



Biopolymerní kompozity na bázi PLA matrice s rostlinnými vlákny kokosu

Bakalářská práce

Studijní program: B2301 – Strojní inženýrství
Studijní obor: 2301R000 – Strojní inženýrství
Autor práce: **Michal Štecha**
Vedoucí práce: Ing. Luboš Běhálek, Ph.D.



ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Michal Štecha**
Osobní číslo: **S12000846**
Studijní program: **B2301 Strojní inženýrství**
Studijní obor: **Strojní inženýrství**
Název tématu: **Biopolymerní kompozity na bázi PLA matrice s rostlinnými vlákny kokosu**
Zadávající katedra: **Katedra strojírenské technologie**

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

1. Zpracujte literární rešerši kompozitních struktur s polymerní maticí z hlediska jejich užitných vlastností, typu matic a plniva. Charakterizujte biopolymery a jejich možné využití v průmyslové praxi vč. kompozitních systémů.
2. Zhotovte kompozitní materiál na bázi biopolymerní matrice PLA s obsahem 10 hm. % až 30 hm. % vláken kokosu. K výrobě kompozitních systémů použijte vlákna bez předběžné úpravy jejich povrchu a vlákna s plazmatickou úpravou povrchu.
3. Vstříkáním zhotovte normalizovaná zkušební tělesa pro hodnocení mechanických vlastností kompozitů.
4. Stanovte fyzikální a mechanické vlastnosti kompozitů dle mezinárodních předpisů ČSN EN ISO 1183-1, ČSN EN ISO 527, ČSN EN ISO 178, ČSN EN ISO 179-1 a ČSN EN ISO 868.
5. Vyhodnoťte a diskutujte dosažené výsledky. Závěr

Rozsah grafických prací: **tabulky, grafy**
Rozsah pracovní zprávy: **cca 30**
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**
Seznam odborné literatury:

- [1] **JANČÁŘ, Josef.** *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů:klasická a speciální.* 1. vyd. Brno: VUT v Brně, 2003, 194 s. ISBN 80-214-2443-5.
[2] **Kaw, Autar K.** *Mechanics of composite materials.* 2nd ed. Boca Raton, Fl: Taylor Francis, 2006, 466 p. Mechanical engineering series (Boca Raton, Fl.), v. 29. ISBN 0-8493-1343-0.
[3] **EHRENSTEIN, Gottfried W.** *Polymerní kompozitní materiály.* 1. vyd. Praha: Scientia, 2009, 351 s. ISBN 978-80-86960-296.
[4] **KROISOVÁ, Dora.** *Biodegradovatelné polymery: Úvod do problematiky.* 1. vyd. Liberec: TU v Liberci, 2009, 78 s. ISBN 978-80-7372-468-9.
[5] Mezinárodní předpisy ČSN EN ISO

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Luboš Běhálek, Ph.D.**
Katedra strojírenské technologie
Konzultant bakalářské práce: **Ing. Jiří Habr**
Katedra strojírenské technologie

Datum zadání bakalářské práce: **2. března 2015**
Termín odevzdání bakalářské práce: **2. června 2016**

L.S.

prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld
děkan

Ing. Jaromír Moravec, Ph.D.
vedoucí katedry

V Liberci dne 2. března 2015

Prohlášení

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

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

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

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

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

Datum: 3. 7. 2015

Podpis:

Biopolymerní kompozity na bázi PLA matrice s rostlinnými vlákny kokosu

Biopolymer composites based PLA matrix with coir plant fibers

Anotace

Bakalářská práce se zabývá hodnocením fyzikálních a mechanických vlastností polymerních kompozitů na bázi PLA matrice vyztužených kokosovými vlákny s plazmatickou úpravou jejich povrchu a bez ní. V rámci experimentální studie jsou analyzovány následující vlastnosti v závislosti na množství kokosových vláken v polymerní matici: hustota, tvrdost, tahové, ohybové a rázové charakteristiky kompozitů.

Klíčová slova: polymerní kompozity, kyselina polyléčná, kokosová vlákna

Annotation

This bachelor thesis deals with the evaluation of physical and mechanical properties of polymer composites based PLA matrix reinforced with coir fibers with and without plasma treatment of their surface. In the experimental studies are analyzed the following properties: density and hardness of composites, tensile, flexural and impact characteristics, depending on the quantity of coir fibers in a polymer matrix.

Key words: polymer composites, polylactic acid, coir fibers

Poděkování

Tímto bych chtěl poděkovat vedoucímu bakalářské práce Ing. Lubošovi Běhálkovi, Ph.D. za odborné vedení a dobré rady při tvorbě bakalářské práce.

Obsah

1 Úvod	8
2 Teoretická část.....	10
2.1 Vláknové polymerní kompozity	10
2.2 Vláknenná výztuž	10
2.2.1 Syntetická vlákna	11
2.2.2 Přírodní vlákna	14
2.3 Matrice	17
2.4 Biopolymery	17
2.4.1 Biopolymery na bázi přírodního původu	18
2.4.2 Speciální biopolymery	20
2.5 Aplikační možnosti polymerních kompozitů	22
3 Experimentální část	23
3.1 Charakteristika a příprava kompozitů	23
3.2 Výroba zkušebních těles vstříkváním	25
3.3 Stanovení hustoty kompozitů	26
3.4 Stanovení tvrdosti kompozitů metodou Shore	27
3.5 Stanovení rázové houževnatosti kompozitů metodou Charpy	28
3.6 Stanovení ohybových vlastností kompozitů	30
3.7 Stanovení tahových vlastností kompozitů	31
4 Vyhodnocení výsledků a jejich diskuse	35
4.1 Vyhodnocení hustoty kompozitů	35
4.2 Vyhodnocení tvrdosti Shore kompozitů	35
4.3 Vyhodnocení rázové houževnatosti kompozitů	36
4.4 Vyhodnocení ohybových vlastností kompozitů	37
4.5 Vyhodnocení tahových vlastností kompozitů	39
5 Závěr	41
Použitá literatura	42

Seznam použitých zkratk a symbolů

E_c	Korigovaná energie spotřebovaná při přeražení tělesa	[J]
E_f	Modul pružnosti v ohybu	[MPa]
E_t	Modul pružnosti v tahu	[MPa]
L_0	Počáteční měřená délka	[mm]
a_{cu}	Rázová houževnatost Charpy	[kJ/m ²]
$m_{S,A}$	Zdánlivá hmotnost zkušebního vzorku na vzduchu	[kg]
$m_{S,IL}$	Zdánlivá hmotnost zkušebního vzorku v imerzní kapalině	[kg]
σ_m	Mez pevnosti	[MPa]
σ_y	Napětí na mezi kluzu	[MPa]
σ_b	Napětí při přetržení	[MPa]
σ_{f1}	Napětí v ohybu při 0,05 % deformaci	[MPa]
σ_{f2}	Napětí v ohybu při 0,25 % deformaci	[MPa]
σ_{t1}	Napětí v tahu při 0,05 % deformaci	[MPa]
σ_{t2}	Napětí v tahu při 0,25 % deformaci	[MPa]
ε_m	Poměrné prodloužení na mezi pevnosti	[%]
ε_b	Poměrné prodloužení při přetržení	[%]
ρ_S	Hustota zkušebního vzorku o teplotě 23 °C	[kg/m ³]
ρ_{IL}	Hustota imerzní kapaliny o teplotě 23 °C	[kg/m ³]
DNA	Kyselina deoxyribonukleová	
EP	Epoxidová pryskyřice	
PA	Polyamid	
PC	Polykarbonát	
PF	Fenol - formaldehydová pryskyřice	
PLA	Kyselina polymléčná	
RNA	Kyselina ribonukleová	
VE	Vinylester	
CO ₂	Oxid uhličitý	
SiC	Karbid křemíku	
BCl ₃	Chlorid boritý	

1 Úvod

Polymerní materiály a jejich kompozity představují nejvýznamnější segment ze všech materiálů podle objemu výroby a spotřeby. Na jejich využití ve strojírenství se celosvětově soustřeďuje značná pozornost, protože v moderním strojírenství tyto materiály hrají významnou úlohu v inovačních procesech a zajišťování konkurenceschopnosti strojírenských výrobků. Zájem o tyto materiály projevuje jak automobilový, tak letecký, lodní a energetický průmysl, výroba kolejových vozidel, výrobní stroje a zařízení, automatizační technika apod. [1]. V posledních letech lze pozorovat intenzivní snahy o posun ve využití polymerních materiálů na bázi přírodních surovin. Podnětem pro využití těchto materiálů jsou nejen obavy z ubývajících surovinových zdrojů, používaných k výrobě syntetických polymerů, ale také environmentální hledisko, které dává impulsy k hledání a vývoji nových materiálů z obnovitelných zdrojů nebo alespoň částečně šetrných k životnímu prostředí. Je snahou, aby tyto materiály měly obdobné nebo i v jistých směrech lepší materiálové charakteristiky než syntetické polymery. Jednou z oblastí, které se tímto směrem vydávají, jsou biopolymery, resp. biopolymerní kompozity, které umožňují vytvořit strukturu požadovaných vlastností s nízkou hustotou, vyšší měrnou tuhostí, s lepšími tepelnými a elektroizolačními vlastnostmi, se snadnější technologií výroby apod. Významnou materiálovou obměnou z environmentálního hlediska v oblasti polymerních kompozitů je také náhrada syntetické výztuže aplikací přírodních materiálů, zejména přírodních vláken, jejichž výhodou je nejen nízká hmotnost, ale i nízká abraze, spalitelnost, netoxičnost, biodegradabilita a především nízká cena, nezávislá na ceně ropy. Počet aplikací kompozitů s přírodními vlákny neustále vzrůstá a zdaleka se nejedná jen o díly spotřebního charakteru [2]. Mezi nejpoužívanější přírodní vlákna patří především juta, len, sisal, kokos, konopí, dřevo a další [2, 3]. Tato vlákna sice nemají takový efekt jako skleněná, uhlíková nebo aramidová vlákna v polymerní matrici, co se týká mechanických vlastností, ale na druhé straně mají výrazný designový přínos z hlediska vzhledu.

U všech typů polymerních kompozitních struktur je obecným mechanickým požadavkem výborná adheze výztuže k polymeru. Předpokladem dobré adheze je těsný kontakt povrchů dvou materiálů (na atomární úrovni) a s tím související smáčivost povrchů, charakterizovaná povrchovou energií [4, 5]. Dostatečné povrchové energie výztuže (vyšší než matrice) je dosahováno povrchovou úpravou vláken. Komerční povrchové úpravy však mají svá omezení [4], a proto se používají i nové postupy a technologie, např. na bázi plazmatického výboje. Uvedenými trendy se dílčím způsobem zabývá i tato bakalářská práce, která se věnuje studiu základních užitných vlastností

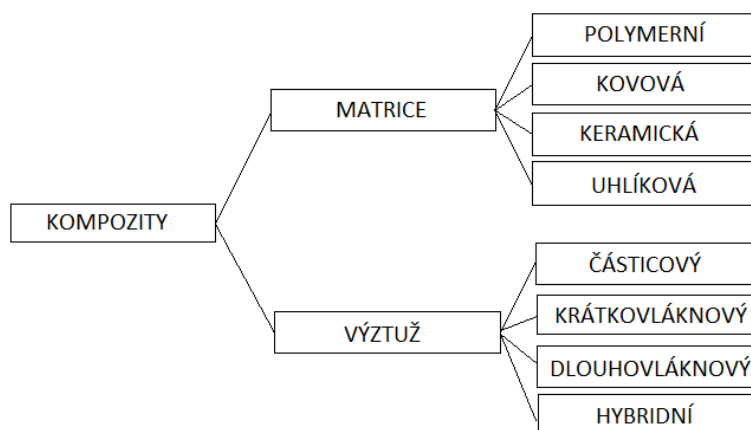
kompozitů s přírodními vlákny kokosu na bázi biopolymerní PLA matrice, přičemž je hodnocen vliv množství vlákenné výztuže a také vliv plazmatické úpravy povrchu vláken.

2 Teoretická část

2.1 Vláknové polymerní kompozity

Kompozitní materiál je takový, který je složen ze dvou či více substancí (fází). Každá fáze má však odlišné mechanické, fyzikální a chemické vlastnosti. Kompozitní materiály jsou děleny dle typu matrice a výztuže (viz obr. 1). Z pohledu matric se jedná o kompozity s polymerní, kovovou, keramickou a uhlíkovou matricí. Kompozitní materiály dle typu výztuží jsou děleny na částicové, krátkovláknové, dlouhovláknové a hybridní [6]. S ohledem na téma bakalářské práce je dále věnována pozornost vláknovým kompozitům.

Výroba vláknových polymerních kompozitů se provádí mísením jednotlivých fází, kde je jedna fáze spojitá (matrice) a druhá nespojitá (výztuž). Výztuž bývá zpravidla pevnější než matrice. Přičemž mechanické vlastnosti výsledného polymerního kompozitu by měly být větší než je součet vlastností dvou jednotlivých fází. Této vlastnosti kompozitních materiálů se říká synergismus [7]. Vlastnosti získaného kompozitního materiálu budou zcela nové.



Obr. 1 Rozdělení kompozitních materiálů

2.2 Vláknenná výztuž

Výztuž je nedílnou součástí polymerních vláknových kompozitů. Již z názvu lze vyčíst, že se jedná o vlákna. Vlákna mohou být přírodní či syntetická (umělá). Jedno mají ale stejné obě a to, že nejvyšší pevnosti dosahují ve své délce, kde se nachází nejvíce materiálu. Výztuž ovlivňuje výsledné vlastnosti kompozitu pevností a tuhostí samotných vláken, ale také jejich orientací [8]. Pro vyšší pevnost v jednom směru se používají dlouhá vlákna orientovaná ve směru namáhání dílu. Pak vznikají anizotropní materiály, to znamená, že v různých směrech jsou rozdílné vlastnosti. Pro běžnější aplikace jsou používána krátká nahodile orientovaná vlákna.

Pro výslednou pevnost kompozitů je důležitá dobrá adheze vláken k matrici. Z tohoto důvodu jsou vlákna účelově povrchově upravována nanášením tenkých vrstev s cílem zlepšit smáčivost jejich povrchu a tím adhezi vláken k matrici. V případě dokonalé adheze mezi vlákny a matricí nesou vlákna veškerá napětí vyvolaných na kompozitní díl. To znamená, že deformovatelná matrice je prakticky bez napětí. Význam mezivrstev roste s nárůstem podílu vláken v kompozitním systému. Špatná adheze vede ke ztrátě vyztužujícího efektu vláken, a tedy ke snadnému poškození kompozitního materiálu.

Pro zajištění dostatečné adheze vláken a matrice se v technické praxi používají tzv. vazební činidla, která zvyšují povrchovou energii výztuže (například skleněná vlákna mají vysokou povrchovou energii: až 600 mJ/m^2 ale absorbcí vody se prudce snižuje až na 10 mJ/m^2) [4]. Nejrozšířenějšími jsou silanová vazební činidla. Využít lze také technologii chemického roubování nebo plazmatické úpravy povrchu vláken.

Při plazmatickém procesu, který probíhá za nízkého tlaku (0,1 až 100) Pa v bezvodném prostředí, dochází k aktivaci organických par a plynů v nízkoteplotním plazmatu, který vede k vytvoření tenké polymerní vrstvy na povrchu vlákna. Molekuly monomerů a plynů jsou v plazmatu fragmentovány a ionizovány za vzniku excitovaných skupin, volných radikálů a iontů [4]. Povrchové úpravy vláken však mají svá omezení, například u přírodních vláken je ideální doba plazmatické úpravy 3 sekundy, po delší době se již vlákna tepelně poškozuji [9].

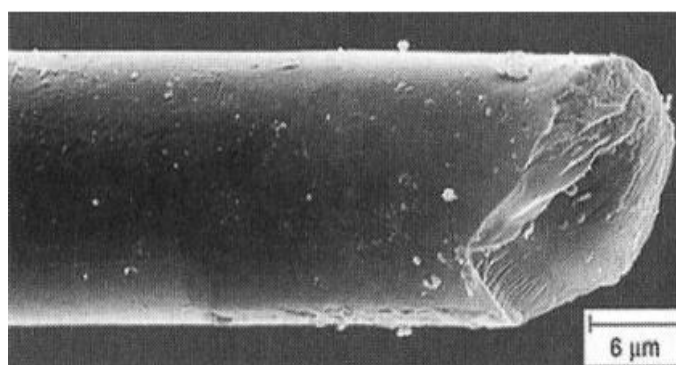
2.2.1 Syntetická vlákna

Skleněná vlákna

Skleněná vlákna (viz obr. 2) jsou amorfní a vyrobená tažením ze skelné taveniny. Sklářský kmen je homogenizován v tavící peci. Tavenina dále stéká do zvláčňovací hlavy, ve které jsou platinové trysky pro tažení skelných vláken. Optimálního průměru (4 až 20) μm se dosáhne dloužením proudu skla z platinových trysek (zvláčňovací hlavy) o průměru (1 až 2) mm. Po vytažení se vlákna lubrikují a apretují, protože jsou lámavá a abrazivní. Hotová a upravená skleněná vlákna se stácejí na cívky, kde jsou připravena k prodeji. Skleněná vlákna se vyznačují nízkou výrobní cenou a jsou oblíbenou výztuží díky vyhovujícím modulům pružnosti. Mezi jejich další výhody patří jejich vysoká pevnost v tahu, vysoká odolnost proti tlaku, vůči vysokým teplotám a korozivnímu prostředí. Pevnost v tahu, hustota, modul pružnosti v tahu a tažnost vybraných typů skleněných vláken jsou uvedeny v tab. 1 [10].

Tab. 1 Vlastnosti jednotlivých typů skleněných vláken [10]

Typ skla	Pevnost v tahu [MPa]	Modul pružnosti [MPa]	Tažnost [%]	Hustota [kg/m ³]
E	3500	73500	4,8	2540
S	4650	86800	5,4	2490
D	2450	52500	4,7	2160
C	2800	7000	-	2490
L	1680	51100	-	4300



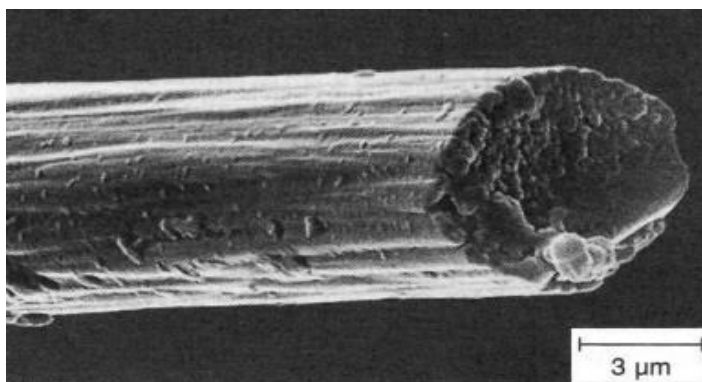
Obr. 2 Mikroskopický snímek skleněného vlákna [11]

Uhlíková vlákna

Jsou krystalická, mají velkou pevnost, modul pružnosti, vysokou tepelnou odolnost a únavovou pevnost. Jejich výroba je složitá a to značí i vysokou pořizovací cenu. První krok výroby je zvlákňování prekurzoru z roztoku na požadovanou jemnost. Pak se prekurzory stabilizují, aby v nich vznikla požadovaná zesíťená struktura. To znamená, že se nechá na prekurzory působit teplota (200 až 450) °C po dobu (20 až 30) minut. Dále se v inertní atmosféře (dusíku) provádí karbonizace při (1000 až 2000) °C bez přístupu kyslíku, jinak by vlákna shořela. Při takovéto výrobě jsou výsledkem vysokopevnostní (HS) vlákna. Lze provádět ještě grafitizaci HS vláken při teplotách (2000 až 2800) °C. Pak mají vlákna lepší modul pružnosti v tahu a označována jsou jako HM vlákna (high modulus). Tento proces vlákna rozkmitá a způsobí to, že ve vlákně zůstane téměř čistý uhlík (85 až 95) % [12]. Pro lepší adhezi povrchu se povrch vláken mírně oxiduje. Uhlíková vlákna nacházejí uplatnění (díky své nízké hmotnosti) hlavně v letectví a pro sportovní nářadí. Jejich vybrané vlastnosti jsou uvedeny v tab. 2.

Tab. 2 Vybrané vlastnosti uhlíkových a grafitových vláken [10]

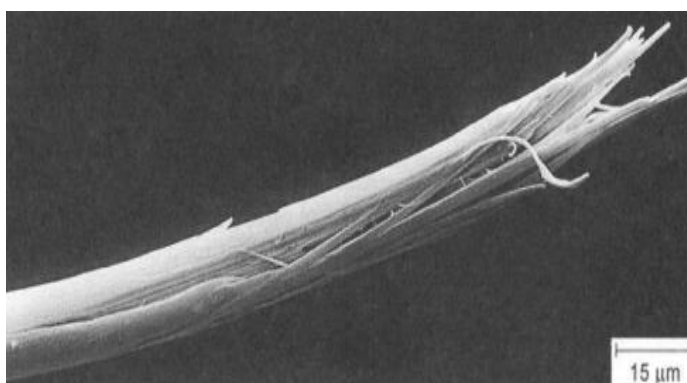
Vlákna	Pevnost v tahu [MPa]	Modul pružnosti [MPa]	Průměr [μm]	Hustota [kg/m^3]
Uhlíková	2500 - 3500	250000 - 300000	7 ÷ 10	1600
Grafitová	2000 - 2500	400000 - 500000	5 ÷ 7	2000



Obr. 3 Mikroskopický snímek uhlíkového vlákna [11]

Kevlarová vlákna

Kevlarová (aramidová) vlákna (viz obr. 4) jsou na bázi lineárních polymerů. Průměr vláken je (5 až 15) μm . Jejich vlastnostem dominuje vysoká pevnost a tuhost. Vyrábí se navíjením pevného vlákna z roztoku, což umožňuje iontová složka reakční směsi vázající se na můstky amidové skupiny. Kevlaru při vyšších teplotách klesá pevnost v tahu. Zajímavé je, že při záporných teplotách si svoje vlastnosti zachovává. Aplikační možnosti kevlaru jsou výhodná hlavně pro sportovní potřeby, využíván je značně také ve vojenském sektoru (neprůstřelné vesty) [10].



Obr. 4 Mikroskopický snímek na kevlarového vlákna [11]

Další druhy syntetických vláken

Keramická vlákna se vyznačují vysokou tepelnou a chemickou odolností, malou teplotní roztažností. Průměr filamentů se pohybuje mezi (10 až 12) μm . Vyrábějí se jako

textilní vlákna, monofil, whiskery. Jejich aplikace je tedy vhodná pro žáruvzdorné materiály, vhodná jsou pro kovové, keramické a karbonové matrice [13].

Kovová vlákna patří k nejlacinějším, spíše slouží ke zpevnění lehkých slitin. Zajímavější jsou vlákna borová, ale jejich výroba je složitá. Probíhá chemickou depozicí z par BCl_3 na wolframový drát. Borová vlákna odolávají teplotě až $450\text{ }^\circ\text{C}$. Modifikací borových vláken lze přejít na borsic. Z názvu vyplývá, že na borová vlákna byla nanášena vrstva SiC. Tím je zajištěna vyšší odolnost proti teplotám až do $700\text{ }^\circ\text{C}$ [13].

2.2.2 Přírodní vlákna

Přírodní vlákna se začínají prosazovat na úkor syntetických, hlavně kvůli snížení ceny výroby kompozitního materiálu. Cena přírodních výztuží se oproti syntetickým pohybuje ve zlomcích. Přírodní vlákna dělíme do dvou základních skupin, a to na rostlinná a živočišná. Všechna přírodní vlákna lze označit jako obnovitelný zdroj, což je s cenou jejich největší výhodou. Nejčastěji užívanou výztuží z přírodních vláken jsou vlákna rostlinná.

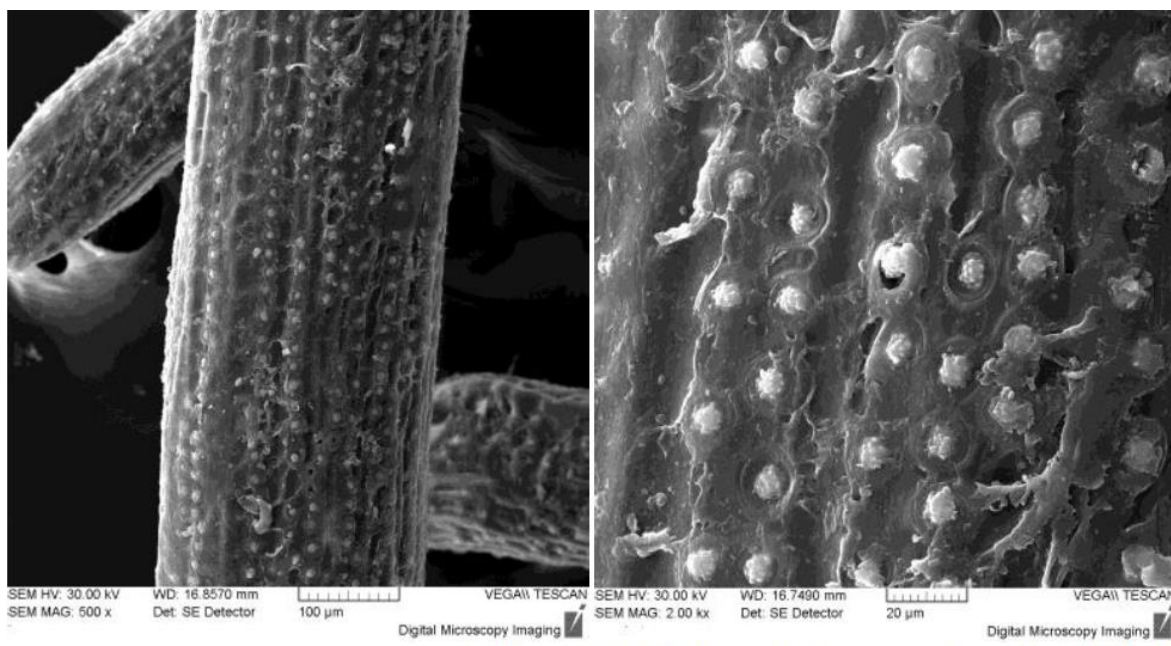
Rostlinná vlákna jsou získávána z různých částí rostlin. Může jimi být plod, list, stonek a semeno rostliny. Z plodů lze získat například kokosová vlákna. Ze semen bavlněná a kapoková vlákna. Z listů sisalová, ananasová nebo například abaková vlákna. Z lodyh (stonků) jsou získávána lněná, konopná, jutová, kenafová vlákna atd. Udává se, že je ještě spousta vláken, která by svými vlastnostmi vyhovovala, ale v současnosti nejsou prozatím používána. Struktura a vlastnosti přírodních vláken jsou určeny různými faktory. Jedním z nich je oblast, ve které se ta daná rostlina pěstuje, a s tím souvisí i její stáří. Postupem času se mění buněčné prostředí, které ovlivňuje výsledné vlastnosti vláken (viz tab. 3) [3]. S ohledem na variabilitu možností modifikací je třeba brát uvedené charakteristiky jako orientační.

Tab. 3 Mechanické vlastnosti jednotlivých přírodních vláken [14]

Vlákna	Pevnost v tahu [MPa]	Modul pružnosti [MPa]	Tažnost [%]	Hustota [kg/m^3]
Kokosu	131 - 175	4000 - 6000	15 - 40	1150 - 1500
Konopí	690	-	1,6	1400 - 1600
Juty	393 - 773	13000 - 26500	1,2 - 1,5	1300 - 1500
Lnu	345 - 1100	27600	2,7 - 3,2	1400 - 1500
Sisalu	468 - 640	9000 - 22000	3 - 7	1000 - 1500
Ananasu	413 - 1627	34500 - 82500	1,6	800 - 1600
Bavlny	287 - 800	5500 - 12600	7 - 8	1500 - 1600
Ramie	400 - 938	61400 - 128000	1,2 - 3,8	1500

Kokosová vlákna

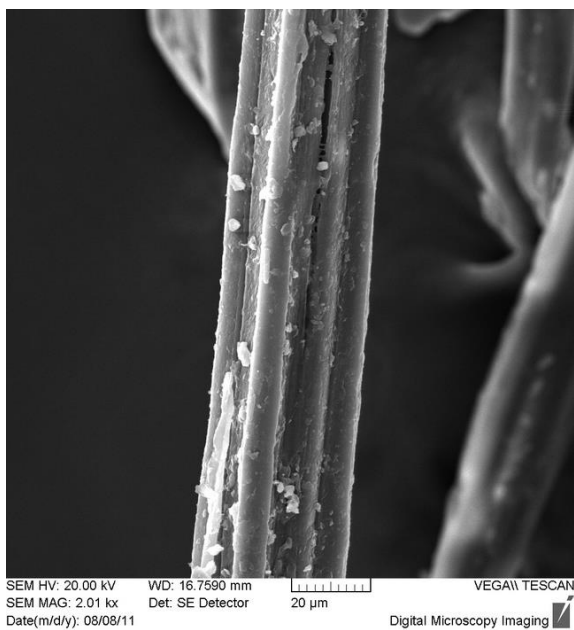
Kokosová vlákna (viz obr. 5) jsou získávána ve svazcích slupky obklopující plod. Dříve byla kokosová vlákna považována za odpad. Vyráběly se z nich například košťata, rohožky, apod. Kladnou vlastností je odolnost proti mořské vodě, proto se z nich začala vyrábět námořní lana. V poslední době se však ukázalo, že jsou vhodná jako výztuž k výrobě kompozitů. Průměr vláken se udává na (50 až 300) μm [3].



Obr. 5 Mikroskopické snímky kokosového vlákna

Jutová vlákna

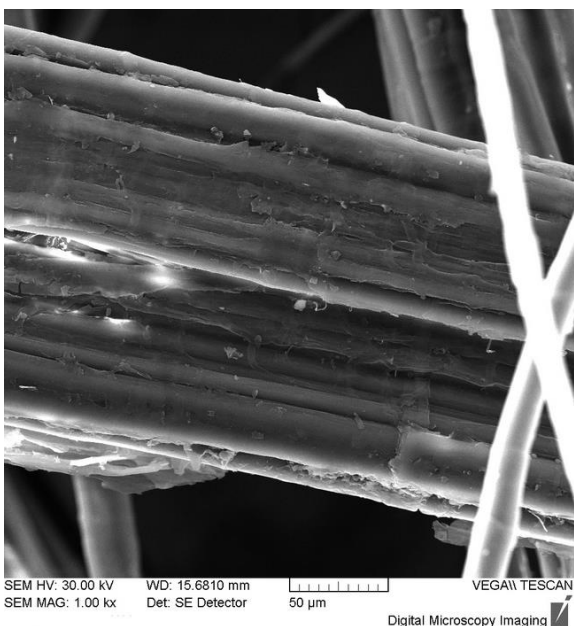
Jutová vlákna (viz obr. 6) jsou získávána ze stonků rostliny. Jsou to jedny z nejlevnějších a nejvíce produkováných vláken. Používají se jako výztuž do kompozitních materiálů, ale i jako obalový materiál nebo podlahové krytiny. Vlákna se oddělují máčením a následným oloupáním lýka. Vlákna juty jsou odolná proti mikroorganismům. K nevýhodám patří její prašnost při uvolňování elementárních vláken. Elementární vlákna mají průměr ca. 15 μm . Vlákno má v příčném řezu nepravidelný pěti až šestihranný polygonální tvar. K největším exportérům patří Čína, Indie a Bangladéš [3].



Obr. 6 Mikroskopický snímek vlákna juty

Lněná vlákna

Lněná vlákna (viz obr. 7) jsou získávána ze stonků rostliny lnu setého. Sklizený len se musí máčet, lámat, třít a volchovat. Po všech úpravách zbude ca. 10 % k dalšímu použití. Zbýlých 90 % tvoří koudel a odpad. Koudel byla využívána jako těsnění vodovodních trubek. Lněná vlákna mají dobré tahové vlastnosti (viz tab. 3) [3].



Obr. 7 Mikroskopický snímek vlákna lnu

2.3 Matrice

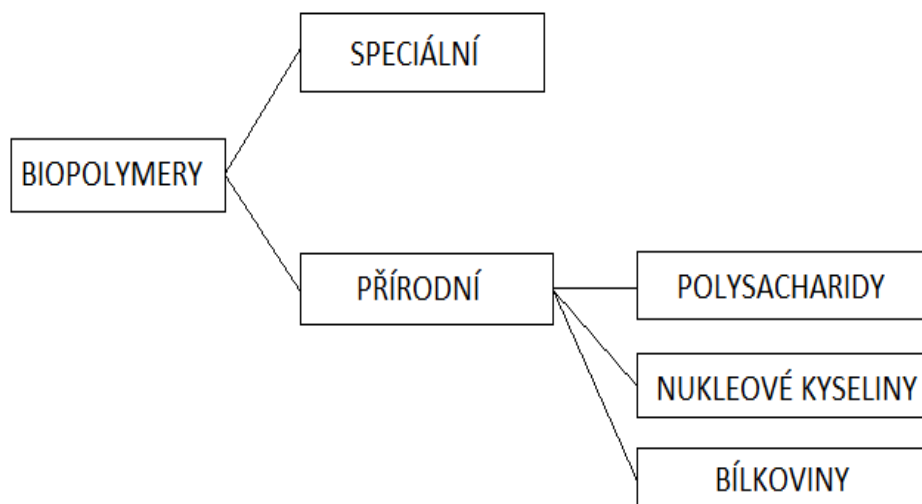
Matrice je v kompozitních materiálech spojitou fází zajišťující celistvost kompozitní struktury. Vyznačuje se horšími vlastnostmi než nespojitá fáze (výztuž). Matrice plní několik specifických funkcí. Chrání vlákna před mechanickým a chemickým poškozením, přenáší vnější napětí na vlákna, zajišťuje geometrickou polohu vláken a převedení namáhání z vlákna na vlákno. Mezi hlavní výhody polymerních matic patří odolnost proti chemickému a koroznímu zatížení, nízká hustota, která zajišťuje nízkou hmotnost vyrobených komponent. Nevýhodou je nízká teplotní odolnost a degradace vlivem UV záření. Jako polymerní matrice lze využít reaktoplasty, termoplasty přírodního nebo syntetického původu. Nejužívanější termoplastické matrice jsou PP, PA, PC atd. Reaktoplastické matrice jsou například epoxidové (EP), vinylesterové (VE) nebo fenol - formaldehydové pryskyřice (PF) atd. Mechanické vlastnosti výše jmenovaných polymerů jsou uvedeny v tab. 4 [10].

Tab. 4 Přehled vlastností vybraných matic [10]

Polymer	Pevnost v tahu [MPa]	Modul pružnosti [MPa]	Tažnost [%]	Hustota [kg/m ³]
PP	28 - 41	1100 - 1500	10 - 700	900
PA	76 - 83	2800 - 3400	60 - 300	1420
PC	62 - 76	2100 - 2800	110 - 130	1210
EP	35 - 90	2100 - 6000	1 - 10	1100 - 1400
PF	50 - 60	4400	1 - 3	1300

2.4 Biopolymery

U kompozitních materiálů lze v současnosti využívat jak přírodních výztuží, tak i přírodních biopolymerních matic. Biopolymery jsou makromolekulární organické látky produkované buď mikroorganismy, rostlinami či živočichy. Biopolymery lze i chemicky syntetizovat z biologických zdrojů, jako je cukr, škrob, olej, atd. (souhrnně biomasy). Polymery jsou také makromolekulární látky, ale biopolymery se výrazně liší stavbou. Ve stavbě biopolymerů jsou na rozdíl od polymerů obsaženy molekuly vodíku a kyslíku. I díky tomuto jevu mluvíme o biopolymerech jako o přirozeně degradovatelných látkách. Degradují za pomoci enzymů živých organismů na CO₂ či H₂O. Jak dlouho bude úplná degradace trvat je závislé na větším množství faktorů. Těmi jsou teplota, tlak, vlhkost, složení, stáří materiálu. Dobré podmínky pro degradaci zajistí kompostování. Vyplývá tedy, že biopolymery jsou děleny na přírodní a speciální (viz obr. 8) [15].



Obr. 8 Dělení biopolymerů

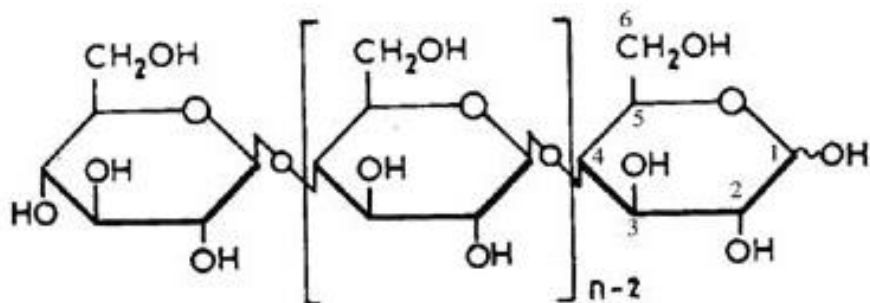
2.4.1 Biopolymery na bázi přírodního původu

Polysacharidy

Jsou tvořeny celulózou a škrobem. Celulóza má stavební funkci a škrob dodává energii. Polysacharidy jsou tvořeny (10 až 1000 -ci) [16] monosacharidovými jednotkami spojenými glykosidovými vazbami. To znamená na bázi poloacetolového uhlíku. Glykosidové vazby jsou trojího typu. O-glykosidové, kde je vazba zprostředkována atomem kyslíku. O-glykosidová vazba je typická pro oligosacharidy a polysacharidy. Dále známými vazbami jsou N-glykosidová a S-glykosidová .

Celulóza

Celulóza je základním stavebním prvkem rostlin. Je složena z beta-glukózy a jednotlivé jednotky jsou spojené vazbou β 1,4, kdy jednotky tvoří dlouhé nerozvětvené řetězce. Celulóza se nikdy v přírodě nevyskytuje samostatně, pouze v kombinaci s ligninem, hemicelulózou, pektiny, atd. Jedná se o nejrozšířenější biopolymer, na zemském povrchu ho ročně vzniká 10^{11} tun [16]. U každé rostliny je jiné množství celulózy, proto se využívají ty rostliny, které ji obsahují hodně (příkladem je bavlna s 92 % celulózy) [17] nebo ty, které rostou kvantitativně nejvíc (dřevo 50 % celulózy). Ohřevem celulózy dojde k jejímu rozkladu. Celulóza je pro většinu živočichů nestravitelná. Strávit ji dokážou býložravci, v jejichž trávicí trubici jsou symbiotické bakterie, které štěpí celulózu. Zvláštními případy živočichů trávicí celulózu jsou termity a hlemýždi zahradní. Na obr. 9 je zobrazen strukturní vzorec celulózy.



Obr. 9 Strukturní vzorec celulózy [18]

Škrob

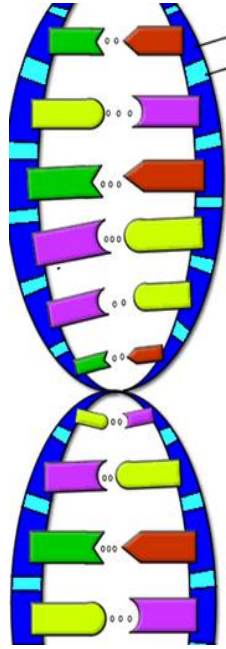
Hlavními složkami škrobu jsou bohatě větvený amylopektin a lineární amyulóza. Škrob je uložen ve formě zrn. Amyulóza tvoří 20 % škrobového zrna, skládá se z nerozvětveného glukózového řetězce ve tvaru šroubovice s O-glykosidovými vazbami α 1,4. Amylopektin tvoří zhruba 80 % škrobového zrna, základní řetězec má stejný jako amyulóza, ale na rozdíl od něj se po 20 až 30 jednotkách větví vazbou α 1,6. Jak již bylo napsáno výše, tak škrob dodává rostlině energii potřebnou k jejímu růstu. Zrna bývají tedy nejčastěji uložena ve hlízách, semenech, kořenech či plodech. Škrob ve vodě tvoří koloidní roztok (amyulóza se ve vodě rozpustí a amylopektin nabobtná). Škrob z rostlin je získáván mechanicky, to znamená, že se rozdrtí plodiny a zrna se oddělí vypráním [19].

Bílkoviny/Proteiny

Proteiny jsou makromolekulární látky, které obsahuje každá živá hmota. Protein je řetězec aminokyselin s peptidovou vazbou. Podle počtu aminokyselin rozlišujeme oligopeptidy (2 až 10), polypeptidy (11 až 100), vlastní bílkoviny (více než 100). Do $M = 10000$ se ještě jedná o peptid, když je $M \geq 10000$, tak už mluvíme o bílkovinách. Bílkoviny, jako součást každého živého organismu, mají různé funkce: stavební, transportní, skladovací, ochranné a obranné, zajišťující pohyb, katalytické, atd. [20].

Nukleové kyseliny

Nukleová kyselina je makromolekulární látka tvořená polynukleotidovým řetězcem, který má v sobě schovanou genetickou informaci organismu. K běžným nukleovým kyselinám patří kyselina deoxyribonukleová (DNA) a kyselina ribonukleová (RNA). Rozdíl mezi DNA a RNA je ve složení (u RNA se vyskytuje uracil, u DNA thymin), ale významnější rozdíl je ve funkčnosti. DNA totiž uchovává genetickou informaci a RNA dává informaci do pohybu. Dále je RNA méně stabilní. DNA tvoří dvě šroubovice, ve kterých jsou jednotlivá vlákna proti sobě (antiparalelně, viz obr. 10) [20].



Obr. 10 Strukturální vzorec DNA [21]

2.4.2 Speciální biopolymery

Speciální biopolymery vznikají z monomerů vyskytujících se v přírodě, které lze polymerovat. Tyto polymery nejsou výrobky živých organismů, ale jejich vlastnosti jsou stejné nebo podobné jako u přírodních biopolymerů. To znamená, že jsou biodegradovatelné. Zástupci speciálních biopolymerů jsou polyanhydridy, polyvinylalkoholy atd. S ohledem na řešenou problematiku bakalářské práce je v následujících odstavcích věnována pozornost polymeru PLA [17].

PLA

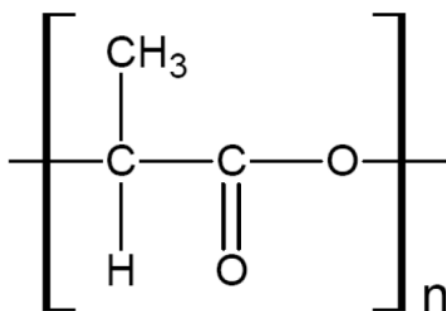
PLA (kyselina polymléčná) je lineární polymer kyseliny mléčné a také alifatický termoplastický polyester. Vyrábí se z rostlin, které obsahují škrob (převážně z kukuřice). Připravuje se polykondenzací kyseliny mléčné či katalytickou polymerací otvíráním kruhu laktidu.

Konečný produkt lze zpracovávat standardními technologickými procesy pro termoplasty, jako je vstřikování, vytlačování, odlévání, vyfukování nebo zvlákňování (z taveniny či roztoku). Vzhledem k hydrofilnímu charakteru materiálu je důležité před jeho zpracováním PLA polymer vysušit a zpracovatelskou teplotu udržet pod 200 °C, aby se zabránilo teplotní degradaci materiálu. PLA materiál má dobré mechanické vlastnosti blízké polyolefinům. Je poměrně vysoce transparentní, nerozpustný ve vodě, odolný vůči tukům a olejům, vyznačuje se dobrou odolností vůči UV záření a propustností pro plyny. Omezením je jeho nízká teplota skelného přechodu (45 - 60) °C [22], která omezuje jeho

aplikaci za vyšších teplot. V tab. 5 jsou uvedeny základní vlastnosti PLA a na obr. 11 jeho strukturní vzorec.

Tab. 5 Mechanické vlastnosti PLA [23]

Biopolymer	Pevnost v tahu [MPa]	Modul pružnosti [MPa]	Poměrné prodloužení [%]	Hustota [kg/m ³]
PLA	20 - 60	400 - 4000	2,5 - 6	1200 - 1300



Obr. 11 Strukturní vzorec PLA

PLA polymer a biodegradovatelné polymery lze obecně aplikovat v řadách odvětví. K nejvíce používaným patří folie a obaly. Používá se k výrobě spotřebního zboží (plastových vidliček, nožů, kelímků, talířků, atd), ale také v elektrotechnickém průmyslu. Velké zastoupení mají biopolymery také v medicíně, kde se využívají k výrobě pouzder medikamentů, obvazů, samovstřebatelných chirurgických nití, k výrobě hygienických potřeb apod. Biopolymery jsou aplikovány také v automobilovém průmyslu [24] (například pro výplň dveří). Biopolymery jsou aplikovány obecně tam, kde je potřeba nízké hmotnosti a možnost využít jejich kladných vlastností. Příklady použití jsou uvedeny na obr. 12 [25].



Obr. 12 Aplikační možnosti biopolymerů v automobilovém průmyslu (filtrovací box a části interiérů vozu [25])

2.5 Aplikační možnosti polymerních kompozitů

Polymerní kompozity lze vyrábět různými technologiemi, například ručním ukládáním, vakuovým zpracováním v autoklávu, lisováním, navíjením, vytlačováním atd. Každá technologie výroby je vhodná pro různé aplikace [10].

Polymerní kompozity lze aplikovat v odvětvích, kde je zapotřebí nízké hustoty a dobrých mechanických vlastností kompozitů. Nejprůběžnějším je použití v leteckém průmyslu, kde je nízká hmotnost nejdůležitějším aspektem při výrobě větších či menších letadel. Zde kompozitní materiál tvoří až 50 % z celého letadla. Dalším odvětvím průmyslu, kde jsou kompozitní materiály hojně využívány, je automobilový [24] a to se týká jak osobních, tak i nákladních vozů (viz obr. 13). Cílem použití kompozitních materiálů v automobilovém průmyslu je opět snížení celkové hmotnosti automobilů a tím zmenšení zatížení jejich náprav, snížení spotřeby pohonných hmot a vylepšení z environmentálního hlediska. Při výrobě lodí mají kompozitní materiály jak potřebnou nízkou hmotnost, ale i korozní (chemickou) odolnost proti mořské vodě. Kompozitní materiály našly uplatnění i ve sportu, například k výrobě sportovního náčiní: hokejek, tenisových raket, luků apod., kde se vždy jedná o zvýšení pevnosti a snížení hmotnosti. V medicíně našly svůj význam k výrobě implantátů a zařízení, jako například magnetická rezonance, rentgen.



Obr. 13 Aplikační možnosti polymerních kompozitů (sací potrubí s uhlíkovými vlákny v termoplastické matici [26], termoplast plněný dlouhými skleněnými vlákny [27] a příklady dílu použitých v automobilu [28])

3 Experimentální část

Experimentální část bakalářské práce se zabývá charakteristikou PLA, vláken vyztuže, výrobou granulátu, výrobou zkušebních těles vstřikováním a následným vyhodnocením fyzikálních a mechanických vlastností kompozitního materiálu vyztuženého (10 až 30) hm. % kokosových vláken s plazmatickou úpravou jejich povrchu a bez ní. V první řadě byl vyroben granulát a z něj vystříknuta zkušební tělesa, která byla testována dle mezinárodních standardů.

3.1 Charakteristika a příprava kompozitů

Kompozitní materiál na bázi PLA matrice a kokosových vláken byl zhotoven metodou granulace za studena na granulární lince Zamak EHP - 2x170di (viz obr. 14). K přípravě kompozitu byl použit polymer - kyselina polymléčná (PLA), obchodního označení Biopolymer 3251D, který jako jeden z mála produktů firmy NatureWorks LLC je vhodný pro vstřikování tenkostěnných součástí. Biopolymerní matrice byla vložena do násypky dvoušnekového vytlačovacího stroje, odkud byla dávkována do tavicí komory, kde byla účinkem teploty a tlaku (vyvolaného rotací šneku) plastifikována. V přední pozici šneku byla pomocí přídatného dávkovacího zařízení dávkována kokosová vlákna. Dávkování vláken v přední (homogenizační) části šneku mělo za cíl zabránit jejich tepelné degradaci a poškození smykovým namáháním při hnětení a plastikaci polymeru. Vytlačovaná struna kompozitu se po ochlazení ve vodní lázni sekala na granulát. Výsledkem granulace za studena byl granulát s obsahem (10 až 30) hm. % vláken kokosu.

Kokosová vlákna jsou získávána z plodů palm (ořechů). Kokosová vlákna jsou obsažena ve slupce ořechu, která je namáčená ve slané vodě, kde se uvolňují svazky vláken. Svazky jsou následně rozvolňovány, zbaveny nečistot a tuků. Největšími producenty kokosových vláken jsou Indie, Srí Lanka a Vietnam.

Vlákna použitá k výrobě kompozitu (viz obr. 15) byla před samotnou granulací namleta na optimální délku (0,5 až 2) mm pomocí nožového střížného mlýnu Retsch SM 300 s cyklónovým odlučovačem, pracujícím s otáčkami 3000 ot/min a se sítí s lichoběžníkovými otvory 0,75 mm. Plazmatická úprava povrchu kokosových vláken za účelem zvýšení jejich smáčivosti a povrchové energie k polymerní matrici byla provedena ve spolupráci s firmou MSV Systems s.r.o. Plazmatická úprava probíhala při nízkém tlaku za teploty (60 až 70) °C po dobu 3 sekund na zařízení s invertorovým zdrojem, dvěma elektrodami a dopravním pásem. Při delším působení plazmy by byla kokosová vlákna spálena. Modifikace povrchu vláken pomocí objemového plazmového výboje byla založena na čistě fyzikálním principu bez použití pracovního plynu nebo jiných

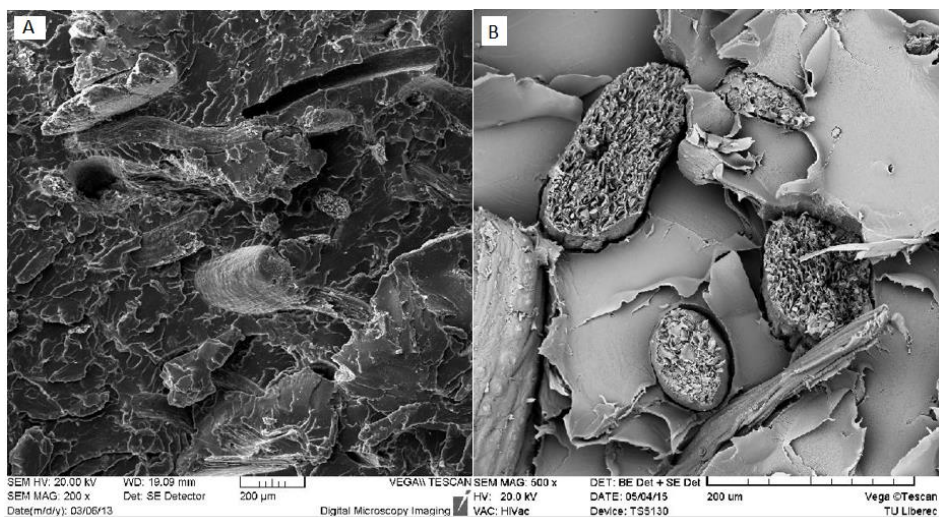
chemických látek. Mikroskopické snímky plochy kompozitního výstřiku pro posouzení adheze vláken k matrici, vytvořené pomocí rastrovací (skenovací) elektronové mikroskopie ve spolupráci s katedrou materiálového inženýrství FT TUL, jsou znázorněny na obr. 16. Před vlastní granulací byla vlákna vzhledem k hydrofilnímu charakteru sušena v horkovzdušné sušárně při teplotě 80 °C po dobu 3 hodin.



Obr. 14 Granulační linka Zamak



Obr. 15 Namletá kokosová vlákna (1,5 X)



Obr. 16 Lomová plocha kompozitu PLA
 A) bez plazmatické úpravy povrchu vláken B) s plazmatickou úpravou povrchu vláken

3.2 Výroba zkušebních těles vstřikováním

Pro hodnocení fyzikálně mechanických vlastností kompozitů v závislosti na množství kokosových vláken byla vyrobena zkušební tělesa typu 1A (oboustranná lopatka) dle normy ČSN EN ISO 3167 na vstřikovacím stroji Arburg 270 S 400 – 100 (viz obr. 17). Zkušební tělesa jsou určena pro stanovení tahových charakteristik materiálu a jednoduchým obrobením těchto víceúčelových zkušebních těles bylo možné získat zkušební tělesa ve tvaru hranolu pro testování rázové houževnatosti a ohybových vlastností kompozitu. Před vstřikováním bylo nutné granulát sušit za podmínek 50 °C po dobu 4 hodin. Zkušební tělesa byla vstřikována v souladu s mezinárodním standardem ČSN EN ISO 294 - 1 za technologických podmínek uvedených v tab. 6.



Obr. 17 Vstřikovací stroj Arburg 270 S 400 - 100

Tab. 6 Technologické podmínky vstřikování

Parametr	Hodnota	Jednotka
Teplota taveniny (viz teplotní profil tavící komory)	180 až 190	°C
Teplota temperačního média formy	40	°C
Doba cyklu	60	s
Doba dotlaku	40	s
Velikost dotlaku	40	Mpa
Velikost dávky	40	cm ³
Bod přepnutí na dotlak	16	cm ³
Vstřikovací rychlost	30	cm ³ /s
Teplotní profil tavící komory vstřikovacího stroje		
Násypka	40	°C
4. zóna	160	°C
3. zóna	170	°C
2. zóna	180	°C
1. zóna	190	°C
Tryska	190	°C

3.3 Stanovení hustoty kompozitů

Hustota kompozitů byla stanovena imerzní metodou v souladu s mezinárodním standardem ČSN EN ISO 1183 – 1 [29]. Podstatou imerzní metody je, že byl zvážen vzorek (o hmotnosti větší než dva gramy) na vzduchu a v imerzní kapalině za standardní teploty 23 °C pomocí analytické váhy AND GF 300 (viz obr. 18). Jako imerzní kapalina byl použit methanol. Od každé šarže kompozitu byly zváženy vždy tři vzorky, jejichž výsledky byly zprůměrovány a uvedeny v tab. 7. Hustota jednotlivých vzorků byla stanovena dle rovnice (1).

$$\rho_s = \frac{m_{s,A} \times \rho_{IL}}{m_{s,A} - m_{s,IL}} \quad (1)$$

kde je

ρ_s	hustota zkušební vzorku o teplotě 23 °C	[kg/m ³]
$m_{s,A}$	zdánlivá hmotnost zkušební vzorku na vzduchu	[kg]
$m_{s,IL}$	zdánlivá hmotnost zkušební vzorku v imerzní kapalině	[kg]
ρ_{IL}	hustota imerzní kapaliny o teplotě 23 °C	[kg/m ³]



Obr. 18 Analytické váhy AND GF 300

Tab. 7 Hustota kompozitních výstřiků

Hustota [kg/m ³]		
PLA matrice		1247,0 ± 1,4
PLA + kokosová vlákna bez plazmatické úpravy povrchu s:	10 %	1247,9 ± 0,8
	20 %	1254,0 ± 1,6
	30 %	1261,6 ± 2,3
PLA + kokosová vlákna s plazmatickou úpravou povrchu s:	10 %	1258,0 ± 2,2
	20 %	1275,1 ± 4,6
	30 %	1295,3 ± 2,8

3.4 Stanovení tvrdosti kompozitů metodou Shore

Měření tvrdosti bylo provedeno na tvrdoměru Shore typu D od firmy Instron (viz obr. 19). Tvrdost Shore byla měřena na vzorku o tloušťce 8 mm, která byla dosažena vrstvením dvou vzorků na sebe v souladu s mezinárodním standardem ČSN EN ISO 868 [30]. Měření bylo prováděno tak, že se zkušební vzorky umístily na tvrdou rovnou podložku a vzdálenost hrotu od okraje zkušebního vzorku byla 9 mm, tak aby opěrné patky dosedaly rovně na plochu a měřící místa byla od sebe vzdálena 6 mm. Voleno bylo zatížení 50 N, což bylo dáno typem měření metodou Shore D. Měření bylo prováděno na osmi místech a hodnota tvrdosti byla stanovena po patnácti sekundách od okamžiku docílení pevného kontaktu mezi opěrnou patkou a zkušebním tělesem. Zprůměrované výsledky a směrodatné odchylky jsou uvedeny v tab. 8. Měření probíhalo při standardních podmínkách prostředí 23/50 v souladu s ČSN EN ISO 291.



Obr. 19 Tvrdoměr Shore

Tab. 8 Hodnoty tvrdostí Shore pro PLA a jeho kompozit

Tvrdost Shore [-]		
PLA matrice		79,6 ± 0,7
PLA + kokosová vlákna bez plazmatické úpravy povrchu s:	10 %	79,5 ± 0,6
	20 %	80,2 ± 0,6
	30 %	80,5 ± 0,7
PLA + kokosová vlákna s plazmatickou úpravou povrchu s:	10 %	80,3 ± 0,5
	20 %	80,8 ± 0,5
	30 %	81,7 ± 0,8

3.5 Stanovení rázové houževnatosti kompozitů metodou Charpy

Podstatou zkoušky rázové houževnatosti Charpy dle ČSN EN ISO 179 - 1 [31] je umístění vzorku na podpěry vzdálené 64 mm a jeho následné přeražení. Rázová houževnatost byla stanovena za standardní teploty (23 °C) i za teploty pod bodem mrazu (-35 °C), a to s ohledem na předpokládané aplikace kompozitů v automobilovém průmyslu, kde se standardně hodnotí rázová houževnatost i za bodu mrazu. Před započítáním zkoušky byl přístroj zkalibrován a vybráno rázové kladivo tak, aby nominální energie potřebná k přeražení tělesa ležela mezi (10 až 80) % potenciální energie kladiva. Experimentálním měřením bylo vybráno kladivo o velikosti 2 J. Dále bylo provedeno měření naslepo ke zjištění ztrátové energie třením. Zkušební vzorky pro stanovení rázové houževnatosti o rozměrech (80x10x4) mm byly mechanicky obrobny ze střední části

víceúčelových zkušebních těles. Pro teplotu zkušebních vzorků při teplotě -35 °C byl použit laboratorní mrazicí box, kde byly vzorky uloženy 24 hodin. Při přerážení vzorků bylo kladivo upevněno do základní pozice, na podpěry umístěn zkušební vzorek, který byl přerážen, přičemž směr rázu byl veden na užší stranu zkušebního tělesa (zkouška odpovídala metodě ISO 179 - 1eU). Ze zaznamenané korigované energie spotřebované k přerážení zkušebního tělesa se stanovila rázová houževnatost Charpy v souladu s rovnicí (2). Průměrné hodnoty včetně směrodatných odchylek jsou uvedeny v tab. 9. U všech zkušebních těles kompozitu bylo zaznamenáno úplné přerážení, které odpovídá typu " C " dle ČSN EN ISO 179 - 1.

$$a_{cu} = \frac{E_c}{h \cdot b} \times 10^3 \quad (2)$$

kde je

E_c	energie spotřebovaná při přerážení zkušebního tělesa	[J]
h	tloušťka zkušebního tělesa	[mm]
b	šířka zkušebního tělesa	[mm]
a_{cu}	rázová houževnatost Charpy	[kJ/m ²]

Tab. 9 Rázová houževnatost Charpy pro PLA a jeho kompozit

Rázová houževnatost Charpy [kJ/m ²]			
Teplota (°C)		23 °C	- 35 °C
PLA matrice		18,8 ± 2,3	25,1 ± 2,5
PLA + kokosová vlákna bez plazmatické úpravy povrchu s:	10 %	10,6 ± 1,7	12,1 ± 0,9
	20 %	9,0 ± 1,8	10,2 ± 1,2
	30 %	8,6 ± 0,9	11,4 ± 1,3
PLA + kokosová vlákna s plazmatickou úpravou povrchu s:	10 %	8,2 ± 1,2	8,9 ± 1,0
	20 %	7,1 ± 1,2	7,5 ± 1,5
	30 %	7,7 ± 1,3	8,9 ± 1,2



Obr. 20 Testovací zařízení Resil 5.5 CEAST

3.6 Stanovení ohybových vlastností kompozitů

Stanovení ohybových vlastností metodou třibodového ohybu: pevnosti v ohybu a modulu pružnosti v ohybu, bylo provedeno na zařízení Hounsfield H10KT (viz obr. 21) v souladu s mezinárodním standardem ČSN EN ISO 178 [32]. Měření bylo prováděno vždy na pěti vzorcích každé šarže kompozitu. Podstatou zkoušky je, že zkušební tělesa o rozměrech (80x10x4) mm jsou umístěna na dvou podporách vzdálených od sebe 64 mm. Zkušební tělesa byla zatěžována trnem konstantní rychlostí 2 mm/min tak, aby bylo zkušební těleso zatíženo uprostřed jeho délky. Zkušební tělesa byla zatěžována až do okamžiku porušení. Výsledkem zkoušky je grafická závislost ohybového napětí na deformaci tělesa. Hodnota pevnosti v ohybu byla odečtena přímo z grafu (je to nejvyšší napětí v ohybu, které zkušební těleso sneslo během zkoušky ohybem) a modul pružnosti v ohybu byl vypočten z napětí a deformace odpovídající hodnotám deformace ohybem $\varepsilon_{f1} = 0,05 \%$ a $\varepsilon_{f2} = 0,25 \%$ dle rovnice (3).

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

kde je

E_f	modul pružnosti v ohybu	[MPa]
σ_{f1}	napětí v ohybu při deformaci $\varepsilon_{f1} = 0,05 \%$	[MPa]
σ_{f2}	napětí v ohybu při deformaci $\varepsilon_{f2} = 0,25 \%$	[MPa]

Výsledné průměrné hodnoty pevnosti v ohybu a modulu pružnosti v ohybu jsou i se směrodatnými odchylkami uvedeny v tab. 10 a v tab. 11.



Obr. 21 Zařízení Hounsfield H10KT

Tab. 10 Pevnost v ohybu pro PLA a jeho kompozit

Pevnost v ohybu [MPa]		
PLA matrice		91,9 ± 3,0
PLA + kokosová vlákna bez plazmatické úpravy povrchu s:	10 %	87,7 ± 1,5
	20 %	86,9 ± 0,8
	30 %	91,4 ± 1,0
PLA + kokosová vlákna s plazmatickou úpravou povrchu s:	10 %	91,0 ± 6,7
	20 %	96,2 ± 1,6
	30 %	92,3 ± 2,7

Tab. 11 Modul pružnosti v ohybu pro PLA a jeho kompozit

Modul pružnosti v ohybu [MPa]		
PLA matrice		3168 ± 115
PLA + kokosová vlákna bez plazmatické úpravy povrchu s:	10 %	3366 ± 20
	20 %	3474 ± 50
	30 %	3618 ± 40
PLA + kokosová vlákna s plazmatickou úpravou povrchu s:	10 %	4545 ± 142
	20 %	4680 ± 74
	30 %	4991 ± 122

3.7 Stanovení tahových vlastností kompozitů

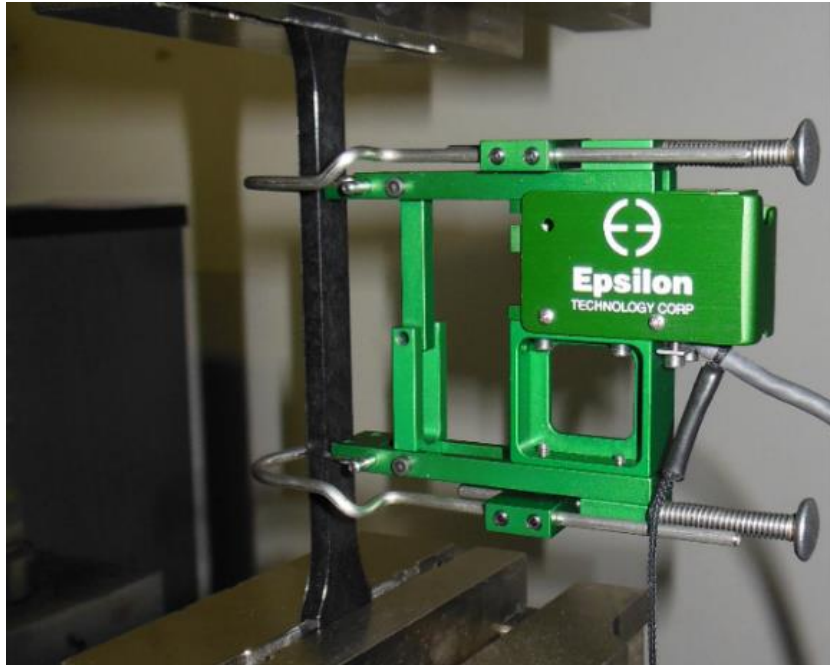
3.7.1 Stanovení modulu pružnosti v tahu

Měření probíhalo v souladu s mezinárodním standardem ČSN EN ISO 527-1/2 [33] za standardních podmínek 23/50 na zkušebním zařízení TiraTest 2300. Zkušební vzorek ve tvaru víceúčelového zkušebního tělesa typu byl osazen průtahoměrem Epsilon s počáteční délkou $L_0 = 50$ mm (viz obr. 22) a zatěžován byl ve směru své hlavní podélné osy rychlostí 1 mm/min, dokud nedosáhla zatěžující síla své předem zvolené hodnoty. Hodnota modulu pružnosti v tahu byla stanovena jako sečna (označena červeně) křivky napětí a poměrného prodloužení (viz obr. 23) mezi body odpovídající deformacím 0,05 % a 0,25 %, dle rovnice (4). Testováno bylo vždy pět kusů od každé šarže kompozitu. Průměrné výsledky se směrodatnými odchylkami jsou zpracovány v tab. 12.

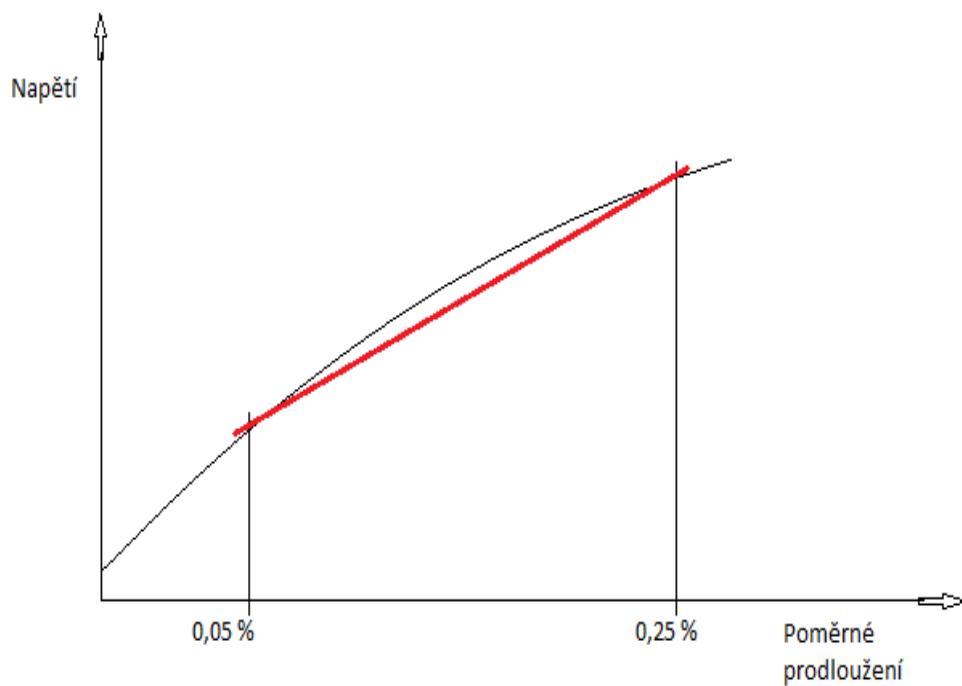
$$E_t = \frac{\sigma_{t2} - \sigma_{t1}}{\varepsilon_{t2} - \varepsilon_{t1}} \quad (4)$$

kde je

E_t	modul pružnosti v tahu	[MPa]
σ_{t1}	napětí v tahu při deformaci $\varepsilon_{t1} = 0,05 \%$	[MPa]
σ_{t2}	napětí v tahu při deformaci $\varepsilon_{t2} = 0,25 \%$	[MPa]



Obr. 22 Zkušební těleso s průtahoměrem Epsilon.



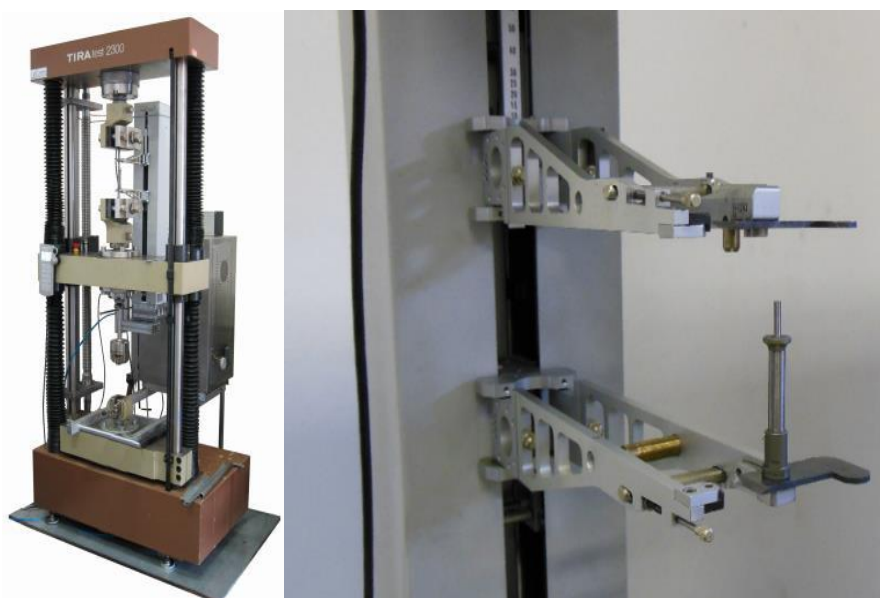
Obr. 23 Sečna křivky napětí a poměrného prodloužení

Tab. 12 Modul pružnosti v tahu pro PLA a jeho kompozit

Modul pružnosti v tahu [MPa]		
PLA matrice		3394 ± 84
PLA + kokosová vlákna bez plazmatické úpravy povrchu s:	10 %	3614 ± 58
	20 %	3852 ± 113
	30 %	3975 ± 112
PLA + kokosová vlákna s plazmatickou úpravou povrchu s:	10 %	4241 ± 39
	20 %	4542 ± 50
	30 %	4869 ± 111

3.7.2 Stanovení meze pevnosti a poměrného prodloužení

Měření probíhalo v souladu s mezinárodním standardem ČSN EN ISO 527-1/2 [33] za standardních podmínek 23/50 na zkušebním zařízení TiraTest 2300 opatřeným průtahoměrem MFN (viz obr. 24) s počáteční měřenou délkou $L_0 = 80$ mm. Zatěžovací rychlost byla 50 mm/min. Zkušební vzorky byly zatěžovány až do okamžiku porušení. Testováno bylo vždy deset zkušebních vzorků od každé šarže. Výsledky tahových vlastností: mez pevnosti, poměrné prodloužení na mezi pevnosti a poměrné prodloužení při přetržení (celková tažnost) byly zprůměrovány a spolu se směrodatnými odchylkami jsou uvedeny v tab. 13.



Obr. 24 Zkušební zařízení TiraTest 2300 a průtahoměr MFN

Tab. 13 Užité mechanické vlastnosti PLA a jeho kompozitu

Veličina		$\sigma_y = \sigma_m$	σ_b	ϵ_m	ϵ_b
PLA matrice		66,0 ± 2,1	60,2 ± 4,4	2,3 ± 0,2	3,5 ± 0,8
PLA + kokosová vlákna bez plazmatické úpravy povrchu s:	10 %	61,7 ± 1,7	61,7 ± 1,7	2,0 ± 0,1	2,0 ± 0,1
	20 %	57,6 ± 0,5	57,6 ± 0,5	1,6 ± 0,1	1,6 ± 0,1
	30 %	56,0 ± 2,6	56,0 ± 2,6	1,6 ± 0,1	1,6 ± 0,1
PLA + kokosová vlákna s plazmatickou úpravou povrchu s:	10 %	59,4 ± 0,7	59,1 ± 0,7	1,8 ± 0,1	1,9 ± 0,1
	20 %	57,3 ± 0,6	57,1 ± 0,6	1,7 ± 0,1	1,8 ± 0,1
	30 %	56,1 ± 1,3	56,1 ± 1,3	1,5 ± 0,1	1,5 ± 0,1

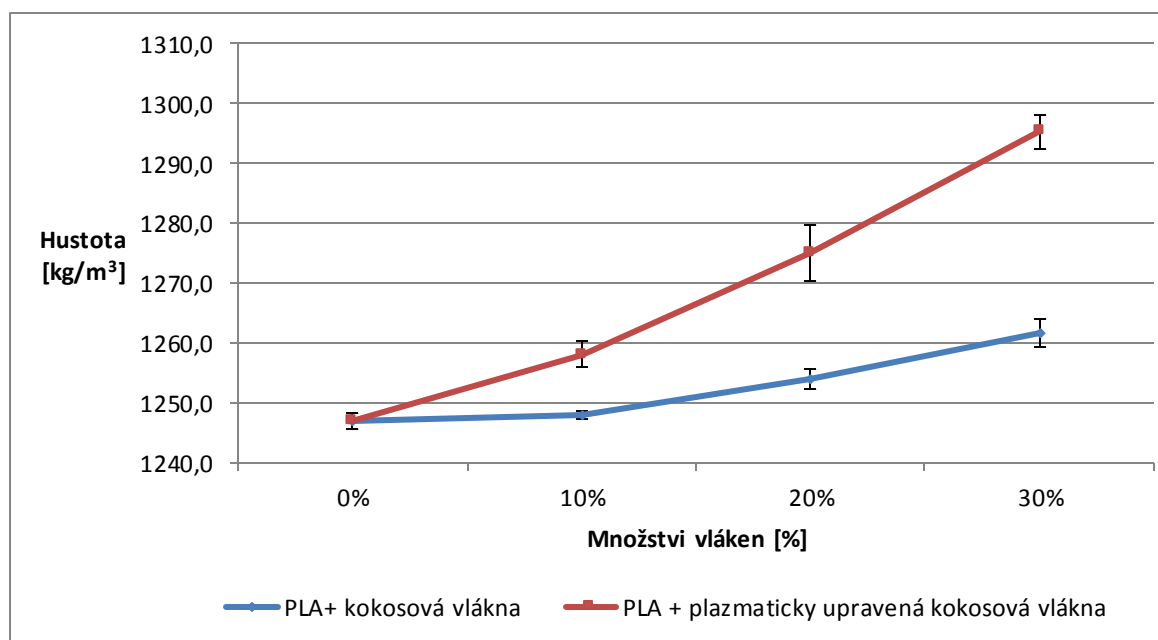
kde je

σ_y	napětí na mezi kluzu	[MPa]
σ_m	mez pevnosti	[MPa]
σ_b	napětí při přetržení	[MPa]
ϵ_m	poměrné prodloužení na mezi kluzu	[%]
ϵ_b	poměrné prodloužení při přetržení	[%]

4 Vyhodnocení výsledků a jejich diskuse

4.1 Vyhodnocení hustoty kompozitů

Hustota byla měřena imerzní metodou dle ČSN EN ISO 1183-1. Výsledky byly zpracovány do tabulky (viz tab. 7), ze které byla vypracována grafická závislost hustoty na hmotnostním obsahu vláken s plazmatickou úpravou jejich povrchu a bez ní (viz obr. 25). Z obr. 25 je patrné, že hustota kompozitních výstřiků mírně roste se zvyšujícím se obsahem vláken v matrici PLA. Nejvyšší hustoty dosáhl zkušební vzorek s 30 hm. % plazmaticky upravených kokosových vláken a to konkrétně $(1295,3 \pm 2,8) \text{ kg/m}^3$, což oproti čistému PLA tvoří rozdíl 48 kg/m^3 (3,7 %). U kompozitu s kokosovými vlákny je při každém hm. % hustota nižší než u kompozitu s plazmaticky upravenými kokosovými vlákny, například kompozit PLA s 30 hm. % vláken kokosu má hustotu oproti kompozitu s plazmaticky upravenými vlákny o 34 kg/m^3 nižší (respektive o 2,6 %).

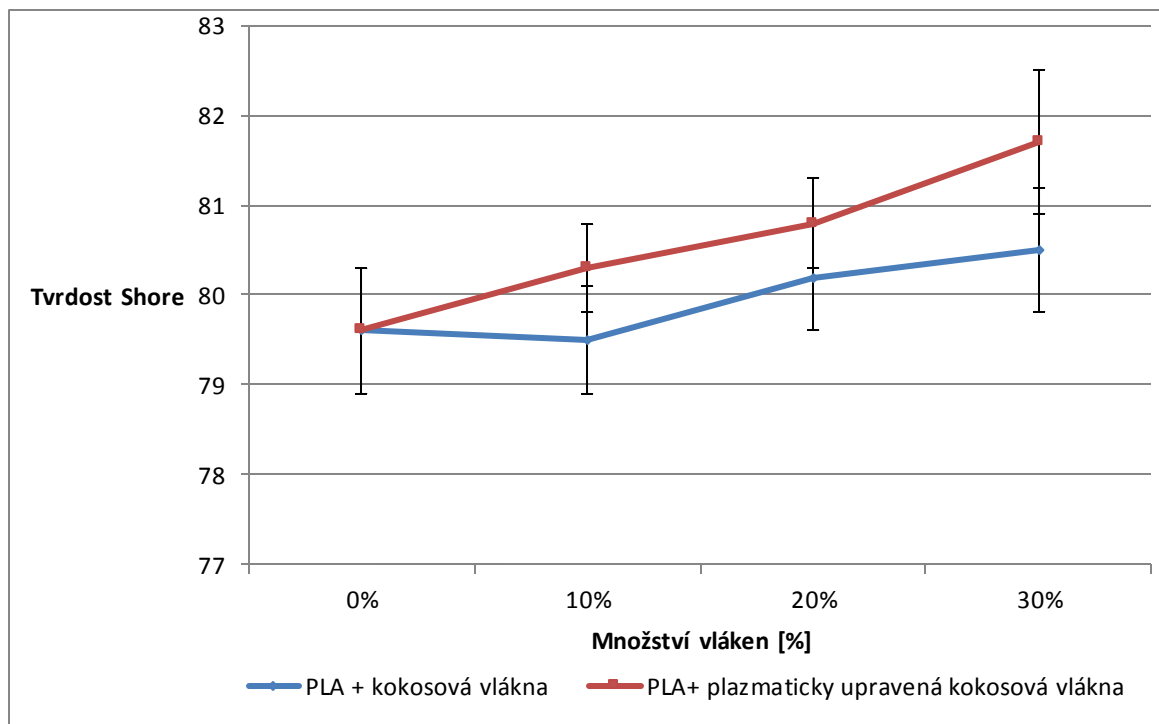


Obr. 25 Porovnání hustoty kompozitů na bázi PLA matrice a kokosových vláken

4.2 Vyhodnocení tvrdosti Shore kompozitů

Tvrdość Shore byla stanovena na tvrdoměru Shore typu D dle mezinárodního standardu ČSN EN ISO 868. Výsledky byly zpracovány do tabulky (viz tab. 8) a graficky, viz obr. 26. Z této grafické závislosti tvrdosti kompozitu Shore D na obsahu vlákené výztuže nelze jednoznačně konstatovat, že s vyšším obsahem vláken se zvyšuje tvrdost. Obdobně nelze jednoznačně stanovit, že s plazmatickou úpravou povrchu vláken bude dosaženo zvýšení tvrdosti kompozitu, a to s ohledem na rozptyl měřených hodnot tvrdosti vyjádřený směrodatnou odchylkou. Tvrdość Shore s vyšším hm. % přídavných vláken

zůstává v podstatě stejná. Závěrem lze tedy konstatovat, že množství vláken nemá vliv na tvrdost kompozitního materiálu.

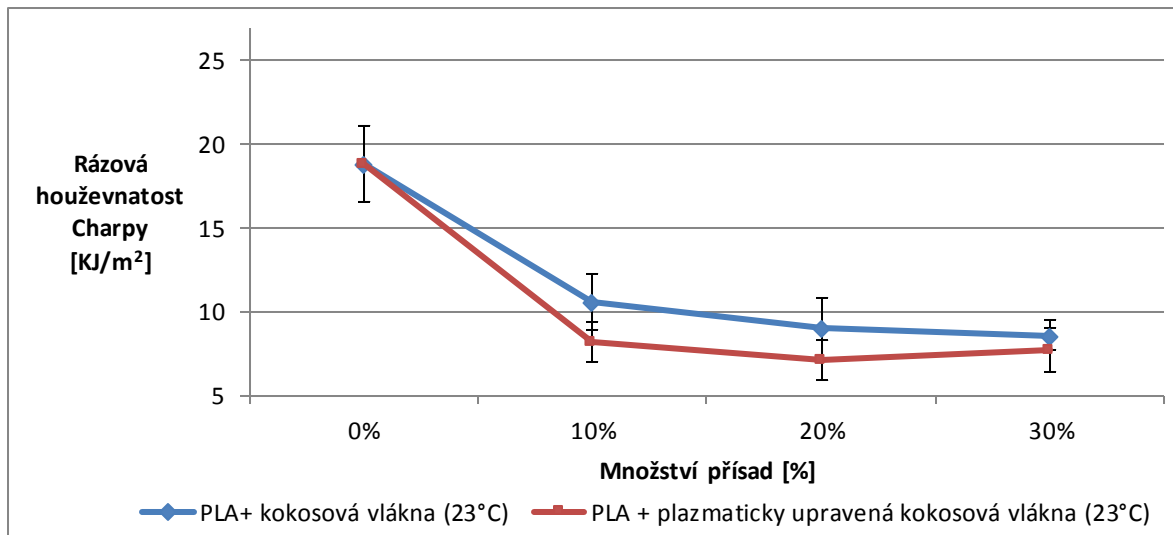


Obr. 26 Porovnání tvrdosti kompozitů na bázi PLA matrice a kokosových vláken

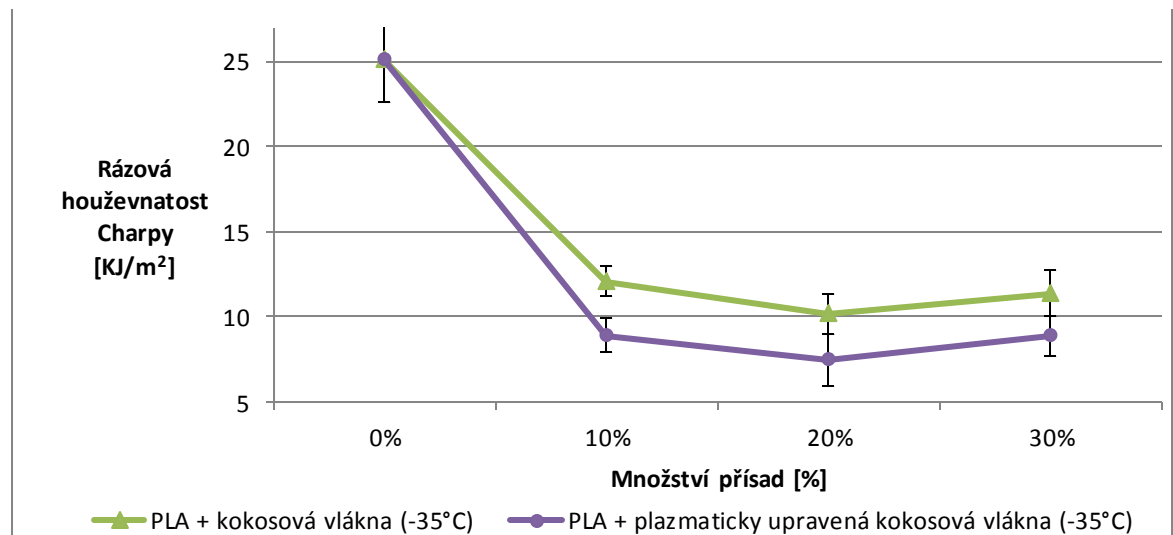
4.3 Vyhodnocení rázové houževnatosti kompozitů

Rázová houževnatost Charpy byla stanovena v souladu s mezinárodními standardy ČSN EN ISO 179-1 za standardní teploty 23 °C a za teploty pod bodem mrazu -35 °C. Výsledky byly zpracovány do tabulky (viz tab. 9) a graficky, viz obr. 27 a obr. 28. Z průběhu změny rázové houževnatosti kompozitů s PLA matricí je zřejmé, že přidáním kokosových vláken dochází k poklesu houževnatosti materiálu, a to jak za standardní teploty, tak i za teploty pod bodem mrazu (viz obr. 27 a obr. 28). Například u kompozitu s 30 hm. % kokosových vláken za standardních podmínek zkoušení 23/50 je zaznamenán pokles rázové houževnatosti Charpy o 54 % oproti čisté PLA matrici (respektive o 59 % v případě plazmatické úpravy povrchu vláken). V případě kompozitů s plazmatickou úpravou povrchu kokosových vláken je pokles rázové houževnatosti Charpy větší než u kompozitů s kokosovými vlákny bez povrchové úpravy plazmou.

Změna rázové houževnatosti Charpy u kompozitů při teplotě 23 °C a - 35 °C je obdobná (ca. 54 % při 30 hm. % vláken kokosu v matrici PLA), neboť v obou případech se kompozit nachází v oblasti pod teplotou skelného přechodu, která je u daného PLA materiálu přibližně 60 °C [22].



Obr. 27 Porovnání rázové houževnatosti Charpy kompozitů na bázi PLA matrice a kokosových vláken při 23 °C



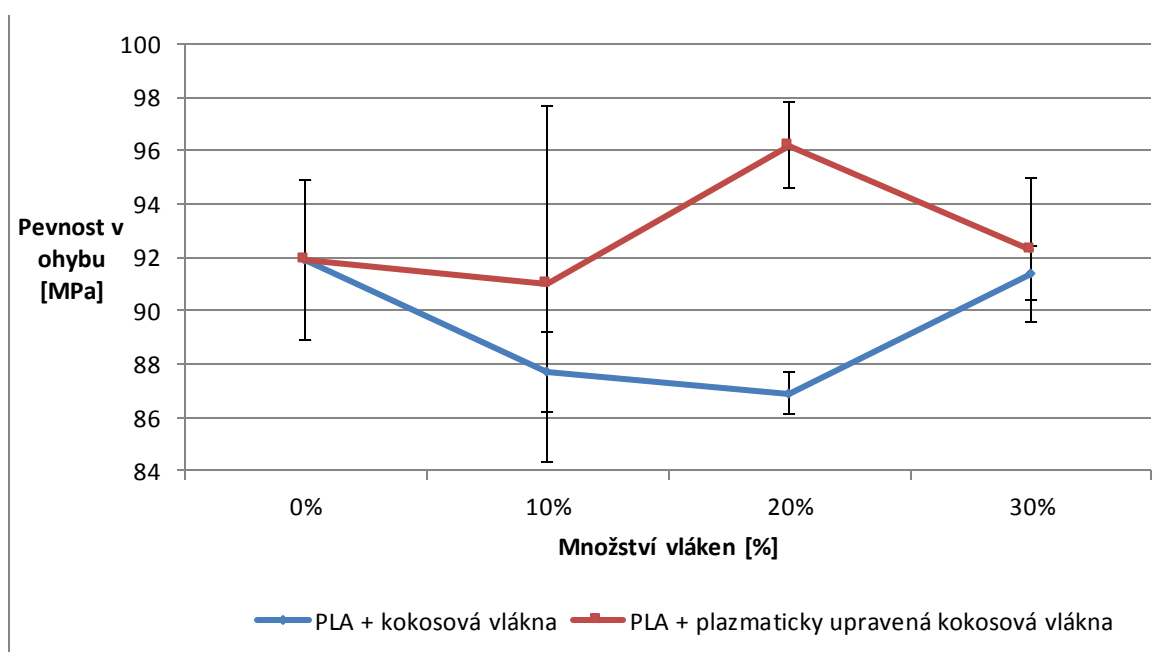
Obr. 28 Porovnání rázové houževnatosti Charpy kompozitů na bázi PLA matrice a kokosových vláken při - 35 °C

4.4 Vyhodnocení ohybových vlastností kompozitů

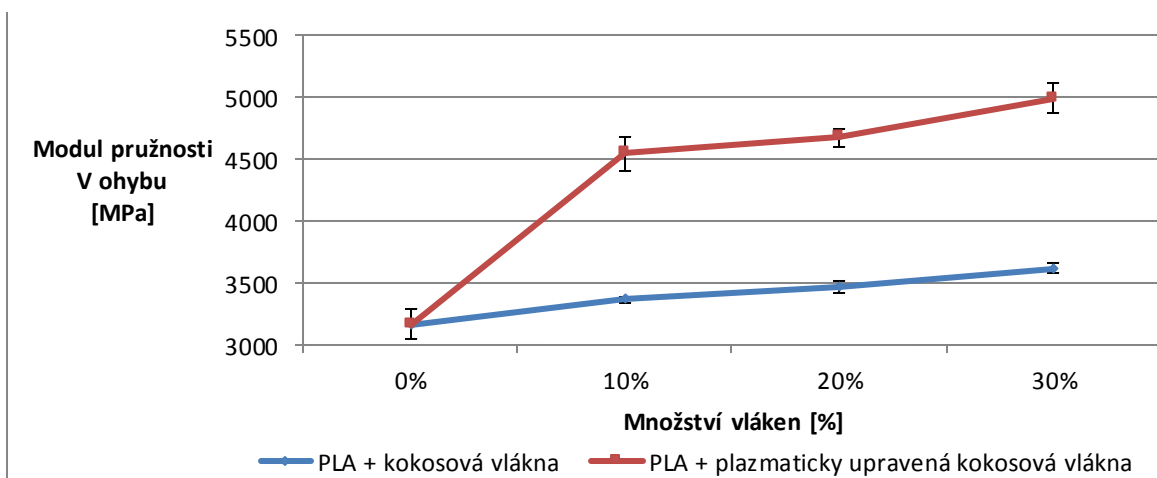
Ohybové vlastnosti byly stanoveny podle mezinárodního standardu ČSN EN ISO 178 a jejich výsledky jsou uvedeny v tab. 10 a tab. 11 a graficky znázorněny na obr. 29 a obr. 30. V tab. 10 a na obr. 29 jsou uvedeny pevnosti v ohybu a v tab. 11, respektive na obr. 30, moduly pružnosti v ohybu v závislosti na množství vláken a jejich úpravy povrchu. Z grafické závislosti modulu pružnosti v ohybu na hmotnostním podílu vláken (viz obr. 30) lze konstatovat, že modul pružnosti v ohybu roste s rostoucím množstvím vláken, a to zejména u kompozitu s plazmatickou úpravou povrchu vláken. U kompozitu s 30 hm. % plazmaticky upravenými kokosovými vlákny dosahuje hodnoty (4991 ± 122) MPa,

zatímco u kompozitu bez povrchové úpravy vláken, při stejném hmotnostním zastoupení vláken v matrici, dosahuje hodnoty (3618 ± 40) MPa tedy o 28 % méně. V kompozitu s (10 až 30) hm. % vláken (s plazmatickou úpravou povrchu) došlo ke zvýšení modulu pružnosti v ohybu vzhledem k základní matrici o 30 %, 32%, respektive 36 %, zatímco u kompozitu bez úpravy povrchu kokosových vláken dochází ke změně modulu pružnosti v ohybu pouze o 6 %, 9 %, 12 %.

Pevnost v ohybu nevykazuje takovéto změny (viz obr. 29). Z naměřených výsledků a s ohledem na velikost směrodatných odchylek nelze jednoznačně konstatovat pozitivní nebo negativní účinek kokosových vláken v PLA matrici na pevnost kompozitního systému.



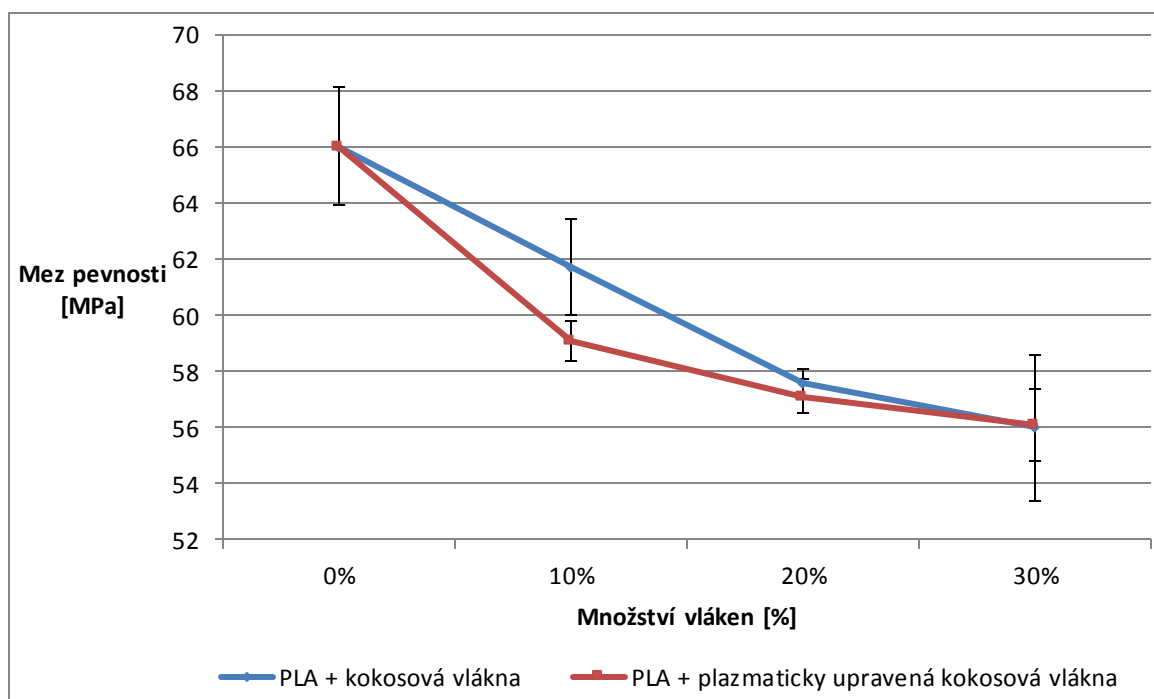
Obr. 29 Porovnání pevnosti v ohybu u kompozitů na bázi PLA matrice a kokosových vláken



Obr. 30 Porovnání modulu pružnosti v ohybu kompozitů na bázi PLA matrice a kokosových vláken

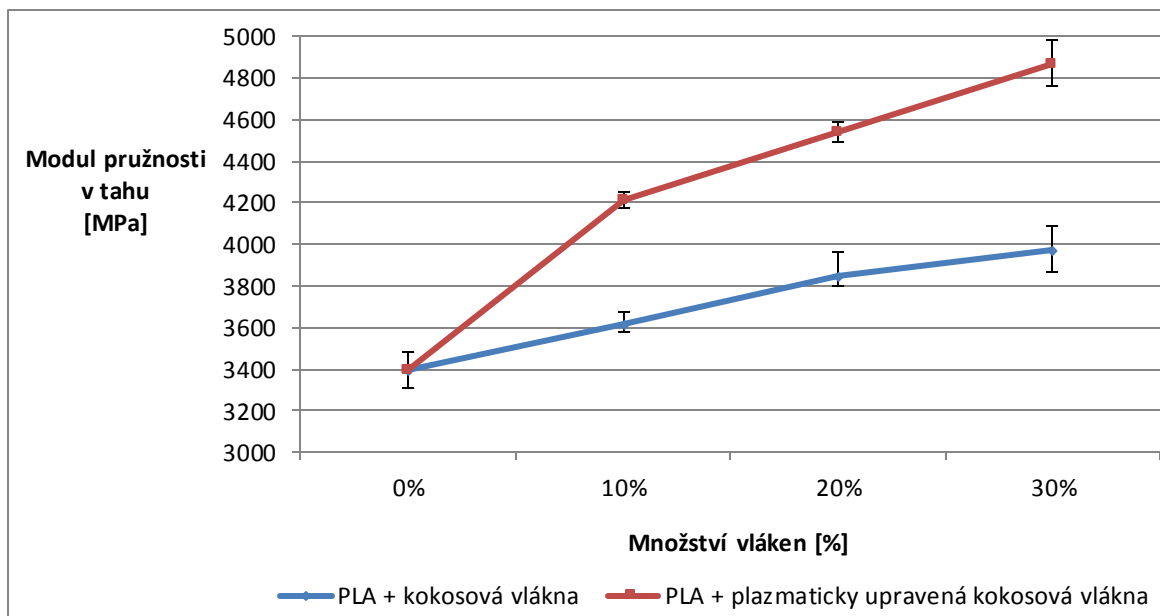
4.5 Vyhodnocení tahových vlastností kompozitů

Tahové vlastnosti byly hodnoceny v souladu s mezinárodními standardy ČSN EN ISO 527-1/2 za standardních podmínek 23/50. Výsledné hodnoty z měření jsou uvedeny v tab. 12 a tab. 13, respektive na obr. 31 až obr. 33. Z obr. 31 až obr. 33 je patrné, že s vyšším zastoupením kokosových vláken dochází k poklesu meze pevnosti a poměrného prodloužení při přetržení (tj. celkové tažnosti) a k nárůstu modulu pružnosti v tahu. V případě změny modulu pružnosti v tahu je lepších výsledků dosahováno u kompozitů s plazmatickou úpravou vláken. V případě hodnocení meze pevnosti v tahu lze konstatovat, že postupným zvyšováním podílu vlákenné výztuže v matrici PLA dochází k poklesu pevnosti a to při 30 hm. % kokosových vláken v matrici, až o 15 % nezávisle na povrchové úpravě vláken.



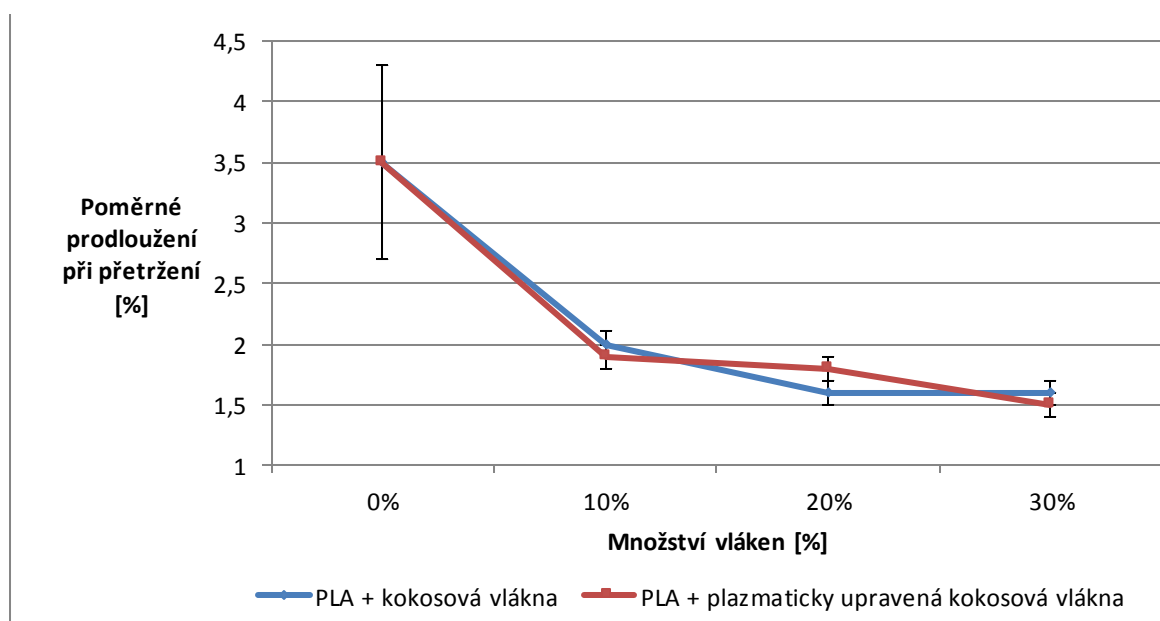
Obr. 31 Porovnání mezí pevnosti kompozitů na bázi PLA matrice a kokosových vláken

V případě hodnocení modulu pružnosti v tahu bylo u kompozitu s 30 hm. % plazmaticky upravených kokosových vláken zaznamenána hodnota modulu pružnosti v tahu (4869 ± 122) MPa, což představuje nárůst o 30 % vzhledem k PLA matrici, zatímco v případě kompozitu bez povrchové úpravy vláken (při stejném hmotnostním podílu vláken v matrici) je tento nárůst poloviční, tedy pouze o 15 %.



Obr. 32 Porovnání modulu pružnosti v tahu u kompozitů na bázi PLA matrice a kokosových vláken

V případě poměrného prodloužení při přetržení (celkové tažnosti), dochází k postupnému snižování tažnosti kompozitního dílu, a to až o 57 % při 30 hm. % kokosových vláken v matrici PLA nezávisle na povrchové úpravě vláknové výztuže (viz obr. 33).



Obr. 33 Porovnání poměrných prodloužení při přetržení u kompozitů na bázi PLA matrice a kokosových vláken

5 Závěr

Biopolymery nejsou doposud zcela plnohodnotně probádanou oblastí. Jejich potenciál je velký, ale prozatím je brzdí jejich vyšší výrobní cena. Potenciál je sledován hlavně z environmentálního hlediska v jejich v biodegradovatelnosti a výrobě z obnovitelných zdrojů. V kombinaci s různými typy výztuží lze dosáhnout požadovaných mechanických vlastností, které mohou být přínosem v aplikační oblasti těchto materiálů.

Tato bakalářská práce se v teoretické části zabývá charakteristikou vláknových kompozitů, výztuží, polymerních matric a aplikačními možnostmi kompozitů. Experimentální část řeší fyzikálně mechanické vlastnosti kompozitů na bázi biodegradovatelné matrice PLA vyztužené přírodními rostlinnými vlákny kokosu s a bez plazmatické úpravy jejich povrchu. Plazmatická úprava povrchu vlákenné výztuže za účelem zvýšení smáčivosti a povrchové energie byla řešena ve spolupráci s firmou MSV Systems s.r.o. pomocí objemového plazmového výboje bez použití pracovního plynu nebo jiných chemických látek. Dále je v experimentální části charakterizována příprava granulátu, výroba kompozitních vzorků vstříkáním a hodnocení jejich základních užitečných charakteristik v souladu s mezinárodními standardy.

Z dosažených výsledků lze jednoznačně konstatovat, že přidáním kokosových vláken k polymerní matrici PLA dochází k nárůstu hustoty kompozitního dílu i modulu pružnosti v tahu, případně ohybu a poklesu meze pevnosti, rázové houževnatosti a celkové tažnosti, respektive poměrného prodloužení při přetržení. V případě plazmatické úpravy povrchu vláken jsou změny fyzikálně mechanických vlastností kompozitních dílů zpravidla výraznější. Například u kompozitu s 30 hm. % vlákenné výztuže kokosu s plazmatickou úpravou povrchu dochází k zvýšení hustoty až o 3,7 %, modulu pružnosti v tahu až o 30 %, modulu pružnosti v ohybu až o 36 % a snížení rázové houževnatosti až o 59 %, meze pevnosti až o 15 %, celkové tažnosti až o 57 %. Plazmatická úprava povrchu vláken přispívá k výraznějšímu nárůstu hustoty kompozitu, jeho tuhosti, respektive modulu pružnosti a k poklesu rázové houževnatosti. Plazmatická úprava povrchu vláken přispívá k vyššímu adheznímu účinku mezi vlákny a matricí a v případě modulu pružnosti kompozitního systému (viz obr. 30) je zřejmé, že s nárůstem hmotnostního podílu vláken v kompozitu mají povrchové úpravy dominantní vliv na jeho tuhost.

Použitá literatura

- [1] *Plastics - the Facts 2013 (An Analysis of European Latest Plastics Production, De-mand and Waste Data)*. Brussels. PlasticsEurope - Association of Plastics Manufac-turers, 2013. s. 40.
- [2] LENFELD, Petr. *Kompozity s přírodními vláknými plnivy kokosu* [online]. Dostupné z: <http://www.mmspektrum.com/clanek/kompozity-s-prirodnimi-vlakennymi-plnivy-kokosu.html>
- [3] MILITKÝ, Jiří. *Textilní vlákna: klasická a speciální*. Technická univerzita v Liberci, 2012, 374 s. ISBN 978-80-7372-844-1.
- [4] Čech, Vladimír. *Povrchové úpravy vláken pro polymerní kompozity* [online]. Dostupné z: <http://www.glassrevue.cz/news.asp@nid=5396&cid=6.html>
- [5] VRBKA, Jan. *Mechanika kompozitů* [online]. Dostupné z: http://www.vutbr.cz/www_base/priloha.php?dpid=83340
- [6] JANOVEC, Jiří, Jiří CEJP a Josef STEIDL. *Perspektivní materiály*. Vyd. 3., přeprac. V Praze: České vysoké učení technické, 2008, 143 s. ISBN 978-80-01-04167-3.
- [7] KRATOCHVÍL, Bohumil, Václav ŠVORČÍK a Dalibor VOJTĚCH. *Úvod do studia materiálů*. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005, 190 s. ISBN 80-7080-568-4.
- [8] EHRENSTEIN, Gottfried W. *Polymerní kompozitní materiály*. V ČR 1. vyd. Praha: Scientia, 2009, 351 s. ISBN 978-80-86960-29-6.
- [9] Firemní materiály společnosti MSV Systems s.r.o.
- [10] JANČÁŘ, J. *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*. 1. vyd. Brno: VUT, 2003, 194 s. ISBN 80-214-2443-5.
- [11] KROČOVÁ, Blanka. *Částicové kompozity vyztužené krátkými vlákny*, VUT, Diplomová práce, 2012.
- [12] *Uhlíkové vlákno* [online]. Dostupné z: http://www.kordcarbon.cz/uhlikove_vlakno
- [13] *Přírodní rostlinná vlákna* [online]. Dostupné z: www.kmt.tul.cz
- [14] *Přírodní rostlinná vlákna* [online]. Dostupné z: <http://slideplayer.cz/slide/232915>
- [15] VODRÁŽKA, Zdeněk. *Biopolymery*. Praha: Ústav makromolekulární chemie ČSAV, 1969, 7, 263 s.
- [16] *Biopolymery* [online]. Dostupné z: http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-002_v1/hesla/biopolymery.html
- [17] KROISOVÁ, Dora. *Biodegradovatelné polymery - úvod do problematiky*. Vyd. 1. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2009, 78 s. ISBN 978-80-7372-468-9.
- [18] *Hmota a její struktura* [online]. Dostupné z: http://fld.czu.cz/vyzkum/nauka_o_lp/chemie/chemie.html
- [19] *Škrob* [online]. Dostupné z: <http://www2.zf.jcu.cz/~moudry/databaze/Skrob.htm>
- [20] CICVÁREK, Zdenko a Ladislav CEBEAUER. *Bielkoviny a nukleové kyseliny*. 1. vyd. Martin: Osveta, 1970, 350 s.

- [21] *DNA - DEOXYRIBONUCLEIC ACID* [online]. Dostupné z: http://www.biologycorner.com/bio2/genetics/notes_DNA.html
- [22] JANKŮ, Petr. *Studium krystalizace PLA kompozitů s přírodními vlákny metodou DSC*, Technická univerzita v Liberci, Diplomová práce, 2015.
- [23] PLA [online]. Dostupné z: <http://www.natureworksllc.com>
- [24] AGARWAL, Bhagwan D. a Lawrence J BROUTMAN. *Vláknové kompozity: celostátní vysokoškolská příručka pro vysoké školy technické*. 1. vyd. Praha: 294 s. 1987.
- [25] *PLA bioplastics: A driving force in automotive* [online]. Dostupné z: <http://www.corbion.com/bioplastics/markets/automotive>
- [26] *Fiber sizings: Coupling agent companions* [online]. Dostupné z: <http://www.compositesworld.com/articles/fiber-sizings-coupling-agent-companions>
- [27] *Long fiber reinforced thermoplastics Light Weight Automobile future - thermoplastic, plastic, automobile* [online]. Dostupné z: http://news.frbiz.com/long_fiber_reinforced_thermoplastics-375187.html
- [28] *Biomaterials Replace Most Plastics In Concept Car* [online]. Dostupné z: <http://www.naturalfibersforautomotive.com/?cat=5>
- [29] ČSN EN ISO 1183-1 (640111). *Plasty - Metody stanovení hustot nelehčených plastů*.
- [30] ČSN EN ISO 868 (640624). *Plasty a ebonit – Stanovení tvrdosti vtlačováním hrotu tvrdoměru (Tvrdost Shore)*.
- [31] ČSN EN ISO 179-1 (640612). *Plasty – Stanovení rázové houževnatosti metodou Charpy*.
- [32] ČSN EN ISO 178 (640607). *Plasty – Stanovení ohybových vlastností*.
- [33] ČSN EN ISO 527 – 1,2 (640604). *Plasty – Stanovení tahových vlastností*.