

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

FAKULTA STROJNÍ

Studijní obor: 2303V002 Strojírenská technologie

Zaměření: Zpracování plastů

Katedra strojírenské technologie

Oddělení tváření kovů a plastů

Výzkum technologie přípravy a zpracování biokompozitů s PLA matricí a vlákny rostlinného původu

Ing. Jiří Habr

Vedoucí katedry : Ing. Jaromír Moravec, Ph. D.

Školitel : prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld

Rozsah práce a příloh:

Počet stran: 142

Počet obrázků: 55

Počet tabulek: 29

Počet příloh: 3

Anotace

Téma práce: Výzkum technologie přípravy a zpracování biokompozitů s PLA maticí a vlákny rostlinného původu

Disertační práce se zabývá problematikou výroby a zpracování biokompozitů, zcela přírodního původu. Cílem práce je výzkum technologie přípravy a zpracování biokompozitu na bázi plně biodegradabilní PLA matrice s vybranými rostlinnými vlákny. Dále provedení souboru měření mechanických vlastností, objemového indexu toku taveniny a hodnocení zpracovatelnosti. Na základě výsledků provést výběr vhodného typu vlákna pro výrobu biokompozitu bez použití jakýkoli chemických aditiv, sloužících k zvýšení mezifázové adheze na rozhraní matrice a vlákna. Dílčím cílem práce je výzkum možnosti využití nízkoteplotního plazmatu – atmosférického dielektrického barierového výboje (DBD), jakožto fyzikální, ekologicky šetrné úpravy povrchu vláken pro zvýšení mezifázové adheze. Nedílnou součástí práce je i výzkum technologických komplikací doprovázející kompaundaci a vstřikování biokompozitů na bázi PLA s rostlinnými vlákny, stanovení pravděpodobných příčin a navržení možností jejich eliminace s přímou vazbou na výslednou kvalitu biokompozitu.

Klíčová slova: Biokompozit, PLA, Rostlinné vlákno, Kompaundace, Plazma, DBD.

Subject of thesis: Research of the Technologies for Preparation and Processing Biocomposites with PLA Matrix and Fibers of the Plant Origin

This thesis deals with the phenomenon of production and processing biocomposites having absolutely plant origin. The aim of this thesis is research of the technologies for preparation and processing biocomposites which are on the basis of the fully biodegradable PLA matrix with chosen plant fibers and to carry out measurements of their mechanical properties, melt mass-flow rate and evaluation of their processability. Subsequently (on the basis of such results) there is necessity to perform selection of the proper fiber type for production biocomposites without necessary to use any chemical additives for improving interphase adhesion on the matrix-fiber boundary. As a partial aim of this theses there is effort to test possibilities for utilization low-temperature plasma – atmospheric dielectric barrier discharge (DBD) as well as fibers surface physical treatments to improve interphase adhesion. This treatment is maximally environmentally friendly treatment which perfectly matches with the philosophy of the fully biocomposite materials. As an integral part of this thesis there is also mapping of the technological complications accompanying compounding and injection of biocomposites having PLA matrix and plant fibers. Moreover, there is also effort to determinate supposed causes and to propose possibilities for their elimination while keeping maximal quality of the biocomposite.

Keywords: Biocomposite, PLA, Plant fiber, Compounding, Plasma, DBD.

PODĚKOVÁNÍ:

Rád bych na tomto místě poděkoval mému školiteli prof. Dr. Ing. Petru Lenfeldovi za vytvoření podmínek nutných k dokončení této práce, především pak za možnost využívat strojní vybavení KSP a ochotné poskytování cenných rad a konzultací.

Mé poděkování patří i dalším kolegům, přičemž především Ing. Jiří Bobek, Ph. D., Ing. Luboš Běhálek, Ph. D. a také Ing. Martin Seidl, Ph. D. mezi ně patří.

V neposlední řadě bych rád poděkoval své rodině za umožnění studia a vytrvalou podporu, kterou mi po celou jeho dobu poskytovali. Poděkování patří také mé přítelkyni Elišce a to nejen za jazykovou korekturu, ale také za její bezmeznou trpělivost, kterou se mnou měla během tvorby této práce.

Jiří Habr



OBSAH

1 ÚVOD	- 10 -
1.1 Současné poznatky o biokompozitech	- 11 -
1.2 Cíle disertační práce	- 13 -
2 TEORETICKÉ PŘEDPOKLADY VÝZKUMNÉ ČINNOSTI	- 15 -
2.1 Přírodní vlákna rostlinného původu	- 15 -
2.1.1 Velikost a tvar rostlinných vláken	- 17 -
2.1.2 Mechanické vlastnosti různých typů rostlinných vláken	- 18 -
2.2 Biopolymer PLA	- 19 -
2.2.1 Výroba PLA	- 21 -
2.2.2 Vlastnosti PLA	- 21 -
2.2.2.1 Mechanické vlastnosti	- 22 -
2.2.2.2 Tepelné vlastnosti	- 22 -
2.2.2.3 Ostatní vlastnosti	- 22 -
2.3 Biokompozity s přírodními vlákny	- 23 -
2.3.1 Biokompozity na bázi PLA	- 24 -
2.3.1.1 Zpracovatelnost PLA kompozitů s přírodními vlákny	- 24 -
2.3.1.2 Mechanické vlastnosti PLA kompozitů s přírodními vlákny	- 25 -
2.3.1.3 Biodegradace kompozitů PLA s přírodními vlákny	- 26 -
2.3.1.4 Ostatní charakteristiky PLA kompozitů s přírodními vlákny	- 27 -
2.4 Adheze matrice - vlákno	- 28 -
2.4.1 Adheze PLA matrice – přírodní vlákno	- 29 -
2.5 Modifikace mezifázového rozhraní	- 30 -
2.5.1 Fyzikální úpravy	- 30 -
2.5.1.1 Úprava koronovým výbojem	- 30 -
2.5.1.2 Plazmatická úprava povrchu	- 31 -
2.5.2 Chemické úpravy	- 31 -
2.5.2.1 Silanová úprava	- 32 -
2.5.2.2 Alkalická úprava	- 32 -
2.5.2.3 Acetylace	- 33 -
2.5.2.4 Maleinanhydridová úprava	- 34 -
2.5.2.5 Úprava pomocí enzymů	- 35 -
2.6 Technologie přípravy a zpracování PLA biokompozitů s přírodními vlákny	- 35 -
2.6.1 Kompaundace termoplastické matrice s vlákny	- 36 -
2.6.2 Kompaundace biokompozitů s přírodními vlákny	- 37 -



2.6.3	Důležité vlastnosti biopolymerní matrice ve vztahu ke kompaundačnímu procesu	- 38 -
2.6.4	Specifické vlastnosti přírodních vláken ve vztahu ke kompaundačnímu procesu	- 39 -
2.6.5	Klíčové části procesu kompaundace biokompozitů s přírodními vlákny	- 41 -
2.6.5.1	Dávkování přírodních vláken	- 41 -
2.6.5.2	Míchání biopolymeru s přírodními vlákny v extruderu	- 45 -
2.6.5.3	Nastavení technologických parametrů kompaundace biokompozitu	- 49 -
2.6.5.4	Technologické komplikace kompaundace biokompozitu s přírodními vlákny	- 50 -
2.6.5.5	Studená granulace biokompozitů s přírodními vlákny	- 51 -
2.6.5.6	Nové trendy v kompaundaci biokompozitů s přírodními vlákny	- 54 -
2.6.5.7	Sušení PLA biokompozitu s přírodními vlákny	- 56 -
2.6.6	Vstřikování biokompozitních materiálů s přírodními vlákny	- 59 -
2.6.7	IMC technologie – komplexní výroba biokompozitních dílů	- 62 -

3 SCHEMA VÝZKUMNÉ ČINNOSTI - 65 -

3.1	Popis činností	- 65 -
3.2	Specifikace vybraných rostlinných vláken	- 66 -
3.3	Specifikace biopolymerní PLA matrice	- 68 -
3.4	Příprava a úprava rostlinných vláken	- 68 -
3.4.1	Mletí vláken	- 68 -
3.4.2	Sušení rostlinných vláken a biopolymeru PLA	- 70 -
3.5	Kompaundace biokompozitu PLA s rostlinnými vlákny	- 72 -
3.5.1	Řešené technologické komplikace kompaundace biokompozitu PLA s rostlinnými vlákny	- 74 -
3.6	Sušení granulátu biokompozitu před vstřikováním	- 76 -
3.7	Vstřikování zkušebních vzorků kompaundovaného biokompozitu s PLA matricí a rostlinnými vlákny	- 76 -
3.7.1	Řešené technologické komplikace vstřikování biokompozitu PLA s rostlinnými vlákny	- 77 -
3.8	Měření mechanických vlastností biokompozitů PLA s rostlinnými vlákny	- 78 -
3.8.1	Výsledné mechanické vlastnosti biokompozitů s PLA matricí a vybranými rostlinnými vlákny, měření MVR a SEM snímky	- 79 -
3.9	Výběr typu rostlinného vlákna pro plazmatickou úpravu povrchu	- 83 -
3.9.1	Plazmatická modifikace vláken	- 83 -
3.10	Příprava granulátu a zkušebních vzorků biokompozitů s plazmaticky upravenými vlákny	- 84 -
3.11	Měření mechanických vlastností biokompozitů s plazmaticky modifikovanými vlákny kokosu, měření MVR a SEM snímky	- 85 -
3.11.1	Zkouška tahem – modul pružnosti – E_t	- 85 -
3.11.2	Zkouška tahem – napětí na mezi kluzu – σ_y	- 85 -
3.11.3	Zkouška tahem – poměrné prodloužení na mezi kluzu – ϵ_y	- 86 -



3.11.4	Zkouška tahem – napětí při přetržení – σ_b	- 86 -
3.11.5	Zkouška tahem – poměrné prodloužení při přetržení – ϵ_b	- 87 -
3.11.6	Zkouška rázové houževnatosti charpy + 23 °C - a_{cU+23}	- 87 -
3.11.7	Zkouška rázové houževnatosti charpy- 35 °C - a_{cU-35}	- 88 -
3.11.8	Zkouška ohybem – modul pružnosti v ohybu – E_f	- 88 -
3.11.9	Zkouška ohybem – napětí na mezi pevnosti v ohybu – σ_f	- 89 -
3.11.10	Zkouška tvrdosti – Shore D	- 89 -
3.11.11	Objemový index toku taveniny – MVR	- 90 -
3.11.12	SEM snímky vstříkovaných biokompozitů	- 90 -
3.12	Studium morfologie biokompozitu s PLA matricí a plazmaticky upravenými vlákny kokosu	- 93 -
3.13	Vstříkování reálných dílů z biokompozitu s PLA matricí a kokosovými vlákny s plazmatickou úpravou povrchu	- 100 -
3.13.1	Charakteristika vstříkovací formy	- 100 -
3.13.2	Charakteristiky vstříkovacího stroje	- 101 -
3.13.3	Nastavení technologických parametrů	- 103 -
3.13.4	Analýza procesních a výrobních dat	- 105 -
4	HODNOCENÍ VÝSLEDKŮ	- 106 -
5	ZÁVĚR	- 124 -
5.1	Vlastní přínos práce	- 127 -
5.2	Doporučení pro další směřování výzkumu	- 128 -
6	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	- 129 -
7	PUBLIKAČNÍ A ODBORNÁ ČINNOST K DANÉ PROBLEMATICE	- 137 -
7.1	Články v časopisech, sbornících a mezinárodních databázích	- 137 -
7.2	Patenty a užité vzory	- 138 -
8	SEZNAM PŘÍLOH	- 142 -

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

SYMBOL / ZKRATKA	ROZMĚR	VÝZNAM SYMBOLU / ZKRATKY
a_{cU+23}	$\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$	rázová houževnatost CHARPY +23 °C
a_{cU-35}	$\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$	rázová houževnatost CHARPY -35 °C
CO_2	-	oxid uhličitý
D	-	izomer kyseliny mléčné
Da	kg	Dalton - jednotka molekulové hmotnosti
DBD	-	atmosférický dielektrický bariérový výboj
D_s	mm	průměr šneku
DSC	-	diferenční skenovací kalorimetrie
E_f	MPa	Youngův modul pružnosti v ohybu
E_t	MPa	Youngův modul pružnosti v tahu
hm. %	%	hmotnostní procento
CH_3CO	-	acetyl
IMC	-	injection moulding compaunder
		kompaundační vstříkovací stroj
ISO	-	international organization for standardization
		mezinárodní organizace pro normalizaci
L	-	izomer kyseliny mléčné
l_c	mm	kritická délka vlákna
L_s	mm	délka šneku
MFA	-	mikrofibrilární úhel
MFI	$\text{g}\cdot 10\text{min}^{-1}$	hmotnostní index toku taveniny
MVR	$\text{cm}^3\cdot 10\text{min}^{-1}$	objemový index toku taveniny
M_w	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	molekulová hmotnost
NaOH	-	hydroxid sodný
OH	-	hydroxylová skupina
PA11	-	polyamid přírodního původu
PA12	-	polyamid syntetického původu
PDLA	-	stereoizomer PLA poly-D-laktid
PDLLA	-	stereoizomer PLA poly-DL-laktid



PE	-	polyetylen
PET	-	polyethylentereftalát
pH	-	potential of hydrogen - potenciál vodíku
PHA	-	polyhydroxyalkanoát
PHB	-	polyhydroxybutyrát
PHBV	-	polyhydroxybutyrát - valerát
PLA	-	polyactid acid - kyselina polymléčná
PLLA	-	stereoizomer PLA poly-L-laktid
PP	-	polypropylen
ppm	-	parts per million - miliontina celku
PS	-	polystyren
ROP	-	polymerace otevřením laktidového kruhu
R-Si-X3	-	obecný vzorec silanového vazebného činidla
SEM	-	skenovací elektronová mikroskopie
Si	-	křemík
SiO ₂	-	oxid křemičitý
T _g	°C	teplota skelného přechodu
T _m	°C	teplota tání
W _m	-	podíl PLA matrice v měřeném vzorku
X	%	stupeň krystalinity
Δc _p	J·(g·K) ⁻¹	změna měrné tepelné kapacity
ΔH ₀	J·g ⁻¹	změna entalpie tání 100% krystalického polymeru
ΔH _m	J·g ⁻¹	změna entalpie tání
ΔH _{sc1}	J·g ⁻¹	změna entalpie 1. sekundární krystalizace
ΔH _{sc2}	J·g ⁻¹	změna entalpie 2. sekundární krystalizace
ε _b	%	poměrná deformace při přetržení
ε _y	%	poměrná deformace na mezi kluzu
ρ	kg·m ⁻³	hustota
σ _b	MPa	napětí v tahu při přetržení
σ _f	MPa	napětí na mezi pevnosti v ohybu
σ _m	MPa	napětí na mezi pevnosti
σ _y	MPa	napětí na mezi kluzu

1 ÚVOD

Plasty jsou dnes již neodmyslitelnou součástí našich každodenních životů a přitom v letošním roce je to pouhých 108 let, kdy americký chemik, belgického původu, Leo Baekeland vynalezl fenolformaldehydovou pryskyřici (považovanou za první syntetický plast) a započal tak „éru plastů“. V historii lidstva bychom těžko hledali jiný materiál, který za takovou dobu své poměrně krátké existence tak ohromujícím způsobem expandoval do tolika oborů lidské činnosti. Do těchto oborů lze zařadit např. automobilový průmysl, stavebnictví, obalovou techniku, elektroniku, ale i letectví, zbrojní průmysl a v neposlední řadě také zdravotnictví. Ve všech těchto oborech nejen, že denně vznikají nové a nové aplikační možnosti pro polymerní materiály, ale také jsou polymerními materiály nahrazovány materiály stávající, například kovové. Důvodem tohoto rozšiřování je zejména široká škála vlastností polymerních materiálů. V současnosti již máme k dispozici několik tisíc polymerů, polymerních kompozitů a polymerních směsí, což znamená, že pro každou aplikaci lze najít i několik vhodných materiálů. Tato široká škála polymerních materiálů se dá rozdělit dle několika kritérií, například dle svého původu na syntetické polymery a biopolymery. I když biopolymery získávají stále větší zastoupení v roční celosvětové spotřebě, stále je to pouhý zlomek oproti syntetickým polymerům, které výrazně převládají. Výhoda syntetických polymerů je zjevná, jejich výroba a následné zpracování jsou již natolik technologicky zvládnuté procesy, že je do jisté míry můžeme označit za tradiční. Náklady spojené s jejich průmyslovou výrobou a zpracováním jsou na relativně nízké úrovni. Avšak stále musíme mít na paměti, že stěžejní vstupní surovinou pro výrobu syntetických polymerů je ropa, která je cenově značně nestabilní a její cenový růst je do budoucna vysoce pravděpodobný. Další nespornou nevýhodou syntetických plastů je jejich nerozložitelnost. Vzhledem k tomu, že jsou tyto materiály v tak hojném měřítku využívány v širokém spektru oborů, je logické, že každoročně vzniká obrovské množství plastového odpadu, který při nesprávném nakládání může výrazně zatěžovat životní prostředí. Jako ideální řešení těchto problémů se jeví rozsáhlejší používání biopolymerních materiálů či biokompozitů. Biokompozitní materiály, které vzešly z polymerních kompozitů, jsou velmi zajímavým průmyslovým produktem, který se progresivně vyvíjí v posledních dvaceti letech. Polymerní kompozitní materiály jsou atraktivní, protože dokáží

kombinovat vlastnosti materiálů, které se v této podobě nevyskytují v přírodě. Díky tomu lze získat materiál se specifickými vlastnostmi, jako např. nízká hustota a zvýšená tuhost, které tyto materiály předurčují pro použití zejména na lehké konstrukce. Vyztužení kompozitu se nejčastěji provádí pomocí vyztužujících vláken, přičemž prvním vyztuženým kompozitem byla fenolformaldehydová pryskyřice s přídavkem celulózového vlákna přírodního původu. Tento kompozit vznikl v roce 1908. Postupem času a vývoje vyztužujících vláken se však začala prosazovat vlákna syntetická, díky kterým polymerní kompozity dosahovaly zcela nových vlastností. V dnešní době jsou stále nejpoužívanějším typem vyztužujících vláken skelná vlákna. Tato vlákna se dnes používají u 90% polymerních kompozitů. Typickým příkladem takového kompozitu je polypropylen vyztužený skelnými vlákny. Tento kompozit má několik výhod, díky kterým je v tak hojné míře využíván, avšak např. z globálního pohledu se jedná o materiál výrazně zatěžující životní prostředí. Rozpad tohoto kompozitu v přírodě by trval pravděpodobně stovky let. V dnešní době, kdy se vyrábějí některé typy produktů se záměrně kratší životností, se tato neodbouratelnost jeví jako zásadní problém, který lze řešit právě použitím biokompozitů. Biokompozitní materiály mohou být vyrobeny jako kompozitní materiál s přírodními vlákny a se syntetickou nebibiodegradabilní polymerní matricí, jako je např. PP, PE, epoxidová pryskyřice nebo s biopolymerní matricí jako např. PLA a PHA. Dalším typem biokompozitu je kompozit s biopolymerní matricí, vyztužený syntetickými vlákny jako jsou například vlákna skelná, uhlíková, aramidová, atd. Avšak jedině biokompozity vycházející z biopolymeru vyztuženého rostlinnými či živočišnými vlákny se vyznačují plnou biodegradabilitou a přírodním původem vycházejícím s obnovitelných zdrojů. Tyto biokompozity, též nazývané také jako "zelené kompozity", se nyní ukazují jako reálná alternativa za syntetické plasty plněné skelnými vlákny mající potenciál se stát novými materiály 21. století, které částečně pomohou vyřešit globální problémy životního prostředí.

1.1 SOUČASNÉ POZNATKY O BIOKOMPOZITECH

Biokompozitem je označován biokompatibilní kompozit, který je složen ze dvou nebo více složek, které se liší fyzikálními a chemickými vlastnostmi. Spojením těchto složek vznikne zcela nový materiál s unikátními vlastnostmi, které nemohou být dosaženy kteroukoli složkou samostatně. [15] Biokompozitní materiály se již pomalu

rozšiřují do širokého spektra oborů. Dnes to již nejsou jen biologicky rozložitelné obaly, fólie a jednorázové přístroje, ale i nejrůznější technické výrobky, jako například nábytkové komponenty. Avšak v posledních několika málo letech je výrazná poptávka po těchto kompozitech zejména v automobilovém průmyslu. Automobilový průmysl získává postupně vedoucí roli ve využití kompozitů s přírodními vlákny. Zejména se jedná o nepodhledové díly interiéru, jako jsou držáky komponentů dveřních panelů, držáky odkládacích schránek apod. Navíc výrobci automobilů začínají používat kompozity s přírodními vlákny i pro exteriérové díly karoserie. Příkladem může být panel karoserie v automobilu MERCEDES A, nebo zapouzdření převodovky v prostředcích hromadné dopravy. Jako další příklad může sloužit prototyp mřížky chladiče osobního autobusu nebo kryt kola na automobil TOYOTA RAUM. Posledním přelomovým výrobkem v automobilovém průmyslu byl kryt vzduchového filtru vyrobený z biokompozitu na bázi PLA od firmy Röchling Automotive (viz obr. 1). [1]



Obr. 1 Vzduchový filtr z biokompozitu na bázi PLA.

I přesto, že vlakové konstrukce jsou velice náročné z hlediska bezpečnostních požadavků a požadavků na nehořlavost, existují prototypy sedadel s kostrou vyrobenou z kompozitů s přírodními vlákny. Tyto prototypy byly realizovány v sériové výrobě a jsou úspěšně použity ve vlacích nadzemní dráhy DT4,5 v Hamburгу. [2] Navíc existují pokusy dokázat, že kompozity s přírodními vlákny mohou být použity ve vysoce namáhaných konstrukcích. Jedním z těchto pokusů je výroba 3 m dlouhého listu rotoru větrné elektrárny s použitím kompozitů založených na lněných vláknech. [3] Další odvětví, kde v budoucnu zcela jistě biokompozity najdou široké uplatnění, je výroba elektroniky. V roce 2006 finská firma Nokia vyrobila jako první několik typů mobilních telefonů z biokompozitu na bázi PLA, jako například model Nokia Aeon. Stejně tak i někteří výrobci počítačů začínají využívat biokompozity na bázi PLA, jako například japonská firma Fujitsu.

1.2 CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

Cílem této disertační práce je na základě rešerše o přírodních vláknech a biodegradabilních polymerech, výzkum nejvhodnějšího ekologicky šetrného technologického postupu přípravy granulátu biokompozitů a jejich následného zpracování s ohledem na mechanické a zpracovatelské vlastnosti materiálů vyztužených vybranými přírodními vlákny rostlinného původu. Výzkumná část této práce je vytvořit nejvhodnější technologický postup zahrnující veškeré operace vedoucí k produkci výrobků z biokompozitů na bázi PLA s důrazem na mechanické a zpracovatelské vlastnosti finálních dílů z tohoto typu materiálu. Výše uvedené hodnotící parametry jsou rozhodující pro potenciální použití biokompozitů a rozhodují o jejich celkové technologické a konstrukční využitelnosti.

V rámci této práce je konečnou zpracovatelskou technologií technologie vstřikování termoplastů, která jako polotovar využívá granulát biokompozitů připravených technologií tzv. studené granulace včetně přípravné operace sušení ve všech zpracovatelských subúrovních. Technologie přípravy a zpracování biokompozitů přímo souvisí s výslednými vlastnostmi výrobků z biokompozitů. Proto jsou pomocí technologie vstřikování pro účely této práce připravovány vzorky pro zkoušky mechanických vlastností dle příslušných normativních požadavků. Dílčím cílem je tedy stanovení optimálních technologických podmínek přípravy a zpracování nejen na základě poznatků o technologii celého procesu



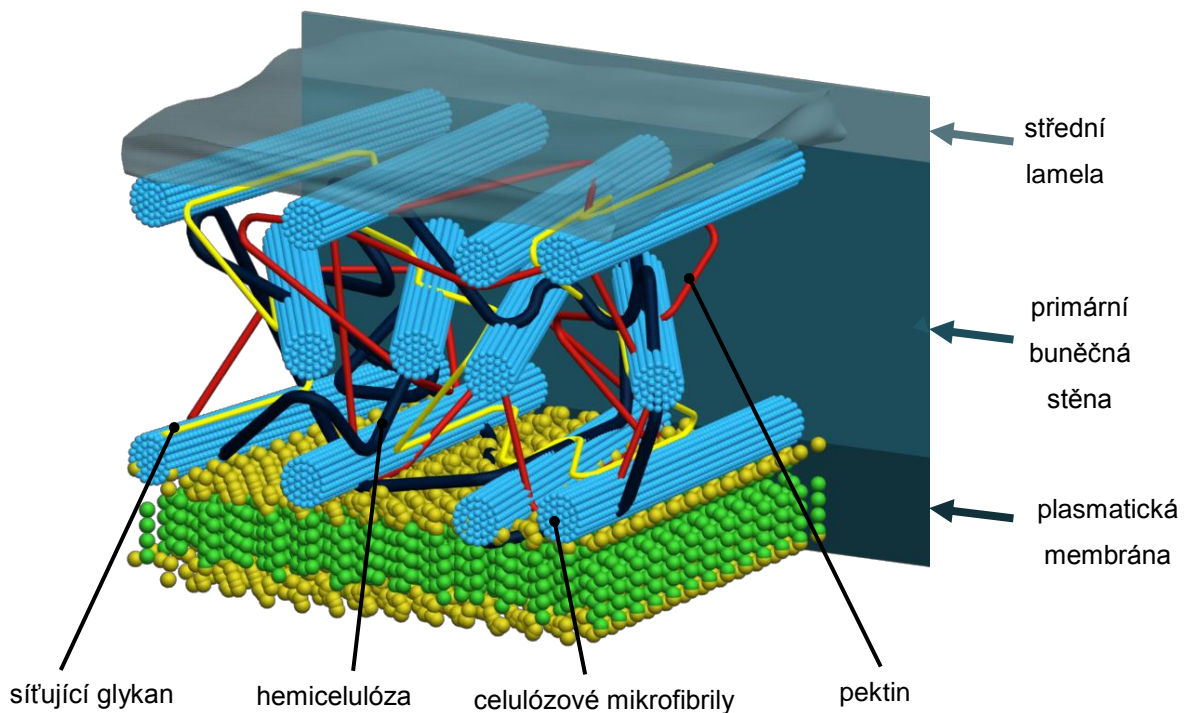
ale i na základě kvantifikace mechanických vlastností takto připravených biokompozitů a to tak, aby univerzálnost celého procesu napříč různými druhy rostlinných vláken v kombinaci s PLA matricí byla co nejvyšší.

Z pohledu mechanických vlastností je hlavním cílem výběr, ověření a použití přírodních vláken, která budou mít dostatečný vyztužující efekt a to bez použití jakéhokoli chemického aditiva pro zvýšení mezifázové adheze. U výsledných kompozitních materiálů je kladen důraz na přírodní původ, a proto by tyto kompozity neměly obsahovat žádná chemická aditiva. Z tohoto důvodu je dalším dílčím cílem této práce výzkum vlivu plazmatické úpravy vybraného typu rostlinných vláken na výsledné vlastnosti biokompozitu.

2 TEORETICKÉ PŘEDPOKLADY VÝZKUMNÉ ČINNOSTI

2.1 PŘÍRODNÍ VLÁKNA ROSTLINNÉHO PŮVODU

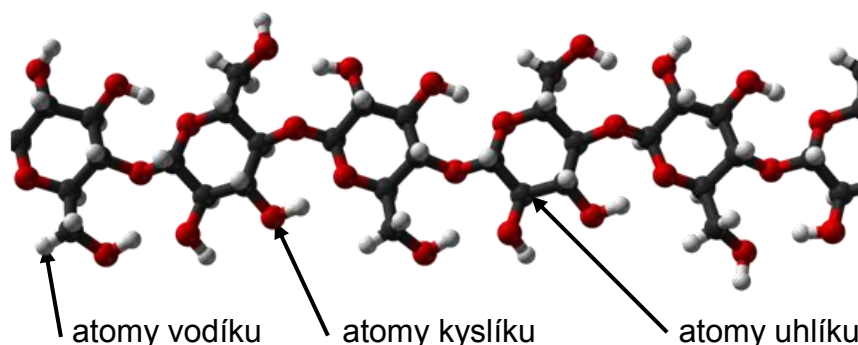
Rostlinných vláken existuje velké množství a jejich vlastnosti mohou být velmi odlišné. Struktura rostlinných vláken je navíc značně složitější oproti vláknům syntetickým, například skelným. Tato vlákna jsou de facto buněčné stěny, které se vyskytují ve stoncích, listech či jsou součástí plodu a jsou tvořeny celulózą, hemicelulózą, ligniny, aromáty, vosky a jinými lipidy, popelem a dalšími sloučeninami viz tab. 1. Schematický náčrt uspořádání všech hlavních komponent typické buněčné stěny je znázorněn na obr. 2.



Obr. 2 Složky buněčné stěny. [10]

Poměr jednotlivých komponent vláken ovlivňuje jejich mechanické vlastnosti, náchylnost k biodegradaci, zpracovatelnost, a mnoho dalších vlastností, důležitých ve vztahu k biokompozitním materiálům, ve kterých rostlinná vlákna mohou plnit funkci vyztužujícího plniva. Jednou z hlavních složek rostlinných vláken je celulóza, která má vysokou pevnost v tahu a na celkové mechanické vlastnosti vláken má tak značný vliv. Celulóza se vyskytuje v rostlinných buňkách ve formě mikrofibril

o průměru 2 nm – 20 nm a délce 100 nm – 40000 nm. Typická struktura celulózy je zobrazena na obr. 3. [4,5,6,7]



Obr. 3 Struktura celulózy.

Další složkou, která je z hlediska přípravy biokompozitů významná je pektin. Množství pektinů v přírodních rostlinných vláknech je obvykle malé. Pektin je materiál, který je umístěn těsně pod ochranou voskovou vrstvou. Vosk na povrchu rostlinných vláken představuje ochrannou vrstvu, která zabraňuje vysoušení a vstupu mikroorganismů do vláken, zároveň však také komplikuje jejich zpracovatelnost, a proto je často tato vrstva při zpracování odstraňována. Nejčastěji se odstranění voskové vrstvy provádí chemicky, pomocí NaOH nebo jiných pektinolytických enzymů, které degradují pektin, jenž vrstvu drží na celulózovém vlákně a vrstva se v důsledku toho separuje.

Nejvýznamnější složkou v rostlinných vláknech je lignin. Ten je zodpovědný za pevnost, tvrdost a ochranu proti mikrobiálnímu rozpadu. Množství ligninu v rostlinách se může významně lišit.

Dále je významná přítomnost anorganických prvků Ca, Na, K, Mg, Al a SiO₂, které jsou důležité pro růst rostliny. Jsou stanovovány jako množství popela – nejčastěji se jedná o 2 hm. %. V případě popela se i při elementárním množství obsaženém ve vláknech může jednat o faktor, který významně ovlivní zpracování vláken, kdy se stoupajícím obsahem popelových složek dochází ke zvyšování podílu nepoužitelné produkce vláken. [8;9]

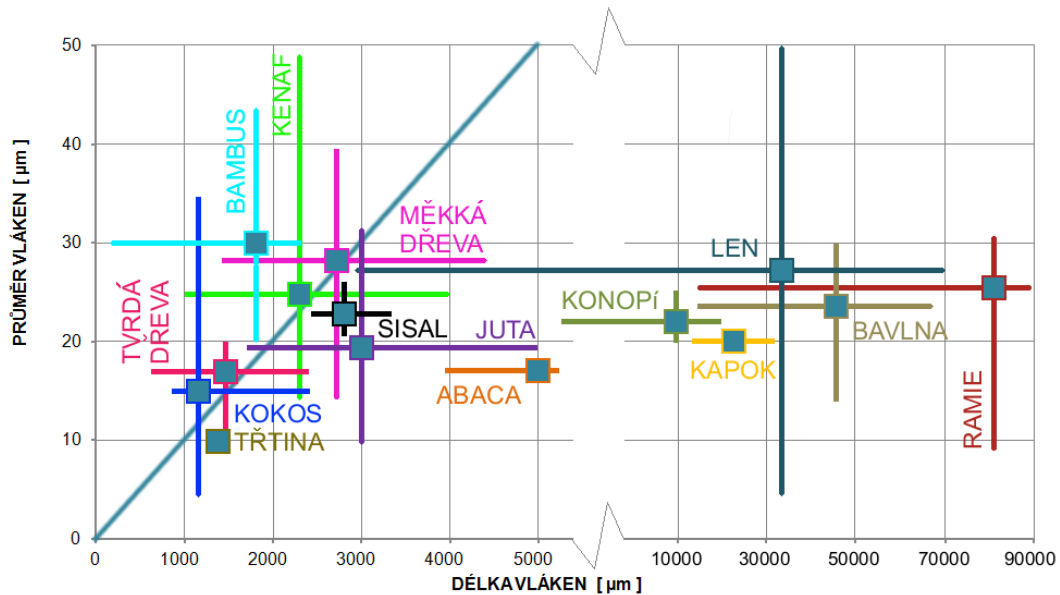
Tab.1 Podíly chemických složek ve vybraných přírodních vláknech. [10]

DRUH ROSTLINY ČÁST ROSTLINY NÁZEV ROSTLINY			OBSAH [w. t. %]						
			celulóza	hemicelulóza	lignin	pektin	tuky a vosky	popel	vodou rozpustitelné složky
DVOUDĚLOŽNÉ ROSTLINY	vlákna ze stonků	len	60 - 81	14 - 21	2 - 5	0,9 - 3,8	1,3 - 1,7	1,5 - 2,0	4 - 11
		konopí	57 - 92	6 - 22	2,8 - 13,0	0,8 - 2,5	0,7 - 0,8	0,7 - 3,1	0,8 - 2,1
		juta	51 - 84	12 - 24	5 - 14	0,2 - 4,5	0,4 - 0,8	0,2 - 0,7	0,5 - 2
		kopřiva	53 - 86	10 - 11	0,5 - 0,7	0,9 - 4,8	3 - 4	1 - 2	2 - 8
		ramie	68 - 85	3 - 17	0,5 - 1,0	1,9 - 2,1	0,3 - 0,5	0,3 - 0,6	4 - 6
		kenaf	39 - 72	20 - 21	9 - 19	2 - 3	-	2 - 5	-
		dřevo	45 - 50	21 - 30	27 - 30	0 - 7	1 - 10	1 - 2,0	5,5 - 6,4
	vlákna ze semen	bavlna	82 - 96	2 - 6	0 - 1,6	0 - 7	0,5 - 0,6	0,8 - 2,0	0,4 - 1,0
	vlákna z plodů	kapok	13 - 43	30 - 35	15 - 21	-	-	-	-
	JEDNODĚLOŽNÉ ROSTLINY	vlákna z plodů	kokos	32 - 53	0,2 - 0,3	40 - 45	3 - 4	-	-
vlákna z listů		sisal	43 - 88	10 - 15	4 - 14	0,5 - 10,0	0,2 - 2,0	0,14 - 0,55	1,2 - 6,0
		ananas	80 - 83	16 - 19	5 - 13	2 - 3	-	-	3 - 4
		abacá	56 - 68	19 - 25	5 - 13	0,5 - 1,0	0,2 - 3,0	3,0 - 3,5	1,2 - 1,4
		banán	50 - 68	6 - 30	5 - 18	3 - 5	10 - 11	1,1 - 1,2	2,3 - 2,4
		henequen	60 - 78	4 - 28	8 - 13	3 - 4	0,4 - 0,5	-	-
vlákna ze stonků		bambus	26 - 43	15 - 30	21 - 31	-	-	-	-
		rýžová tráva	28 - 70	-	12 - 16	-	-	15 - 20	9 - 14
		obilná tráva	29 - 51	15 - 31	12 - 25	-	-	4,5 - 9,0	-
	pšeničná tráva	38 - 45	15 - 31	12 - 20	-	-	-	-	
OSTATNÍ	třtina	cukrová třtina	32 - 55	16 - 30	19 - 34	9 - 10	-	1,1 - 5,1	0,7 - 3,5

2.1.1 VELIKOST A TVAR ROSTLINNÝCH VLÁKEN

Tvar a velikost vláken je velmi variabilní a závisí zejména na druhu rostliny a podmínkách růstu. Poměr mezi délkou a průměrem rostlinného vlákna hraje významnou roli s ohledem na jeho použití v kompozitech. Přehled délek a průměrů běžně technicky používaných vláken je znázorněn na obr. 4. Z tohoto obrázku je

zřejmé, že poměr mezi délkou a průměrem vláken je u různých druhů vláken velmi rozdílný. Obdobné rozdíly vykazují i některá vlákna v rozptylu délek a průměrů, což má za následek rozdílný vyztužující efekt rostlinných vláken v kompozitech.



Obr. 4 Přehled průměrů a délek různých typů vláken. Značky představují střední hodnoty a barevné čáry představují rozsahy uvedených hodnot dle dostupné literatury. Lineární křivka představuje poměr průměru a délky vlákna 100. [10]

2.1.2 MECHANICKÉ VLASTNOSTI RŮZNÝCH TYPŮ ROSTLINNÝCH VLÁKEN

Mechanické hodnoty různých typů vláken z různých zdrojů jasně ukazují značné rozdíly v mechanických vlastnostech rostlinných vláken. Tyto difference lze vysvětlit přírodní povahou, ale i různými technickými faktory. Existuje mnoho vědeckých pramenů zabývajících se mechanickými vlastnostmi přírodních vláken. Je velmi obtížné uvést jednu tabulku shrnující všechny vlastnosti přírodních vláken nejrůznějších typů. Zejména je to způsobeno faktem, že mnoho faktorů ovlivňuje mechanické vlastnosti přírodních vláken. Mezi faktory, které mají na mechanické vlastnosti vláken největší vliv patří:

- velikost svazku
- délka vlákna
- povaha vazby mezi vlákny
- orientace vláken ve svazcích
- mikrofibrilární úhel v buněčných stěnách

V tab. 2 je uveden přehled tahových vlastností a orientaci celulóзовých mikrofibril technicky používaných typů vláken. Jak je uvedeno výše, rostlinná vlákna jsou v principu individuální jednotky a vykazují sami o sobě značné rozdíly i v porovnání mezi jednotlivými vlákny stejného druhu.

Tab. 2 Přehled vlastností vybraných přírodních vláken. [10]

DRUH ROSTLINY ČÁST ROSTLINY NÁZEV ROSTLINY			hustota [g · cm ⁻³]	porezita [%]	krystalinita [%]	stupeň polymerace	MFA [°]	pevnost v tahu [MPa]	modul pružnosti v tahu [GPa]	prodloužení při přetržení [%]
DVOUDĚLOŽNÉ ROSTLINY	vlákna ze stonků	len	1,42 - 1,52	10 - 11	-	2300 - 8000	5 - 10	343 - 1500	8 - 100	1,2 - 4,0
		konopí	1,4 - 1,6	-	85 - 90	2200 - 3000	2,0 - 6,2	310 - 1110	5 - 90	1,3 - 6,0
		juta	1,3 - 1,5	14 - 15	78 - 82	1900 - 3000	7 - 10	187 - 800	3 - 64	0,2 - 3,1
		ramie	1,5 - 1,6	7,5 - 8,0	-	2100 - 6500	7,5 - 12,5	290 - 1060	5 - 128	1,2 - 4,6
		kenaf	1,2 - 1,4	-	-	-	-	180 - 1191	22 - 128	1,6 - 6,9
		dřevo	1,5 - 2,0	-	-	-	-	1000 - 1100	35 - 40	2 - 10
	vlákna ze semen	bavlna	1,5 - 1,6	-	-	5000 - 8000	20 - 30	220 - 840	4,5 - 12,6	2-10
vlákna z plodů	kapok	1,47 - 1,56	-	40 - 50	-	-	45 - 93	1,7 - 4,0	2 - 10	
JEDNODĚLOŽNÉ ROSTLINY	vlákna z plodů	kokos	1,15 - 1,50	-	40 - 45	-	30 - 49	95 - 270	2,5 - 6,0	15 - 50
	vlákna z listů	sisal	1,0 - 1,5	17	55 - 70	2000 - 3000	10 - 25	80 - 855	9 - 38	1,9 - 14
		ananas	0,8 - 1,6	-	55 - 75	-	6 - 18	170 - 1627	6,2 - 82,5	0,8 - 3,0
		abaká	1,4 - 1,5	17 - 21	-	-	-	12 - 980	12 - 72	1 - 12
		banán	1,30 - 1,35	35 - 53	-	-	10 - 12	430 - 914	7,7 - 42,5	1 - 10
vlákna ze stonků	bambus	0,6 - 1,5	-	-	-	-	140 - 1000	11 - 89	-	
OSTA TNÍ	třtina	cukrová třtina	0,45 - 1,25	-	40 - 50	-	-	20 - 290	2,7 - 17,5	0,9 - 1,1

2.2 BIOPOLYMER PLA

Kyselina polymléčná neboli PLA nelze považovat za nový polymer, neboť ji již v roce 1845 syntetizoval Theophile – Jules Pelouze kondenzací kyseliny mléčné. V roce 1932 byla vyvinuta metoda polymerace PLA, která byla později patentována firmou DuPont v roce 1954. I když materiál PLA existoval již několik desítek let, jeho použití bylo vzhledem k jeho vysoké ceně značně omezené, a to zejména na biomedicínské aplikace (např. biokompatibilní stehy, implantáty, biologicky aktivní

prvky s řízeným uvolňováním látek, atd.). V této době, bylo možné vyrábět pouze PLA s nízkou molekulovou hmotností, což pro tento materiál znamenalo značně omezené aplikační možnosti. Na počátku devadesátých let dvacátého století však přišel průlom, když se firmě Cargill Inc. podařilo vyvinout první komerčně využitelný postup polymerace PLA s vysokou molekulovou hmotností. V roce 1997, Cargill Dow LLC, společný podnik založený firmami Cargill Inc. a Dow Chemical Company, začal první skutečně komerčně významnou výrobu materiálu PLA pod obchodním názvem NatureWorks®. Tato událost byla historickým mezníkem, neboť z PLA, dosud považovaného za speciální materiál, se tak stává komoditní termoplast. To znamenalo začátek rozsáhlého použití tohoto biopolymeru. Výrobců PLA dnes již existuje celá řada a ti nejvýznamnější jsou uvedeni v následující tab. 3. [11]

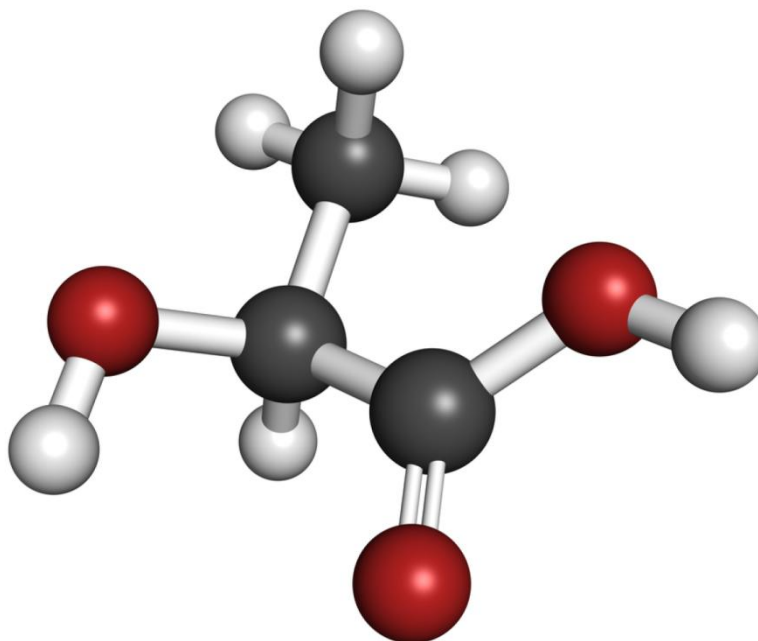
Tab. 3 Výrobci a obchodní značky PLA. [11]

VÝROBCE	OBCHODNÍ ZNAČKA	ZEMĚ PŮVODU
Cargill Dow	NatureWorks®	USA
Galactic	Galactid®	Belgie
Mitsui Chem.	Lecea®	Japonsko
Shimadzu	Lacty®	Japonsko
Chronopol	Heplon®	USA
Dainippon Ink Chem.	CPLA®	Japonsko
Toyota	Eco plastic®	Japonsko
Treofan	Treofan®	Holandsko
Purac	PDLA®	Holandsko
Mitsubishi	Ecoloju®	Japonsko
Biomer	Biomer® L	Německo

Materiál PLA je termoplast, který je mnohými svými vlastnostmi v podstatě srovnatelný s běžnými termoplasty (např. PET, PP, PS). Tento termoplast je často označován za polymer budoucnosti, a to zejména díky své zdravotní nezávadnosti, minimálním environmentálním dopadům a dostupnosti výchozí suroviny.

PLA je biodegradabilní, termoplastický polyester, která pochází z obnovitelných zdrojů a proto je považována za alternativu k polymerům získávaných z ropných

frakcí. [11] Na obrázku 5 je zobrazena obecná struktura PLA, která může existovat ve třech stereoizomerech: poly-L-laktid (PLLA), poly-D-Laktid (PDLA) a poly-DL-Laktid (PDLLA).



Obr. 5 Strukturální jednotka PLA.

2.2.1 VÝROBA PLA

PLA lze obecně vyrobit třemi hlavními postupy. Přímo polykondenzací kyseliny mléčné, kdy vzniká nízkomolekulární polymerní produkt, který je křehký a většinou prakticky nepoužitelný pokud není upravena délka jeho řetězců za použití vhodných činidel. Druhou cestou je polymerace kyseliny mléčné v roztoku (xylen). Tento způsob přináší dostatečně vysoké molekulové hmotnosti bez nutnosti použití speciálních „extenderů“ molekulárního řetězce. Třetí a zároveň nejvíce komerčně využívaný způsob je založen na otevírání laktidového kruhu – tzv. ROP (ring-opening polymerization), kdy vzniká vysoko molekulární produkt ($M_w > 600\,000$ kg/mol). [12]

2.2.2 VLASTNOSTI PLA

PLA je tuhý termoplastický polymer, který může být jak semikrystalický tak zcela amorfní v závislosti na poměru L, D izomeru, nebo na tepelné historii. Pro běžné aplikace je žádanější L izomer – PLLA, protože je schopný krystalizace a kyselina L-mléčná, ze které se vyrábí, je mnohem dostupnější. Oproti tomu PDLLA a jiné kombinace L a D izomerů jsou žádanější v oblasti medicínálních aplikací

a pro výzkumné účely, jelikož rychleji degradují. Čistý D izomer (PDLA) se prakticky nevyužívá, ačkoli jeho vlastnosti jsou totožné s PLLA.

2.2.2.1 MECHANICKÉ VLASTNOSTI

Mechanické vlastnosti PLA se mohou významně lišit, jelikož silně závisí na molekulové hmotnosti. Tento polymer se vyznačuje poměrně dobrou tuhostí a pevností. Modul pružnosti v tahu se pohybuje od 3000 do 4000 MPa a pevnost v tahu může být až 70 MPa. [13] Oproti tomu vykazuje poměrně vysokou křehkost a nízkou tažnost, což je pro jeho aplikační možnosti do určité míry limitující. Výraznou závislost mechanických vlastností na M_w prokázali ve své studii například ENGELBERG A KOHN, kteří zaznamenali nárůst 20 % pevnosti v tahu při zvýšení M_w z 107 000 g·mol⁻¹ na 550 000 g·mol⁻¹. [14]

2.2.2.2 TEPELNÉ VLASTNOSTI

Přechodové teploty jsou závislé na stupni krystalinity, molekulové hmotnosti a obsahu nečistot. Z hlediska použitelnosti PLA je limitující především relativně nízká teplota skelného přechodu, která se pohybuje mezi 50 až 60 °C, přičemž tato teplota klesá s rostoucím obsahem D izomeru (snižuje se krystalinita), viz tab. 4. Teplota tání se dle typu PLA liší ještě výrazněji a pohybuje se od 130 do 230 °C. [15]

Tab. 4 Teploty skelného přechodu a teploty tání pro PLA. [15]

POMĚR (L/L,D) - PLA	T_g [°C]	T_m [°C]
100/0	63	178
95/5	59	164
90/10	56	150
85/15	56	140
80/20	56	125

2.2.2.3 OSTATNÍ VLASTNOSTI

Jak již bylo výše zmíněno, PLA se svými vlastnostmi může srovnávat s polymerními materiály na bázi ropy. Má poměrně dobré optické (amorfní PLA), mechanické a bariérové vlastnosti, které jsou důležité pro použití v potravinářském

průmyslu. PLA koeficienty propustnosti jsou nižší než stanovené hodnoty pro krystalický PS, ale vyšší než u PET, přesto je možné využít tento materiál na výrobu například biologicky rozložitelných láhví na vodu.

Hustota amorfni PLA v pevném stavu odpovídá $1,25 \text{ g.cm}^{-3}$, krystalická PLA má hustotu od $1,37 - 1,49 \text{ g.cm}^{-3}$. [15]

Jednou z nejvíce cenných vlastností PLA je biokompatibilita, tedy snášenlivost v lidském těle, proto je to materiál hojně využívaný pro biomedicínské aplikace. PLA nemá na tkáň toxické či karcinogenní účinky a její degradační produkty nevyvolávají v organismu nežádoucí reakci. Produkty rozkladu PLA jsou zcela netoxické hydroxykyseliny, které se běžně nachází v organismech, včetně lidského těla. Tyto produkty se začleňují do cyklu trikarboxylových kyselin a poté dochází k jejich vyloučení z organismu. [16]

2.3 BIOKOMPOZITY S PŘÍRODNÍMI VLÁKNY

Polymerní biokompozity lze definovat jako materiály na bázi biologicky odbouratelné polymerní matrice syntetického či přírodního původu s výztužující fází ve formě kuliček, prášku, destiček nebo vláken. V případě biokompozitů na bázi PLA lze rozlišit dvě důležité odvětví, ve kterém výrobky nacházejí uplatnění, a to v medicínských aplikacích a jako konstrukční materiál pro technické výrobky. [17] O biopolymery vyztužení přírodními vlákny je neustále větší zájem. Existuje pro to několik důvodů. Tím prvním je vylepšení mechanických vlastností. Zvýšení meze pevnosti v tahu či ohybu, zvýšení modulu pružnosti, atd. je důležité, neboť jejich zvýšení současně znamená i výrazné zvýšení jejich aplikačního potenciálu. Druhým důvodem přidávání přírodních vláken je zvýšení tepelné stability, která je u biokompozitů často limitující. Další důvod je čistě environmentální, neboť veškeré suroviny pro výrobu biokompozitu pocházejí z obnovitelných zdrojů a co více, takto vzniklý materiál je po použití zcela biologicky odbouratelný. Posledním důvodem jsou ekonomické aspekty, jelikož cena přírodních vláken je mnohonásobně nižší a tudíž s rostoucím stupněm plnění výsledná cena biokompozitu klesá. [18]

Doposud patentované biokompozity obsahující přírodní vlákna a biopolymerní matrici se převážně využívají jako stavební materiál. Tyto materiály nejčastěji obsahují přírodní vlákna lnu, konopí, ramie, sisalu a juty, které jsou v biologicky odbouratelné matrici na bázi diacetátu celulózy nebo derivátu škrobu. [19]

Obecně platí, že výzkum biologicky rozložitelných polymerů jako kompozitní matrice byl doposud poněkud omezený ve srovnání s výzkumem komoditních termoplastů, a to z důvodu relativně špatné dostupnosti a vysoké ceně biologicky odbouratelných polymerů. Nicméně v současné době je cena PLA na srovnatelné úrovni s jinými komoditními plasty, proto již nic nebrání tomu, aby se PLA stal materiálem hojně využívaným jako matrice pro biokompozity.

Další biodegradabilním materiálem, který se jeví jako výhodný pro biokompozitní matrice v kombinaci s vyztužujícími přírodními vlákny je polyhydroxybutyrát (PHB) a polyhydroxybutyrát - valerát (PHBV). Tento materiál dosáhl významného zlepšení pomocí vláken celulózy, vláken z pšeničné slámy, dřeva či ananasu. Avšak cena biopolymeru PHB je zatím velmi vysoká a tudíž jsou jeho aplikační možnosti v komerční sféře stále omezené. [17]

2.3.1 BOKOMPOZITY NA BÁZI PLA

Zájem o PLA jako matrice pro biokompozitní polymery je v současné době značný z několika důvodů. Za prvé, ze všech biopolymerů, které jsou běžně dostupné, je PLA jeden z nejmodernějších. Za druhé, PLA vykazuje dobré mechanické vlastnosti, které jsou srovnatelné například s vlastnostmi polystyrénu. Za třetí, PLA lze zpracovat standardními plastikářskými technologiemi za použití standardního vybavení. Za čtvrté, PLA je, co se týče jejího zpracování v kombinaci s přírodními vlákny, ideálním materiálem, protože její zpracovatelské teploty jsou nižší, než teploty, při nichž se přírodní vlákna začínají tepelně rozkládat. [21]

2.3.1.1 ZPRACOVATELNOST PLA KOMPOZITŮ S PŘÍRODNÍMI VLÁKNY

Zpracovatelnost biokompozitu na bázi PLA matrice a výztuže z přírodních vláken se dá zhodnotit v podstatě u dvou technologií, které se pro zpracování takového biokompozitu používají. Tou první je technologie vstřikování termoplastů. Biokompozit je v tomto případě ve formě granulátu, který je vyroben ze zkompaundované matrice s plnivem (PLA s přírodními vlákny). Před samotným vstřikováním je nutné granulát řádně vysušit, vysoký obsah zbytkové vody totiž vede k hydrolytickému rozkladu polymeru, který je provázen snižováním jeho molekulové hmotnosti, čímž nutně dojde i ke snížení výsledných mechanických vlastností. Vzhledem k tomu, že granulát obsahuje přírodní rostlinná vlákna, která jsou

hydrofilní, jelikož jsou na bázi celulózy, mohou nastat komplikace se zbytkovou vlhkostí. Jako optimální řešení se jeví použití vakuových sušáren. Po vysušení by měl být materiál zpracován do 20 minut. Tato doba může být delší za předpokladu, že je vstříkovací stroj vybaven vyhřívanou násypkou. [22] Samotné vstříkování se nikterak zásadně neliší od klasického vstříkování termoplastů. Největší odlišností a zároveň nejdůležitějším technologickým parametrem, který výrazně ovlivňuje kvalitu výrobku, je teplota taveniny. Z hlediska tepelného namáhání polymerní matrice, ale především vláken, je výhodné mít teploty v blízkosti nižší hranice zpracovatelských teplot doporučených výrobcem polymeru. Při těchto teplotách nedochází k tepelné degradaci přírodních vláken, a tudíž jejich mechanické vlastnosti zůstanou zachovány. Při vstříkování jakéhokoli vláknitého kompozitu dochází ke zkracování vláken vlivem intenzivního tření ve vstříkovací jednotce. Toto zkracování je velkým problémem u vláken, která vykazují značnou křehkost, například skleněná vlákna, avšak i vlákna přírodního původu se při zpracování zkracují. Toto zkracování však není tak drastické jako u vláken skelných.

Další technologií využívanou na zpracování biokompozitních materiálů s přírodními vlákny je technologie lisování. U této technologie dochází ke slisování rovna přírodních vláken mezi dvě tenké předehřáté desky z PLA matrice. Tento kompozit ve tvaru desky je následně tvarován pomocí vakua. Výhodou této technologie je minimální teplotní namáhání vláken i polymeru, možnost použití dlouhovlákně výztuže a vysoký podíl vláken v kompozitu (až 70%). Výrobky této technologie vykazují vysoký modul pružnosti a vysokou mez pevnosti v tahu. [22] U obou výše zmíněných technologií se objevují technologické problémy, u vstříkování je to spojeno zejména s degradací taveniny a přírodních vláken ve vstříkovací komoře, navlhavostí a citlivostí na smykové namáhání taveniny. Tyto technologické problémy brzdí rozvoj těchto materiálů v průmyslové praxi, jelikož doposud nejsou podrobně popsány. U technologie lisování je technologickým problémem vznik dutin a pórů, které ve výsledku výrazně snižují pevnost a mohou být příčinnou defektů namáhaných dílů.

2.3.1.2 MECHANICKÉ VLASTNOSTI PLA KOMPOZITU S PŘÍRODNÍMI VLÁKNY

Mechanické vlastnosti PLA kompozitů vyztužených vlákny jsou ovlivněny několika faktory, a to jak z pohledu vláken, tak z pohledu matrice. Z pohledu vláken ovlivňuje

výsledek stupeň plnění, délka vláken, morfologie vláken, orientace vláken a kvalita promíchání matrice s vlákny. Z pohledu PLA matrice budou výsledné mechanické vlastnosti záviset na molekulární hmotnosti nebo také na obsahu zbytkového laktidu.

V minulosti proběhlo několik pokusů s dřevnými vlákny, za účelem získání PLA kompozitu s vylepšenými mechanickými vlastnostmi. Bylo zjištěno, že pevnost v tahu se po vstřikování nezlepšila, a to ani při stupni plnění 20 až 40%. Tyto výsledky se přičítají špatnému promíchání vláken s PLA matricí, dále výraznému zkrácení a v neposlední řadě špatnou adhezí na rozhraní vlákno – matrice. Ke zlepšení došlo, pouze u modulu pružnosti v tahu, který mírně lineárně narůstal s rostoucím podílem vláken. [23]

Jednou z možností jak zvýšit mechanické vlastnosti, včetně meze pevnosti, je chemická modifikace polymerní matrice, která vede ke zlepšení mezifázové adheze. Například takto modifikovaný polymer PLA v biokompozitu s dřevnými vlákny vykazuje zlepšení meze pevnosti v tahu až o 10%. Další možností, jak zlepšit mechanické vlastnosti PLA kompozitů s přírodními vlákny, je úprava povrchu vláken, například pomocí tzv. esterifikace. Esterifikace povrchu vláken způsobuje zlepšení adheze na mezifázovém rozhraní matrice – vlákno. Tato chemická povrchová úprava dosahuje rozdílných výsledků u různých typů vláken. Nejlepší výsledky byly dosaženy u vláken abaca, kde výsledný kompozit vykazoval zvýšení modulu pružnosti v tahu, modulu pružnosti v ohybu a zvýšení pevnosti v tahu a to při koncentraci vláken 40%. [24, 25]

Dalším častým požadavkem na úpravu mechanických vlastností PLA kompozitů, je zvýšení rázové houževnatosti, neboť PLA kompozity s přírodními vlákny vykazují značnou křehkost. Odstranění křehkosti se může řešit použitím změkčovadla – triacetinu. Triacetin se přidává do polymerní matrice v množství 5 až 15% a vede ke snížení teploty zeskenění, čímž dochází ke zlepšení rázové houževnatosti, avšak také ke snížení modulu pružnosti a pevnosti v tahu. [25]

2.3.1.3 BIODEGRADACE KOMPOZITU PLA S PŘÍRODNÍMI VLÁKNY

Biodegradace kompozitů na bázi PLA matrice s přírodními vlákny probíhá velmi podobným způsobem jako biodegradace u neplněné PLA. Avšak biokompozity s přírodními vlákny vykazují rychlejší průběh biodegradace. Tyto materiály jsou primárně určeny k degradaci průmyslovou kompostací, kde jsou ideální podmínky

pro jejich rozpad – teplota vyšší než teplota zesklenní PLA matrice, vysoká vlhkost, UV záření, přístup kyslíku a přítomnost mikroorganismů. Při tomto typu kompostace dochází k úplnému rozkladu v řádech týdnů až měsíců. Tato doba závisí především na tloušťce stěny biodegradujícího výrobku, molekulové hmotnosti PLA matrice a stupni plnění přírodními vlákny. Vlákná ve vlhkém prostředí rychle navlhají a importují vlhkost hlouběji do kompozitu, což způsobuje rozklad kompozitu „zevnitř“ a celková doba rozkladu se tak zkracuje. Vlhkost u přírodních vláken způsobuje hnilobné procesy, kterým vlákna podléhají. Zkrácení doby biodegradace při průmyslové kompostaci lze také zkrátit rozdrčením výrobků na menší části, které poté vykazují rychlejší rozpad. [22, 23]

2.3.1.4 OSTATNÍ CHARAKTERISTIKY PLA KOMPOZITŮ S PŘÍRODNÍMI VLÁKNY

Tepelné vlastnosti

Tepelné vlastnosti biokompozitů PLA s přírodními vlákny jsou výhodnější pro praktické využití než tepelné vlastnosti čisté PLA matrice. Biokompozit PLA s přírodními vlákny vykazuje lepší mechanické vlastnosti za zvýšených teplot. Například pevnost v tahu při 50 °C je asi 60 % pevnosti v tahu při 23 °C. Tento pokles mechanických vlastností vlivem zvýšené teploty je menší než u čistého polymeru PLA. Avšak konkrétní změny mechanických vlastností (pevnost v tahu, modul pružnosti a rázová houževnatost) při zvýšených teplotách závisí na stupni plnění přírodními vlákny, délce vláken, kvalitě promíchání vláken v PLA matici a v neposlední řadě na adhezi mezifázového rozhraní matrice - vlákno.[22, 24]

Hořlavost

Zkoušky hořlavosti biokompozitů PLA s přírodními vlákny dle ISO 9772 ukázaly očekávané zhoršení odolnosti proti hoření po přidání většiny typů přírodních vláken. Avšak PLA kompozit s hedvábnými vlákny naopak vykazuje zvýšení odolnosti proti hoření. Snížení hořlavosti však lze dosáhnout přidáním retardérů hoření, například polyfosforečnanu amonného. Tento retardér hoření lze přidat jak do přírodních vláken, tak do PLA matrice. Přidávání polyfosforečnanu amonného do vyztužujících vláken nezpůsobuje změnu mechanických vlastností biokompozitu oproti přidávání tohoto retardéru hoření do PLA matrice, které je vždy spojeno s jejich poklesem. [25]

Recyklace/regenerace biokompozitů PLA

Recyklace a regenerace biokompozitu PLA s přírodními vlákny je záležitostí komplikovanou a to zejména z toho důvodu, že samotná PLA matrice není pro recyklaci či regeneraci příliš vhodná. PLA kompozit je při recyklačním či regeneračním cyklu opět vystaven zpracovatelským teplotám a tudíž dochází ke snižování molekulové hmotnosti a ke zkracování přírodních vláken, což se ve výsledku projevuje poklesem mechanických vlastností. Například biokompozity PLA s dřevnými vlákny po sekundárním zpracování vykazují pokles pevnosti v tahu o 23%, pokles rázové houževnatosti o 8% a pokles modulu pružnosti o 5%. [24]

2.4 ADHEZE MATRICE - VLÁKNO

Úkolem matrice v kompozitním materiálu je nejen chránit výztuž před mechanickým a chemickým poškozením, ale především umožnit přenos vnějších napětí do výztuže. Nositelem pevnosti a tuhosti jsou u dlouhovláknových (poměr délky vlákna k jeho průměru > 100) polymerních kompozitů zpravidla vyztužující vlákna a matrice k nim výrazněji nepřispívá. Vyztužující vlákna mají většinou o jeden až dva řády vyšší pevnost a tuhost ve srovnání s matricí a tudíž se při vnějším namáhání deformují méně než polymer. Dochází tak ke vzniku smykových sil na rozhraní vlákno-polymer. V případě dokonalé adheze (přilnavosti) mezi polymerem a vláknem nesou vlákna veškerá napětí v kompozitním materiálu, takže nepevná, ale deformovatelná matrice, je prakticky bez napětí. S nárůstem objemového podílu vláken v kompozitu a poklesem průměru vláken vzrůstá význam mezivrstev (mezifáze). Při obvyklém objemovém podílu vláken 30 – 60 % a průměru vláken 12 – 25 μm je vliv mezifáze na mechanické vlastnosti kompozitu dominantní. Špatná adheze vede ke ztrátě vyztužujícího efektu vláken a tedy ke snadnému poškození kompozitního materiálu. [26, 28, 29]

Prvním předpokladem dobré adheze je těsný (na atomární úrovni) kontakt povrchů dvou materiálů a s ním související smáčivost povrchů charakterizovaná povrchovou energií. Povrchové energie vláken a polymerních (kapalných) matric jsou obecně známé. V systémech, kde je povrchová energie vláken mnohem větší než povrchová energie matrice, je velmi pravděpodobné dobré smáčení vláken polymerem. Například skleněná ($560 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$) a uhlíková ($70 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$) vlákna jsou dobře

smáčena polyesterovými ($35 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$) a epoxidovými ($43 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$) pryskyřicemi. Dalším faktorem, který ovlivní kvalitu adheze, je druh vazby mezi dvěma styčnými plochami.

Při těsném kontaktu povrchů dvou materiálů se vždy uplatní slabá vazba prostřednictvím van der Waalsových sil. Jestliže povrchy nesou elektrický náboj opačného znaménka, potom je vazba zpevněna elektrostatickou přitažlivou silou. V případě jisté drsnosti povrchů je adhezní vazba zprostředkována navíc čistě mechanicky. Tento typ vazby se projeví především při namáhání ve smyku. Uvedené typy vazby patří mezi slabé interakce a u kompozitů nejsou dominantní. Významnější typ adhezní vazby vzniká na rozhraní dvou polymerních materiálů, kdy může dojít k vzájemné difúzi (interdifúze) volných konců molekulárních řetězců a vytvoření spletenců, které vedou k podstatnému zpevnění vazby. Tohoto typu je využíváno u kompozitů s termoplastickou matricí, kde vyztužující vlákna jsou povrchově upravena pomocí vazebných činidel. Nejpevnějším typem adhezní vazby je vazba chemická (kovalentní, iontová). Když dojde k chemické reakci na rozhraní mezi dvěma materiály, dojde k provázání obou materiálů prostřednictvím chemické vazby. [27, 28, 30, 31]

2.4.1 ADHEZE PLA MATRICE – PŘÍRODNÍ VLÁKNO

Míra adheze na mezifázovém rozhraní (PLA matrice / přírodní vlákno) má zřejmě rozhodující vliv na výsledné mechanické a fyzikální vlastnosti biokompozitu. Pokud je adheze mezi povrchem vlákna a PLA matricí špatná, nedochází k využití vyztužujícího výkonu přírodních vláken. Mechanické vlastnosti těchto vláken (závisí na konkrétním typu) jsou obvykle několikanásobně vyšší než mechanické vlastnosti PLA matrice, proto je důležité zajistit, aby mezifázová adheze byla co nejsilnější. V případě slabé vazby není polymerní matrice schopná přenášet napětí na vyztužující vlákna. Ovšem zajistit dobrou mezifázovou adhezi u biokompozitů s PLA matricí a přírodními vlákny je značně složitou záležitostí, jelikož povrchové vlastnosti mezi vysoce polárními přírodními vlákny a nepolární, hydrofobní polymerní matricí jsou značně odlišné. V důsledku toho není polymer schopen úplně smočit vlákna, což zabraňuje jejich homogenní dispergaci. Aby byl tedy z velké části využit vyztužující potenciál přírodních vláken, je nutné dosáhnout dobré mezipovrchové přilnavosti. K jejímu dosažení jsou obecně využívány dvě cesty, které jsou

považovány za účinné – fyzikální (povrchová úprava vláken) a chemický (kompatibilizační aditiva). [31, 32, 33, 34, 35]

2.5 MODIFIKACE MEZIFÁZOVÉHO ROZHRANÍ

2.5.1 FYZIKÁLNÍ ÚPRAVY

Fyzikální úpravy mění strukturní a povrchové vlastnosti vlákna a tím ovlivňují mechanickou vazbu s polymerní matricí. Při těchto povrchových úpravách nedochází ke změnám chemického složení vláken. Ke zlepšení mezifázové adheze tak dochází pomocí účinnější mechanické vazby mezi vlákny a polymerní matricí. K těmto fyzikálním úpravám patří například úprava koronovým výbojem či úprava plazmatem. [35]

2.5.1.1 ÚPRAVA KORONOVÝM VÝBOJEM

Povrchová úprava koronovým výbojem je jednou z nejpoužívanějších metod sloužících k aktivaci povrchu. Koronový výboj se vytváří přiváděním vysokého napětí na ostré hroty elektrod a slouží ke změně povrchové energie u různých materiálů. Tento typ povrchové úpravy lze použít i u přírodních vláken na bázi celulózy. Celulózová vlákna po tomto ošetření vykazují lepší kompatibilitu mezi hydrofilním povrchem vlákna a hydrofobní matricí. Vlákna ošetřená koronovým výbojem se vyznačují vyšší povrchovou energií, avšak celková polarita ošetřených vláken je relativně malá. To je způsobeno tím, že koronový výboj je vytvářen mezi lineárně uspořádanými elektrodami, tudíž úprava trojrozměrných útvarů koronovým výbojem je značně obtížná. I přesto polymerní kompozity s celulózovými vlákny (upravenými koronovým výbojem) vykazují zlepšení pevnosti v tahu o 5 % a modulu pružnosti v tahu o 9 % oproti kompozitu s celulózovými vlákny bez koronové úpravy. Důležitým parametrem u úpravy povrchu přírodních vláken koronovým výbojem je doba působení korony na povrch vlákna. Při krátké době působení není povrch vlákna dostatečně aktivován a adheze na mezifázovém rozhraní matrice - vlákno bude nízká. Avšak příliš dlouhé působení koronového výboje na povrch přírodního vlákna způsobuje jeho degradaci, což se projeví snížením mechanických vlastností. [35, 36]

2.5.1.2 PLAZMATICKÁ ÚPRAVA POVRCHU

Úprava povrchu pomocí plazmatu je další z fyzikálních typů úprav a je podobná úpravě pomocí koronového výboje. U systému využívajících atmosférické plazma je však celková hustota plazmatu mnohem vyšší, což zvyšuje rychlost a míru začlenění ionizovaných molekul do povrchu materiálu. Dochází ke zvýšení míry ostřelování ionty, které může zvýšit přilnavé vlastnosti materiálu v závislosti na molekulách plynu využitých během procesu. [35] Plazma je obecně stav látky, charakterizovaný určitým stupněm ionizace, tj. plazma je směs neutrálních částic a kladných a záporných iontů, přičemž součet nábojů těchto iontů je ve větších objemech nulový (plazma je tedy elektricky neutrální). Existuje několik typů plazmových úprav, avšak pro povrchovou úpravu přírodních vláken se jako nejvhodnější jeví úprava nízkotlakou plazmou. Tato metoda je variabilní, neboť u ní lze použít několik druhů procesních plynů či plyných směsí, dále lze řídit tlak a délku působení. Při úpravě povrchu vláken nízkotlakou plazmou nedochází k mechanickému působení a tepelné ovlivnění povrchu vláken je minimální. [36] Avšak největší výhodou této metody je především v tom, že oblast kontaktu ošetřovaných vláken s plazmou je maximální. Úprava povrchu přírodních vláken nízkotlakou plazmou je technologie, která je přátelská k životnímu prostředí, což se plně ztotožňuje s filosofií biokompozitních materiálů. Přesto všechno je v současné době výzkum vlivu povrchové plazmatické úpravy přírodních vláken na mezifázovou adhezi s PLA matricí oblastí značně neprobádanou.

2.5.2 CHEMICKÉ ÚPRAVY

Přírodní vlákna na bázi celulózy mají silně polární charakter. Ve své podstatě jsou tedy neslučitelné s polymery hydrofobní povahy. V mnoha případech je možné dosáhnout kompatibility mezi dvěma nekompatibilními materiály zavedením dalšího členu (kompatibilizátoru), který je kompatibilní s každým z nich. Nejběžnějšími kompatibilizátory jsou sloučeniny na bázi maleinanhydridu a silany. Tyto kompatibilizátory ve většině případů zlepšují stupeň zesíťování v oblasti mezifázového rozhraní matrice – vlákno, jehož výsledkem je vytvoření vysoké plochy povrchu, která je k dispozici pro přímou interakci s polymerní matricí, což zvyšuje vzájemný vazebný účinek. Samotná vazba je poté realizována pomocí hydroxylových skupin z přírodních vláken. [37]

U biokompozitů s PLA matricí a přírodními vlákny se chemická modifikace jeví jako neúčinnější způsob, jak zajistit dobrou adhezi na mezifázovém rozhraní. Při tomto typu modifikace vznikají mezi vlákny a matricí kovalentní vazby. Nejčastější chemickou úpravou u PLA biokompozitů s přírodními vlákny je alkalická úprava, která je vhodná pro všechny typy vláken na bázi celulózy. K dalším možným úpravám patří například modifikace maleinanhydridem, silanová úprava, acetylace a úprava pomocí enzymů. [38, 45]

2.5.2.1 SILANOVÁ ÚPRAVA

Bifunkční molekuly silanu slouží jako spojovací činidlo mezi polymerem a celulózou obsaženou v přírodních vláknech, kdy vytváří chemickou vazbu s povrchem celulózy přes siloxan, zatímco organofunkční skupina tvoří vazbu s polymerem. Vlastnosti výsledného kompozitu ovlivňuje řada faktorů, jako například silanová struktura, organofunkční skupiny, kyselost, podmínky sušení, chemické složení povrchu vláken, atd. [43]

Obecný vzorec silanu je $R-Si-X_3$, kde R je skupina, která reaguje s polymerem (vinyl, γ aminopropyl, atd.). X je skupina (chloro-, methoxy-, ethoxy-, atd.), která reaguje s hydroxylovými skupinami na povrchu celulózy. Silan je hydrolyzován na odpovídající silanol a do tohoto vodného roztoku jsou ponořena vlákna. Molekuly silanolu vytvoří vodíkové vazby s hydroxylovými skupinami vázanými na povrch vláken. Při zpracování vláken probíhá kondenzace mezi silanem a hydroxylovými skupinami na povrchu celulózových vláken, kde se vytvoří polysiloxanová vrstva s R-skupinami směřujícími do vlákna. [39,40,55] Pro silanovou úpravu přírodních vláken se obvykle používá koncentrace silanu 0,25% až 1,5%. Doba máčení vláken je 1 až 2h. Do roztoku s vlákny lze přidat kyselina octová kvůli změně pH. Po uplynutí doby máčení se vlákna vyjmou a promyjí destilovanou vodou, poté následuje sušení při běžné pokojové teplotě po dobu nejméně 2 dnů. [43, 44] Vzhledem k výsledným mechanickým vlastnostem biokompozitů s vlákny se silanovou úpravou se tato úprava jeví jako vysoce výkonná. [45]

2.5.2.2 ALKALICKÁ ÚPRAVA

Alkalická úprava povrchu je nejpoužívanější chemickou modifikací přírodních vláken určených jako výztuž pro polymerní kompozity. Metoda spočívá v namáčení

vláken v roztoku NaOH (hydroxidu sodného), při kterém tato silně zásaditá anorganická sloučenina odstraňuje z vláken určité množství ligninu, vosku a oleje, které běžně pokrývají povrch buněčné stěny vlákna (závisí na druhu vlákna). [41, 47] Alkalická úprava viditelně zdrsňuje povrch vláken, což má výrazný vliv jak na mechanickou, tak i na chemickou vazbu. Vlákná následně vykazují výrazně vyšší povrchové napětí, které se projevuje zlepšenou smáčivostí PLA matricí. Vzhledem k tomu, že přírodní vlákna mají rozdílné chemické složení (obsah ligninu, pektinu, celulózy, hemicelulózy, atd.), je nutné přistupovat k alkalické úpravě u konkrétního typu vlákna individuálně. To znamená, že účinky alkalické úpravy na přírodní vlákna se liší v závislosti na koncentraci roztoku NaOH a na době jeho působení. [42, 47, 53] Výsledkem této úpravy je nejen změna mechanických vlastností výsledného biokompozitu, ale i změna vlastností samotných vláken. Například vlákna ramie, ošetřená roztokem obsahujícím 15% NaOH vykazují zvýšení pevnosti v tahu o 4-18% oproti vláknům před ošetřením. U jutových vláken, ošetřených 5% roztokem NaOH po dobu 4, 6 a 8 h může dojít ke zvýšení modulu pružnosti v tahu o 12%, 68% a 79%. Dobrá smáčivost vláken v PLA matrici nezpůsobuje pouze zvýšení mechanických vlastností, ale navíc i snížení pórovitosti, vyšší hustotu a vyšší odolnost vůči navlhání. [46]

Alkalické ošetření povrchu je někdy používáno také jako předúprava pro následnou silanovou úpravou. V této kombinaci vykazují výsledné kompozity vysokou adhezi.

2.5.2.3 ACETYLACE

Acetylace je chemická reakce, při které dochází k začlenění acetylové funkční skupiny do organické sloučeniny. Jde o proces zavedení acetylové skupiny (vedoucí ke vzniku acetoxo skupiny) do sloučeniny, konkrétněji substituce acetylové skupiny (CH_3CO), místo aktivního vodíkového atomu z hydroxylové skupiny. Tato chemická reakce se využívá k úpravě přírodních vláken, jejichž silně hydrofilní charakter zabraňuje smáčivosti hydrofobním polymerem PLA. [45, 49, 48] Hlavním cílem acetylace je tedy změna hydrofilního charakteru vláken na hydrofobní. Hydrofilní charakter vláken je zapříčiněn hydroxylovými skupinami (OH), které všechny přírodní vlákna na bázi celulózy obsahují. K těmto hydroxylovým skupinám je tedy nutno začlenit skupiny acetylové, čímž vznikají molekuly vykazující hydrofóbnější charakter.

Výsledkem této úpravy není jen zlepšení smáčivoti a tím i vyšší mechanické vlastnosti biokompozitu, ale i snížení absorpce vlhkosti vláken. Například u lněných vláken v prostředí o teplotě 23 °C a relativní vlhkosti 95% může činit snížení absorpce vlhkosti o 42% oproti vláknům bez acetylační úpravy. Avšak konkrétní snížení absorpce vlhkosti vláken je dáno snížením jejich hydrofilnosti závislou na míře obsahu acetylových skupin. Vzhledem k tomu, že celková navlhavost PLA kompozitu (z velké části určená navlhavostí přírodních vláken) ovlivňuje rychlost biodegradace, vykazují biokompozity PLA s přírodními vlákny s acetylační úpravou vyšší odolnost vůči bidegradabilnímu rozpadu. Ve výsledku to může znamenat nižší ztráty mechanických vlastností kompozitu a delší životnost v porovnání s kompozity obsahující vlákna se silanovou úpravou. [45, 50]

2.5.2.4 MALEINANHYDRIDOVÁ ÚPRAVA

Použití úpravy pomocí maleinanhydridu je standartní postup u výroby většiny polymerních vláknových kompozitů. Chemická modifikace spočívá v přimíchání maleinanhydridu a t-butyl peroxybenzenoátu do taveniny polymeru. Toto aditivum samo o sobě dokáže zlepšit vlastnosti polymerní matrice, protože funguje jako zesíťovadlo. [52] Dá se říci, že v dnešní době je to nejrozšířenější způsob, kterým se zajišťuje adheze nejen vláken, ale jakýchkoli pevných plniv (na bázi skla, celulózy, kovu, atd.) v kompozitech s různou polymerní matricí. Zásadní rozdíl oproti jiným chemickým modifikacím je, že anhydrid kyseliny maleinové se nepoužívá pouze k úpravě povrchu vláken, ale také k úpravě polymerní matrice. Výsledkem je dosažení lepší mezifázové vazby mezi vláknem a matricí a zlepšení mechanických vlastností kompozitu. Největší výhodou tohoto typu modifikace, je snadná aplikovatelnost. Na trhu je několik výrobců (např. fy. DuPont) adhezních aditiv, nabízející aditivum na bázi maleinanhydridu ve formě granulátu, který stačí přimíchat v určitém poměru k polymerní matrici a vláknům, buď při samotné kompaundaci kompozitu, nebo při procesu vstřikování. Doporučené dávkování závisí na stupni plnění, avšak obvykle se pohybuje v rozmezí 4 až 7%. [54] Z pohledu výkonnosti je ovšem tento konvenční způsob modifikace v dnešní době již překonaný.

2.5.2.5 ÚPRAVA POMOCÍ ENZYMŮ

Enzymická úprava povrchu je dnes používána především v oblasti textilní výroby. Použití této metody pro přípravu přírodních vláken určených do polymerních kompozitů je dnes sice spíše okrajovou záležitostí, avšak její význam neustále roste. Hlavním důvodem rozšiřování je její šetrnost k životnímu prostředí. Při úpravě přírodních vláken na bázi celulózy pomocí enzymů dochází ke změně morfologie povrchu vláken. Pomocí enzymů jsou z povrchů vláken odstraňovány některá složky, včetně vosků běžně se vyskytujících na povrchu vláken. Přírodní vlákna mají obecně po enzymické úpravě nižší obsah pektinu, ligninu a hemicelulózy. Díky změně morfologie povrchu vláken a změně obsahu některých látek se zvyšuje smáčivost vláken, což se příznivě projevuje zvýšením mechanických vlastností výsledných kompozitů. [45, 51] Například biokompozity s enzymicky upravenými vlákny abaky, vykazují zvýšenou pevnost v tahu o 5 až 45% oproti kompozitu s vlákny bez úpravy. Míra zvýšení mechanických vlastností závisí především na konkrétním typu přírodních vláken a na technologickém postupu enzymické úpravy. [51]

Úprava pomocí enzymů se z možných chemických modifikací přírodních vláken, jeví jako velmi perspektivní metoda, protože kromě již zmíněné šetrnosti k životnímu prostředí, je také efektivní z hlediska nákladů při srovnatelných výsledcích v porovnání s maleinanhydridovou a silanovou úpravou.

2.6 TECHNOLOGIE PŘÍPRAVY A ZPRACOVÁNÍ PLA BOKOMPOZITŮ S PŘÍRODNÍMI VLÁKNY

Biokompozitní materiály na bázi PLA matric vyztužených přírodními vlákny mají široké aplikační možnosti. Vzhledem k mechanickým a fyzikálním vlastnostem, kterých lze za optimálních podmínek u těchto biokompozitů dosáhnout, se tyto materiály mohou řadit mezi výkonné konstrukční kompozity, srovnatelné například s kompozity s polyolefinickou matricí vyztuženou skleněnými vlákny. U biokompozitu PLA s přírodními vlákny je z hlediska jeho výsledné kvality naprosto nezbytné přísné dodržování technologické kázně při jeho přípravě i jeho zpracování a to na všech jeho subúrovních. Při nedodržení technologických standardů při přípravě biokompozitu, či jeho zpracování, hrozí výrazná ztráta mechanických vlastností výsledného produktu. Proto je velmi důležité směřovat výzkumně vývojové činnosti právě do oblasti výzkumu stávajících či inovativních technologických procesů

a procesních řešení souvisejících s přípravou a zpracováním PLA biokompozitů tak, aby výsledný biokompozit odpovídal pevnostní charakteristikou, cenou a zpracovatelností dnešním požadavkům průmyslu. [45, 52]

2.6.1 KOMPAUNDACE TERMOPLASTICKÉ MATRICE S VLÁKNY

Kompaundace je pro výrobu polymerních kompozitů s vyztužujícími vlákny stěžejní technologií. Vstupem do procesu je základní polymerní matrice, vyztužující vlákna a případná aditiva, přičemž výstupem je granulát kompozitu, určený pro finální zpracování. Samotné kompaundování polymerních kompozitů je proces mísení a dispergování vyztužujících vláken v termoplastické matrici. Souběžně s kompaundací probíhá extruze, která je realizována různými způsoby v závislosti na konfiguraci použitého extruderu. Hlavním cílem této technologie je tedy výroba granulátu kompozitu optimalizovaných materiálových vlastností s nejnižšími výrobními náklady. Tohoto cíle je možné dosáhnout pouze za těchto předpokladů:

- vysoká dispergace vláken v termoplastické matrici
- granulát s pravidelným tvarem vhodným k dalšímu zpracování
- granulát bez kavit
- minimální poškození vláken
- dobrá adheze matrice – vlákno
- zabránění degradace polymeru
- zabránění degradace vláken (v případě přírodních vláken)
- maximální možný výkon extruze [24]

Kompaundační proces je u polymerních kompozitů ve většině případů realizován pomocí dvoušnekových extruderů s nejrůznějšími konfiguracemi jako např. s korotačními šneky, samostíracími šneky, protiběžnými paralelními šneky, kónickými šneky, planetovými šneky, atd. Avšak bez ohledu na konfiguraci extruderu, je kompaundační proces složen z několika součinně probíhajících operací:

- dávkování jednotlivých komponent (polymeru, vláken, aditiv,...)
- tavení polymeru (popř. aditiv) v důsledku tření a přivedeným teplem z topných pásem

- mísení materiálu za účelem dosažení dobré disperze (rozbití aglomerátů vláken pomocí podélných a příčných smykových sil)
- distributivní mísení: prostorová homogenizace vláken s polymerní matricí zajišťována úzkými míchacími elementy
- devolatilizace: odstranění vlhkosti a případných těkavých látek
- vytlačování [24]

2.6.2 KOMPAUNDACE BIOKOMPOZITŮ S PŘÍRODNÍMI VLÁKNY

Kompaundace biokompozitů vyztužených přírodními vlákny má určitá specifika oproti kompaundaci kompozitů na bázi syntetických polymerních matric s běžnými vyztužujícími vlákny (např. skleněnými, uhlíkovými, kovovými, čedičovými, atd.). U kompaundace biopolymerních kompozitů je nutné zohlednit jejich typické materiálové vlastnosti. Dále je nutné počítat s odlišností v dávkování, které se týká zejména přírodních vláken. Důležitým aspektem je dispergace přírodních vláken v biopolymerní matrici, která je u některých druhů přírodních vláken obtížná, neboť vlivem vysokých tlaků může docházet k tvorbě aglomerátů. Další specifickou částí procesu je jeho samotná optimalizace, která je mnohem složitější než u konvenčních polymerních kompozitů. Tato obtížnost spočívá v citlivosti biopolymerní matrice a přírodních vláken k tepelné degradaci. Dále je nutné počítat s reálnou možností hydrolytického odbourávání, ke kterému může docházet vlivem absorbované vlhkosti v přírodních vláknech a biopolymeru. Z tohoto důvodu je nutná správná konstrukce odplyňovacích zón extruderu. Vzhledem k plné biodegradabilitě biokompozitů, urychlené ve vlhkém prostředí, je nutné co nejdříve výstupní granulát vysušit. [56, 57, 58]

Veškeré technologické problémy kompaundace biopolymerů s přírodními vlákny zapříčiňují následující charakteristické vlastnosti jednotlivých složek biokompozitů:

- nízká teplotní stabilita celulózy (základní složka všech rostlinných vláken)
- rychlá degradace přírodních vláken a některých biopolymerů
- nepravidelný tvar přírodních vláken
- nízká „sypná“ schopnost mletiny přírodních vláken (obtížné dávkování)
- vysoký obsah vlhkosti přírodních vláken (včetně vysoké rychlosti navlhání)

2.6.3 DŮLEŽITÉ VLASTNOSTI BIOPOLYMERNÍ MATRICE VE VZTAHU KE KOMPAUNDAČNÍMU PROCESU

Při přípravě biokompozitů jsou z technologického hlediska důležité některé vlastnosti biopolymerní matrice, které výrazně ovlivňují kompaundační proces. Mezi tyto vlastnosti patří zejména tekutost taveniny, teplota tání a hustota biopolymeru.

Tekutost taveniny výrazně ovlivňuje procesní parametry kompaundace. V ideálním případě by se tekutost biopolymeru měla hodnotit na základě tokových křivek, ale vzhledem k tomu, že v jednotlivých zónách extruderu panují mnohdy odlišné teploty, tlaky a smykové poměry, je hodnocení tekutosti pomocí tokových křivek značně složité. Pro zjednodušenou představu o tekutosti biopolymerní matrice postačuje hodnota hmotnostního indexu toku taveniny (MFI) v jednotkách g/10min. Při výběru biopolymerní matrice hraje tekutost významnou roli, neboť tento parametr výrazně ovlivňuje maximální stupeň plnění, kterého lze dosáhnout. Obecně se dá říci, že čím je biopolymer tekutější, tím větší množství vyztužujících plniv lze do matrice zapracovat. Vlivem přidání vyztužujících plniv (v závislosti na jejich tvaru) se totiž tekutost biokompozitu snižuje. Velmi nízká tekutost pak dramaticky zvyšuje tlak a krouticí moment extruderu potřebný k otáčení šneků, který tak může být snadno přetížen. V případě přetížení, je nutné zvýšit teploty extruderu, tím se však zvyšuje riziko poškození matrice a vláken, jelikož biopolymery i přírodní vlákna jsou citlivé na tepelnou degradaci. U PLA se tepelná degradace projevuje výrazným zvýšením tekutosti vlivem zásadního snížení molekulové hmotnosti, tvorbou laktidových monomerů a dalších vedlejších produktů. Z tohoto důvodu je třeba se použití příliš vysokých teplot taveniny vyhnout. Pro biokompozity s vysokým obsahem přírodních vláken je tedy nutné volit biopolymerní matici s vyšší tekutostí (MFI alespoň 25 g/10min a více). [59, 61]

Teplota tání biopolymeru je důležitá nejen k nastavení teplotního profilu extruderu, ale zejména při výběru výsledného materiálového složení biokompozitu. Některé typy biokompozitů mají teplotu tání vyšší než je teplota, při které dochází k tepelnému rozkladu přírodních vláken. Přírodní vlákna na bázi celulózy (vlákna rostlinného původu) se tepelně rozkládají již při překročení 205 °C, proto je nutné volit matici z biopolymeru, který má teplotu tání co možná nejnižší. Existuje několik biopolymerů, které tento požadavek splňují, jako například PLA, PHB, Rilsan PA 11, Rilsan PA 12, atd. Jako nejvýhodnější volba se z hlediska teploty jeví matrice PLA, která z běžně

dostupných biopolymerů má teplotu tání nejnižší. Její teplota tání krystalitů (T_m) činí cca 155 °C. Procesní teploty extruderu jsou přibližně 180 – 195 °C, tedy 30 až 40 °C nad T_m , tím je tak zajištěna optimální viskozita taveniny pro zpracování přírodních vláken do biopolymerní matrice.

Další důležitou materiálovou vlastností v procesu kompaundace je hustota polymeru. Hustota polymeru ovlivňuje zejména výkonnost extruze. V případě, že kompaundace biokompozitu na bázi PLA probíhá na extruzních linkách určených primárně pro polyolefiny (což je běžnou praxí), je nutné pamatovat na to, že PLA má oproti polyolefinům (0,91 až 0,96 g/cm³) hustotu mnohem vyšší (asi 1,24 g/cm³). Pokud je extruder nastaven na hranici maximálního vytlačovacího výkonu, nemusí jeho výkon dostačovat pro zpracování PLA kvůli její podstatně vyšší hustotě. Hustota biopolymerní matrice může mít také vliv na maximální stupeň plnění. Tento vliv je tím větší, čím větší je rozdíl hustot matrice a přírodních vláken. Při vysokém stupni plnění PLA matrice přírodními vlákny o malé hustotě může v důsledku velké hustoty PLA dojít k nedostatečnému obalení vláken. Proto je nejčastější stupeň plnění biopolymerní matrice přírodními vlákny 30%, avšak při optimálních podmínkách lze dosáhnout i 40 %. [58, 60, 61]

2.6.4 SPECIFICKÉ VLASTNOSTI PŘÍRODNÍCH VLÁKEN VE VZTAHU KE KOMPAUNDAČNÍMU PROCESU

Použití přírodních vláken v biokompozitních materiálech přináší určité limity do jejich přípravných a zpracovatelských procesů. Jak již bylo zmíněno, jejich chemické složení, obsahující především vysoké množství celulózy, hemicelulózy, ligninu a pektinu omezuje především zpracovatelské teploty, neboť při teplotách kolem 205 °C se začínají vlákna tepelně rozkládat. Tepelný rozklad vláken při kompaundaci se projevuje výrazným tmavnutím jejich barvy a kouřem. Ve výsledném biokompozitu pak tepelně poškozená vlákna snižují vyztužující efekt. Teplota taveniny však není dána pouze teplotami nastavenými na topných pásmech, ale je také výrazně ovlivňována mírou tření materiálu v extruderu. Toto tření může být při vysokých otáčkách šneků tak intenzivní, že zapříčiní silnou degradaci vláken, proto je nutné citlivě volit otáčky extruderu. [57, 58]

Z chemické podstaty přírodních vláken vyplývá i jejich specifická vlastnost – absorbce vlhkosti. Míra absorbce závisí na konkrétním typu vláken a na relativní

vlhkosti a teplotě prostředí, ve kterém se vlákna před kompaundací skladují. Běžně však přírodní vlákna na bázi celulózy obsahují 15% vody, tudíž je nutné vlákna před jejich zpracováním pečlivě vysušit. Po vysušení by měla být vlákna zkompaundována co nejdříve, neboť opětovná absorpce vzdušné vlhkosti je velmi rychlá. Malé množství vlhkosti může být z extruderu odvedeno pomocí odplyňovacích zón. Pakliže je však vlhkost vysoká, odplyňovací zóny nestíhají vlhkost odvádět a výsledný granulát vykazuje vysokou pórovitost. Dalším důsledkem vlhkosti je hydrolytické odbourávání biopolymerní matrice, při kterém dochází ke snižování molekulové hmotnosti. Obecně lze konstatovat, že čím vyšší je obsah vlhkosti ve směsi taveniny s přírodními vlákny, tím větší je míra hydrolytického odbourávání matrice. Úměrně tomu dochází ke ztrátě mechanických vlastností biopolymerní matrice. Vlhkost ale především negativně působí na výslednou adhezi mezifázového rozhraní matrice – vlákno. Jak už bylo dříve řečeno, kvalita adheze zásadním způsobem určuje výsledné vlastnosti biokompozitu. Vysoká vlhkost obsažená ve vláknech se vlivem zahřátí na zpracovatelské teploty během kompaundace začne z vláken uvolňovat v podobě páry, která nejen že způsobuje množství pórů v kompozitu, ale především se kolem vlákna vytvoří parní polštář, který zabraňuje kontaktu matrice s povrchem vlákna. [68, 71]

Další specifickou vlastností některých typů přírodních vláken je jejich nízká hustota v rozemletém stavu, jejich konzistence se dá přirovnat k bavlněné vatě. Taková konzistence je z hlediska zpracovatelnosti nevýhodná a výrazně komplikuje jejich dávkování do procesu kompaundace. Hustota mletých vláken navíc výrazně klesá s rostoucí délkou vláken, která je však pro vyztužení kompozitu důležitým parametrem. Obecně proto panuje snaha o přípravu kompozitů obsahujících dlouhá vlákna.

Rozemletá přírodní vlákna na bázi celulózy mají tendenci při vystavení vyšším tlakům a teplotám tvořit shluky neboli aglomeráty. To je dáno přítomností „lepivých složek“ a absorbované vlhkosti ve vláknech, které se při vyšším tlaku a teplotě začnou z vláken vylučovat. Jednou z těchto složek je například lignin, jehož obsah závisí na typu vláken.

2.6.5 KLÍČOVÉ ČÁSTI PROCESU KOMPAUNDACE BIOKOMPOZITU S PŘÍRODNÍMI VLÁKNY

2.6.5.1 DÁVKOVÁNÍ PŘÍRODNÍCH VLÁKEN

Způsob dávkování přírodních vláken je velmi individuální a plně se odvíjí od konzistence mletých vláken konkrétního typu. Obecně se dá říci, že většina typů vláken vlivem nízké sypné hmotnosti¹ v rozemletém stavu, má velmi omezenou sypnou schopnost. Tato vlastnost v podstatě vylučuje použití standardních dávkovacích zařízení pro sypké materiály. Dávkování vláken tak musí být realizováno pomocí speciálního dávkovacího zařízení, které pracuje buď na principu vibrací nebo silového podávání s jedním či dvěma šneky. Dávkovací zařízení pracující na principu vibrací (obr. 6) je možné využít u takových typů přírodních vláken, které vykazují dostatečnou sypnou schopnost. Takovým typem vláken jsou například vlákna topolového dřeva, smrkového dřeva, vlákna kokosu, atd., které mají v rozemletém stavu vyšší sypnou hmotnost.

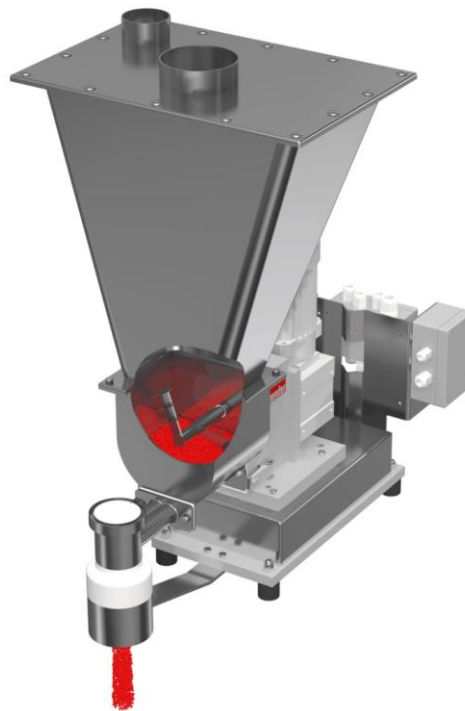


Obr. 6 Vibrační dávkovací zařízení. [72]

U ostatních typů vláken s nízkou sypnou hmotností v rozemletém stavu je nutné použít dávkovací zařízení, které se od standardních liší zejména velikostí a tvarem zásobníku a promíchávačem vláken. Zásobník vláken musí být velkoobjemový, neboť vlákna při malé hmotnosti zabírají velký prostor. Nízkohustotním mletým

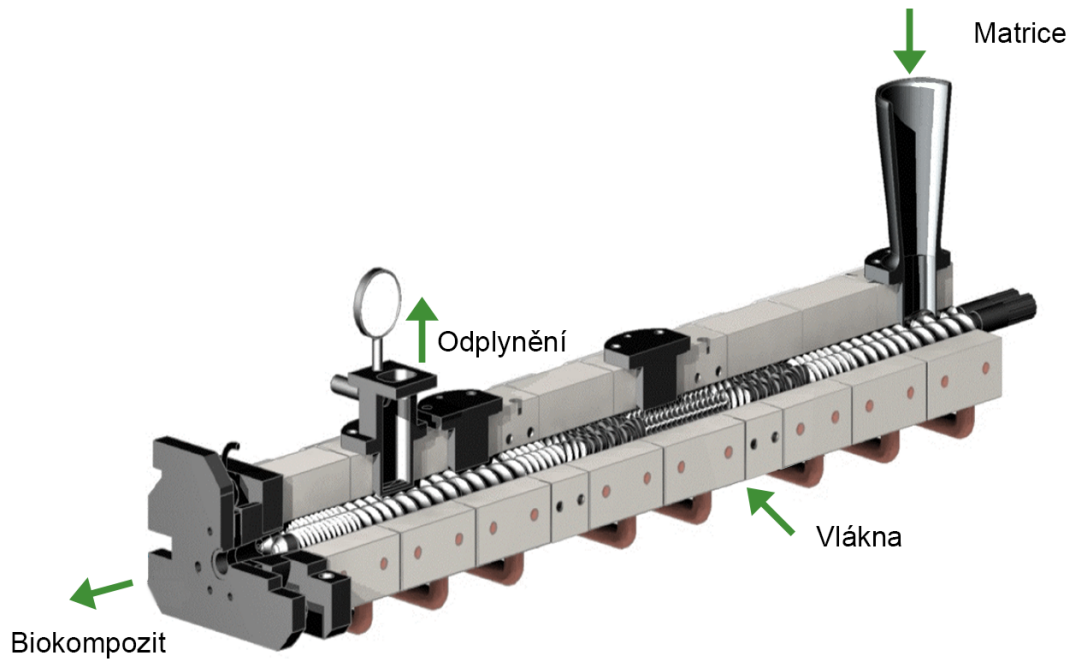
¹ Sypná hmotnost je hmotnost objemové jednotky mletých vláken včetně mezer mezi nimi [kg/m³]

vláknům s nízkou sypnou schopností musí být přizpůsoben i tvar zásobníku, proto se u velkoobjemových zásobníků dělá jen malé zešíkmení jeho tvaru (obr. 7). U vláken s téměř nulovou sypnou schopností je nutné použití jen rovných zásobníků. Aby byla zajištěna kontinuální doprava vláken k podávacímu šneku, je nutné neustále vlákna promíchávat pomocí promíchávacího elementu (promíchávače). Finální volumetrické dávkování je realizováno buď pomocí jednoho, nebo dvou podávacích šneků.



Obr. 7 Velkoobjemové dávkovací zařízení s domíchávačem. [64]

Dalším důležitým aspektem u kompaundace biokompozitu s přírodními vlákny je volba dávkovacího místa vláken do extruderu. Obecně jsou používány dva způsoby. První způsob je konvenční stranové plnění vláken (obr. 8). Při tomto konceptu plnění je hlavní násypkou na začátku extruderu dávkován pouze základní biopolymer, který je v dvoušnekovém extruderu postupně taven a teprve do místa, kde už je veškerý biopolymer roztaven, jsou přiváděna vlákna pomocí silového podavače. Tento typ dávkování je šetrnější vůči přírodním vláknům. Z důvodu toho, že přírodní vlákna jsou přidávána již do taveniny, tudíž neprochází všemi částmi extruderu, ale pouze míchacími zónami, je menší hrozba jejich tepelné degradace. Další výhodou je spolehlivost dosažení rovnoměrného dávkování, jelikož směšovací poměr je dán především otáčkami dávkovacích šneků.



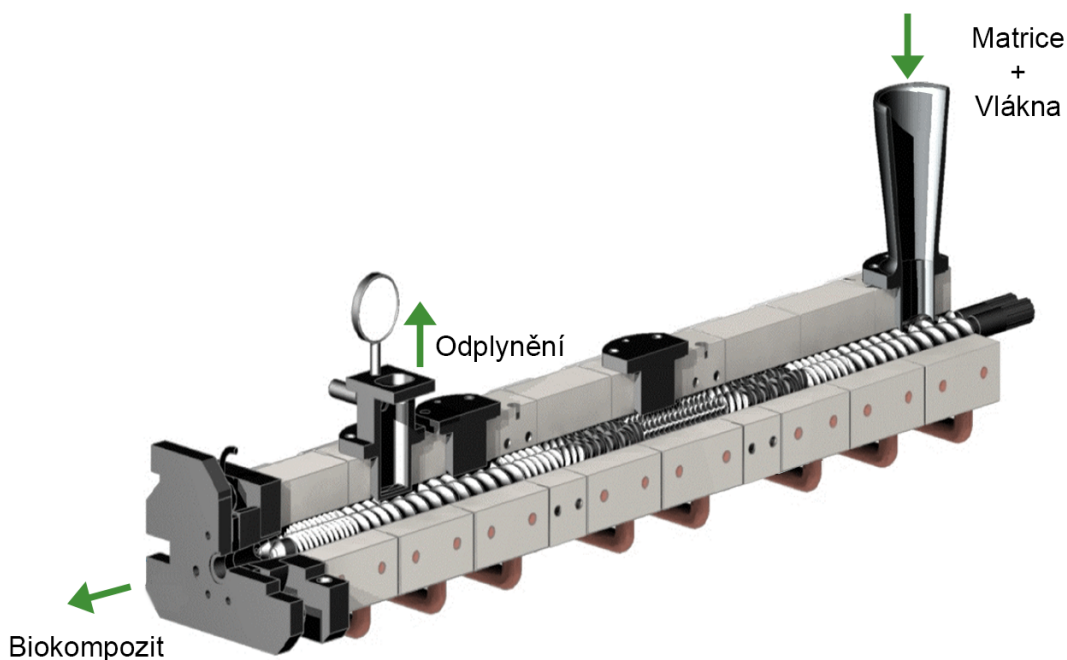
Obr. 8 Konvenční stranové plnění.

Druhý koncept dávkování vláken je plnění přes hlavní násypku spolu se základním biopolymerem (obr. 9). Tento koncept je z hlediska potřebného vybavení jednodušší, nicméně u vláken s téměř nulovou sypnou schopností není tento způsob použitelný při vyšších stupních plnění. Výhodou tohoto způsobu je jednodušší strojní zařízení a jednodušší řízení procesu. Avšak při tomto způsobu dávkování procházejí přírodní vlákna celým extruderem, čili jsou delší čas vystaveny zpracovatelským teplotám a smykovému namáhání², tudíž riziko jejich tepelné degradace je vyšší.

² Technologie kompaundace leží v oblasti strukturní viskozity čili v oblasti středních smykových rychlostí. V jednotlivých částech dvoušnekového extruderu se smyková rychlost mění a proto se mění i viskozita kompaundu. Poté je dále kompaund protlačován vysokou rychlostí štěrbinou vytlačovací hlavy, jeho smyková rychlost se tak zvýší a nastane pokles viskozity. Po opuštění vytlačovací hlavy je kompaund ve formě struny a nepůsobí na něj žádný smyk, jeví se proto jako vysoce viskózní [63, 67]. V oblasti středních a vyšších smykových rychlostí lze závislost smykového napětí na smykové rychlosti popsat mocninovým vztahem [64, 66]:

$$\dot{\gamma} = \Phi \cdot \tau^m \quad (2.1)$$

Φ – koeficient tekutosti – odpovídá smykové rychlosti při určité hodnotě smykového napětí
 m – exponent mocninového zákona – odchylka tokového chování od Newtonovského ($m > 1$)



Obr. 9 Společné dávkování obou složek z hlavní násypky.

Obtížné dávkování mletých vláken s nízkou sypnou hmotností je problém, který do jisté míry brzdí aplikační rozvoj přírodních vláken jako vyztužujícího plniva biopolymerních kompozitů. Možným řešením těchto problémů je dávkování vláken ve formě pelet (obr. 10).



Obr. 10 Transformace jemné frakce konopných vláken (A) na pelety (B).

Peletizace je možná ze všech druhů rostlinných vláken. Pelety se vyrábějí z vláken rozemletých na jemnou frakci, která se lisuje do granulí o průměru 6, 8 a 12 mm a délce 20 – 40 mm. Tyto pelety jsou velmi koncentrovaným materiálem s hustotou $1,4 \text{ kg/dm}^3$. Díky svému výslednému tvaru a hustotě jsou pelety nejvhodnější formou pro přesné dávkování konceptem přes hlavní násypku,

čili bez nutnosti použití speciálních dávkovacích zařízení. Díky tomu, že pelety jsou dávkovány současně s granulátem polymeru přímo do dopravní zóny extruderu, působí na pelety tření od neroztaveného granulátu a tím dochází k rozpadu pelet zpět na vlákna. [68, 69, 70]

2.6.5.2 MÍCHÁNÍ BIOPOLYMERU S PŘÍRODNÍMI VLÁKNY V EXTRUDERU

Pro samotné míchání taveniny biopolymeru s přírodními vlákny lze použít několik typů extruderů. Mezi základní typy patří extrudery jednošnekové, dvoušnekové a vícešnekové. Z hlediska využitelnosti mají v kompaundaci biopolymerů s přírodními vlákny největší význam paralelní dvoušnekové extrudery (obr. 11). Šneky u tohoto typu extruderu mohou pracovat buď souběžnou rotací, nebo protiběžnou rotací a to se vzájemným zabíráním. Dvoušnekové extrudery bez vzájemného zabírání se pro kompaundaci nepoužívají. Mimo paralelních dvoušnekových extruderů, existují ještě dvoušnekové extrudery kónické. [58, 62]



Obr. 11 Kompaundační šneky paralelní (A) a kónické (B).

Nejlepších výsledků v dosažené kvalitě kompaundu biopolymerní matrice s přírodními vlákny, dosahují dvoušnekové paralelní extrudery se souběžnou rotací šneků. Tento typ extruderu se vyznačuje vysokou produktivitou, vysokým stupněm homogenizace a flexibilitou procesu. Základními parametry extruderu je poměr L/D a kompresní poměr. Hodnota L je délka šneků a D jejich průměr. Tyto hodnoty jsou doporučované pro jednotlivé typy materiálů. Například doporučená hodnota poměru L/D u biopolymeru PLA činí 24 až 30. Parametr kompresního poměru šneků je velmi důležitý, tento poměr vychází z hloubky závitové drážky v dopravní zóně a hloubky

závitové drážky v zóně homogenizační. Čím vyšší je kompresní poměr, tím vyšší je smykové namáhání a v důsledku toho je i větší vývin tepla v extruderu. Proto jsou pro kompaundaci tepelně citlivých materiálů používány šneky s nízkým kompresním poměrem. U biopolymeru PLA je doporučený kompresní poměr v rozmezí 2 až 3. [68]

Pro kompaundaci biopolymeru s přírodními vlákny je rozhodující již zmíněná flexibilita, neboť jednotlivé typy přírodních vláken se svými vlastnostmi mohou odlišovat. Tyto odlišnosti vyžadují nejen změnu nastavení samotného procesu, ale i změnu konstrukce šneků extruderu. Bez nadsázky lze konstatovat, že z pohledu kompaundace, existují pro různé biokompozitní materiály různé optimální konstrukce šneků. Návrh konstrukce šneků je však složitou záležitostí, při které se musí zohlednit např. velikost granulátu biopolymerní matrice, tvar a velikost vláken, teplota tavení a viskozita biopolymerní matrice, tlakový profil, smykové namáhání, rychlost toku v jednotlivých částech šneku, atd. Obecně se šneky skládají z několika základních zón:

- dopravní
- tavicí
- dávkovací (dávkování vláken)
- mísicí
- odvětrávací (atmosférické odvětrání)
- homogenizační
- odplyňovací (odplynění pomocí vakua)
- vytlačovací

První zóna extruderu – dopravní, je uzpůsobena tak, aby bylo zajištěno maximální plnění závitů základním materiálem (biopolymerní matricí) a tento materiál byl plynule a rychle dopravován do tavicí zóny. Proto má šnek v dané zóně hlubokou a otevřenou závitovou drážku (pro maximální příjem materiálu) a velké stoupání závitů (rychlý pohyb granulátu vpřed). Čas, po který se materiál zdržuje v dopravní zóně, je tak velmi krátký. Na konci zóny je stoupání závitů výrazně menší, čímž dochází ke stlačení materiálu před vstupem do tavicí zóny. Příklad konstrukčních řešení segmentů určených pro dopravu materiálu je uveden na obr. 12.



Obr. 12 segmenty dopravní zóny.

V tavicí zóně dochází k rovnoměrnému natavení matrice a současně její homogenizace. Její konstrukce je vždy plně odvozena od teplotního chování základní biopolymerní matrice. Mezi nejdůležitější vlastnosti patří teplota tavení, tokové chování v závislosti na teplotě (změna viskozity), citlivost materiálu na tepelnou degradaci, atd. Těmto vlastnostem podléhá nejen samotný tvar segmentů, ale i celková délka zóny. Obecně má tato zóna velkou styčnou plochu s biopolymerem, kvůli rychlému prohřátí materiálu při co nejmenší možné teplotě, aby nedocházelo k lokálnímu přehřátí. Velká styčná plocha segmentů je řešena různě, například pomocí velmi malého stoupání závitů nebo vícechodým závitem, avšak nejčastěji pomocí hnětacích disků (obr. 13). V tavicí zóně s hnětacími disky dochází k výraznému zpomalení pohybu materiálu a intenzivnímu disperznímu míchání. Zdržení materiálu v tavicí zóně je tak výrazně delší než v zóně dopravní a u tepelně citlivých materiálu musí být délka tavicí zóny pečlivě volena. Technologickou komplikací těchto typů segmentů může být snížení samočisticí schopnosti extruderu.



Obr. 13 Hnětací disky.

Dalším důležitým úsekem šneků je mísicí zóna, ve které dochází k intenzivnímu promíchávání již roztavené matrice s přírodními vlákny, které jsou v případě bočního dávkování přiváděny do extruderu před touto zónou. Promíchání vláken v matrici je realizováno pomocí míchacích segmentů, které musí zajistit rozbití aglomerátů vláken, následné distributivní promíchání a smáčení v biopolymerní matrici. Rozbití aglomerátu je způsobeno zejména pomocí podélných a příčných smykových sil, jejichž velikost je určena tvarem segmentů. Negativním vedlejším účinkem je ovšem lámání vláken a snižování jejich délky. Volba vhodné konstrukce míchacích segmentů může zkracování vláken snížit, avšak dochází k němu vždy. Konstrukce míchacích segmentů může být řešena různými způsoby, vždy by se ovšem měla odvíjet od typu vláken a jejich vlastností (délka, houževnatost, náchylnost k tvorbě aglomerátů, atd.), příklady konstrukce míchacích segmentů jsou uvedeny na obr. 14. Obecně se tyto segmenty vyznačují nízkým až nulovým dopravním výkonem (pohyb materiálu), vysokým distributivním mícháním vláken, dlouhým časem zadržení materiálu a snížením samočisticí schopnosti extruderu.



Obr. 14 Míchací segmenty.

Odvětrávací zóna extruderu slouží k odstranění vodních par z kompaundované směsi (tzv. devolatilizaci). Tato zóna se u některých typů polymerů (nenavlhavých) může vynechat, avšak při kompaundaci biopolymeru s přídavkem přírodních vláken je nutností. Biopolymer PLA může obsahovat 2% vody a přírodní vlákna na bázi celulózy až 15% vody. Voda se po zahřátí v extruderu rychle mění v páru, která způsobuje hydrolytické odbourávání PLA matrice a výrazné zhoršení adheze vláken k PLA matrici. Proto by biopolymer i vlákna měla projít před zpracováním procesem sušení, které sníží vlhkost na minimální hodnotu. Zbytková vlhkost poté odchází

odvětrávací zónou v podobě páry. Pakliže je ale zbytková vlhkost příliš vysoká, odvětrávací zóna nezvládne všechnu páru odvětrat a ta následně způsobí napětí vytlačované struny. Výsledný granulát poté obsahuje velké množství dutin, což snižuje jeho kvalitu. Konstrukce šneků odvětrávací zóny je velmi podobná segmentům v dopravní zóně, jedná se o segmenty s větším stoupáním závitů, což způsobí zrychlení pohybu materiálu a snížení jeho tlaku. Pokles tlaku je nutný, aby do odvětrávacího otvoru nevnikl materiál, ale pouze pára. V případě, že odvětrávací zóna nestačí, může být extruder vybaven i odplyňovací zónou, kde plyny (popř. i těkavé látky), které se tvoří, jsou odstraňovány ze směsi pomocí vakua. Poslední částí extruderu je homogenizační zóna, která slouží k finální homogenizaci kompaundu. V této části mají šneky menší stoupání závitů a mělkou závitovou drážku. Tato konstrukce zajišťuje zvýšení tlaku materiálu před jeho extruzí přes vytlačovací hlavu, toto zvýšení je nutné pro tvorbu stabilní struny. [58, 68, 69, 70]

2.6.5.3 NASTAVENÍ TECHNOLOGICKÝCH PARAMETRŮ KOMPAUNDACE BIODOMPOZITU

Základními technologickými parametry kompaundace je teplota nastavená na topných pásmech a otáčky extruderu. Teplota při kompaundaci biopolymeru s přírodními vlákny by neměla překročit 200 °C. Teplota není konstantní v celém extruderu, nastavuje se zvláště na jednotlivých topných pásmech, která jsou rozmístěna po celé délce extruderu. Tvar teplotního profilu závisí na konfiguraci šneku. Na začátku extruderu, v oblasti dopravní zóny, je teplota vždy nízká (cca 130 °C) aby nedošlo k předčasnému natavení biopolymerní matrice. Předčasné natavení způsobuje diskontinuální dopravu materiálu do následujících zón a při extruzi struny se projevuje pulzací taveniny. Teplota se v dopravní zóně postupně zvyšuje až na doporučenou hodnotu, která je nastavena na zóně tavicí. V místě dávkování vláken je teplota snížena a opět postupně vzrůstá směrem k míchací zóně. Vyšší teplota v míchací zóně způsobuje pokles viskozity taveniny biopolymeru, což je výhodné pro kvalitní zpracování vláken a jejich distribuční rozmístění v matrici. Teplota v homogenizační zóně je obvykle již nadále konstantní. Její případná korekce již záleží na vytlačovacím tlaku a stabilitě struny. Při každém

rozjezdu kompaundace biokompozitu s přírodními vlákny je výhodné z technologického hlediska nastavit vyšší teplotní profil a teprve po ustálení dávkování vláken a stabilizaci struny teplotní profil pomalu snižovat. Snižování teplotního profilu je výhodné zejména pro přírodní vlákna, kterým tak hrozí menší riziko tepelné degradace. Vzhledem k tomu, že v extruderu se převážná část tepla tvoří v důsledku tření, je doporučována po ustálení procesu dodatečná kontrola teploty vytlačované taveniny. Tato kontrola by se měla provádět vždy při zvýšení otáček extruderu. Otáčky extruderu jsou rozhodujícím parametrem z hlediska výkonnosti celého procesu. Pro kompaundaci biopolymerních materiálů s přírodními vlákny jsou obecně doporučovány nižší otáčky. Při každém rozjezdu kompaundace jsou nastaveny počáteční otáčky velmi malé a po ustálení struny se postupně zvyšují. Zvyšovat otáčky extruderu lze do té míry, dokud struna vykazuje vysokou míru dispergace vláken. Avšak otáčky extruderu jsou často dříve limitovány rychlostí dávkování vláken. [68]

2.6.5.4 TECHNOLOGICKÉ KOMPLIKACE KOMPAUNDACE BOKOMPOZITU S PŘÍRODNÍMI VLÁKNY

Kompaundace biokompozitu na bázi PLA matrice s přídavkem přírodních vláken je obecně proces složitější, nežli kompaundace syntetických polymerních matic vyztužených například skleněnými vlákny. Technologických komplikací, které se mohou vyskytnout při kompaundaci těchto kompozitů je mnoho a převážná část vyplývá z vlastností přírodních vláken, která jsou na zpracování mnohem náročnější než běžná syntetická plniva. Mezi typické technologické komplikace patří:

- nestabilní struna (popř. trhání struny)
- špatná kvalita povrchu struny
- změna barvy struny (tmavší odstín)
- výrazné zvětšení průměru struny za vytlačovací hlavou
- výrazně křehká struna
- diskontinuální extruze struny (pulzující struna)
- vytlačování materiálu odplyňovacím otvorem [60]

2.6.5.5 STUDENÁ GRANULACE BIOKOMPOZITŮ S PŘÍRODNÍMI VLÁKNY

Základním strojním vybavením pro studenou granulaci je vodní lázeň a granulátor (obr. 15), přičemž důležitými procesními parametry studené granulace je rychlost odtahu extrudované struny, otáčky granulátoru a teplota vodní lázně. Rychlost odtahu struny je nutné optimalizovat s ohledem na rychlost její extruze z vytlačovací hlavy. Rychlost odtahu je zajištěna otáčkami podavacího válce, který přitlačuje strunu k válci opěrnému. Opěrný válec je obvykle pryžový, aby nepoškozoval povrch struny a aby svým deformovatelným povrchem kompenzoval možné změny průměru struny. Podavací válec je ocelový s vroubkovaným povrchem, což snižuje možnost prokluzu struny. Detailní obrázek nožové hlavy, podavacího a opěrného válce je znázorněn na obrázku 16. Rychlost odtahu struny k nožové hlavě musí být kontinuální, v opačném případě dochází k tvorbě záhybů struny, což granulaci znemožňuje. Poměr rychlosti odtahu k rychlosti vytlačování je určující pro průměr struny, neboť struna je v úseku mezi vytlačovací hlavou a vodní lázní deformovatelná. Při vyšších otáčkách podavacího válce tak vzrůstá rychlost odtahu a struna se v tomto úseku protahuje, čímž dochází k jejímu ztenčení. Taveniny polymerů se však vyznačují elasticitou, která se projevuje zvětšováním rozměrů po výstupu z vytlačovací hlavy, přičemž míra zvětšení je dána tlakem, kterým je tavenina tryskou protlačována. Elastické zvětšování rozměrů představuje určitou energii, kterou je nutno předat tavenině prostřednictvím vytlačovacího tlaku. Celkový použitý tlakový rozdíl (spád) P_c se při toku viskoelastické taveniny kapilárou spotřebuje nejen na překonání viskózních odporů P v kapiláře, ale i na překonávání elastického odporu taveniny P_e při jejím vtlačování do kapiláry a na její vytlačování z kapiláry [64, 65].

Tlakovou bilanci lze vyjádřit vztahem:

$$P_c = P + P_e \quad (2.2)$$

P ... tlaková ztráta pro překonání viskózního odporu [Pa]

P_e ... tlaková ztráta pro překonání elastického odporu [Pa]

Po dosazení:

$$P_c = 2\tau \cdot \frac{L}{R} + P_e \quad (2.3)$$

P_e ... celkový tlakový spád [Pa]

$\frac{L}{R}$... geometrie trysky [1]

τ ... smykové napětí [MPa]

Při konstantní hodnotě smykového napětí τ a tlakové ztrátě P_e je celkový tlakový rozdíl P_c lineární funkcí geometrie kapiláry $\frac{L}{R}$. Tlakový spád P_e na délce kapiláry nezávisí, avšak hodnota P s její délkou roste. Pro výpočet tlakového spádu je zavedena tzv. *Bagleyho korekce*, která odpovídá podílu $\frac{L}{R}$ prodloužené trysky.

Po zavedení korekce tedy platí:

$$P_c = 2\tau \cdot \frac{L}{R} + k \quad (2.4)$$

Symbol „ k “ představuje Bagleyho korekci, která je stanovena experimentálně měřením závislosti objemového průtoku taveniny na tlakovém spádu P_c za použití kapilár různého poměru $\frac{L}{R}$. Experimentálně stanovené hodnoty „ k “ s rostoucí smykovou rychlostí vzrůstají a dle typu polymeru nabývají hodnot od 1 až cca 15. Jev narůstání struny je tedy v podstatě způsoben elastickým zotavením po ukončení toku a uvolněním elastické deformační energie obsažené v tavenině před výstupem z kapiláry [64, 65, 66]. Tento jev se plně projevuje zejména při pomalém odtahu struny do granulátoru. Konkrétní míra narůstu průměru struny pak závisí na vytlačovaném materiálu (přičemž s rostoucím podílem vláken se snižuje), vytlačovacím tlaku, teplotě taveniny a konstrukci vytlačovací hlavy (průměr a délka vytlačovací štěrbin). S ohledem na viskoelastické jevy tak lze vhodnou volbou otáček odtahovacího válce nastavit průměr struny a tudíž i průměr výsledného granulátu. Otáčky granulátoru jsou procesní veličinou, která také ovlivňuje rozměr finálního granulátu. Při zvyšování otáček granulátoru se délka válečků zkracuje a výsledkem je pak jemný granulát. Naopak při otáčkách nízkých je výsledný granulát v podobě dlouhých válečků. Pro kvalitu biokompozitu s přírodními vlákny (zvláště dlouhými) je výhodný granulát v podobě dlouhých válečků, protože u něj nedochází k tak výraznému zkracování délek vláken. Avšak vzhledem k tomu, že s rostoucí velikostí (délkou) granulátu, klesá jeho sypaná schopnost, je doporučována maximální délka granulí 12 mm.



Obr. 15 Strojní zařízení pro studenou granulaci – vodní lázeň, granulátor.

Teplota vody v chladicí lázni je doporučena mezi 15 až 25 °C. Při vyšších než doporučených teplotách může docházet k nedokonalému sekání struny na granule. Zejména se toto děje v případě houževnatých materiálů s ohybovým modulem pružnosti do 1300 MPa.



Obr. 16 Detail granulátoru (podavací a opěrný válec, nožová hlava).

Důležitá je také rychlost struny, protože ovlivňuje dobu, po kterou struna setrvává ve vodní lázni. Při vysoké rychlosti struny je doba chlazení v lázni příliš krátká a snižuje se tak kvalita sekání struny na granule. V takovém případě je nutné snížit otáčky extruderu nebo použít delší vodní lázeň. Po optimalizaci chlazení (teplota vody, rychlost struny, délka lázně) by struna před vstupem do granulátoru, měřená např. pomocí bezdotykového teploměru, neměla překročit cca 60 °C. [10, 57, 61, 68]

2.6.5.6 NOVÉ TRENDY V KOMPAUNDACI BIOKOMPOZITŮ S PŘÍRODNÍMI VLÁKNY

Jelikož kompaundace biokompozitních materiálů s přidavkem přírodních vláken je technologicky náročnou operací, probíhá neustálá snaha o její zdokonalení s ohledem na kvalitu výsledného kompaundu. Technologický vývoj je zaměřen především na takové části procesu, které jsou limitovány následujícími technologickými problémy:

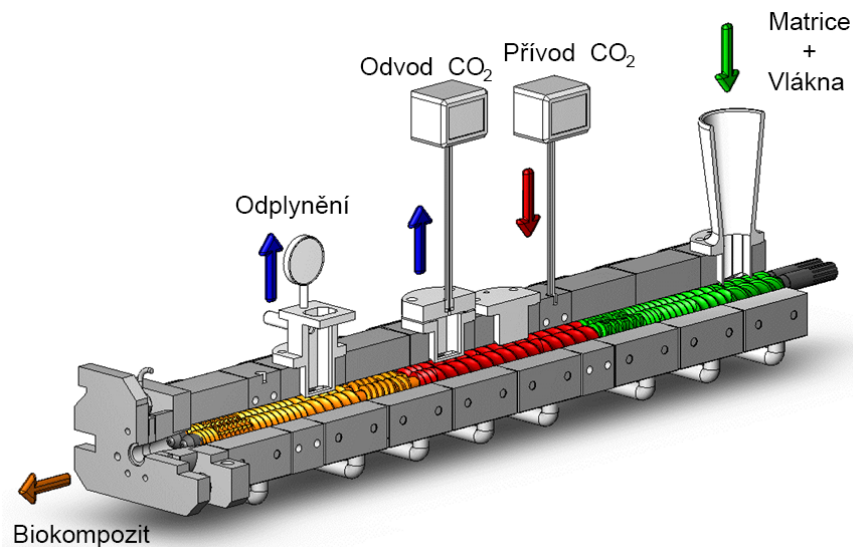
- nízká tepelná stabilita vláken
- limitní stupeň plnění 30 %
- dispergovatelnost a smáčivost vláken v biopolymeru

Nízká tepelná stabilita vláken při procesu kompaundace si klade vysoké nároky na přesné řízení teplot v jednotlivých pásmech extruderu, jelikož při překročení teploty degradace, výrazně klesá kvalita výsledného biokompozitu. V některých zónách dvoušnekových extruderů je však materiál vystaven velkému smykovému namáhání, které způsobuje vývin značného množství tepla. V těchto částech tak může docházet k nežádoucímu zvýšení teploty, které extruder nedokáže korigovat. Z tohoto důvodu se tak pro kompaundaci biokompozitů s přírodními vlákny jako výhodné jeví tzv. planetové extrudery (obr. 17). Planetový extruder se skládá ze šneku centrálního o velkém průměru, mnoha šneků planetových, jejichž průměr je výrazně menší, a z disperzních kroužků. Výhoda tohoto extruderu spočívá v tom, že kompaundovaný materiál je promícháván (rolován) v tenkých vrstvách, což umožňuje mnohem přesnější řízení jeho teploty a velmi efektivní odplynění kompaundu. Materiál navíc při menším smykovém namáhání vykazuje vysokou kvalitu disperze.



Obr. 17 Planetový extruder.

Stupeň plnění velmi ovlivňuje nejen stabilitu vytlačované struny, ale také viskozitu kompaundu v extruderu. Při vysokém stupni plnění (nad 30 %) je již nárůst viskozity značný a dosažení kvalitní dispergace je možné jen při zvýšení teplot, což ovšem není žádoucí s ohledem na tepelnou stabilitu vláken. Jako řešení se jeví kompaundace s podporou plynu (obr. 18).

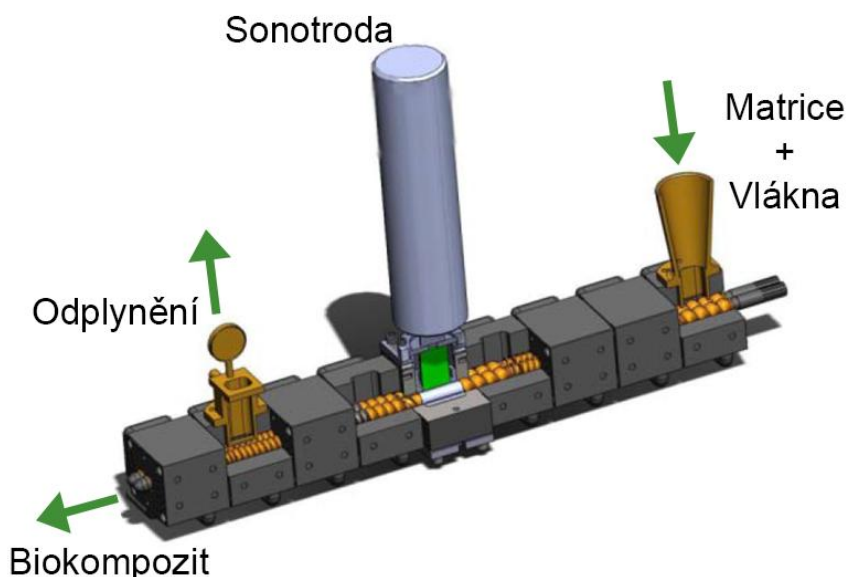


Obr. 18 kompaundace s podporou CO₂.

Tato metoda spočívá v přivádění plynu CO₂ ve stavu superkritických fluidů do extruderu, kde dojde k jeho promíchání s kompaundem. Plyn se přivádí před míchací zónou, kde dochází k finální dispergaci vláken. Superkritické fluidy CO₂ způsobí značné snížení viskozity kompaundu, čímž výrazně usnadní dispergaci vláken v biopolymerní matici. Nízká viskozita navíc umožňuje snížení teplot

na extruderu, riziko degradace vláken je tak podstatně nižší. Po průchodu míchací zónou je CO₂ dále odstraňován z kompaundu v odplynovací zóně.

Pro zvýšení dispergace a zároveň zlepšení smáčivosti přírodních vláken v biopolymerní matrici je v současné době vyvíjena metoda kompaundace s podporou ultrazvuku (obr. 19). Tato metoda je založena na účinku působení ultrazvukových kmitů přímo na taveninu kompaundu. U této metody je extruder vybaven sonotrodou umístěnou přibližně v polovině šneků (ještě před míchací zónou). U biokompozitu PLA s přírodními vlákny způsobuje působení ultrazvuku přímo na kompaund snížení počtu i velikosti aglomerátů přírodních vláken. Avšak v současné době se jedná o technologii, jejíž potenciál je značně neprobádaný a vyžaduje další výzkum. [68]



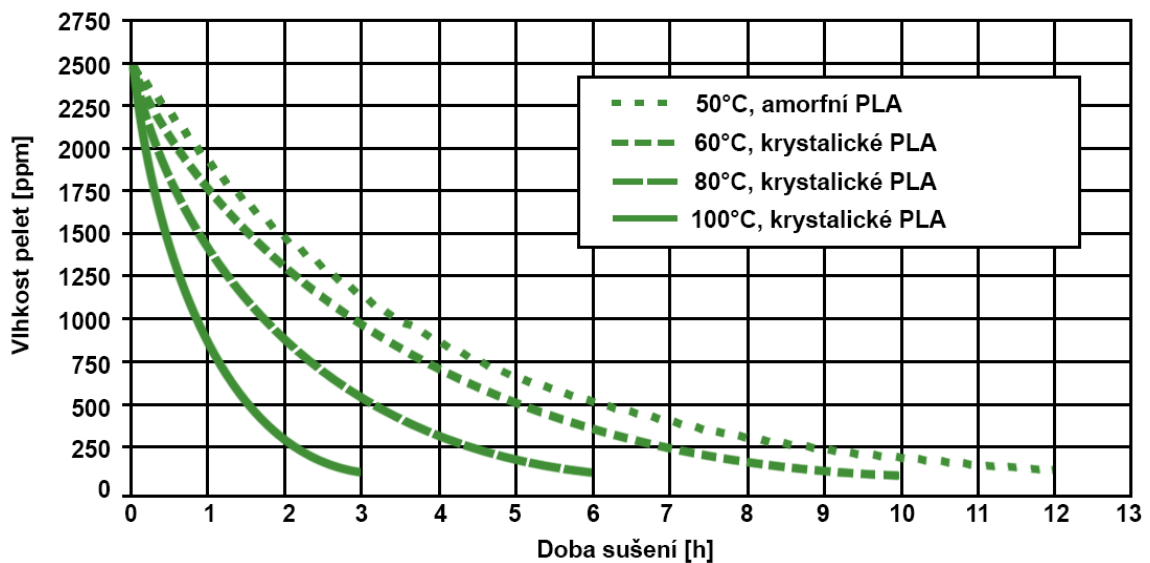
Obr. 19 Kompaundace s podporou ultrazvuku.

2.6.5.7 SUŠENÍ PLA BOKOMPOZITU S PŘÍRODNÍMI VLÁKNY

Sušení je běžná součást technologického procesu výroby i následného zpracování biokompozitních materiálů. Avšak právě u PLA biokompozitů s přírodními vlákny má mimořádný význam, neboť nedodržení správných podmínek sušení má silně negativní dopad na jeho výslednou kvalitu. Důsledné vysušení materiálu je důležité nejen před jeho výrobou, tj. kompaundací a zpracováním (vstřikováním), ale i po kompaundaci.

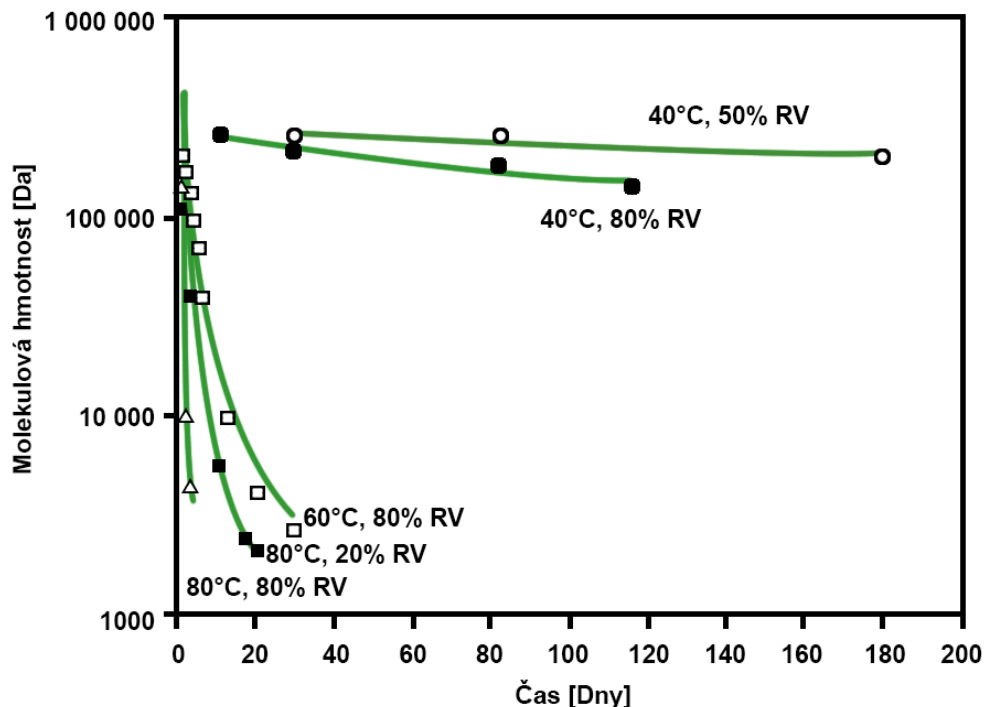
Před kompaundací je nutné vysušit obě komponenty kompozitu, čili jak PLA matrici tak i samotná vlákna. V případě, že PLA nebo přírodní vlákna nejsou

dostatečně vysušena, dochází vlivem vysoké zbytkové vlhkosti při kompaundaci k poklesu molekulové hmotnosti PLA matrice vlivem hydrolytické degradace. Aby se riziko hydrolytické degradace PLA snížilo na minimum, musí být v kompaundované směsi vlhkost menší než 0,025 % (hmotnostních), což platí pro kompaundaci probíhající při maximálně 205 °C (teplotní limit pro přírodní vlákna). Avšak je-li kompaundace prováděna při teplotách 240 °C, musí být zbytková vlhkost maximálně 0,005 %. Při kompaundaci v dvoušnekovém extruderu sušeného PLA s počáteční molekulovou hmotností 40 000 g/mol při 210 °C byl zaznamenán pokles na 33 600 až 30 200 g/mol, přičemž při zvýšení teploty na 240 °C se pokles dále snižuje na 25 600 až 13 600 g/mol. Při kompaundaci nevysušeného PLA se zbytkovou vlhkostí 0,3 % při 210 °C je prokázán pokles molekulové hmotnosti na 18 400 až 12 000 g/mol. Tyto výsledky dokazují nejen citlivost PLA k hydrolytické degradaci (s přihlédnutím na dobu zdržení v extruderu a teplotu) ale především zdůrazňují význam správného sušení. Sušení granulátu PLA probíhá většinou v horkovzdušných sušárnách při teplotách 50 – 100 °C po dobu 3 – 12 hodin dle obrázku 20. Pro amorfnní typ PLA musí být teplota sušení vždy pod T_g (57 °C), při překročení této teploty hrozí slepení granulátu v sušárně, což často způsobí její ucpání. Typické teploty sušení pro amorfnní PLA je 30 až 50 °C, proto jeho vysušení trvá výrazně déle.



Obr. 20 Doporučené podmínky sušení PLA. [podle 75]

U biokompozitu PLA s přírodními vlákny je neméně důležité i sušení po kompaundaci, protože při granulačním procesu prochází extrudovaná struna biokompozitu chladicí lázní a především přírodní vlákna do sebe absorbují velké množství vody. I přesto, že většina kompaundačních linek je vybavena několika vysoušeči, které proudem vzduchu strunu před vstupem do granulátoru vysušují, je vlhkost vyrobeného granulátu značná a může dosahovat až 20 %. Nově vyrobený granulát je tedy nutné před jeho uskladněním řádně vysušit. Výhodné je okamžité sušení bez prodlevy po granulaci, protože granulát má ještě velkou zbytkovou teplotu po kompaundaci (až 60 °C). Teploty i doporučené časy sušení pro granulát PLA biokompozitu s přírodními vlákny jsou stejné jako pro samotné PLA. Po vysušení musí být biokompozit skladován v uzavřených nádobách či pytlích s neprodyšnou folií aby nedocházelo k absorpci vzdušné vlhkosti. Skladování tohoto biokompozitu by mělo být zajištěno v suchém prostředí s teplotou nižší než 35 °C. V případě, že nově vyrobený granulát PLA biokompozitu není po kompaundaci vysušen, dochází nejen k určitému poklesu molekulové hmotnosti PLA matrice, ale především k hnilobnému rozkladu přírodních vláken v důsledku vysoce absorbované vlhkosti. Účinky teploty a vlhkosti při skladování na PLA matrici jsou znázorněny na obr. 21.



Obr. 21 Pokles molekulové hmotnosti PLA matrice biokompozitu v závislosti na teplotě a vlhkosti skladování. [podle 15]

Křivky na tomto obrázku dokazují, že vlivem nevhodných skladovacích podmínek může docházet k předčasné biodegradaci a biokompozit tak může být znehodnocen ještě před jeho zpracováním. Jednotka Da na tomto obrázku je zkratka jména Dalton a vyjadřuje molekulovou hmotnost jako jednu dvanáctinu atomové hmotnosti uhlíku ^{12}C , $1 \text{ Da} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$. Tato jednotka ač nezapadá do systému jednotek SI, je běžně používanou jednotkou pro vyjádření molekulové hmotnosti biomolekul.

Sušení granulátu před jeho zpracováním pomocí technologie vstřikování je nutné i přes vysušení po kompaundaci. Stejně jako v případě sušení před kompaundací, i tady je nutné vysušit granulát biokompozitu PLA s přírodními vlákny na zbytkovou vlhkost max. 0,025 %, jinak hrozí riziko hydrolytické degradace spojené s výrazným zhoršením kvality vstřikovaných dílů. [25, 45, 68, 71]

2.6.6 VSTŘIKOVÁNÍ BOKOMPOZITNÍCH MATERIÁLŮ S PŘÍRODNÍMI VLÁKNY

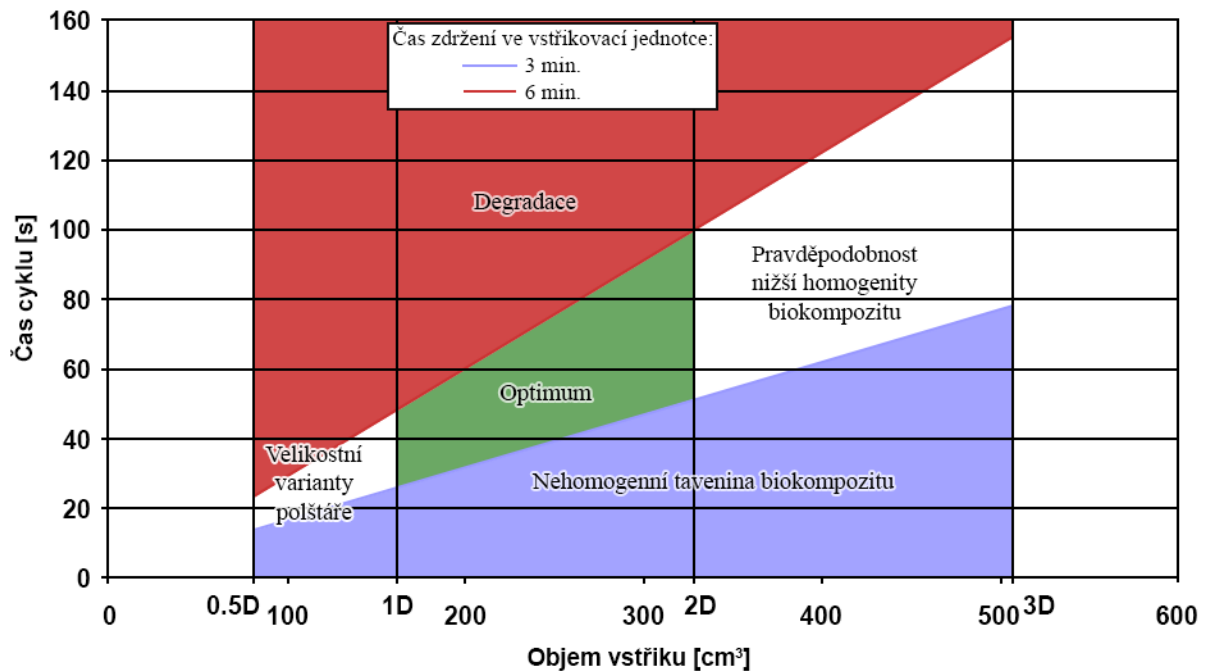
Zpracování biokompozitních materiálů s přírodními vlákny technologií vstřikování se v podstatě neliší od vstřikování standardních syntetických termoplastů. Ke vstřikování biokompozitu s přírodními vlákny není zapotřebí žádného speciálního zařízení, rozhodující je však správný výběr stroje. Zejména výběr velikosti vstřikovací jednotky je nutno provádět s ohledem na charakteristické vlastnosti biokompozitu. Mezi nejdůležitější vlastnosti biokompozitů, které při výběru velikosti stroje hrají roli, patří zejména:

- tepelná degradace vláken
- hygroskopická povaha materiálu s náchylností k hydrolyze

Volba stroje s optimální velikostí vstřikovací jednotky vždy závisí na velikosti dávky materiálu potřebné k provedení jednoho zdvihu (objem dílu/ů a případný vtokový zbytek). Tepelná degradace vláken není dána pouze teplotou, ale i časem, po který jsou této teplotě vlákna vystavena. Proto je důležité vždy propočítat dobu zdržení materiálu ve vstřikovací jednotce pomocí jednoduchého vzorce:

$$Doba\ zdržení = \frac{\text{objem vstřikovací jednotky}}{\text{objem vstřiku}} \times \text{čas cyklu} \quad (2.5)$$

Optimální doba zdržení biokompozitu PLA s přírodními vlákny ve vstřikovací jednotce je dle studie DIEMERTA 3 až 6 minut. Na obr. 22 je jako příklad znázorněna doba zdržení pro třízónový diferenciální šnek o průměru 60 mm. [74]



Obr. 22 Optimální doba zdržení biokompozitu s přírodními vlákny ve vstřikovací jednotce s průměrem šneku 60 mm. [podle 74]

Důležitým aspektem při vstřikování biokompozitu s přírodními vlákny je i správná volba geometrie šneku. V tomto případě je doporučován diferenciální třízónový šnek s odplyňovací zónou, oproti tomu bariérový šnek je pro materiály s přírodními vlákny zcela nevhodný. Doporučená velikost dávky v poměru k průměru šneku, je 1D až 2D. V krajním případě lze jako minimální dávku použít 0,5D, nicméně při velikosti dávky menší než 1D se zvyšuje riziko kolísání materiálového polštáře. Naopak při potřebě velké dávky lze ve vyjimečných případech použít dávku maximálně 3D s rizikem, že při dávce nad 2D se v dílech mohou objevovat vzduchové bubliny. [74]

Nízká tepelná odolnost přírodních vláken je limitní především pro nastavení zpracovatelské teploty, ovšem nejen teplota samotná, ale i parametry, které ji mohou ovlivnit je nutno volit s ohledem na možnou degradaci vláken. Mezi tyto parametry patří především velikost zpětného tlaku a obvodová rychlost šneku při plastikaci.

Teplotní profil nastavený na topení vstřikovací jednotky by neměl přesáhnout teplotu 200 °C. Zpětný tlak je doporučen nízký v rozmezí 0 – 50 bar při nízké obvodové rychlosti šneku. Vyšší hodnoty zpětného tlaku a vysoká obvodová rychlost

šneku mohou způsobit destrukci vláken vlivem vysokého smykového namáhání či vlivem tepla vyvinutého vnitřním třením v materiálu. Takové díly pak v důsledku degradace vykazují změnu barvy (tmavnutí odstínu) a charakteristický zápach. Degradovaný materiál navíc způsobuje korozi kovových povrchů, se kterými je ve styku během procesu. Nejlépe je tento korozivní účinek patrný na leštěném líci formy, který již po několika desítkách vstřikovacích cyklů lesk znatelně ztrácí. [68, 74]

Nastavení teploty formy závisí především na biopolymerní matici, pro biokompozity na bázi PLA je teplota formy doporučována 20 až 25 °C. Při použití vyšší teploty, například kvůli lepší zabíhavosti taveniny do dutiny formy, je nutné prodloužit dobu chlazení, protože díly s vysokou teplotou při odformování vykazují velkou přilnavost k povrchu formy, což následně komplikuje jejich odformování, popřípadě způsobuje tvarové deformace vyhazovacím systémem. [75]

Jak už bylo popsáno v předchozí kapitole, operace sušení je s ohledem k náchylnosti materiálu k hydrolýze naprosto nezbytná. Nedostatečně vysušený materiál se při vstřikování projevuje několika způsoby. Tím prvním je praskavý zvuk při čištění komory plastikační jednotky (při tzv. přejezdu materiálu). Zbytková voda se při zahřátí na zpracovatelskou teplotu mění v páru, která zvyšuje tlak v komoře a při odstříku materiálu se toto projevuje praskavým zvukem a zvýšenou kouřivostí. V případě, že není stroj vybaven uzavíratelnou tryskou, hrozí i samovolné vytékání materiálu z trysky. Vysoká zbytková vlhkost negativně ovlivňuje i stabilitu procesu, to se nejčastěji projevuje rozdílným časem dávkování v jednotlivých cyklech a nestabilní hodnotou materiálového polštáře. Vlhký materiál má navíc výrazně větší tekutost a tudíž hrozí tvorba zástříků v dělicí rovině. Zástříky na dílu poté komplikují jeho vyjímání z dutiny formy (odformování). [74]

Zbytková vlhkost materiálu také ovlivňuje výslednou kvalitu dílu. Vlhkost viditelně zhoršuje jeho kvalitu povrchu, na kterém se objevují vlhkostní šmouhy a to zejména v okolí vtoku. Díly také mohou obsahovat dutiny v podobě bublin a pórů. Hydrolytická degradace navíc způsobuje křehkost dílu, která v extrémním případě vede k destrukci dílu již během jeho odformování. [74]

2.6.7 IMC TECHNOLOGIE – KOMPLEXNÍ VÝROBA BOKOMPOZITNÍCH DÍLŮ

Díky růstu zájmu průmyslu o vstřikované díly z biokompozitních materiálů probíhá snaha, zejména velkých výrobců vstřikovacích strojů, o vývoj a inovaci zpracovatelských procesů, které vedou ke zvýšení kvality výrobků a současně ke snížení nákladů výroby. Mezi nejvyspělejší technologie výroby biokompozitních dílů vysoké kvality patří technologie IMC - Injection Moulding Compounder (obr. 23). [76]



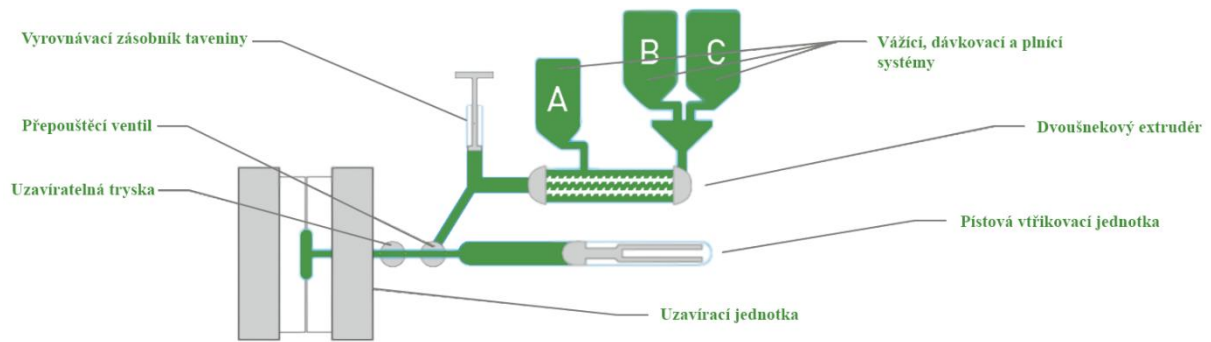
Obr. 23 IMC. [76]

Tato technologie kombinuje proces kompaundace materiálu a proces vstřikování v jednom stroji.

Na obr. 24 jsou znázorněny základní části IMC stroje, které jsou:

- gravimetrické směšovací zařízení
- dvoušnekový extruder
- zásobník taveniny

- pístová vstříkovací jednotka
- převodní ventil
- uzavírací tryska
- uzavírací jednotka



Obr. 24 Základní části IMC stroje. [76]

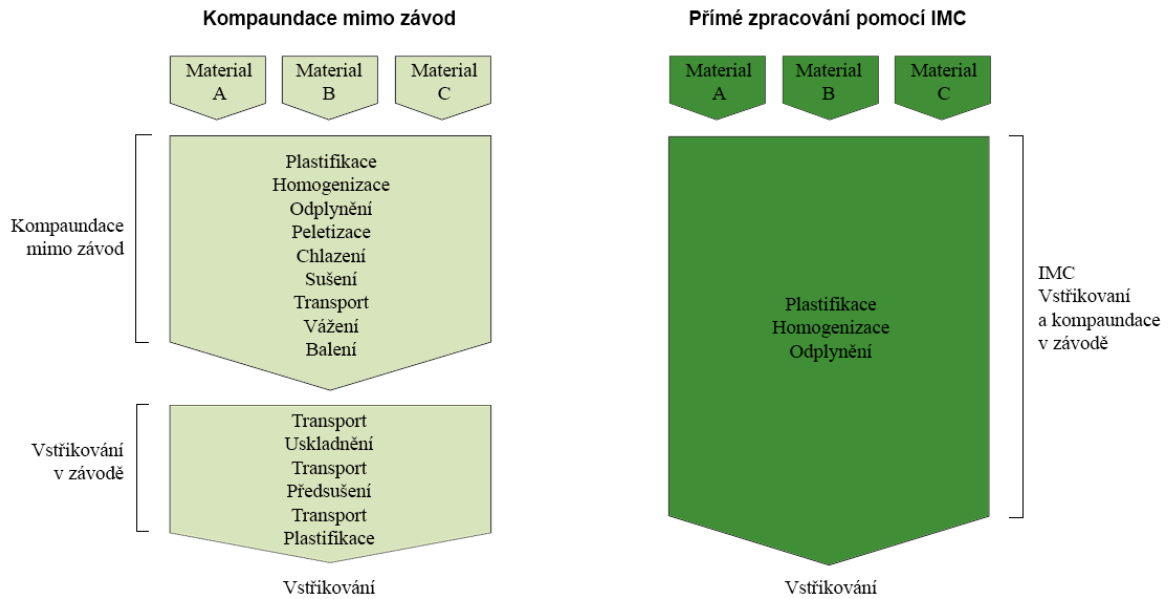
Jak již bylo řečeno, při IMC technologii probíhají současně dva procesy najednou. Avšak vzhledem k tomu, že proces extruze je kontinuální a proces vstříkávání diskontinuální, je stroj vybaven tzv. zásobníkem taveniny, do kterého je vytlačován kompaundovaný materiál z extruderu, zatímco ve vstříkovací jednotce probíhá fáze vstříku a dotlaku. Na konci dotlakové fáze je otevřen převodní ventil, což umožní absolutní vyprázdnění zásobníku taveniny a zároveň přesměruje extruzi do komory vstříkovací jednotky. Po tomto otevření koná vstříkovací píst pouze zpětný pohyb, čímž před sebou vytváří dávku materiálu, která je následně celá beze zbytku vstříknuta do dutiny formy. Před samotným vstříkem musí dojít k opětovnému zavření převodního ventilu tak, aby vysoký vstříkovací tlak nepůsobil proti vytlačovacímu tlaku extruderu. [74, 76]

Z následujícího obr. 25 je patrný rozdíl v technologickém postupu konvenční výroby biokompozitního materiálu s jeho následným zpracováním v porovnání s technologií IMC. Mezi největší výhody IMC technologie patří:

- výrazné zlepšení kvality dílu
(lepší mechanické vlastnosti – delší vlákna, lepší homogenita, větší stupeň plnění,...)
- snížení rizika degradace (eliminace chlazení a následný ohřev, menší čas vystavení materiálu zpracovatelským teplotám)
- vysoký plastikační výkon (zvláště výhodné u výrobků o vysoké hmotnosti)

- flexibilita procesu
- absolutní volnost při výběru materiálu (veškeré typy přírodních i syntetických vláken)
- snížení materiálových nákladů (úspora 0,30 až 1€ / kg)

Mezi nevýhody technologie IMC patří zejména počáteční investiční náklady a mimořádně vysoké nároky na obsluhu stroje. [74, 76]



Obr. 25 Rozdíl v technologickém postupu konvenční a IMC technologie. [76]

3 SCHEMA VÝZKUMNÉ ČINNOSTI

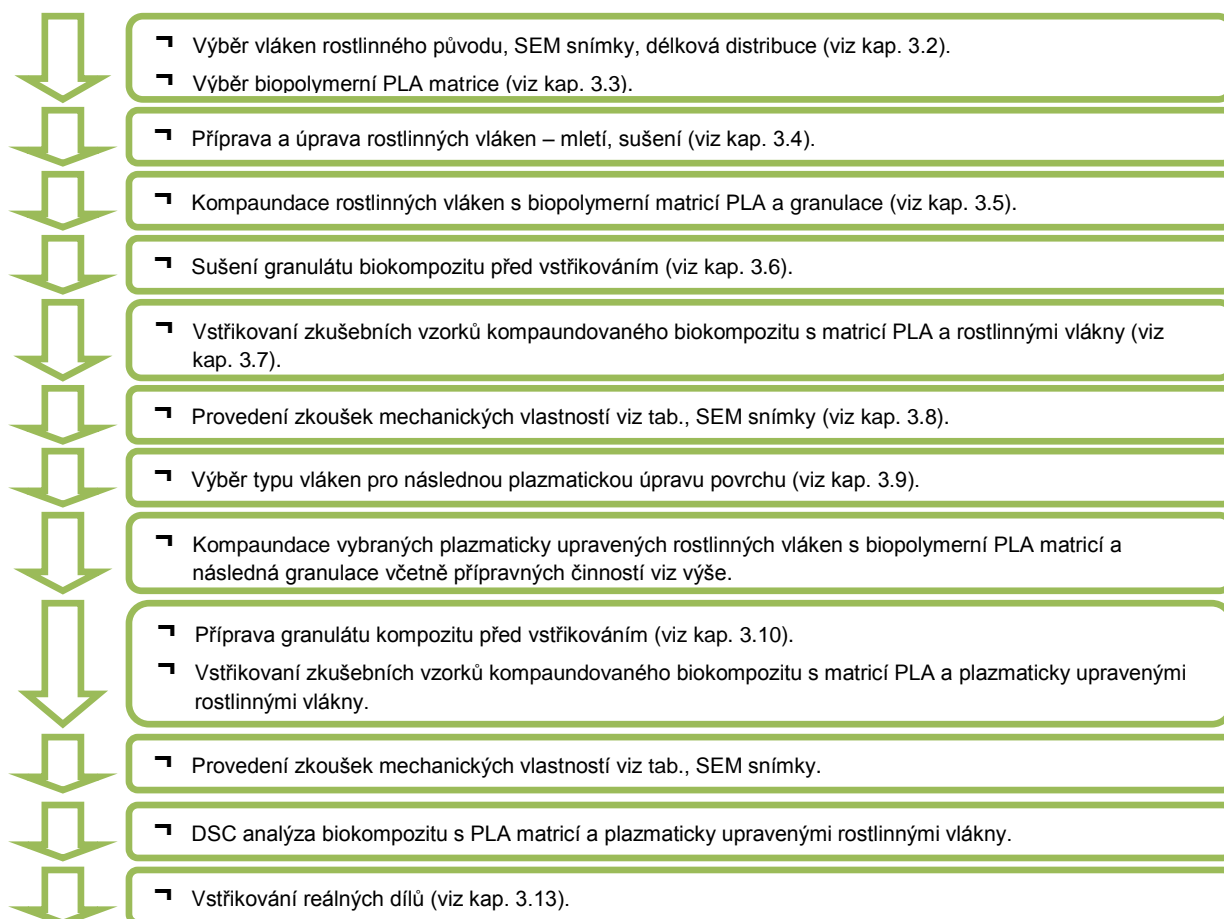
3.1 POPIS ČINNOSTÍ

Výzkumná činnost byla navržena na základě stanovených cílů v úvodu disertační práce, s níže uvedeným postupem. Postup této činnosti byl takový, aby při přípravě i zpracování výsledného biokompozitního materiálu nebyly zavedeny žádné chemické úpravy. Proto nejen samotný materiál, ale i jeho příprava je ekologicky šetrná vůči životnímu prostředí.

- Stanovení technologického postupu opakovatelné výroby granulátu biokompozitu PLA s vybranými typy rostlinných vláken včetně stanovení optimálních technologických podmínek.
- Stanovení technologických podmínek pro zpracování PLA biokompozitů vstřikováním.
- Zpracování granulátu vstřikováním.
- Provedení hodnocení technologie přípravy a zpracování PLA biokompozitů a jejich mechanických vlastností – výběr nejvhodnějšího typu vlákna.
- Plazmatická úprava povrchu vybraného typu vlákna.
- Příprava a zpracování PLA biokompozitu s plazmaticky upravenými vlákny.
- Hodnocení mechanických vlastností a morfologie PLA biokompozitu s plazmaticky upravenými vlákny.

Aby bylo možné celý proces hodnotit s ohledem na různé faktory ovlivňující vstupní a výstupní veličiny procesu, je základní výrobní schéma pro účely této práce opatřeno operacemi a úkony, které následně umožňují hodnotit výstupy procesu v různých souvislostech a zobecnit některé z učiněných závěrů, stejně jako úkony, které umožňují vyhodnotit reálnou uplatnitelnost přírodních biokompozitů v konkrétní aplikaci. Schematicky je poté sled výzkumných činností práce uveden na obr. 26. V rámci hodnocení vstupních veličin se jedná např. o provedení skenovací elektronové mikroskopie za účelem získání informace o kvalitě a vzhledu povrchu a rozměrových charakteristikách jednotlivých druhů rostlinných vláken a provedení analýzy délkové distribuce jednotlivých vláken před jejich začleněním do polymerní

matrice. Z pohledu výstupních veličin se jedná o provedení zkoušek mechanických a zpracovatelských vlastností, kdy o samotné zpracovatelnosti v rámci studené granulace rozhoduje funkčnost či nefunkčnost procesu a v rámci zpracování vstřikováním kvalita vstřikovaných dílů.

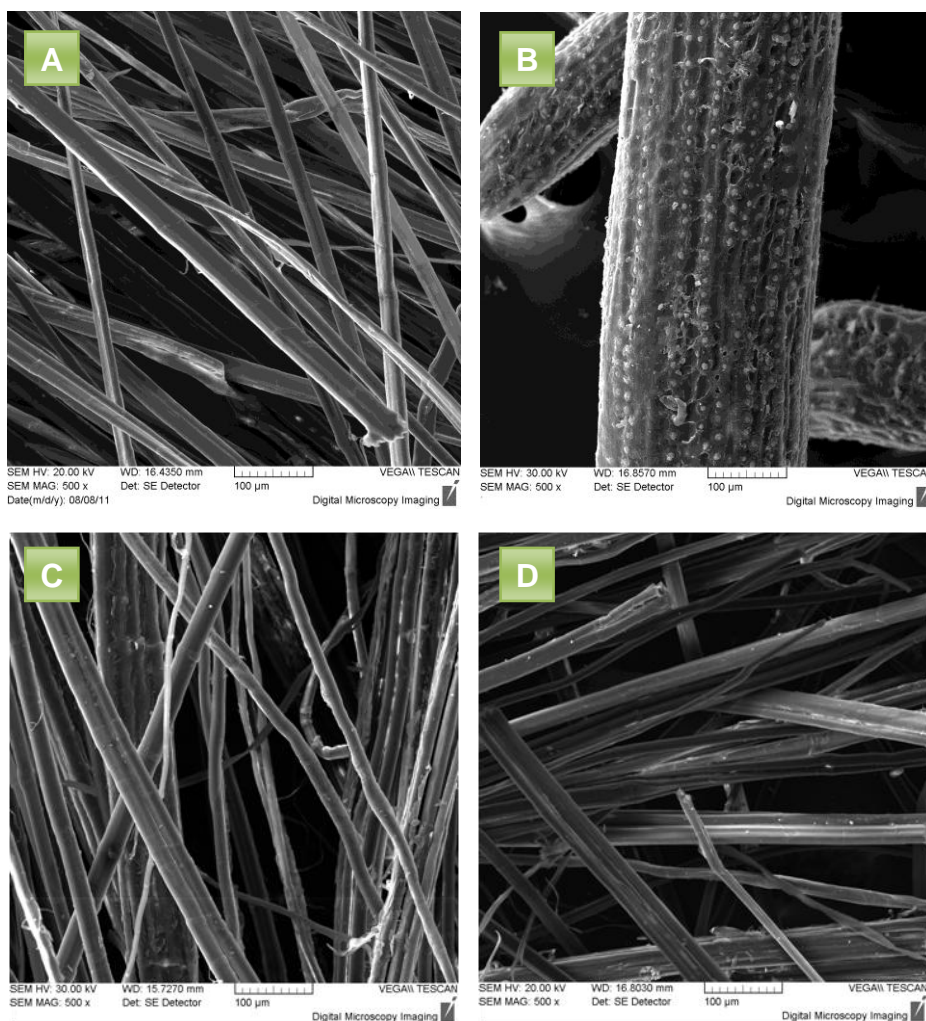


Obr. 26 Sled činností v rámci experimentální části práce.

3.2 SPECIFIKACE VYBRANÝCH ROSTLINNÝCH VLÁKEN

Z množství typů dostupných rostlinných vláken byly v první fázi vybrány 4 typy vláken a to zejména k teoretickým předpokladům a zkušenostem získaným při řešení výzkumného projektu TAČR 01010946 s názvem „Výzkum užitných vlastností a aplikačních možností polymerních materiálů s přírodními plnivými a nanoplivými na bázi syntetických a PLA matric“. Jednalo se konkrétně o vlákna banánová, kokosová, lněná a konopná.

U vybraných vláken byly pořízeny SEM snímky (obr. 27), ze kterých je zřejmá jejich vzájemná odlišnost, a to nejen v jejich tvaru a rozměrech, ale i v morfologii povrchu.



Obř. 27 SEM snímky vybraných rostlinných vláken

A – banánové vlákno, B – kokosové vlákno, C – lněné vlákno, D – konopné vlákno.

Na základě informací z dostupné literatury a SEM snímků byla sestavena přehledná tabulka, v které jsou uvedeny základní údaje pro porovnání jednotlivých typů vláken – obsah důležitých složek, mechanické vlastnosti a geometrie vláken (viz tab. 5).

Tab. 5 Přehled základních vlastností vybraných typů vláken.

Typ vláken	Obsah důležitých složek			Mechanické vlastnosti		Geometrie vláken	
	Celulóza [%]	Hemicelulóza [%]	Lignin [%]	Pevnost v tahu [MPa]	Modul pružnosti v tahu [MPa]	Průměr vláken [µm]	Tvar průřezu
Banán	50 - 68	6 - 30	5 - 18	430 - 914	7,7 - 42,5	20	kulatý
Kokos	23 - 53	0,2 - 0,3	40 - 45	95 - 270	2,5 - 6,0	250	kulatý
Konopí	57 - 92	6 - 22	2,8 - 13	310 - 1110	5 - 90	20	oválný
Len	60 - 81	14 - 21	2 - 5	343 - 1500	8 - 100	50	oválný

3.3 SPECIFIKACE BIOPOLYMERNÍ PLA MATRICE

Jako konkrétní typ PLA matrice pro výrobu biokompozitu z vybraných rostlinných vláken byl zvolen materiál s označením Ingeo Biopolymer 3251D od výrobce NatureWorks LLC. Jedná se o typ určený ke zpracování technologií vstřikování a je standardně dodáván ve formě semikrystalického granulátu. [75] Důvodem výběru právě tohoto materiálu byly vhodné vlastnosti současně jak pro technologii vstřikování, tak i samotnou kompaundaci s rostlinnými vlákny, kde zejména jeho nízká teplota tání (155 – 170 °C) je velice výhodná.

3.4 PŘÍPRAVA A ÚPRAVA ROSTLINNÝCH VLÁKEN

3.4.1 MLETÍ VLÁKEN

K přípravě vláken mletím byl použit mlýn RETSCH SM 300 viz obr. 28. Jedná se o nožový mlýn s výměnnými síty v mlecím prostoru s následující konfigurací:

- paralelní sekční rotor s průměrem 200 mm (nerez ocel)
- spodní síto s lichoběžníkovými otvory 0,75 mm
- univerzální násypka s plastovým dávkovačem
- cyklonový odlučovač s průmyslovým vysavačem
- 3000 ot·min⁻¹



Obr. 28 Nožový mlýn RETSCH SM 300 s použitými síty 0,75 mm.

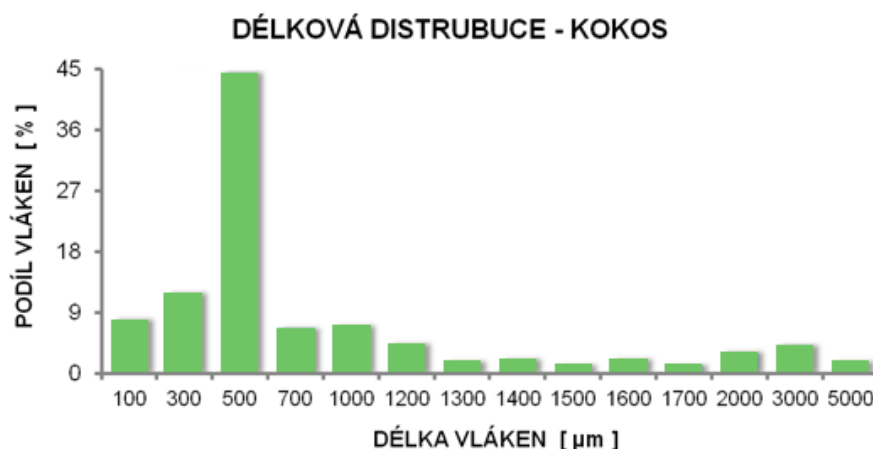
Z důvodu mletí vlákných nízkohustotních materiálů bylo použito cyklonového odlučovače s cílem snížení zbytkového množství nerozemletého materiálu v mlecí komoře.

Vstupní surovinou v této části procesu byly rozdílné typy rostlinných vláken. Na obr. 29 jsou ukázána kokosová vlákna v surovém i rozemletém stavu, který představuje výstupní produkt operace mletí.



Obr. 29 Kokosová vlákna v surovém stavu a rozemletém stavu.

U všech typů namletých vláken byla provedena analýza délkové distribuce vláken pomocí softwaru NIS ELEMENTS D, který na základě 30 nasnímaných skupin vláken jednotlivá vlákna rozliší, přiřadí jim délku a tato data exportuje do datového souboru, ze kterého lze následně vytvořit histogram zastoupení jednotlivých délek vláken mezi zvolenými hranicemi. Příklad histogramu délkové distribuce kokosových vláken je uveden níže na obr. 30. Histogramy délkové distribuce pro ostatní vlákna jsou uvedeny v příloze této práce.



Obr. 30 Délková distribuce vláken kokosu.

3.4.2 SUŠENÍ ROSTLINNÝCH VLÁKEN A BIOPOLYMERU PLA

Při kompaundaci rostlinných vláken s biopolymerem PLA je velmi důležitý co nejnižší obsah vlhkosti a to nejen v granulátu PLA, ale i v rostlinných vláknech, proto je nutné důkladné sušení nejen samotného polymeru, ale i vláken. Nízký obsah zbytkové vlhkosti je nutný z důvodu zamezení radikálního snížení molekulové hmotnosti PLA matrice při zvýšených teplotách během kompaundace a zamezení tvorby parního polštáře na povrchu vláken, který naprosto znemožňuje adhezi na mezifázovém rozhraní matrice – vlákno. Vysoká vlhkost způsobuje při kompaundaci také nestabilitu tvorby struny, jelikož voda výrazně zvyšuje tekutost PLA matrice a dále snižuje výslednou kvalitu granulátu, ve kterém se vlivem par tvoří viditelné póry. Proto je nízká zbytková vlhkost granulátu a vláken základním a nezbytným požadavkem před jejich vstupem do procesu kompaundace.

Granulát PLA matrice - Ingeo Biopolymer 3251D je dodáván v předsušeném stavu s obsahem vlhkosti 0,4% (hmotnostních) v pytlích s vnitřní hliníkovou folií proti pronikání vnější vzdušné vlhkosti. Takto dodaný granulát je doporučeno výrobcem před zpracováním dosušit na obsah zbytkové vlhkosti 0,025%. Z hlediska zachování maximální kvality materiálu byl pro vysušení použit podtlakový sušící stroj LPD 100 od výrobce Maguire Products (obr. 31), který umožnil výrazně zkrátit dobu sušení a množství zbytkové vlhkosti oproti standardním horkovzdušným sušárnám.



Obr. 31 Podtlakový sušící stroj LPD 100.

Zbytková vlhkost po sušení při nastavených parametrech (viz tab. 6) činila 0,005%. Takto vysušený granulát byl následně kompaundován nejdéle do 20 min, aby nehrozila opětovná absorpce vzdušné vlhkosti.

Tab. 6 Použité nastavení parametrů procesu podtlakového sušení biopolymeru PLA.

PARAMETR	NASTAVENÁ HODNOTA
teplota sušení	80 °C
doba sušení	90 min
podtlak	0,8 bar

Pro sušení rostlinných vláken byla zvolena horkovzdušná sušárna Venticell 222 s nucenou cirkulací vzduchu, kde vysušení vláken na přijatelnou úroveň zbytkové vlhkosti bylo dosaženo po 3 hodinách při 80 °C. Kompletní parametry nastavení jsou uvedeny v následující tab. 7.

Tab. 7 Použité nastavení parametrů procesu horkovzdušného sušení rostlinných vláken.

PARAMETR	NASTAVENÁ HODNOTA
teplota sušení	80 °C
doba sušení	180 min
otáčky ventilátoru	120 min ⁻¹

3.5 KOMPAUNDACE BIOKOMPOZITU PLA S ROSTLINNÝMI VLÁKNY

Pro výrobu biokompozitu PLA s rostlinnými vlákny byl s ohledem na teoretické předpoklady, vlastnosti vláken a stupně plnění zvolen způsob granulace za studena, při kterém jsou struny vytlačené z vytlačovací hlavy s mnoha otvory ochlazeny ve vodní lázni a následně sekány na granule. Tento proces je schématicky zobrazen na obr. 32.

Konkrétně byla použita granulační linka pro studenou granulaci ZAMAK EHP – 2x130di sestávající z dvoušnekového extruderu, granulační strunové hlavy, vodní lázně s vodícími kladkami, ventilátoru k sušení struny, nožového mlýnku na sekání struny a dvěma šnekovými podavači zajišťujícími dávkování příslušných složek biokompozitu. Geometrie šneků byla již od výrobce uzpůsobena pro kompaundaci materiálů s přírodními vlákny a to na základě zadaných požadavků a výsledků simulací provedených výrobcem v softwaru SIGMA.

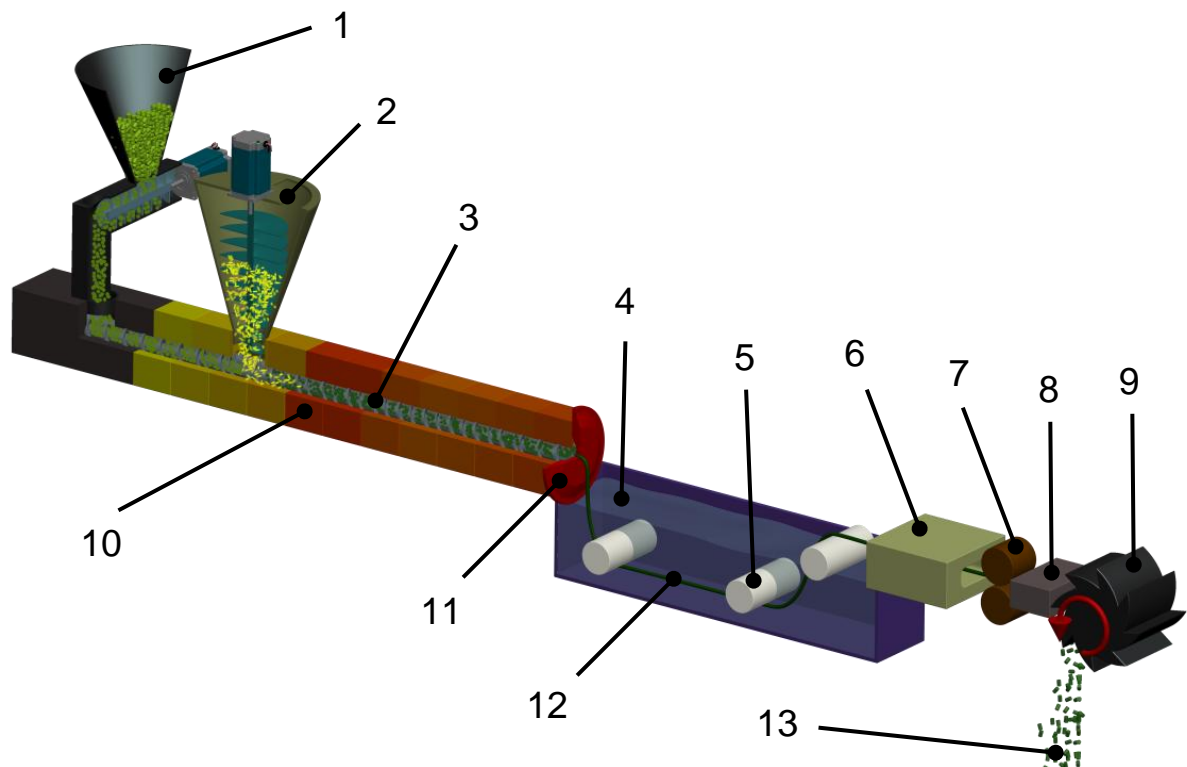
Zadané požadavky:

- Nejnižší možná teplota kompaundace
- Vysoká kvalita dispergace vláken v PLA matrici (dlouhá míchací zóna)
- Minimální doba zdržení materiálu v dopravní zóně šneků
- Minimální protitlak v dopravních zónách šneků
- Nízký protitlak v oblasti hnětacích disků.

Konečné univerzálně optimalizované nastavení technologických parametrů procesu je uvedeno v tab. 8 a to pro všechny typy použitých vláken.

Tab. 8 Použité nastavení parametrů extruderu pro kompaundaci PLA s rostlinnými vlákny.

PARAMETR	NASTAVENÁ HODNOTA													
	chladicí zóna	1. zóna	1. míchací zóna	2. zóna	3. zóna	2. míchací zóna	4. zóna	5. zóna	3. míchací zóna	6. zóna	7. zóna	8. zóna	9. zóna	hlava
teplota tavicí komory extruderu [°C]	40	130	155	180	180	180	180	180	175	175	175	175	175	175
teplota vodní lázně	15 °C													
otáčky šneku extruderu	160 min ⁻¹													



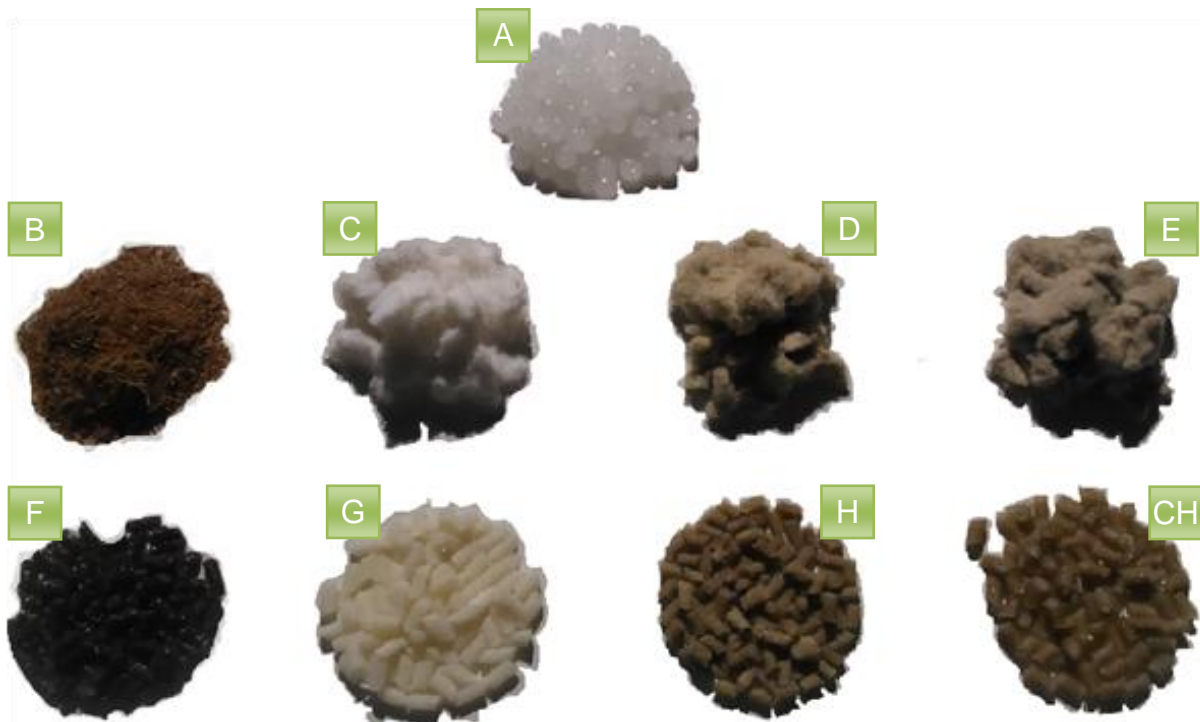
Obr. 32 Schematický náčrt principu studené granulace kompozitu s termoplastickou maticí a rostlinnými vlákny.

1 – šnekový podavač granulátu PLA matrice, 2 – šnekový podavač mletých rostlinných vláken, 3 – šneky extrudéru, 4 – chladicí lázeň, 5 – vodící kladky, 6 – sušení struny, 7 – podávací válce, 8 – naváděcí segment struny, 9 – granulační nůž, 10 – jednotlivé topné a míchací zóny extrudéru, 11 – vytlačovací hlava, 12 – struna, 13 – výstup granulátu biokompozitu

Do procesu kompaundace a granulace biokompozitu byly použity tyto vstupní suroviny:

- granulát PLA Ingeo Biopolymer 3251D
- mletá rostlinná vlákna 4 typů – banánová, kokosová, lněná a konopná

Výstupním produktem procesu kompaundace byl biokompozitní materiál s termoplastickou PLA maticí a rostlinnými vlákny ve formě granulátu tvaru sekaných válečků o délce 5 mm. Na obr. 33 jsou zobrazeny vstupní suroviny a výstupní granuláty jednotlivých biokompozitů.



Obr. 33 Granulát PLA matrice, mletá rostlinná vlákna a výsledné granuláty biokompozitů
A – granulát PLA, B – mletá kokosová vlákna, C – mletá banánová vlákna, D – mletá konopná vlákna,
E – mletá lněná vlákna, F – granulát biokompozitu PLA s kokosovými vlákny,
G – granulát biokompozitu PLA s banánovými vlákny, H – granulát biokompozitu PLA s konopnými vlákny, CH – granulát biokompozitu PLA s lněnými vlákny.

3.5.1 ŘEŠENÉ TECHNOLOGICKÉ KOMPLIKACE KOMPAUNDACE BOKOMPOZITU PLA S ROSTLINNÝMI VLÁKNY

Během kompaundace bylo v rámci optimalizace procesu, za účelem dosažení maximální kvality granulátu biokompozitu, řešeno velké množství technologických komplikací, které byly úzce spjaty s charakteristickými vlastnostmi rostlinných vláken a PLA matrice. Každá technologická komplikace se během kompaundace projevila konkrétním jevem, který však byl mnohdy způsoben z několika příčin a proto i možností, jak je eliminovat mohlo být více. Jako příklad konkrétní technologické komplikace je uveden roztřepený povrch extrudované struny (viz obr. 34), což byla technologická komplikace způsobená špatnou dispergací rostlinných vláken v PLA matrici a která byla řešena několika způsoby. Vzhledem k široké škále řešených technologických komplikací vzniklých při kompaundaci biokompozitu PLA s rostlinnými vlákny a velkému počtu jejich možných příčin, byla na základě zkušeností sestavena obsáhlá tabulka (tab. 27), která je uvedena v kap. 4.

Tato tabulka může sloužit v průmyslové praxi jako návod na odstraňování technologických komplikací při kompandaci biokompozitů na bázi PLA matric a široké škály rostlinných vláken.



Obr. 34 Struna biokompozitu PLA + 30 % banánových vláken

A – rozřepený povrch struny (špatná disperze vláken v polymerní matrici)

B – hladký povrch struny (dobrá disperze vláken v polymerní matrici).

3.6 SUŠENÍ GRANULÁTU BOKOMPOZITU PŘED VSTŘIKOVÁNÍM

Rostlinná vlákna obsažená v biokompozitu jsou silně navlhavá a s ohledem na to, že při studené granulaci vytlačovaná struna zkompaundovaného materiálu prochází vodní lázní a je tedy v přímém kontaktu s vodou, je nutné granulát biokompozitu sušit. Před zpracováním granulátu technologií vstřikování je nutné granulát vysušit na úroveň 0,02 % (hmotnostních) vlhkosti, a proto bylo pro tyto účely zvoleno sušení pomocí vakuového sušícího stroje s následujícím nastavením parametrů sušení dle tab. 9.

Tab. 9 Nastavení parametrů procesu sušení granulátu biokompozitu PLA s rostlinnými vlákny.

PARAMETR	NASTAVENÁ HODNOTA
teplota sušení	80 °C
doba sušení	180 min
podtlak	0,8 bar

Pokud biokompozit PLA s rostlinnými vlákny není řádně vysušen, může mít vysoká zbytková vlhkost při následném zpracování vstřikováním za následek:

- Povrchové vlhkostní šmouhy
- Dutiny uvnitř stěn výrobku
- Zhoršení mechanických vlastností
- Kolísání doby dávkování

3.7 VSTŘIKOVÁNÍ ZKUŠEBNÍCH VZORKŮ KOMPAUNDOVANÉHO BOKOMPOZITU S PLA MATRICÍ A ROSTLINNÝMI VLÁKNY

Technologie vstřikování je nejvhodnější technologií pro zpracování široké škály polymerních materiálů plněných nejrůznějšími typy vláken, včetně vláken rostlinných. Stejně tak biokompozity PLA s rostlinnými vlákny jsou velmi dobře zpracovatelné pomocí standardních vstřikovacích strojů, avšak s ohledem na charakteristické vlastnosti rostlinných vláken, je nutné procesní parametry vstřikování uzpůsobit tak,

aby byla dosažena odpovídající kvalita vstřikovaných dílů. Zejména teplotní odolnost přírodních vláken je limitující a tudíž je nutné přizpůsobit parametry vstřikování (teplotu taveniny, zpětný tlak, obvodová rychlost šneku při plastikaci, atd.). Vybraná rostlinná vlákna (kokosová, lněná, konopná a banánová) jsou při vstřikování schopna odolat teplotám do cca 200 °C, což stačí i pro vstřikování základní PLA matrice. Na základě provedených pokusů byl zvolen téměř konstantní teplotní profil tavící komory vstřikovacího stroje.

Pro vstřikování vzorků pro jednotlivé zkoušky mechanických vlastností byla použita následující zařízení:

- ARBURG 270S 400-100.
- Temperační agregát pro temperaci vstřikovací formy TA3.

Technologické parametry vstřikování jsou uvedeny v tabulce 10. Tyto parametry částečně vycházejí z jednotlivých norem předepisujících způsob výroby vstřikovaných vzorků pro zkoušky mechanických vlastností.

Tab. 10 Nastavení technologických parametrů pro vstřikování jednotlivých biokompozitů s biopolymerní matricí PLA a rostlinnými vlákny.

PARAMETR	NASTAVENÁ HODNOTA					
	násypka	4. zóna	3. zóna	2. zóna	1. zóna	tryska
teplota topných pásem [°C]	20	165	185	185	185	185
vstřikovací rychlost	35 cm ³ · s ⁻¹					
dotlak	500 bar ; 40 s					
protitlak při plastikaci	5 bar					
obvodová rychlost šneku	12 m · min ⁻¹					
celková doba cyklu	60 s					
teplota formy	25 °C					

3.7.1 ŘEŠENÉ TECHNOLOGICKÉ KOMPLIKACE VSTŘIKOVÁNÍ BOKOMPOZITU PLA S ROSTLINNÝMI VLÁKNY

Obdobně jako u kompaundace byla při zpracování biokompozitu PLA s rostlinnými vlákny technologií vstřikování řešena široká škála technologických komplikací a vad

vstříkovaných dílů. Opět na základě získaných zkušeností s jejich řešením, byla pro přehlednost sestavena tabulka obsahující nejčastěji se vyskytující technologické komplikace a vady vstříkovaných dílů, jejich pravděpodobnou příčinu a možnosti odstranění – viz tab. 29 v kap. 4.

S ohledem na nebezpečí tepelné degradace PLA matrice a rostlinných vláken (které následně pravděpodobně způsobují korozivní účinky, což v odborné literatuře není prakticky vůbec popsáno), bylo nutné vždy po ukončení vstříkování vyčistit vstříkovací jednotku a vstříkovací formu. K čištění vstříkovací jednotky se nejlépe osvědčil vysokoviskózní polypropylen (např. Mosten GB 005), či polystyren, který dokáže spolehlivě odstranit zbytky biokompozitu. Forma po vstříkování biokompozitů byla vždy vyčištěna a následně ošetřena konzervačním přípravkem na bázi vosku.

3.8 MĚŘENÍ MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ BIOKOMPOZITŮ PLA S ROSTLINNÝMI VLÁKNY

Tab. 11 Přehled prováděných zkoušek mechanických vlastností.

VLASTNOST		NORMA	PODMÍNKY ZKOUŠENÍ
E_T	modul pružnosti v tahu	ISO 527/1B/1	$v = 1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$
$\sigma_Y (\sigma_M)$	napětí na mezi kluzu (mezi pevnosti)	ISO 527/1B/50	$v = 50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$
ϵ_Y	poměrné prodloužení na mezi kluzu	ISO 527/1B/50	$v = 50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$
σ_B	napětí v tahu při přetržení	ISO 527/1B/50	$v = 50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$
ϵ_B	poměrné prodloužení při přetržení	ISO 527/1B/50	$v = 50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$
a_{ca+23}	rázová houževnatost Charpy +23 °C	ISO 179-1/1eU	$T = +23 \text{ °C}$
a_{ca-35}	rázová houževnatost Charpy -35 °C	ISO 179-1/1eU	$T = -35 \text{ °C}$
E_F	modul pružnosti v ohybu	ISO 178 1	$v = 1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ $F_0 = 2 \text{ N}$
σ_F	napětí na mezi pevnosti v ohybu	ISO 178 1	$v = 1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ $F_0 = 2 \text{ N}$
SHORE D	tvrdost	ISO 868 2	doba odečtu 15 s

V předchozích kapitolách byly popsány postupy, kterými byly připraveny biokompozity s PLA matricí a vybranými rostlinnými vlákny. V první fázi byly biokompozity připraveny vždy s obsahem 10 hm. %, 20 hm. % a 30 hm. % vláken, bez použití chemických či fyzikálních úprav jejich povrchu. Z takto připravených biokompozitů byly vstříkováním vyrobeny podle příslušných norem vzorky pro

zkoušky mechanických vlastností dle tab. 11. Na základě výsledků provedených mechanických zkoušek uvedených níže v kap. 3.8.1, výsledků měření indexu toku taveniny a zejména na základě zpracovatelnosti jednotlivých typů vláken byl proveden výběr typu vlákna pro přípravu biokompozitu obsahující PLA matici s vlákny s plazmaticky upraveným povrchem.

3.8.1 VÝSLEDNÉ MECHANICKÉ VLASTNOSTI BIOKOMPOZITŮ S PLA MATRICÍ A VYBRANÝMI ROSTLINNÝMI VLÁKNY, MĚŘENÍ MVR A SEM SNÍMKY

Na granulátu příslušných kompozitů bylo provedeno měření objemového indexu toku taveniny MVR a na vstříkovaných vzorcích provedeny mechanické zkoušky dle tabulky 10. Výsledky mechanických zkoušek a měření objemového indexu toku taveniny jsou pro přehledné porovnání uvedeny souhrně v tab. 12 i s hodnotami vlastností PLA matrice - Ingeo Biopolymer 3251D.

Tab. 12 Výsledky zkoušek mechanických vlastností a měření MVR pro biokompozity PLA + 10, 20 a 30 hm. % vybraných vláken.

PLA Ingeo biopolymer 3251D												
	3394 ± 42	66,0 ± 1,1	2,3 ± 0,2	60,2 ± 4,4	3,5 ± 0,8	18,8 ± 2,3	25,1 ± 2,5	3168 ± 31	91,9 ± 1,5	79,6 ± 0,6	32,2 ± 0,3	
+ 10 w. t. %	E_t [MPa]	σ_y [MPa]	ϵ_y [%]	σ_b [MPa]	ϵ_b [%]	a_{cU+23} [kJ·m ⁻²]	a_{cU-35} [kJ·m ⁻²]	E_f [MPa]	σ_f [MPa]	SHORE D	MVR [cm ³ ·min ⁻¹]	
LEN	3662 ± 180	58,4 ± 1,6	2,0 ± 0,2	57,2 ± 1,7	2,2 ± 0,6	20,2 ± 1,4	16,8 ± 1,6	3504 ± 91	90,5 ± 1,6	79,7 ± 1,7	23,9 ± 0,4	
KONOPI	3532 ± 98	60,7 ± 1,7	2,0 ± 0,1	57,0 ± 1,8	3,7 ± 0,6	20,0 ± 2,1	15,7 ± 1,7	3408 ± 27	92,8 ± 1,3	78,6 ± 0,8	18,0 ± 0,2	
BANAN	3835 ± 77	61,9 ± 1,4	2,0 ± 0,2	60,8 ± 1,4	2,4 ± 0,4	19,8 ± 1,6	15,2 ± 1,2	3603 ± 59	89,7 ± 1,6	79,3 ± 1,2	17,9 ± 0,3	
KOKOS	3614 ± 55	61,7 ± 0,7	2,0 ± 0,1	61,7 ± 0,7	2,0 ± 0,1	19,1 ± 0,9	15,9 ± 0,7	3366 ± 20	87,7 ± 0,9	79,5 ± 0,6	27,5 ± 0,4	
+ 20 w. t. %	E_t [MPa]	σ_y [MPa]	ϵ_y [%]	σ_b [MPa]	ϵ_b [%]	a_{cU+23} [kJ·m ⁻²]	a_{cU-35} [kJ·m ⁻²]	E_f [MPa]	σ_f [MPa]	SHORE D	MVR [cm ³ ·min ⁻¹]	
LEN	3740 ± 209	56,4 ± 1,4	1,9 ± 0,3	54,9 ± 1,4	2,3 ± 0,4	20,2 ± 1,5	17,2 ± 1,5	3635 ± 64	88,2 ± 1,8	79,2 ± 0,8	20,7 ± 0,7	
KONOPI	3826 ± 118	57,3 ± 1,3	2,1 ± 0,2	54,2 ± 1,4	4,1 ± 0,4	18,3 ± 1,6	16,7 ± 1,8	3618 ± 40	88,9 ± 1,5	79,4 ± 0,5	13,8 ± 0,4	
BANAN	4381 ± 127	61,0 ± 1,0	1,8 ± 0,2	60,6 ± 1,1	2,0 ± 0,4	16,1 ± 1,7	14,8 ± 1,6	4107 ± 90	90,2 ± 1,9	80,2 ± 0,8	7,6 ± 0,4	
KOKOS	3852 ± 73	57,6 ± 0,5	1,6 ± 0,1	57,6 ± 0,5	1,6 ± 0,1	18,2 ± 1,0	15,6 ± 0,8	3474 ± 29	86,9 ± 0,8	80,2 ± 0,6	22,6 ± 0,3	
+ 30 w. t. %	E_t [MPa]	σ_y [MPa]	ϵ_y [%]	σ_b [MPa]	ϵ_b [%]	a_{cU+23} [kJ·m ⁻²]	a_{cU-35} [kJ·m ⁻²]	E_f [MPa]	σ_f [MPa]	SHORE D	MVR [cm ³ ·min ⁻¹]	
LEN	4181 ± 152	55,8 ± 2,3	1,7 ± 0,1	53,9 ± 1,1	2,5 ± 0,6	18,5 ± 1,3	16,4 ± 2,3	3825 ± 64	86,1 ± 2,1	80,3 ± 0,9	15,1 ± 1,1	
KONOPI	4184 ± 141	54,8 ± 1,5	2,0 ± 0,1	53,1 ± 1,5	3,6 ± 0,7	17,1 ± 2,5	17,1 ± 2,9	3906 ± 59	85,9 ± 1,8	81,0 ± 0,4	11,5 ± 0,5	
BANAN	4959 ± 233	64,1 ± 1,2	1,7 ± 0,1	63,9 ± 1,1	1,9 ± 0,3	17,1 ± 1,4	14,5 ± 1,8	4650 ± 55	92,0 ± 2,2	78,4 ± 0,7	6,8 ± 0,5	
KOKOS	3975 ± 96	56,0 ± 0,6	1,6 ± 0,1	56,0 ± 0,6	1,6 ± 0,1	17,0 ± 1,3	15,2 ± 0,8	3618 ± 40	91,4 ± 1,0	80,5 ± 0,7	19,3 ± 0,4	

Z výše uvedené tabulky výsledků jsou patrné vlivy jednotlivých typů vláken na základní mechanické vlastnosti biokompozitů. Co se týče tahových vlastností biokompozitů, zde je patrný výrazný vliv přidavku vláken zejména na modul pružnosti v tahu E_t , kde došlo ke zvýšení modulu u všech typů vláken a s rostoucím podílem

dále roste. Největší nárůst je patrný u banánových vláken, kde modul s přídavkem 10 hm. % vláken vzrostl o 13%, s přídavkem 20 hm. % vláken o 29% a u přídavku 30 hm. % dokonce o 46%. Oproti tomu, napětí v tahu na mezi kluzu σ_y s přídavkem všech typů vláken klesá. Největší pokles při přídavku 10 hm. % a 20 hm. % vykazuje len, a to 11,5 % resp. 14,5 %. U přídavku 30 hm. % je největší pokles u vláken konopí, a to 17%. Naopak nejmenší pokles napětí na mezi kluzu vykazují banánová vlákna a to při 10 hm. %, 20 hm. % i 30 hm. % kde poklesy činí 6,2 %, 7,6 % a 2,9 %.

Poměrné prodloužení v tahu na mezi kluzu ε_y se u všech typů vláken snižuje a to u všech procentuálních přídavků, přičemž lze konstatovat, že je u všech typů vláken téměř srovnatelné.

Na napětí v tahu při přetržení měly přídavky vláken následující vliv. Nejhorších výsledků vykazovala vlákna konopí a to při přídavku 10 hm. %, 20 hm. % i 30 hm. %, kde napětí při přetržení pokleslo o 5,3 %, 10 % resp. 11,8 %. Naopak jediná vlákna, která způsobila zvýšení napětí v tahu při přetržení, byla vlákna banánová a jednotlivé nárůsty tohoto napětí, při zvyšujícím se přídavku vláken, činily 2,5 %, 0,7 % a 6,1 %.

Poměrné prodloužení v tahu při přetržení se s přídavkem jednotlivých typů vláken příliš nemění. Jediný typ vlákna, který poměrné prodloužení zvyšuje, je vlákno konopí, avšak největší nárůst v absolutních hodnotách činí pouze 0,6 % a to při přídavku 20 hm. % vláken. Naopak největší pokles vykazují vlákna kokosu a to o 1,9 % shodně u 20 hm. % a 30 hm. % přídavku vláken.

Měření rázové houževnatosti bylo provedeno za běžné teploty (+23 °C) i za teploty snížené (-35 °C). Výsledky rázové houževnatosti při obou teplotách ukazují pokles houževnatosti u všech typů vláken). Při teplotě +23 °C byly naměřeny nejnižší poklesy rázové houževnatosti u vláken lnu a to při všech procentuálních přídavcích (10, 20 a 30 hm. %), tyto poklesy činily 19,5 %, 19,5 % a 26,3%. Naopak největší pokles rázové houževnatosti při přídavku 10 hm. % a 30 hm. % vykazují vlákna kokosu (25,9 % resp. 32,3 %), při přídavku 20 hm. % vláken vykazují největší pokles vlákna banánu a to 35,9 %. Při teplotě -35 °C vykazují největší pokles houževnatosti banánová vlákna, jejichž pokles při 10 hm. %, 20 hm. % a 30 hm. % činí 19,1 %, 21,3 % a 22,9 %. Oproti tomu nejmenší pokles při přídavku 10 hm. % a 20 hm. % vykazují lněná vlákna a to 10,6 % resp. 8,5 %. Při přídavku 30 hm. % mají nejmenší

pokles rázové houževnatosti vlákna konopí (9 %). Avšak rozdíly v poklesu rázové houževnatosti jsou při srovnání jednotlivých typů vláken jen velmi malá.

Ohybové vlastnosti byly hodnoceny měřením modulu pružnosti v ohybu a napětí na mezi pevnosti v ohybu. Obdobně jako u modulu pružnosti v tahu, s rostoucím přídávkem všech typů vláken modul pružnosti v ohybu roste. Největšího nárůstu dosahují při všech procentuálních přídávcích vláken, vlákna banánu, jejichž nárůst činí 13,7 %, 29,6 % a 46,8 %.

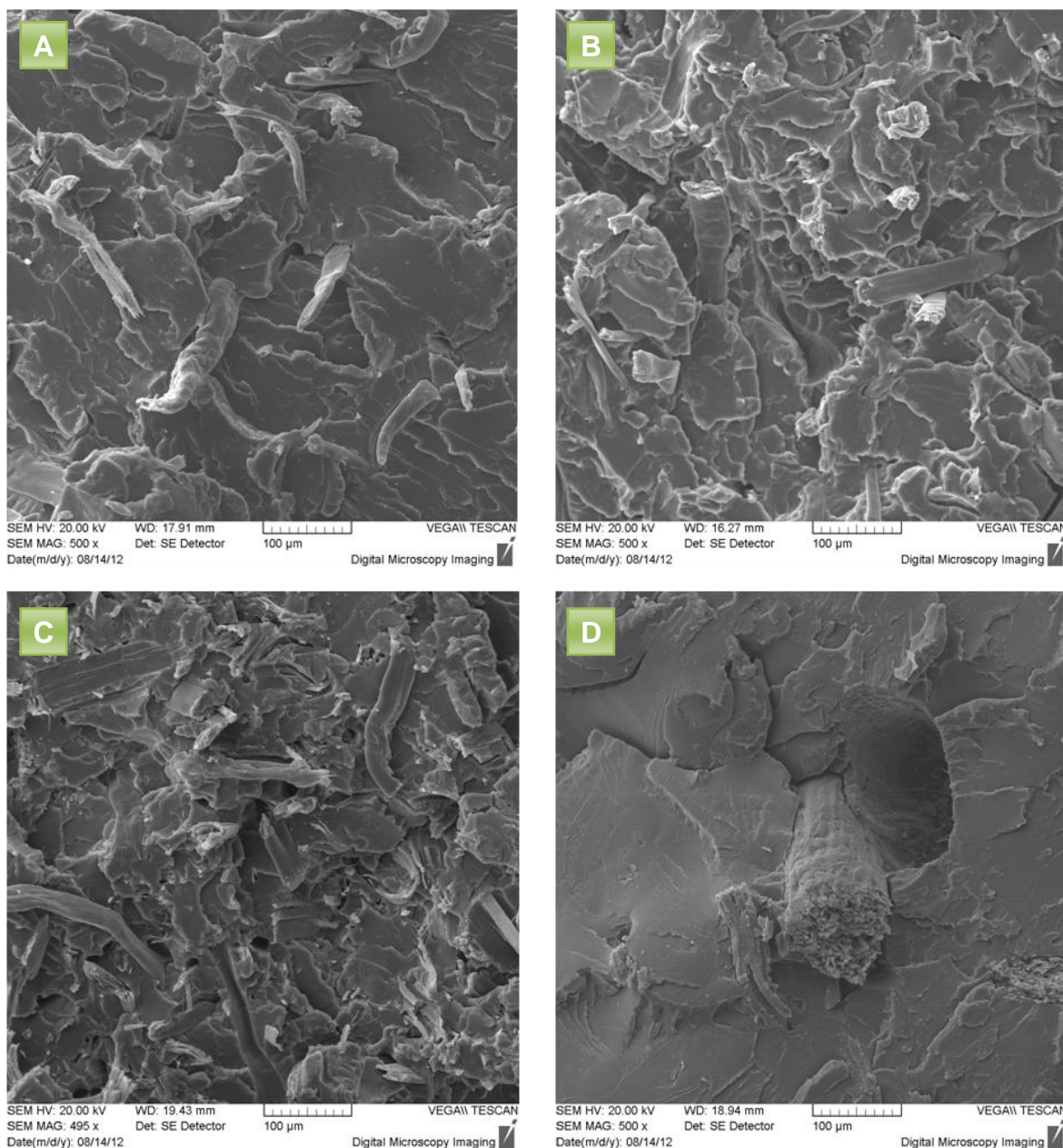
Napětí na mezi pevnosti v ohybu se přídávkem vláken příliš nemění, obecně vždy dochází k mírnému poklesu s výjimkou přídávku 10 hm. % konopí a 30 hm. % banánových vláken, kde je tato mez stejná jako u čistého PLA. Největší pokles u přídávku 10 hm. % a 20 hm. % vykazují kokosová vlákna (4,6 % resp. 5,4 %). U přídávku 30 hm. % je největší pokles (6,5 %) zaznamenán u vláken konopí.

Další měřenou mechanickou vlastností byla tvrdost metodou SHORE D, kde lze říci, že přídavek vláken nezpůsobil změnu tvrdosti, která tak zůstala v porovnání s tvrdostí čistého PLA srovnatelná.

Důležitou materiálovou vlastností z hlediska zpracovatelnosti je tekutost, která byla u biokompozitů měřena objemovým indexem toku taveniny. Výsledky měření potvrdily teoretický předpoklad poklesu tekutosti s rostoucím přídávkem vláken. Rozdíly v poklesu tekutosti u jednotlivých typů vláken jsou však značné. Největší zhoršení tekutosti vykazují banánová vlákna a to při všech procentuálních přídávcích. Pokles tekutosti u přídávku 10 hm. % banánových vláken činí 44,4 %, u přídávku 20 hm. % je to již 76,4 % a u biokompozitu s 30 hm. % banánových vláken 78,9 %. Oproti tomu nejmenší pokles tekutosti způsobují jednoznačně vlákna kokosu, kde přídavek 10 hm. % vláken vykazuje pokles tekutosti o 14,6 %, přídavek 20 hm. % vláken vykazuje pokles 29,8 % a s přídávkem 30 hm. % vláken tekutost klesá o 40 %.

Jak už bylo uvedeno v teoretických předpokladech této práce, důležitým aspektem vláknitých kompozitů je míra mezifázové adheze mezi vyztužujícími vlákny a polymerní matricí. Míra mezifázové adheze je totiž rozhodujícím faktorem využití vyztužujícího výkonu vláken. Pro hodnocení mezifázové adheze na rozhraní rostlinných vláken a biopolymerní matrice PLA byly pořízeny SEM snímky lomových ploch biokompozitů PLA s 20 hm. % vláken (obr. 35). Z těchto snímků je patrná velmi nízká adheze u jednotlivých typů biokompozitů. Vlákna jsou ve všech případech

zcela neobalena PLA matricí a jejich soudržnost v matrici je dána pouze geometrickou vazbou. Tento fakt zcela koresponduje se ztrátou mechanických vlastností biokompozitů, s výjimkou navýšení modulů pružnosti. Na snímku s označením „D“ je detailně vidět kráter po vytržení kokosového vlákna z PLA matrice což dokazuje v podstatě nulovou adhezi tohoto biokompozitu.



Obr. 35 SEM snímky lomové plochy vstříkovaných biokompozitu

A – biokompozit PLA + 20 hm. % LEN, B – biokompozit PLA + 20 hm. % KONOPÍ,
C – biokompozit PLA + 20 hm. % BANÁN, D – biokompozit PLA + 20 hm. % KOKOS.

3.9 VÝBĚR TYPU ROSTLINNÉHO VLÁKNA PRO PLAZMATICKOU ÚPRAVU POVRCHU

Na základě výsledků mechanických zkoušek, měření objemového indexu toku taveniny a zejména zpracovatelnosti jednotlivých typů vláken, bylo vybráno kokosové vlákno jako nejvhodnější typ vlákna pro plazmatickou úpravu povrchu a následnou aplikaci v biokompozitu s PLA matricí. O této volbě kokosových vláken rozhodly následující technologické a ekonomické aspekty:

- snadné mletí
- velmi dobrá sypná schopnost mletých vláken
- přesné dávkování vláken
- stabilní kompaundace
- minimální tendence vláken k tvorbě aglomerátů
- velmi dobrá tekutost taveniny (možnost vstřikování i tenkostěnných dílů)
- dostupnost vláken

3.9.1 PLAZMATICKÁ MODIFIKACE VLÁKEN

K plazmatické modifikaci kokosových vláken byla použita technologie nízkoteplotního plazmatu - atmosférického dielektrického bariérového výboje (DBD), jehož cílem bylo vyvolat chemické reakce na povrchu vláken vedoucí k zvýšení jejich smáčivosti a adheze v biopolymerní matrici PLA. Plazmová modifikace kokosových vláken probíhala na zařízení sestaveném v MSV SYSTEMS CZ, s. r. o (obr. 36).



Obr. 36 Zařízení pro plazmovou modifikaci technologií DBD.

Plazmový reaktor se skládá ze dvou paralelních elektrod, pokrytých 1 mm vrstvou dielektrika – korund na napájené a pryž na uzemněné elektrodě. Mezi elektrodami hoří objemový studený plazmový výboj ve filamentárním módu. Obě elektrody byly obdélníkového rozměru 50 x 60 mm s tloušťkou 8 mm bez aktivního chlazení. Vzdálenost mezi elektrodami byla udržována 15 mm pro celou dávku vláken. Podmínky plazmové modifikace kokosových vláken jsou souhrně uvedeny v tab. 13.

Tab. 13 Podmínky plazmové modifikace.

PARAMETR	NASTAVENÁ HODNOTA
Napětí	20 kV
Frekvence	3 - 10 kHz
Nominální výkon	200 W
Vzdálenost mezi elektrodami	15 mm
Čas modifikace vláken	5 s
Pracovní plyn	vzduch
Relativní vlhkost	40%

3.10 PŘÍPRAVA GRANULÁTU A ZKUŠEBNÍCH VZORKŮ BIOKOMPOZITŮ S PLAZMATICKY UPRAVENÝMI VLÁKNY

Příprava granulátu biokompozitů PLA s plazmaticky modifikovanými kokosovými vlákny je identická jako v případě biokompozitu PLA s kokosovými vlákny bez plazmatické modifikace, jak je popsáno v předchozích kapitolách. Technologické parametry procesu kompaundace a granulace jsou z důvodu porovnatelnosti dosažených výsledků zachovány a uvedeny v tab. 8. Stejně tomu je i v případě vstřikování vzorků pro zkoušky mechanických vlastností. Technologické parametry vstřikování jsou opět zachovány a uvedeny v tab. 10.

3.11 MĚŘENÍ MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ BIOKOMPOZITŮ S PLAZMATICKY MODIFIKOVANÝMI VLÁKNY KOKOSU, MĚŘENÍ MVR A SEM SNÍMKY

Na granulátu biokompozitu PLA s plazmaticky modifikovanými kokosovými vlákny bylo provedeno měření objemového indexu toku taveniny MVR a na vstřikovaných vzorcích provedeny mechanické zkoušky (tab. 11). Výsledky jsou uvedeny dle jednotlivých typů mechanických zkoušek níže a jsou porovnány s hodnotami mechanických vlastností biokompozitu PLA s vlákny kokosu bez plazmatické modifikace.

3.11.1 ZKOUŠKA TAHEM – MODUL PRUŽNOSTI – E_t

Z níže uvedené tabulky (tab. 14) je jasně patrný vliv plazmatické úpravy kokosových vláken na modul pružnosti v tahu biokompozitu PLA s přidavkem 10, 20 a 30 hm. % vláken. U všech směsí došlo k navýšení hodnot avšak nejvyšší účinek plazmatické úpravy je dle očekávání ve směsi s nejvyšším podílem vláken, tedy 30 hm. %. U této směsi došlo k navýšení modulu pružnosti o 22,5 % oproti systému bez plazmatické úpravy a samotný kompozit má o 43,5 % vyšší modul pružnosti oproti PLA matici Ingeo biopolymer 3251D.

Tab. 14 Výsledky zkoušky tahem – modul pružnosti.

MODUL PRUŽNOSTI V TAHU E_t [MPa]						
ISO 527/1B/1 $v = 1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$	TYP VLÁKNA	hm. % VLÁKEN	BEZ ÚPRAVY	PLAZMA	ZMĚNA E_T [%]	
					VLIV PLAZMATICKÉ ÚPRAVY VLÁKEN	CELKOVÁ ZMĚNA VŮČI ČISTÉMU PLA
	KOKOS	0	3394 ± 42	---		
		10	3614 ± 55	4241 ± 64	17,3	25,0
		20	3852 ± 73	4542 ± 88	17,9	33,8
		30	3975 ± 96	4869 ± 83	22,5	43,5

3.11.2 ZKOUŠKA TAHEM – NAPĚTÍ NA MEZI KLUZU – σ_y

Výsledky měření uvedené v tab. 15 ukazují navýšení napětí na mezi kluzu u biokompozitů s plazmaticky úpravenými vlákny. Toto navýšení, oproti napětí na mezi kluzu samotné PLA matrice, se řádově pohybuje v jednotkách procent a s rostoucím obsahem vláken stoupá. Avšak při srovnání s biokompozity s neupravenými vlákny jde o výrazné zlepšení, poněvadž s rostoucím množstvím vláken bez úpravy povrchu mez kluzu klesá.

Tab. 15 Výsledky zkoušky tahem – napětí na mezi kluzu.

NAPĚTÍ NA MEZI KLUZU σ_y [MPa]						
ISO 527/1B/50 (50 mm/min)	TYP VLÁKNA	hm. % VLÁKEN	BEZ ÚPRAVY	PLAZMA	ZMĚNA σ_y [%]	
					VLIV PLAZMATICKÉ ÚPRAVY VLÁKEN	CELKOVÁ ZMĚNA VŮČI ČISTÉMU PLA
KOKOS		0	66,0 ± 1,1	---		
		10	61,7 ± 0,7	66,2 ± 0,9	7,3	0,3
		20	57,6 ± 0,5	68,8 ± 0,9	19,4	4,2
		30	56,0 ± 0,6	71,6 ± 1,3	27,9	8,5

3.11.3 ZKOUŠKA TAHEM – POMĚRNÉ PRODLOUŽENÍ NA MEZI KLUZU – ϵ_y

Poměrné prodloužení na mezi kluzu samotné PLA matrice Ingeo biopolymer 3251D je velmi nízké (2,3 %) a s přidavkem vláken se jeho hodnota vždy ještě snižuje, jak ukazují výsledky v tab. 16. Vliv plazmatické úpravy vláken je v tomto případě nejednoznačný, avšak s ohledem na konkrétní naměřené hodnoty a jejich směrodatné odchylky ho lze považovat za zanedbatelný.

Tab. 16 Výsledky zkoušky tahem – poměrné prodloužení na mezi kluzu.

POMĚRNÉ PRODLOUŽENÍ NA MEZI KLUZU ϵ_y [%]						
ISO 527/1B/50 (50 mm/min)	TYP VLÁKNA	hm. % VLÁKEN	BEZ ÚPRAVY	PLAZMA	ZMĚNA ϵ_y [%]	
					VLIV PLAZMATICKÉ ÚPRAVY VLÁKEN	CELKOVÁ ZMĚNA VŮČI ČISTÉMU PLA
KOKOS		0	2,3 ± 0,2	---		
		10	2,0 ± 0,1	1,8 ± 0,1	-10,0	-21,7
		20	1,6 ± 0,1	1,7 ± 0,1	6,3	-26,1
		30	1,6 ± 0,1	1,5 ± 0,1	-6,3	-34,8

3.11.4 ZKOUŠKA TAHEM – NAPĚTÍ PŘI PŘETRŽENÍ – σ_b

Napětí při přetržení uvedené v tab. 17 je u všech biokompozitů identické s napětím na mezi kluzu, které je uvedeno v kap. 3.11.2.

Tab. 17 Výsledky zkoušky tahem – napětí při přetržení.

NAPĚTÍ PŘI PŘETRŽENÍ σ_b [MPa]						
ISO 527/1B/50 (50 mm/min)	TYP VLÁKNA	hm. % VLÁKEN	BEZ ÚPRAVY	PLAZMA	ZMĚNA σ_b [%]	
					VLIV PLAZMATICKÉ ÚPRAVY VLÁKEN	CELKOVÁ ZMĚNA VŮČI ČISTÉMU PLA
KOKOS		0	60,2 ± 1,1	---		
		10	61,7 ± 0,7	66,2 ± 0,9	7,3	10,0
		20	57,6 ± 0,5	68,8 ± 0,9	19,4	14,3
		30	56,0 ± 0,6	71,6 ± 1,3	27,9	18,9

3.11.5 ZKOUŠKA TAHEM – POMĚRNÉ PRODLOUŽENÍ PŘI PŘETRŽENÍ – ϵ_b

Poměrné prodloužení při přetržení je u všech biokompozitů identické s poměrným prodloužením na mezi kluzu, avšak protože matrice PLA Ingeo biopolymer 3251D tvoří od meze kluzu k přetržení malý krček, je jeho hodnota větší (3,5 %) a tudíž je procentuální vyjádření vlivu plazmatické úpravy rozdílné. Nicméně i v případě poměrného prodloužení při přetržení lze s ohledem na konkrétní naměřené hodnoty (viz tab. 18) konstatovat, že vliv plazmatické úpravy povrchu vláken má na tuto mechanickou vlastnost zanedbatelný vliv.

Tab. 18 Výsledky zkoušky tahem – poměrné prodloužení při přetržení.

POMĚRNÉ PRODLOUŽENÍ PŘI PŘETRŽENÍ ϵ_b [%]						
ISO 527/1B/50 (50 mm/min)	TYP VLÁKNA	hm. % VLÁKEN	BEZ ÚPRAVY	PLAZMA	ZMĚNA ϵ_b [%]	
					VLIV PLAZMATICKÉ ÚPRAVY VLÁKEN	CELKOVÁ ZMĚNA VŮČI ČISTÉMU PLA
		0	3,5 ± 0,8	---		
	KOKOS	10	2,0 ± 0,1	1,9 ± 0,2	-5,0	-45,7
		20	1,6 ± 0,1	1,8 ± 0,1	12,5	-48,6
		30	1,6 ± 0,1	1,5 ± 0,1	-6,3	-57,1

3.11.6 ZKOUŠKA RÁZOVÉ HOUŽEVNATOSTI CHARPY + 23 °C - a_{cU+23}

Rázová houževnatost PLA matrice Ingeo biopolymer 3251D je relativně nízká a přidavek kokosových vláken tuto mechanickou vlastnost vždy snižují. Dle výsledků měření rázové houževnatosti při teplotě +23 °C, uvedených v tab. 19, je patrná postupná ztráta houževnatosti se zvyšujícím se přidavkem kokosových vláken. Vliv plazmatické úpravy povrchu vláken na rázovou houževnatost je v tabulce uveden procentuálním vyjádřením, ze kterého je patrné, že plazmatická úprava vláken rázovou houževnatost biokompozitu dále snížila a to o 5,8 % u přidavku vláken 10 hm. % a o 8,2 % u přidavku vláken 20 hm. % a u přidavku vláken 30 hm. % o 0,6 %. Celkové snížení rázové houževnatosti biokompozitu PLA s přidavkem plazmaticky upravených kokosových vláken 10, 20 a 30 hm. % oproti matrici PLA činí 28,3 %, 33,5 % resp. 32,7 %.

Tab. 19 Výsledky zkoušky rázové houževnatosti Charpy při +23 °C.

RÁZOVÁ HOUŽEVNATOST CHARPY a_{cU}^{+23} [kJ·m ⁻²]						
ISO 179-1/1eU	TYP VLÁKNA	hm. % VLÁKEN	BEZ ÚPRAVY	PLAZMA	ZMĚNA a_{cU}^{+23} [%]	
					VLIV PLAZMATICKÉ ÚPRAVY VLÁKEN	CELKOVÁ ZMĚNA VŮČI ČISTÉMU PLA
KOKOS	0		25,1 ± 2,5	---		
	10		19,1 ± 0,9	18,0 ± 1,3	-5,8	-28,3
	20		18,2 ± 1,0	16,7 ± 1,6	-8,2	-33,5
	30		17,0 ± 1,3	16,9 ± 1,4	-0,6	-32,7

3.11.7 ZKOUŠKA RÁZOVÉ HOUŽEVNATOSTI CHARPY- 35 °C - a_{cU-35}

Také rázová houževnatost za snížené teploty je dle předpokladů ovlivněna přidavkem kokosových vláken. Z výsledků měření rázové houževnatosti při teplotě -35 °C, uvedených v tab. 20, je patrná postupná ztráta houževnatosti se zvyšujícím se přidavkem kokosových vláken. Vliv plazmatické úpravy povrchu vláken na rázovou houževnatost je v tabulce uveden procentuálním vyjádřením, ze kterého je patrné, že plazmatická úprava vláken rázovou houževnatost biokompozitu dále snížila a to o 4,5 % u přidavku vláken 20 hm. % a o 8,5 % u přidavku vláken 30 hm. %. Celkové snížení rázové houževnatosti biokompozitu PLA s přidavkem plazmaticky upravených kokosových vláken 10, 20 a 30 hm. % oproti matici PLA činí 13,8 %, 20,7 % resp. 26,1 %.

Tab. 20 Výsledky zkoušky rázové houževnatosti Charpy při -35 °C.

RÁZOVÁ HOUŽEVNATOST CHARPY a_{cU}^{-35} [kJ·m ⁻²]						
ISO 179-1/1eU	TYP VLÁKNA	hm. % VLÁKEN	BEZ ÚPRAVY	PLAZMA	ZMĚNA a_{cU}^{-35} [%]	
					VLIV PLAZMATICKÉ ÚPRAVY VLÁKEN	CELKOVÁ ZMĚNA VŮČI ČISTÉMU PLA
KOKOS	0		18,8 ± 2,3	---		
	10		15,9 ± 0,7	16,2 ± 0,9	1,9	-13,8
	20		15,6 ± 0,8	14,9 ± 1,3	-4,5	-20,7
	30		15,2 ± 0,8	13,9 ± 1,2	-8,6	-26,1

3.11.8 ZKOUŠKA OHYBEM – MODUL PRUŽNOSTI V OHYBU – E_f

Modul pružnosti v ohybu se stejně jako modul pružnosti v tahu přidavkem vláken výrazně zvyšuje. Hodnoty získané z měření, uvedené v tab. 21, potvrzují nejen narůstání modulu pružnosti v ohybu zvyšujícím se přidavkem kokosových vláken, ale zejména mimořádnou účinnost plazmatické úpravy povrchu vláken. Plazmatická úprava povrchu vláken způsobila u biokompozitů zvýšení modulu pružnosti v ohybu vždy o cca 35 %. Toto zlepšení je pravděpodobně způsobeno zvýšenou adhezí

na mezifázovém rozhraní matrice – vlákno po plazmatické úpravě. Finální biokompozit PLA s 30 hm. % kokosových vláken s plazmaticky upraveným povrchem vykazuje zvýšený modul pružnosti v ohybu oproti modulu pružnosti v ohybu matrice PLA o 57,5 %, což by u reálných dílů vedlo k výraznému zvýšení tuhosti.

Tab. 21 Výsledky zkoušky ohybem – modul pružnosti v ohybu.

MODUL PRUŽNOSTI V OHYBU E_f [MPa]						
ISO 178 ¹	TYP VLÁKNA	hm. % VLÁKEN	BEZ ÚPRAVY	PLAZMA	ZMĚNA E_f [%]	
					VLIV PLAZMATICKÉ ÚPRAVY VLÁKEN	CELKOVÁ ZMĚNA VŮČI ČISTÉMU PLA
		KOKOS	0	3168 ± 31	---	
		10	3366 ± 20	4545 ± 45	35,0	43,5
		20	3474 ± 29	4680 ± 39	34,7	47,7
		30	3618 ± 40	4991 ± 61	37,9	57,5

3.11.9 ZKOUŠKA OHYBEM – NAPĚTÍ NA MEZI PEVNOSTI V OHYBU – σ_f

Napětí na mezi pevnosti v ohybu biokompozitu s kokosovými vlákny vykazuje obdobné závislosti jako napětí na mezi kluzu v tahu. U biokompozitu s neupravenými vlákny vždy došlo k zhoršení v řádu jednotek procent, nezávisle na obsahu hm. % vláken, jak je patrné z hodnot v tab. 22. Oproti tomu u biokompozitu s plazmaticky upravenými vlákny napětí na mezi pevnosti v ohybu stoupá, avšak také v řádu jednotek procent. Toto zlepšení je také pravděpodobně způsobeno zvýšenou adhezí na mezifázovém rozhraní matrice – vlákno.

Tab. 22 Výsledky zkoušky ohybem – napětí na mezi pevnosti v ohybu.

NAPĚTÍ NA MEZI PEVNOSTI V OHYBU σ_f [MPa]						
ISO 178 ¹	TYP VLÁKNA	hm. % VLÁKEN	BEZ ÚPRAVY	PLAZMA	ZMĚNA σ_f [%]	
					VLIV PLAZMATICKÉ ÚPRAVY VLÁKEN	CELKOVÁ ZMĚNA VŮČI ČISTÉMU PLA
		KOKOS	0	91,9 ± 1,5	---	
		10	87,7 ± 0,9	93,0 ± 1,5	6,0	1,2
		20	86,9 ± 0,8	97,2 ± 1,8	11,9	5,8
		30	91,4 ± 1,0	96,3 ± 2,0	5,4	4,8

3.11.10 ZKOUŠKA TVRDOSTI – SHORE D

Výsledky měření tvrdosti biokompozitů pomocí metody Shore D neprokázaly vliv plazmatické úpravy povrchu vláken na tuto mechanickou vlastnost. S ohledem na konkrétní hodnoty měřené tvrdosti a směrodatné odchylky měření uvedené v tab. 23, lze konstatovat, že přídavek kokosových vláken (plazmaticky upravených

i neupravených) v rozsahu 10 až 30 hm. % nemá vliv na tvrdost biokomozitu a jeho tvrdost je dána pouze tvrdostí PLA matrice.

Tab. 23 Výsledky zkoušky tvrdosti SHORE D.

TVRDOST SHORE D						
ISO 868 ²	TYP VLÁKNA	hm. % VLÁKEN	BEZ ÚPRAVY	PLAZMA	ZMĚNA SHORE D [%]	
					VLIV PLAZMATICKÉ ÚPRAVY VLÁKEN	CELKOVÁ ZMĚNA VŮČI ČISTÉMU PLA
KOKOS		0	79,6 ± 0,6	---		
		10	79,5 ± 0,6	80,3 ± 0,5	1,0	0,9
		20	80,2 ± 0,6	80,8 ± 0,6	0,7	1,5
		30	80,5 ± 0,7	81,7 ± 0,7	1,5	2,6

3.11.11 OBJEMOVÝ INDEX TOKU TAVENINY – MVR

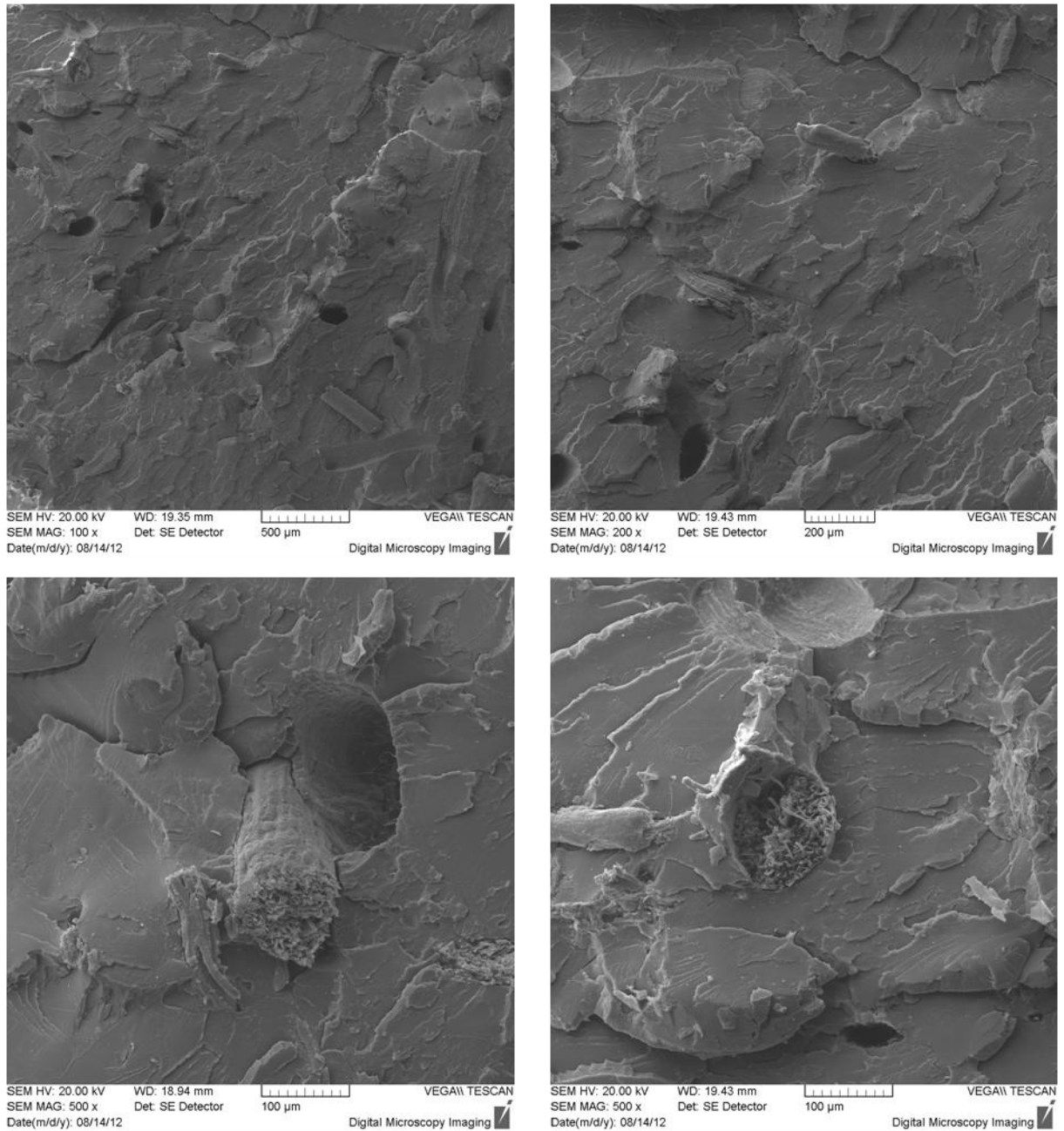
Velmi důležitou a výhodnou technologickou vlastností biokompozitu PLA s kokosovými vlákny je tekutost. Tekutost taveniny je v tab. 24 vyjádřena pomocí objemového indexu toku taveniny, který byl měřen při teplotě 180 °C a zatížení 2,16 kg. Z naměřených hodnot je patrné zachování výborných tokových vlastností biokompozitu s přidavkem kokosových plazmaticky upravených vláken. Vliv plazmatické úpravy povrchu vláken lze považovat za zanedbatelný a výsledný objemový index toku taveniny biokompozitů s přidavkem takto upravených vláken se snižuje o 18,3% u přidavku 10 hm. %, o 30,4 % u přidavku 20 hm. % a o 39,4 % u biokompozitu s 30 hm. % vláken oproti čistému polymeru.

Tab. 24 Výsledky měření MVR.

OBJEMOVÝ INDEX TOKU TAVENINY MVR [cm ³ /10 min.]						
ISO 1133 180 °C 2,16 kg	TYP VLÁKNA	hm. % VLÁKEN	BEZ ÚPRAVY	PLAZMA	ZMĚNA MVR [%]	
					VLIV PLAZMATICKÉ ÚPRAVY VLÁKEN	CELKOVÁ ZMĚNA VŮČI ČISTÉMU PLA
KOKOS		0	32,2 ± 0,3	---		
		10	27,5 ± 0,4	26,3 ± 0,5	-4,4	-18,3
		20	22,6 ± 0,3	22,4 ± 0,5	-0,9	-30,4
		30	19,3 ± 0,4	19,5 ± 0,6	1,0	-39,4

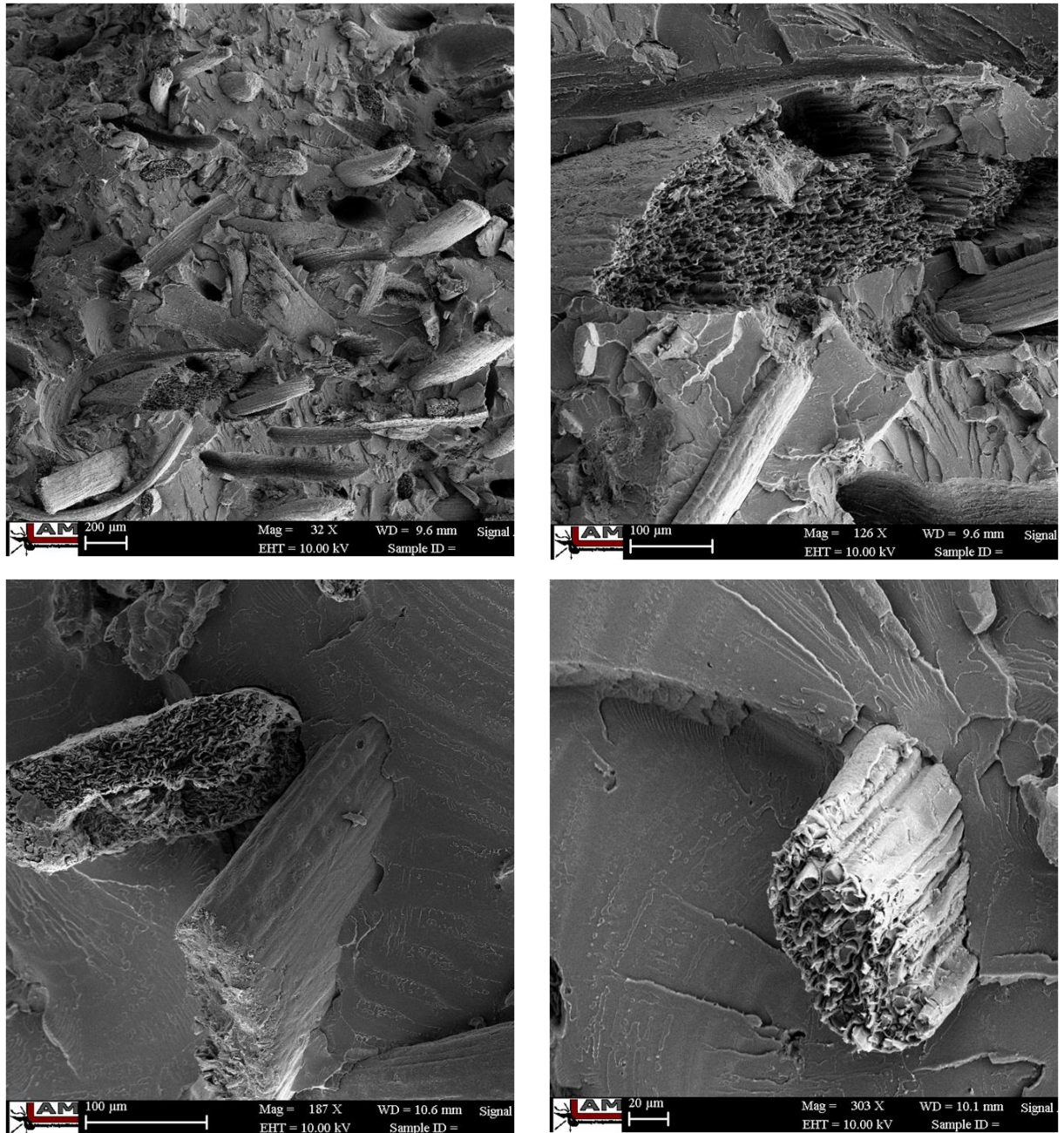
3.11.12 SEM SNÍMKY VSTŘIKOVANÝCH BOKOMPOZITŮ

K hodnocení mezifázové adheze na rozhraní PLA matrice a kokosového vlákna byly zhotoveny pomocí skenovacího elektronového mikroskopu snímky lomových ploch vstříkovaných biokompozitů.



Obr. 37 SEM snímky lomových ploch vstříkovaného biokompozitu PLA + 20 hm. % kokosových vláken bez plazmatické úpravy povrchu v různém přiblížení.

Na obr. 37 jsou uvedeny snímky lomových ploch vstříkovaných biokompozitů PLA s 20 hm. % kokosových vláken, jejichž povrch neprošel plazmatickou úpravou. Na všech snímcích o různém přiblížení jsou v PLA matrici patrné dutiny, jež vznikly v důsledku vytažení kokosových vláken. Je tedy zřejmé, že působící napětí není přenášeno vlákny, ale PLA matricí, což je způsobeno téměř nulovou mezifázovou adhezí.



Obr. 38 SEM snímky lomových ploch vstříkovaného biokompozitu PLA + 20 hm. % kokosových vláken s plazmaticky úpraveným povrchem.

Na obr. 38 jsou uvedeny snímky lomových ploch vstříkovaných biokompozitů PLA s 20 hm. % kokosových vláken, jejichž povrch byl plazmaticky upraven. Z uvedených snímků je patrné určité zlepšení mezifázové adheze, jelikož na lomových plochách dochází k přetržení vláken, tudíž vlákna přenáší určitou část napětí, avšak smáčivost kokosových vláken ani po plazmatické úpravě není na očekávané úrovni. Tento fakt

vysvětluje částečné zlepšení mechanických vlastností, jako například napětí na mezi kluzu v tahu a napětí na mezi pevnosti v ohybu.

3.12 STUDIUM MORFOLOGIE BIOKOMPOZITU S PLA MATRICÍ A PLAZMATICKY UPRAVENÝMI VLÁKNY KOKOSU

Studium morfologie bylo prováděno pomocí metody DSC (diferenční skenovací kalorimetrie) na měřicím zařízení DSC 1/700 Star® s intercoolerem od firmy Mettler Toledo (obr. 39).



Obr. 39 Kalorimetr DSC 1/700 Star® Systém.

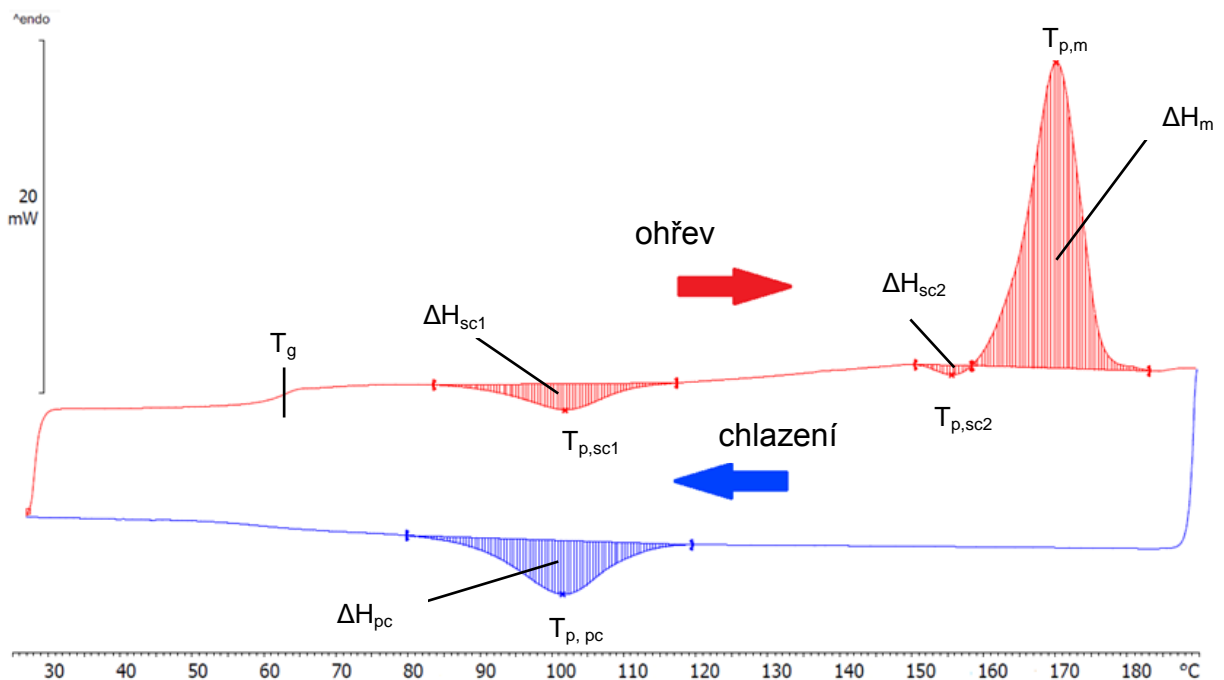
Z jednotlivých výstřiků byl pomocí rotačního mikrotomu Leica RM2255 odebrán polymerní vzorek o hmotnosti cca $(22,5 \pm 1,5)$ mg, a to vždy ze shodného místa - středu zkušební tělesa (viz obr. 40).



Obr. 40 Zkušební těleso biokompozitu PLA + 20 hm. % kokosových vláken s vyznačeným místem odběru vzorku pomocí mikrotomu.

S ohledem na skutečnost, že výsledky měření mohou být ovlivněny metodickými faktory, bylo snahou dodržovat zásadu shodnosti velikosti navážky vzorku. Ta byla zjišťována pomocí analytické váhy Mettler Toledo XSE 105 Dual Range s přesností 0,01 mg. Před samotným měřením, které probíhalo v prostředí softwaru Star, byl nastaven příslušný teplotní program, který zahrnoval počáteční a konečnou teplotu ohřevu/chlazení, ale také rychlost ohřevu a chlazení, případně počet těchto cyklů. Dále byla nastavena rychlost průtoku plynu, neboť měření probíhalo v inertní atmosféře dusíku, díky čemuž se zamezilo oxidativní degradaci vzorku a také se zajistil odvod plynných produktů, které mohou obecně vznikat při zahřívání vzorků a ovlivnit průběh měření. V rámci zvýšení přesnosti měření a kvůli možné nehomogenitě vzorků odebraných ze zkušebních těles, byly vždy zkoumány tři vzorky, ze kterých se následně vytvořila průměrná hodnota se směrodatnou odchylkou. Výstupem DSC byly grafické záznamy (kalorimetrické křivky) závislosti rozdílu tepelného příkonu na teplotě. Z kalorimetrických křivek byly získány informace o přechodových teplotách polymeru (teplotě skelného přechodu, teplotě tání a teplotě krystalizace), kvantitativní údaje o teplech fázových přeměn, jakož i změně krystalického podílu (ze změny tepla tání) v důsledku technologických

parametrů zpracování polymeru, apod. V některých případech mohou být fázové přeměny materiálu zanedbatelné či špatně definovatelné a proto bylo vhodné udělat první derivaci naměřené kalorimetrické křivky, která blíže ukázala jednotlivé entalpické změny, ale zejména jasně určila hranice těchto změn. V případě zkoumání teploty skelného přechodu při ohřevu materiálu, se na tyto hranice umístily tečky, které definují prostor, ve kterém dochází ke skelnému přechodu materiálu a změně měrné tepelné kapacity. Z kalorimetrické křivky ve fázi ohřevu byla stanovena teplota tání ($T_{p,m}$), která je obvykle definována jako teplota, při níž je v rovnováze poslední krystal a tavenina (tomu odpovídá teplota vrcholu maxima). Dále byla stanovena teplota nežádoucí sekundární krystalizace a teplota sekundární krystalizace materiálu před roztavením, viz obr. 41.



Obr. 41 DSC křivka se znázorněnými fázovými přeměnami.

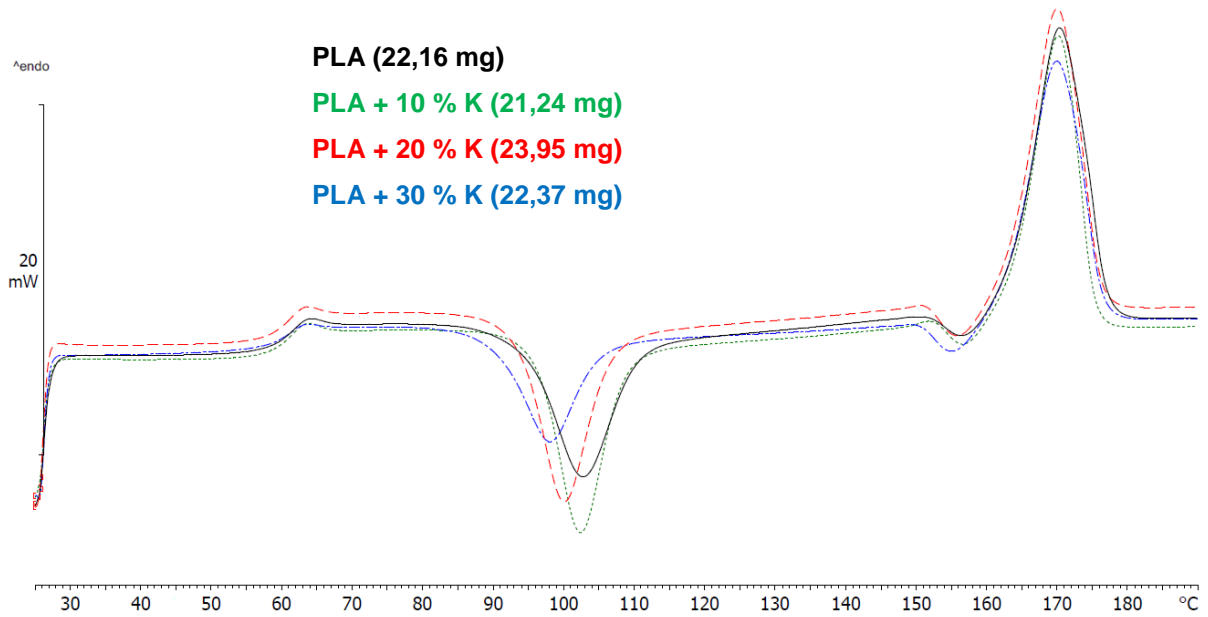
Pomocí plochy úměrné teplotě tání byla zjištěna hodnota změny entalpie tání (ΔH_m) a to tak, že byla integrována křivka píku tání (termogramu) ohraničená inflexními body teplot, při nichž začíná a končí tání zkoumaného vzorku. Obdobně byla stanovena také hodnota změny entalpie sekundární krystalizace. Inflexní body počátku a konce fázové přeměny byly definovány právě na základě první derivace DSC křivky, která detekuje změny měřeného signálu, tedy i fázových přeměn materiálu. Hodnota entalpie tání zkoušeného vzorku je přímo úměrná obsahu

krystalického podílu v jeho struktuře a v případě znalosti entalpie tání plně krystalického polymeru (93 J/g pro PLA) bylo možné z pomoci následující rovnice stanovit stupeň krystalinity jednotlivých biokompozitů.

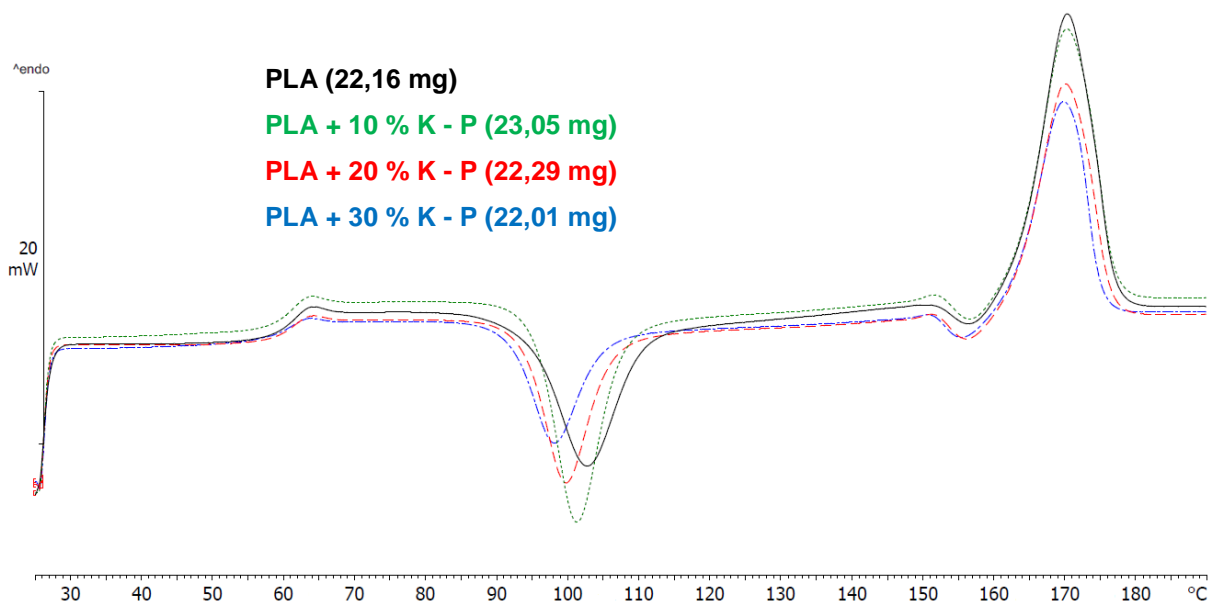
$$X = \frac{(\Delta H_m - \Delta H_{sc1} - \Delta H_{sc2})}{(\Delta H_0 \cdot W_m)} \cdot 100 [\%] \quad (3.1)$$

X	stupeň krystalinity zjištěný metodou DSC	[%]
ΔH_m	změna entalpie tání	[J/g]
ΔH_{sc1}	změna entalpie 1. sekundární krystalizace	[J/g]
ΔH_{sc2}	změna entalpie 2. sekundární krystalizace	[J/g]
ΔH_0	změna entalpie tání 100% krystalického polymeru	[J/g]
W_m	podíl PLA matrice v měřeném vzorku	[-]

Krystalizace biokompozitních výstřiků s PLA matricí a kokosovými vlákny bez úpravy byla řešena z první fáze ohřevu kalorimetrické křivky (viz obr. 42), která odráží zpracovatelské podmínky vstřikovaného kompozitního materiálu a fázi chlazení. Pro stanovení kalorimetrické křivky byl zvolen teplotní program ohřevu a následného chlazení v intervalu teplot (25 ÷ 190) °C s teplotním gradientem 10 °C/min. Tento teplotní interval umožnil zjištění všech důležitých veličin, které byly v rámci daného polymerního kompozitu zkoumány. Jedná se o teplotu skelného přechodu (T_g), změnu měrné tepelné kapacity (Δc_p), teplotu a změnu entalpie ve fázi první a druhé sekundární krystalizace (druhá sekundární krystalizace nastává před roztavením materiálu) a teplotu i změnu entalpie tání. Z entalpických přeměn byl následně stanoven stupeň krystalinity výstřiku. Stejným způsobem bylo postupováno u biokompozitních výstřiků s PLA matricí a kokosovými vlákny s plazmatickou úpravou povrchu, jehož kalorimetrické křivky jsou znázorněny na obr. 43.



Obr. 42 Kalorimetrická křivka biokompozitu PLA s kokosovými vlákny bez úpravy.



Obr. 43 Kalorimetrická křivka biokompozitu PLA s kokosovými vlákny s plazmatickou úpravou povrchu.

Tab. 25 Výsledky studie morfologie biokompozitu PLA s kokosovými vlákny s i bez plazmatické úpravy povrchu.

Materiál	1. sekundární krystalizace	2. sekundární krystalizace	Oblast skelného přechodu		Oblast tání		Stupeň krystalinity
	$\bar{\Delta}H_{sc1}$ [J/g]	$\bar{\Delta}H_{sc2}$ [J/g]	$\bar{\Delta}C_p$ [J/(g·K)]	\bar{T}_g [°C]	$\bar{\Delta}H_m$ [J/g]	$\bar{T}_{p,m}$ [°C]	\bar{X} [%]
PLA	-29,6 ± 0,9	-0,9 ± 0,1	0,73 ± 0,06	61 ± 0,1	38,9 ± 0,6	170,7 ± 0,3	9 ± 0,3
10 % K	-26,3 ± 1,3	-1 ± 0,1	0,47 ± 0,03	61,6 ± 1,1	37,1 ± 0,7	171,8 ± 0,1	11,7 ± 0,7
20 % K	-24,5 ± 0,8	-1,3 ± 0,1	0,53 ± 0,01	63 ± 1,6	35,7 ± 0,6	172 ± 0,6	13,3 ± 0,1
30 % K	-22,3 ± 0,2	-1,4 ± 0,1	0,55 ± 0,13	60,8 ± 0	33,2 ± 0,6	171,5 ± 0	14,6 ± 0,3
10 % K - P	-25,2 ± 1,2	-0,8 ± 0,2	0,5 ± 0,13	60,9 ± 0,9	35,8 ± 1,5	171,6 ± 1,1	11,7 ± 0,2
20 % K - P	-20 ± 0,6	-1,5 ± 0,1	0,47 ± 0,03	61,5 ± 1,3	31,8 ± 1,2	171,4 ± 0,2	13,8 ± 0,4
30 % K - P	-13,4 ± 1,2	-1,6 ± 0,2	0,45 ± 0,03	61,3 ± 0,4	25 ± 1,7	171 ± 0,8	15,3 ± 0,4

Nejdůležitější zkoumané veličiny a jejich hodnoty získané v rámci studie morfologie biokompozitů PLA s kokosovými vlákny jsou uvedeny v tab. 25 spolu s vypočítanými stupni krystalinity pro jednotlivé materiály. V tabulce jsou uvedeny průměrné hodnoty, jelikož DSC analýza byla prováděna vždy na třech vzorcích od každého materiálu. Ve všech případech kompozitních materiálů se vyskytla sekundární krystalizace, z čehož lze předpokládat, že primární krystalizace se při zpracovatelských podmínkách nemohla dostatečně rozvinout a následkem toho došlo ke vzniku sekundárních krystalizací. Ty je ovšem nutné vyhodnotit hned dvakrát, neboť oblast s výskytem prvních sekundárních krystalizací se nachází v úseku mezi teplotami (79 ÷ 122) °C a oblast výskytu druhých sekundárních krystalizací se nachází mezi teplotami (150 ÷ 161) °C, resp. pod dolní hranicí tání kompozitních výstřiků. Konec druhé fáze sekundárních krystalizací je tedy stěžejní místo, neboť při této teplotě dochází k počátku tání materiálů, které mají svůj vrchol při teplotě 171 °C. Tato fáze materiálů končí dosažením teploty 185 ± 1 °C.

Hodnoty první sekundární krystalizace také klesají s rostoucím hmotnostním podílem vláken. Velikost $\bar{\Delta}H_{sc1}$ pro biokompozit PLA s 10 hm. % kokosových vláken klesá na 26,3 J/g (pokles o necelých 11 % oproti biopolymeru PLA) a pro kompozit PLA s 30 hm. % kokosových vláken klesá na 22,3 J/g (oproti polymeru PLA pokles o necelých 25 %). Změna oblasti druhé sekundární krystalizace, resp. hodnota $\bar{\Delta}H_{sc2}$, není příliš výrazná a s ohledem na směrodatnou odchylku nelze jasně stanovit rozdíl

mezi kompozitem s 10 hm. % kokosového vlákna a polymerem PLA. V případě kompozitu s 30 hm. % kokosového vlákna však činí ΔH_{sc2} 1,4 J/g (nárůst hodnoty takřka o 56 %).

Plazmaticky upravené kokosové vlákno se v kompozitních systémech chová obdobně. U kompozitu s 30 hm % plazmaticky upravených vláken lze ovšem spatřit podstatný rozdíl při změně entalpie první sekundární krystalizace, která svoji hodnotou ΔH_{sc1} 13,4 J/g klesá oproti polymeru PLA takřka o cca 55 %. V případě kompozitu s 10 hm. % plazmaticky upravených vláken je hodnota ΔH_{sc1} 25,5 J/g, což vytváří pokles oproti polymeru PLA o cca 14 %. Velikost změny entalpické přeměny druhé sekundární krystalizace (ΔH_{sc2}) se s ohledem na směrodatnou odchylku u kompozitu s 10 hm. % plazmaticky upravených kokosových vláken nezměnila. V případě kompozitu s 30 hm. % plazmaticky upravených vláken se hodnota ΔH_{sc2} rovná hodnotě 1,6 J/g, resp. nárůstu skoro o 78 % oproti polymeru PLA.

Nejdůležitější hodnotou s hlediska studie morfologie je stupeň krystalinity. V tomto případě studie prokázala vliv přídavku kokosových vláken na stupeň krystalinity, přičemž u všech přídavků kokosových vláken došlo ke zvýšení výsledného stupně krystalinity biokompozitu. Stupeň krystalinity u biokompozitu s 10 hm. % kokosových vláken stoupl poměrově oproti čistému PLA o 30 %, u biokompozitu s 20 hm. % vláken stoupl poměrově o téměř 48 % a biokompozitu s 30 hm. % vláken stoupl poměrově dokonce o 62 %. U biokompozitu s plazmaticky upravenými vlákny byly nárůsty stupně krystalinity podobné, jen u přídavku plazmaticky upravených vláken 20 hm. % a 30 hm % byly ještě vyšší a činily 53 %, resp. 70 %. Avšak s ohledem na směrodatné odchylky lze konstatovat, že plazmatická úprava povrchu vláken nemá vliv na stupeň krystalinity biokompozitu.

3.13 VSTŘIKOVÁNÍ REÁLNÝCH DÍLŮ Z BIOKOMPOZITU S PLA MATRICÍ A KOKOSOVÝMI VLÁKNY S PLAZMATICKOU ÚPRAVOU POVRCHU

Cílem této části práce bylo technologické ověření možnosti uplatnění biokompozitu PLA s kokosovými, plazmaticky upravenými vlákny při vstřikování dílů pro automobilový průmysl. Technologické ověření spočívalo ve vstřikování sériového dílu z biokompozitu PLA s plazmaticky upravenými kokosovými vlákny s následným hodnocením vlivu jak na samotný výrobní proces, tak na výsledný díl.

Ověření ve výrobě bylo provedeno pro základní materiál PLA a následně pro biokompozit PLA s přídavkem 30 hm. % kokosových vláken s plazmaticky upraveným povrchem. Vstřikování dílů z PLA bylo provedeno kvůli vyhodnocení vlivu samotných vláken na technologický proces a výsledný díl. Oba materiály byly dodány v předsušeném stavu a před samotným zpracováním byly sušeny ve standardní horkovzdušné sušárně po dobu 3 hodin při teplotě 100 °C.

3.13.1 CHARAKTERISTIKA VSTŘIKOVACÍ FORMY

Jedná se o dvojnásobný vstřikovací nástroj s hmotností 2.100kg pro vstřikování dílu „rámeček krytu přístrojů“ (viz obr. 44). Hmotnost celého zdvihu je 96g.



Obr. 44 Rámeček krytu přístrojů.

Zaformování je provedeno tak, že vzhledová část dílů je umístěna ve tvárnicové straně nástroje, která je upnuta na pevné straně vstřikovacího stroje. K této straně stroje přiléhá také vstřikovací jednotka. Nevzhledová strana dílů je umístěna na stranu tvárničku (viz. obr. 45), který je upnut na pohyblivou stranu stroje. Díly

zůstávají během otevírání nástroje na straně tvárníku. Po plném otevření nástroje následuje pohyb hlavní vyhazovací desky pomocí jednoho okruhu tahačů jader. Hlavní vyhazovací deska, do které jsou ukotveny přímé vyhazovače a šikmé vyhazovače, má za úkol uvolnit díly z pohyblivé strany nástroje tak, aby převzetí vyrobených dílů manipulátorem bylo snadné a co možná nejrychlejší.



Obr. 45 Vstříkovací nástroj (strana tvárníku).

Na pevné straně vstříkovacího nástroje jsou umístěny konektory pro 11 topných pásem vyhřívaného vtokového systému. Teplota nástroje je zajišťována pomocí pěti temperačních okruhů na straně tvárníku a pěti temperačních okruhů na straně tvárnice. Na základě Moldflow analýzy byl navržen vtokový systém se čtyřmi uzavíratelnými tryskami.

3.13.2 CHARAKTERISTIKY VSTŘIKOVACÍHO STROJE

Pro účely ověření byl použit sériový vstříkovací stroj Engel VC 2050/400 (viz obr. 46), patřící společnosti Magna Exteriors & Interiors s.r.o. (Bohemia). Tento stroj byl vyroben roku 2008. Základní technické parametry vstříkovacího stroje jsou uvedeny v tab. 26.



Obr. 46 Vstříkovací stroj Engel VC 2050/400.

Sušení materiálů zajišťuje centrální příprava materiálů. Pro temperaci nástrojů je stroj vybaven dvěma temperačními přístroji od fy. GWK. Odebírání výrobků z nástroje a jejich odkládání na dopravníkový pás obstarává manipulátor Engel.

Tab. 26 Technická specifikace stroje, formy a periferií.

Engel VC 2050/400		
Rok výroby	2008	
Systém řízení	CC 200	
Uzavírací síla	4000	kN
Maximální otevření	1650	mm
Maximální vestavěná výška	970	mm
Velikost upínacích desek (v x š)	1200 x 1100	mm
Systém upínání	magnetické desky	
Průměr šneku	70	mm
Forma		
Hmotnost	2100	kg
Počet topných pásem	16	ks
Počet temperačních okruhů tvárnice	6	ks
Počet temperačních okruhů tvárníku	6	ks
Počet tahačů jader	3	ks
Počet uzavíratelných trysek	4	ks
Periferie		
Dva temperační přístroje	GWK	
Gravimetrický směšování materiálu	Maguire	
Translační manipulátor	Engel	

3.13.3 NASTAVENÍ TECHNOLOGICKÝCH PARAMETRŮ

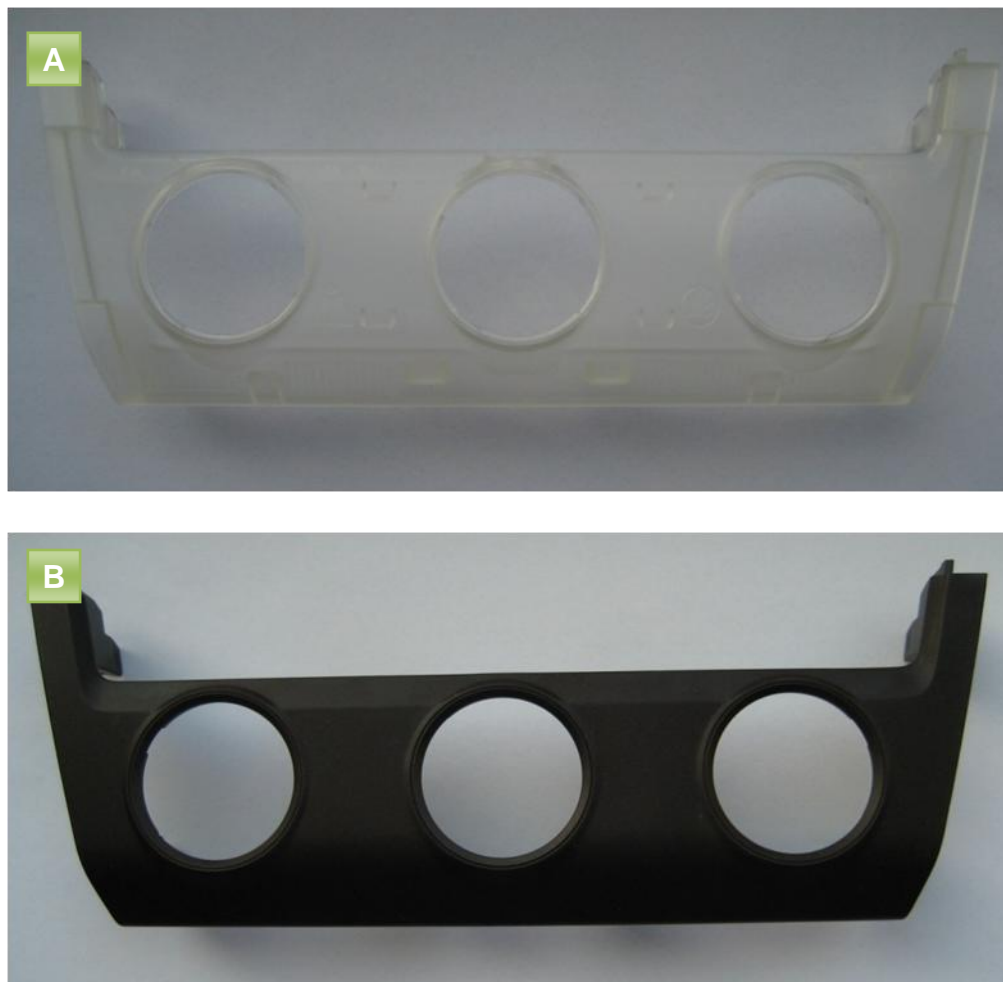
Pro výchozí stav bylo použito nastavení základních technologických parametrů pro standardní sériovou výrobu s výjimkou nastavení teplot. Nejprve proběhlo vstřikování několika kontrolních dílů se sníženou dávkou z materiálu PLA Ingeo biopolymer 3251D a následně již s dávkou sériovou. Při kontrole úplnosti dílů bylo zjištěno, že nastavení technologických parametrů převzaté ze standardní výroby vyhovuje i pro tento materiál, a proto mohla být zahájena výroba vzorků v plně automatickém režimu.

Tab. 27 Nastavení technologických parametrů.

NASTAVENÍ ZÁKLADNÍCH TECHNOLOGICKÝCH PARAMETRŮ STANDARDNÍ SÉRIOVÁ VÝROBA			
	Materiál	PLA Ingeo biopolymer 3251D	Biokompozit PLA + 30 hm. % kokosových vláken s plazmatickou úpravou
TEPLOTY [°C]	pod násypkou	30	30
	válec	180 - 180 - 180 -180 - 180	180 - 180 - 180 -180 - 180
	tryska vstřikovací jednotky	180	180
	horký rozvod	11 x 180	11 x 180
	teplota tvárnice	35	35
	teplota tvárníku	35	35
TLAKY [bar]	Max. vstřikovací tlak	119	126
	tlak při přepnutí na dotlak	119	126
	dotlak	115	115
	protitlak při plastikaci	10	10
DRÁHY [mm]	plastikace	45,4	45,6
	přepnutí na dotlak	20	22
	polštář	6,6	8,5
ČASY [s]	vstřík	1,4	1,3
	dotlak	8	8
	plastikace	6,9	7,9
	chlazení	26	26
	cyklus	50,4 (automatický)	51,6 (poloautomatický)
OSTATNÍ	vstřikovací rychlost [$\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$]	32	32
	otáčky šneku [$\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$]	500	500
	uzavírací síla [kN]	4000	4000

Dalším faktorem, který výrazným způsobem ovlivnil odformovatelnost, byla zbytková vlhkost materiálu, jelikož materiál nebyl pomocí horkovzdušné sušárny vysušen na požadovanou minimální zbytkovou vlhkost a čas prodlevy mezi sušením a zpracováním byl cca 45 – 60 minut, což způsobilo absorpci vzdušné vlhkosti. Problémy s odformováním se nejčastěji projevily odtržením tenkých tvarových částí výrobku - centrovacích žebírek nebo komínků, které zůstaly během odformování dílu zaformovány v tvárníku nástroje.

Po tomto zjištění bylo zkoušení zastaveno, materiál znovu vysušen a ze sušícího zařízení odebírán až v momentě jeho zpracování. Problémy s odformováním se tím výrazně zlepšily, jelikož již nedocházelo k ulamování žebírek a komínků. Vyrobené díly jsou v rámci technologického zkoušení uvedeny na následujícím obrázku (obr. 47).



Obr. 47 Vstříkované díly z PLA (A) a biokompozitu PLA + 30 hm. % kokosových vláken s plazmaticky upraveným povrchem (B).

3.13.4 ANALÝZA PROCESNÍCH A VÝROBNÍCH DAT

Při kontrole úplnosti dílů vyrobených z obou materiálů nebyly zjištěny žádné nedostatky, avšak díly z biokompozitního materiálu vykazovaly velmi tmavý barevný odstín. Velmi tmavý odstín dílů byl způsoben s vysokou pravděpodobností dlouhým pobytem materiálu ve vstřikovací jednotce, jelikož u tohoto stroje byla velikost dávky 45,6 mm, což při průměru šneku 70 mm činí 0,65 D, doporučená dávka by se přitom měla pohybovat mezi 2 až 3 D.

K analýze tlakových poměrů s ohledem na téměř identické nastavení postačuje porovnání maximálních vstřikovacích tlaků dosažených během fáze vstřiku u obou materiálů. Maximální vstřikovací tlak u čistého PLA činil 119 barů a u biokompozitního materiálu 126 barů. Rozdíl 7 barů je z pohledu vstřikování zanedbatelný a potvrzuje velmi dobré tokové vlastnosti biokompozitu PLA s kokosovými vlákny s plazmaticky upraveným povrchem.

Dalším porovnávacím kritériem byla hmotnost vyrobených dílů. Vzhledem k tomu že se jednalo o dvojnásobnou formu, byly váženy díly z obou kavit a to v počtu 10 kusů z každé kavity. Průměrná hmotnost dílů z čistého PLA z kavity 1 a kavity 2, činila 50,2 resp. 51,2 g. Oproti tomu průměrná hmotnost dílů z biokompozitu PLA s kokosovými vlákny s plazmatickou úpravou z kavity 1 a kavity 2 činila 52,1 resp. 52,8 g. Rozdíl ve hmotnosti dílů tak činí 3,8 % resp 3,1 %. Tato diference je dána rozdílnou hustotou biokompozitního materiálu s kokosovými vlákny oproti samotné PLA a rozdílným polštářem při vstřikování.

4 HODNOCENÍ VÝSLEDKŮ

Z technologického hlediska je náročnost přípravy a zpracování biokompozitů na bázi PLA s rostlinnými vlákny mnohem vyšší oproti přípravě a zpracování běžných kompozitů s matricí a vlákny syntetického původu. Tato náročnost vychází z charakteristických vlastností biodegradabilní matrice a rostlinných vláken, přičemž i sebemenší nedodržení základních technologických postupů při zpracování jednotlivých složek výrazným způsobem snižuje kvalitu výsledného biokompozitu. Proto je při přípravě a zpracování biokompozitů PLA s rostlinnými vlákny dodržení přísné technologické kázně klíčovým faktorem k dosažení odpovídající kvality biokompozitu. Z hlediska rostlinných vláken je určitou komplikací velký rozptyl fyzikálních a mechanických vlastností vláken závislých na celé řadě faktorů, jako například klimatické podmínky růstu rostlin a podmínky skladování vláken. Dalším klíčovým faktorem pro dosažení maximální kvality biokompozitního materiálu je důsledné sušení rostlinných vláken a PLA matrice, a to na každé subúrovni technologického procesu přípravy i zpracování. V průběhu výzkumu byl prokázán silný vliv vyšší zbytkové vlhkosti na jednotlivé technologické procesy, kdy některé byly v jejím důsledku zcela znemožněny. Určitou komplikací se jeví i široká distribuce délek vláken po procesu mletí, která se spolupodílí nejen na rozptylu mechanických vlastností, ale i na změnách objemového indexu toku taveniny. U technologického procesu mletí bylo prokázáno velké zatížení mlecího zařízení vlivem houževnatosti rostlinných vláken, kdy při mletí většího množství vláken docházelo k častému přetížení mlýnu. Proto pro průmyslové mletí velkých dávek rostlinných vláken lze doporučit vysoce výkonné mlýny se šikmým stříhem. Z pohledu technologie kompaundace byla největším problémem celková konfigurace a nastavení procesu pro stabilní kompaundaci rostlinných vláken. Jako zásadní problém při zpracování rostlinných vláken se ukázaly být – nízká sypná schopnost vláken a tendence vláken k tvorbě aglomerátů. Sypná schopnost zásadním způsobem ovlivňovala rovnoměrnost dávkování vláken do extruderu a tendence vláken k tvorbě aglomerátu negativně ovlivňovala kvalitu dispergace vláken v biopolymerní matrici PLA a následně snižovala i mechanické vlastnosti biokompozitu. Nejlepší zpracovatelské vlastnosti vykazovala vlákna kokosu, která netvořila aglomeráty a jejich dobrá sypná schopnost umožňovala plynulé dávkování i při nejvyšším stupni plnění - 30 hm. %.

U ostatních typů vláken, tedy lněných, konopných a banánových, docházelo k nestabilitě dávkování vlivem velmi nízké sypné schopnosti a i přes použití silových podavačů nebylo dosaženo odpovídající plynulosti dávkování. Tato vlákna navíc při stupni plnění 20 hm. % a 30 hm. % tvořila aglomeráty, jejichž tvorbu se jen částečně podařilo eliminovat zvýšením otáček extruderu na 160 min^{-1} (obvodová rychlost šneků $7,5 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$), avšak s ohledem na únosné smykové námáhání kompaundované směsi již otáčky nemohly být dále zvyšovány. Stejně tak nastavení teplotního profilu extruderu muselo být optimalizováno pro eliminaci degradace rostlinných vláken. Tato optimalizace spočívala v nastavení nejnižších možných teplot jednotlivých zón, při přijatelném vytlačovacím tlaku v hlavě extruderu. Další důležitou podmínkou kompaundačního procesu z hlediska stability a kvality kompaundu je správná funkce odplyňovací zóny. Během kompaundace všech typů rostlinných vláken docházelo k tvorbě plynů v extruderu, přičemž částečné či úplné zneprůchodnění odplyňovacího pruduchu způsobovalo snížení stability vytlačování struny či úplné zastavení procesu. Na základě získaných zkušeností lze pro kompaundaci rostlinných vláken doporučit vakuové odplyňování, čímž je možné stabilitu extrudované struny výrazně zvýšit. Optimalizace parametrů se týkala i studené granulace, kdy zejména při vyšším stupni plnění biokompozitů rostlinnými vlákny docházelo ke ztrátě stability vytlačované struny, k jejímu porušení a tím zastavení celého procesu kompaundace. Stabilita celého procesu je přitom velmi důležitá a měla by být co nejméně diskontinuální, protože každé zastavení procesu znamená nové navádění struny do chladicí lázně a granulárního mlýna, což je vždy spojeno se ztrátou určitého množství obou komponent biokompozitu. Z hlediska stability vytlačování struny se v rámci optimalizace granulace osvědčilo nastavení vyšší rychlosti odtahu struny (vyšší otáčky podávacích válců), které má za následek zmenšení průměru extrudované struny a její rychlejší zchlazení ve vodní lázni, přičemž teplota vody v chladicí lázni se musí pohybovat v rozmezí $15 - 18 \text{ }^\circ\text{C}$. Při překročení této teploty dochází k nedokonalému sekání struny na jednotlivé granule a tvorbě otřepů. Vlivem průchodu struny vodní lázní je výsledný granulát biokompozitu značně vlhký a jeho vysušení je bezpodmínečně nutné nejen v případě okamžitého zpracování, ale i v případě jeho následného skladování. Experimenty ukázaly, že jedině pomocí vakuového sušení lze dosáhnout odpovídající zbytkové vlhkosti granulátu, která by v případě okamžitého zpracování

měla být 0,02 % a v případě skladování 0,4 %, přičemž předsušený granulát musí být skladován v uzavřených pytlích s vnitřní hliníkovou folií v suchém prostředí.

Na základě získaných zkušeností v průběhu výzkumu lze konstatovat, že proces přípravy biokompozitu s PLA matricí a rostlinnými vlákny je doprovázen velkým množstvím technologických problémů vyplývajících z charakteristických vlastností vláken a PLA matrice. Mezi nejdůležitější patří nízká teplotní odolnost a hydrofilní povaha rostlinných vláken. Zejména proces kompaundace je zatížený mnohými technologickými komplikacemi, jichž podrobný popis spolu s možnostmi jejich eliminace je uveden v následující tab. 28, která tvoří jeden z dílčích výstupů této práce. Popis technologických komplikací kompaundace biokompozitů PLA s rostlinnými vlákny a návod, jak tyto komplikace eliminovat je univerzálně použitelný pro všechny dvoušnekové kompaundační extrudery, včetně velkokapacitních, používaných pro průmyslovou výrobu biokompozitů.

Tab. 28 Příčiny a možnosti eliminace technologických komplikací kompaundace biokompozitů PLA s rostlinnými vlákny.

Technologická komplikace	Pravděpodobná příčina	Možnosti eliminace
Roztřepený povrch struny	Špatná dispergace vláken v tavenině	Zkontrolování plynulosti dávkování vláken
		Snížení směšovacího poměru
		Optimalizace teploty extruderu
		Optimalizace otáček extruderu
Vytékající tavenina z průduchu odplyňovací zóny	Dopravní kapacita v zóně před odplyněním je větší než v zóně po odplynění	Snížení tlaku ve vytlačovací hlavě
		Snížení nebo zvýšení teploty v dopravní zóně extruderu
Povislá struna po opuštění trysky	Příliš nízká viskozita taveniny	Vysušení vstupního polymeru na min 0,025%
		Snížení otáček extruderu
		Snížení teploty na extruderu
Křehká struna	Ztráta molekulové hmotnosti PLA během kompaundace	Vysušení vstupního polymeru na min 0,025%
		Vysušení vláken na min 0,025%
		Snížení teploty extruderu
	Příliš velká koncentrace vláken	Zkrácení času zdržení materiálu v extruderu
		Zkontrolování plynulosti dávkování vláken
Pórovitá struna	Vlhkost	Zkontrolování plynulosti dávkování granulátu
		Snížení směšovacího poměru
		Vysušení vstupního polymeru na min 0,025%
		Vysušení vláken na min 0,025%
	Vzduch	Snížení teploty v dopravní zóně extruderu



		Vyčištění průduchu odplyňovací zóny
		Zvýšení sacího tlaku na čerpadle odplynění
	Degradace polymeru	Snížení teploty extruderu
		Snížení otáček extruderu
		Snížení tlaku ve vytlačovací hlavě
	Tepelná degradace vláken	Snížení teploty v míchací zóně
		Snížení otáček extruderu
Pulzující tavenina	Kolísající tlak ve vytlačovací hlavě	Zkontolování plynulosti dávkování granulátu
		Zkontolování plynulosti dávkování vláken
		Vyčištění průduchu odplyňovací zóny
		Zkontolování pohonu extruderu
		Vyčištění extruderu
Trhání struny	Příliš nízká viskozita taveniny po výstupu z trysky	Snížení teploty v poslední zóně extruderu
		Snížení teploty vytlačovací hlavy
	Struna není schopna přenést tahové napětí odtahu granulátoru	Zkontolování plynulosti dávkování polymeru i vláken
		Snížení směšovacího poměru
Neprůchozí tryska vytlačovací hlavy	Nízká teplota taveniny	Zvýšení teploty vytlačovací hlavy
		Zvýšení teploty v poslední zóně extruderu
		Zkontolování odporového topení a termočlánků
	Příliš velká koncentrace vláken	Zkontolování plynulosti dávkování granulátu
		Zkontolování plynulosti dávkování vláken
	Nečistota v tavenině	Zkontolování směšovacího poměru
Tmavé skvrny na extrudované struně	Zdegradovaný polymer	Vyčištění extruderu
	Kontaminace načistotami	Snížení teploty taveniny
		Prověření čistoty granulátu
		Vyčištění dávkovače granulátu
		Vyčištění průduchu odplyňovací zóny
	Vyčištění ústí trysky vytlačovací hlavy	
Ztmavnutí odstínu struny	Tepelná degradace vláken	Snížení teploty v míchací zóně
		Snížení otáček extruderu
	Tepelná degradace polymeru	Snížení teploty extruderu
		Snížení otáček extruderu
		Snížení tlaku ve vytlačovací hlavě
	Kontaminace	Prověření čistoty granulátu
		Vyčištění dávkovače granulátu
		Vyčištění průduchu odplyňovací zóny
Malý průměr struny	Ztečení struny po výstupu z vytlačovací hlavy	Zvýšení dávkování granulátu a vláken
		Snížení otáček podávacích válců
		Zvýšení otáček extruderu
		Prověření zdali materiál nevytéká průduchem odplyňovací zóny
Hrubý povrch struny	Povrchová viskozita struny je příliš nízká	Zvýšení teploty vytlačovací hlavy
		Zvýšení teploty v poslední zóně extruderu

	Struna neprochází ve vodní lázni přes vodící kladky	Navedení struny přes vodící kladky
	Příliš vysoký směšovací poměr	Kontrola dávkování polymeru Kontrola dávkování vláken Snížení směšovacího poměru
Granulát nemá kruhový tvar průřezu	Deformace struny ve vodní lázni	Kontrola polohy struny ve vodících kladkách Kontrola, popř. snížení teploty vodní lázně Snížení výkonu linky (nižší otáčky extruderu, snížení dávkování, snížení otáček podávacích válců)
	Deformace struny v granulátoru	Snížení teploty vodní lázně Snížení přítlak podávacího válce granulátoru
Otřepy na granulátu	Vysoká teplota struny při vstupu do granulátoru	Kontrola, popř. snížení teploty vodní lázně Zmenšení průměru struny (nižší otáčky extruderu) Snížení dávkování
		Celkové snížení výkonu linky (nižší otáčky extruderu, snížení dávkování, snížení otáček podávacích válců)
	Nízká rychlost sekání	Zvýšení obvodové rychlosti granulárního nože
	Tupé břity granulárního nože	Přebroušení či výměna břitů granulárního nože

Stejně jako v případě kompaundace, je i technologie vstřikování ovlivněna charakteristickými vlastnosti biokompozitu s PLA matricí a rostlinnými vlákny a pro dosažení odpovídajících vlastností vstřikovaných dílů, je nutno proces optimalizovat. Během výzkumu se jako nejvíce limitující vlastností biokompozitu při vstřikování jevila nízká tepelná odolnost rostlinných vláken, která byla určující nejen pro nastavení teplotního profilu na vstřikovací jednotce, ale i pro celkový čas vstřikovacího cyklu a samotný výběr vhodného stroje s ohledem na velikost vstřikovací jednotky. Tepelná odolnost rostlinných vláken není určena pouze teplotou ale i časem, po který jsou rostlinná vlákna zvýšené teplotě vystavena. Proto se při volbě vhodného vstřikovacího stroje pro zpracování biokompozitu musí zohlednit velikost vstřikovací jednotky, která by měla splňovat pravidlo pro optimální velikost dávky materiálu potřebného, k vystříknutí jednoho zdvihu. Tato dávka by měla být minimálně 2D a maximálně 3D (vyjádřeno násobkem průměru šneku). Stejně tak optimální čas zdržení materiálu ve vstřikovací jednotce byl oproti teoretickému předpokladu nižší. Dle provedených experimentů by se měl pohybovat do 3 minut, čímž je výrazně sníženo riziko tepelné degradace. Výsledkem dlouhé optimalizace teplot na vstřikovací jednotce, byl pro vstřikování biokompozitu PLA

s rostlinnými vlákny specifikován téměř konstantní teplotní profil o teplotě 185 °C, což je teplota pro PLA matici relativně nízká, avšak i za cenu vyšších vstřikovacích tlaků způsobených vyšší viskozitou taveniny bylo docíleno výrazné eliminace degradace vláken. Pro eliminaci degradace vláken je, jak se potvrdilo, důležitá také hodnota protitlaku při plastikaci, ta musí být velmi malá nebo nulová. Důležitou teplotou z hlediska stability dávkování je teplota chlazení pod násypkou, která by měla být velmi nízká, optimálně 20 až 30 °C, aby nedocházelo k tvorbě tzv. materiálové zátky - předčasnému natavení materiálu. Při vstřikování biokompozitu PLA s rostlinnými vlákny se z hlediska dosažených vstřikovacích tlaků osvědčila střední vstřikovací rychlost $35 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, a to pro všechny typy vláken. Nejlepší zpracovatelské vlastnosti z pohledu vstřikování vykazoval biokompozit s kokosovými vlákny, což se projevilo nižším vstřikovacím tlakem a potvrdil se tak předpoklad lepší zpracovatelnosti na základě výsledků měření objemového indexu toku taveniny.

Na základě dlouhé optimalizace procesu vstřikování biokompozitů PLA s rostlinnými vlákny a řešení velkého množství technologických problémů, byla sestavena následující tab. 29 nejčastějších technologických komplikací a možností jejich řešení, která je široce použitelná pro optimalizaci technologických parametrů vstřikování biokompozitů s PLA maticí a širokou škálou rostlinných vláken a tvoří další dílčí výstup této práce. Jednou z technologických komplikací, která se během výzkumu projevila, je korozivní vliv zdegradovaných rostlinných vláken na povrch vstřikovací formy. Korozivní účinek se nejvíce projevuje u leštěných forem, kdy dochází k postupné ztrátě lesku líce formy a to tím rychleji, čím více jsou rostlinná vlákna zdegradována. Z toho vyplývá technologické doporučení, vždy přestříkat materiál ve vstřikovací jednotce i v případě krátké přestávky, aby se eliminovala možnost kontaktu zdegradovaných vláken s lící formy. Po ukončení vstřikování musí vždy následovat důkladné vyčištění vstřikovací jednotky, nejlépe pomocí vysokomolekulárního polypropylenu či polystyrenu, neboť korozivní účinek se může projevit i na povrchu šneku a válce vstřikovací jednotky. Stejně tak vstřikovací forma musí být po ukončení vstřikování vždy před konzervací důkladně vyčištěna a to nejen v dutině, ale i v dělicí rovině.

Tab. 29 Příčiny a možnosti eliminace vad / technologických komplikací vstřikování biokompozitů PLA s rostlinnými vlákny.

Technologická komplikace / vada dílu	Pravděpodobná příčina	Možnosti eliminace
Nerovnoměrný pohyb šneku ve fázi vstřiku	Neprotavený granulát	Zvýšení teploty taveniny
		Zvýšení protitlaku
		Prodloužení času zdržení materiálu ve vstřikovací jednotce
	Spálený materiál na povrchu válce vstřikovací jednotky	Snížení teploty taveniny
		Snížení protitlaku
		Vyčištění vstřikovací jednotky
Kolísající polštář	Vysoká zbytková vlhkost granulátu	Vysušení granulátu na min. 0,02 % vlhkosti
	Degradace PLA matrice	Snížení teploty taveniny
		Snížení protitlaku
		Snížení času zdržení materiálu ve vstřikovací jednotce
	Netěsnost mezi tryskou a vtokovou vložkou formy	Nové nastavení nulového bodu vstřikovací jednotky
		Zvýšení přitlaku trysky ke vtokové vložce
	Špatná funkce zpětného ventilu	Kontrola poškození vtokové vložky, popř. její výměna
		Vyčištění vstřikovací jednotky pomocí vysokoviskózního polyolefinického materiálu
		Vyčištění vstřikovací jednotky pomocí čistících materiálů abrazivního typu
Nulový polštář	Materiál zatéká do dělicí roviny	Zvýšení uzavírací síly formy
		Snížení vstřikovacího tlaku
	Netěsnost mezi tryskou a vtokovou vložkou formy	Nové nastavení nulového bodu vstřikovací jednotky
		Zvýšení přitlaku trysky ke vtokové vložce
		Kontrola poškození vtokové vložky, popř. její výměna
	Špatná funkce zpětného ventilu	Vyčištění vstřikovací jednotky pomocí vysokoviskózního polyolefinického materiálu
		Vyčištění vstřikovací jednotky pomocí čistících materiálů abrazivního typu
		Demontáž zpětného ventilu a jeho mechanické očištění
Kolísající doba plastikace	Vysoká zbytková vlhkost granulátu	Vysušení granulátu na min. 0,02 % vlhkosti
	Granulát se plynule nesype z násypky	Kontrola průchodnosti plnicího otvoru vstřikovací jednotky



	Předčasně natavený materiál v dopravní zóně šneku	Kontrola teploty chladicí vody pod násypkou Snížení teploty na odporových pásech v dopravní zóně šneku
Vstřikovací tlak je příliš velký	Vysoká viskozita taveniny	Zvýšení teploty taveniny Zvýšení protitlaku
	Částečné zatuhnutí materiálu v trysce vstřikovací jednotky	Zvýšení teploty špičky
		Zvýšení objemu dekomprese po plastikaci
		Snížení doby kontaktu trysky s vtokovou vložkou
	Špatné odvodušení formy	Vyčištění dělicí roviny
		Snížení uzavírací síly formy
Zdrsnění dělicí roviny brusným papírem Vybroušení odvodušňovacích kanálů		
Maximální vstřikovací tlak nestačí k vstřiknutí dávky do dutiny formy (nedojde ke vstřiku)	Úplné zatuhnutí materiálu v trysce vstřikovací jednotky	Zvýšení teploty špičky
		Zvýšení objemu dekomprese po plastikaci
	Neprůchozí vtoková soustava	Snížení doby kontaktu trysky s vtokovou vložkou Vyčištění vtokové soustavy
Materiál svévolně vytékající z trysky	Vysoká zbytková vlhkost granulátu	Vysušení granulátu na min. 0,02 % vlhkosti
	Velký tlak v dávce taveniny	Snížení protitlaku Zvětšení objemu dekomprese po plastikaci
Prskající tavenina při odstřiku	Vysoká zbytková vlhkost granulátu	Vysušení granulátu na min. 0,02 % vlhkosti
Stroj není schopen vytvořit dávku	Materiál vytéká z trysky	Vysušení granulátu na min. 0,02 % vlhkosti
		Snížení protitlaku
	Materiál se předčasně roztavil v dopravní zóně šneku, což pohyb materiálu vpřed znemožňuje	Kontrola teploty chladicí vody pod násypkou, popř. její snížení na minimum
		Snížení teploty na odporových pásech v dopravní zóně šneku
Granulát se nesype z násypky	Kontrola průchodnosti plnicího otvoru vstřikovací jednotky, popř. jeho vyčištění	
	Slepený granulát – snížení teploty sušení před vstřikováním	
Silný zápach při vstřikování	Degradace vláken	Snížení teploty taveniny
		Snížení protitlaku
Díl se lepí na povrch formy	Teplota povrchu dílu je vyšší než teplota zeskenění PLA (cca 57 °C)	Prodloužení doby chlazení
		Snížení teploty formy
		Snížení teploty taveniny



Díl zůstává na pevné straně formy	Pevná strana formy je nedostatečně chlazená	Kontrola teploty pevné strany formy, popř. její snížení
		Vyčištění vtokové vložky
		Kontrola vnitřního povrchu vtokové vložky
	Vtokový kužel se při otevření formy neodformuje	Kontrola povrchu dosedacího radiusu vtokové vložky Použití vtokové vložky s větším úhlem vtokového kužele
Koroze líce formy	Tepelná degradace vláken	Snížení teploty taveniny (nesmí překročit 200 °C)
		Snížení protitlaku
		Snížení času zdržení materiálu ve vstřikovací jednotce
Vlhkostní šmouhy na povrchu dílu	Vysoká zbytková vlhkost granulátu	Vysušení granulátu na min. 0,02 % vlhkosti
Změna barvy dílu	Tepelná degradace vláken	Snížení teploty taveniny (nesmí překročit 200 °C)
		Snížení protitlaku
		Snížení času zdržení materiálu ve vstřikovací jednotce
	Tepelná degradace PLA	Snížení teploty taveniny
		Snížení protitlaku
	Zdegradovaný vstupní granulát	Snížení času zdržení materiálu ve vstřikovací jednotce
Kontrola kvality granulátu po kompaundaci		
Tmavé skvrny na povrchu dílu	Kontaminace materiálem zdegradovaným	Kontrola kvality granulátu po kompaundaci
		Snížení teploty sušení granulátu
		Snížení doby sušení granulátu
	Kontaminace jiným materiálem	Vyčištění vstřikovací jednotky pomocí vysokoviskózního polyolefinického materiálu
		Vyčištění vstřikovací jednotky pomocí čistících materiálů abrazivního typu
		Očištění špičky vstřikovací jednotky
Bílé zbarvení okraje dílu	Vysoká zbytková vlhkost granulátu	Kontrola granulátu v násypce
		Vysušení granulátu na min. 0,02 % vlhkosti
	Vzduch v tavenině	Vyčištění vstřikovací jednotky pomocí vysokoviskózního polyolefinického materiálu
		Vyčištění vstřikovací jednotky pomocí čistících materiálů abrazivního typu
		Snížení objemu dekomprese po plastikaci
	Snížení rychlosti dekomprese po plastikaci	
	Snížení vstřikovací rychlosti	



		Konrola vtokové soustavy, popř. odstranění ostrých hran
Černé zabarvení okraje dílu	Diesel efekt	Vyčištění dělicí roviny
		Zdrsňení dělicí roviny brusným papírem
		Vybroušení odvodušňovacích kanálů
		Snížení uzavírací síly formy
		Snížení vstřikovací rychlosti
		Posunutí bodu přepnutí na dotlak (dříve přepnout na dotlak)
Dutiny uvnitř dílu	Vysoká zbytková vlhkost granulátu	Vysušení granulátu na min. 0,02 % vlhkosti
	Staženiny	Zvýšení dotlaku
		Prodloužení dotlaku
	Vzduchové bubliny	Snížení dekomprese po plastikaci
Snížení rychlosti dekomprese po plastikaci		
Přetoky	Vysoká zbytková vlhkost granulátu	Vysušení granulátu na min. 0,02 % vlhkosti
	Tepelná degradace PLA	Snížení teploty taveniny
		Snížení protitlaku
		Snížení času zdržení materiálu ve vstřikovací jednotce
	Malá uzavírací síla	Zvýšení uzavírací síly
	Nevhodně zvolené parametry vstřikování	Snížení teploty taveniny
		Snížení vstřikovací rychlosti
		Snížení dotlaku
Posunutí bodu přepnutí na dotlak (dříve přepnout na dotlak)		
Propadliny	Nedostatečná velikost dotlaku	Zvýšení dotlaku
	Nedostatečná délka dotlaku	Prodloužení dotlaku
	V místě propadliny je forma špatně chlazená	Kontrola teploty formy v místě propadliny
Křehkost dílu	Tepelná degradace PLA	Snížení teploty taveniny
		Snížení protitlaku
		Snížení času zdržení materiálu ve vstřikovací jednotce
Deformace dílu	Teplota dílu při odformování překračuje teplotu tvarové stálosti	Prodloužení doby chlazení
		Snížení teploty formy
		Snížení teploty taveniny

Z hodnot naměřených mechanických vlastností jednotlivých receptur biokompozitů vyplývá, že výběr typu rostlinných vláken a jeho procentuální obsah má vliv na konečné vlastnosti následně vstříkovaných dílů. Vliv typu vláken byl zkoumán v první fázi, kdy byly připraveny biokompozity s rostlinnými vlákny, které nebyly nijak upraveny a proto se ve výsledcích odráží pouze volba jejich typu a procentuální obsah. Z těchto hodnot je patrný obecně pozitivní vliv vláken na modul pružnosti v tahu E_t a modul pružnosti v ohybu E_f , kdy došlo k jejich zvýšení u všech typů vláken, a které dále stoupaly s jejich rostoucím procentuálním přírůstkem. Největší vliv vykazovala banánová vlákna, která při přírůstku 30 hm. % zvyšují modul pružnosti v tahu o 46 % a modul pružnosti v ohybu o 46,8 %. Naopak nejmenší zvýšení modulu pružnosti v tahu vykazovala vlákna konopí, která například při přírůstku 10 hm. % činilo pouze 4 % a u modulu pružnosti v ohybu bylo nejmenší zvýšení zaznamenáno u kokosových vláken, kde nejmenší zvýšení činilo 6,3 % u přírůstku 10 hm. %. Na všechny ostatní mechanické vlastnosti měly přírůstky vláken téměř vždy negativní dopad, kdy u tahových vlastností docházelo obecně ke snížení meze pevnosti na mezi kluzu i ke snížení meze pevnosti při přetržení. V tomto případě největší ztráty vykazovala téměř shodně vlákna lnu a konopí, přičemž k největší ztrátě došlo u přírůstku 30 hm. % konopí a to o 17 %, shodně u meze pevnosti na mezi kluzu i meze pevnosti při přetržení. Naopak nejmenší pokles pevnosti na mezi kluzu byl zaznamenán u biokompozitů s banánovými vlákny kdy činil 2,9 %. U meze pevnosti při přetržení došlo k jediné výjimce v klesajícím trendu, kdy banánová vlákna jako jediná vykazovala naopak malý nárůst této meze při všech koncentracích, konkrétně 2,5 %, 0,7 % a 6,1 %. Mez pevnosti v ohybu byla další zkoumanou mechanickou vlastností, u které převážně docházelo k minimálnímu poklesu v řádu jednotek procent. Největší pokles byl zaznamenán u biokompozitu s 30 hm. % konopných vláken, činil 6,5 %. Nejlepší výsledky u biokompozitů s přírůstkem 10 hm. % vykazovala vlákna konopí, u přírůstku 20 a 30 hm. % vlákna banánu, kde lze tvrdit s ohledem na velikosti směrodatných odchylek, že nedošlo ke změně pevnosti v ohybu.

Dalšími zkoumanými mechanickými vlastnostmi byla poměrná prodloužení na mezi kluzu a při přetržení. U poměrného prodloužení na mezi kluzu došlo vlivem přírůstku vláken vždy k jeho snížení a to u všech typů vláken. Také poměrné prodloužení při přetržení přírůstkem vláken převážně klesalo, avšak u biokompozitů

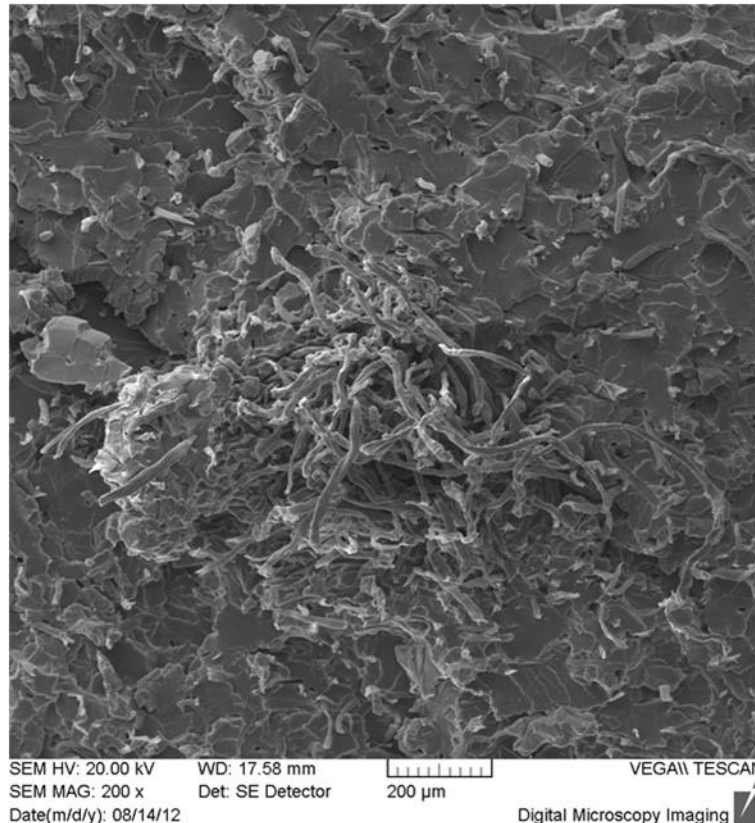
s konopnými vlákny docházelo naopak k nepatrnému zvýšení. Obecně však lze rozdíly u obou poměrných prodloužení považovat za minimální, protože poměrné prodloužení na mezi kluzu a poměrné prodloužení při přetržení u matrice PLA činí 2,3% resp. 3,5 % a jejich největší snížení činilo 0,7 % resp. 1,9 % (shodně u 30 hm. % vláken kokosu).

Vliv rostlinných vláken na rázovou houževnatost biokompozitu byl zkoumán při běžné teplotě (+23 °C) i při teplotě snížené (-35 °C). Dle očekávání došlo ke snížení rázové houževnatosti u všech typů vláken při obou teplotách. Při teplotě +23 °C byly naměřeny nejnižší poklesy rázové houževnatosti u vláken lnu a to při všech procentuálních přídavicích (10, 20 a 30 hm. %), tyto poklesy činily 19,5 %, 19,5 % a 26,3%. Naopak největší pokles rázové houževnatosti při přídávku 10 hm. % a 30 hm. % vykazují vlákna kokosu (25,9 % resp. 32,3 %), při přídávku 20 hm. % vláken vykazují největší pokles vlákna banánu a to 35,9 %. Při teplotě -35 °C vykazují největší pokles houževnatosti banánová vlákna, jejichž pokles při 10 hm. %, 20 hm. % a 30 hm. % činí 19,1 %, 21,3 % a 22,9 %. Oproti tomu nejmenší pokles při přídávku 10 hm. % a 20 hm. % vykazují lněná vlákna a to 10,6 % resp. 8,5 %. Při přídávku 30 hm. % mají nejmenší pokles rázové houževnatosti vlákna konopí (9 %). Avšak obecně lze považovat vliv typu vlákna na rázovou houževnatost za malý, jelikož rozdíly v poklesu rázové houževnatosti nejsou u jednotlivých vláken nikterak výrazné.

Poslední zkoumanou mechanickou vlastností byla tvrdost Shore D, kde nebyl prokázán vliv rostlinných vláken. Pro tvrdost biokompozitu PLA s rostlinnými vlákny je tak určující pouze tvrdost samotné PLA matrice.

Velmi významnou materiálovou vlastností vlákených biokompozitů určených pro vstřikování je z pohledu zpracovatelnosti jejich tokové chování, které lze hodnotit na základě tokových křivek nebo indexu toku taveniny. Vzhledem k tomu, že sklon (směrnice) tokových křivek je dán pouze polymerní matricí, nikoli typem ani obsahem plniva, je pro porovnání tekutosti biokompozitů plně dostačující index toku taveniny. Pro porovnání tekutosti byl zvolen objemový index toku taveniny, kde výsledky měření potvrdily teoretický předpoklad poklesu tekutosti s rostoucím přídávkem vláken. Avšak rozdíly v poklesu tekutosti u jednotlivých typů vláken byly značné. Největší zhoršení tekutosti vykazují banánová vlákna, a to při všech procentuálních přídavicích. Pokles tekutosti u přídávku 10 hm. % banánových vláken činí 44,4 %, u 20 hm. % 35,9 % a u 30 hm. % 32,3 %.

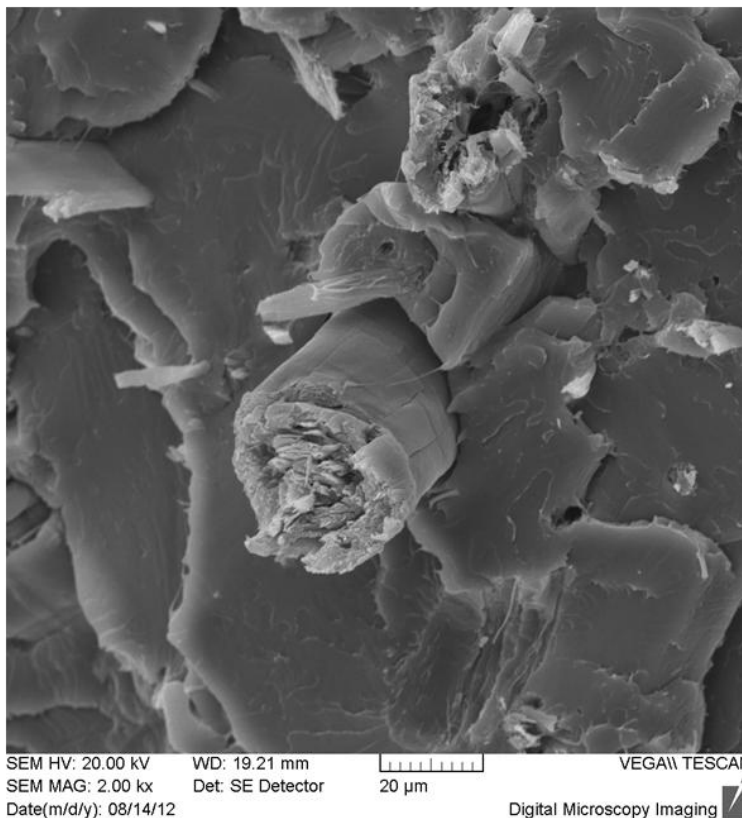
u přídávku 20 hm. % je to již 76,4 % a u biokompozitu s 30 hm. % banánových vláken 78,9 %. Oproti tomu nejmenší pokles tekutosti způsobují jednoznačně vlákna kokosu, kde přídavek 10 hm. % vláken vykazuje pokles tekutosti o 14,6 %, přídavek 20 hm. % vláken vykazuje pokles 29,8 % a s přídávkem 30 hm. % vláken tekutost klesá o 40 %. Výrazné rozdíly v tekutosti biokompozitů s jednotlivými typy vláken jsou pravděpodobně způsobeny tvarem, délkou a průměrem vláken a také obsahem aglomerátů v biokompozitu (viz obr. 48).



Obr. 48 SEM snímek lomové plochy s aglomerátem vláken u biokompozitu PLA + 30 hm. % banánových vláken.

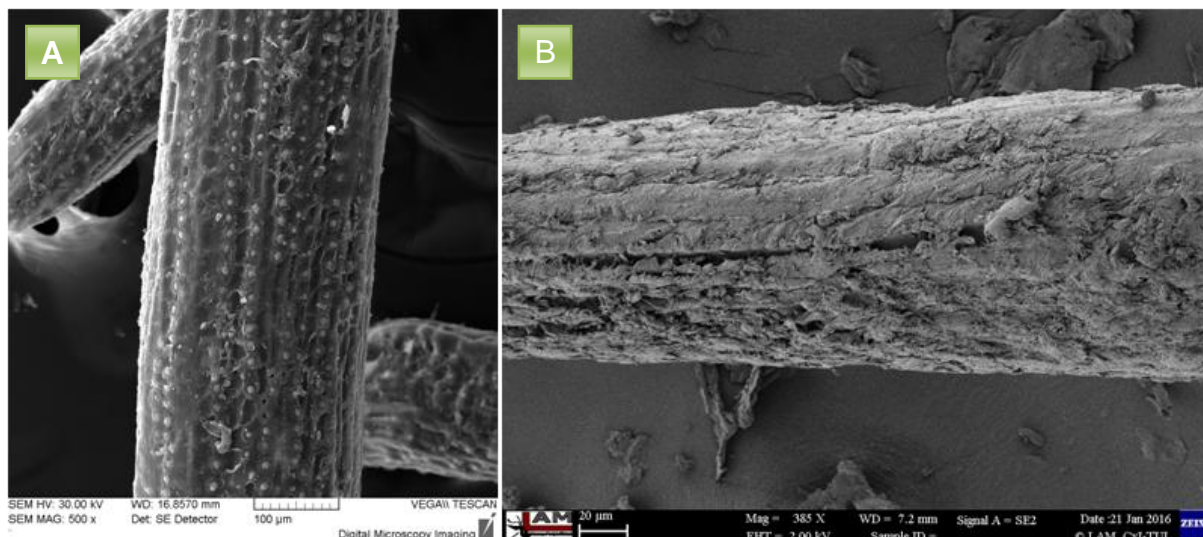
Nedílnou součástí této práce bylo hodnocení mezifázové adheze pomocí pořízených SEM snímků lomových ploch biokompozitů. Ze snímků uvedených v kapitole 3.11.12 je patrná prakticky nulová mezifázová adheze mezi použitými rostlinnými vlákny a PLA matricí. U všech typů biokompozitů jsou na lomových plochách zřetelné dutiny po vytažených vláknech a malý počet vláken přetržených. Navíc vlákna, viditelná na lomových plochách, nejsou matricí obalena a nepřiléhají těsně k PLA matrici (viz obr. 49), což značí velmi nízkou, až prakticky nulovou mezifázovou adhezi. Výše popsané výsledky měření mechanických vlastností

a pořízené SEM snímky lomových ploch tak potvrdily, že rozhodujícím faktorem využití vyztužujícího výkonu rostlinných vláken v biokompozitu PLA je jednoznačně míra mezifázové adheze.



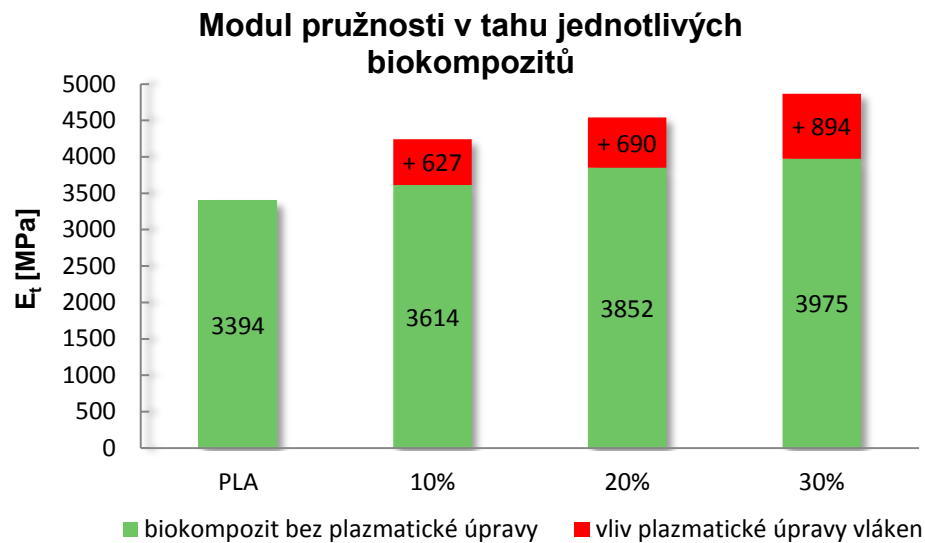
Obr. 49 SEM snímek lomové plochy vstřikovaného biokompozitu PLA + 20 hm. % banánových vláken.

Další nedílnou částí této práce byl výzkum vlivu plazmatické modifikace vybraného typu vláken na následné vlastnosti biokompozitního materiálu. Na základě výsledků mechanických zkoušek, objemového indexu toku taveniny a především zpracovatelnosti, byla pro tento účel vybrána kokosová vlákna. Tato vlákna byla plazmaticky upravena pomocí technologie DBD (nízkoteplotní plazma – atmosferický barierový výboj), čímž došlo ke změnám na jejich povrchu. Změna morfologie povrchu kokosového vlákna je patrná na obr. 50, kde je zachyceno výrazné zhrubnutí povrchu vlákna. Toto zhrubnutí má zcela jistě za následek posílení geometrické vazby vlákna v PLA matrici.

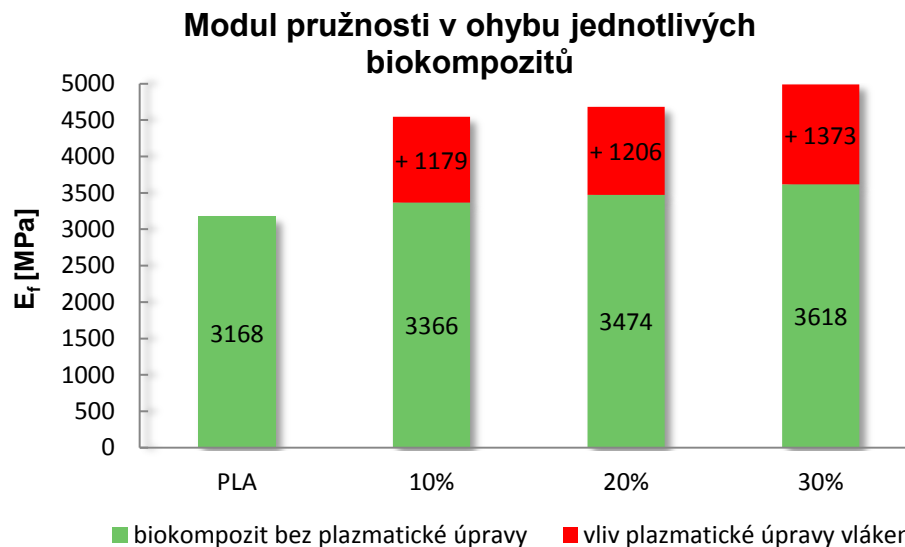


Obr. 50 SEM snímek povrchu kokosového vlákna před plazmatickou úpravou (A) a po plazmatické úpravě (B).

Z důvodu porovnatelnosti účinnosti plazmatické úpravy vláken na vlastnosti biokompozitu s kokosovými vlákny byly tyto biokompozity připravovány a zpracovány (mlety, sušeny, kompaundovány a vstřikovány) za identických (optimalizovaných) technologických parametrů, uvedených v jednotlivých kapitolách. Výzkum vlivu plazmatické úpravy vláken na mechanické vlastnosti biokompozitů PLA obsahující takto upravená kokosová vlákna prokázal vliv pouze na některé mechanické vlastnosti. Nejvýraznější vliv měla plazmatická úprava vláken na moduly pružnosti v tahu i ohybu, kde došlo k výraznému zlepšení. U modulu pružnosti v tahu způsobila plazmatická úprava vláken zvýšení o 17 až 23 % (viz obr. 51) a u modulu pružnosti v ohybu o 35 až 38 % (viz obr. 52).

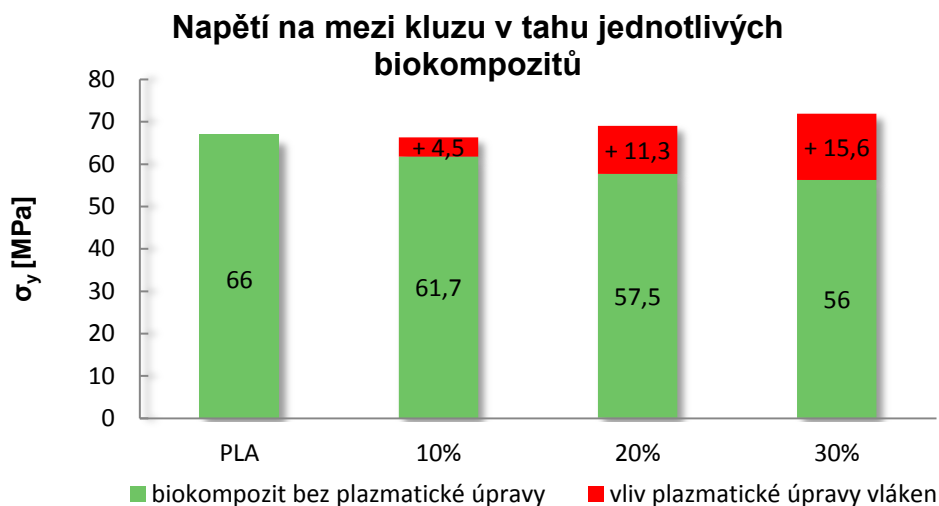


Obr. 51 Zvýšení modulu pružnosti v tahu vlivem plazmatické úpravy kokosových vláken.

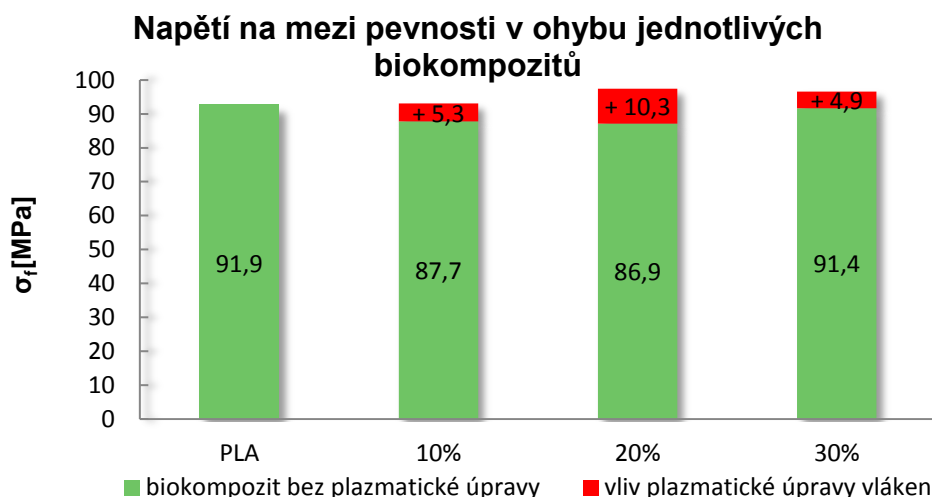


Obr. 52 Zvýšení modulu pružnosti v ohybu vlivem plazmatické úpravy kokosových vláken.

Dalšími mechanickými vlastnostmi, u kterých došlo ke zlepšení vlivem plazmatické úpravy vláken, byly napětí v tahu na mezi kluzu, které se zvýšilo o 7,3 až 27,9 % (viz obr. 53) a napětí na mezi pevnosti v ohybu, kde došlo ke zvýšení o 5,4 až 11,9 % (viz obr. 54).



Obr. 53 Zvýšení napětí v tahu na mezi kluzu vlivem plazmatické úpravy kokosových vláken.



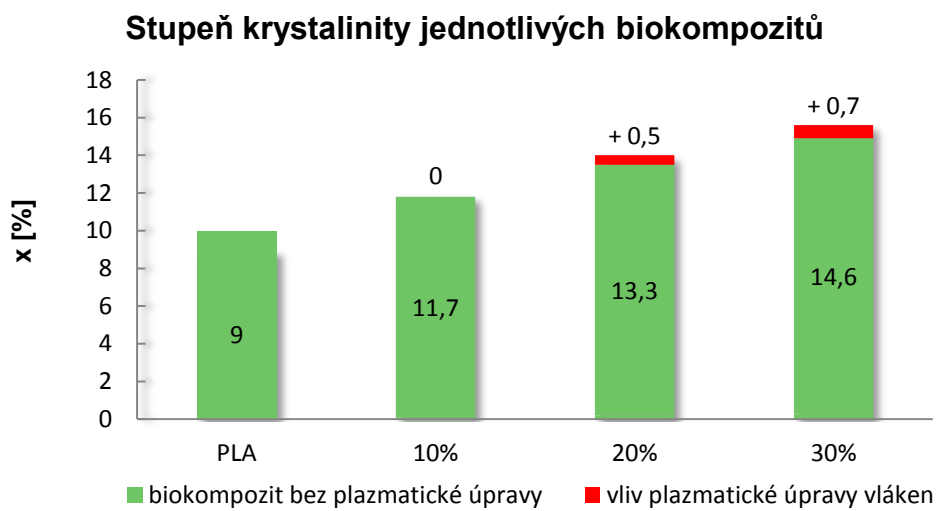
Obr. 54 Zvýšení napětí na mezi pevnosti v ohybu vlivem plazmatické úpravy kokosových vláken.

U ostatních zkoumaných vlastností nedošlo vlivem plazmatické úpravy vláken k výrazným změnám a vzhledem k velikostem směrodatných odchylek lze říci, že na ně tato úprava měla zanedbatelný vliv. Mezi tyto vlastnosti patří: poměrná prodloužení, rázové houževnatosti, tvrdost a objemový index toku taveniny.

Zlepšení některých mechanických vlastností lze považovat za důsledek částečného zlepšení mezifázové adheze na rozhraní PLA matrice a kokosových vláken vlivem plazmatické úpravy povrchu, které lze pozorovat na obr. 38 v kapitole 3.11.12.

Další částí výzkumné činnosti bylo studium morfologie biokompozitu PLA s kokosovými vlákny na vstříkovaných zkušebních tělesech. Hlavním cílem studie

bylo zjištění vlivu kokosových vláken na morfologii PLA matrice, který byl hodnocen dle dosaženého stupně krystalinity u jednotlivých receptur. Pomocí metody DSC byla zjištěna výrazná první a druhá sekundární krystalizace, což je odrazem technologických podmínek výroby výstřiků, zejména rychlostí chladnutí. Z naměřených změn entalpie 1. a 2. sekundární krystalizace a tání byly následně vypočítány stupně krystalinity pro jednotlivé receptury, které jsou uvedeny na následujícím obrázku (obr. 55) s vyznačeným vlivem plazmatické úpravy.



Obr. 55 Vliv kokosových vláken na morfologii biokompozitu.

Ze stanovených stupňů krystalinity je zřejmý pozitivní vliv kokosových vláken na morfologii biokompozitu, kde s rostoucím přídávkem vláken roste podíl krystalické fáze. Kokosová vlákna tak při tuhnutí taveniny částečně působí jako nukleační činidlo a zlepšují strukturní morfologii. Plazmaticky upravená vlákna vykazují při přídávku 20 hm. % a 30 hm. % jen nepatrně vyšší stupeň krystalinity biokompozitu a vzhledem k velikosti směrodatných odchylek lze vliv plazmatické úpravy povrchu vláken na stupeň krystalinity biokompozitu považovat za zanedbatelný.

Poslední součástí této práce bylo technologické zkoušení biokompozitu PLA s 30 hm. % kokosových vláken s plazmaticky upraveným povrchem, které mělo za cíl ověření aplikovatelnosti materiálu u dílu seriové výroby. Průběh technologického zkoušení potvrdil aplikovatelnost daného biokompozitu v sériové výrobě, avšak potvrdil také bezpodmínečnou nutnost přísného dodržování veškerých technologických doporučení uvedených v kapitolách 3.6 a 3.7.

5 ZÁVĚR

Disertační práce se zabývá výzkumem technologie přípravy a zpracování biokompozitů s PLA matricí a vlákny rostlinného původu. Biokompozitní materiály se v posledních letech stávají středem zájmu široké škály výrobců materiálů, jejich zpracovatelů a konečných uživatelů, proto je toto téma vysoce aktuální a v podstatě reaguje na potřeby průmyslu. Biokompozitní materiály na bázi PLA matric a rostlinných vláken mají ze současných biokompozitů zcela jistě největší předpoklady k širokému využití. Avšak technologická náročnost přípravy i zpracování těchto materiálů je v porovnání s kompozity na syntetické bázi mnohem náročnější a k dosažení vysoké kvality granulátu či finálních dílů je bezpodmínečně nutné dodržení přísné technologické kázně.

První část experimentální práce se zabývá výzkumem technologie přípravy biokompozitů s PLA matricí a vlákny rostlinného původu. K přípravě byly použity 4 typy vláken (len, konopí, banán a kokos), která se od sebe liší tvarem, průměrem, délkou a zejména mechanickými vlastnostmi. Tato vlákna byla s biopolymerem PLA kompaundována pomocí dvoušnekového extruderu a výsledný granulát biokompozitu byl získán metodou studené granulace. Příprava všech biokompozitů s jednotlivými typy vláken probíhala vždy identickým způsobem tak, aby výsledné materiály byly vzájemně porovnatelné. Proto bylo provedeno nespočet technologických zkoušek, které vedly ke konečné celkové optimalizaci výrobního procesu biokompozitů PLA s rostlinnými vlákny, přičemž výsledné parametry (podmínky sušení, parametry kompaundace, granulace, atd.) jsou nyní obecně použitelné pro přípravu biokompozitu PLA se širokou škálou rostlinných vláken. Při optimalizaci byl kladen důraz na maximální možnou výslednou kvalitu biokompozitů. Výsledkem je tak komplexní univerzálně opakovatelná technologie výroby biokompozitu PLA s rostlinnými vlákny.

V další části experimentální činnosti byl výsledný granulát biokompozitů zpracován technologií vstřikování, při kterém byly vstřikovány zkušební tělesa pro následný výzkum mechanických vlastností. Před samotným vstřikováním však musel být celý technologický proces zpracování dlouze optimalizován tak, aby byly technologické parametry opět použitelné pro všechny typy biokompozitů a výsledné vlastnosti byly porovnatelné. Optimalizace byla vedena za účelem získání maximální kvality

biokompozitů a týkala se v podstatě všech technologických parametrů, včetně teplotního profilu na vstřikovací jednotce, vstřikovací rychlosti, protitlaku a otáček šneku při plastikaci. Z této optimalizace vycházejí technologická doporučení, která jsou odlišná oproti doporučením, jež uvádí DIEMERTOVA studie [74]. Tato studie uvádí doporučený čas zdržení materiálu ve vstřikovací jednotce 3 až 6 minut, avšak při optimalizaci vstřikování během výzkumné činnosti bylo dospěno k závěru, že toto zdržení by mělo být 2 až 3 minuty. Stejně tak i doporučená dávka, přepočtena k průměru šneku, by se oproti doporučení měla pohybovat mezi 2D až 3D, nikoli 1D až 2D.

V následující části práce probíhal výzkum mechanických vlastností, hodnocení tekutosti a hodnocení SEM snímků lomových ploch jednotlivých biokompozitů. Výsledkem výzkumu je ucelený přehled vlivu vybraných typů vláken na jednotlivé mechanické vlastnosti a zachycení obecných trendů: zvýšení modulu pružnosti v tahu, modulu pružnosti v ohybu, snížení napětí na mezi kluzu v tahu, snížení napětí na mezi pevnosti v ohybu, snížení rázové houževnatosti. Z těchto výsledků je patrné, že největší vyztužující účinek mají banánová vlákna, která vykazují nejvyšší nárůst modulů pružnosti. Avšak rozdíly ve výsledcích nejsou zdaleka tak dramatické jako rozdíly v mechanických vlastnostech jednotlivých typů vláken. To vede k závěru, že mechanické vlastnosti samotných vláken nejsou sami o sobě rozhodujícím faktorem výsledných mechanických vlastností připravených biokompozitů. Což dokazují i SEM snímky lomových ploch, ze kterých je patrné, že největší vliv na mechanické vlastnosti má míra mezifázové adheze na rozhraní PLA matrice a vlákna, což potvrzuje závěry studie FARUKA [45], MOHANTYHO [23] a PLACKETTA [22].

Z těchto snímků je patrné, že bez použití chemických či fyzikálních metod pro zvýšení smáčivosti vláken je mezifázová adheze na rozhraní PLA matrice a rostlinných vláken v podstatě nulová. Z pohledu technologie přípravy se dále jako velmi důležité vlastnosti vláken ukázaly být: sypná schopnost mletých vláken a tendence vláken k tvorbě aglomerátů. Tyto vlastnosti mají výrazný vliv na kvalitu disperze vláken v PLA matrici a spolurozhodují tak o výsledných vlastnostech biokompozitů, včetně jeho tokových vlastností. Tokové vlastnosti jsou důležité především z pohledu technologie zpracování a u jednotlivých biokompozitů byly hodnoceny na základě měření objemového indexu toku taveniny. Z výsledků

je zřejmý vliv tvaru, délky, průměru a obsahu aglomerátů vláken na výsledné tokové vlastnosti biokompozitů. Na základě těchto poznatků byla vybrána vlákna kokosová, jako nejvhodnější typ vláken pro plazmatickou úpravu povrchu pomocí technologie atmosferického dielektrického barierového výboje (DBD), představující ekologicky šetrný způsob úpravy povrchu vláken, oproti stávajícím chemickým metodám. Plazmatická úprava vláken byla provedena za účelem zvýšení smáčivosti povrchu vláken PLA matricí směřující k zvýšení mezifázové adheze. Z takto upravených kokosových vláken byl za optimalizovaných parametrů následně připraven a zpracován biokompozit, u kterého byl zkoumán vliv plazmatické úpravy na mechanické a tokové vlastnosti. Tento výzkum ukázal jednoznačně pozitivní vliv plazmatické úpravy nejen na moduly pružnosti, u kterých došlo k dalšímu navýšení ale i na napětí na mezi kluzu v tahu a napětí na mezi pevnosti v ohybu, u kterých taktéž došlo ke zlepšení. Na ostatní mechanické a tokové vlastnosti měla plazmatická úprava vláken jen nepatrný vliv, který lze považovat za zanedbatelný. Pro hodnocení kvality adheze byly opět pořízeny SEM snímky lomových ploch, ze kterých je patrné, že v lomových plochách dochází přednostně k přetrhání kokosových vláken, nikoli k jejich vytažení z PLA matrice, což vysvětluje zvýšení některých mechanických vlastností. Oproti tomu je z těchto snímků patrné, že kokosová vlákna nejsou obalena PLA matricí a tudíž lze míru mezifázové adheze považovat za nízkou. I přesto, že plazmatická úprava vláken nevykazuje z pohledu účinnosti tak dobré výsledky, jako metody chemické (např. alkalická úprava, silanová úprava, úprava pomocí anhydridu kyseliny maleinové, atd.), lze plazmatickou úpravu považovat za jejich ekologickou alternativu, která umožňuje přípravu zcela přírodních biokompozitních materiálů z absolutně obnovitelných zdrojů a to bez jakéhokoli chemického aditiva, což se plně ztotožňuje s filosofií výroby biodegradabilních kompozitů.

V rámci výzkumných činností, byla provedena studie morfologie výsledného biokompozitu s plazmaticky upravenými kokosovými vlákny, která prokázala zvyšující se stupeň krystalinity PLA matrice biokompozitu s rostoucím přídatkem vláken. To je pravděpodobně způsobeno přítomností podílu velmi jemné frakce mletých vláken, která při jejich mletí vzniká vždy. Tato jemná frakce spolu s vlákny pak působí v PLA matrici částečně jako nukleační činidlo. Vliv plazmatické úpravy vláken

na výslednou morfologii biokompozitu je však jen velmi malý a vzhledem k hodnotám směrodatných odchylek zanedbatelný.

Poslední část experimentální činnosti se zabývá testováním výsledného biokompozitního materialu na reálném dílu v sériové výrobě, které ověřilo aplikační možnosti materiálu. Zároveň toto testování potvrdilo, že k dosažení odpovídající kvality dílů je nutné přísné dodržování doporučených technologických podmínek zpracování biokompozitu PLA s kokosovými vlákny.

5.1 VLASTNÍ PŘÍNOS PRÁCE

Vlastní přínos práce se dá rozdělit na přínos pro vědu a výzkum a přínos pro průmyslovou praxi. Přínos pro vědu a výzkum spočívá zejména ve shrnutí a rozšíření poznatků v oblasti technologie přípravy a zpracování biokompozitů s PLA matricí a vlákny rostlinného původu. V doposud nebývalém rozsahu je zde podrobně popsán technologický proces přípravy biokompozitu, včetně přípravy vláken, jejich mletí, sušení, kompaundace s PLA matricí a granulace. Každá část tohoto procesu je detailně rozebrána, včetně optimalizovaných technologických parametrů, které jsou univerzálně použitelné pro širokou škálu rostlinných vláken. Práce tak přináší komplexní univerzálně opakovatelnou metodiku výroby biokompozitu PLA s rostlinnými vlákny.

V obdobném měřítku je zde popsána i technologie zpracování biokompozitů PLA s rostlinnými vlákny, včetně přípravných operací před vstřikováním biokompozitů. Opět jsou zde uvedeny optimalizované technologické parametry, které jsou univerzálně použitelné pro širokou škálu biokompozitů PLA s rostlinnými vlákny. Nemalým přínosem jsou i technologická doporučení pro zpracování zmíněných biokompozitů, která vyplývají z výsledků výzkumu, technologických zkoušení a získaných zkušeností.

Dalším významným přínosem této práce je detailní popis vlivu nízkoteplotní plazmatické úpravy povrchu vláken na jednotlivé vlastnosti biokompozitu (mechanické, tokové, strukturní – morfologické) získané v rámci výzkumu plazmatické úpravy povrchu vláken.

Konkrétní přínos pro průmyslovou praxi představuje nový biokompozitní materiál zcela přírodního původu bez obsahu chemických aditiv. Na základě dosažených a ověřených vlastností byl sestaven jeho materiálový list, obsahující veškeré důležité

vlastnosti, včetně mechanických, tepelných a reologických. Použitelnost materiálu byla ověřena v praxi a na základě optimalizačního procesu byl opět sestaven technologických list obsahující doporučené technologické podmínky zpracování. Oba listy jsou uvedeny v příloze této práce a představují souhrn všech potřebných informací pro potenciálního zájemce o jeho průmyslové využití.

Zásadní přínos pro průmyslovou praxi spočívá zejména v širokém popisu technologických komplikací doprovázejících přípravu a zpracování biokompozitu PLA s rostlinnými vlákny, jelikož nedílnou součástí optimalizace procesu přípravy a optimalizace zpracování biokompozitů bylo řešení velkého množství technologických komplikací vycházejících z charakteristických vlastností PLA matrice a rostlinných vláken (tepelná odolnost, odolnost vůči smykovému namáhání, absorpce vzdušné vlhkosti, snížení molekulové hmotnosti PLA, atd.). Na základě zkušeností s řešením těchto komplikací byl sestaven jejich přehled, určeny pravděpodobné příčiny a navržena technologická opatření k jejich nápravě, která jsou univerzálně platná a použitelná při kompaundaci a vstřikování biokompozitů s PLA matricí plněnou širokou škálou rostlinných vláken. Tento podrobný přehled technologických komplikací, pravděpodobných příčin a možností řešení je svým zaměřením, rozsahem a univerzálností zcela ojedinělý a v průmyslové praxi doposud chyběl.

5.2 DOPORUČENÍ PRO DALŠÍ SMĚŘOVÁNÍ VÝZKUMU

Biokompozity s rostlinnými vlákny jsou materiály s obrovským aplikačním potenciálem a prostor pro jejich zlepšování na požadovanou úroveň je rozsáhlý. To je dáno zejména širokou škálou rostlinných vláken, která představují levný, plně obnovitelný a životní prostředí nezatěžující zdroj vyztužujících plniv. Tato vlákna mají velký rozptyl mechanických vlastností a jejich pevnost v tahu může dosahovat i 1500 MPa. Avšak z výsledků výzkumů zabývajících se biokompozity PLA s rostlinnými vlákny je patrné, že jejich vyztužující výkon není zdaleka využit. Klíčovým faktorem k jejich plnému využití je mezifázová adheze, která je dnes nejslabším článkem biokompozitů PLA s rostlinnými vlákny. Ekologických metod, jak zvýšit mezifázovou adhezi na vysokou úroveň, je velmi omezené množství. Jednou z metod, která by mohla být vysoce účinná, nízkonákladová a přitom plně ekologická je enzymatická úprava vláken. Proto by další výzkum mohl směřovat právě do této oblasti.

6 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] KARUS, M., S. ORTMANN, C. GAHLE a C. PENDAROVSKI. Use of natural fibres in composites for the German automotive production from 1999–2005. In: *NF-Market Study*. Hürth: Nova Institut, 2006.
- [2] RIEDEL, U. Biocomposites in rail vehicle applications. In: *4th International Symposium on Materials Made from Renewable Resources*. Erfurt: Naro.tech, 2003.
- [3] ANONYMOUS. Bioplastics in automotive applications. In: *Bioplastics magazine*. 2012, vol. 1, s. 14–18.
- [4] SCHNEGELSBURG, Günter. *Handbuch der Faser: Theorie und Systematik der Faser*. Frankfurt am Main: Deutscher Fachverlag, 1999. ISBN 38-715-0624-9.
- [5] LEHNINGER, Albert, David NELSON a Michael COX. *Lehninger principles of biochemistry*. 5. vydání. New York: W.H. Freeman, 2008. ISBN 07-167-7108-X
- [6] LJUNGDAHL, Lars, J. WILSON a P. HARRIS. *Cellulases and the cellulosome concept: Microbial and plant opportunities to improve lignocellulose utilization by ruminants*. In: *Proceedings of the Tri-National Workshop Microbial and Plant*. Athens, 1990, s. 265-273. ISSN 0838563120.
- [7] FOCHER, B., A. MARZETTI a H.S.S SHARMA. *The Biology and processing of flax*. In: *Changes in the structure and properties of flax fibre during processing*. Belfast: M Publications, 1992, s. 329-342. ISBN 0951996304.
- [8] BRUSHWOOD, D. *The influence of cotton noncellulosic naturally occurring materials on yarn processing properties*. Transactions of the ASAE. 2004. v. 47 (4) s. 995-1002.
- [9] ARCHIBALD, L.B. Quality in flax fibre. In: *The biology and processing of flax*. Belfast: M. Publications, 1992, s. 297–309.
- [10] BOBEK, Jiří. *Výzkum technologie zpracování kompozitů se syntetickou termoplastickou maticí a vlákny rostlinného a živočišného původu ve vztahu k mechanickým vlastnostem*. Liberec, 2012. Disertační práce. Technická univerzita v Liberci. Vedoucí práce prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld.

- [11] VROMAN, I., TIGHZERT, L. *Biodegradable polymers*. In: Journal Materials, 2009, ISSN 1996 – 1944
- [12] ŠNEJDROVÁ, E., DITTRICH, M. *Poly(α -hydroxydyseliny) jako nosiče léčiv*. Chemické listy, 2011, 105, s. 27-33.
- [13] AURAS, R., LIM, L. T., SELKE, S., TSUJI, H. *Poly (lactic acid): Synthesis, structures, properties, processing and application*. John Wiley&Sons, 2010, ISBN 978-0-470- 29366-9
- [14] ENGELBERG, I., KOHN, J. *Physico/mechanical properties of degradable polymers used in medical applications: A comparative study*. *Biomaterials*, 1991, 12, s. 292 – 304.
- [15] HENTON, D., GRUBER, P., LUNT, J., RANDALL, J. *Poly(lactic acid) technology. Natural fibers, biopolymers, and biocomposites*. 2005, s. 527-578.
- [16] RASAL, R., JANORKAR, A., HIRT, D. *Poly(lactic acid) modification*. *Progress in Polymer Science*, 2010, 35, s. 338 – 356.
- [17] BISMARCK, A., MISHRA, S. a LAMPKE, T. *Plant fibers as reinforcement for green composites*. In: MOHANTY, K., MISRA, M. a DRZAL, *Natural fibers, biopolymers and biocomposites*, New York: L.T. CRC Press/Taylor & Francis Group, s. 37–108. ISBN 978-0849317415.
- [18] NETRAVALI, A.N. a S. CHABBA. *Composites get greener*. In: *Materials today*. 2003, vol 6 , s. 23–29. ISSN 13697021.
- [19] MÜSSIG, Jörg. *Industrial application of natural fibres: structure, properties, and technical applications*. Chichester: Wiley, 2010. ISBN 04-706-9508-0.
- [20] MWEIKAMBO, L.Y. *Review of the history and application of plant fibre*. In: *African journal o science and technology*. 2006, vol. 7, s. 120–133.
- [21] Brett C. Suddell and William J. Evans. *Natural Fiber Composites in Automotive Applications*. In: MOHANTY, K., MISRA, M. a DRZAL, *Natural fibers, biopolymers and biocomposites*, New York: L.T. CRC Press/Taylor & Francis Group, s. 37–108. ISBN 978-0849317415.
- [22] DAVID PLACKETT and ANDERS SÖDERGÅRD. *Poly(lactide)-Based Biocomposites*. In: MOHANTY, K., MISRA, M. a DRZAL, *Natural fibers,*

- biopolymers and biocomposites, New York: L.T. CRC Press/Taylor & Francis Group, s. 37–108. ISBN 978-0849317415.
- [23] Mohanty, A.K., Misra, M., and Hinrichsen, G., *Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: an overview*, *Macromol. Mater. Eng.*, 276/277, 1, 2000.
- [24] GUILLERMO TORIZ, PAUL GATENHOLM, BRIAN D. SEILER, and DEBRA TINDALL. *Cellulose Fiber-Reinforced Cellulose Esters: Biocomposites for the Future*. In: MOHANTY, K., MISRA, M. a DRZAL, Natural fibers, biopolymers and biocomposites, New York: L.T. CRC Press/Taylor & Francis Group, s. 37–108. ISBN 978-0849317415.
- [25] BOR-SEN CHIOU, GREGORY M. GLENN, SYED H. IMAM, MARIA K. INGLESBY, DELILAH F. WOOD, and WILLIAM J. ORTS. *Starch Polymers: Chemistry, Engineering, and Novel Products*. In: MOHANTY, K., MISRA, M. a DRZAL, Natural fibers, biopolymers and biocomposites, New York: L.T. CRC Press/Taylor & Francis Group, s. 37–108. ISBN 978-0849317415.
- [26] SHALIN, edited by R.E. *Polymer Matrix Composites*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1995. ISBN 978-940-1105-156.
- [27] MENCZEL, Joseph D a R PRIME. *Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications*. Hoboken, N.J.: John Wiley, c2009, x, 688 p. ISBN 04-717-6917-7.
- [28] TAJ, Saira, Munawar Ali MUNAWAR a Khan SHAFIULLAH. *Natural fiber-reinforced polymer composites: Review*. In: Proceedings of the Pakistan Academy of Sciences [online]. 2007 [cit. 2014-08-14]. ISSN 03772969. Dostupné z: <http://www.paspk.org/proceedings/44%20No.%202/7ce0b7abproc44-2-7.pdf>
- [29] XANTHOS, Marino (ed.). *Functional fillers for plastics*. 2nd updated and enl. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2009. ISBN 978-352-7323-616.
- [30] ROTHON, R. *Particulate fillers for polymers*. Shawbury, U.K.: Rapra Technology Ltd., 2001,12(n. 9), 154 p. Rapra review reports, v. 12, no. 9. ISSN 0889-3144.
- [31] SPOSITO, Garrison. *The surface chemistry of natural particles*. New York: Oxford University Press, 2004, x, 242 p. ISBN 0195117808.

- [32] JANČÁŘ, Josef. *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*. Vyd. 1. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2003, 194 s. ISBN 80-214-2443-5.
- [33] GUPTA, Rakesh K. *Polymer and composite rheology*. 2nd ed., rev. and expanded. New York: Marcel Dekker, 2000, xiii, 390 p. *Plastics engineering* (Marcel Dekker, Inc.), 58. ISBN 08-247-9922-4.
- [34] HAN, Chang Dae. *Rheology and processing of polymeric materials*. New York: Oxford University Press, 2007, 2 v. ISBN 01951878302.
- [35] KIM, Jang-Kyo a Y MAI. *Engineered interfaces in fiber reinforced composites*. 1st ed. New York: Elsevier Sciences, 1998, xiii, 401 p. ISBN 00-804-2695-6.
- [36] KOLÁŘOVÁ, K., VOSMANSKÁ, V., RIMPELOVÁ, S., ŠVORČÍK, V. *Effect of plasma treatment on cellulose fiber*. *Cellulose* 2013 [online]. Springer Science, April 2013, Volume 20, Issue 2, pp 953-96. Dostupné na <http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10570-013-9863-0>
- [37] ROSATO, Donald V. a Dominick V. ROSATO. *Reinforced plastics handbook*. 3rd ed. New York: Elsevier Advanced Technology, 2004. ISBN 978-008-0516-011.
- [38] RAMAKRISHNA, Seeram. *An introduction to biocomposites*. River Edge, NJ: Distributed by World Scientific Pub., 2004, x, 223 p. *Series on biomaterials and bioengineering*, v. 1. ISBN 1-86094-425-6.
- [39] JANEČEK, P. *Vliv povrchových úprav skleněných vláken na mechanickou odezvu GF/POLYESTER kompozitu*. Brno, 2008. 73 s. Diplomová práce na Chemické fakultě Vysokého učení technického. Vedoucí diplomové práce prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.
- [40] GEORGE, J., a kol. *A Review on Interface Modification and Characterization of Natural Fiber Reinforced Plastic Composites*. *Polymer Engineering and Science* [online]. 2001, roč. 41, č. 9, s. 1471-1485. [cit. 2012-5-5]. Dostupné z URL:<
<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pen.10846/abstract>>
- [41] MWAIKAMBO, L. Y. a M. P. ANSELL. *Mechanical properties of alkali treated plant fibres and their potential as reinforcement materials. I. hemp fibres*. *Journal of Materials Science* [online]. 2006, 41(8): 2483-2496 [cit.

- 2014-07-11]. DOI: 10.1007/s10853-006-5098-x. ISSN 0022-2461. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10853-006-5098-x>
- [42] MWAIKAMBO, L. Y. a M. P. ANSELL. *Mechanical properties of alkali treated plant fibres and their potential as reinforcement materials II. Sisal fibres*. Journal of Materials Science [online]. 2006, 41(8): 2497-2508 [cit. 2014-06-24]. DOI: 10.1007/s10853-006-5075-4. ISSN 0022-2461. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10853-006-5075-4>
- [43] UCT SPECIALTIES. *Silane coupling agent guide* [online]. 2008 [cit. 2014-07-16]. Dostupné z: <http://www.amchro.com/PDFs/Silane/Neu-SilaneCouplingAgents08.pdf>
- [44] STERMAN, Samuel. a James G. MARSDEN. *SILANE COUPLING AGENTS*. Industrial [online]. 1966, 58(3): 33-37 [cit. 2015-08-14]. DOI: 10.1021/ie50675a010. ISSN 0019-7866. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie50675a010>
- [45] Omar Faruk, Andrzej K. Bledzki, Hans-Peter Fink, Mohini Sain. *Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010*. In: Progress in Polymer Science 37 (2012) 1552– 1596. ISSN: 0079-6700
- [46] Ray D, Sarkar BK, Bose NR. *Impact fatigue behaviour of vinylester resin matrix composites reinforced with alkali treated jute fibres*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 2002;33:233–41.
- [47] Van de Weyenberg I, Chi Truong T, Vangrimde B, Verpoest I. *Improving the properties of UD flax fibre reinforced composites by applying an alkaline fibre treatment*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 2006;37:1368–76.
- [48] Baley C, Busnel F, Grohens Y, Sire O. *Influence of chemical treatments on surface properties and adhesion of flax fibre–polyester resin*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 2006;37:1626–37.
- [49] Pracella M, Chionna D, Anguillesi I, Kulinski Z, Piorkowska E. *Functionalization, compatibilization and properties of polypropylene composites with hemp fibres*. Composites Science and Technology 2006;66:2218–30.

- [50] Li Y, Pickering KL. *The effect of chelator and white rot fungi treatments on long hemp fibre-reinforced composites*. Composites Science and Technology 2009;69:1265–70.
- [51] Li Y, Pickering KL. *Hemp fibre reinforced composites using chelator and enzyme treatments*. Composites Science and Technology 2008;68:3293–8.
- [52] MOHANTY, S., S.K. NAYAK, K. VERMA a S.S. TRIPATHY. *Effect of MAPP as coupling agent on the performance of sisal-PP composites*. In: *Journal of reinforced plastics and composites*. 2004, vol. 23, s. 2047-2063. ISSN 0731-6844.
- [53] ALVAREZ, V.A., R.A. RUSCEKAITE, A. VAZQUEZ. *Mechanical properties and waterabsorption behavior of composites made from a biodegradable matrix and alkaline-treated sisal fibers*. In: *Journal of composite materials*. 2003, vol. 37, s. 1575-1588. ISSN 0021-9983.
- [54] Fusabond functional polymer. *DuPont* [online]. 2014 [cit. 2014-10-07]. Dostupné z: <http://www.dupont.com/products-and-services/plastics-polymers-resins/ethylene-copolymers/brands/fusabond-functional-polymers.html>
- [55] DOW CORNING. *Silane Coupling Agents*. Belgium, 2010.
- [56] GRISKEY, by Richard G. *Polymer Process Engineering*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1995. ISBN 94-011-0581-2.
- [57] PAUL, Edward L. (ed.), Victor A. ATIEMO-OBENG (ed.) a Suzanne M. KRESTA (ed.). *Handbook of industrial mixing science and practice*. Hoboken, New Jersey: Wiley-Interscience, 2004. ISBN 978-047-1451-440.
- [58] MANAS-ZLOCZOWER, Ica. *Mixing and compounding of polymers: theory and practice*. 2nd ed. Cincinnati: Hanser, 2009, xxvii, 1158 p. ISBN 34-464-0773-1.
- [59] TODD, David B. Improving incorporation of fillers in plastics. A special report. *Advances in Polymer Technology* [online]. 2000, **19**(1) [cit. 2014-09-19]. DOI: 10.1002/(SICI)1098-2329(20000117)19:1<54::AID-ADV6>3.0.CO;2-#. ISSN 1098-2329. Dostupné z: [http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/\(SICI\)1098-2329\(20000117\)19:1%3C54::AID-ADV6%3E3.0.CO;2-%23/abstract](http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/(SICI)1098-2329(20000117)19:1%3C54::AID-ADV6%3E3.0.CO;2-%23/abstract)

- [60] TADMOR, Zehev a Costas G GOGOS. *Principles of polymer processing*. 2nd ed., Rev. ed. Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience, 2006, xvi, 961 p. ISBN 978-047-1387-701.
- [61] MACK, Martin H. Compounding highly filled polyolefins. *Plastics engineering: official publication of the society of plastics engineers : formerly SPE journal* [online]. Greenwich: Society of Plastics Engineers, 1997, **53**(4) [cit. 2014-09-06]. ISSN 0091-9578. Dostupné z: <http://www.highbeam.com/doc/1G1-19552296.html>
- [62] *Compounding in Co-Rotating Twin-Screw Extruders*. UK: Rapra technology, 2000. ISSN 0889-3144.
- [63] RAUWENDAAL, CH. : *Polymer extrusion*. 3.vyd., Hanser/Gardner Publications, 1994, ISBN 1-56990-140-6
- [64] KREBS, J.: *Teorie zpracování nekovových materiálů*. Liberec: TU v Liberci, 2006. ISBN 80-7372-133-3
- [65] MEISSNER, B – ZILVAR, V.: *Fyzika polymerů*. SNTL/ALFA Praha 1987
- [66] LENFELD, P.: *Technologie II. – část 2. Zpracování plastů*. Liberec: TU v Liberci 2005. ISBN 80-7372-037-X
- [67] THIELEN, M: *Extrusion Blow Molding*. Munich 2001: Carl Hanser Verlag, ISBN: 3-446-21948
- [68] DIEMERT, J. *Compounding of Bio – Composites*. Biostruct. Fraunhofer Institute for Chemical Technology. Dostupné z: <http://www.biostructproject.eu/index.php?id=seminars&L=%2Fproc%2Fself%2Fenviron>
- [69] SZYDLOWSKI, Witold a James L. WHITE. An improved theory of metering in an intermeshing corotating twin-screw extruder. *Advances in Polymer Technology* [online]. 2003, **7**(2): 177-183 [cit. 2014-09-26]. DOI: 10.1002/adv.1987.060070206. ISSN 07306679. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adv.1987.060070206>
- [70] Direct processing of long fibre reinforced thermoplastics: selecting a feeding system. *Plastics, Additives and Compounding* [online]. 2003, **5**(5): 36-39 [cit. 2014-09-16]. DOI: 10.1016/S1464-391X(03)00536-1. ISSN 1464391x. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1464391X03005361>



- [71] VAN DAM, J.E.G. FAO & CFC. *Coir Processing Technologies: Improvement of Drying, Softening, Bleaching and Dyeing Coir Fibre/Yarn and Printing Coir Floor Coverings* [online]. 2002 [cit. 2014-10-02]. Dostupné z: <http://www.fao.org/docrep/005/y3612e/y3612e00.htm#Contents>
- [72] Brabender. Dosing system. Germany, 2015. www.brabender.com
- [73] SNIJDER, M. H. B a HARRIËTTE, L. *Reinforcement of Commodity Plastics by Annual Plant Fibres: Optimisation of the Coupling Agent Efficiency*. In: Proceedings of 5th International conference on woodfiber-plastic composites. USA, Madison Wisconsin, 1999.
- [74] DIEMERT, J. *Injection Moulding of Biopolymers*. Biostruct. Fraunhofer Institute for Chemical Technology, 2012. Dostupné z: <http://www.biostructproject.eu/index.php?id=seminars&L=%2Fproc%2Fself%2Fenviron>
- [75] Nature Works. *Biopolymer Ingeo*. Dostupné z: <http://www.natureworkslc.com/Technical-Resources/3-Series>
- [76] Krauss Maffei. *Injection Molding Machines Series IMC – Technical Data*. Germany, 2013. Dostupné z: www.kraussmaffei.com

7 PUBLIKAČNÍ A ODBORNÁ ČINNOST K DANÉ PROBLEMATICE

7.1 ČLÁNKY V ČASOPISECH, SBORNÍCÍCH A MEZINÁRODNÍCH DATABÁZÍCH

- [1] BOBEK, Jiří, Martin SEIDL, Petr LENFELD, Luboš BĚHÁLEK a Jiří HABR. Mechanical Properties of PLA Matrix Based Composites Filled with Nature Fibers. In: *The 28th International Conference of Polymer Processing Society (PPS-28): Abstract book*. P-07-330, p. 568, Thajsko, 2012.
- [2] SEIDL, Martin, Jiří BOBEK, Jiří HABR, Petr LENFELD a Luboš BĚHÁLEK. Impact of Natural and Synthetic Nanofibres Presence in Polymeric Composites on Mechanical Properties. *MRS Proceedings* [online]. 2014, **1613**. DOI: 10.1557/opl.2014.170. ISSN 1946-4274. Dostupné z: http://www.journals.cambridge.org/abstract_S1946427414001705
- [3] BĚHÁLEK, Luboš, Miroslava MARŠÁLKOVÁ, Petr LENFELD, Martin SEIDL, Jiří HABR a Jiří BOBEK. Study of crystallization of polylactic acid composites and nanocomposites with natural fibres by DSC method. In: *5th International Conference NANOCON 2013*. Brno: Tanger Ltd., 2013, s. 746-751. ISBN 978-808729447-5.
- [4] LENFELD, Petr, Luboš BĚHÁLEK, Martin SEIDL, Jiří HABR a Jiří BOBEK a Zdeněk SEVERA. Influence of the type of additives on the properties of polymer nanocomposites with fillers based on highly pure cellulose. In: *5th International Conference NANOCON 2013*. Brno: Tanger Ltd., 2013, s. 77-82. ISBN 978-808729447-5.
- [5] BĚHÁLEK, Luboš, Miroslava MARŠÁLKOVÁ, Petr LENFELD, Martin SEIDL, Jiří HABR a Jiří BOBEK. Study of Non-isothermal Crystallization of Polylactic Acid Composites with Natural Fibres. In: *International Conference*

on sustainable Manufacturing & Operations Management ISOM 2013.
Mauritius, 2013, s. 113-119. ISBN 978-81-925781-2-5.

- [6] HABR, J., LENFELD, P., BOBEK, J., SEIDL, M., BĚHÁLEK, L. Cooling Conditions Influence on PLA Crystallization. In: *Sborník mezinárodní konference PPS28 2012*, Abstract book, p. 617, 11. až 15. prosince, Thajsko, 2012.
- [7] BĚHÁLEK, Luboš, Miroslava MARŠÁLKOVÁ, Petr LENFELD, Martin SEIDL, Jiří HABR a Jiří BOBEK. Study of crystallization of polylactic acid composites and nanocomposites with natural fibres by DSC method. In: *5th International Conference NANOCON 2013*. Brno: Tanger Ltd., 2013, s. 746-751. ISBN 978-808729447-5.
- [8] BĚHÁLEK, L., HABR, J., BOBEK, J., SEIDL, M. LENFELD, P.. Physical-mechanical properties of biocomposites reinforced with coir (nano)fibers. *NANOCON 2014, 6th International conference*. 1. vyd. Brno: Tanger s.r.o., 2015. S. 610 – 614. ISBN 978-80-87294-53-6.
- [9] BORŮVKA, Martin, Jiří HABR, Chakaphan NGAOWTHONG, Luboš BĚHÁLEK, Petr LENFELD. Effect of dielectric barrier discharge plasma surface treatment on the properties of pineapple leaf fiber reinforced poly(lactic acid) biocomposites. In: *Materials Science Forum*. 2016. ISSN: 1662-9752.

7.2 PATENTY A UŽITNÉ VZORY

- **Světové patentové přihlášky**

- [1] LENFELD, Petr, Martin SEIDL, Jiří HABR, Luboš BĚHÁLEK, Aleš AUSPERGER, Jiří BOBEK, Michal LUKEŠ a Zdeněk SEVERA. TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI. *Composite with synthetic polymeric*

matrix and cellulose in the form of natural fibre fillers. WO2014063664 (A1).

Datum zveřejnění: 1.5.2014

- [2] LENFELD, Petr, Martin SEIDL, Jiří HABR, Luboš BĚHÁLEK, Aleš AUSPERGER, Jiří BOBEK, Michal LUKEŠ a Zdeněk SEVERA. TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI. *Composite with synthetic polymeric matrix and cellulose in the form of natural fibre fillers. WO2013091586 (A1).*
Datum zveřejnění: 27.6.2013

• **Národní patentové přihlášky**

- [1] LENFELD, Petr, Martin SEIDL, Luboš BĚHÁLEK, Aleš AUSPERGER, Jiří BOBEK, Jiří HABR, Michal LUKEŠ a Zdeněk SEVERA. TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI. *Biokompozit s PLA matricí a vlákniny banánovníku. PV 2012-729.* Datum zveřejnění: 23.7.2014
- [2] LENFELD, Petr, Martin SEIDL, Luboš BĚHÁLEK, Aleš AUSPERGER, Jiří BOBEK, Jiří HABR, Michal LUKEŠ a Zdeněk SEVERA. TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI. *Biokompozit s PLA matricí a vlákny lnu. PV 2012-730.* Datum zveřejnění: 27.8.2014
- [3] LENFELD, Petr, Martin SEIDL, Luboš BĚHÁLEK, Aleš AUSPERGER, Jiří BOBEK, Jiří HABR, Michal LUKEŠ a Zdeněk SEVERA. TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI. *Biokompozit s PLA matricí a vlákny sóji. PV 2012-731.* Datum zveřejnění: 27.8.2014
- [4] LENFELD, Petr, Martin SEIDL, Luboš BĚHÁLEK, Aleš AUSPERGER, Jiří BOBEK, Jiří HABR, Michal LUKEŠ a Zdeněk SEVERA. TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI. *Biokompozit s PLA matricí a vlákny kokosu. PV 2012-732.* Datum zveřejnění: 27.8.2014
- [5] LENFELD, Petr, Martin SEIDL, Luboš BĚHÁLEK, Aleš AUSPERGER, Jiří BOBEK, Jiří HABR, Michal LUKEŠ a Zdeněk SEVERA. TECHNICKÁ



UNIVERZITA V LIBERCI. *Biokompozit s PLA matricí a vlákny konopí*. PV 2012-733. Datum zveřejnění: 27.8.2014

- [6] LENFELD, Petr, Martin SEIDL, Luboš BĚHÁLEK, Aleš AUSPERGER, Jiří BOBEK, Jiří HABR, Michal LUKEŠ a Zdeněk SEVERA. TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI. *Biokompozit s PLA matricí a nanoplnivem na bázi kokosu*. PV 2013-892. Datum zveřejnění: 27.5.2015

- **Národní užité vzory**

- [1] LENFELD, Petr, Martin SEIDL, Luboš BĚHÁLEK, Aleš AUSPERGER, Jiří BOBEK, Jiří HABR, Michal LUKEŠ a Zdeněk SEVERA. TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI. *Biokompozit s PLA matricí a vlákniny banánovníku*. Užité vzor 25310. Datum zápisu: 6.5.2013
- [2] LENFELD, Petr, Martin SEIDL, Luboš BĚHÁLEK, Aleš AUSPERGER, Jiří BOBEK, Jiří HABR, Michal LUKEŠ a Zdeněk SEVERA. TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI. *Biokompozit s PLA matricí a vlákny lnu*. Užité vzor 25313. Datum zápisu: 6.5.2013
- [3] LENFELD, Petr, Martin SEIDL, Luboš BĚHÁLEK, Aleš AUSPERGER, Jiří BOBEK, Jiří HABR, Michal LUKEŠ a Zdeněk SEVERA. TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI. *Biokompozit s PLA matricí a vlákny sóji*. Užité vzor 25314. Datum zápisu: 6.5.2013
- [4] LENFELD, Petr, Martin SEIDL, Luboš BĚHÁLEK, Aleš AUSPERGER, Jiří BOBEK, Jiří HABR, Michal LUKEŠ a Zdeněk SEVERA. TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI. *Biokompozit s PLA matricí a vlákny kokosu*. Užité vzor 25311. Datum zápisu: 6.5.2013
- [5] LENFELD, Petr, Martin SEIDL, Luboš BĚHÁLEK, Aleš AUSPERGER, Jiří BOBEK, Jiří HABR, Michal LUKEŠ a Zdeněk SEVERA. TECHNICKÁ



UNIVERZITA V LIBERCI. *Biokompozit s PLA matricí a vlákny konopí*.
Užitný vzor 25312. Datum zápisu: 6.5.2013

- [6] LENFELD, Petr, Martin SEIDL, Luboš BĚHÁLEK, Aleš AUSPERGER, Jiří BOBEK, Jiří HABR, Michal LUKEŠ a Zdeněk SEVERA. *TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI. Biokompozit s PLA matricí a nanaplňivem na bázi kokosu*. Užitný vzor 26831. Datum zápisu: 24.4.2014

V rámci odborné činnosti v oblasti zpracování plastů (mimo uvedenou problematiku) je disertant spoluautorem:

- několika odborných příspěvků v časopisech a na mezinárodních konferencích;
- patentu, užitných vzorů, prototypu, průmyslového vzoru z oblasti vývoje nové ochranné obličejové polomasky vzniklé v rámci projektu s institucionální podporou Ministerstva vnitra České republiky vedeného pod označením VG20122014078 "Aplikovaný výzkum nové generace ochranných masek s nanofiltry ke zvýšení ochrany osob z konstrukčního, technologického a materiálového;
- patentu, užitných vzorů z oblasti hodnocení aplikovatelnosti lehkých polymerních kompozitů, které vznikly v rámci projektu podpořovaného Agenturou TA ČR vedeného pod označením TA04011009 "Výzkum užitných vlastností a aplikačních možností lehkých polymerních kompozitů pro stavbu karoserie".



8 SEZNAM PŘÍLOH

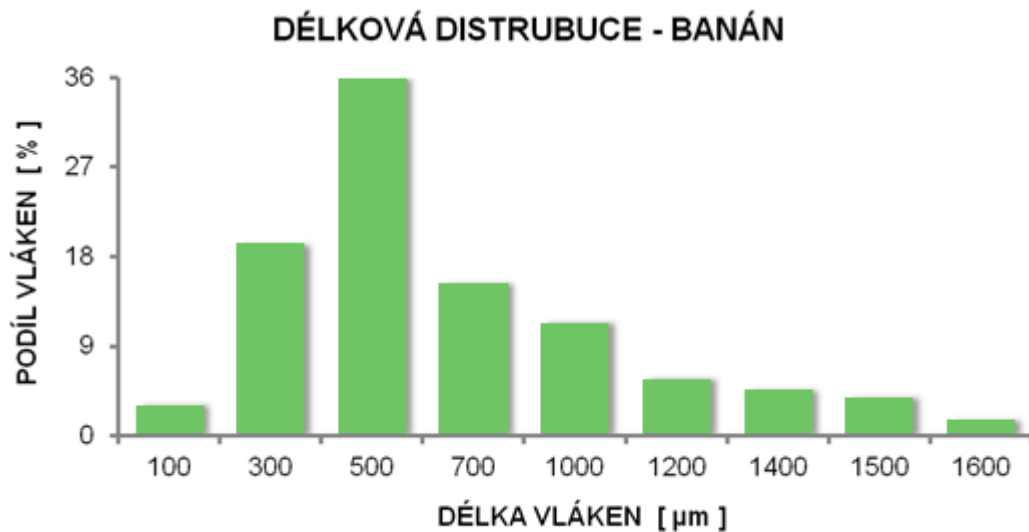
PŘÍLOHA Č. 1: HISTOGRAM DISTRIBUCE DÉLEK OSTATNÍCH VLÁKEN

PŘÍLOHA Č. 2: MATERIÁLOVÝ LIST –

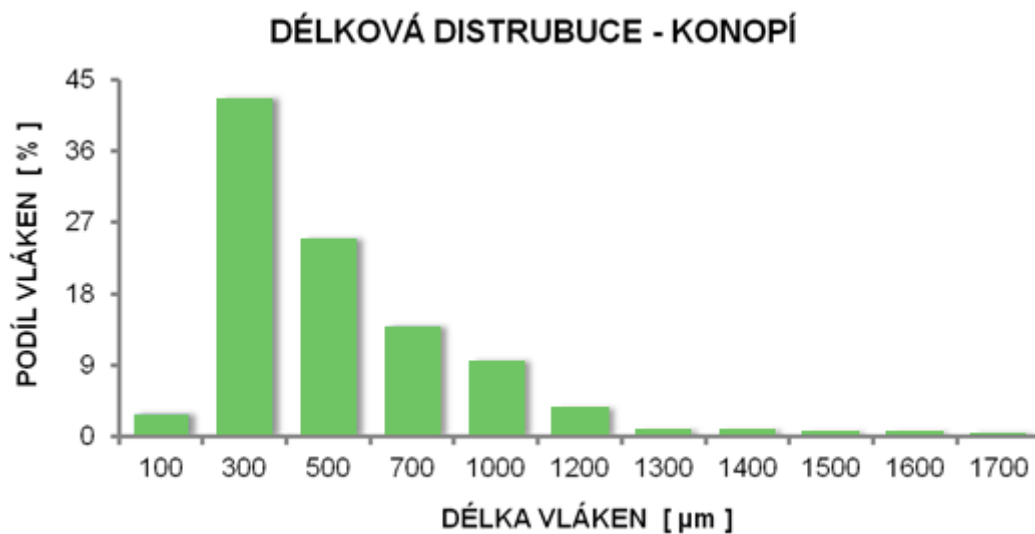
PLA + KOKOSOVÁ VLÁKNA S PLAZMATICKY MODIFIKOVANÝM POVRCHEM

PŘÍLOHA Č. 3: TECHNOLOGICKÝ LIST –

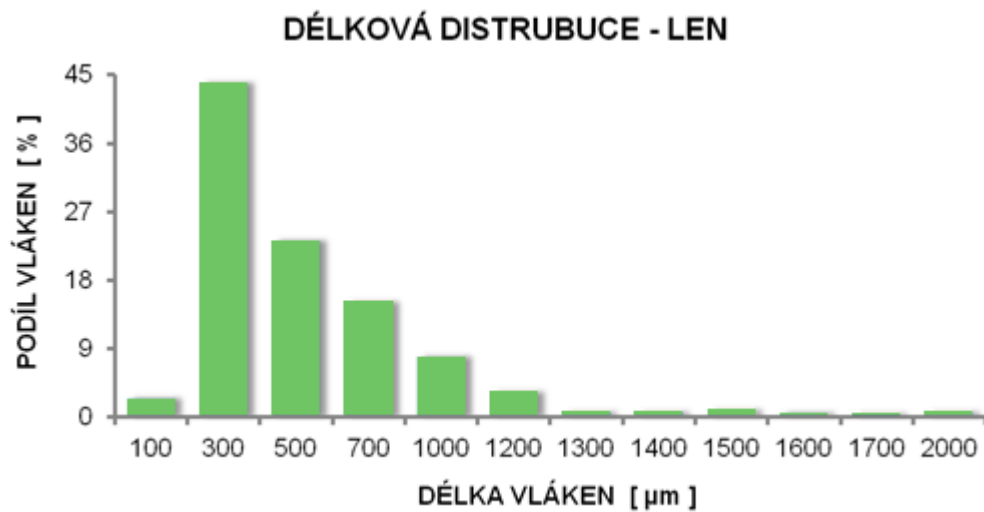
PLA + KOKOSOVÁ VLÁKNA S PLAZMATICKY MODIFIKOVANÝM POVRCHEM



Obr. P 1 Délková distribuce vláken banánu.



Obr. P 2 Délková distribuce vláken konopí.



Obr. P 3 Délková distribuce vláken Inu.

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCÍ Fakulta strojní		Materiálový list				
Biokompozit s rostlinnými vlákny						
PLA + kokosová vlákna s plazmaticky modifikovaným povrchem						
	Metoda	Podmínky zkoušení	Jednotka	Hodnota / hm.% vláken		
				10%	20%	30%
Reologické vlastnosti						
Objemový index toku taveniny	ISO 1133	180/2,16	cm ³ /10min	26	22	20
Mechanické vlastnosti						
Modul pružnosti v tahu	ISO 527	1 mm/min	MPa	4241	4542	4869
Napětí na mezi kluzu	ISO 527	50 mm/min	MPa	66	69	72
Poměrné prodloužení na mezi kluzu	ISO 527	50 mm/min	%	1,8	1,7	1,5
Napětí v tahu při přetržení	ISO 527	50 mm/min	MPa	66	69	72
Poměrné prodloužení při přetržení	ISO 527	50 mm/min	%	1,9	1,8	1,5
Vrubová houževnatost Charpy	SO 179-1/1e,	23 °C	kJ/m ²	8,9	7,5	8,9
Vrubová houževnatost Charpy	SO 179-1/1e,	-35 °C	kJ/m ²	8,2	7,1	7,7
Modul pružnosti v ohybu	ISO 178	2 mm/min	MPa	4545	4680	4991
Pevnost v ohybu	ISO 178	2 mm/min	MPa	93	97	96
Tvrdość Shore D	ISO 868	2x4 mm	-	80	81	82
Tepelné vlastnosti						
Teplota průhybu při zatížení	ISO 75	1,8 MPa	°C	61	61	61
Teplota zesklnění	ISO 11357	10 °C/min	°C	61	62	61
Teplota tání	ISO 11357	10 °C/min	°C	172	171	171
Teplota krystalizace	ISO 11357	10 °C/min	°C	94	95	95
Sekundární krystalizace při ohřevu	ISO 11357	10 °C/min	°C	102	99	97
Ostatní vlastnosti						
Hustota	ISO 1183-1	23 °C	g/cm ³	1,26	1,28	1,3
Příprava zkušebních těles						
Vstřikování, teplota taveniny	ISO 294		°C	185	185	185
Vstřikování, teplota formy	-		°C	25	25	25
Vstřikování, vstřikovací rychlost	ISO 294		mm/s	100	100	100
Struktura složek biokompozitu						
<i>Průřez vlákna</i>		<i>Povrch vlákna</i>		<i>Vlákno v PLA matrici</i>		

**Charakteristika**

Biokompozitní materiál s rostlinnými vlákny určený pro vstřikování je stoprocentně vyroben z obnovitelných zdrojů, bez jakýkoli chemických aditiv. Materiál je složen PLA matrice Ingeo Biopolymer 3251D a vláken kokosu s plazmaticky modifikovaným povrchem pro zvýšení mechanických vlastností. Biokompozit si zachovává plnou biodegradabilitu a je tudíž maximálně šetrný k životnímu prostředí.

Sušení

	Horkovzdušná sušárna		Vakuová sušárna	
Teplota sušení	100	°C	80	°C
Doba sušení	6	h	3	h
Max. zbytková vlhkost	0,02	%	0,02	%

Technologické parametry zpracování

Teplota pod násypkou	20 - 30	°C
Teplota dopravní zóny	165	°C
Teplota kompresní zóny	185	°C
Teplota homogenizační zóny	185	°C
Teplota trysky	185	°C
Teplota formy	25	°C
Zpětný tlak při plastifikaci	0 - 20	bar
Obvodová rychlost šneku při plastifikaci	12	m·min ⁻¹
Doporučená velikost dávky	2D - 3D	-
Doporučená velikost polštáře	5 - 10	mm

Doporučená konfigurace šneku

Poměr šneku L/D	18D - 22D	-
Kompresní poměr šneku	2 - 3	-

Doporučený postup rozjezdu a ukončení procesu

S ohledem na nebezpečí tepelné degradace PLA matrice a rostlinných vláken, je nutné vždy po ukončení vstřikování vyčistit vstřikovací jednotku a vstřikovací formu. K čištění vstřikovací jednotky lze použít vysokoviskózní polypropylen, či polystyren, který odstraní zbytky biokompozitu. Forma po vstřikování musí vyčistěna a následně ošetřena konzervačním přípravkem na bázi vosku.





Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou disertační 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 doktorské práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li disertační 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.

Dizertační práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací se svým školitelem disertační práce.

Declaration

I have been notified of the fact that Copyright Act No. 121/2000 Coll. applies to my dissertation in full, in particular Section 60, School Work.

I am fully aware that Technical University of Liberec is not interfering in my copyright by using my dissertation for the internal purposes of TUL.

If I use my dissertation or grant a licence for its use, I am aware of the fact that I must inform TUL of this fact; in this case TUL has the right to seek that I pay the expenses invested in the creation of my dissertation to the full amount.

I compiled the dissertation on my own with the use of the acknowledged sources and on the basis of consultation with the head of the dissertation.

Datum / Date: 15. 3. 2016

Podpis/Signature



Tato disertační práce vznikla s podporou projektu SGS 21122.

This dissertation was created with support SGS 21122 project.