vodě a degradace ve sladké vodě s následným vystavením účinkům klimatického stárnutí.

#### 4.1.2 Mez pevnosti v tahu

Druhou měřenou veličinou u tahové zkoušky byla mez pevnosti v tahu. Průměrné hodnoty se směrodatnými odchylkami byly zaneseny do grafické závislosti zobrazené na obr. 4.2.



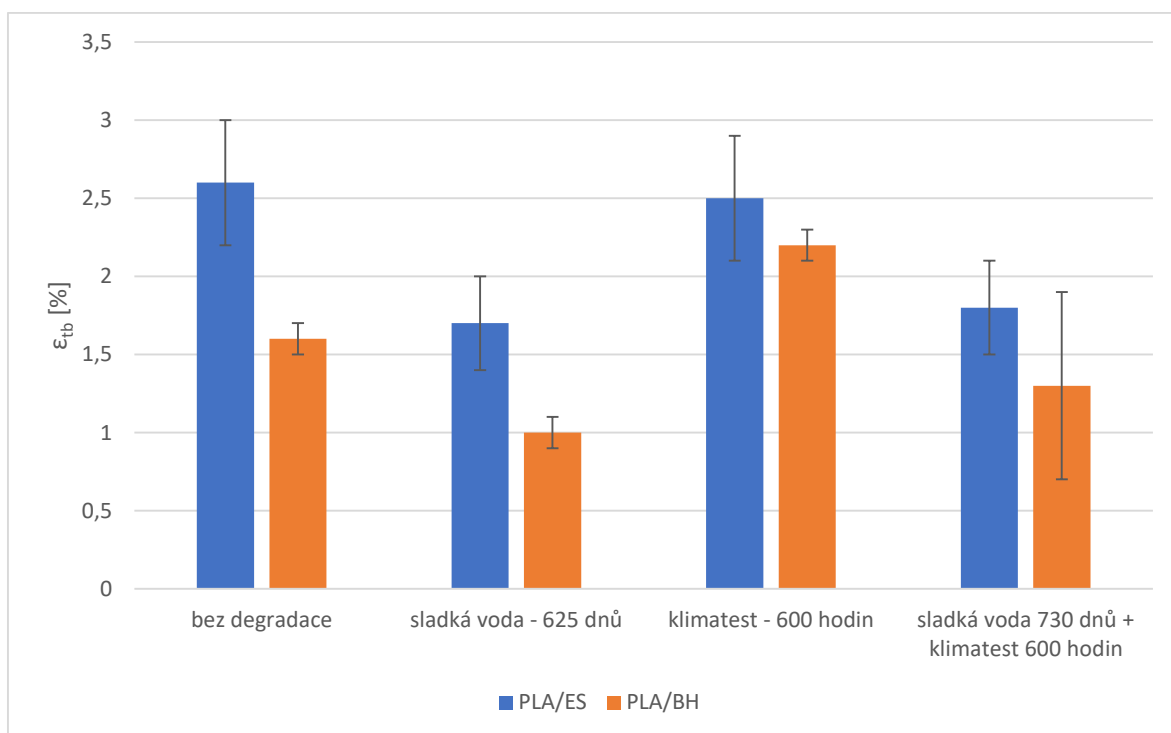
**Obr. 4.2** Mez pevnosti v tahu pro biokompozity PLA/ES a PLA/BH v závislosti na jednotlivých typech degradace

Obdobně jako u modulu pružnosti v tahu i u meze pevnosti v tahu neměla samotná degradace vlivem klimatu žádný vliv na mez pevnosti v tahu obou typů biopolymerů. Samotným působením

sladkovodního prostředí došlo ke snížení meze pevnosti v tahu u biokompozitu PLA/ES o cca. 26 % a u biokompozitu PLA/BH až o 78 % oproti zkušebním vzorkům, které nebyly vystaveny žádnému typu degradace. K obdobnému poklesu pevnosti došlo i při degradaci biokompozitů působením kombinace sladké vody a klimatického stárnutí. Konkrétně se jednalo u biopolymeru PLA/ES o pokles o 23 % a u biopolymeru PLA/BH o pokles až o 80 %. Takto výrazný pokles pevnosti u biokompozitu PLA/BH je způsoben tím, že vaječné skořápky mají vlivem uhličitanu vápenatého výrazně větší vyztužující efekt, než pohankové slupky obsahující jako základ celulózu.

#### 4.1.3 Jmenovité poměrné prodloužení při přetržení

Poslední veličinou měřenou v rámci tahové zkoušky bylo jmenovité poměrné prodloužení při přetržení (celková tažnost). Grafická závislost této veličiny v závislosti na jednotlivých typech degradace je zobrazena na obr. 4.3.



**Obr. 4.3** Celková tažnost biokompozitů PLA/ES a PLA/BH v závislosti na jednotlivých typech degradace

Největší vliv na jmenovité poměrné prodloužení v tahu měla degradace ve sladké vodě, kde v porovnání s nezdegradovanými vzorky došlo u biopolymeru PLA/ES ke snížení celkové tažnosti o 35 % a u biopolymeru PLA/BH o 38 %. Degradace působením klimatu na biokompozit PLA/ES neměla téměř žádný vliv, ale u biokompozitu PLA/BH došlo ke zvýšení tažnosti o 38 % oproti zkušebním tělesům, které nebyly vystaveny žádnému typu degradace. Působením kombinace sladkovodního prostředí s klimatickým stárnutím došlo ke snížení celkové tažnosti u biokompozitu PLA/ES o 31 % a u biokompozitu PLA/BH ke snížení o 19 % oproti vzorkům, které nebyly podrobeny

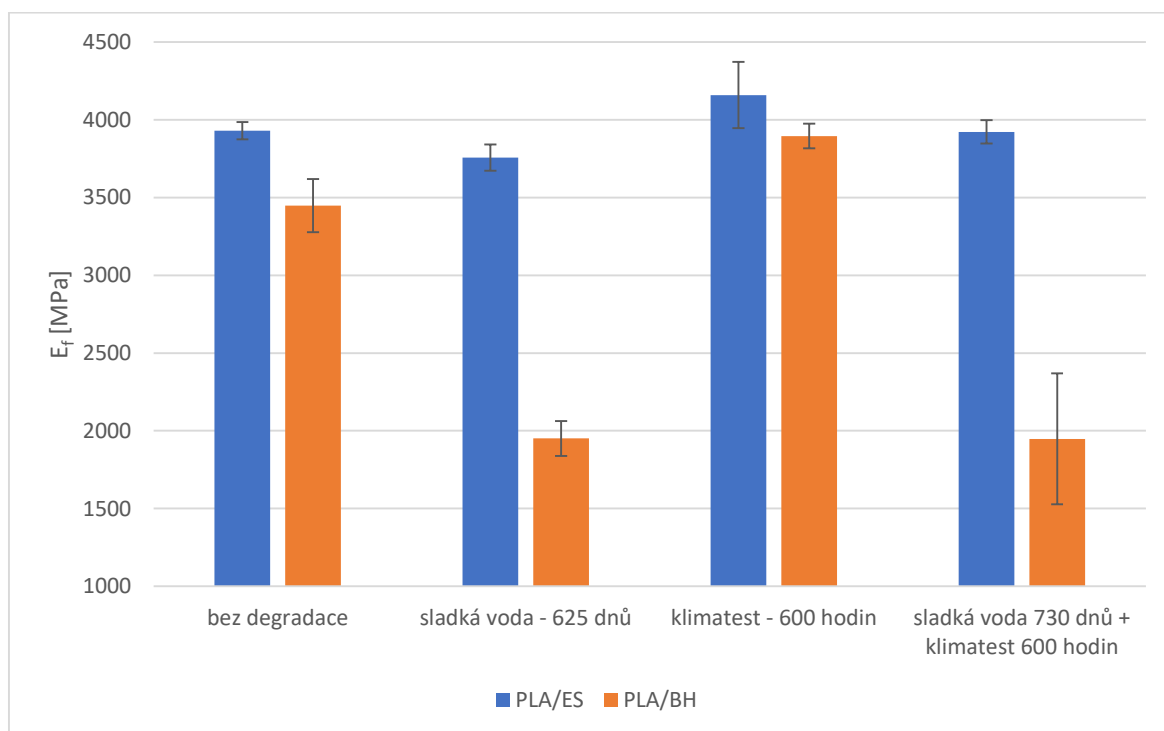
degradaci. Výsledky měření celkové tažnosti jsou oproti očekávání specifické tím, že při zvýšení modulu pružnosti v tahu vzroste i celková tažnost a při snížení modulu pružnosti v tahu klesne i celková tažnost zkušebních těles. Na grafické závislosti celkové tažnosti na typu degradace je také patrná velká směrodatná odchylka, která je způsobena biopolymerem PLA. Kyselina polymléčná je standardně křehkým materiálem, citlivým na způsob zpracování.

## 4.2 Vyhodnocení ohybových vlastností

Stejně jako u tahových vlastností, tak i u ohybových vlastností byly sestrojeny grafy pro měřené veličiny v závislosti na jednotlivých typech degradačních podmínek. V rámci měření ohybových vlastností byl stanoven modul pružnosti v ohybu ( $E_f$ ) a mez pevnosti v ohybu ( $\sigma_{fM}$ ).

### 4.2.1 Modul pružnosti v ohybu

Grafická závislost modulu pružnosti v ohybu s vyznačenými směrodatnými odchylkami pro jednotlivé typy degradace je pro biokompozity PLA/ES a PLA/BH zobrazena na obr. 4.4.



**Obr. 4.4** Modul pružnosti v ohybu pro biokompozity PLA/ES a PLA/BH v závislosti na jednotlivých typech degradace

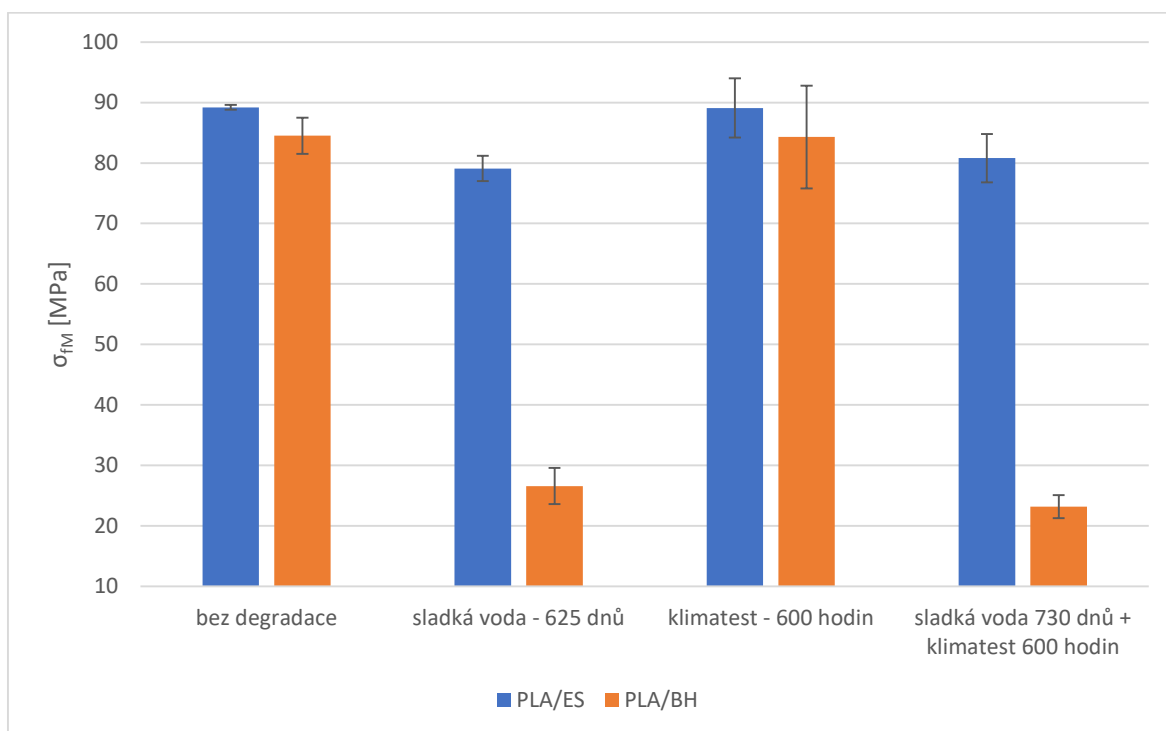
Modul pružnosti v ohybu je s ohledem na směrodatné odchylky u biokompozitu PLA/ES téměř konstantní u všech typů degradace. U biokompozitu PLA/BH došlo k výraznému snížení modulu pružnosti v ohybu u vzorků, které byly vystaveny degradaci ve sladké vodě (pokles o 43 %) a kombinaci degradace ve sladkovodním prostředí s klimatickým stárnutím (pokles o 43 %) oproti



tělesům, které nebyly vystaveny žádnému typu degradace. Vystavením zkušebních vzorků biokompozitu PLA/BH působení klimatického stárnutí došlo naopak k nárůstu modulu pružnosti v ohybu o 13 %. Tento nárůst ohybové tuhosti je s největší pravděpodobností způsoben tím, že během působení klimatu v klimatické komoře došlo k dokrystalizaci zkušebních vzorků.

#### 4.2.2 Mez pevnosti v ohybu

Druhou veličinou měřenou v rámci ohybových vlastností byla mez pevnosti v ohybu. Stejně jako u meze pevnosti v tahu, tak i u meze pevnosti v ohybu, nemělo působení klimatu žádný vliv na změnu pevnosti u obou typů biokompozitů. Při působení sladkovodního prostředí na zkušební tělesa z biokompozitu PLA/ES došlo v porovnání s tělesy, které nebyly vystaveny žádnému typu degradace, ke snížení pevnosti o 11 % a u biokompozitu PLA/BH dokonce o 69 % (viz obr. 4.5). Působením kombinace sladkovodního prostředí a klimatického stárnutí došlo k poklesu oproti nezdegradovaným zkušebním tělesům u biokompozitu PLA/ES o 9 % a u biokompozitu PLA/BH dokonce o 73 %. Výrazný pokles meze pevnosti v ohybu u biokompozitů PLA/BH oproti biokompozitům PLA/ES byl způsoben rozdílným chemickým složením částicových plniv, jak bylo popsáno v kap. 4.1.2.

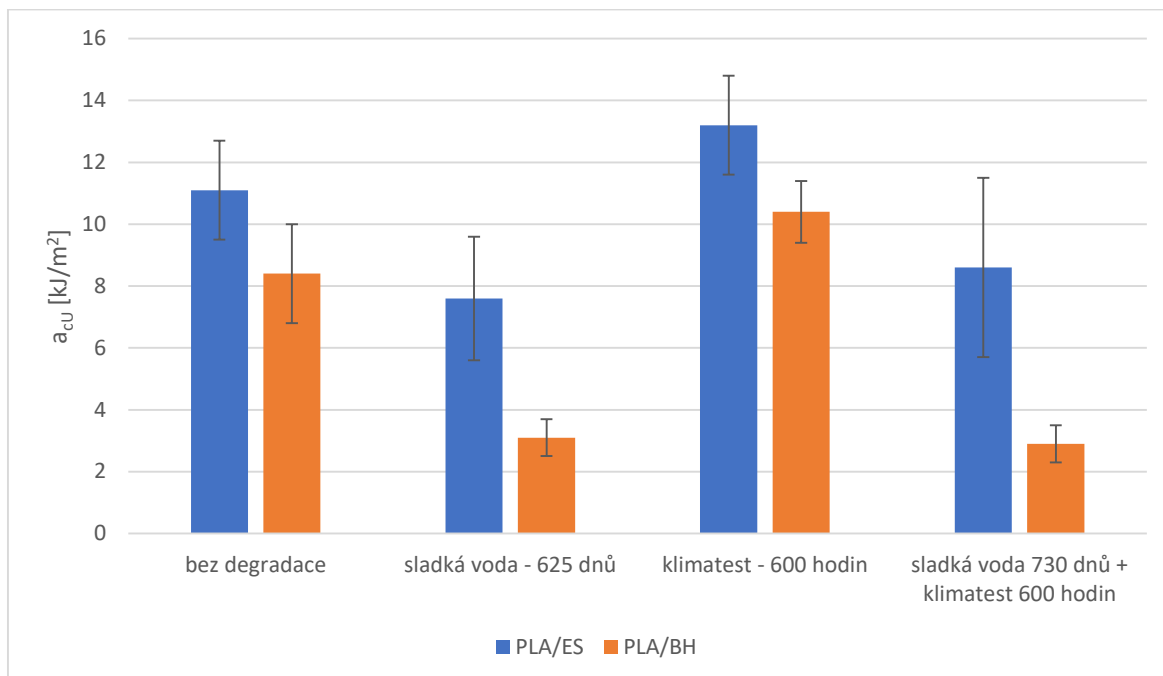


**Obr. 4.5** Mez pevnosti v ohybu pro biokompozity PLA/ES a PLA/BH v závislosti na jednotlivých typech degradace

Z výsledků naměřených při tahových a ohybových zkouškách bylo zjištěno, že sladká voda má na změnu mechanických vlastností dominantní vliv oproti působení klimatu.

### 4.3 Vyhodnocení rázových vlastností

Obdobně jako u předchozího hodnocení tahových a ohybových vlastností byla i zde sestrojena grafická závislost rázové houževnatosti na jednotlivých typech degradace (viz obr. 4.6).

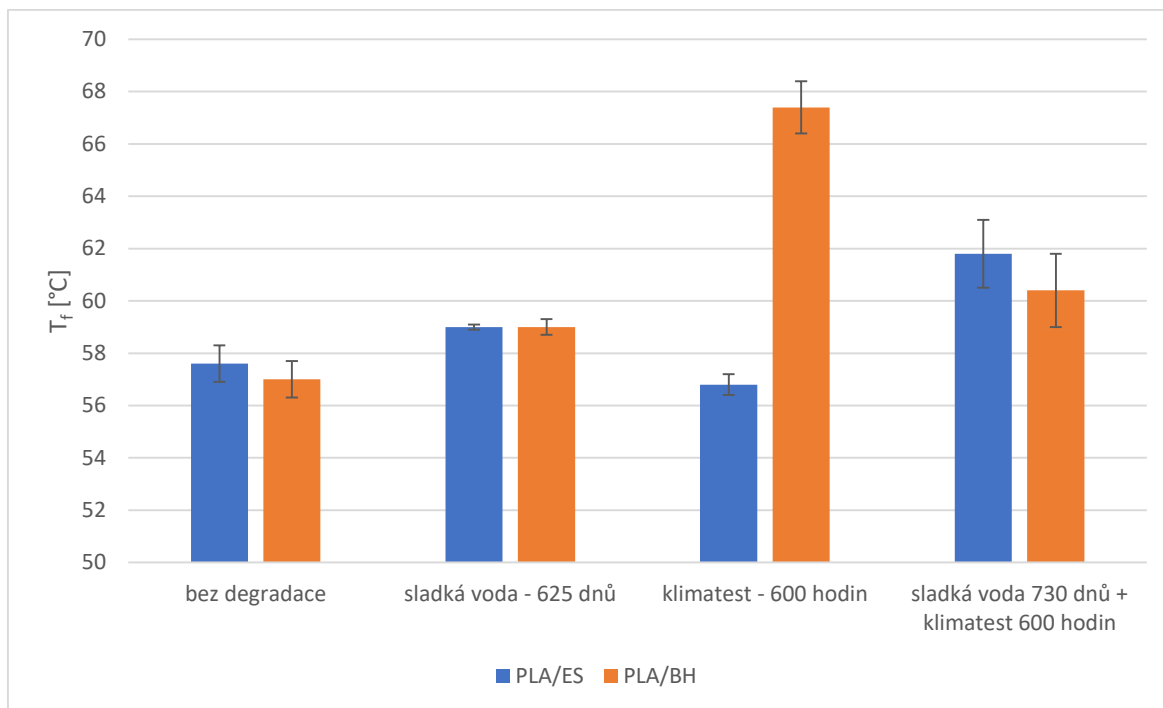


**Obr. 4.6** Rázová houževnatost biokompozitu PLA/ES a PLA/BH v závislosti na jednotlivých typech degradace

Vlivem působení sladké vody, v porovnání s nezdegradovanými zkušebními tělesy, došlo u biokompozitu PLA/ES k poklesu rázové houževnatosti o 32 % a u biokompozitu PLA/BH k poklesu dokonce o 63 %. Vystavením zkušebních těles působení klimatu došlo ke zvýšení rázové houževnatosti oproti tělesům, které nebyly vystaveny žádnému typu degradace, u biokompozitu PLA/ES o 19 % a u biokompozitu PLA/BH o 24 %. Tento nárůst je z největší pravděpodobností způsoben dokrystalizací zkušebních těles v klimatické komoře. Samotné působení klimatu zvyšovalo také modul pružnosti v ohybu (na rozdíl od modulu pružnosti v tahu), což má nejspíše za následek dokrystalizaci dominantně v povrchové vrstvě zkušebních těles. Působením kombinace sladkovodního prostředí a klimatického stárnutí došlo ke snížení rázové houževnatosti u biokompozitu PLA/ES o 23 % a u biokompozitu PLA/BH o 65 %.

### 4.4 Vyhodnocení teploty průhybu při zatížení

Pomocí teploty průhybu při zatížení byla hodnocena tvarová stálost biokompozitů za vyšších teplot. Grafická závislost teploty průhybu při zatížení na jednotlivé typy degradace je pro biokompozit PLA/ES a biokompozit PLA/BH zobrazena na obr. 4.7.



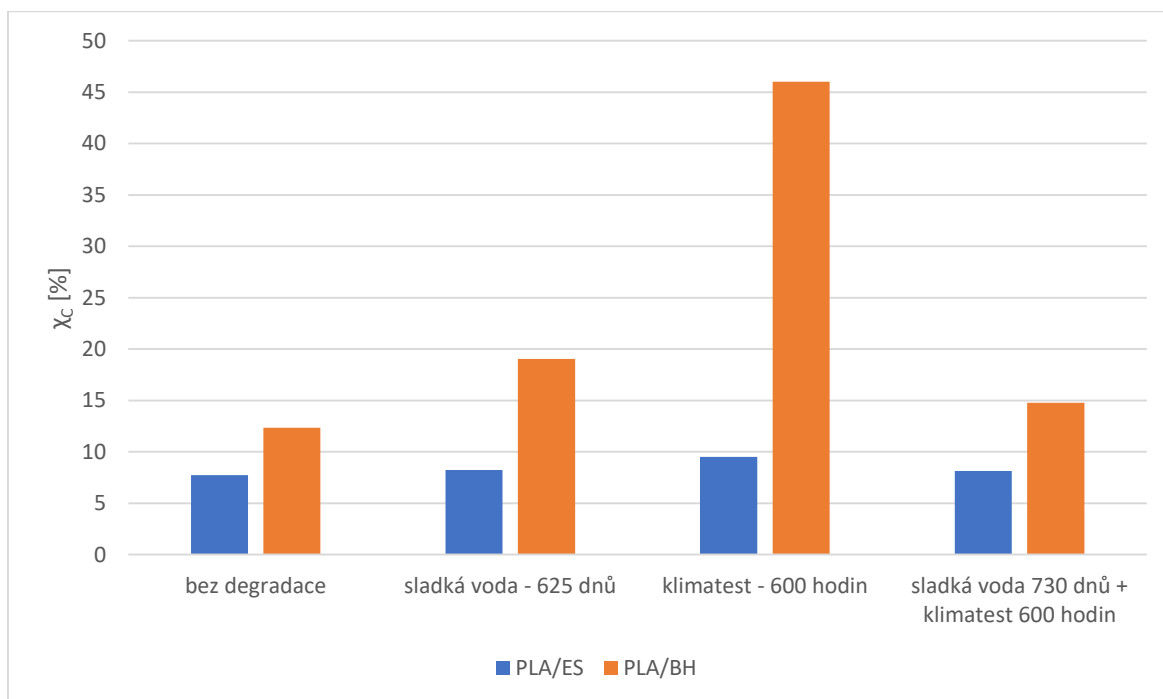
**Obr. 4.7** Teplota průhybu při zatížení biokompozitu PLA/ES a PLA/BH v závislosti na jednotlivých typech degradace

Teplota skelného přechodu pro použitou matici PLA je zhruba 60 °C. Při vstřikování zkušebních těles za běžných podmínek nestačí matrice PLA dostatečně zkrystalizovat. Matrice tak obsahuje velký podíl amorfní fáze, kvůli které je teplota průhybu při zatížení pro biokompozity PLA/ES a biokompozity PLA/BH omezena teplotou zhruba 60 °C. U biokompozitu PLA/ES při působení kombinace sladké vody a klimatického stárnutí došlo k nárůstu teploty průhybu při zatížení o zhruba 4 °C oproti zkušebním tělesům, která nebyla vystavena degradaci. Tento nárůst je způsoben dokrystalizací matrice PLA během vystavení účinkům klimatického stárnutí (v důsledku infračerveného záření, jehož podíl ve spektrálním složení energie je 37,8 %). U biokompozitu PLA/BH došlo vlivem působení kombinace sladké vody s klimatickým stárnutím k nárůstu teploty průhybu při zatížení o 3 °C a při vystavení zkušebních vzorků pouze klimatickému stárnutí došlo k nárůstu až o 10 °C. Z naměřených hodnot je zřejmé, že působení klimatu má výrazný vliv na teplotu průhybu při zatížení u těles z biokompozitu PLA/BH než u těles z biokompozitu PLA/ES z čehož vyplývá, že pohankové slupky podporují více krystalizaci než vaječné skořápky.

## 4.5 Vyhodnocení stupně krystalinity z DSC analýzy

Pomocí DSC analýzy byly stanoveny především teploty zesknění ( $T_g$ ), teploty tání ( $T_m$ ) a stupně krystalinity ( $\chi_c$ ). Vzhledem k výsledkům shrnutým v tab. 3.9 v kapitole 3.10, kde je vidět, že nedošlo k žádným výrazným změnám teplot zesknění ani teplot tání, je v této kapitole uvedena pouze grafická závislost stupně krystalinity na jednotlivé typy degradace (viz obr. 4.8).

U biokompozitů PLA/ES se stupeň krystalinity s ohledem na jednotlivé typy degradace výrazně neměnil. V porovnání se zkušebními tělesy, které nebyly vystaveny žádnému typu degradace, došlo v případě působení sladké vody k nárůstu stupně krystalinity z 7,73 % na 8,23 %, u klimatu došlo k nárůstu na hodnotu 9,52 % a při kombinaci sladkovodního prostředí s klimatem k nárůstu na 8,13 %. Změna stupně krystalinity je tedy od 5 % do 23 %. U biokompozitů PLA/BH byly patrně výraznější nárůsty stupně krystalinity pro různé typy degradace. Při vystavení zkušebních vzorků působení sladké vody došlo k nárůstu stupně krystalinity o 54 % (z hodnoty 12,35 % na hodnotu 19,03 %), při působení kombinace sladkovodního prostředí s klimatickým stárnutím o zhruba 20 % (z 12,35 % na 14,77 %) a při samotném působení klimatu dokonce o 273 % (nárůst z hodnoty 12,35 % na 46,03 %). Tímto měřením byla potvrzena skutečnost, že během vystavení zkušebních vzorků účinkům klimatického stárnutí dochází k dodatečnému dokrystalizování materiálu.

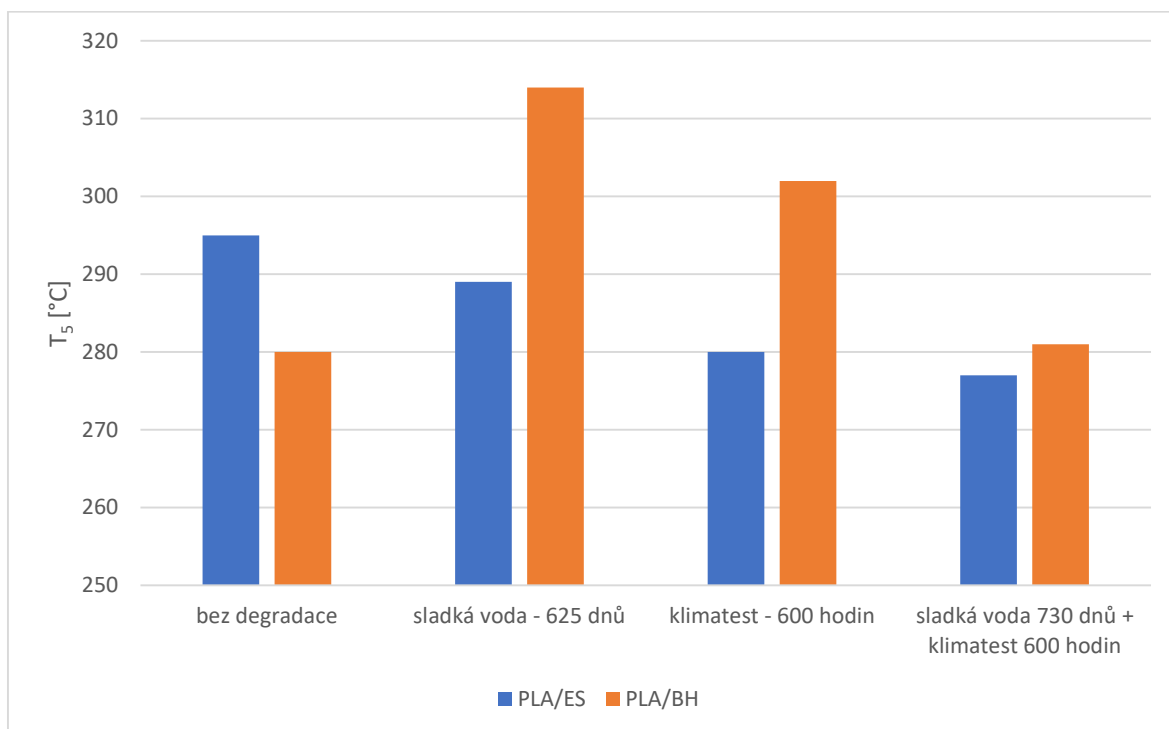


**Obr. 4.8** Stupeň krystalinity biokompozitu PLA/ES a PLA/BH v závislosti na jednotlivých typech degradace

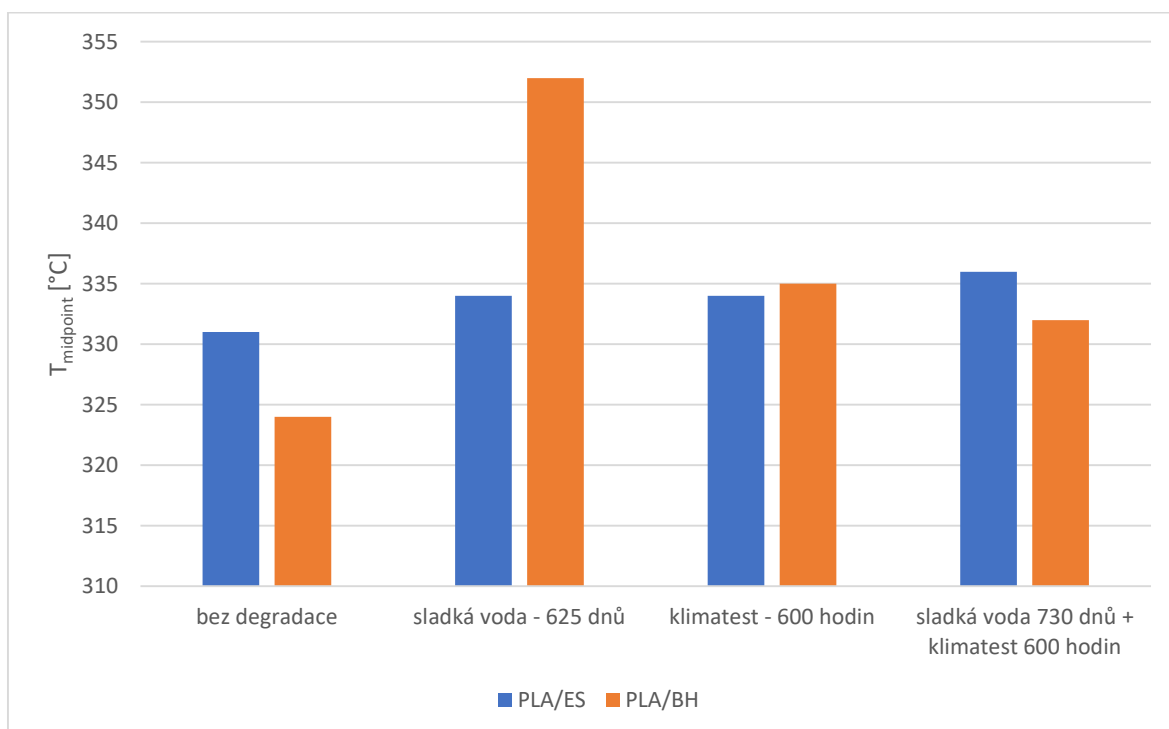
## 4.6 Vyhodnocení degradace biokompozitů metodou TGA

Z naměřených hodnot termogravimetrické analýzy byly sestrojeny grafické závislosti teploty počátku degradace (úbytek 5 % z hmotnosti vzorku) a závislosti střední teploty termického rozkladu na jednotlivých typech degradace (viz obr. 4.9 a 4.10). Z obr. 4.9 je zřejmé, že vystavením zkušebních těles různým typům degradace u biokompozitu PLA/ES dochází ke snížení teploty počátku termického rozkladu. Největší pokles byl zaznamenán u kombinace sladké vody a klimatického stárnutí, kdy došlo ke snížení teploty počátku termického rozkladu o 6 % (z hodnoty 295 °C na hodnotu 277 °C). U ostatních typů degradace byl pokles velmi malý. U biokompozitů

PLA/BH je patrný nárůst teploty počátku termického rozkladu v případě sladké vody o 12 % a v případě klimatického stárnutí o 8 %. Tělesům, která byla vystavena kombinaci sladkovodního prostředí a klimatického stárnutí, se teplota počátku degradace nezměnila.



**Obr. 4.9** Teplota počátku degradace biokompozitu PLA/ES a PLA/BH v závislosti na jednotlivých typech degradace



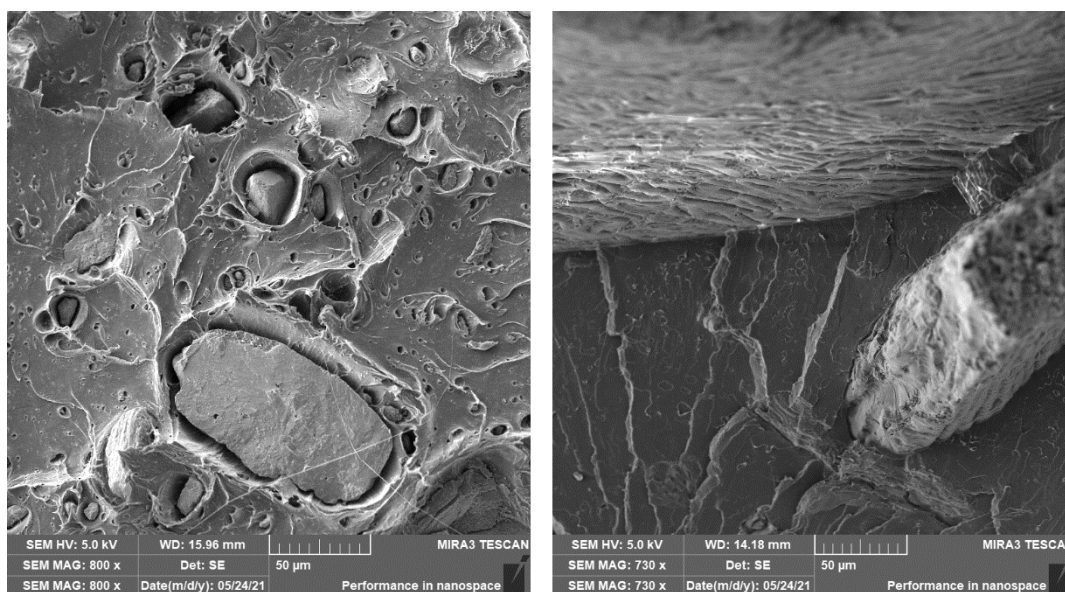
**Obr. 4.10** Střední teplota termického rozkladu biokompozitu PLA/ES a PLA/BH v závislosti na typech degradace

Jak je vidět na obr. 4.10, nárůst střední teploty termického rozkladu u biokompozitu PLA/ES je velmi malý. Největší rozdíl byl naměřen u degradace kombinací sladké vody a klimatického stárnutí, kde došlo k nárůstu z hodnoty 331 °C na hodnotu 336 °C. U Biokompozitů PLA/BH byl nárůst teploty výraznější, než u biokompozitu PLA/ES. Konkrétně u degradace ve sladkovodním prostředí došlo ke zvýšení střední teploty termického rozkladu o 28 °C (nárůst o 9 %).

## 4.7 Vyhodnocení povrchu a vnitřní struktury biokompozitů

K hodnocení povrchu a lomových ploch biokompozitů byla využita skenovací elektronová mikroskopie (SEM). Popis přípravy vzorků pro elektronový mikroskop byl popsán v kap. 3.12.

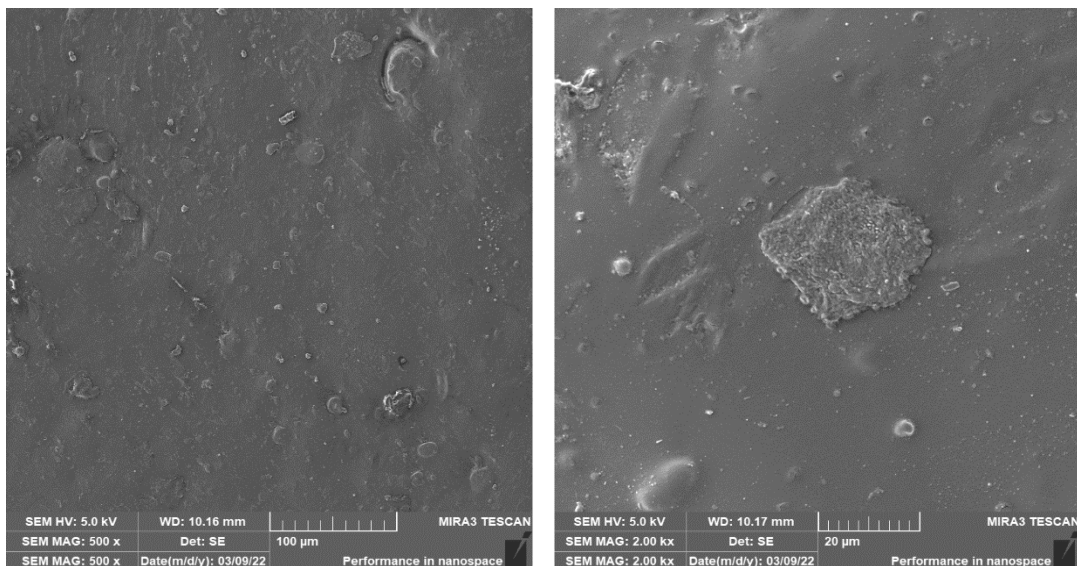
Lomové plochy nezestárých biokompozitů jsou zobrazeny na obr. 4.11 a snímky povrchů biokompozitů jsou zobrazeny na obr. 4.12. Na obr. 4.11 je vidět rozmístění částicového plniva v podobě vaječných skořápek v matrici PLA. Z tohoto snímku je zřejmé, že adheze mezi částicovým plnivem a matricí je špatná. Tuto nedostatečnou adhezi s největší pravděpodobností způsobily nečistoty (zbytky žloutků nebo zaschlé bílky), které ulpěly na skořápkách. Adheze mezi pohankovými slupkami a matricí je oproti vaječným skořápkám výrazně lepší. Dále u biokompozitních materiálů, které nebyly vystaveny žádnému typu degradace, lze vidět neporušený povrch s vystouplými částicemi plniva (viz obr. 4.12).



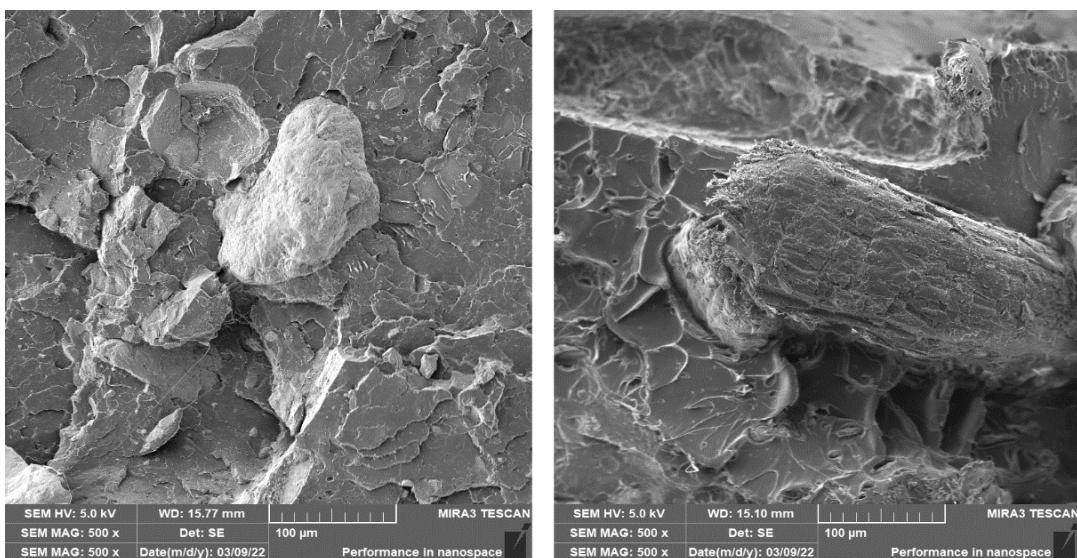
**Obr. 4.11** Lomové plochy biokompozitů PLA/ES (vlevo) a PLA/BH (vpravo) – bez degradace, SEM

Působením vody na povrchu biokompozitů vznikají zárodky mikroorganismů, které jsou viditelné na obr. 4.14. Zatímco u biokompozitů PLA/ES vznikají mikroorganismy kulovitého tvaru, které se vyskytují jednotlivě, u biokompozitů PLA/BH se vyskytují mikroorganismy válcovitého tvaru uspořádané do řetězců. Z obr. 4.13 je zřejmé, že se zárodky mikroorganismů nedostaly do vnitřní

struktury obou typů biokompozitů. Působením klimatu docházelo k popraskání povrchu zkušebních vzorků biokompozitu PLA/BH (viz obr. 4.16). Vnitřní části biokompozitů nevykazují žádné poškození vlivem klimatu (viz obr. 4.15). To nasvědčuje tomu, že klimatické stárnutí se na biokompozitech projevuje zejména na jejich povrchu.

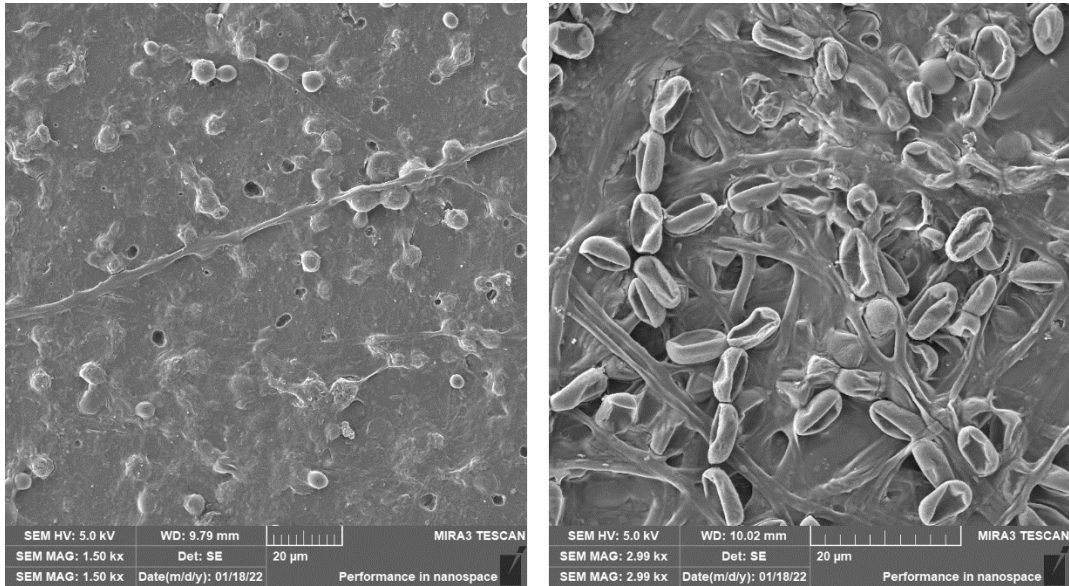


**Obr. 4.12** Povrch biokompozitů PLA/ES (vlevo) a PLA/BH (vpravo) – bez degradace, SEM

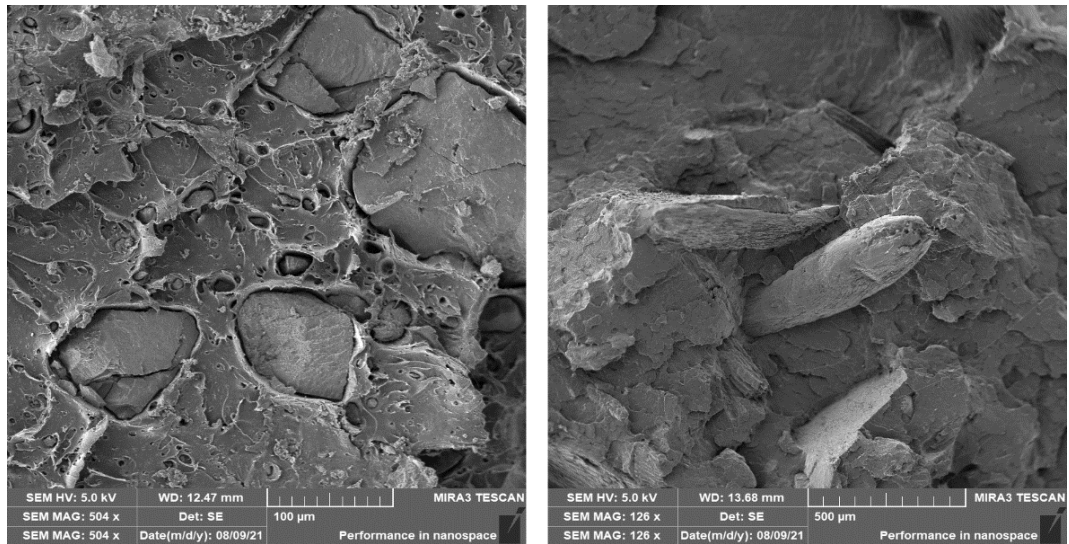


**Obr. 4.13** Lomové plochy biokompozitů PLA/ES (vlevo) a PLA/BH (vpravo) – sladká voda, SEM

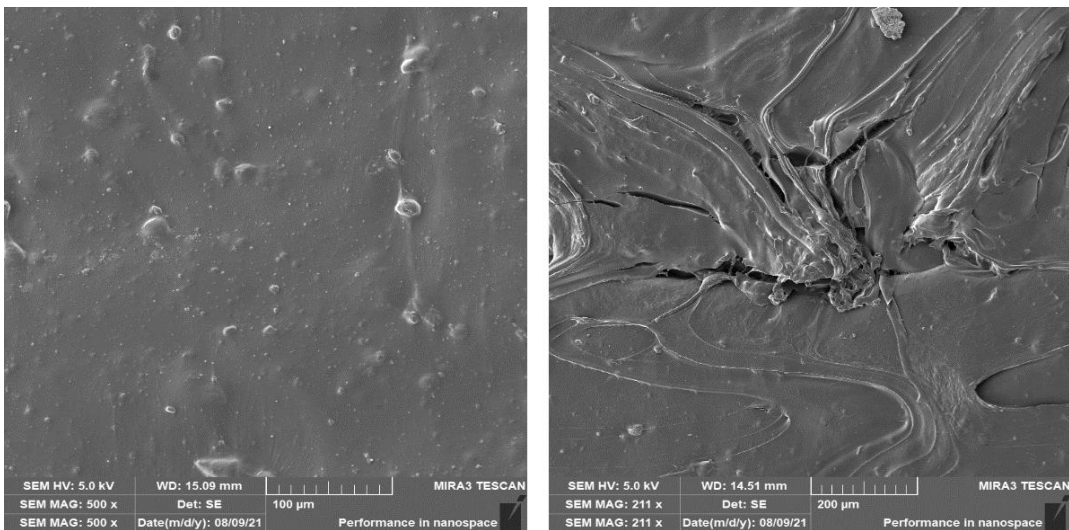
Na obr. 4.17 a obr. 4.18 je vidět, od působení kombinace sladké vody a klimatu, značná destrukce povrchu zkušebních těles a v lomových plochách je patrné uvolňování částicového plniva. Ani popraskání povrchu zkušebních těles po klimatické zkoušce nezpůsobilo průnik mikroorganismů vzniklých během působení sladké vody, do vnitřní struktury obou typů biokompozitů.



**Obr. 4.14** Povrch biokompozitů PLA/ES (vlevo) a PLA/BH (vpravo) – sladká voda, SEM

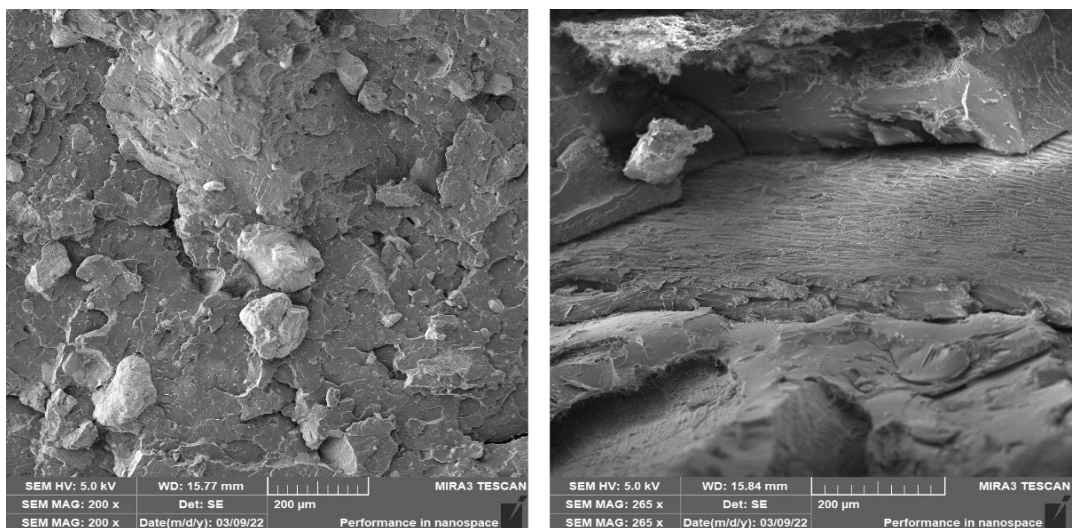


**Obr. 4.15** Lomové plochy biokompozitů PLA/ES (vlevo) a PLA/BH (vpravo) – klima, SEM

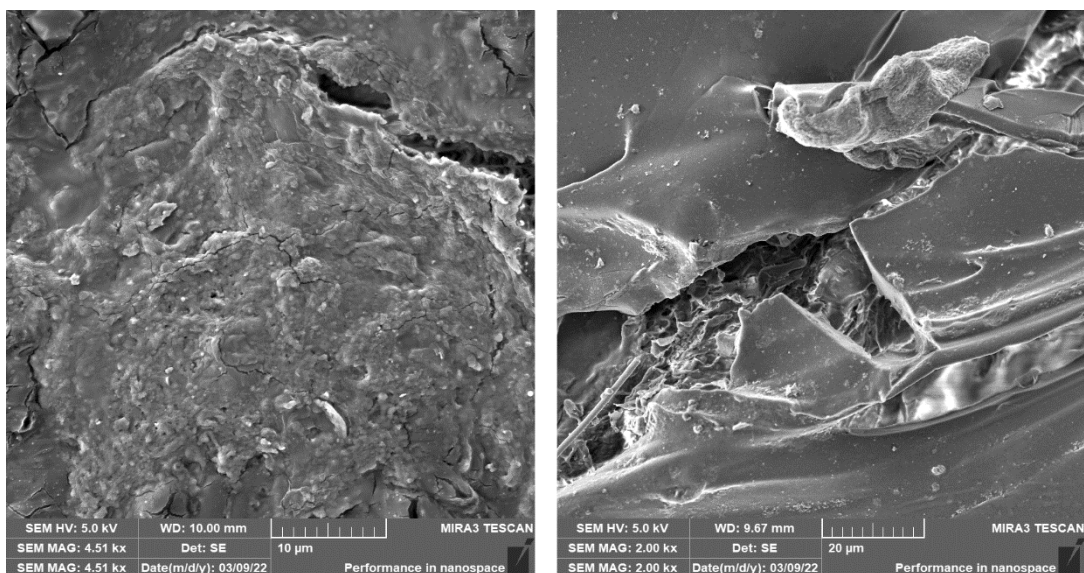


**Obr. 4.16** Povrch biokompozitů PLA/ES (vlevo) a PLA/BH (vpravo) – klima, SEM





**Obr. 4.17** Lomové plochy biokompozitů PLA/ES (vlevo) a PLA/BH (vpravo) – sladká voda + klima, SEM



**Obr. 4.18** Povrch biokompozitů PLA/ES (vlevo) a PLA/BH (vpravo) – sladká voda + klima, SEM

## 5 Závěr

Cílem této diplomové práce bylo porovnat účinky vlivu degradace ve sladké vodě, degradace klimatickým stárnutím a degradace kombinací sladkovodního prostředí s klimatickým stárnutím na vybrané mechanické a tepelné vlastnosti. V rámci experimentálního měření byla použita zkušební tělesa z biopolymerů PLA plněná 20 hm% namletých vaječných skořápek a 20 hm% namletých pohankových slupek.

Diplomová práce je rozdělena do dvou částí, teoretické a experimentální. V rámci teoretické části byla popsána problematika kompozitů, jejich matric a plniva, zejména se zaměřením na biopolymerní matrici PLA a částicová plniva ve formě vaječných skořápek a pohankových slupek. V další části byla popsána problematika degradace plastů, stárnutí plastů, vliv přírodních podmínek, klimatu a UV záření.

V rámci experimentu bylo zjištěno, že samotné působení klimatu u obou typů biokompozitů nemá téměř žádný vliv na modul pružnosti v tahu ani na mez pevnosti v tahu. Po vystavení zkušebních vzorků působení sladkovodního prostředí však došlo k výraznému poklesu meze pevnosti i modulu pružnosti v tahu. Nejvýraznější poklesy byly zaznamenány u biokompozitů PLA/BH. U biokompozitů PLA/ES tak výrazný pokles tahových vlastností nenastal, jelikož vaječné skořápky jsou z 89 % až 97 % složeny z uhličitanu vápenatého, který se běžně v kompozitních systémech využívá jako vyztužující částicové plnivo a které nepodléhá degradaci ve sladkovodním prostředí. Pohankové slupky jsou po chemické stránce složeny zejména z celulózy, která nemá žádný vyztužující efekt. Měřením jmenovitého poměrného prodloužení při přetržení byl zaznamenán velký nárůst u biokompozitu PLA/BH, který byl vystaven působení klimatu. Měřením celkové tažnosti bylo zjištěno, že při nárůstu modulu pružnosti v tahu roste proti očekávání i celková tažnost biokompozitu. Měřením ohybových vlastností bylo zjištěno snížení modulu pružnosti v ohybu u vzorků z biokompozitu PLA/BH, které byly vystaveny účinkům sladké vody a kombinaci sladké vody a klimatického stárnutí. Vlivem samotného působení klimatu došlo u biokompozitu PLA/BH ke zvýšení modulu pružnosti v ohybu. Ke zvýšení modulu pružnosti v ohybu došlo kvůli působení infračerveného záření na zkušební tělesa v klimatické komoře, které tělesa ohřívalo, a tím docházelo k dodatečné krystalizaci. Tato skutečnost byla potvrzena i rázovou zkouškou, DSC analýzou a měřením teploty průhybu při zatížení. Z výsledků mechanických zkoušek je zřejmé, že sladká voda má dominantní vliv na pokles mechanických vlastností. Naopak samotné působení klimatu zlepšuje celkovou tažnost, modul pružnosti v ohybu a rázovou houževnatost. Měření metodou HDT byl zjištěn nárůst teploty průhybu při zatížení o 10 °C u biokompozitů PLA/BH.

U DSC analýzy byly naměřeny zajímavé výsledky především při stanovování stupně krystalinity. Největšího nárůstu bylo dosaženo u zkušebních těles z biokompozitu PLA/BH, které byly vystaveny účinkům samotného klimatického stárnutí. Z vypočítaných hodnot stupně krystalinity (viz tab. 3.9 a obr. 4.8) je patrné, že pohankové slupky podporují krystalizaci více, než vaječné skořápky. Pro materiály, u kterých proběhla degradace, nemusí být příliš vhodné používat DSC analýzu ke stanovení stupně krystalinity. Zkušební tělesa mohou být v každém místě jinak zkrystalizovaná nebo může docházet k degradaci materiálu pouze lokálně nebo jen v povrchové vrstvě. Zároveň zde také vzniká chyba při zpracování DSC křivek v softwarovém programu, jelikož každý může nastavit počátek a konec fázových přeměn jinak a to může zkreslit výsledné hodnoty stupně krystalinity. Z tohoto důvodu by bylo lepší ještě výsledky ověřit měřením jinou metodou, kterou lze stanovit podíl krystalické fáze v biokompozitu.

Při hodnocení povrchu a lomových ploch biokompozitů bylo zjištěno, že při působení sladkovodního prostředí vznikají na povrchu zkušebních těles mikroorganismy, které mají v případě biokompozitu PLA/ES kulovitý tvar a v případě biokompozitu PLA/BH válcovité tvary, které jsou uspořádány do řetězců. U zkušebních těles, která byla vystavena působení sladké vody, nedošlo k průniku mikroorganismů do vnitřní struktury biokompozitů. Zkušební tělesa vystavená klimatickému stárnutí měla popraskaný povrch. Na lomových plochách nebyla vlivem klimatu patrná žádná degradace. Účinek klimatu se tedy projevuje především na povrchu zkušebních těles.

Další výzkum v této oblasti by mohl spočívat v delším časovém období, ve kterém by byla zkušební tělesa vystavena účinkům degradace. Dále by bylo možné použít jiná plniva (např. rýžové slupky, kávovou sedlinu nebo celulózu) případně jiný typ matrice (např. PHBV matrice). Také by bylo možné využít jiné podmínky degradace, než které byly využity v této diplomové práci (např. degradace v mořské vodě nebo degradace v půdním prostředí).

## Použitá literatura

- [1] MEISSNER, Bohumil a ZILVAR, Václav. *Fyzika polymerů: Struktura a vlastnosti polymerních materiálů*. Praha: SNTL, 1987. 308 stran.
- [2] LAŠTOVKA, Jakub. *Kompozitní materiály s plnivý na bázi polyanilinu*. Plzeň, 2013. Diplomová práce. Západočeská univerzita v Plzni. Fakulta elektrotechnická. Katedra technologií a měření
- [3] DAŘOUREK, Karel. *Kompozitní materiály – druhy a jejich užití*. 1. vydání. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2007. ISBN 978-80-7372-279-1.
- [4] KOUPELKA, Michal. *Houževnatost reaktoplastické matrice kompozitu*. Zlín, 2017. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická. Ústav inženýrství polymerů.
- [5] VRBKA, Jan. *Mechanika kompozitů* [online]. Brno, 2008. [cit. 2022-01-03]. Dostupné z: <http://docplayer.cz/19075854-Mechanika-kompozitu-prof-rndr-ing-jan-vrbka-drsc-ustav-mechaniky-teles-mechatroniky-a-biomechaniky-fakulta-strojního-inženýrství-vut-v-brne.html>
- [6] JANDERA, Tomáš. *Diagnostický systém kompozitních materiálů*. Plzeň, 2015. Diplomová práce. Západočeská univerzita v Plzni. Fakulta elektrotechnická. Katedra technologií a měření.
- [7] EHRENSTEIN, Gottfried W. *Polymerní kompozitní materiály*. 1. vydání. Praha: Scientia, 2009. ISBN 978-80-86960-29-6.
- [8] VALEŠ, Petr. *Studie struktury a vlastností polymerních kompozitů na bázi PLA a kávové sedliny*. Liberec, 2019. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci. Fakulta strojní. Katedra strojírenské technologie.
- [9] BÁBÍK, Adam. *Polymerní kompozity s vyššími užitnými vlastnostmi*. Brno, 2013. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická. Ústav chemie materiálů.
- [10] JENÍK, Filip. *Kompozity s termoplastickou maticí*. Praha, 2020. Diplomová práce. České vysoké učení technické v Praze. Fakulta strojní. Ústav materiálového inženýrství.
- [11] KROISOVÁ, Dora. *Biodegradovatelné polymery – úvod do problematiky*. 1. vydání. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2009. ISBN 978-80-7372-468-9.

- [12] Kolektiv autorů. *Moderní materiály*. 1. vydání. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2014. ISBN 978-80-7494-154-2.
- [13] BORŮVKOVÁ, Karolína. *Chemická modifikace celulóзовých vláken*. Liberec, 2011. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci. Fakulta textilní.
- [14] HUJEROVÁ, Tereza. *Vliv klimatu a UV záření na vlastnosti biokompozitů s odpadními plnivými*. Liberec, 2021. Bakalářská práce. Technická univerzita v Liberci. Fakulta strojní. Katedra strojírenské technologie.
- [15] BĚHÁLEK, Luboš a HABR, Jiří. *Moderní plasty a vláknové kompozity Díl I. Vstřikování plastů: materiály a technologie*. 1. vydání. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2019. ISBN 978-80-7494-458-1.
- [16] HÁJEK, Tomáš. *Struktura a vlastnosti biopolymeru PLA s nanokrystaly celulózy a modifikátorem houževnatosti*. Liberec, 2018. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci. Fakulta strojní. Katedra strojírenské technologie.
- [17] ČERMÁK, Michal. *Degradace biokompozitů v mořském biotopu*. Liberec, 2021. Bakalářská práce. Technická univerzita v Liberci. Fakulta strojní. Katedra strojírenské technologie.
- [18] ŠTÍPKOVÁ, Michaela. *Biodegradace kompozitních materiálů plněných přírodními plnivými*. Liberec, 2021. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci. Fakulta strojní. Katedra strojírenské technologie.
- [19] PTÁČKOVÁ, Eva. *Morfologie a vlastnosti nových kompozitních systémů s polymerní maticí*. Praha, 2015. Bakalářská práce. České vysoké učení technické v Praze. Fakulta strojní. Ústav materiálového inženýrství.
- [20] RŮCKER, Tomáš. *Biodegradabilní polymerní kompozity na bázi PLA, PHBV a celulóзовých vláken*. Liberec, 2020. Bakalářská práce. Technická univerzita v Liberci. Fakulta strojní. Katedra strojírenské technologie.
- [21] KŮRKA, Ondřej. *Aplikace dutých skleněných kuliček do vybraných typů polypropylenu*. Liberec, 2013. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci. Fakulta strojní. Katedra strojírenské technologie.
- [22] ZICH, Jan. *Nakládání s biologickým odpadem ze zpracování vajec*. Brno, 2019. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství. Ústav procesního inženýrství.

- [23] ASHOK, Basa. *et al.* Tensile and Thermal Properties of Poly(lactic acid)/Eggshell Powder Composite Films. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization* [online]. 2014. Volume 19, Issue 3. [cit. 2022-02-10]. DOI: <https://doi.org/10.1080/1023666X.2014.879633>.
- [24] BAZALOVÁ, Marie. *Pohanka v potravinářských technologiích*. Brno, 2017. Bakalářská práce. Mendelova univerzita v Brně. Agronomická fakulta. Ústav technologie potravin.
- [25] POCIENÉ, O., ŠLINKŠIENÉ, R. Studies on the Possibilities of Processing Buckwheat Husks and Ash in the Production of Environmentally Friendly Fertilizers. *Agriculture* [online]. 2022. [cit. 2022-02-10]. DOI: <https://doi.org/10.3390/agriculture12020193>
- [26] ANDRZEJEWSKI, Jacek. *et al.* Injection Molding of Highly Filled Polypropylene-based Biocomposites. Buckwheat Husk and Wood Flour Filler: A Comparison of Agricultural and Wood Industry Waste Utilization. *Polymers* [online]. 2019. [cit. 2022-02-10]. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym11111881>
- [27] TRAN, T. *et al.* Rice and Eincorn wheat husks reinforced poly(lactic acid) (PLA) biocomposites: Effects of Alkaline and silane surface treatments of husks. *Industrial Crops and Products* [online]. 2014. Volume 58, Pages 111-124. [cit. 2022-02-10]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.04.012>
- [28] HEUZÉ, V., TRAN, G., MAXIN, G., LEBAS, F. *Buckwheat (Fagopyrum esculentum) grain and by-products*. Feedipedia, 2019. [cit. 2022-02-10]. Dostupné z: <https://www.feedipedia.org/node/25140>
- [29] Konopí: kvalitní biomasa s všestranným použitím. [online]. 2016. [cit. 2022-02-13]. Dostupné z: <https://www.nazeleno.cz/energie/konopi-kvalitni-biomasa-s-vsestrannym-pouzitim.aspx>
- [30] BĚHÁLEK, Luboš. *Polymery 2 – vybrané statě*. 2020. Technická univerzita v Liberci.
- [31] KRAMS, Jan. *Vliv klimatického stárnutí na vlastnosti PP výtřiků s podílem recyklátu*. Liberec, 2017. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci. Fakulta strojní. Katedra strojírenské technologie.
- [32] HRNČÍŘ, Jan. *Analýza vlastností plastových dílů při umělém a přirozeném stárnutí*. Liberec, 2018. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci. Fakulta strojní. Katedra strojírenské technologie.

- [33] O'CARROLL, A. *et al.* Correlation of the rain erosion performance of polymers to mechanical and surface properties measured using nanoindentation. *Wear* [online]. 2018. Volumes 412-413, Pages 38-48. [cit. 2022-02-22]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2018.07.008>
- [34] BÁŇA, Jiří. *Sledování chemické odolnosti Polyesterů, Polyamidů a vybraných epoxidových pryskyřic*. Pardubice, 2018. Bakalářská práce. Univerzita Pardubice. Fakulta zdravotnických studií. Katedra informatiky, managementu a radiologie.
- [35] Materiálový list PLA Ingeo™ Biopolymer 3001D [online]. [cit. 2022-03-04]. Dostupné z: [https://www.natureworkslc.com/~media/Files/NatureWorks/Technical-Documents/Technical-Data-Sheets/TechnicalDataSheet\\_3001D\\_injection-molding\\_pdf.pdf?la=en](https://www.natureworkslc.com/~media/Files/NatureWorks/Technical-Documents/Technical-Data-Sheets/TechnicalDataSheet_3001D_injection-molding_pdf.pdf?la=en)
- [36] RETSCH. *SM 300* [online]. Dostupné z: <https://www.retsch.cz/cz/produkty/mleti/striznemlyny/sm-300/funkce-a-charakteristiky/>
- [37] BMT MEDICAL TECHNOLOGY S.R.O. *Venticell 222 – ECO line* [online]. Dostupné z: <https://www.bmt.cz/venticell-61-venticell-222---ecoline20>
- [38] MAGUIRE PRODUCTS INC. *Vacuum dryer LPD 100* [online]. Dostupné z: <https://www.directindustry.com/prod/maguire-products-inc/product-74278-963935.html>
- [39] *Katedra strojírenské technologie* [online]. Technická univerzita v Liberci. Dostupné z: <http://www.ksp.tul.cz/content/files/images/PAGES/p7a-original.jpg>
- [40] METTLER TOLEDO. *Balance XSE 105 DU* [online]. Dostupné z: [https://www.mt.com/be/en/home/phased\\_out\\_products/Laboratory\\_Weighing\\_Solutions/Analytical/Excellence/XSE\\_Analytical\\_Balance/XSE\\_105\\_DU.html](https://www.mt.com/be/en/home/phased_out_products/Laboratory_Weighing_Solutions/Analytical/Excellence/XSE_Analytical_Balance/XSE_105_DU.html)