



Studie struktury a vlastností polymerních kompozitů na bázi PLA a kávové sedliny

Diplomová práce

Studijní program: N2301 – Strojní inženýrství
Studijní obor: 2301T048 – Strojírenská technologie a materiály
Autor práce: **Bc. Petr Valeš**
Vedoucí práce: Ing. Luboš Běhálek, Ph.D.





Zadání diplomové práce

Studie struktury a vlastností polymerních kompozitů na bázi PLA a kávové sedliny

Jméno a příjmení: **Bc. Petr Valeš**
Osobní číslo: S17000251
Studijní program: N2301 Strojní inženýrství
Studijní obor: Strojírenská technologie a materiály
Zadávající katedra: Katedra strojírenské technologie
Akademický rok: **2018/2019**

Zásady pro vypracování:

1. Příprava materiálů a jejich kompaundace na dvoušnekovém extruderu s paralelními (Collin Lab Line ZK25) a kónickými šneky (Xplore MC 15HT).
2. Výroba normalizovaných zkušebních vzorků na vstřikovacím stroji a Xplore IM 12 pro hodnocení pevnostních a rázových charakteristik kompozitních systémů.
3. Stanovení tahových, ohybových a rázových vlastností kompozitních vzorků dle mezinárodních standardů v závislosti na technologii jejich výroby a množství částicového plniva – kávové sedliny. Stanovení tvarové stálosti kompozitů vůči vysokým teplotám metodou HDT.
4. Studium nadmolekulární struktury kompozitních systémů pomocí diferenční snímací kalorimetrie (primární a sekundární krystalizace, stupeň krystalinity).
5. Zhodnocení dosažených výsledků, závěr.

Rozsah grafických prací: tabulky, grafy
Rozsah pracovní zprávy: cca 50 stran
Forma zpracování práce: tištěná/elektronická



Seznam odborné literatury:

- [1] Jančář, J. *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*. Brno: VUT v Brně, 2003. ISBN 9788021424432.
- [2] Baillie, C. *Green composites: polymer composites and the environment*. Cambridge: Woodhead Pub., 2004. ISBN 9781855737396.
- [3] Thakur, V. K., Thakur M. K., Kessler Michael R. *Handbook of composites from renewable materials*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons. 2013. ISBN 978-1-119-22380-1.
- [4] Maya J. J., Sabu T. *Natural Polymes (Volume 1: Composites)*. Cambridge: Royal Society of Chemistry. 2012. ISBN 978-1-84973-402-8.
- [5] Sin, L. T., Rahmat A. R., Rahman, W. A. W. A. *Polylactic acid: PLA biopolymer technology and applications*. Boston: Elsevier, 2013. ISBN 9781437744590.
- [6] Mezinárodní normy.

Vedoucí práce: Ing. Luboš Běhálek, Ph.D.
Katedra strojírenské technologie

Datum zadání práce: 31. října 2018

Předpokládaný termín odevzdání: 30. dubna 2020

prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld
děkan



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

V Liberci 1. listopadu 2018

Prohlášení

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

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

Užiji-li diplomovou 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.

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

Současně čestně prohlašuji, že texty tištěné verze práce a elektronické verze práce vložené do IS STAG se shodují.

29. 4. 2019

Bc. Petr Valeš

Studie struktury a vlastností polymerních kompozitů na bázi PLA a kávové sedliny

Study of structure and properties of polymer composites based on PLA and coffee grounds

Anotace

Tato diplomová práce se zabývá studiem struktury a fyzikálních vlastností biopolymeru PLA s částicovým plnivem na bázi kávové sedliny a porovnáním zvolených způsobů přípravy biokompozitních systémů. Práce je rozdělena na dvě části, teoretickou a experimentální. Teoretická část je zaměřena na kompozity, částicová plniva, biopolymery a biokompozity. Následně se zabývá podrobným popisem vlastností a využití kyseliny polyléčné. V experimentální části je nejprve popsána výroba biokompozitních struktur, poté jsou uvedeny postupy pro hodnocení jejich struktury a fyzikálních vlastností v polymerní matici. Výsledky jsou hodnoceny v závislosti na hmotnostním obsahu částic kávové sedliny v polymerní matici a na použité technologii zpracování. V závěrečné části práce je diskuze vyhodnocených výsledků s následným doporučením navazujícího výzkumu.

Klíčová slova: polymerní kompozity, kyselina polyléčná, biopolymery, biokompozity, částicové plnivo, kávová sedlina

Annotation

This diploma thesis deals with the study of the structure and physical properties of PLA biopolymer with particle filler based on coffee grounds and comparison of selected processes of biocomposite systems preparation. The thesis is divided into two parts, theoretical and experimental. Theoretical part is focused on composites, particulate fillers, biopolymers and biocomposites. Subsequently, it deals with a detailed description of the properties and utilization of polylactic acid. In the experimental part, the production of biocomposite structures is described first, followed by procedures for evaluation of their structure and physical properties in the polymer matrix. The results are evaluated depending on the weight content of the coffee ground particles in the polymer matrix and the used processing technology used. In the final part of the thesis there is a discussion of the evaluated results followed by a follow-up research recommendation.

Key words: polymer composites, polylactic acid, biopolymers, biocomposites, particulate filler, coffee grounds

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval vedoucímu diplomové práce panu Ing. Luboši Běhálkovi, Ph.D. za ochotu, odbornou pomoc, cenné připomínky a rady během mé práce. Dále bych rád poděkoval Ing. Jiřímu Habrovi, Ph.D. za jeho pomoc a praktické rady související s výrobou kompozitních struktur. V neposlední řadě bych chtěl moc poděkovat mé rodině za intenzivní podporu během celého mého studia i mimo něj.

Diplomová práce vznikla s podporou řešení projektu studentské grantové soutěže SGS 21280 „*Výzkum a vývoj pro inovace materiálů a výrobních technologií s aplikačním potenciálem ve strojírenství*“ na Technické univerzitě v Liberci v rámci účelové podpory specifického vysokoškolského výzkumu poskytnuté Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy ČR v roce 2019.

Obsah

Seznam použitých zkratk a symbolů	9
1 Úvod.....	11
2 Teoretická část	12
2.1 Kompozitní materiály	12
2.1.1 Matrice.....	13
2.1.2 Nosná část (výztuž)	15
2.2 Polymerní částicové kompozity.....	16
2.2.1 Tvar částic	17
2.2.2 Velikost a distribuce částic.....	17
2.2.3 Zástupci částicových plniv	19
2.3 Biokompozity.....	23
2.4 Biopolymery	24
2.4.1 Biopolymery přírodního původu	26
2.4.2 Syntetické biopolymery.....	28
2.5 Kyselina polymléčná.....	28
2.5.1 Kyselina mléčná	28
2.5.2 Historie	29
2.5.3 Výroba kyseliny polymléčné.....	30
2.5.4 Vlastnosti kyseliny polymléčné.....	30
2.5.5 Biodegradace kyseliny polymléčné.....	32
2.5.6 Využití kyseliny polymléčné.....	34
3 Experimentální část.....	37
3.1 Charakteristika použité biopolymerní matrice.....	37
3.2 Charakteristika plniva	38
3.3 Průmyslová příprava kompozitů a zkušebních těles.....	44
3.3.1 Kompoundace a granulace	44
3.3.2 Vstřikování zkušebních těles.....	46
3.4 Laboratorní příprava kompozitů a zkušebních těles	47
3.4.1 Laboratorní kompoundace.....	47
3.4.2 Vstřikování zkušebních těles.....	49
3.5 Struktura kompozitního systému	51
3.6 Analýza vlastností kompozitů.....	54
3.6.1 Stanovení hustoty	55
3.6.2 Stanovení tahových vlastností	56
3.6.3 Stanovení ohybových vlastností.....	58
3.6.4 Stanovení rázové houževnatosti Charpy	60

3.6.5	Stanovení teploty průhybu při zatížení.....	62
3.6.6	Studium degradace kompozitních materiálů metodou TG.....	63
3.6.7	Studium termických a strukturních vlastností metodou DSC	66
4	Vyhodnocení výsledků a jejich diskuse	71
4.1	Vyhodnocení hustoty	71
4.2	Vyhodnocení tahových vlastností.....	72
4.3	Vyhodnocení ohybových vlastností.....	76
4.4	Vyhodnocení rázové houževnatosti Charpy	78
4.5	Vyhodnocení teploty průhybu při zatížení.....	79
4.6	Vyhodnocení degradace kompozitních materiálů metodou TG	80
4.7	Vyhodnocení termických a strukturních vlastností metodou DSC.....	82
5	Závěr	89
	Použitá literatura	92
	Seznam příloh	100

Seznam použitých zkratk a symbolů

E_c	korigovaná energie spotřebovaná při přeražení tělesa [J]	
E_f	modul pružnosti v ohybu	[MPa]
E_f/ρ	měrný modul pružnosti v ohybu	[MPa·cm ³ /g]
E_t	modul pružnosti v tahu	[MPa]
E_t/ρ	měrný modul pružnosti v tahu	[MPa·cm ³ /g]
MFR	hmotnostní index toku taveniny	[g/10 min]
T_5	teplota počátku termického rozkladu	[°C]
T_f	teplota průhybu při zatížení	[°C]
T_g	teplota skelného přechodu	[°C]
$T_{p,c}$	teplota krystalizace (pík teploty krystalizace)	[°C]
$T_{p,m}$	teplota tání (pík teploty tání)	[°C]
T_{midp}	střední teplota termického rozkladu	[°C]
$T_{p,sc}$	teplota sekundární krystalizace (pík)	[°C]
ΔH_c	změna měrné entalpie krystalizace	[J/g]
ΔH_m	změna měrné entalpie tání	[J/g]
$\Delta H_{m 100}$	změna měrné entalpie tání plně krystalického PLA	[J/g]
ΔH_{sc}	změna měrné entalpie studené krystalizace	[J/g]
a_{cU}	rázová houževnatost Charpy	[kJ/m ²]
b	šířka zkušebního tělesa	[mm]
h	tloušťka zkušebního tělesa	[mm]
$m_{S,A}$	zdánlivá hmotnost vzorku na vzduchu	[g]
$m_{S,IL}$	zdánlivá hmotnost vzorku v imerzní kapalině	[g]
x	podíl plniva ve zkoušeném vzorku	[-]
x_C	stupeň krystalinity	[%]
Δc_p	změna měrné tepelné kapacity	[J/g·K]
σ_{f1}	napětí v ohybu, měřené při průhybu s_1	[MPa]
σ_{f2}	napětí v ohybu, měřené při průhybu s_2	[MPa]
σ_{fM}	mez pevnosti v ohybu	[MPa]
σ_{fM}/ρ	měrná pevnost v ohybu	[MPa·cm ³ /g]
σ_m	mez pevnosti v tahu	[MPa]
σ_m/ρ	měrná pevnost v tahu	[MPa·cm ³ /g]
ρ	hustota	[g/cm ³]

ρ_{IL}	hustota imerzní kapaliny	[g/cm ³]
ε_{f1}	deformace ohybem (0,05 %), při průhybu s_1	[%]
ε_{f2}	deformace ohybem (0,25 %), při průhybu s_2	[%]
ε_{tb}	jmenovité poměrné prodloužení v tahu při přetržení	[%]
Al_2O_3	oxid hlinitý	
$CaCO_3$	uhličitan vápenatý	
$CaSiO_3$	křemičitan vápenatý	
C-E-A	Collin - ECON - Argurg	
DSC	diferenční snímací kalorimetrie	
DTG	derivační termogravimetrie	
FFF	z angl. Fused Filament Fabrication	
IR	infračervená spektroskopie	
PA	polyamid	
PBT	polybutylentereftalát	
PC	polykarbonát	
PDLA	kyselina poly-D-laktidová	
PDLLA	kyselina poly-D, L-laktidová	
PE	polyethylen	
PET	polyethylentereftalát	
PF	fenol-formaldehydová pryskyřice	
PGA	kyselina polyglykolová	
PHA	polyhydroxyalkanoát	
PHB	polyhydroxybutyrát	
PHBV	polyhydroxybutyrát-valerát	
PHV	polyhydroxyvalerát	
PLA	kyselina polymléčná	
PLGA	kyselina poly-mléčná-ko-glykolová	
PLLA	kyselina poly-L-laktidová	
PP	polypropylen	
PS	polystyren	
ROP	polymerace s otevíráním laktidových kruhů	
SEM	skenovací elektronová mikroskopie	
TG	termogravimetrie	

1 Úvod

Plasty patří mezi jedny z nejpoužívanějších a nejprogresivněji se rozvíjejících materiálů současnosti. Zejména díky nízké ceně a všestrannému použití se rozšířily do všech průmyslových odvětví, nejvíce pak do automobilového, obalového, ale také leteckého či zdravotního průmyslu. Rozvoj výroby a zpracování plastů zapříčinil značný problém z hlediska dopadu na životní prostředí. Plastové výrobky se vlivem své dlouhé životnosti a biologické nerozložitelnosti hromadí na skládkách a v oceánech. Dalším problémem je jejich původ, téměř všechny syntetické plasty se získávají z ropy. Tato přírodní surovina vznikala miliony let a řadí se mezi vyčerpatelné surovinové zdroje [1]. V současnosti je úbytek fosilních zdrojů velmi diskutovaným tématem. Syntetické polymery je možné recyklovat avšak tento proces je v mnoha případech nevhodný. Pro docílení udržitelnější budoucnosti se stále více používají biopolymery, jejich rozšíření však zabraňuje vyšší cena oproti syntetickým polymerům. Pro odstranění tohoto záporu se hledají nové výrobní postupy, kterými by se cena biopolymerů snížila a staly by se tak více konkurenceschopnými. Biopolymery jsou organické látky vytvořené z obnovitelných zdrojů, které jsou produkovány živými organismy. Při výrobě kompozitů na bázi biopolymerů se uplatňují zejména přírodní plniva ve formě vláken i částic pro dosažení lepší odbouratelnosti v životním prostředí. Tyto biodegradabilní polymery jsou rozkládány za pomoci mikroorganismů v prostředí se zvýšenou teplotou a vlhkostí. U biokompozitních materiálů je důležitá jejich biodegradace a mechanické vlastnosti, které předurčují jejich aplikační použití.

Studiem biokompozitních materiálů se zabývá i tato diplomová práce. Jejím cílem je stanovení a vyhodnocení základních užitných vlastností a nadmolekulární struktury v závislosti na hmotnostním obsahu kávové sedliny přidávané do matrice kyseliny polyléčné (PLA). Zvolené mechanické zkoušky mají za cíl vyhodnotit chování biokompozitů pod silovým a tepelným zatížením. Sekundárním cílem předložené práce je sledování potenciálního rozdílu u naměřených fyzikálních vlastností mezi použitými výrobními technologiemi. Tímto způsobem bude vyhodnoceno, jestli je srovnatelná laboratorní a průmyslová výroba kompozitních systémů.

2 Teoretická část

Teoretická část diplomové práce se nejprve zabývá problematikou polymerních kompozitních materiálů a jejich obecným rozdělením dle matrice a tvaru výztuže. Navazující část je detailněji zaměřena na částicová plniva, jejich tvar, vlastnosti a jednotlivé zástupce. V neposlední řadě je pozornost věnována biopolymerům a biokompozitům. S ohledem na zadání diplomové práce pojednává závěrečná část teoretické rešerše o kyselině polymléčné (PLA), její výrobě, vlastnostech a finálním využití.

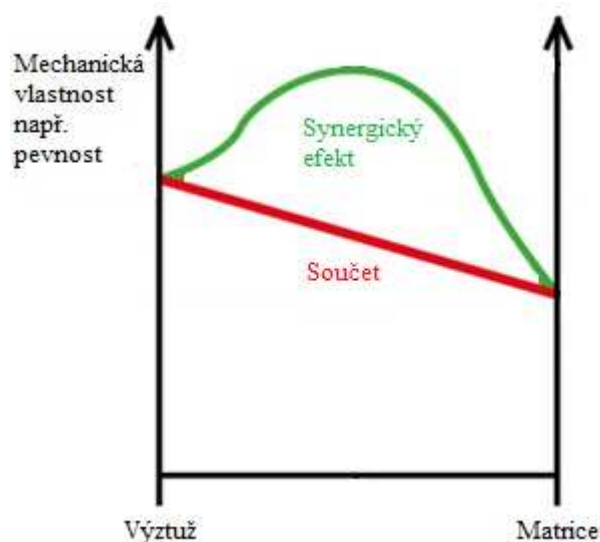
2.1 Kompozitní materiály

Kompozit je heterogenní materiálový systém, který je složen minimálně ze dvou nebo více fází, které mají rozdílné mechanické, fyzikální i chemické vlastnosti. Spojením těchto fází, z nichž jedna je vždy spojitá a označuje se pojmem matrice a druhá je nespojitá (výztuž), vznikne zcela nový materiál s unikátními vlastnostmi, které nemohou být dosaženy kteroukoli fází samostatně ani prostou sumací. Mezi tradiční kompozitní systémy nepatří vícefázové materiály, u kterých nedosahuje podíl plniva (nosné části) alespoň 5 % (neplatí pro nanokompozity). Každá fáze může být zpětně identifikována, neboť nedochází k úplnému rozpuštění a smísení [2].

Při výrobě se u kompozitních materiálů klade velký důraz na dodržování výrobních postupů. V případě jejich nedodržení nedosahuje výsledný materiál zdaleka predikovaných vlastností. To může být způsobeno mnoha faktory, jako jsou např. změna objemových poměrů mezi maticí a nosnou částí (výztuží), velikost či orientace výztuže, nedostatečná adheze mezi fázemi, nízká tekutost matrice při zpracování, která způsobí nedostatečné prosycení vlákenné výztuže, ad.

Veškeré mechanické vlastnosti jsou v kompozitních systémech dané synergickým efektem, který je pro tyto materiály charakteristický a díky němuž jsou tyto systémy stále na vzestupu. Synergický efekt má za následek dosažení takových výsledných vlastností kompozitu, které (jak již bylo uvedeno výše) nedosahuje žádná z fází samostatně a to ani prostým poměrným sečtením vlastností jednotlivých fází, ze kterých je kompozit tvořen (viz obr. 2.1). Vhodným výběrem matrice, výztuže a volbou jejich vzájemného objemového či hmotnostního poměru, lze dosáhnout

specifických vlastností. Tímto způsobem jsou kompozity vyráběny na míru pro dané aplikace. Mezi jejich hlavní výhody (zejména u vláknových kompozitů) patří vysoká pevnost, tuhost, nízká hmotnost, odolnost proti korozi a stárnutí. Konstruktéři zaujaly zejména svou nízkou hmotností ve všech průmyslových odvětvích a při vyjádření parametru, jako je např. měrná pevnost v tahu (ohybu), jsou mnohdy získávány lepší hodnoty, než u jiných konstrukčních materiálů. Značná nevýhoda se vyskytuje při poškození systému, kdy je oprava často nemožná. Největší nevýhodou je jejich obtížná recyklace [2].



Obr. 2.1 Synergický efekt kompozitních materiálů

Kompozitní materiály lze dělit dle několika kritérií. Mezi základní rozdělení patří klasifikace dle geometrického tvaru nosné části (výztuže) na částicové, vláknové a dle povahy matrice na keramické, kovové nebo polymerní. Materiál nosné části a matrice je možné kombinovat nejrůznějšími způsoby, předpokladem je však dobrá mezifázová adheze a vhodně deformačně – napěťové vlastnosti.

2.1.1 Matrice

Matrice, jakožto spojitá fáze kompozitního systému zajišťuje spojení nosné části v kompaktní celek, který musí zajistit řádnou funkci dílu. V průběhu výroby se nachází ve viskózním stavu (u polymerů), po ztvrdnutí zajišťuje rovnoměrné přenášení zatížení na všechny části výztuže, které udržuje ve správné orientaci. Kovové a polymerní matrice mají dostatečnou pružnost na to, aby při namáhání nedošlo k jejímu porušení dříve než k porušení nosné části. Matrice zajišťuje rovněž

ochranu nosné části před vlivy vnějšího prostředí a má výrazný vliv na mnoho dalších faktorů, např. navlhavost, chemickou odolnost, odolnost proti UV záření, tepelná odolnost, odolnost proti mikroorganismům ad. [3]. Pokud se zaměříme výhradně na **polymerní matrice** lze tyto rozdělit na dvě základní charakteristické skupiny:

- Reaktoplasty
- Termoplasty

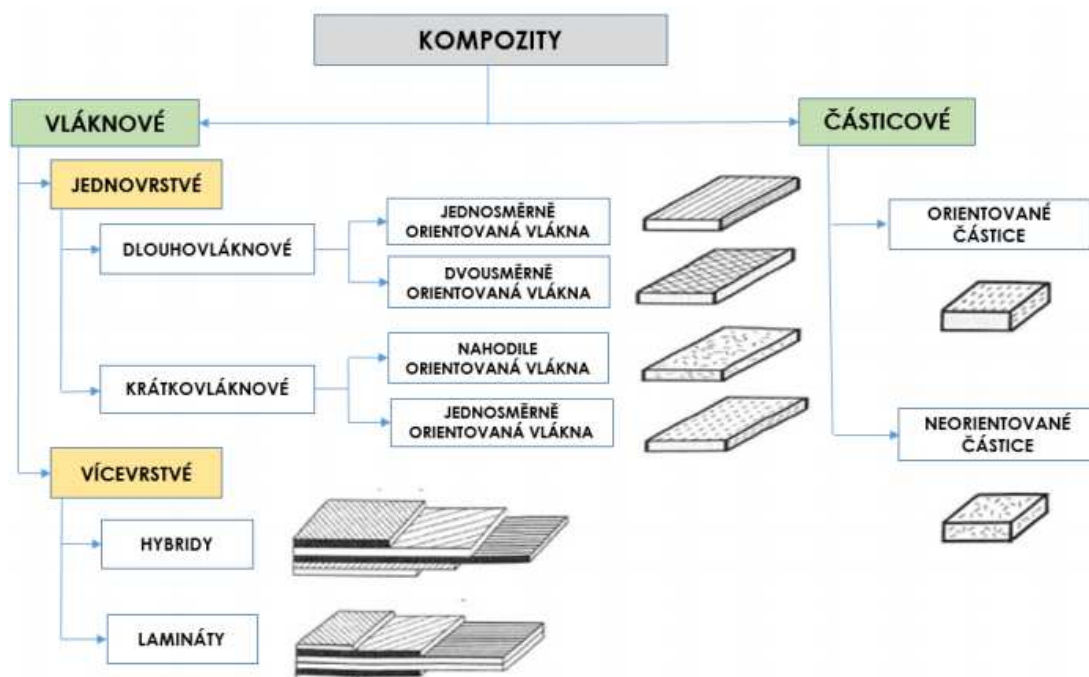
Reaktoplasty zaujímají velkou část z produkce kompozitů s polymerní matricí. Jejich zpracovatelnost je oproti termoplastům lepší z toho důvodu, že za teploty okolí jsou v nízkomolekulárním stavu. To zajišťuje lepší prosycení nosné části a nižší riziko tvorby bublin v kompozitním dílu. Při výrobě kompozitů je matrice ve viskózním stavu a následně je do ní zavedena nosná část. Pro uvedení do pevného stavu je zapotřebí použít teplo (a) nebo síťovací činidlo, které zapříčiní vznik zesíťované struktury, která je pro reaktoplasty typická. Mezi jejich výhody ve srovnání s termoplasty patří výborná odolnost vůči chemikáliím, vyšší rozměrová stabilita a to i za zvýšených teplot. Hlavní nevýhodou, která je v současnosti čím dál tím více diskutována, je jejich recyklace. V důsledku zesíťované struktury nemohou být tyto materiály znovu tavitelné, zahříváním dochází ke snížení tuhosti a jejich následné teplotní degradaci. Opětovné použití těchto materiálů se tedy stává velkým problémem [4, 5]. Navíc při použití fenol-formaldehydové pryskyřice (PF) je nutné klást důraz na aplikační použití kompozitu, neboť vytvrzený materiál obsahuje zbytkové množství fenolu, který je zdraví škodlivý. Mezi nejčastěji používané reaktoplasty patří epoxidy, polyestery a polyuretany.

Termoplasty jsou za běžných okolních podmínek v pevném stavu. Při zvyšování teploty nad charakteristickou mez, u semikrystalických je to teplota tání (T_m) a amorfních teplota skelného přechodu (T_g), měknou a stává se z nich tavenina, kterou je možné opětovně zpracovat. To je hlavní faktor, který zvyšuje jejich míru uplatnění s ohledem na již zmíněnou možnost recyklace [3, 6]. Termoplasty lze rozdělit dle chemické příbuznosti na polyolefiny, polystyreny, chloroplasty, fluoroplasty, ad. Mezi nejvíce používané termoplastické matrice se řadí polypropylen (PP), lineární polyestery (PET, PBT), polyamid (PA) a polykarbonát (PC).

2.1.2 Nosná část (výztuž)

Mezi hlavní požadavky nosné části (výztuže) patří zejména vysoký modul pružnosti a vysoká pevnost (zejména v případě vlákenné výztuže), tedy vlastnosti, kterými nedisponuje matrice. Výsledné vlastnosti kompozitů závisí především na velikosti vyztužujících prvků, jejich orientaci, koncentraci, tvaru a míře adheze k použité matrici. V závislosti na izotropii výztuže, vykazují kompozity různé hodnoty mechanických vlastností v odlišných směrech namáhání. Při vyztužení krátkými vlákny vykazují kompozity anizotropní chování, s použitím dlouhých vláken bude tato anizotropie významnější. Naopak u výztuže, která je rozměrově ve všech směrech přibližně stejná, se bude materiál chovat jako izotropní [7].

Nosné části v kompozitních systémech se dělí podle geometrického tvaru zejména na vláknové a částicové. Vyztužující prvky ve tvaru vláken se dále rozdělují podle jejich délky na krátká, dlouhá a kontinuální. Schematické znázornění rozdělení kompozitů dle geometrie tvaru nosné části je na obr. 2.2.



Obr. 2.2 Rozdělení kompozitních materiálů podle geometrického tvaru nosné části [8]

U vláknových kompozitů dochází vlivem vnějšího namáhání k vzniku smykových sil na rozhraní vlákna a matrice. Napětí se přenáší z matrice do vláken, k čemuž je nutná dobrá adheze mezi oběma vzájemně nerozpustnými složkami. **Krátkovláknové** kompozity se vyznačují poměrem délky / průměru < 100

u **dlouhovláknových** jsou vlákna stejné délky jako vyráběný díl. Kompozity s dlouhými vlákny všeobecně dosahují lepších mechanických vlastností než krátkovláknové kompozity, jejich nevýhodou je, že se nedají zpracovávat technologií vstřikování, která naopak ekonomicky zvýhodňuje kompozity krátkovláknové. Vlastnosti kompozitů, mezi které patří tuhost dílů, pevnost, odolnost proti únavovému zatěžování ad., lze optimalizovat pomocí orientace vláken [5]. Lepší mechanické vlastnosti lze naměřit ve směru vláken, kdežto ve směru kolmém jsou naměřené hodnoty výrazně nižší. Tento negativní vliv lze kompenzovat vícevrstevnými kompozity, kde se směry vláken střídají a při zatěžování přenáší napětí rovnoměrněji.

Nejvíce užívanými vlákny pro výrobu kompozitních systémů jsou vlákna skleněná, která tvoří okolo 90 % produkce, dále jsou to vlákna uhlíková, aramidová a přírodní, která se těší stále větší oblibě (z environmentálního hlediska) a jejich komerční využití nadále stoupá [5]. Při použití přírodních vláken je nutné dobře znát použití vyrobeného dílu (umístění ve vztahu k okolním podmínkám), neboť tyto vlákna jsou navlhavá, což má za následek změnu rozměrů dílů a s tím spojenou jejich deformaci a také pokles mechanických vlastností.

Částicové kompozity nedosahují obecně takových mechanických vlastností (pevnosti a tuhosti) jako kompozity vyztužené vlákny. Jejich předností je ekonomická a časová náročnost při výrobě, nejčastěji se zpracovávají technologií vstřikování. Na rozdíl od vlákných kompozitů se liší zejména tvarem výztuže, kde se jeden rozměr částice výrazně neliší od ostatních rozměrů a mohou mít pravidelný či nepravidelný tvar.

Následující kapitola 2.2 je věnována problematice polymerních částicových kompozitů, kde je popsán tvar, velikost a distribuce částic. V závěru této kapitoly jsou uvedeny nejvýznamnější představitelé částicového plniva, jejich vlastnosti a využití.

2.2 Polymerní částicové kompozity

Do polymerních kompozitů se částicové plnivo nepřidává jen za účelem zvýšení mechanických vlastností, ale velmi významným faktorem je také předpokládaná úspora samotného polymeru (matrice) a tím nižší cena finálního produktu. Plnivo je možné volit z velké nabídky, která obsahuje přírodní nebo

syntetické částice různých tvarů a materiálů. Mezi nejdůležitější parametry částicového plniva patří jejich tvar, distribuce a velikost, které přímo ovlivňují výsledné vlastnosti kompozitu [9]. Mezi hlavní zástupce částicového plniva se řadí talek, uhličitán vápenatý (CaCO_3), slída, skleněné mikrokuličky, wollastonit, celulóza, dřevitá moučka, prášky kovů ad. Nejdůležitější představitelé, jsou blíže popsány v kapitole 2.2.3.

2.2.1 Tvar částic

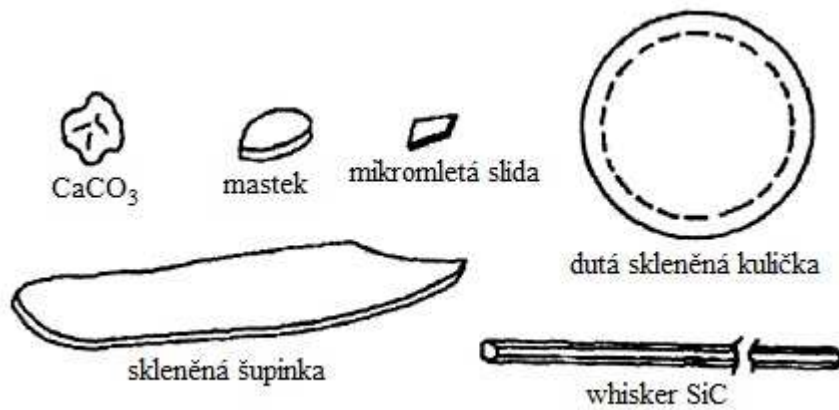
Jak již bylo zmíněno, samotný tvar částic kompozitního systému předurčuje jak jeho mechanické, tak i reologické vlastnosti při zpracování. Tvar plniva se obvykle určuje pomocí skenovací nebo transmisní elektronové mikroskopie. Základními druhy tvarů jsou především destičky, kuličky, jehlice, disky a listy, z nichž kuličkové, listové a jehlicové útvary jsou nejčastěji anorganického původu. Slída a jíly jsou listového tvaru, zatímco wollastonit se řadí mezi částice jehlicovité. Při porovnání kompozitních systémů vyztuženými různými tvary částic bylo zjištěno, že nejlepších mechanických vlastností dosahují systémy s listovými plnivými, což je zapříčiněno větší plochou povrchu při zachování objemu částic ve struktuře kompozitu. Za nimi následují jehlice, zatímco nejmenšího nárůstu mechanických vlastností dosahují kuličky, které nachází v praxi uplatnění při zajišťování výborné rozměrové stability dílů a rovnoměrného rozložení napětí při působení vnějších sil [7]. Při požadavku na zvýšení mechanických vlastností se skleněné kuličky nejčastěji kombinují se skleněnými vlákny o obsahu cca 10 %.

2.2.2 Velikost a distribuce částic

Významnou roli v kompozitním systému hraje také velikost a distribuce částicového plniva, především z pevnostního hlediska. Samotná velikost a objemové procento částic, použité v matrici, negativně ovlivní tokové vlastnosti při výrobě. Při zachování konstantního objemu částic v kompozitním materiálu disponují menší částice (nanočástice) větší plochou povrchu oproti větším částicím. Vlivem větší plochy vzniká lepší spojení na rozhraní matrice a plniva, z tohoto důvodu tyto systémy vykazují zvýšené pevnostní vlastnosti, ale i lepší odolnost proti vzniku a šíření trhlin. Obecně se částicové plnivo do matric nepřidává za primárním účelem zvýšení rázové houževnatosti. Malé rozměry částic nejsou schopné brzdit rostoucí trhliny, tak jako vláknová výztuž [9].

Částice, které mají rozměry v toleranci ($1 \div 10$) μm , jsou k výrobě kompozitů nejvhodnější. V praxi lze použít i částice s velikostí cca 100 μm , tuto skupinu reprezentují minerální plniva. Při vyztužování kovovými prášky se volí rozměry částic přibližně 0,5 mm. Pokud není vyžadováno zlepšení mechanických vlastností, ale je kladen důraz především na úsporu matrice, mohou se pro rozměrné díly používat plniva o velikosti jednotek mm. Tyto systémy jsou především využívány jako dekorativní a levné výrobky, používá se např. písek v nenasycených polyesterových pryskyřicích a pryžové částice, které se velice obtížně rozmělnují na menší rozměry. Stanovení velikosti částic je velmi komplikováno distribucí jejich velikosti a samotným tvarem. Při použití ideálně sférických částic lze popsat útvar jedním parametrem, avšak u nepravidelných tvarů by pro přesnou definici bylo zapotřebí mnoho parametrů [10]. Pro stanovení jejich velikosti se používají mikroskopické metody, laserové metody a prosévání, které je méně přesné a nehodí se pro částice ve tvaru jehlic. Doposud však neexistuje obecný způsob, jak částicová plniva dimenzovat.

Aspektní (štíhlostní) poměr je dalším důležitým parametrem při výrobě kompozitů. Určuje poměr největšího rozměru částice k minimálnímu rozměru. Čím vyšší tento poměr je, tím materiál vykazuje vyšší modul pružnosti, mez pevnosti, ale nižší tažnost ad. Vysokým aspektním poměrem vynikají u částicových kompozitů především whiskery (poměr < 200), ze skupiny vlákněných výztuží jsou to jak krátká, tak dlouhá vlákna. Při ohybovém namáhání může u vláken docházet i k jejich lámání, kdežto whiskery, díky vysoké tahové pevnosti a malým příčným rozměrům, lomu odolávají. Značný vliv na to má také použitá matrice a velikost adhezních sil, které zaručují dobré spojení s plnivem. Na obr. 2.3 jsou vyobrazeny druhy a tvary částicových plniv, které se běžně používají pro výrobu kompozitních systémů [7].



Obr. 2.3 Částicová plniva a jejich charakteristické tvary [11]

2.2.3 Zástupci částicových plniv

Talek

Talek je přidáván do kompozitních systémů s primárním účelem snížení ceny, jako většina částicového plniva. Přidávané částice slouží také jako heterogenní zárodky, které při zpracování kompozitů hrají významnou roli v oblasti nadmolekulární struktury (krystalinity), u matrice, která disponuje schopností krystalizace. Talek se nejčastěji přidává do polymerních matric až do obsahu 60 hm. %. Nejvíce je využíván s polypropylenovou matricí (PP), které dopomáhá v krystalizaci a stabilizuje její rozměry. Talek je měkké minerální plnivo, které má tvar destiček. Dalšími důvody jeho použití je zvýšená pevnost v tahu, chemická a tepelná odolnost kompozitů. Takovéto systémy mají široké uplatnění, často je nalezneme v automobilovém průmyslu, viz obr. 2.4, a to jak u interiérových dílů (obložení zavazadlového prostoru), tak u dílů exteriérových (ochranné lišty). Pro exteriérové díly je nutná modifikace kompozitů proti UV záření, která zvyšuje životnost plastu [12].



Obr. 2.4 Skříň na pojistky (vlevo) a motor ventilátoru (vpravo) [13]

Uhličitan vápenatý

Uhličitan vápenatý je bílé, krystalické, anorganické plnivo, které je značně využíváno při přípravě kompozitních materiálů. Volit lze ze dvou odlišných typů: přírodního a syntetického uhličitanu vápenatého. Přírodní uhličitan vápenatý se vyskytuje ve formě vápence, který se těží, a jeho vlastnosti se odvíjejí od místa těžby. Syntetický uhličitan vápenatý dosahuje vyšší čistoty a disponuje užší distribucí velikosti částic. Obecně se velikost částic uhličitanu vápenatého může pohybovat v rozmezí $(5 \div 100) \mu\text{m}$. Při porovnání s kompozitem obsahující talek, má kompozit s uhličitanem vápenatým horší mechanické vlastnosti. Jeho předností je zdravotní nezávadnost a nízká cena [12].

Skleněné mikrokuličky

Skleněné mikrokuličky patří mezi anorganické částice, které se do kompozitů přidávají nejčastěji v rozsahu $(10 \div 50) \%$, kde velikost kuliček bývá $(6 \div 8) \mu\text{m}$. Jejich hlavní nevýhoda plyne z jejich geometrického tvaru, mají totiž nejmenší plochu povrchu ku objemu a to v porovnání se všemi plnivými. Důsledkem toho jsou adhezní síly na rozhraní matrice a skleněné výztuže relativně slabé, a proto i vyztužující efekt není výrazný. Skleněné mikrokuličky jsou užívány zejména za účelem zvýšení tvrdosti, odolnosti proti opotřebení, ale i pevnosti v tahu kompozitů. Naopak snižují smrštění dílů a tím i jejich výslednou deformaci. Při požadavku na snížení hmotnosti kompozitů, lze do kompozitu přidat duté skleněné kuličky namísto plných, které jsou na trhu dodávány ve velikosti $16 \mu\text{m}$ nebo $30 \mu\text{m}$. Při zpracování nedochází k zhoršení tokových vlastností, jak je tomu u ostatních plniv [12]. Použití

skleněných mikrokuliček vytváří tzv. efekt kuličkového ložiska, čímž se zvyšuje tekutost materiálu.

Slída

Slída je do kompozitů nejčastěji přidávána v rozsahu (20 ÷ 40) %, výjimečně i 60 %. Jedná se o minerální plnivo, které patří do skupiny hlinitokřemičitanů a má vrstvenou strukturu, která umožňuje snadné štěpení na destičky o velikosti (10 ÷ 100) μm . Díky této struktuře vykazují kompozity zvýšenou pevnost v tahu, ohybu, tvrdost, ale také odolnost proti poškrábání [12].

Wollastonit

Wollastonit neboli křemičitan vápenatý (CaSiO_3) je minerální plnivo, které má nejčastěji bílou, naředlou až nažloutlou barvu. V kompozitních systémech se nejvíce uplatňuje jako plnivo zvyšující odolnost proti oděru a poškrábání [12].

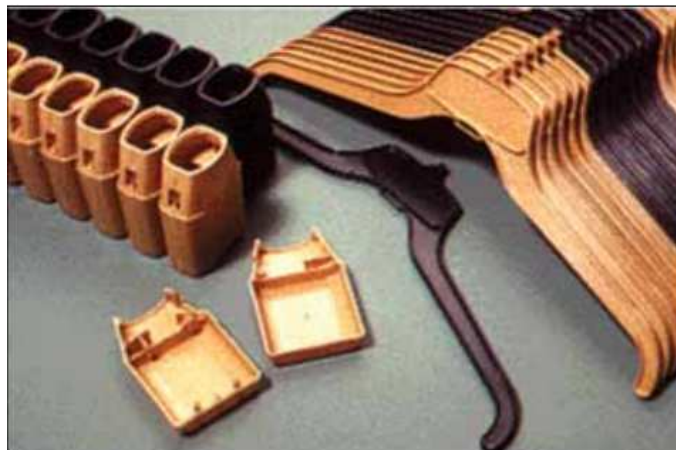
Z dalších plniv stojí za zmínku hydroxid hlinitý, který se do matrice primárně přidává kvůli snížení či úplnému zamezení hořlavosti. Uplatňuje se zejména u vysoce hořlavých polymerů, jakými jsou PP a PE. Pokud je takovýto kompozit vystaven plamenu, začne se z hydroxidu uvolňovat chemicky vázaná voda, která zamezuje hoření.

Dřevitá moučka

Dřevitá moučka je nejčastěji kombinována s termoplastickou matricí na bázi polypropylenu, polystyrenu, polyethylenu a kyseliny polymléčné. Při výrobě dílů je nutné nepřekračovat teplotu 200 °C, (krátkodobě lze použít teplotu maximálně do 220 °C). Nad touto teplotou začíná degradovat a uvolňovat těkavé látky. Tyto biokompozitní systémy jsou rozšířeny především v Severní Americe, kde je dřevo nejběžnější surovinou, v Evropě jsou více preferovány vlákenné výztuže typu (juty, konopí a kenafu). Pro Asijský trh jsou dominantní bambusová vlákna a rýžové slupky. Dřevitá mouka se komerčně zpracovává z postindustriálních materiálů, jako jsou hobliny a piliny, z čehož plyne nízká cena částicového plniva. Do těchto kompozitních systémů lze přidávat adhezni činidla, které mají za cíl zlepšit za mezifázové rozhraní, modifikátory houževnatosti, UV stabilizátory i retardéry hoření. Tyto kompozitní systémy se zpracovávají nejčastěji technologií vstřikování

a vytlačování, výslednými produkty bývají obklady, zábradlí, okenní profily a interiérové díly (viz obr. 2.5). Při jejich výrobě je třeba vzít v úvahu problematiku, kterou s sebou přináší přírodní plniva. Při nedostatečném vysušení dochází ke špatné kvalitě povrchu dílu, tvorbě dutin a následnému snížení mechanických vlastností. V dřevě většině komerčně dostupných kompozitních systémech se nenachází více než 60 hm. % dřevité moučky. Oproti anorganickým plnivům disponují přírodní plniva nižší hustotou a výsledné kompozity jsou méně abrazivní [14].

Výzkum, který se zabýval stanovením mechanických vlastností biokompozitu na bázi PP (PP ISPLEN[®] 070 G2 M) a dřevité moučky červené borovice o průměrné velikosti částic 200 μm , prokázal následující. Youngův modul pružnosti v tahu u čistého PP činil 1965 MPa, přidáním 10, 20 a 30 hm. % dřevité moučky se zvýšil o 33 %, 22 %, následně až o 40 %, při nejvyšší uvedené koncentraci plniva. Mez pevnosti v tahu neovlivnilo přidání 10 hm. % dřevité moučky, ovšem při vyšší koncentraci byl zaznamenán pokles této hodnoty z 35 MPa až na 24 MPa, respektive 21 MPa u biokompozitního systému s 20 hm. %, respektive 30 hm. % dřevité moučky. Poměrné prodloužení při přetržení klesalo se zvyšující se koncentrací částicového plniva až o 78 % oproti čistému PP, u kterého byla stanovena hodnota 7 % [15].



Obr. 2.5 Vstřikované biokompozity na bázi dřevité moučky [15]

Částice na bázi rýžových slupek

Jak již bylo dříve uvedeno, tyto biokompozitní struktury jsou charakteristické pro Asijský trh, to je zapříčiněno vysokou produkcí rýže, ze které jsou slupky odstraněny. Rýžové slupky se skládají především z (25 až 35) % celulózy,

(18 až 21) % hemicelulózy, (26 až 31) % ligninu, (15 až 17) % oxidu křemičitého a dalších látek. Jejich předností je nízká hustota, vysoká pevnost, modul pružnosti, dále jsou odolné vůči zvětrávání a v neposlední řadě biologicky odbouratelné [16].

Experimentální výzkum, který se zabíral stanovením mechanických vlastností polypropylenu s částicemi rýžových slupek o obsahu (10 ÷ 40) hm. %, prokázal snížení pevnosti se zvyšujícím se obsahem plniva. Čistá matrice dosahovala pevnosti 32 MPa, kdežto biokompozit s obsahem 40 hm. % plniva pouze 18 MPa. To je zapříčiněno zhoršujícími se mezifázovými vazbami mezi hydrofilním plnivem a hydrofobní matricí. U tvarově nepravidelných částic se pevnost kompozitů snižuje, v důsledku špatného přenosu napětí z polymerní matrice na plnivo. Nedostatečné mezifázové vazby vytváří mikroprostory mezi složkami, které zabraňují rovnoměrnému šíření napětí při zatěžování, čímž způsobují zvýšenou křehkost struktur. Modul pružnosti v tahu se s rostoucím obsahem plniva mírně zvyšoval. Při testování biokompozitních struktur za nižších teplot (- 30 °C) s 30 hm. % plniva bylo docíleno výrazného snížení pevnosti v tahu ze 107 MPa na 20 MPa (měřeno při standardních podmínkách 23/50 dle ISO 291). Tento skok je způsoben teplotou skelného přechodu polypropylenové matrice. Čistý polymer pak při teplotě - 30 °C dosahoval pevnosti 130 MPa [17].

Následující kapitola je zaměřena na biokompozity a biopolymery, jejich charakteristiku, rozdělení a využití. S ohledem na zadání diplomové práce je pozornost věnována především matrici z kyseliny polymléčné (PLA).

2.3 Biokompozity

Jak již plyne ze samotného názvu, jedná se o kompozitní materiály, kde je některá ze substancí tvořená materiálem biologického původu. Vyrobit lze tedy biokompozit, který bude obsahovat syntetickou matrici (PP, PE ad.) a přírodní plnivo na bázi částic nebo vláken. Obdobně je biokompozitem nazývána struktura složená z biopolymerní matrice (např. PLA) a přidaným plnivem anorganického původu (talkem, uhličitánem vápenatým, skleněnými mikrokuličkami). Při kombinaci biopolymerní matrice a plniva přírodního původu, je tento systém označován jako tzv. „zelený kompozit“, ten bývá vůči životnímu prostředí šetrnější než synteticky vyráběné plasty. Biokompozity nachází uplatnění zejména v obalovém a automobilovém průmyslu (viz obr. 2.6), důležitou roli hrají v medicíně, kde jsou

používány jako materiály kompatibilní s lidskou tkání. V tomto oboru se jim předvídá velká budoucnost. Důvodem rostoucího zájmu o výrobu a uplatnění biokompozitů je vylepšení mechanických vlastností a to zejména při použití vlákně výztuže, nejčastěji se uplatňují bavlněná, lněná, konopná, sisalová, ananasová a kokosová vlákna. Dalším důvodem je, že pokud veškeré suroviny, z nichž byl biokompozit vyroben, pocházely z obnovitelných zdrojů, je tento materiál zcela biologicky odbouratelný a nezatěžuje tolik životní prostředí. Výhody spojené s přírodními plnivými se pojí také s ekonomickým aspektem. Cena přírodních vláken a částic je mnohonásobně nižší a lze tedy docílit značné finanční úspory. Výzkum byl dříve směřován na biokompozitní systémy se syntetickou maticí a přírodními plnivými, biopolymerní matrice byly příliš drahé a jejich komerční využití nebylo možné. Nyní se cena některých přírodních polymerů přibližuje těm syntetickým a výzkumná činnost stále více směřuje k „zeleným kompozitům“ [1, 18].

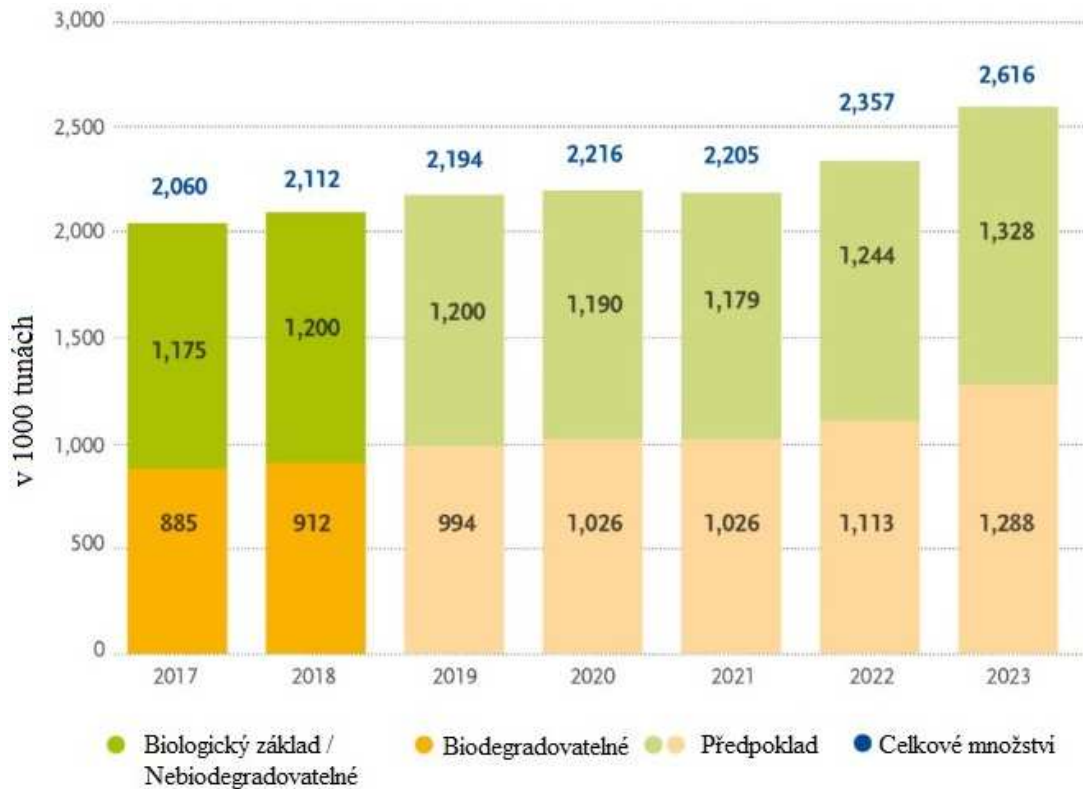


Obr. 2.6 Vzduchový filtr z biokompozitu na bázi PLA [19]

2.4 Biopolymery

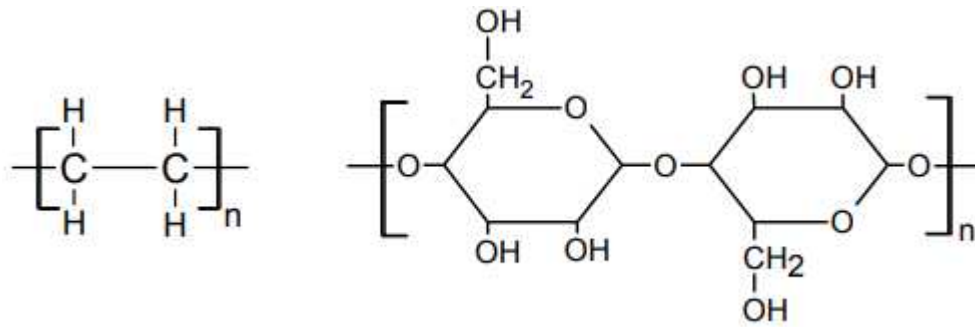
S nezadržitelným úbytkem fosilních zdrojů a přeměnou klimatických podmínek, bylo nutné hledat nové způsoby výroby plastů, včetně jejich degradace a to za ideálních podmínek, bez zbytkových škodlivých látek. Těmto požadavkům nejvíce vyhovují biopolymery, jejichž obliba roste, viz obr. 2.7. Ročně se celosvětově zpracuje asi 335 milionů tun plastů, z čehož bioplasty zaujímají pouze 1 %. V roce 2018 jejich produkce dosáhla cca 2,11 milionů tun, podle odborných prognóz se předpokládá, že v horizontu dalších 5 let by se tento údaj mohl přiblížit 2,62 milionů tun. Rychlejšímu nárůstu produkce zabraňuje zejména cena biopolymerů, která se pohybuje kolem (1,6 ÷ 6) €/kg. Pro porovnání cena PP činí

(1 ÷ 1,6) €/kg a PLA (1,6 ÷ 2) €/kg. Z již uvedeného důvodu o úbytku fosilních paliv se dá předpokládat, že se tyto ceny k sobě budou stále více přibližovat. Pro výrobu bioplastů je v současnosti zapotřebí cca 15,7 milionu hektarů, což je ale jen 0,3 % celosvětové zemědělské plochy [20, 21].



Obr. 2.7 Globální produkce bioplastů [21]

Při charakterizování biopolymerů, je nutné zmínit, že se jedná o vysokomolekulární organické látky, které jsou produkovány biochemickými reakcemi z nízkomolekulárních látek, ať už u rostlin, zvířat či mikroorganismů. Oproti tradičním syntetickým polymerům mají biopolymery odlišnou stavbu polymerního řetězce, viz obr. 2.8. V tomto řetězci je vždy obsažen kyslík nebo dusík, díky nimž se tyto materiály mohou biologicky rozkládat a stávají se tedy součástí přírodního cyklu [22].



Obr. 2.8 Schéma makromolekulárního řetězce – zleva syntetický polymer (polyethylen), zprava biopolymer (celulózy) [22]

Biopolymery lze dle původu rozdělit do dvou skupin:

- Biopolymery přírodního původu
- Syntetické biopolymery

Jejich hlavní rozdíl spočívá v jejich získávání. Biopolymery přírodního původu jsou produkovány živými organismy. Rostliny produkují polysacharidy, zvířata proteiny – bílkoviny a v neposlední řadě mikroorganismy (bakterie) produkující polyestery. Syntetické biopolymery jsou vyráběny chemickými reakcemi (syntetizovány) z biomolekul (monomerů) nacházejících se v přírodě [22, 23].

2.4.1 Biopolymery přírodního původu

Tyto biopolymery je možné rozdělit do tří základních skupin na polysacharidy, proteiny a polyestery.

Polysacharidy

Polysacharidy jsou v přírodě hojně rozšířeny a to ve formě celulózy, hemicelulózy, škrobu, ligninu atd. Právě celulóza je nejrozšířenějším polysacharidem a každým rokem je jí vytvořeno cca 1,5 miliardy tun, stejné množství je opět v přírodním cyklu rozloženo. Celulóza je zároveň základním stavebním materiálem buněčných stěn organismů, u kterých může probíhat fotosyntéza. Její obsah se v rostlinách liší, záleží zejména na druhu, stáří a v neposlední řadě na místě (klimatické podmínky), kde rostlina rostla. Druhým nejvíce rozšířeným zástupcem polysacharidů je škrob. Ten je obsažen v zásobních buňkách u brambor, kukuřice, obilí, rýže a dalších plodinách. U rostlin je nepostradatelný neboť jim slouží, jako jejich energetická základna pro růst [22].

Proteiny

Proteiny jsou vysokomolekulární látky, které jsou spolu s nukleovými kyselinami součástí každé živé hmoty. V organismech plní velmi důležité funkce, mezi které patří stavební, transportní, skladovací, ochranné a obranné, slouží také jako zdroj energie. Skupina proteinů může být dále rozdělena na proteiny živočišné a rostlinné. Mezi živočišné patří kolagen, keratin, želatina a kasein, které jsou získávány z vlny, peří nebo hedvábí, zatímco rostlinné proteiny jsou získávány nejčastěji z brambor či sóji [22].

Polyestery

Některé druhy bakterií jsou schopné přeměnit potravu bohatou na uhlík v biopolymery, které se souhrnně nazývají polyhydroxyalkanoáty (PHA). Ty si ukládají ve svých buňkách a slouží jim jako zásobní látky (stejně tak jako u rostlin škrob), které začnou spotřebovávat, pokud nemají dostatek jiné obživy. Průmyslově se přírodní polyestery produkují v bioreaktorech, kde při dosažení požadovaného objemu polyesteru jsou stěny buňky narušeny a polymer je možné separovat. K nejvýznamnějším zástupcům skupiny polyesterů se řadí polyhydroxybutyrát (PHB), polyhydroxyvalerát (PHV) a jejich kopolymer polyhydroxybutyrát-valerát (PHBV). Hlavní výhodou je, že celá výroba je šetrná k životnímu prostředí a je plně využívána řada odpadních produktů, ať už ze zemědělských, tak potravinářských výrob [22]. Navíc tento polymer může svými vlastnostmi konkurovat komerčně velmi využívanému polypropylenu. Jeho uplatnění se nachází zejména v obalovém průmyslu a to v podobě potravinových fólií, kelímků, sáčků atd. Díky dobrým akustickým schopnostem se používá také při výrobě mikrofonů, sluchátek nebo reproduktorů. V zemědělství se používá ve formě fólií, které zakrývají obdělávanou půdu. Jedná se o materiál, který se v závislosti na okolních podmínkách rozkládá během cca 180 dnů a po rozkladu slouží jako zbytková biomasa a další dávka živin pro rostliny. Navíc díky postupné degradaci mohou být do půdy dávkovány pesticidy či hnojiva přidaná do mulčovací fólie. Toto postupné uvolňování je využito i v medicínských aplikacích. Svojí biokompatibilitou neškodí lidskému organismu a tyto materiály mají potenciál pro výrobu různých implantátů i chirurgických nití. Za zmínění jistě stojí výzkum, který probíhal na Vysokém učení technickém v Brně, kde jako vstupní surovinu použili odpadní olej, který se používá při fritování.

Postupnou optimalizací technologie bylo touto cestou vyrobeno, 70 kg čistého polymeru ze 100 kg oleje. Výrobní proces trval tři dny [24].

2.4.2 Syntetické biopolymery

Syntetické biopolymery nejsou samy o sobě produktem živých organismů, ale jejich monomery mají původ v živých organismech a mohou být podrobeny polymeraci. Hlavním představitelem této skupiny je kyselina laktidová (mléčná), která se používá pro výrobu kyseliny polylaktidové (polymléčné), která patří k průmyslově nejrozšířenějším biopolymerům. Dále jsou používány triglyceroly (triglyceridy) a různé aminokyseliny, které však nejsou zdaleka tak hojně užívány jako PLA. Jejich hlavním znakem je biodegradovatelnost [22].

Detailní charakteristika PLA je s ohledem na řešenou problematiku diplomové práce věnována samostatná kapitola 2.5.

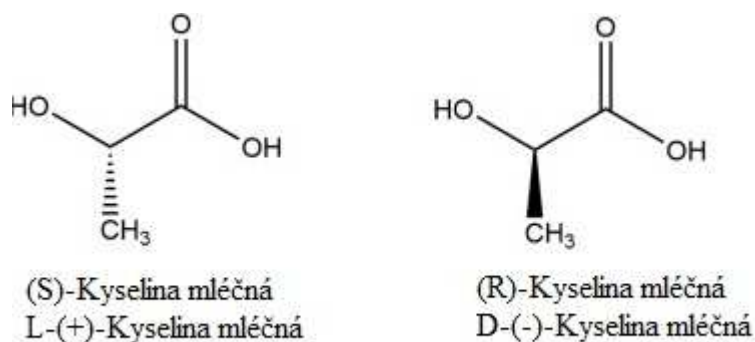
2.5 Kyselina polymléčná

Kyselina polymléčná se vyrábí kyseliny mléčné a řadí se mezi alifatické lineární termoplastické polyestery. Jedná se o biopolymerní matici, která je plně biodegradovatelná a zdravotně nezávadná.

2.5.1 Kyselina mléčná

Kyselina mléčná je v přírodě nejvíce rozšířenou α -hydroxykarboxylovou kyselinou. U člověka či zvířat plní mnoho funkcí, z nichž je nejdůležitější dodávání energie do svalových tkání. Je to čistá bílá krystalická látka, která je dobře rozpustná. Její potenciál a produkce roste zejména ve výrobě biologicky odbouratelných polymerů, kde se používá jako vstupní surovina. Tato kyselina se již uplatnila v potravinářském průmyslu, kde je používána jako aroma či inhibitor růstu bakterií, dále pak v chemickém průmyslu (regulace pH), farmaceutickém a kosmetickém (krémy, čisticí roztoky). Mimo jiné dobře odstraňuje vodní kámen a je tak obsažena v čisticích prostředcích. Kyselina mléčná má ve své molekule uložen uhlík asymetricky (chirálně), to zapříčiňuje optickou aktivitu a její výskyt ve dvou isomerech L- a D-, viz obr. 2.9. Oba isomery mají stejnou molekulární strukturu, chemický vzorec a stejné fyzikální vlastnosti. Jediným rozdílem je, že (S)-kyselina mléčná má mírně pozitivní optickou rotaci a bývá označována také jako L-(+)-

kyselina mléčná. Avšak, koncentrovaný roztok (S)-kyseliny mléčné v rovnováze obsahuje oligomery kyseliny mléčné, což má za následek celkovou negativní rotaci. To mnohdy vede k nejednoznačnému označení, a proto je doporučeno užívat označení R/S nebo L/D a neuvádět značení (+) a (-). Směs obou isomerů při poměru 1:1 se nezývá racemát a označuje se symbolem (±) nebo DL. L-(+)-kyselina mléčná je isomer, který je přirozeně přítomen v lidském těle [25].



Obr. 2.9 Optické isomery kyseliny mléčné [26]

Kyselina mléčná je nejčastěji vyráběna dvěma způsoby a to chemickou syntézou, nebo fermentačním procesem. Při chemické syntéze je zapotřebí jako vstupní suroviny ropy, která prochází rafinací a dalšími procesy. Výsledkem je směs kyseliny mléčné, která obsahuje 50 % D-mléčné kyseliny a 50 % L-mléčné kyseliny, tato koncentrace je ale pro následnou výrobu PLA nevhodná. U druhé uvedené metody lze vyrobit vysoce stereospecifickou kyselinu mléčnou, která může obsahovat jen L nebo D isomer. Druh vyprodukovaného isomeru je závislý na vstupní surovině, použít lze např. melasu, odpadní škrob nebo jiné látky bohaté na sacharidy. Výhody této metody spočívají v nízké energetické náročnosti procesu a využívání obnovitelných odpadních surovin [25, 27].

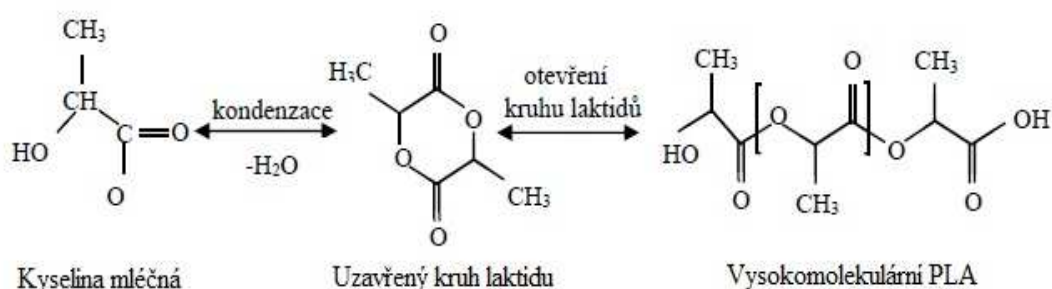
2.5.2 Historie

Kyselina polymléčná neboli polylaktid syntetizoval v roce 1845 Theophile – Jules Pelouze kondenzační metodou. PLA mělo ale jen omezené aplikační možnosti, a to jak kvůli vysoké ceně, tak nízké molekulové hmotnosti. Využívala se zejména pro biomedicínské aplikace, jako biologický materiál, pomocí kterého docházelo k postupnému uvolňování látek. Významný historický mezník nastal v roce 1995, kdy byla připravena první vysokomolekulární PLA pomocí přímé polykondenzace.

V roce 2000 byla oznámena první velkoobjemová výroba PLA (140 000 t). Do té doby byl tento materiál využíván jen pro speciální aplikace, kde se těžko nacházela jiná alternativa. Velkoobjemovou výrobou významně klesla cena tohoto polymeru a dnes se přibližuje komoditní výrobě polymerů [28].

2.5.3 Výroba kyseliny polymléčné

Existují dva hlavní způsoby jak syntetizovat kyselinu mléčnou pro výrobu PLA a to buď polykondenzační reakcí nebo polymerací s otevřením laktidových kruhů. Při polykondenzační reakci nevzniká PLA s dostatečnou molekulovou hmotností, to je zapříčiněno vodou, která je zde utvářena jako vedlejší produkt. Takovýto polymer by měl nevyhovující mechanické vlastnosti. Existují proto rozšířené metody, jak polykondenzací dosáhnout vysoké molární hmotnosti. Za tímto účelem byly vyvinuty metody jako polykondenzace v tavenině následovaná polykondenzací v pevné fázi nebo azeotropická dehydratační polykondenzace. Současná výroba PLA je minoritně zaměřena na polymeraci s otevřením kruhu laktidu, tzv. ROP (ring opening polymerization), viz obr. 2.10. Kyselina mléčná pomocí rozpouštědel začne kondenzovat a utvoří se kruh laktidu. Ten je uzavřený a následnou polymerací se z něho stává kruh otevřený se schopností se řetězit. Tímto způsobem vznikne PLA s vysokou molární hmotností ($< 100\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Výhodou tohoto procesu je, že umožňuje řídit stereochemické složení, na kterém závisí fyzikální vlastnosti, viz kapitola 2.6.4 [29].



Obr. 2.10 Výroba PLA polymerací s otevřením kruhu laktidu [30]

2.5.4 Vlastnosti kyseliny polymléčné

PLA matrice je ve vysokomolekulárním stavu bezbarvá, lesklá a tuhá látka. U optických vlastností je při dosažení amorfní struktury materiál čirý a vysoce lesklý. S rostoucím stupněm krystalinity ztrácí PLA průhlednost a stává se mléčně

zakaleným polymerem. Vyskytuje se ve třech formách Poly-L-Laktid (PLLA), Poly-D-Laktid (PDLA) a Poly-D,L-Laktid (PDLLA) v závislosti na chirální povaze kyseliny mléčné. U PDLLA se jedná o směs obou isomerů v poměru 1:1. Takováto směs se vyskytuje pouze v amorfní formě a nevykazuje žádnou uspořádanost. Kdežto PDLA a PLLA jsou polymery semikrystalické, jejich krystalinita se liší podle zastoupení isomeru ve struktuře. Se zvyšujícím se množstvím isomeru L se zvyšuje stupeň krystalinity, který může u čistého PLLA polymeru dosáhnout až 40 %, je tedy závislý zejména na optické čistotě polymeru, ale také na typu přidaných aditiv [31]. S rostoucí krystalinitou se zvyšuje teplota tání a teplota skelného přechodu, neboť rozrušení uspořádané struktury vyžaduje více tepelné energie, viz tab. 2.1. Detailnější náhled na tuto problematiku je znázorněn v tab. 2.2, kde je PLA matrice rozdělena dle poměrů isomeru L/D. Je patrné, že obě uvedené přechodové teploty se snižují s rostoucím obsahem isomeru D. PLLA je dnes více rozšířenou i žádanou verzí PLA, z důvodu přítomnosti krystalické struktury vykazuje lepší mechanické i tepelné vlastnosti. Naopak PDLLA je více využívána v medicínských aplikacích, při poměru isomeru 50/50 je typická svou rychlejší degradací oproti PLLA a PDLA [32].

Tab. 2.1 Typické vlastnosti třech forem PLA [33]

Vlastnosti	PLLA	PDLA	PDLLA
Hustota [kg/m ³]	1290	1248	1250
Teplota skelného přechodu [°C]	55 ÷ 80	40 ÷ 50	43 ÷ 53
Teplota tání [°C]	173 ÷ 178	120 ÷ 150	-
Teplota degradace [°C]	~ 200	~ 200	185 ÷ 200

Tab. 2.2 Vliv poměru isomeru L a D na teplotu skelného přechodu a teplotu tání [34]

Poměr L/D	T _g [°C]	T _{p,m} [°C]
100/0	63	178
95/5	59	164
90/10	56	150
85/15	56	140
80/20	56	125

Kyselina polymléčná disponuje dobrými mechanickými vlastnostmi, které lze porovnávat s komoditně rozšířenými termoplasty. Je to polymer, který je tuhý, pevný, avšak vykazuje nízkou tažnost a vysokou křehkost. V následující tab. 2.3 jsou

uvedeny průměrné hodnoty základních mechanických vlastností pro materiály PET a PS, které jsou z aplikačního hlediska ve vybraných případech konkurencí PLA. Všechny tyto vlastnosti se mohou mírně lišit v závislosti na stupni krystalizace a molekulové hmotnosti [35].

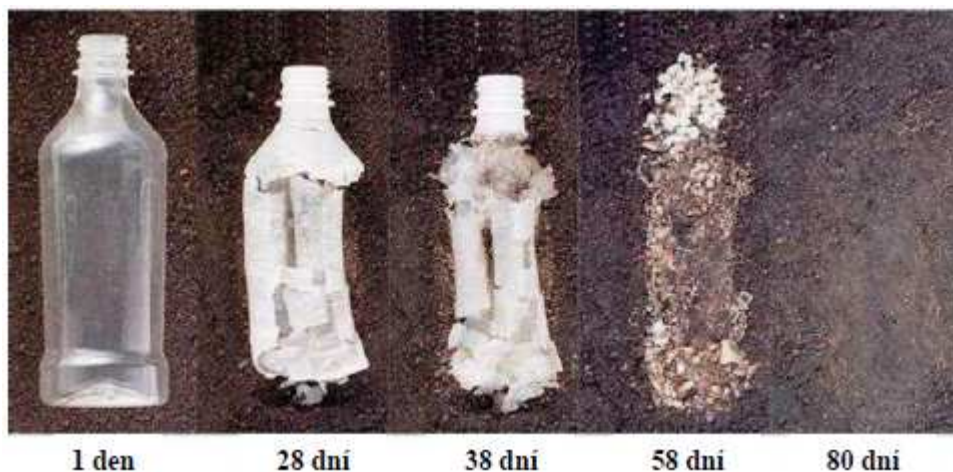
Tab. 2.3 Typické mechanické vlastnosti PET, PS a PLA [35]

Vlastnosti	PET	PS	PLA
Pevnost v tahu [MPa]	57	45	68
Tažnost [%]	300	3	4
Pevnost v ohybu [MPa]	88	76	98
Modul pružnosti v ohybu [MPa]	2700	3000	3700
Teplota měknutí dle Vicata [°C]	79	98	58

2.5.5 Biodegradace kyseliny polymléčné

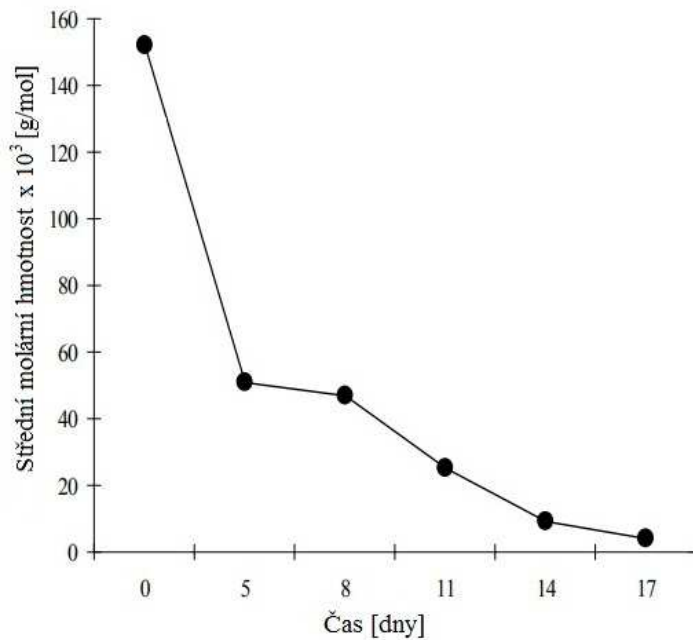
Kyselina polymléčná je na rozdíl od jiných standardně používaných komoditních polymerů (PP, PE, PS) v důsledku působení mikroorganismů, chemických a fyzikálních vlivů plně biodegradovatelná. Biodegradace probíhá hydrolýzou esterových vazeb kyseliny mléčné, která je následně rozkládána za pomoci mikroorganismů na vodu a oxid uhličitý. Dochází k štěpení řetězce o vysoké molekulové hmotnosti na řetězce s nižší molekulovou hmotností (oligomery) a v závěru až na kyselinu mléčnou. Mezi nejdůležitější parametry v procesu biodegradace patří vlhkost a teplota okolí, kdy při jejich zvýšení dochází k urychlování reakce. Proces je také ovlivněn provzdušněním a kyselostí půdy [22]. Bylo zjištěno, že při zvýšené okolní teplotě 60 °C a relativní vlhkosti 20 %, trvá plné odbourání PLA na oxid uhličitý a vodu 2,5 měsíce. Při zachování vlhkosti a změny teploty na 25 °C se proces již razantně prodlužuje a to na 4,8 let. Při dalším snížení teploty na 4 °C a zvýšené vlhkosti 100 %, by rozklad trval i více než 10 let [36]. Důležitou roli hraje teplota skelného přechodu, kdy při jejím překročení dochází k výraznému urychlení rozkladu. Výhodou je, že při běžném kompostování se teplota pohybuje okolo 60 °C až 70°C, vlhkost bývá větší než 90 % a biodegradace je tímto značně urychlena. Úplný rozklad materiálu byl za těchto podmínek zaznamenán v průběhu (10 ÷ 12) týdnů, viz obr. 2.11. Naopak vzhledem k teplotním výkyvům a nedostatečnému prokysličení není vhodné tento polymer skládkovat. Biodegradaci rychleji podléhá PDLA kvůli poměru isomerů v jejím řetězci. Svůj podíl zde uplatňuje také makrostruktura, kdy v materiálu chybí krystalické domény a amorfní

část je rychleji rozkládána. Biodegradabilita může být urychlena mísením PLA se škrobem, který degradaci podléhá rychleji. Výhodou této kombinace je celková nižší cena za výsledný polymer, avšak značnou nevýhodou je jeho křehkost, kterou lze potlačit přidáním plastifikačních činidel [37].



Obr. 2.11 Biodegradace PLA za zvýšených podmínek vlhkosti a teploty prostředí [38]

Zajímavých výsledků bylo dosaženo při zkoumání biodegradace PLA v reálných podmínkách kompostování. Kompost, do kterého se umístila fólie z PLA asi 1 metr hluboko, měl následující složení: 32 hm. % odpad ze zeleniny, 17 hm. % dřevěné štěpky, 17 hm. % ovocné slupky, 17 hm. % kokosové skořápky a 17 hm. % starého kompostu. Podmínky při kompostování: teplota ($45 \div 70$) °C, vlhkost ($45 \div 55$) % a pH $4 \div 8$. V rámci výzkumu bylo zjištěno, že již po 5 dnech testování došlo ke změně barvy a tvaru PLA fólie. To mohlo být zapříčiněno teplotou kompostování, která se zvýšila nad teplotu skelného přechodu materiálu ($T_g = 59$ °C). V osmém dni se fólie stala křehkou a začala se v důsledku snížení molekulové hmotnosti rozpadat. V dalších dnech fólie nadále křehla a rozpadala se na menší částice. Po 17 dnech zbylo z PLA jen pár malých kousků, které už nemohly být podrobeny kontrole a po 34 dnech nebyly zaznamenány žádné částice. Největší úbytek molekulové hmotnosti byl naměřen během prvních 5 dní, viz obr. 2.12. Dalším výsledkem výzkumu je předpoklad, že mikroorganismy, které se nachází v kompostu, spotřebovávají menší polymerní fragmenty a kyselinu mléčnou jako zdroj energie [39].



Obr. 2.12 Závislost střední molární hmotnosti na čase při biodegradaci PLA fólie [39]

2.5.6 Využití kyseliny polyléčné

Obalový průmysl

Kyselina polyléčná je dnes nejvíce využívána v obalovém průmyslu, udává se, že je to dokonce 70 % výroby. Hlavním důvodem je znečišťování planety právě tímto druhem odpadu. Vzhledem k jeho transparentnosti, odolnosti vůči UV záření a propustnosti pro plyny se stává ideálním materiálem pro balení potravin. Není vhodný pro výrobu lahví, v kterých se nachází sycené nápoje a to právě z důvodu vysoké propustnosti plynů, která je 3x větší než u PP a dokonce 10x větší než u PET. Nejčastějšími výrobky jsou kelímky na pití studených nápojů, jogurtové kelímky, potravinové fólie, vaničky pro zeleninu a ovoce, misky, talíře, příbory na jedno použití, či láhve na vodu (viz obr. 2.13) [23, 40].

Zemědělství

I v tomto odvětví nachází PLA své uplatnění. Používá se hojně pro výrobu mulčovací fólie, do kterých mohou být přidány pesticidy či hnojiva, která jsou pomocí pozvolné biodegradace postupně dávkována do půdy. Stejně tak se mohou ve fólii vyskytovat semena trav, tímto způsobem je možné zatravňovat příkré břehy. Technologií vstřikováním se vyrábějí květináče a jiné nádoby pro rostliny a stromky [22].

Elektronika

V této oblasti nemělo PLA tak velké zastoupení, ačkoliv velké mezinárodní společnosti již začaly investovat do biodegradovatelných polymerů. Například firma Sony vyrobila walkman, který je složen z 85 % PLA a 15 % alifatických uhlovodíků. Fujitsu vyrábí vstřikováním počítačové klávesnice, zatímco Sanyo Electric Co., Ltd. vyrábí kompaktní disky a udává, že na výrobu 10 CD je zapotřebí jednoho klasu kukuřice [40].

Chirurgické nitě

Zprvu byla biodegradace u PLA hodnocena jako její velká nevýhoda, která spolu s cenou bránila širšímu využití. Zhruba v polovině 20. století se nevýhoda změnila ve velkou přednost, neboť bylo doporučeno využívat tento materiál ve zdravotnictví a to v podobě chirurgických nití. Dnes se více používá kopolymer vyrobený z 90 % glykoidu a 10 % L-laktidu (PLGA). Tyto biodegradovatelné stehy mohou být krátkodobě/dlouhodobě vstřebatelné, další možností je potahování povrchu antibakteriální vrstvou, která chrání ránu před záněty. Stehy jsou lidským tělem odbourávány a ztrácí svou pevnost, až je zbylý polymer vstřebán a metabolizován. Dají se použít jak pro šití kůže, sliznice dutiny ústní tak i pro oční chirurgii [41]. Využití kopolymeru PLGA je podrobováno výzkumu, aby se v praxi mohl uplatňovat jako také médium pro růst kmenových buněk. Jeho další využití by mělo spočívat v obnovování přetržené nervové dráhy míchy, a například univerzita v Tallahassee pracuje na studii pěstování funkční plicní tkáně, na bázi PLGA pěny [42].

Implantáty

Při zlomeninách jsou kosti standardně uchycovány a stabilizovány nejrůznějšími kovovými implantáty. Ty disponují daleko lepšími mechanickými vlastnostmi, avšak nevýhodou je, že po zahojení se v některých případech musí z těla vyjmout. Při použití šroubů z PLLA je tato nevýhoda odstraněna, šroub je tělem absorbován, až postupně zcela zmizí. K tomuto účelu se například používají šrouby s obchodním označením BioScrew® (viz obr. 2.14). Navíc při degradaci je polymer transportován do zlomené kosti, kde napomáhá hojení [42, 43].



Obr. 2.13 Různorodé využití PLA [44]



Obr. 2.14 Šrouby BioScrew [43]

3 Experimentální část

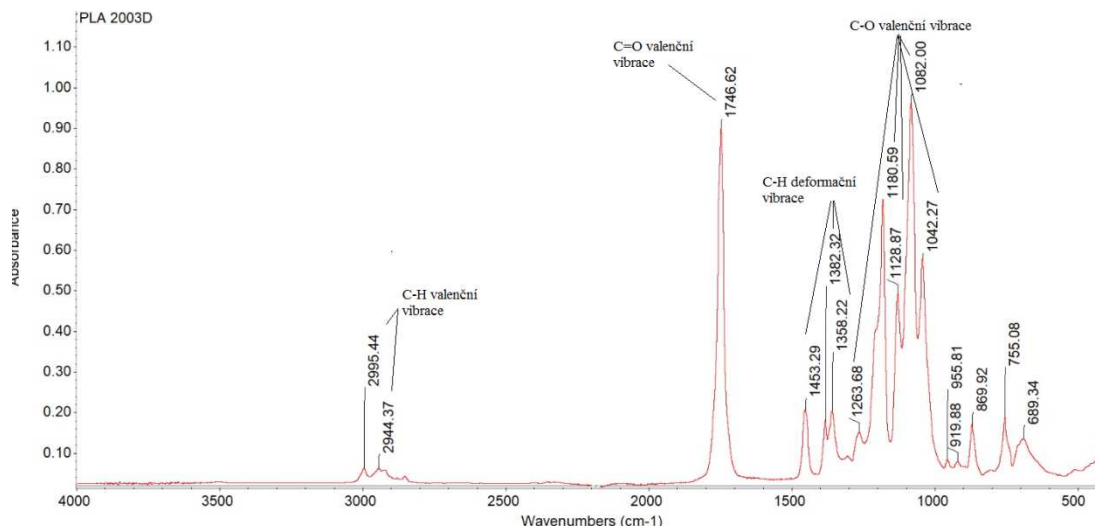
Experimentální část diplomové práce se zabývá studiem vlastností a strukturních změn kompozitů na bázi PLA s přidavkem kávové sedliny, jakožto částicovým plnivem. Druhotným cílem je porovnání způsobů výroby kompozitních systémů, které byly použity pro jejich přípravu a výrobu normalizovaných zkušebních těles. V prvním případě byla směs PLA a plniva o koncentraci 5, 10 a 15 hm. % kompondována na přístroji Collin Lab-Line ZK 25E, granulována na lince ECON EWA 10 a následně vstřikována do dutiny formy na stroji Arburg Allrounder 270 S 400-100, což odpovídá běžnému průmyslovému zpracování. Z důvodu nerovnoměrné dispergace částic plniva nebylo možné na kompoundačním stroji vyrobit struktury s vyšším hmotnostním obsahem plniva. Druhý způsob přípravy kompozitních struktur byl realizován pomocí laboratorní mikro kompounderu Xplore MC 15 HT a materiál byl následně vstřikován do formy na laboratorním vstřikovacím stroji Xplore IM12. Tímto způsobem byly vyrobeny kompozitní systémy o koncentraci kávové sedliny 5, 10, 15 a 20 hm. %.

3.1 Charakteristika použité biopolymerní matrice

Pro experimentální výzkum byl zvolen biopolymer PLA s obchodním označením Ingeo™ 2003D, který je vyráběn firmou Nature Works LLC. Jedná se o polymer vhodný zejména pro technologii vytlačování. S ohledem na navazující výzkum, který by se měl zabývat studiem využití těchto biokompozitních materiálů pro výrobu dílů aditivními technologiemi (fused filament fabrication - FFF), byla zvolena právě matrice vhodná pro extruzi (výrobu filamentů). Biopolymer Ingeo 2003D je termoplast, který pochází z obnovitelných zdrojů a je předurčen zejména pro použití v obalovém průmyslu. Doporučován je pro balení čerstvých potravin, vyrábí se z něj např. vaničky na potraviny, jednorázové nádoby, lahve, šálky pro studené nápoje atd. Tento transparentní biopolymer, který se vyznačuje vysokou molární hmotností, lze kromě technologie vytlačování zpracovávat také vstřikováním. Typické vlastnosti biopolymernu Ingeo 2003D jsou uvedeny v tab. 3.1 [45]. Identifikace organických sloučenin biopolymeru je zřejmá z infračerveného spektra, viz obr. 3.1. Získané hodnoty vibračních energií souvisí s pevností chemických vazeb tedy s molekulovou strukturou. Infračervené spektrum bylo získáno odrazovou technikou na zařízení Nicolet iS10 pomocí metody vícenásobné

zeslabené úplné reflexe záření na fázovém rozhraní vzorku s krystalem diamantu. Měření bylo provedeno ve spektrálním rozsahu vlnočtů ($4000 - 400$) cm^{-1} , s 32 skeny, rozlišením $4,0 \text{ cm}^{-1}$ a ATR korekcí.

Z důvodu navlhavosti PLA byl tento materiál před kompondací sušen ve vakuové sušárně Maguire LPD-100 po dobu 10 hodin při teplotě $50 \text{ }^\circ\text{C}$.



Obr. 3.1 FTIR spektrum biopolymeru PLA Ingeo 2003D

Tab. 3.1 Typické vlastnosti PLA Ingeo™ Biopolymer 2003D [45]

Ingeo 2003D			
Vlastnost	Hodnota	Jednotka	ASTM metoda
Hustota	1240	kg/m^3	D792
Hmotnostní index toku taveniny MFR (210/2,16)	6	g/10min	D1238
Pevnost v tahu	60	MPa	D882
Napětí v tahu při přetržení	53	MPa	D882
Modul pružnosti v tahu	3500	MPa	D882
Jmenovité poměrné prodloužení při přetržení	6	%	D882
Vrubová houževnatost podle Izoda	16	J/m	D256

3.2 Charakteristika plniva

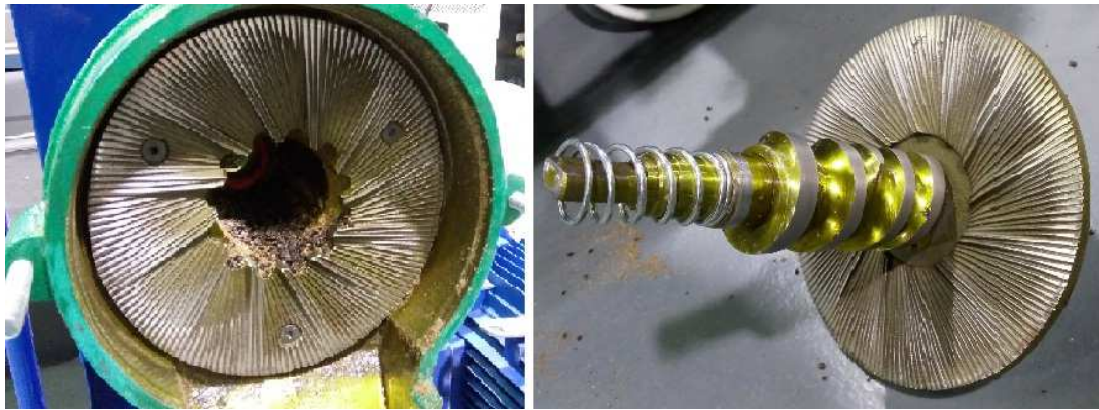
Pro výrobu kompozitních struktur bylo využito částicového plniva na bázi kávové sedliny. Použitá kávová sedlina pochází z kávovníku arabského (*coffea arabica*). Tato rostlina původně pochází ze severovýchodní Afriky, v divoké populaci se typicky nachází v podrostu horských lesů a na březích vodních toků v nadmořských výškách až 2000 metrů. Je to stále zelený keř až strom, který dorůstá

výšky (5 až 8) metrů. Dnes je pěstován v klimaticky příhodných oblastech celého světa, kde mezi jeho největší producenty patří Kolumbie, Brazílie, Mexiko, Indie, Indonésie a Pobřeží slonoviny. Káva náleží v současnosti mezi nejhodnotnější světové vývozní komodity. Kávovník arabský je nejvýznamnějším druhem a podílí se na celkové světové produkci kávy (66 až 70) %, zbytek připadá především na kávovník statný (*Coffea canephora*) [46].

Kávová sedlina je odpadním materiálem při výrobě kávy (horkého nápoje), z čehož plyne, že toto plnivo má velmi nízkou cenu a jiné komerční využití, které by eventuelně mohlo výkupní cenu navyšovat, není známo. Před výrobou kompozitních systému bylo toto plnivo průběžně sušeno (sušení zabraňuje tvorbě plísně) a následně namleto na menší rozměry z důvodu příliš nerovnoměrné velikosti jeho částic. Za tímto účelem byl použit talířový mlýn sestavený na TU v Liberci, který je využíván na mletí přírodních materiálů, viz obr 3.2. Mezi hlavní části stroje patří pohon, násypka, pevný mlecí talíř, šnek s otočným mlecím talířem a jeho regulací přitlaku, viz obr 3.3. Do násypky byla vložena kávová sedlina, kterou odváděl šnek na otočný mlecí talíř (60 ot/min). V důsledku zvýšeného přitlaku tohoto talíře bylo docíleno získání rozměrově menších částic o průměrné velikosti 38 μm . Takto rozměrově upravené částice kávové sedliny byly následně před kompondací kompozitu vloženy do horkovzdušné sušárny Venticell a sušeny po dobu 10 hodin při teplotě 100 °C za účelem snížení obsahu vlhkosti, která negativně ovlivňuje zpracovatelské, ale i výsledné vlastnosti vstříkovaných dílů. Toto zařízení disponuje nucenou cirkulací vzduchu, která zaručuje homogenní rozložení teploty během procesu sušení.



Obr. 3.2 Mlýn (vlevo) a mletá kávová sedlina (vpravo)

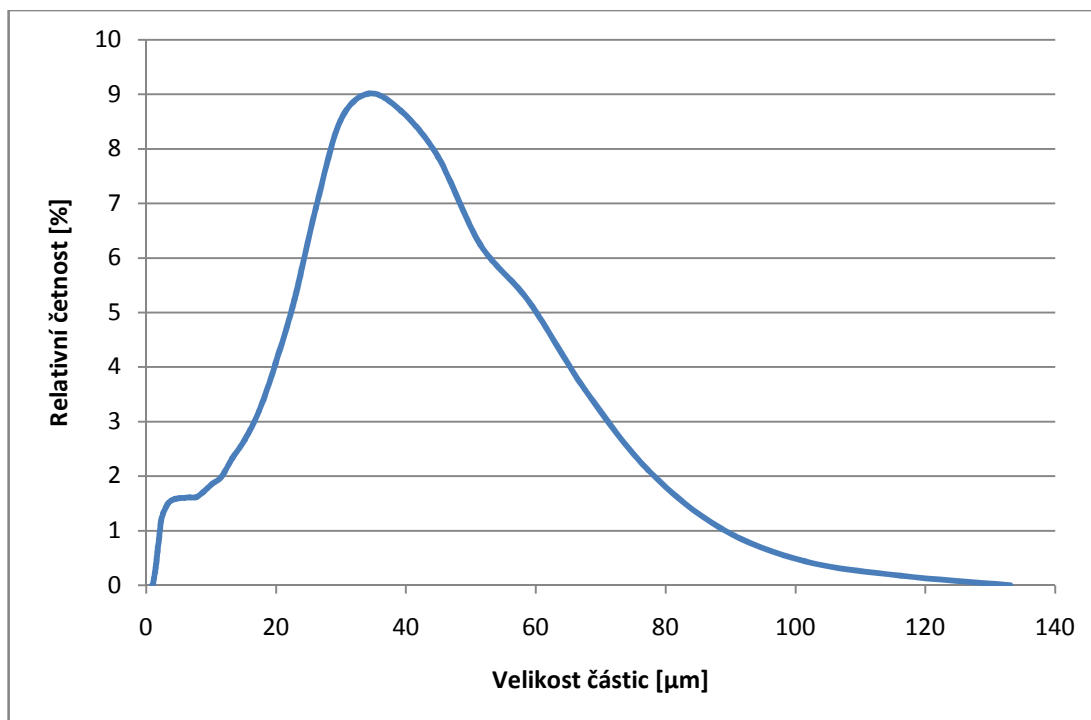


Obr. 3.3 Mlecí talíř pevný (vlevo) a otočný se šnekem (vpravo)

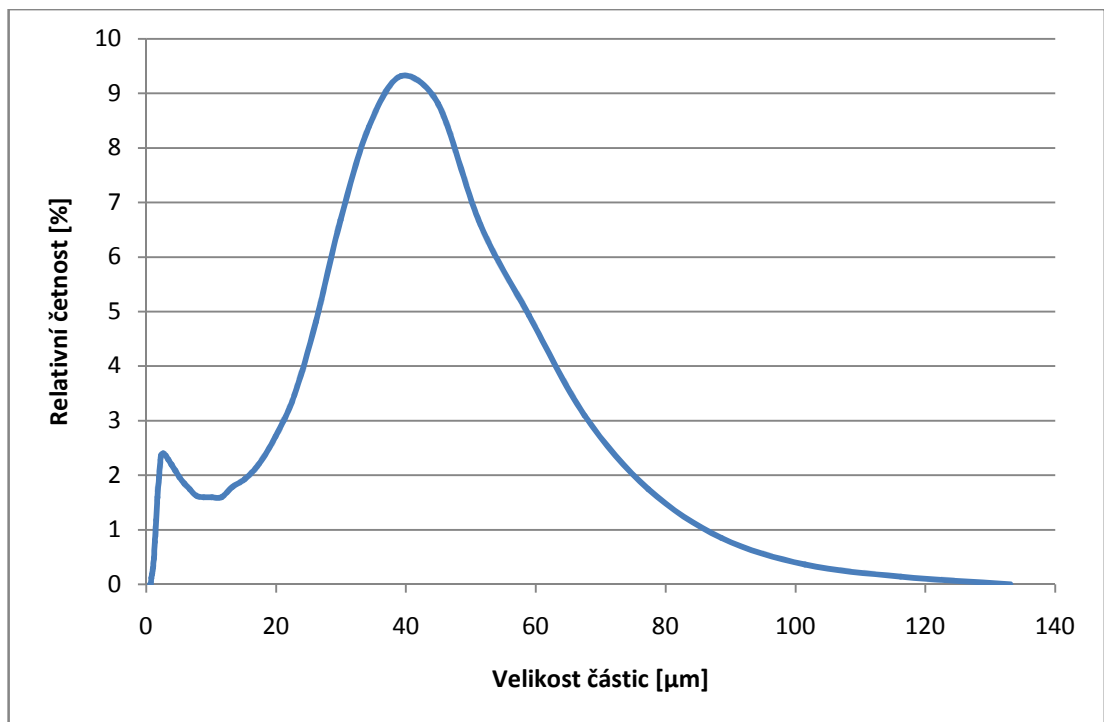
Distribuce velikosti částic kávové sedliny byla stanovena na analyzátoru Horiba LA-920 (viz obr 3.4), který využívá optický systém: helium neonový laser o výkonu 1 mW a wolframovou lampu o výkonu 50 W. Laser měří lépe velké částice, zatímco wolframová lampa je určena pro měření menších částic, neboť laser využívá větší vlnovou délku než lampa. Čím kratší je vlnová délka světla, tím menší částice lze měřit. Touto kombinací lampy a laseru lze měřit částice o velikosti $(0,02 \div 2000)$ μm . Při dopadu světla na částici dochází k difrakci a světlo se rozptyluje ve všech směrech. Menší částice způsobují větší rozptyl do stran. Z tohoto důvodu má přístroj 1 křemíkovou fotodiodu rozdělenou do 75 sekcí na kruhovém detektoru a dalších 12 přidaných křemíkových diod za účelem přesnějšího měření. Částice mohou tvořit aglomeráty, které by značnou mírou znehodnotily výsledek měření. Pro rozbití těchto shluků je v systému uložena vysokofrekvenční ultrazvuková sonda o frekvenci 20 kHz [47]. Před samotným měřením byla cirkulační komora analyzátoru, do které jsou vkládány částicové vzorky, 3krát propláchnuta destilovanou vodou. Poté bylo do cirkulačního systému nalito cca 200 ml destilované vody, následovala kalibrace čoček a laseru. Po úspěšné kalibraci byla do násypky přidána kávová sedlina o hmotnosti cca 1 g. Na závěr bylo provedeno automatické měření, jehož výstupem byla hodnota mediánu velikosti částic, jejich samotná velikost a procentuelní četnost v měřeném vzorku. Z těchto hodnot byla sestrojena distribuční křivka, viz obr. 3.5 a obr. 3.6. Měření proběhlo na 2 náměrech částic rozemleté kávové sedliny.



Obr. 3.4 Analyzátor velikosti částic Horiba LA-920

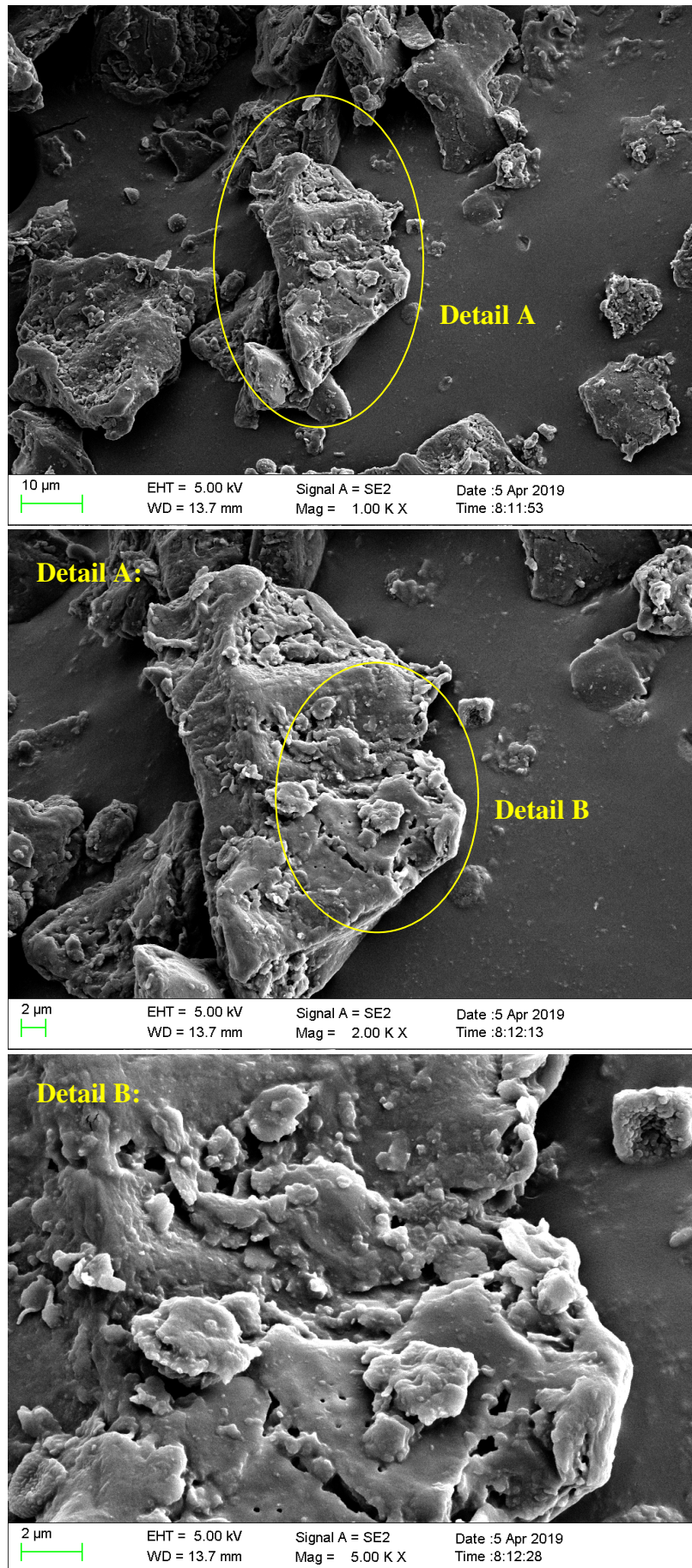


Obr. 3.5 Distribuční křivka velikosti částic kávové sedliny z prvního měření



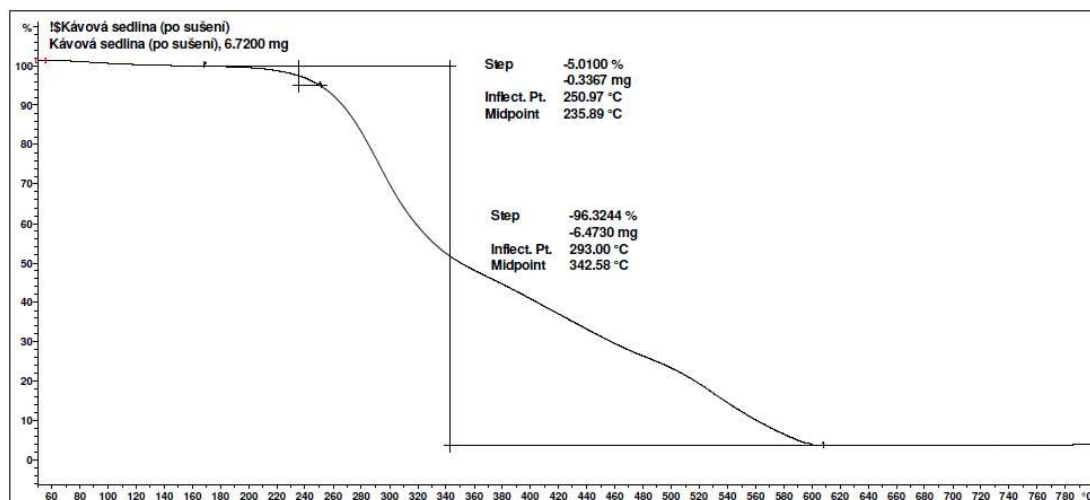
Obr. 3.6 Distribuční křivka velikosti částic kávové sedliny z druhého měření

U prvního měření byl zaznamenán medián velikosti částic, který činí $27 \mu\text{m}$ a u druhého $26 \mu\text{m}$. Největší relativní četnost byla naměřena u velikosti částic $37 \mu\text{m}$ (stanoveno z prvního měření) respektive $39 \mu\text{m}$ (stanoveno z druhého měření). Distribuční křivky nemají teoreticky hladký průběh, u obou provedených měření lze sledovat nárůst relativní četnosti částic o rozměrech cca $3 \mu\text{m}$, následovaný poklesem, zejména u druhého měření. Příčinou mohou být částice kávové sedliny, které byly více křehké a při mletí se rozmělnily na částice menších rozměrů. Obrazová analýza velikosti částic kávové sedliny a jejího povrchu je zdokumentována pomocí elektronové mikroskopie na obr. 3.7. Způsob zhotovení mikroskopických snímků odpovídá popisu přípravy vzorků pro analýzu lomové struktury uvedené v kapitole 3.5.



Obr. 3.7 Částice kávové sedliny a detail jejich povrchu (SEM)

Jelikož je kávová sedlina organického původu, mohla by při kompondaci nebo vstřikování kompozitních struktur za působení vysokých teplot degradovat. Pro zjištění teploty degradace, která předurčuje maximální teplotu při zpracování, byla provedena termogravimetrická analýza (TG). Záznam termogramu je zobrazen na obr. 3.8. Z měření bylo zjištěno, že kávová sedlina začíná degradovat při 236 °C, pod touto teplotou lze kompozit zpracovávat, aniž by docházelo k tepelnému rozkladu plniva. Způsob stanovení teploty degradace odpovídá postupu uvedenému v kapitole 3.6.6 zabývající se degradací kompozitních struktur.



Obr. 3.8 Termogram kávové sedliny

3.3 Průmyslová příprava kompozitů a zkušebních těles

Průmyslová příprava kompozitních zkušebních těles je reprezentována kompondérem Collin, granulační jednotkou ECON a vstřikovacím strojem Arburg. Pro označení této technologie výroby bude v experimentálním výzkumu uváděna zkratka „C-E-A“ (Collin - ECON - Argurg).

3.3.1 Kompoundace a granulace

Kompoundace částicových biokompozitních struktur byla zhotovena na stroji Collin Lab-Line ZK 25E, který disponuje dvoušnekovým extrudérem se segmentovými šneky (dopravní zónou, hnětacími disky a míchacími elementy), viz obr. 3.9, o průměru 25 mm a délce 36D. Kompoundace proběhla při 150 ot/min, teplotní profil tavící komory včetně ventilu a trysky je popsán v tab. 3.2. Do násypky

byl vložen granulát biopolymerní matrice, který byl odebírán šnekem do tavicí komory. Vlivem teplotního účinku a tlaku vyvolaného rotací šneku byl materiál plastifikován. Bočním dávkovačem byla do PLA matrice volumetricky přidávána kávová sedlina (ve střední části šneku) tak, aby byly připraveny kompozitní struktury o obsahu 5, 10 a 15 hm. % kávové sedliny. Vytlačovaný materiál byl odřezáván nožovou hlavou rychlostí 2000 ot/min, která je součástí granulační jednotky ECON EWA 10. Na obr. 3.10 je vidět kompoundér s navazující granulační linkou. Tuto granulační jednotku je možné použít jak pro granulaci za tepla, tak za studena (po přestavění stroje). Pro experiment byla zvolena metoda granulace za tepla z toho důvodu, že výsledný granulát není třeba následně sušit a lze ho bezprostředně po výrobě vstříkovat. Pokud by byla použita studená granulace, materiál by vlivem nasákavosti musel být dodatečně sušen, což by prodlužovalo a finančně zatěžovalo celý výrobní proces. Z nožové hlavy byl granulát unášen proudem vzduchu potrubím až do cyklónu (otáčky ventilátoru 2800 ot/min), po celé této trase byl chlazen studeným vzduchem. Z cyklónu se sypal granulát do nádoby a byl připraven pro výrobu normalizovaných zkušebních vzorků technologií vstříkování.

Tab. 3.2 Teplotní profil dvoušnekového extrudéru

Teplotní profil								
násypka	6. zóna	5. zóna	4. zóna	3. zóna	2. zóna	1. zóna	ventil	tryska
40 °C	145 °C	150 °C	160 °C	165 °C	165 °C	160 °C	160 °C	165 °C



Obr. 3.9 Detail segmentových šneků extrudéru Collin Lab-Line ZK 25E



Obr. 3.10 Kompoundační a granulační linka

3.3.2 Vstřikování zkušebních těles

Z granulátu byly vstřikováním vyrobeny víceúčelová zkušební tělesa typu A (tvar oboustranných lopatek) dle ČSN EN ISO 3167 na vstřikovacím stroji Arburg Allrounder 270 S 400-100 (viz obr. 3.11). Zkušební tělesa byla vyrobena v univerzální dvoudeskové vstřikovací formě s vyměnitelnou tvarovou vložkou (viz obr. 3.12). Vstřikování zkušebních těles bylo provedeno v souladu s ČSN EN ISO 294-1 za podmínek uvedených v tab. 3.3 [48]. Tímto způsobem byly zhotoveny tělesa z čisté matrice a biokompozitní systémy s obsahem kávové sedliny 5, 10 a 15 hm. %. Víceúčelová zkušební tělesa byla pro měření rázových a ohybových vlastností mechanicky obrobena na tělesa o rozměrech (80 x 10 x 4) mm.



Obr. 3.11 Vstřikovací stroj Arburg 270 S 400-100

Tab. 3.3 Technologické podmínky vstřikování

Parametr	Hodnota	Jednotka			
Teplota temperačního média formy	20	°C			
Doba cyklu	60	s			
Doba dotlaku	40	s			
Velikost dotlaku	50	MPa			
Velikost dávky	36	cm ³			
Bod přepnutí na dotlak	11	cm ³			
Vstřikovací rychlost	25	cm ³ /s			
Obvodová rychlost šneku	20	m/min			
Uzavírací síla formy	400	kN			
Teplotní profil tavící komory stroje					
Násypka	4. zóna	3. zóna	2. zóna	1. zóna	tryska
35 °C	175 °C	185 °C	190 °C	190 °C	195 °C



Obr. 3.12 Tvarová vložka univerzální dvoudeskové vstřikovací formy

3.4 Laboratorní příprava kompozitů a zkušebních těles

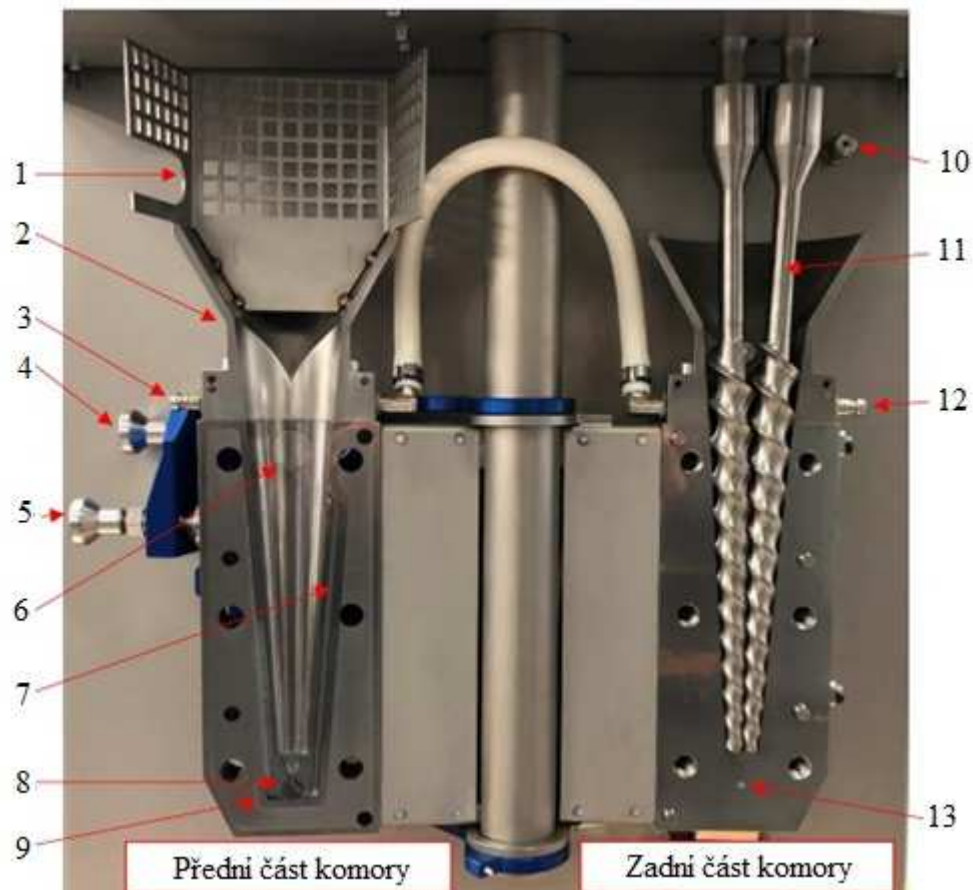
Laboratorní příprava kompozitních zkušebních těles je reprezentována mikro kompoundérem a vstřikovacím strojem Xplore. Stejný název bude v experimentálním výzkumu užíván pro tuto výrobní technologii.

3.4.1 Laboratorní kompondace

Pro kompondaci byl použit mikro kompounder Xplore MC 15 HT (viz obr. 3.13 a obr. 3.14), který je určen zejména pro rychlé a efektivní míchání malého množství viskózního materiálu (do 15 ml) s různými druhy přísad a plniv (včetně pevných částic). Používá se především v laboratořích při vývoji materiálů.



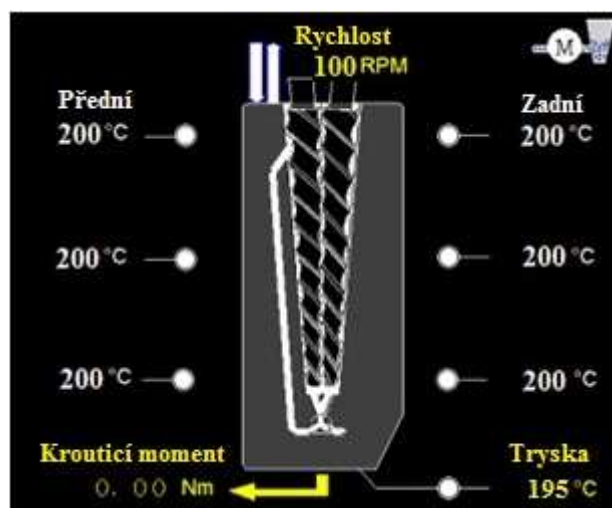
Obr. 3.13 Mikro kompounder Xplore MC 15 HT [49]



Obr. 3.14 Pracovní části mikro kompounderu Xplore MC 15 HT

- 1) kryt komory, 2) vodou chlazená horní násypka, 3) výstup vody z chlazené násypky, 4) zajišťující čep pro vodou chlazenou desku, 5) zajišťující čep pro přední polovinu komory, 6) zátka plnění komory, 7) recirkulační kanál, 8) ventil pro řízení toku taveniny, 9) extruzní kanál, 10) konektor pro plyn, 11) míchací šneky, 12) vstup vody do chlazené násypky, 13) teplotní čidlo taveniny [49]

Při kompondaci byl do vodou chlazené násypky dodáván polymer PLA s částicemi kávové sedliny a připraven kompozitní materiál o obsahu (5, 10, 15 nebo 20) hm. % plniva. Při laboratorní kompondaci byly použity standardní soufázové kónické šneky o celkové délce 336 mm, míchací délce 172 mm a průměru $(22 \div 9)$ mm s otáčkami 100 ot/min. Pracovní komora je dělena na 3 nastavitelné teplotní zóny (horní, střední a spodní), přičemž tyto jsou dále rozděleny na přední a zadní zónu komory. Tímto vznikne 6 míst s řízenými teplotami. Poslední 7. zónu tvoří teplota taveniny na výstupu. Nastavený teplotní profil je patrný z obr. 3.15. Uvnitř komory se nachází vestavěný recirkulační kanál, díky kterému byla tavenina nejprve promíchána a následně (po ustálení krouticího momentu na šnečích) extrudována. Ustálení krouticího momentu značí dobré roztavení materiálu a homogenní rozložení částicového plniva. Recirkulační ventil řídí tok taveniny, jeho otočením se recirkulační kanál uzavře a materiál může být extrudován do volného prostoru nebo do pracovní komory vstřikovacího stroje.

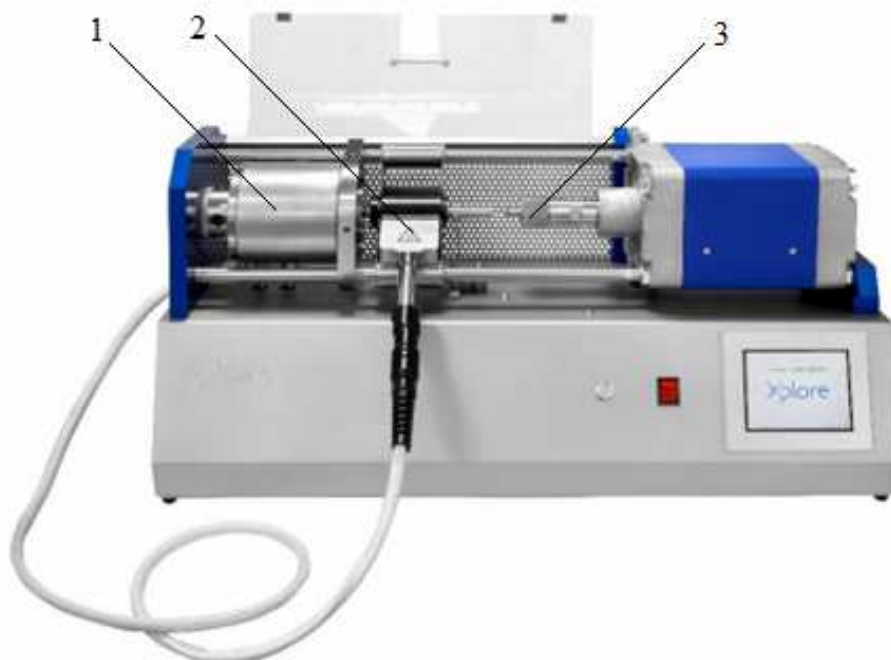


Obr. 3.15 Teplotní profil komory a trysky

3.4.2 Vstřikování zkušebních těles

Pro vstřikování zkušebních těles byl použit vstřikovací stroj Xplore IM12 (viz obr. 3.16) s pracovní komorou o teplotě 200 °C, která byla naplněna taveninou plastu z mikro komponderu Xplore MC 15 HT. Pracovní komora s tryskou byla následně axiálně přitlačena na formu pomocí pístu vzduchového válce, který rovněž tlakem vyvodil axiální pohyb pístu v komoře a vstřik taveniny do dutiny formy. Procesní parametry jsou uvedeny v tab. 3.4. Po dokončení vstřikovacího cyklu byla z držáku formy tělesa uvolněna a vyjmuta. Pro vstřikování byly použity formy pro výrobu

zkušebních těles typu B dle ČSN EN ISO 3167 a zkušebních těles o rozměrech (80 x 10 x 4) mm, viz obr. 3.17.



Obr. 3.16 Vstříkovací stroj Xplore IM12 [49]

- 1) držák formy, 2) pracovní (vstříkovací) komora s pístem,
- 3) vzduchový válec s pístem



Obr. 3.17 Vstříkovací formy pro vstříkovací stroj Xplore IM12

Tab. 3.4 Procesní parametry při výrobě zkušebních těles

Tělesa typu B		Tělesa o rozměrech (80 x 10 x 4) mm	
Pneumatický tlak [MPa]	Čas [s]	Pneumatický tlak [MPa]	Čas [s]
Fáze vstříku			
0,45	2,0	10,5	2,0
Fáze dotlaku			
1,4	25	1,4	10,0

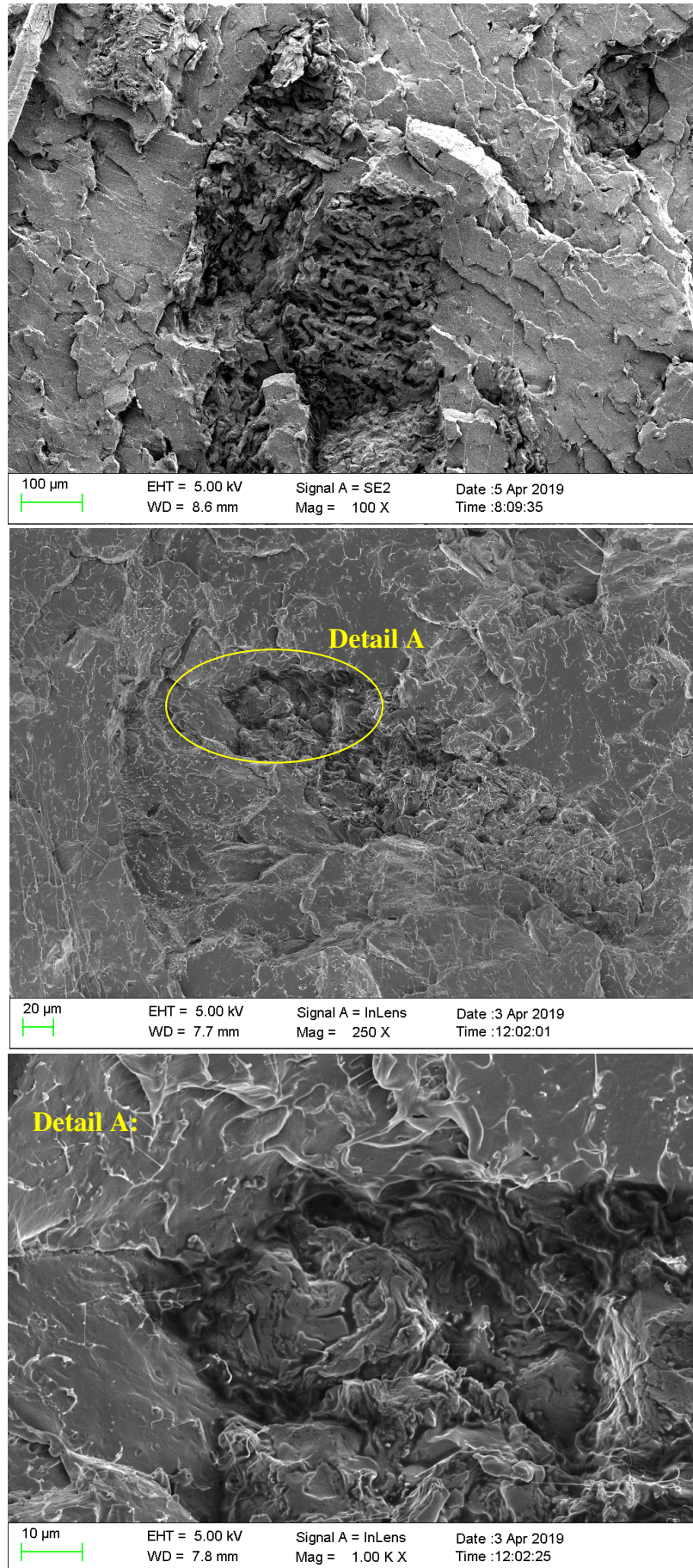
3.5 Struktura kompozitního systému

Vnitřní struktura kompozitního systému byla analyzována na lomové ploše dílu pomocí skenovacího elektronového mikroskopu Carl Zeiss Ultra Plus (viz obr. 3.18). V komoře přístroje se při měření nachází vakuum a na vzorek dopadá elektronový svazek, který vytváří obraz interakcemi se zkoumaným preparátem. Před měřením byly na terčíky (držáky) umístěny zkoumané vzorky, u kterých následovalo pokovení platinou o tloušťce 3 nm pro docílení lepšího odrazu elektronů. K pokovení bylo použito přístroje Quorum Q150R ES (viz obr. 3.18). Stojánek s terčíky byl následně nakonec vložen do komory elektronového mikroskopu.

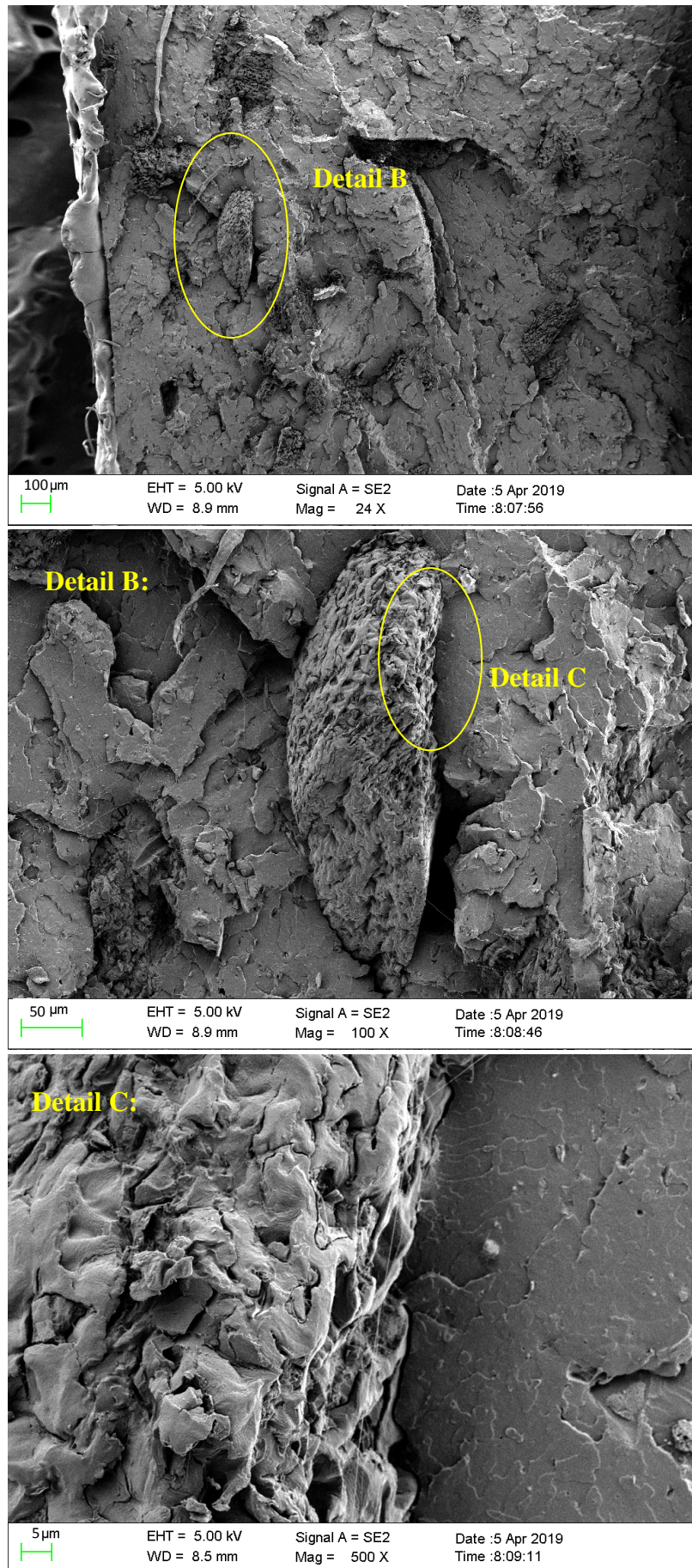


Obr. 3.18 Povlakovací zařízení Quorum Q 150R ES (vlevo) a elektronový mikroskop Carl Zeiss ULTRA Plus (vpravo) [50, 51]

Pro studium struktury kompozitních systémů byly použity vzorky PLA s 10 hm. % kávové sedliny zhotovené na laboratorním kompounderu Xplore. Z elektronové mikroskopie je zřejmé, že mezi plnivem a matricí dochází k dobré adhezi, viz obr. 3.19 a obr. 3.20.



Obr. 3.19 Biokompozit PLA s kávovou sedlinou a detaily mezifázového rozhraní (SEM)



Obr. 3.20 Biokompozit PLA s kávovou sedlinou a detaily mezifázového rozhraní (SEM)

3.6 Analýza vlastností kompozitů

Vzhledem k zadání diplomové práce byly stanoveny a posléze hodnoceny základní užité vlastnosti a strukturní změny PLA biokompozitů s kávovou sedlinou o obsahu (5 až 20) hm. %. Cílem experimentálního měření bylo stanovení užitečných vlastností dílů ve vlhkém stavu s ohledem na jejich reálné využití v praxi. Před samotným měřením byly vzorky po dobu 10 dnů kondicionovány při teplotě 35 °C a vlhkosti 62 %. Výsledné obsahy vlhkosti stanovené pomocí halogenového analyzátoru HX204 Mettler Toledo (viz obr. 3.21) jsou uvedeny v tab. 3.5.

Výsledky užitečných vlastností kompozitů jsou uváděny dle druhu výroby (C-E-A nebo Xplore) a hmotnostního obsahu kávové sedliny v PLA matrici.

Vlhkost materiálu po kondicionaci dílů byla stanovena na vzorcích o velikosti (3 ÷ 5) mm, které byly nalámány z dílů a vloženy do analyzátoru vlhkosti. Hmotnost navážky činila (8 ÷ 9) g. Zvolený teplotní program pro stanovení vlhkosti probíhal ve dvou krocích. V prvním kroku byla navážka vystavena teplotě 110 °C po dobu 5 minut, ihned poté následoval druhý krok, při teplotě 110 °C a to až do okamžiku, kdy po dobu 140 sekund neklesla hmotnost vzorku o více než 1 mg. Během stanovení vlhkosti byla monitorována hmotnost navážky, z které se následně stanovil úbytek hmotnosti při zahřívání. Pro každý materiál byly provedeny dvě měření stanovení vlhkosti (viz přílohy 1 až 9).

Tab. 3.5 Průměrné hodnoty vlhkosti PLA a biokompozitních materiálů

Materiál	Vlhkost [%]
C-E-A	
PLA	0,16
+ 5 % plniva	0,30
+ 10 % plniva	0,50
+ 15 % plniva	0,51
Xplore	
PLA	0,17
+ 5 % plniva	0,31
+ 10 % plniva	0,41
+ 15 % plniva	0,53
+ 20 % plniva	0,60



Obr 3.21 Halogenový analyzátor vlhkosti HX204 [52]

3.6.1 Stanovení hustoty

Měření hustoty čistého biopolymeru Ingeo 2003D a biokompozitních struktur bylo stanoveno dle ČSN EN ISO 1183-1 metodou A (imerzní metodou) [53]. Vzorky byly váženy na vzduchu a následně v imerzní kapalině (methanolu) při teplotě 23 °C o hustotě $0,791 \text{ g/cm}^3$ (stanoveno pyknometricky). Měření bylo provedeno za pomoci analytických hustotních vah AND GF-300 (viz obr. 3.22) se speciální konstrukcí. Vážení probíhalo na částech zkušebních těles o hmotnosti větší než 1 g. Dle rovnice (1) byla vypočtena hustota jednotlivých vzorků. Průměrné hodnoty jednotlivých kompozitních systémů (včetně směrodatných odchylek) jsou uvedeny v tab. 3.6.



Obr. 3.22 Analytické hustotní váhy AND GF-300 a postup měření hustoty materiálu

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

kde je:

ρ	hustota zkušební vzorku o teplotě 23 °C	[g/cm ³]
ρ_{IL}	hustota imerzní kapaliny o teplotě 23 °C	[g/cm ³]
$m_{S,A}$	zdánlivá hmotnost zkušební vzorku na vzduchu	[g]
$m_{S,IL}$	zdánlivá hmotnost zkušební vzorku v imerzní kapalíně	[g]

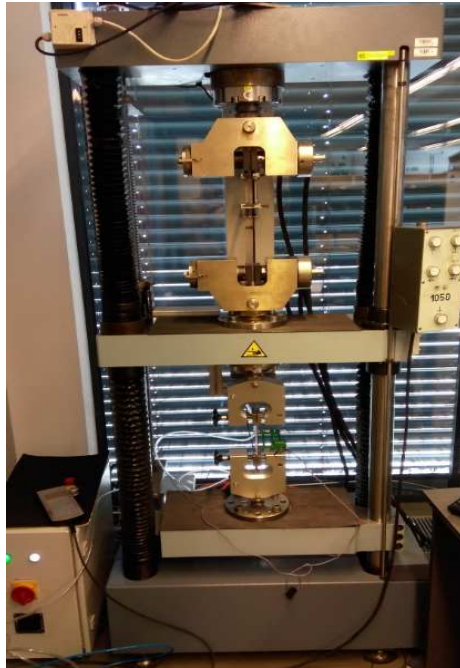
Tab. 3.6 Průměrné hodnoty hustoty PLA a biokompozitních materiálů

Materiál	ρ [g/cm ³]
C-E-A	
PLA	1,254 ± 0,001
+ 5 % plniva	1,259 ± 0,001
+ 10 % plniva	1,264 ± 0,002
+ 15 % plniva	1,266 ± 0,001
Xplore	
PLA	1,253 ± 0,002
+ 5 % plniva	1,259 ± 0,001
+ 10 % plniva	1,263 ± 0,001
+ 15 % plniva	1,267 ± 0,001
+ 20 % plniva	1,274 ± 0,002

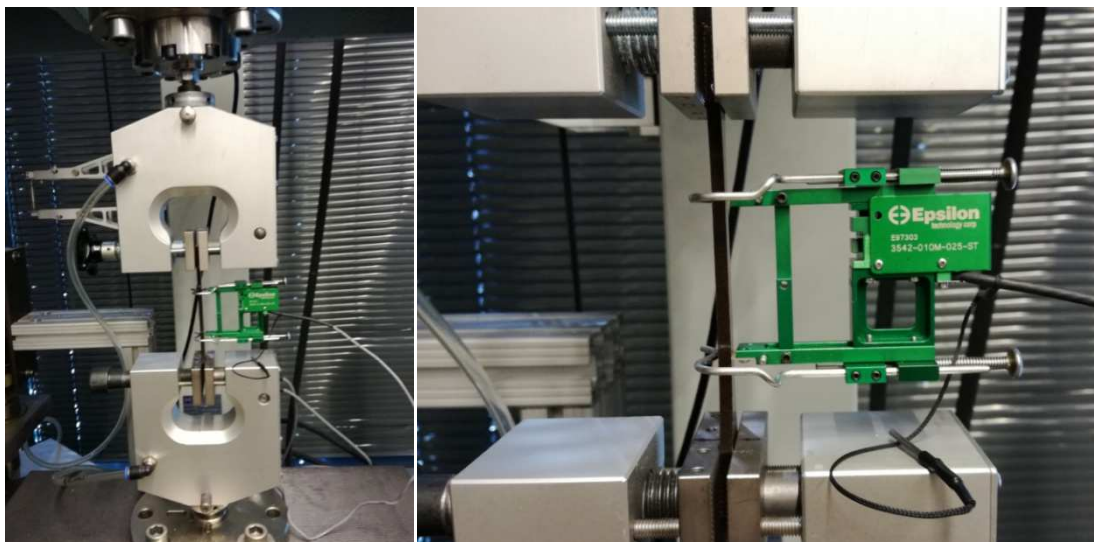
3.6.2 Stanovení tahových vlastností

Měřením tahových vlastností kompozitů byla zjišťována jejich pevnost v tahu, modul pružnosti v tahu a jmenovité poměrné prodloužení při přetržení. K experimentálnímu měření byl použit trhací stroj TiraTest 2300 (viz obr. 3.23). Víceúčelové zkušební těleso typu A (B) dle ČSN EN ISO 3167 bylo upnuto do čelistí tak, aby osa vzorku byla rovnoběžná s osou stroje a bylo docíleno ideálně jednoosého tahu. Měření modulu pružnosti v tahu (E_t) probíhalo konstantní rychlostí 1 mm/min v souladu s normou ČSN EN ISO 527-1,2 [54]. Při tomto měření byl použit průtahoměr Epsilon 3542-010M-025-ST (viz obr. 3.24). Pro měření meze pevnosti v tahu (σ_m) a jmenovitého poměrného prodloužení při přetržení (ϵ_{tb}) bylo využito stejného trhacího přístroje při konstantní rychlosti zkoušení 5 mm/min dle ČSN EN ISO 527-1,2. Počáteční vzdálenost čelistí činila 107 mm a sloužila ke stanovení jmenovitého poměrného prodloužení při přetržení. Zkušební těleso bylo ve

všech případech zatěžováno až do jeho porušení. Výstupem zkoušky je grafická závislost napětí na jmenovitém prodloužení. Měření tahových vlastností bylo provedeno na 10 vzorcích pro každý materiál. Průměrné hodnoty stanovených tahových vlastností včetně směrodatných odchylek jsou uvedeny v tab. 3.7, měrný modul pružnosti a měrná pevnost (na základě naměřených tahových vlastností a hustoty materiálů) je uvedena v tab. 3.8.



Obr. 3.23 Víceúčelové trhací zařízení TiraTest 2300



Obr. 3.24 Stanovení modulu pružnosti v tahu průtahoměrem Epsilon (vpravo detail zařízení)

Tab. 3.7 Průměrné hodnoty tahových vlastností PLA a biokompozitních materiálů

Materiál	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ϵ_{tb} [%]
C-E-A			
PLA	3738 ± 37	65,0 ± 0,3	6,4 ± 1,2
+ 5 % plniva	3709 ± 48	54,4 ± 0,5	2,6 ± 0,2
+ 10 % plniva	3840 ± 57	42,8 ± 0,4	3,1 ± 0,3
+ 15 % plniva	3826 ± 53	42,4 ± 0,8	3,1 ± 0,3
Xplore			
PLA	3771 ± 64	63,4 ± 1,1	5,3 ± 0,7
+ 5 % plniva	3734 ± 45	51,4 ± 0,4	2,6 ± 0,2
+ 10 % plniva	3723 ± 46	41,4 ± 0,4	3,7 ± 0,7
+ 15 % plniva	3711 ± 48	34,6 ± 0,4	4,6 ± 0,3
+ 20 % plniva	3687 ± 36	29,6 ± 0,4	4,3 ± 0,6

Tab. 3.8 Měrné hodnoty tahových vlastností PLA a biokompozitních materiálů

Materiál	E_t/ρ [MPa·cm ³ /g]	σ_m/ρ [MPa·cm ³ /g]
C-E-A		
PLA	2982	51,9
+ 5 % plniva	2946	43,2
+ 10 % plniva	3037	33,9
+ 15 % plniva	3022	33,5
Xplore		
PLA	3008	50,6
+ 5 % plniva	2967	40,9
+ 10 % plniva	2947	32,8
+ 15 % plniva	2928	27,3
+ 20 % plniva	2893	23,2

3.6.3 Stanovení ohybových vlastností

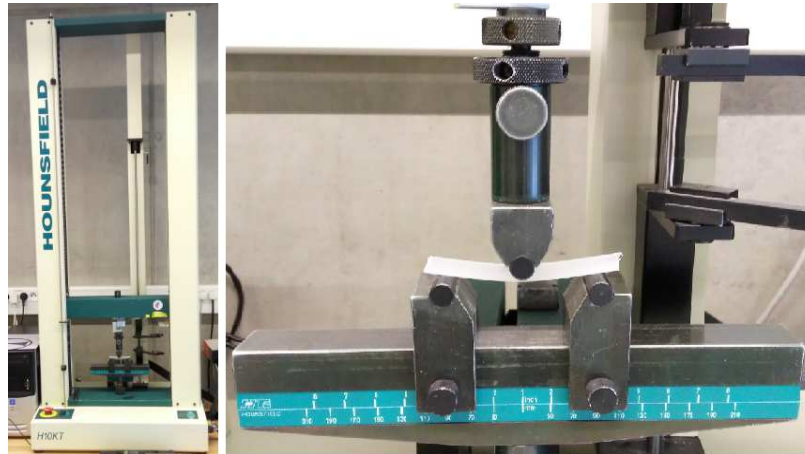
Ohybové vlastnosti kompozitů byly stanoveny metodou třibodového ohybu dle ČSN EN ISO 178 [55], jejímž výsledkem jsou: mez pevnosti v ohybu (σ_{fM}) a modul pružnosti v ohybu (E_f), stanovené z grafické závislosti mezi napětím a deformací. Při ohybové zkoušce, která probíhala na zkušebním zařízení HOUNSFIELD H10KT (viz obr. 3.25), bylo zkušební těleso o rozměrech (80 x 10 x 4) mm volně podepřeno dvěma podpěrami, které byly od sebe vzdáleny 64 mm. Uprostřed vzdálenosti mezi podpěrami působil trn, který ohybovým napětím zatěžoval zkušební vzorek s konstantní rychlostí 2 mm/min. Zkouška byla prováděna

do hodnoty deformace, která zaručovala překročení meze pevnosti v ohybu. Stanovení modulu pružnosti v ohybu bylo provedeno v souladu s ČSN EN ISO 178 dle rovnice (2). Měření ohybových vlastností bylo provedeno na 6 vzorcích pro každý materiál. Průměrné hodnoty modulu pružnosti a meze pevnosti v ohybu (včetně směrodatných odchylek) jsou uvedeny v tab. 3.9, měrný modul pružnosti a měrná pevnost v ohybu v tab. 3.10.

$$E_f = \frac{\sigma_{f2} - \sigma_{f1}}{\varepsilon_{f2} - \varepsilon_{f1}} \quad (2)$$

kde je:

σ_{f1}	napětí v ohybu, měřené při průhybu s_1	[MPa]
σ_{f2}	napětí v ohybu, měřené při průhybu s_2	[MPa]
ε_{f1}	deformace ohybem (0,05 %), měřená při průhybu s_1	[%]
ε_{f2}	deformace ohybem (0,25 %), měřená při průhybu s_2	[%]



Obr. 3.25 Zařízení HOUNSFIELD H10KT (vlevo) a měření ohybových vlastností (vpravo)

Tab. 3.9 Průměrné hodnoty ohybových vlastností PLA a biokompozitních materiálů

Materiál	E_f [MPa]	σ_{fM} [MPa]
C-E-A		
PLA	3414 ± 38	100,2 ± 0,4
+ 5 % plniva	3407 ± 71	86,1 ± 1,5
+ 10 % plniva	3545 ± 110	72,5 ± 0,9
+ 15 % plniva	3497 ± 171	69,2 ± 2,2
Xplore		
PLA	3351 ± 119	101,3 ± 0,3
+ 5 % plniva	3352 ± 73	88,3 ± 0,5
+ 10 % plniva	3343 ± 43	73,2 ± 0,8
+ 15 % plniva	3362 ± 99	63,0 ± 0,6
+ 20 % plniva	3343 ± 57	55,5 ± 1,6

Tab. 3.10 Měrné hodnoty ohybových vlastností PLA a biokompozitních materiálů

Materiál	E_f/ρ [MPa·cm ³ /g]	σ_{fM}/ρ [MPa·cm ³ /g]
C-E-A		
PLA	2723	79,9
+ 5 % plniva	2706	68,4
+ 10 % plniva	2804	57,3
+ 15 % plniva	2762	54,7
Xplore		
PLA	2674	80,9
+ 5 % plniva	2663	70,2
+ 10 % plniva	2646	57,9
+ 15 % plniva	2652	49,7
+ 20 % plniva	2623	43,5

3.6.4 Stanovení rázové houževnatosti Charpy

Rázová houževnatost slouží jako důležitý ukazatel křehkosti či houževnatosti materiálu. Principem zkoušky je přeražení zkušebního tělesa úderem kyvadla. Stanovení rázové houževnatosti metodou Charpy bylo provedeno dle ČSN EN ISO 179-1 [56]. Těleso bylo umístěno ve vodorovné poloze na dvou podpěrách a ráz kyvadla byl směřován do středu zkušebního tělesa. Experimentální měření bylo provedeno na přístroji Resil Ceast 5.5 (viz obr. 3.26), který byl osazen kladivem s nominální energií 4 J. Ještě před samotným zkoušením byl přístroj kalibrován tak, že byl proveden ráz na prázdno, tedy bez zkušebního tělesa. Hodnota naměřená přístrojem byla uložena jako ztrátová energie a od každého dalšího měření byla automaticky odečtena. Při samotné zkoušce bylo zajištěno kladivo ve výchozí pozici. Na podpěry bylo usazeno zkušební těleso o rozměrech (80 x 10 x 4) mm tak, aby byl ráz veden na užší stranu. Odjištěním kladiva byly postupně přeraženy všechny šarže materiálů s typem přeražení „C“, které je definováno jako úplné přeražení. Od každé šarže bylo postupně testováno 10 vzorků. Korigovaná energie potřebná k přeražení tělesa byla zaznamenána zkušebním zařízením a po dosazení do vztahu (3) byla získána rázová houževnatost Charpy, jejíž průměrné hodnoty se směrodatnými jsou zaznamenány v tab. 3.11.

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

kde je:

- a_{cU} rázová houževnatost Charpy [kJ/m²]
 E_c korigovaná energie spotřebovaná při přeražení zkušebního tělesa [J]
 h tloušťka zkušebního tělesa [mm]
 b šířka zkušebního tělesa [mm]



Obr 3.26 Rázové kladivo Resil Ceast 5.5

Tab. 3.11 Průměrné hodnoty rázové houževnatosti u PLA a biokompozitních materiálů

Materiál	a_{cU} [kJ/m ²]
C-E-A	
PLA	18,1 ± 0,8
+ 5 % plniva	11,4 ± 2,0
+ 10 % plniva	11,9 ± 1,5
+ 15 % plniva	9,7 ± 0,7
Xplore	
PLA	16,2 ± 1,2
+ 5 % plniva	11,5 ± 1,9
+ 10 % plniva	9,5 ± 1,5
+ 15 % plniva	8,9 ± 0,5
+ 20 % plniva	8,9 ± 0,3

3.6.5 Stanovení teploty průhybu při zatížení

Teplota průhybu při zatížení (T_f), označována někdy také zkratkou z anglického názvu HDT, je jednou z veličin udávajících teplotní odolnost plastů (tvarovou stálost při zvýšené teplotě) podle normy ČSN EN ISO 75. Uplatňuje se zejména u termoplastických materiálů, dále pak u laminátů a pryží pro stanovení jejich průhybu při teplotním zatížení. Podstatou zkoušky je namáhání zkušební tělesa (nejčastěji v olejové lázni) konstantním ohybovým zatížením ve tříbodovém uspořádání v poloze na plochu tak, aby bylo dosaženo jedné z hodnot ohybového napětí. Teplota lázně roste konstantní rychlostí. Výsledkem je teplota, při níž zkušební vzorek dosáhne smluvního průhybu, který odpovídá definovanému přírůstku deformace v ohybu [57]. Pro měření byl použit přístroj HDT/ Vicat A od firmy Zwick/Roell, který disponuje 6 samostatnými měřícími pozicemi (viz obr. 3.27). Tělesa o rozměrech (80 x 10 x 4) mm byla vložena na dvě podpěry vzdálené 64 mm tak, aby podélná osa zkušební tělesa k nim byla kolmá. Na vzorky byly spuštěny ohybníky bez zatížení. Následně byl zvolen program teplotního zatěžování, počáteční teplota olejové lázně byla 27 °C. Ohřev probíhal konstantní rychlostí 120 °C/hod. Vzorky byly spuštěny do lázně, kde po 2 minutách bylo na každé zkušební těleso přidáno závaží o hmotnosti 237 g, včetně ohybníku činila hmotnost 306 g a vyvozovala tak ohybové napětí 1,8 MPa předepsané metodou A dle ČSN EN ISO 75-2. Takto zatížené vzorky setrvaly v olejové lázni bez ohřevu dalších 5 minut, za účelem eliminace krípu při dané teplotě. Po stanovené době proběhlo samotné měření, které bylo automaticky ukončeno při dosažení smluvního průhybu (0,34 mm), který odpovídá přírůstku deformace v ohybu 0,2 %. Pro každý materiál byly testovány 3 vzorky. Průměrné hodnoty teplot, při kterých bylo dosaženo stanoveného přírůstku deformace, jsou uvedeny v tab. 3.12.



Obr 3.27 Zařízení HDT/Vicat A [52]

Tab. 3.12 Průměrné hodnoty teploty tvarové stálosti u PLA a biokompozitních materiálů

Materiál	T_f [°C]
C-E-A	
PLA	54,9 ± 0,6
+ 5 % plniva	53,7 ± 0,2
+ 10 % plniva	53,5 ± 0,5
+ 15 % plniva	53,2 ± 0,2
Xplore	
PLA	55,4 ± 0,4
+ 5 % plniva	54,0 ± 0,4
+ 10 % plniva	53,8 ± 0,5
+ 15 % plniva	53,2 ± 0,4
+ 20 % plniva	53,1 ± 0,6

3.6.6 Studium degradace kompozitních materiálů metodou TG

Termogravimetrie (TG) je považována za jednu ze základních metod termické analýzy, která se používá pro kvalitativní (identifikace děje) i kvantitativní hodnocení (odečtení velikosti příslušných změn) sledovaného vzorku. Lze ji využít ke sledování sušení, určení tepelného rozkladu, tepelné oxidace atd. Metoda spočívá ve sledování změn hmotnosti vzorku při jeho tepelném zatěžování. Výsledkem je termogravimetrická křivka, která znázorňuje závislost hmotnosti sledovaného vzorku na teplotě nebo čase. V rámci experimentálního měření byla metoda termogravimetrie použita k hodnocení počátku a průběhu tepelného rozkladu kompozitních materiálů, jež nepřímo poukazují na množství přidaného plniva

(kávové sedliny) v PLA matrici, neboť kávové sedlina degraduje dříve, než čistý biopolymer PLA (viz tab. 3.14). Použití TG umožní porovnání plnění biopolymeru kávovou sedlinou při průmyslové a laboratorní kompondaci. Za tímto účelem byl použit přístroj Mettler Toledo TGA 2 (viz obr. 3.28).

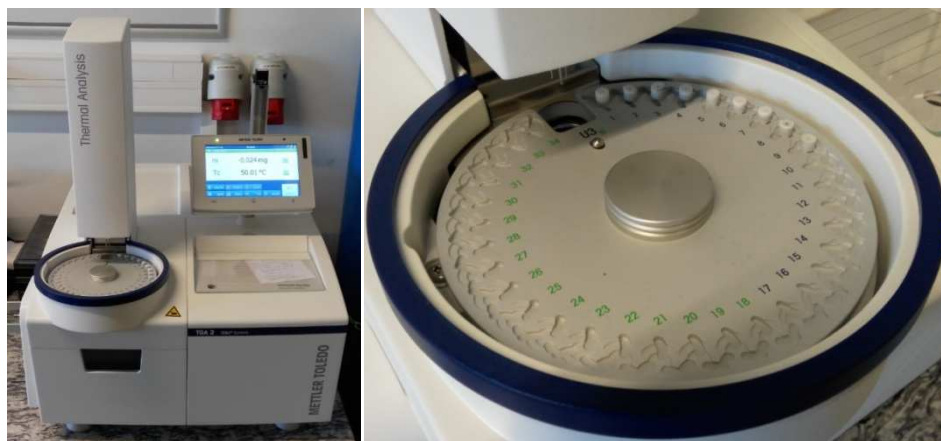
Před samotným měřením byl ze střední části víceúčelových zkušebních těles odebrán vzorek o velikosti přibližně (30 x 10 x 4) mm. Ten byl upnut do čelistí rotačního mikrotomu Leica RM 2255 (viz obr. 3.29). Pomocí lineárního svislého pohybu držáku vzorku byl za pomoci žiletky získán nový vzorek o tloušťce 250 μm , který byl použit pro TG analýzu. Úprava kompozitů byla provedena na rotačním mikrotomu pro docílení rovnoměrného obsahu částicového plniva ve vzniklých vzorcích, jejich hmotnost by měla být co nejvíce podobná a činila cca 8 mg. Takto připravený materiál byl umístěn do kelímku z oxidu hlinitého (Al_2O_3), na který bylo položeno víčko s malým otvorem. Otvor zajišťoval únik plynů, které jsou tvořeny tepelným zatěžováním vzorku. Kelímek byl umístěn do zásobníku termogravimeru odkud byl automaticky podáván do horizontální měřicí komory. Měření probíhalo za stanovených podmínek, které jsou uvedeny v tab. 3.13. Fáze ohřevů na sebe bezprostředně navazují a liší se pouze použitým plynem (dusík a kyslík).

Tab. 3.13 Teplotní program TG analýzy

Ohřev	Hodnota	Jednotka
Počáteční teplota	50	$^{\circ}\text{C}$
Konečná teplota	600	$^{\circ}\text{C}$
Rychlost ohřevu - lineární	10	$^{\circ}\text{C}/\text{min}$
Průtok inertního plynu (dusíku)	50	ml/min
Ohřev		
Počáteční teplota	600	$^{\circ}\text{C}$
Konečná teplota	800	$^{\circ}\text{C}$
Rychlost chlazení - lineární	10	$^{\circ}\text{C}/\text{min}$
Průtok plynu (kyslíku)	50	ml/min

U naměřené termogravimetrické křivky (viz obr. 3.30) není na první pohled patrný počátek zlomu termického rozkladu materiálu. Za tímto účelem byla u křivky provedena první derivace a vznikla tzv. DTG křivka. S její pomocí byl určen počátek a konec degradačního procesu, u kterého byla stanovena střední hodnota teploty (T_{midp}). V některých odborných publikacích je taktéž určována teplota (T_5), při níž

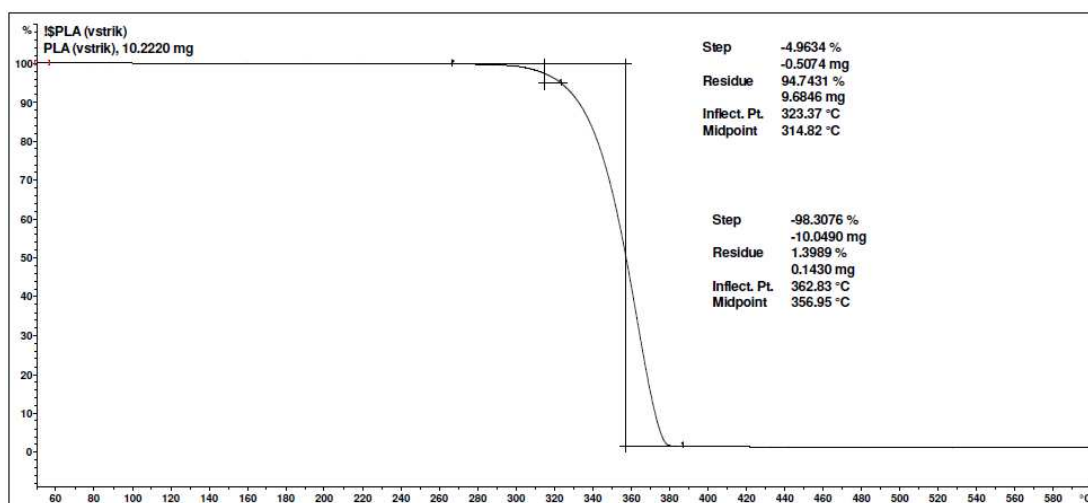
došlo k 5 % úbytku hmotnosti studovaného vzorku, kdy tuto teplotu považují za počátek termického rozkladu. Teplota počátku termického rozkladu a střední hodnota teploty termického rozkladu jsou uvedeny v tab. 3.14. Záznamy z TG analýzy jsou pro jednotlivé materiálové systémy uvedeny v přílohách 10 až 18.



Obr 3.28 TG analyzátor Mettler Toledo TGA 2 (vlevo) a detail zásobníku (vpravo)



Obr 3.29 Rotační mikrotom Leica RM 2255 (vlevo) [52]



Obr 3.30 Termogravimetrická křivka PLA Ingeo 2003D

Tab. 3.14 Teploty degradace měřené termogravimetrií u PLA a biokompozitních materiálů

Materiál	T_5 [°C]	T_{midp} [°C]
C-E-A		
PLA	314,8	357,0
+ 5 % plniva	299,0	343,4
+ 10 % plniva	287,4	332,4
+ 15 % plniva	285,5	328,2
Xplore		
PLA	314,4	357,0
+ 5 % plniva	300,6	346,3
+ 10 % plniva	291,9	337,5
+ 15 % plniva	286,7	329,8
+ 20 % plniva	277,1	325,8

3.6.7 Studium termických a strukturních vlastností metodou DSC

Diferenční snímací kalorimetrie, označována zkratkou DSC, je metoda termických analýz používána pro studium termických vlastností polymerů a jejich nadmolekulární struktury včetně průběhu krystalizace. Výstupem měření je např. teplota tání, teplota skelného přechodu, stupeň krystalinity, měrná tepelná kapacita, teplota degradace, průběh primární a sekundární (dodatečné) krystalizace atd. Další aplikace jsou uvedené v normě ČSN EN ISO 11357 [58]. Principem metody je vystavení měřeného a referenčního vzorku tepelnému působení podle předem určeného programu ohřevu či chladnutí. Zaznamenáván je rozdíl dodaného nebo odebraného tepelného toku mezi referenčním a zkoumaným vzorkem při zachování nulového teplotního rozdílu mezi nimi [59, 60]. Změnou teploty ve vzorku dochází ke změně jeho vnitřní energie, neboli změně entalpie, která je sledována. U DSC přístroje, který používá metodu tepelného toku, je zkušební i referenční vzorek vložen do jedné kalorimetrické cely, v které se nachází inertní plyn, nejčastěji je používán dusík zabraňující degradaci materiálu. Po spuštění zvoleného teplotního programu by za normálních okolností vykazovaly vzorky teplotní rozdíly. Ty jsou eliminovány rozdílnými tepelnými toky, které přístroj jednotlivým vzorkům dodává. Výstupem diferenční snímací kalorimetrie je grafická závislost změny tepelného toku na teplotě nebo čase (tzv. DSC termogram) [59, 61].

Postup měření termických vlastností metodou DSC

Vzorky pro měření termických vlastností byly připraveny na rotačním mikrotomu, viz kapitola 3.6.6. Hmotnost vzorků byla měřena na analytických vahách Mettler Toledo XSE 105 Dual Range s přesností 0,01 mg, kde jednotlivé vzorky materiálů měly hmotnost cca 8 mg (viz obr. 3.31). Nestejnoměrná hmotnost vzorků je jedním z metodických faktorů, které ovlivňují přesnost měření. Navážený vzorek se umístil do hliníkové pánvičky s víčkem, které bylo propíchnuto za účelem odvodu plynů, které při zahřívání mohou vznikat. Pánvička s měřeným vzorkem byla vložena do ručního lisu Mettler Toledo (viz obr. 3.31), kde byla zalisována. Po přípravě všech materiálových systémů byly pánvičky umístěny do zásobníku kalorimetru Mettler Toledo DSC 1/700 s automatickým podavačem (viz obr. 3.32).



Obr. 3.31 Analytické váhy Mettler Toledo XSE 105 Dual Range (vlevo) [62]
a ruční lis Mettler Toledo (vpravo)



Obr. 3.32 DSC kalorimetr Mettler Toledo DSC 1/700 [52]

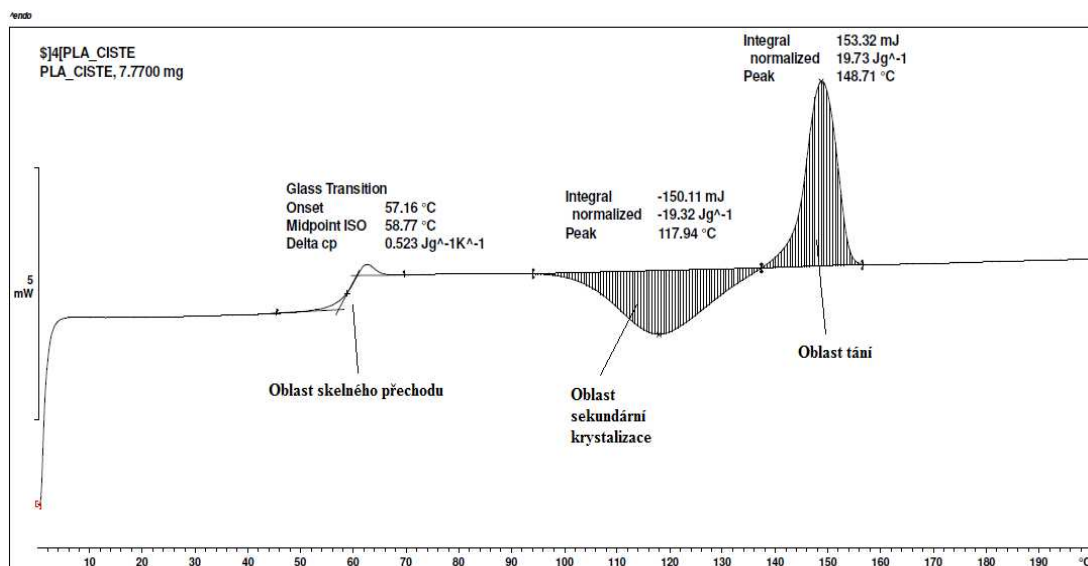
Pro měření termických a strukturních vlastností PLA kompozitů byl nastaven teplotní program, který je vhodný pro polymery s teplotou tání pod 200 °C a je

uveden v tab. 3.15. Automatický podavač vložil zkoušený vzorek zalisovaný v pánvičce do měřící cely, ve které se již nacházel vzorek referenční. Tímto vzorkem byl vzduch, respektive prázdná hliníková pánvička. Měření bylo provedeno s dvěma fázemi ohřevu, prvním ohřevem byla odstraněna tepelná historie materiálu, druhý ohřev a fáze chlazení umožnily vyhodnotit termické vlastnosti materiálu, průběh jeho krystalizace a nadmolekulární strukturu.

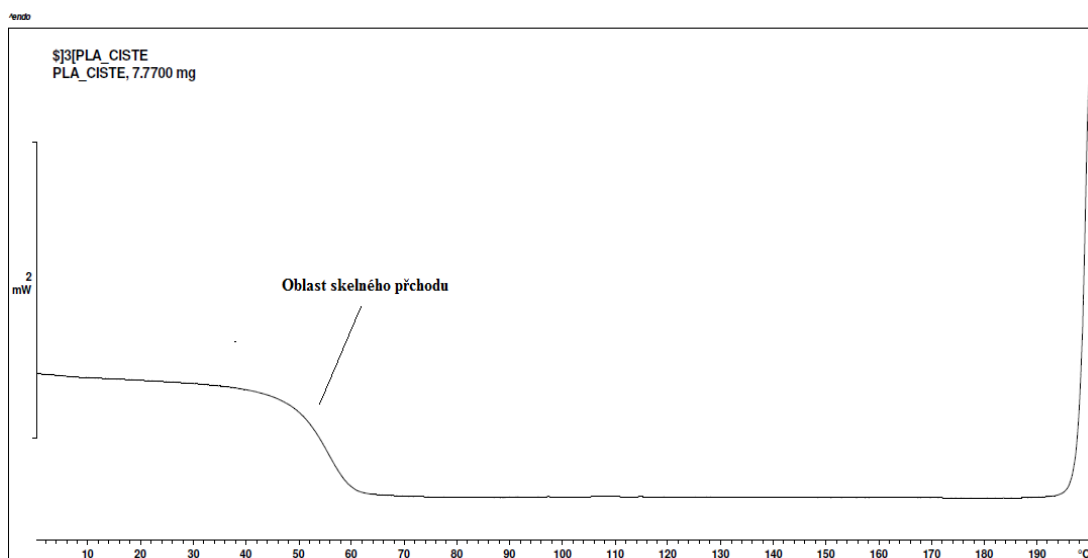
Tab. 3.15 Teplotní program DSC analýzy

I. Fáze ohřevu	Hodnota	Jednotka
Počáteční teplota	0	°C
Konečná teplota	200	°C
Rychlost ohřevu - lineární	10	°C/min
Průtok inertního plynu (dusíku)	50	ml/min
II. Izoterma	200 °C/3 min	
III. Fáze chlazení		
Počáteční teplota	200	°C
Konečná teplota	0	°C
Rychlost chlazení - lineární	10	°C/min
Průtok inertního plynu (dusíku)	50	ml/min
IV. Fáze ohřevu: totožná s fází I.		

Naměřené DSC termogramy (fáze ohřevu a fáze chlazení) byly vyhodnoceny pomocí programu STARe Evaluation Software (viz obr. 3.33 a obr. 3.34). Z obr. 3.33, je zřejmé, že PLA matrice Ingeo 2003D při ohřevu dokrystalizovává (oblast tzv. studené – sekundární krystalizace), což je způsobeno pomalým růstem krystalitů ve fázi chlazení. Z termogramů nejsou jednoznačně patrné počátky a konce fázových přeměn, ty byly stanoveny pomocí první derivace DSC křivky. Hodnoty změny měrné entalpie fázových přeměn (tání a krystalizace) byly stanoveny integrací příslušné části DSC křivky. Pro každý materiál byly testovány dva zkušební vzorky. Průměrné hodnoty termických vlastností: teploty skelného přechodu, teploty tání, teploty primární a sekundární krystalizace, změny měrné tepelné kapacity v oblasti skelného přechodu (jež je nepřímo úměrná stupni krystalinity) a krystalického podílu ve struktuře kompozitů (stanoveného z rovnice 4) jsou uvedeny v tab. 3.16. Vyhodnocené DSC křivky jsou uvedeny v příloze 20 až 30.



Obr. 3.33 DSC termogram pro PLA Ingeo 2003D (fáze druhého ohřevu)



Obr. 3.34 DSC termogram pro PLA Ingeo 2003D (fáze chlazení)

$$x_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{sc}}{\Delta H_{m100} \cdot (1 - x)} \cdot 100 \quad (4)$$

kde je:

x_c stupeň krystalinity [-]

ΔH_m změna měrné entalpie tání vzorku [J/g]

ΔH_{sc} změna měrné entalpie sekundární krystalizace vzorku [J/g]

ΔH_{m100} změna měrné entalpie tání plně krystalického vzorku, pro PLA = 93 [63] [J/g]

x podíl plniva ve zkoušeném vzorku [-]

Tab. 3.16 Průměrné hodnoty termických vlastností u PLA a biokompozitních materiálů

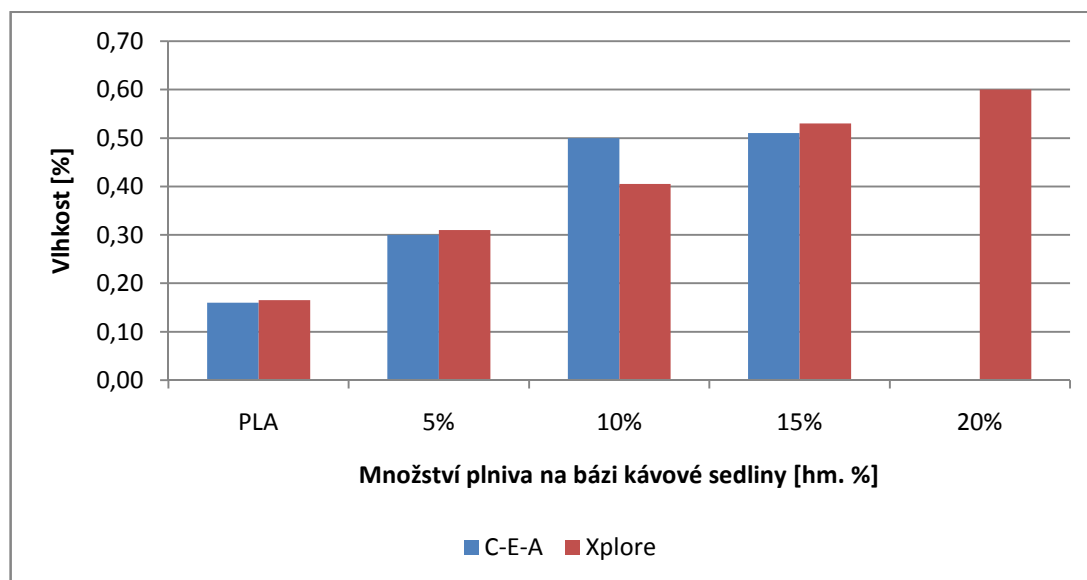
Materiál	T_g [°C]	Δc_p [J/g·K]	$T_{p,sc}$ [°C]	ΔH_{sc} [J/g]
C-E-A				
PLA	58,7	0,53	118,0	19,2
+ 5 % plniva	58,1	0,51	118,7	19,3
+ 10 % plniva	57,4	0,47	123,1	13,3
+ 15 % plniva	57,1	0,46	124,3	13,2
Xplore				
PLA	59,3	0,49	125,2	9,6
+ 5 % plniva	58,4	0,49	119,3	19,6
+ 10 % plniva	57,7	0,47	128,0	4,4
+ 15 % plniva	57,4	0,44	127,2	2,5
+ 20 % plniva	56,8	0,41	127,7	3,9

Pokračování tab. 3.16

Materiál	$T_{p,m}$ [°C]	ΔH_m [J/g]	$T_{p,c}$ [°C]	x_c [%]
C-E-A				
PLA	148,7	19,8	-	0,63
+ 5 % plniva	148,9	19,8	-	0,53
+ 10 % plniva	149,7	13,7	-	0,48
+ 15 % plniva	149,8	13,5	-	0,36
Xplore				
PLA	150,7	10,2	-	0,65
+ 5 % plniva	149,5	20,1	-	0,59
+ 10 % plniva	151,3	4,8	-	0,47
+ 15 % plniva	150,9	2,8	-	0,35
+ 20 % plniva	151,1	4,1	-	0,28

4 Vyhodnocení výsledků a jejich diskuse

V této části diplomové práce jsou hodnoceny strukturní a fyzikální vlastnosti kompozitů v závislosti na hmotnostním obsahu kávové sedliny v PLA matrici a způsobu jejich výroby: průmyslovou a laboratorní kompondací. Před vlastním stanovením fyzikálních vlastností kompozitů byly tyto kondicionovány v prostředí se zvýšenou teplotou (35 °C) a vlhkostí (62 %). Výsledná vlhkost kompozitních struktur (ovlivňující konečné vlastnosti dílů) je uvedena na obr. 4.1, z něhož je patrné, že postupným přidavkem 5 hm. % kávové sedliny došlo oproti PLA matrici k zvýšení vlhkosti (0,9; 2,1 a 2,2)krát v případě kompozitů zhotovených průmyslovou kompondací a (0,8; 1,4; 2,1 a 2,5)krát v případě kompozitů zhotovených laboratorní kompondací. Rozdíl vlhkosti u kompozitů s 10 hm. % zhotovených průmyslovou, respektive laboratorní kompondací mohl být způsoben nerovnoměrnou velikostí připravovaných vzorků pro měření vlhkosti halogenovým analyzátozem (v důsledku lámání kompozitních dílů).

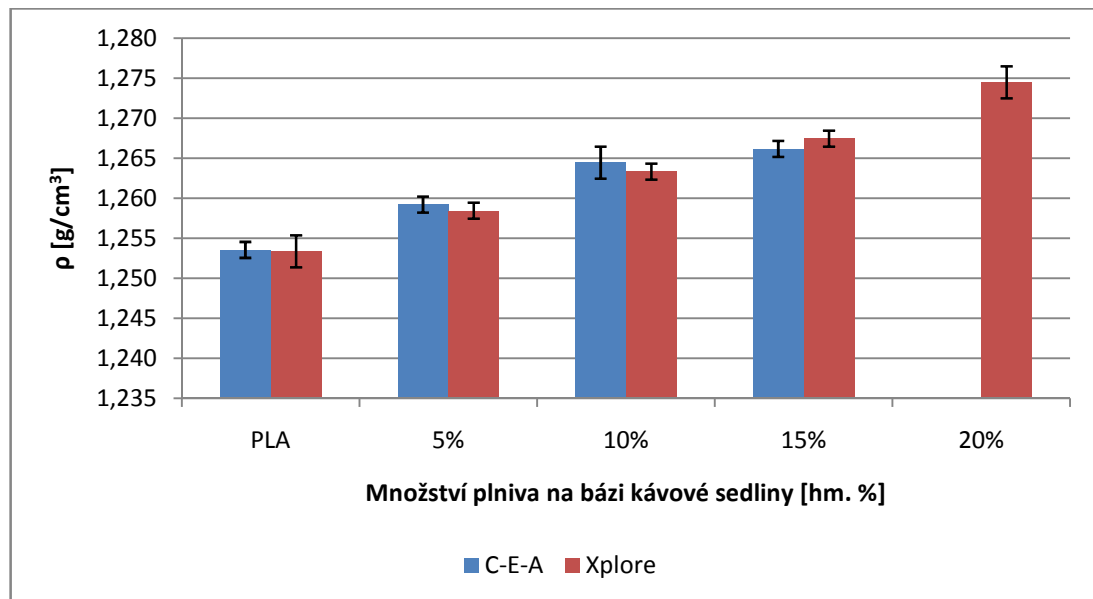


Obr. 4.1 Vlhkost PLA Ingeo 2003D a biokompozitů s plnivem

4.1 Vyhodnocení hustoty

Z naměřených hodnot uvedených v tab. 3.6 byly sestrojeny grafické závislosti hustoty kompozitních vzorků na hmotnostním obsahu kávové sedliny, viz obr. 4.2. Měření hustoty bylo provedeno v souladu s normou ČSN EN ISO 1183-1. Z naměřených hodnot je patrné, že s přibývajícím částicovým plnivem na bázi

kávové sedliny, hustota kompozitů vzrůstá až na hodnotu $1,274 \text{ g/cm}^3$ při 20 hm. % kávové sedliny v PLA matrici a to z důvodu vyšší hustoty plniva, oproti PLA matrici ($1,254 \text{ g/cm}^3$). Změny hustoty kompozitů ve sledovaném rozsahu částic plniva jsou zanedbatelné ($< 1,7 \%$). Rozdíl mezi zpracovatelskými technologiemi nebyl při respektování rozptylu naměřených hodnot (vyjádřený směrodatnou odchylkou) zaznamenán. Lze předpokládat, že oběma kompoundačními způsoby bylo zajištěno srovnatelné množství částicového plniva v polymerní matrici.



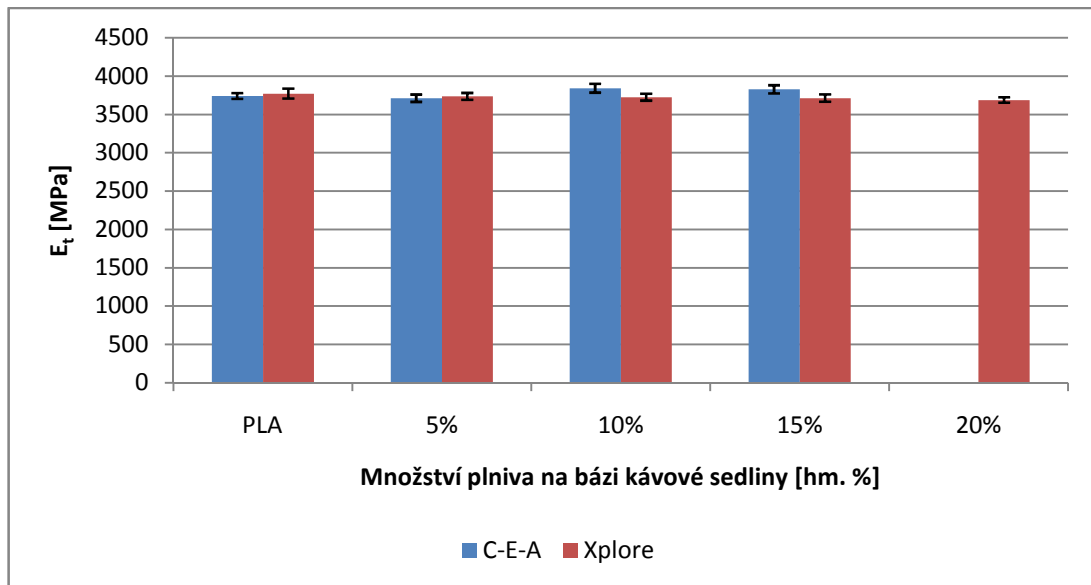
Obr. 4.2 Hustota PLA Ingeo 2003D a biokompozitů s plnivem

4.2 Vyhodnocení tahových vlastností

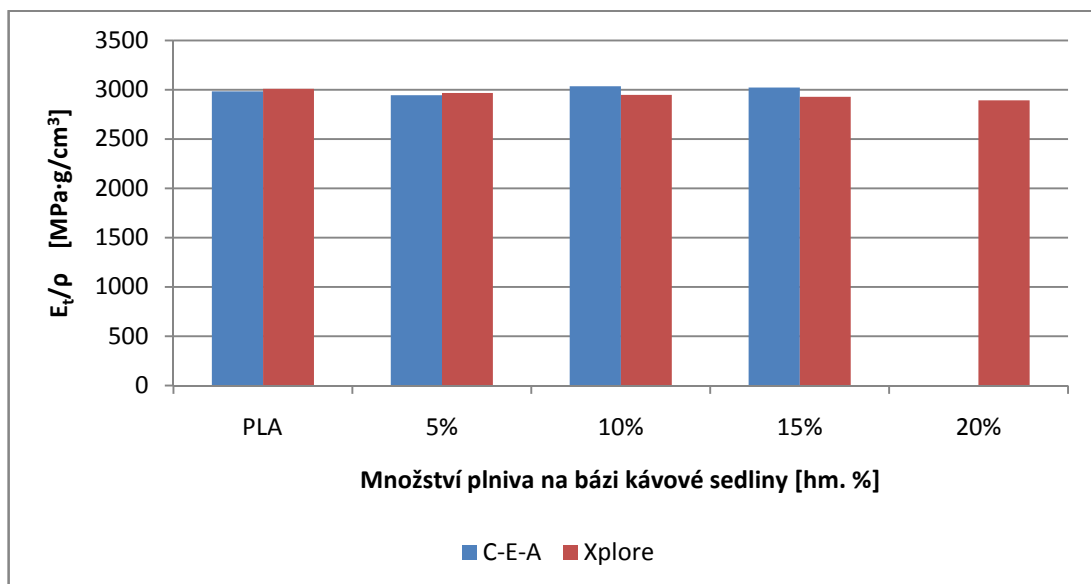
Tahové vlastnosti byly hodnoceny v souladu s mezinárodními standardy ČSN EN ISO 527-1/2. Výsledné hodnoty z měření jsou uvedeny v tab. 3.7 a tab. 3.8.

Z obr. 4.3 je zřejmé, že přidáním kávové sedliny o obsahu (5 ÷ 20) hm. % se modul pružnosti v tahu téměř neliší od čistého biopolymeru Ingeo 2003D. Změna nepřesáhne 5 % a při respektování rozptylu měřených hodnot je statisticky nevýznamná. Přidáváním kávové sedliny do PLA matrice došlo k zachování tuhosti výsledného kompozitního dílu při současné úspoře polymerní matrice. Vzhledem k nízké změně hustoty kompozitních systémů vlivem kávové sedliny je grafická závislost měrného modulu pružnosti (viz obr. 4.4) shodná s popisovanými trendy. Při srovnání vlivu kávové sedliny a např. dřevité moučky přidávané do polypropylenové matrice, viz řešeršní část diplomové práce (kapitola 2.2.3), lze konstatovat, že se v rámci experimentálního výzkumu diplomové práce neprokázal obdobný trend

zvýšení tuhosti polymeru vlivem přírodního částicového plniva, je však nutné uvést, že ve výzkumné studii zabývající se aplikací dřevité moučky v PP matrici není uváděn stav kondicionace vzorků. Z výsledků diplomové práce lze shrnout, že kompozity s kávovou sedlinou vykazují po navlhnutí shodnou tuhost (modul pružnosti v tahu) jako PLA matrice.



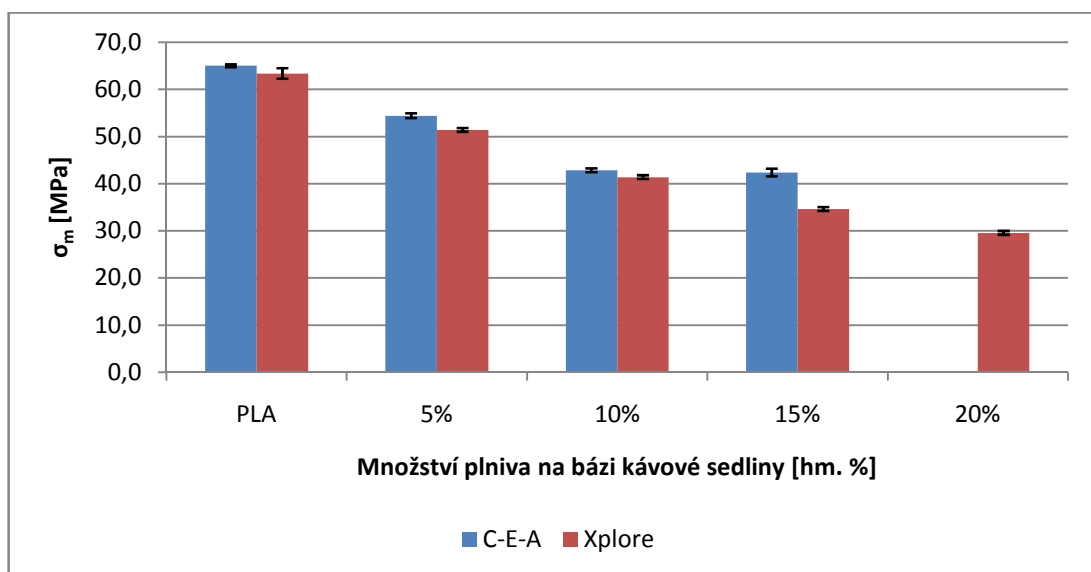
Obr. 4.3 Modul pružnosti v tahu PLA Ingeo 2003D a biokompozitů s plnivem



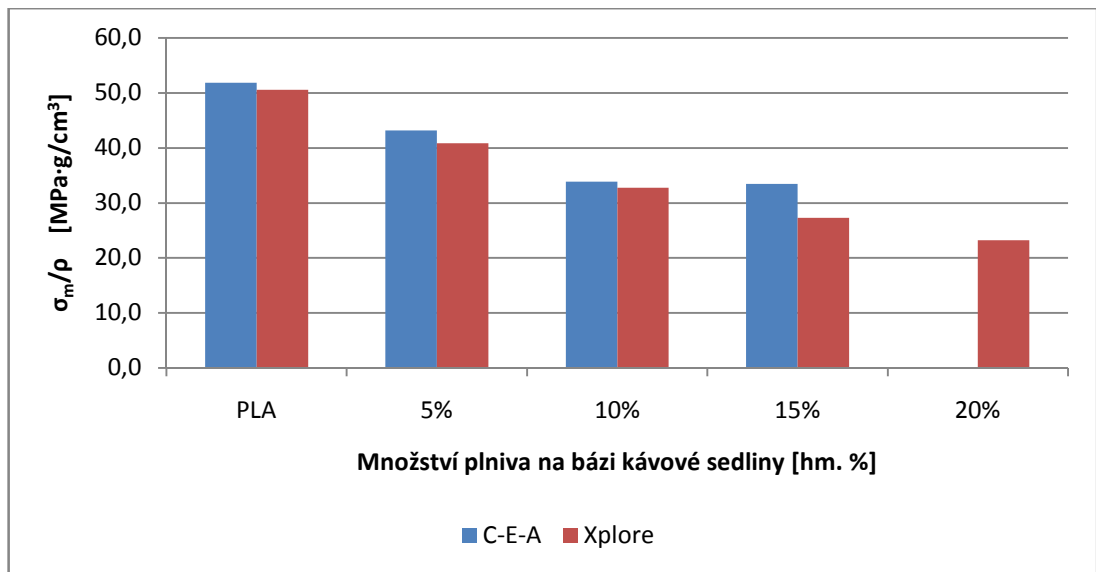
Obr. 4.4 Měrný modul pružnosti v tahu PLA Ingeo 2003D a biokompozitů s plnivem

Na obr. 4.5 je graficky znázorněna mez pevnosti v tahu v závislosti na obsahu kávové sedliny v PLA matrici. Je zřejmé, že přidáním přírodního plniva se mez pevnosti v tahu snižuje a to u obou zpracovatelských technologií, což je s ohledem na

aspektní (štíhlostní) poměr plniva v částicových kompozitech očekávaný trend. Přidáním 5 hm. %, 10 hm. % a 15 hm. % plniva u technologie zpracování C-E-A se mez pevnosti snížila o 16 %, 34 % a 35 %. U řady Xplore jde o změnu o 19 %, 35 %, 45 % a 53 %. Rozdílné výsledky lze pozorovat napříč technologiemi u šarže s 15 hm. % kávové sedliny, přičemž se zdá, že laboratorní kompondace vykazují pravidelnější sestupný trend při 5 % nárůstu částicového plniva v polymerní matici. Rozdíly v hodnotách mezi jednotlivými způsoby kompondace u dané šarže mohly být způsobeny nerovnoměrnou disperzí částic kávové sedliny v PLA matici kompozitů připravených průmyslovou kompondací. Grafická závislost měrné pevnosti v tahu (viz obr. 4.6) vykazuje obdobný trend (vlivem minimálních rozdílů v hustotě kompozitních systémů). Porovnáním výsledů (s výzkumnou studií v teoretické části) meze pevnosti v tahu kompozitních systémů na bázi kávové sedliny a dřevité moučky přidávané do polymerní matrice, se neprokázal zcela obdobný trend snižování meze pevnosti. Rozdílných výsledků bylo dosaženo při obsahu 10 hm. % přírodního částicového plniva, zatímco u kompozitů s dřevitou moučkou nebyla při tomto obsahu zaznamenána změna oproti polymerní matici, přidáním kávové sedliny do PLA matrice došlo ke snížení pevnosti o cca 35 %. Při obsahu 20 hm. % kávové sedliny došlo k poklesu o 53 %, kdežto u dřevité moučky pouze o 31 %. Tyto naměřené rozdíly meze pevnosti mohou být způsobeny rozdílnou kondicionací vzorků, respektive vlhkostí materiálu (se zvýšenou vlhkostí dochází k oddalování makromolekulárních řetězců polymeru, poklesu mezimolekulárních sil a tím ke snižování meze pevnosti materiálu).

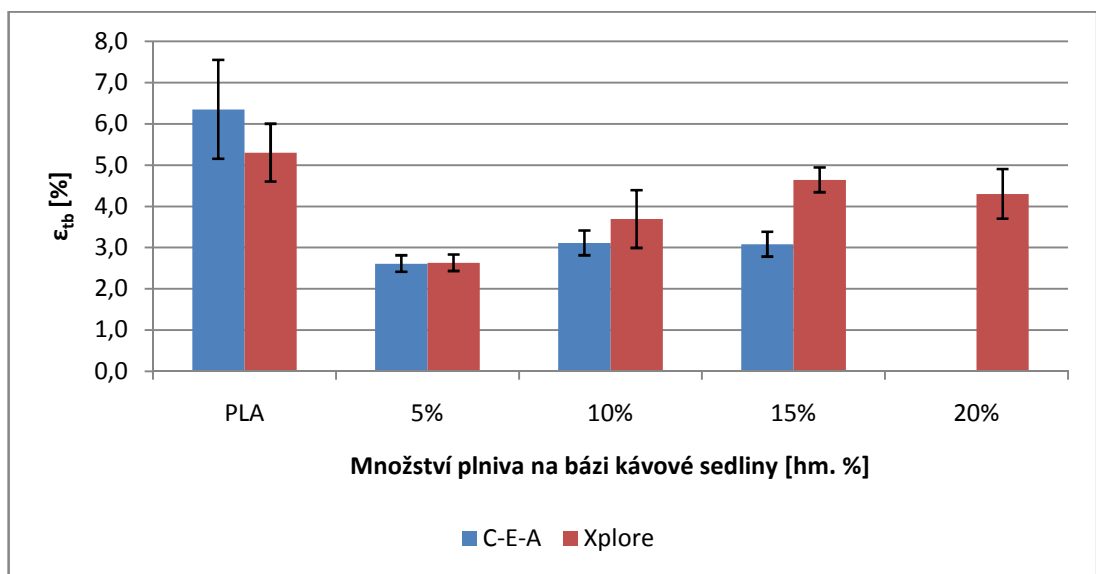


Obr. 4.5 Mez pevnosti v tahu PLA Ingeo 2003D a biokompozitů s plnivem



Obr. 4.6 Měrná mez pevnosti v tahu PLA Ingeo 2003D a biokompozitů s plnivem

Při hodnocení jmenovitého poměrného prodloužení při přetržení, respektive celkové tažnosti, lze uvést, že přidáním částicového plniva – kávové sedliny byl potvrzen předpoklad vlivu plniva na snížení celkové tažnosti kompozitů (viz obr. 4.7). Je třeba poznamenat, že již samotná PLA matrice je velmi křehká s minimální tažností. Přidáním 5 hm. % plniva dochází ke snížení celkové tažnosti cca o (50 až 60) % v závislosti na zpracovatelské technologii. Hodnocení vlivu množství kávové sedliny na celkovou tažnost materiálu vzhledem k velmi nízké tažnosti PLA matrice, rozložení plniva v matrici, distribuci jeho rozměrů, vnitřní napjatosti dílů, rychlosti zkoušení a dalších metodických faktorech se jeví jako irelevantní.

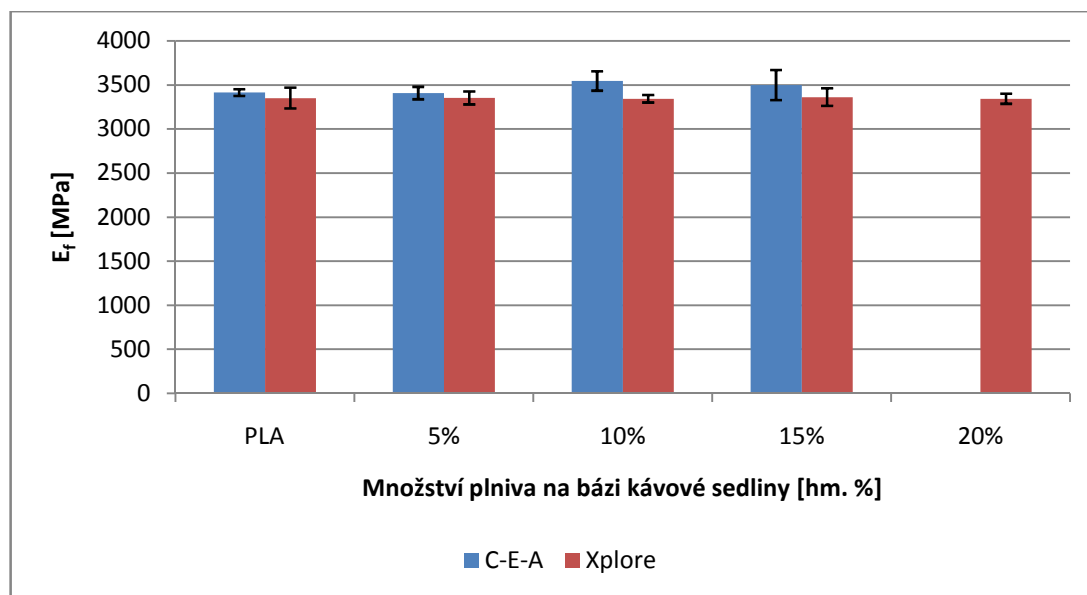


Obr. 4.7 Poměrné prodloužení při přetržení (celková tažnost) PLA Ingeo 2003D a biokompozitů s plnivem

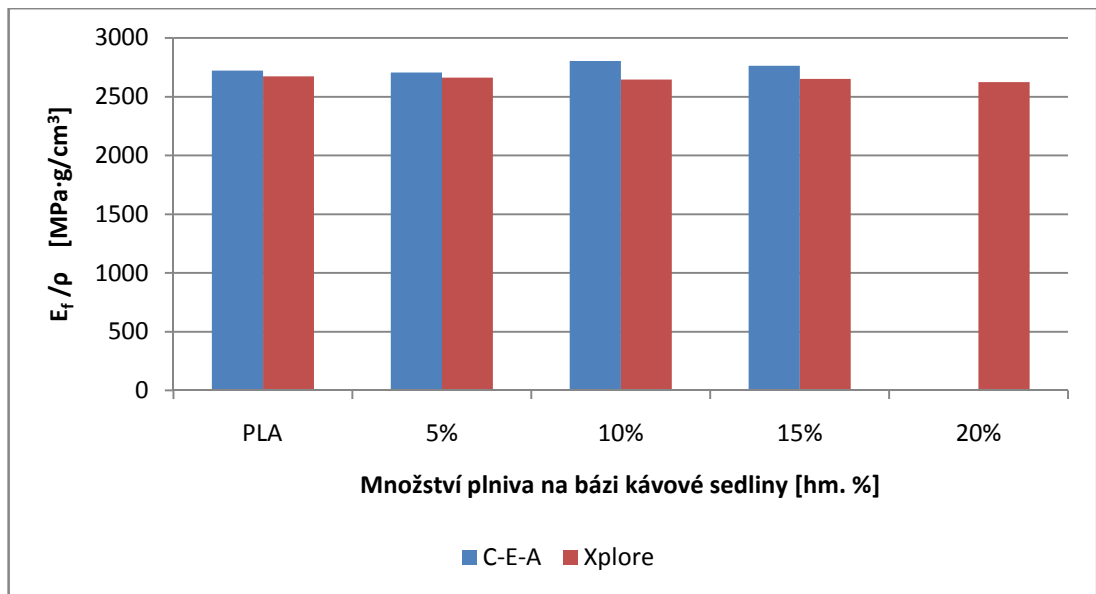
4.3 Vyhodnocení ohybových vlastností

Měření ohybových vlastností bylo provedeno dle normy ČSN EN ISO 178. Ze získaných a vypočtených průměrných hodnot uvedených v tab. 3.9 a tab. 3.10, byla sestrojena grafická závislost modulu pružnosti v ohybu, měrného modulu pružnosti v ohybu, pevnosti v ohybu a měrné pevnosti v ohybu na hmotnostním obsahu kávové sedliny v PLA matrici (viz obr. 4.8 až 4.11).

Vzhledem k výsledkům dosažených u modulu pružnosti v tahu, nebyla ani zde očekávána výrazná změna modulu pružnosti v ohybu. Tato prognóza byla naplněna, kde z obr. 4.8 (a výsledků uvedených v tab. 3.9) je zřejmé, že modul pružnosti v ohybu se s přibývajícím obsahem částicového plniva nemění a změna není větší než 5 %, tento vliv je tedy zanedbatelný. Rovněž rozdíl mezi průmyslovou a laboratorní kompondací nepřesahuje 5 % a je statisticky nevýznamný. Na obr. 4.9 je graficky znázorněn měrný modul pružnosti v ohybu, který vlivem minimálních rozdílů hustoty biokompozitních struktur obdobně nevykazuje měnící se trend v závislosti na zvyšování množství plniva v matrici. Výsledný biokompozitní díl vykazuje shodnou tuhost při namáhání v ohybu ve všech sledovaných šaržích (5, 10, 15, 20 hm. % plniva).



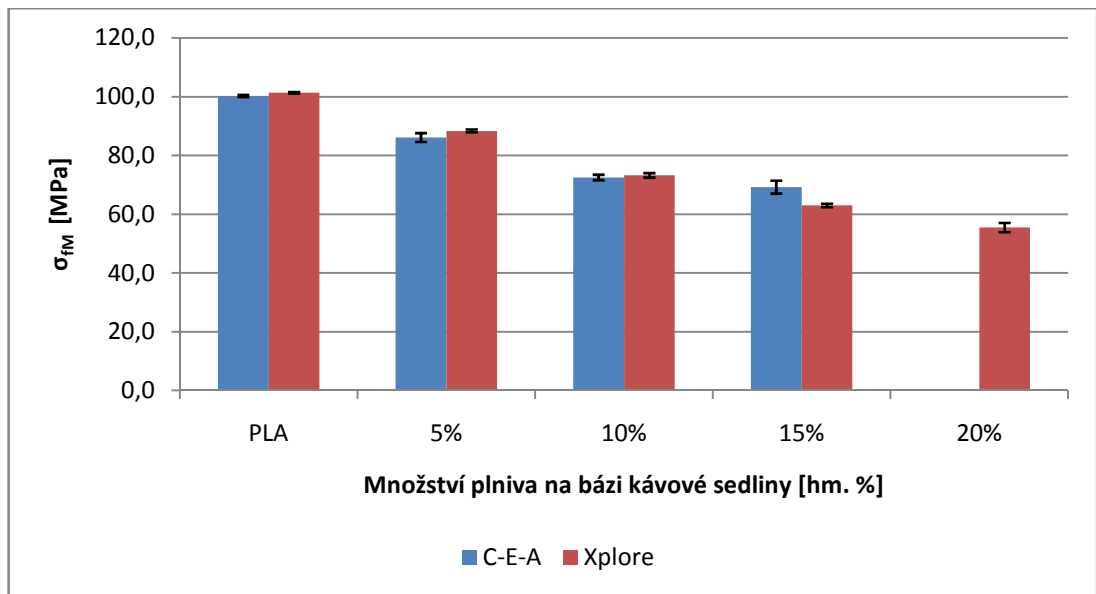
Obr. 4.8 Modul pružnosti v ohybu PLA Ingeo 2003D a biokompozitů s plnivem



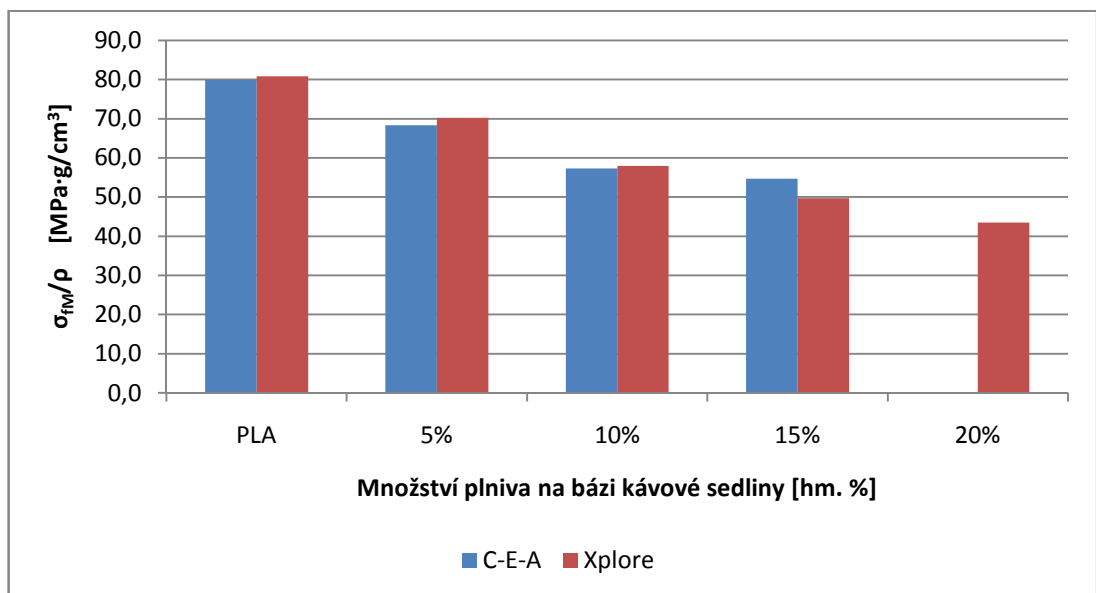
Obr 4.9 Měrný modul pružnosti v ohybu PLA Ingeo 2003D a biokompozitů s plnivem

Podle obr. 4.10 lze konstatovat, že se zvyšujícím se obsahem částicového plniva se snižuje pevnost v ohybu u obou zpracovatelských technologií, což je s ohledem na aspektní (štíhlostní) poměr plniva v částicových kompozitech očekávaný trend, obdobně jako u meze pevnosti v tahu. U průmyslové technologie zpracování kompozitů (C-E-A) byl u šarže s obsahem 15 hm. % plniva zaznamenán pokles o 31 % ve srovnání s čistou PLA maticí. Nejnižší meze pevnosti v ohybu bylo dosaženo u materiálového systému s 20 hm. % kávové sedliny, kde pokles činí 45 %. Rozdíly mezi jednotlivými zpracovatelskými technikami nejsou nijak významné. Na obr. 4.11 lze pozorovat, že měrná pevnost v ohybu, v závislosti na hmotnostním obsahu kávové sedliny v PLA matici, má vlivem minimálních rozdílů v naměřené hustotě u biokompozitních materiálů, shodný průběh

Pokud je porovnána závislost změny pevnosti v ohybu na množství kávové sedliny v PLA matici s pevností v tahu, lze konstatovat, že změna pevnosti v tahu u kompozitních materiálů klesá s rostoucím obsahem kávové sedliny více než pevnost v ohybu, např. při 20 hm. % kávové sedliny byla prokázána změna pevnosti v tahu o 53 %, kdežto v ohybu o 45 %. Větší citlivost biokompozitních struktur je tedy pozorována u tahových vlastností.



Obr 4.10 Mez pevnosti v ohybu PLA Ingeo 2003D a biokompozitů s plnivem



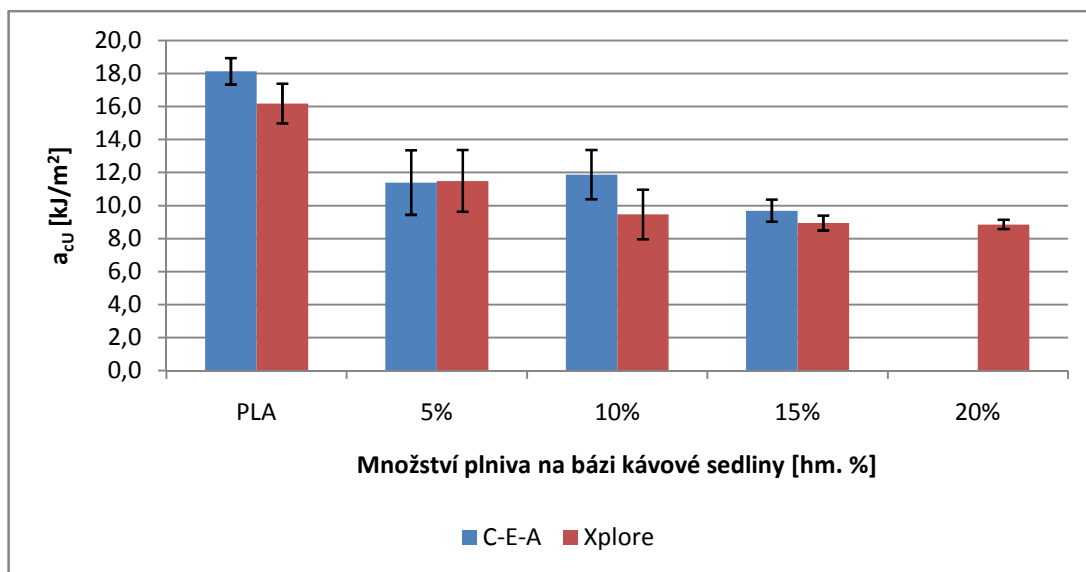
Obr 4.11 Měrná mez pevnosti v ohybu PLA Ingeo 2003D a biokompozitů s plnivem

4.4 Vyhodnocení rázové houževnatosti Charpy

Experimentální měření rázové houževnatosti Charpy bylo stanoveno v souladu s normou ČSN EN ISO 179-1. Grafické závislosti rázové houževnatosti na hmotnostním obsahu kávové sedliny, jakožto částicového plniva byly, sestrojeny na základě naměřených a vypočtených hodnot uvedených v tab. 3.11.

Podle teoretických znalostí (viz kap 2.2.2) bylo potvrzeno, že částicové plnivo není vhodné používat za účelem zvýšení rázové houževnatosti neboli lomové

odolnosti. Důvodem jsou malé rozměry částic, které nejsou schopny brzdit trhliny rostoucí směrem k částicovému plnivu. Výjimku by tvořily např. kaučukovité částice, které by lépe absorbovaly energii způsobenou rázem kladiva. Z obr. 4.12 lze pozorovat snížení rázové houževnatosti biokompozitu s obsahem 5 hm. % kávové sedliny o 37 % respektive 29 % u laboratorní přípravy vzorků, oproti čisté biopolymerní matici. S dalším přidáváním 5 hm. % kávové sedliny do PLA matrice není pozorován tak velký pokles rázové houževnatosti při respektování rozptylu měřených hodnot. Mezi průmyslovou a laboratorní přípravou kompozitních struktur není při respektování rozptylu hodnot vyjádřeným směrodatnou odchylkou zaznamenán jednoznačný rozdíl. Směrodatné odchylky jsou výrazné, ale odpovídají standardním odchylkám měřených hodnot rázové houževnatosti u kompozitních materiálů. Jelikož je PLA matrice křehká a následným přidáváním částicového plniva se dále zvyšuje křehkost kompozitních struktur, byl očekáván tento sestupný trend včetně rozptylu naměřených hodnot.



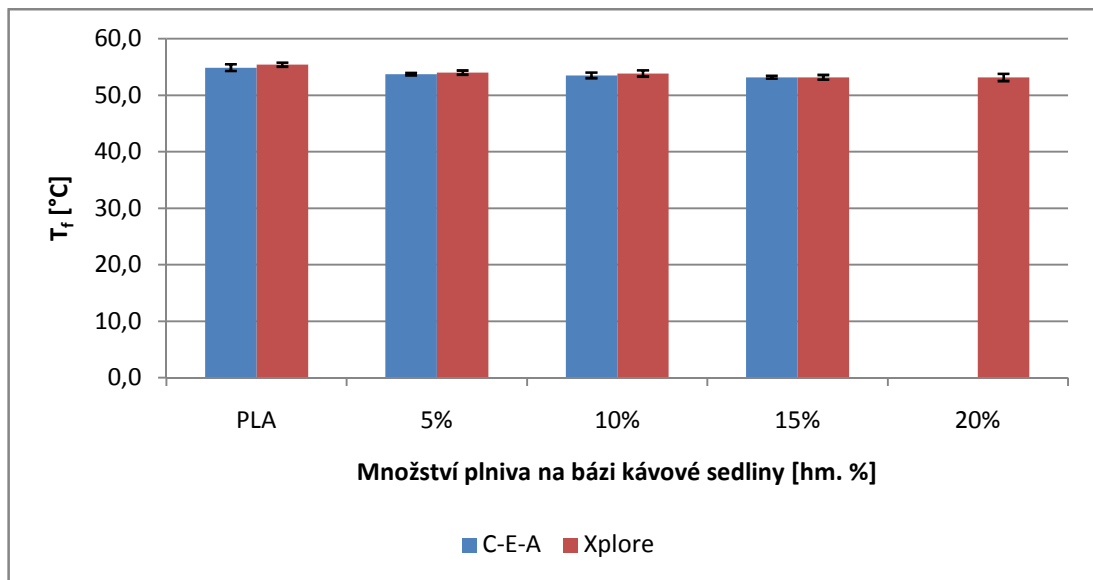
Obr. 4.12 Rázová houževnatost PLA Ingeo 2003D a biokompozitů s plnivem

4.5 Vyhodnocení teploty průhybu při zatížení

Teplota tvarové stálosti, označována zkratkou HDT, byla stanovena v souladu s normou ČSN EN ISO 75. Průměrné hodnoty teplot, při kterých bylo dosaženo definované deformace, jsou i se směrodatnými odchylkami uvedeny v tab. 3.12.

Z naměřených výsledků, viz obr. 4.13, lze konstatovat, že nedochází ke změně teploty průhybu při zatížení, respektive tvarové stálosti za zvýšené teploty,

což je při větším obsahu přírodních částic v polymerní matrici (zvyšující navlhavost kompozitu) pozitivní výsledek. Žádný rozdíl není pozorován ani mezi zpracovatelskými technologiemi při průmyslové a laboratorní kompondaci. Jak již bylo uvedeno v kapitole 4.2 a kapitole 4.3, vyznačují se biokompozitní materiály neměnnou tuhostí při rostoucím obsahu kávové sedliny v PLA matrici. Nyní lze konstatovat, že tuhost dílu by byla i při takto zvýšené teplotě nezávislá na obsahu kávové sedliny v PLA matrici. Teploty, při kterých testované vzorky dosáhly stanovených hodnot smluvního průhybu (přírůstku deformace v ohybu 0,2 %) odpovídají oblasti skelného přechodu (viz kap. 4.7). Obecně platí, že při teplotě skelného přechodu, ztrácejí amorfnní polymerní matrice tvarovou stálost.



Obr. 4.13 Teplota tvarové stálosti PLA Ingeo 2003D a biokompozitů s plnivem

4.6 Vyhodnocení degradace kompozitních materiálů metodou TG

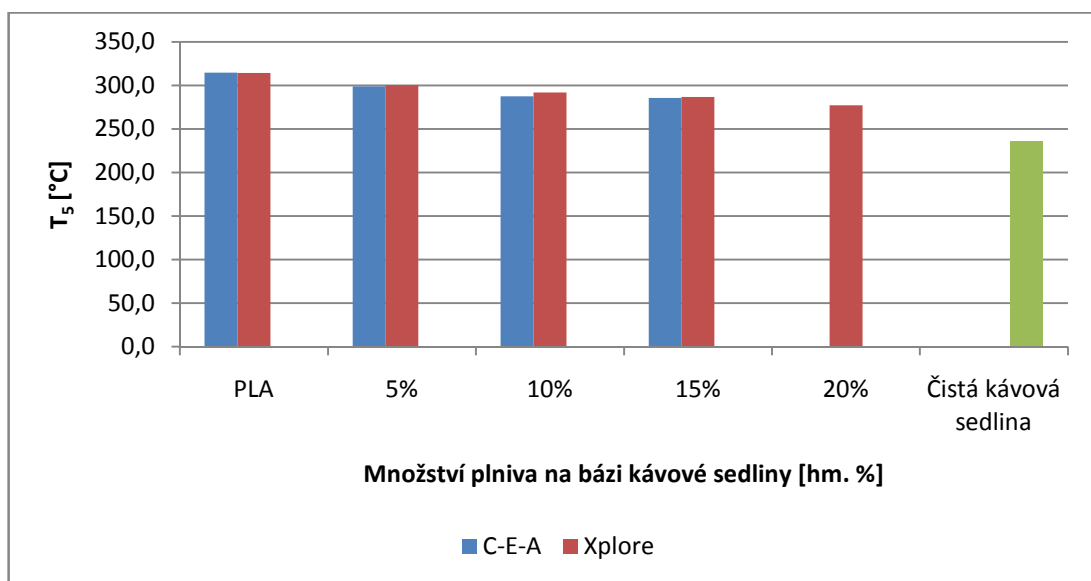
Z naměřených hodnot teploty degradace uvedených v tab. 3.14 byly sestrojeny grafické závislosti střední teploty termického rozkladu a teploty při úbytku 5 % hmotnosti vzorku (která bývá považována za počátek degradace) na hmotnostním obsahu kávové sedliny, jakožto částicového plniva, v PLA matrici.

Z obr. 4.14 je patrné, že s rostoucím obsahem přírodního částicového plniva - kávové sedliny v kompozitní struktuře se začátek termického rozkladu posouvá k nižším teplotám. Tato teplota vykazuje klesající trend vlivem přidané kávové sedliny, která samotná má oproti PLA matrici (314 °C) začátek termického rozkladu

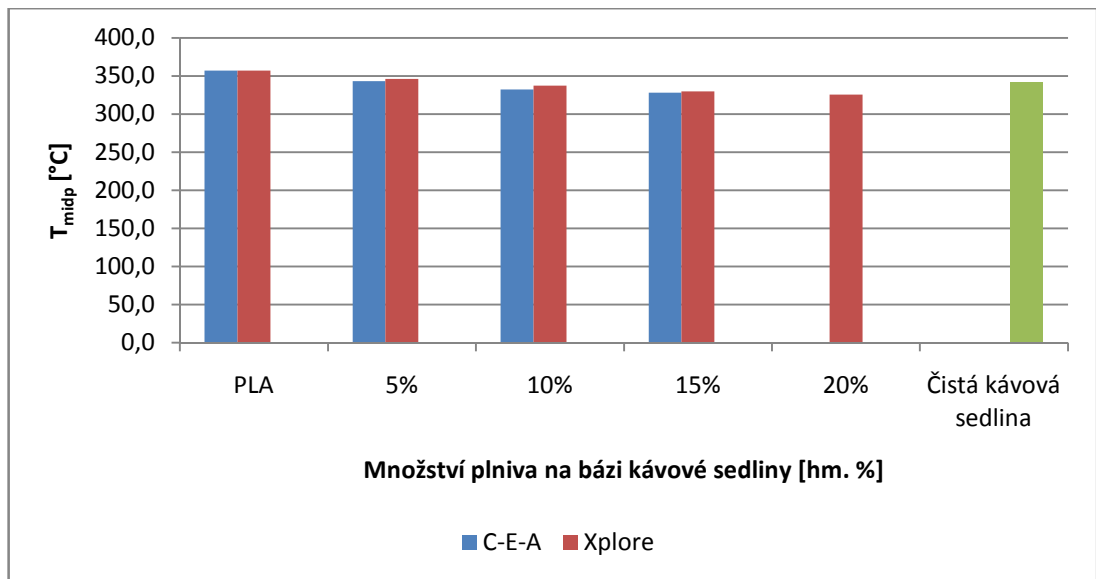
nižší o 25 % (236 °C). Při obsahu 20 hm % kávové sedliny v PLA matrici je degradační teplota kompozitu o 12 % nižší než PLA matrice.

Střední teplota termického rozkladu vykazuje obdobnou snižující se tendenci jako teplota, kdy probíhal začátek degradace (viz obr. 4.15). Samotná kávová sedlina má střední teplotu degradace oproti čisté matrici nižší, ale jen o 4 % z čehož vyplývá, že tento trend neklesá takovou rychlostí jako teplota počátku termického rozkladu. Z naměřených průběhů vyplývá, že tyto rozdíly jsou výrazně ovlivněny intenzitou tepelné degradace kompozitu, tedy plniva i polymerní matrice, viz obr. 4.16.

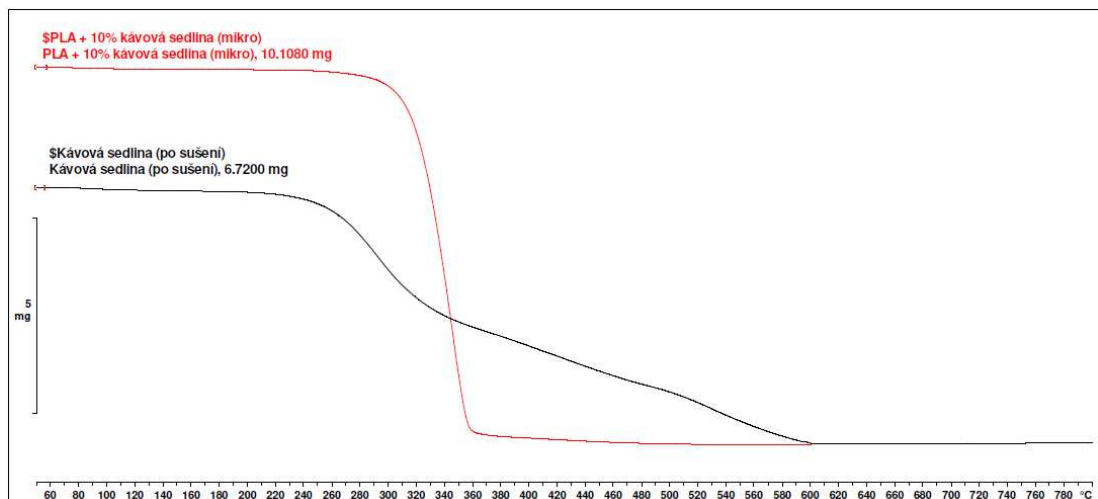
Hodnocení degradace kompozitních systému bylo provedeno z hlediska informativního doplnění celé studie a zároveň posloužilo jako nepřímá metoda pro stanovení množství částicového plniva v PLA matrici. Jelikož rozdíly mezi zpracovatelskými technologiemi průmyslovou a laboratorní kompondací nebyly zaznamenány, lze z tohoto výsledku potvrdit, že pomocí obou technologií bylo docíleno požadovaného množství kávové sedliny (5, 10 a 15 hm. %) u jednotlivých materiálových systémů. Tento výsledek byl podpořen předchozími vyhodnoceními, např. hustotou, tahovými a ohybovými charakteristikami. Pro stanovení obsahu plniva v PLA matrici nelze použít metodu přímého žhání v peci, která se používá pro kompozitní struktury s anorganickým plnivem. Kávová sedlina je organického původu s teplotou degradace blízkou teplotě polymerní matrice.



Obr. 4.14 Počátek termického rozkladu PLA Ingeo 2003D a biokompozitů s plnivem



Obr. 4.15 Střední teplota termického rozkladu PLA Ingeo 2003D a biokompozitů s plnivem



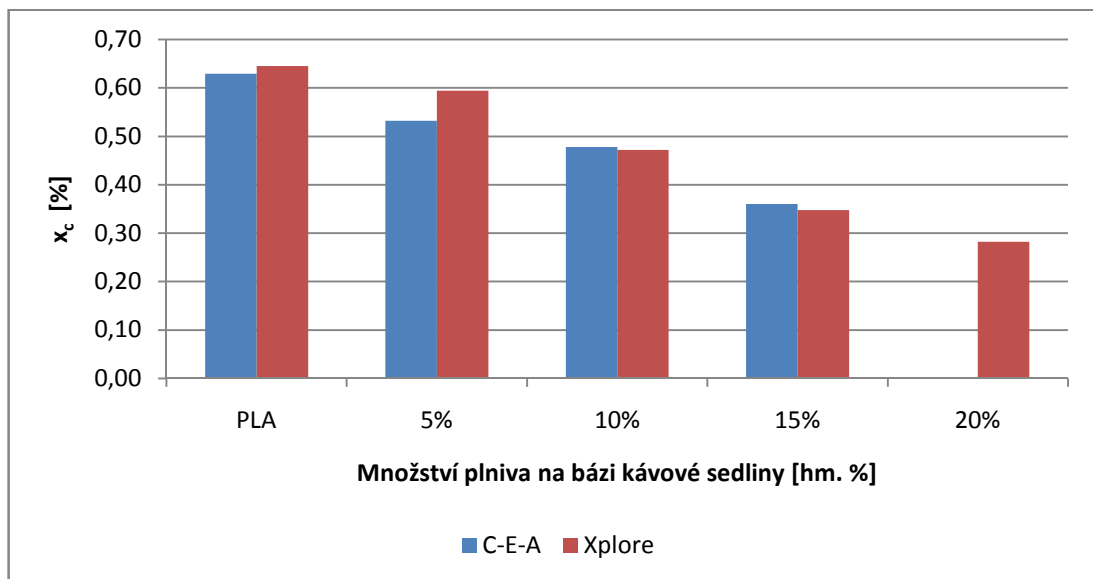
Obr. 4.16 Termogram kávové sedliny a PLA matrice s 10 hm. % kávové sedliny

4.7 Vyhodnocení termických a strukturních vlastností metodou DSC

Diferenční snímací kalorimetrie byla použita pro sledování strukturních změn na nadmolekulární úrovni. Na základě teplotního programu uvedeného v kapitole 3.6.7 byly naměřeny a vyhodnoceny termogravimetrické křivky ve fázi druhého ohřevu a ve fázi chlazení (viz obr. 4.18 až obr. 4.21). Mezi sledované parametry patřila zejména měrná entalpie studené krystalizace (ΔH_{sc}) a měrná entalpie tání (ΔH_m), z nichž byl následně vypočten stupeň krystalinity biokompozitní struktury (x_c).

U teploty skelného přechodu (T_g) není mezi šaržemi pozorována změna, která by přesahovala 5 %, stejně tak tomu je také u teploty tání (T_m). Příčinou je, že tyto teploty jsou výhradně dány typem použité matrice, a proto není zapotřebí jejich dalšího hodnocení.

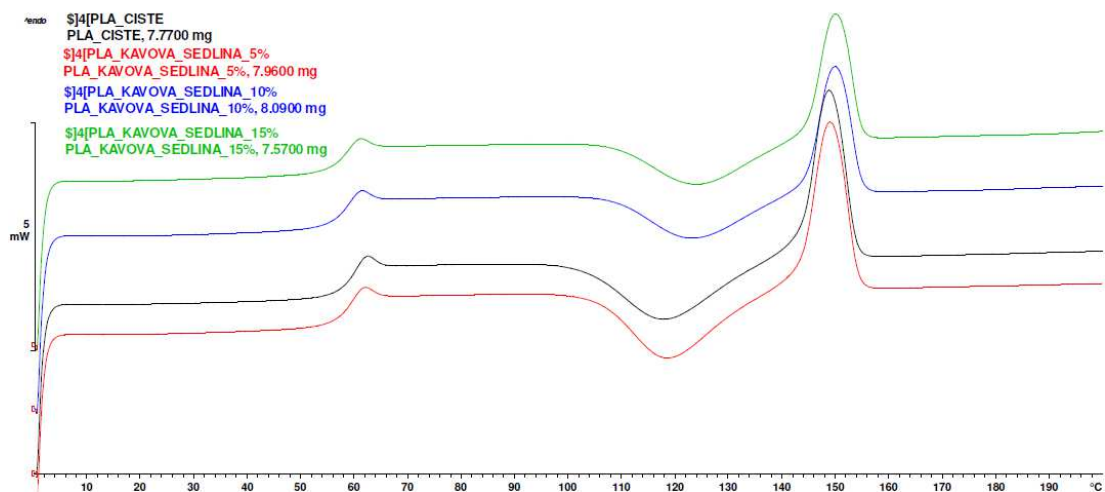
Primárním cílem DSC analýzy bylo sledování změn obsahu krystalického podílu ve struktuře měřeného vzorku vlivem přidané kávové sedliny. Oproti očekávání nebyl zaznamenán nárůst krystalinity s rostoucím obsahem plniva. Na obr. 4.17 lze pozorovat mírně se snižující trend stupně krystalinity s rostoucím obsahem plniva (stanovený ze dvou měřených vzorků), avšak tento pokles je statisticky nevýznamný, stejně tak jako u měrné tepelné kapacity. Lze tedy konstatovat, že částice kávové sedliny nemají příznivý vliv na tvorbu krystalické struktury a nebyl prokázán účinek kávové sedliny podporující nukleaci krystalizačních zárodků. Tento výsledek je podpořen fází chlazení, kde nebyla zaznamenána žádná exotermní reakce, související s primární krystalizací respektive měrnou entalpií krystalizace (ΔH_c), viz obr. 4.19, respektive obr. 4.20.



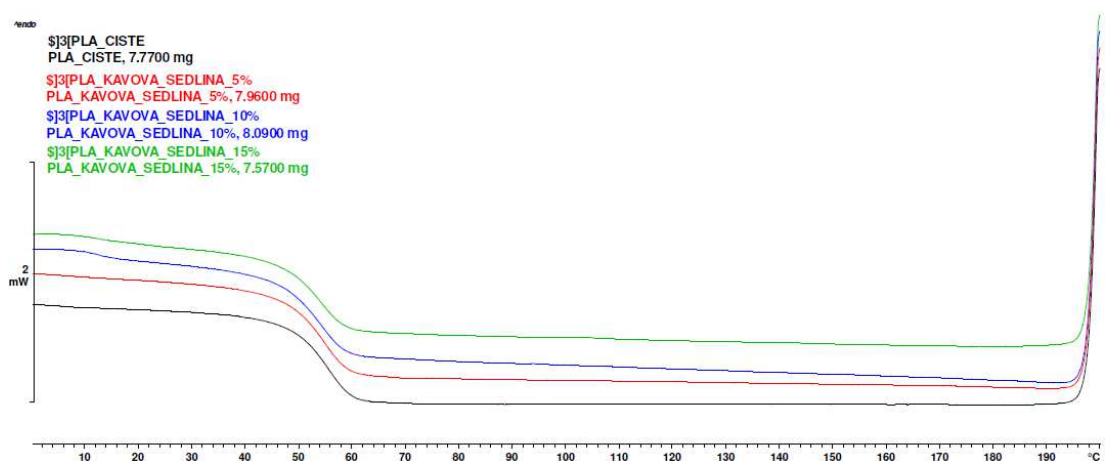
Obr. 4.17 Stupeň krystalinity PLA Ingeo 2003D a biokompozitů s plnivem

Naopak v jiných experimentálních výzkumech realizovaných na katedře strojírenské technologie byl zaznamenán pozitivní vliv přírodního plniva, na krystalizaci polymerních systémů. Např. u kompozitů PLA s 3 hm. % nanokrystalů celulózy došlo oproti čisté polymerní matici se stupněm krystalinity 4 % k jeho zvýšení na 11 % [64]. Nutno podotknout, že v uvedeném výzkumu byla použita PLA

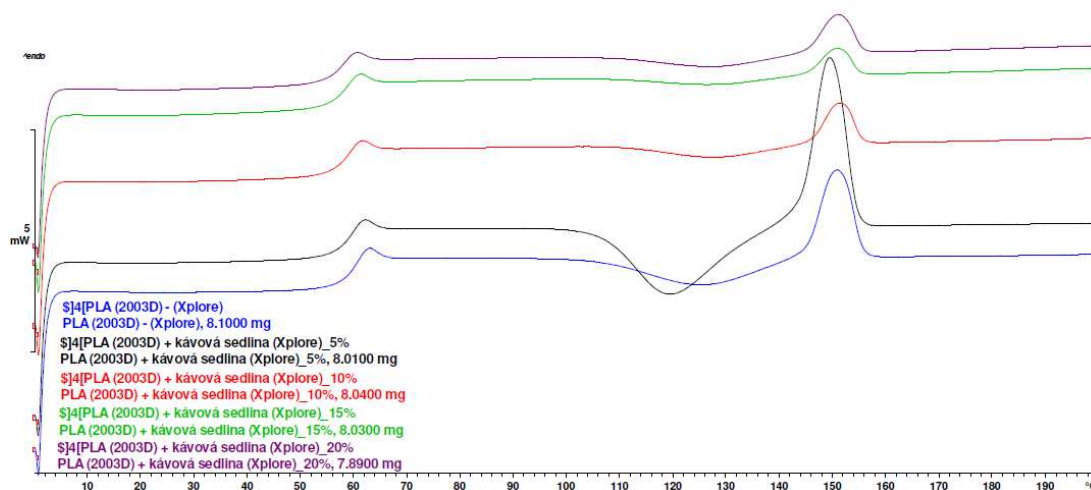
matrice obchodního označení Ingeo 3251D, která vykazovala vyšší stupeň krystalinity. Obdobně v rámci výzkumu, zabývající se využitím PLA kompozitů na bázi celulózových vláken byl zaznamenán nárůst stupně krystalinity ze 4 % čisté PLA matrice (obchodního Ingeo 3001D) na 51 % u kompozitu PLA s 10 hm. % vláken celulózy [65]. Z uvedeného je tedy zjevné, že kromě typu plniva hraje roli při krystalizaci materiálu významnou úlohu struktura polymerní matrice, zejména u PLA, kde kromě délky a tvaru makromolekul hraje významnou roli stereoizometrie molekulové struktury.



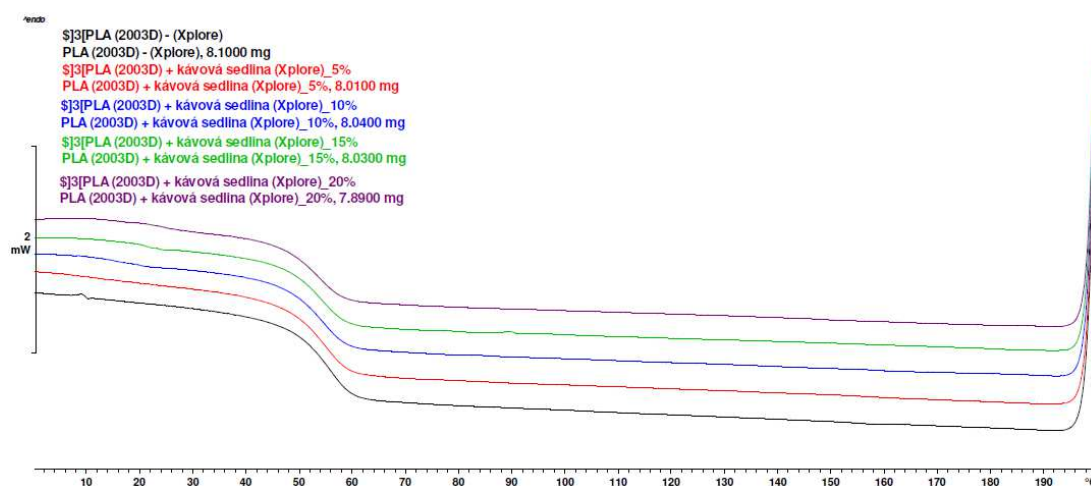
Obr. 4.18 DSC termogram řady C-E-A (ohřev)



Obr. 4.19 DSC termogram řady C-E-A (chlazení)



Obr. 4.20 DSC termogram řady Xplore (ohřev)

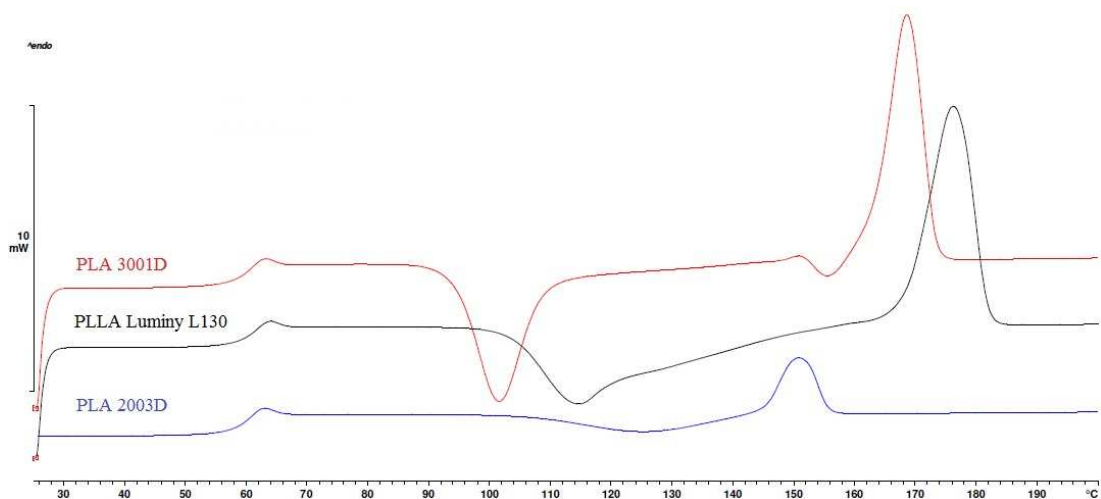


Obr. 4.21 DSC termogram řady Xplore (chlazení)

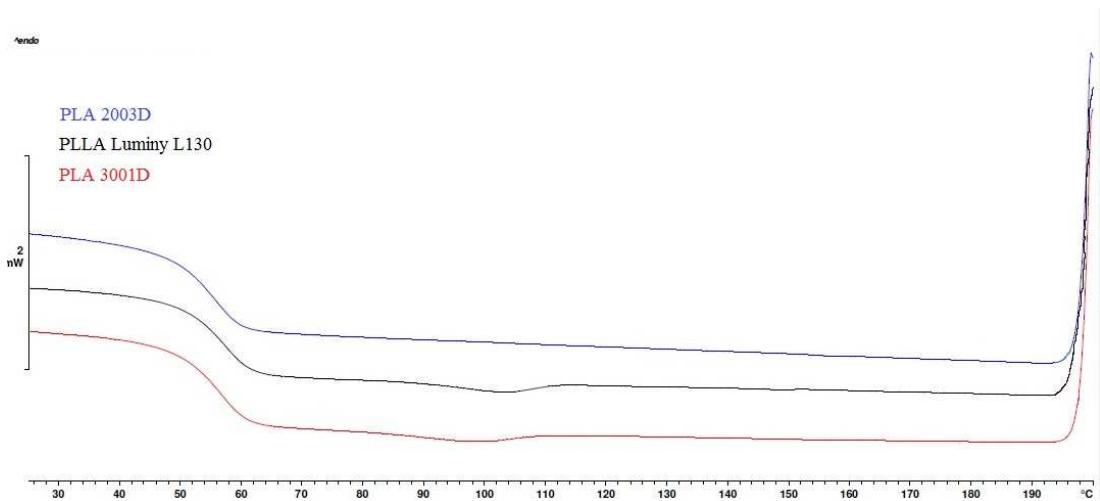
Pro ověření výše uvedeného a doplnění diskuse výsledků, bylo provedeno doplňující experimentální měření zabývající se hodnocením průběhu krystalinity u kompozitů s kávovou sedlinou a PLA matricí obchodního označení Ingeo 3001D a Luminy L130. V obou případech (na rozdíl od matrice Ingeo 2003D) se jedná o částečně krystalizující matrice, jejich spektrální analýza je uvedena v příloze 33 a v příloze 34. V případě druhého typu kyseliny polymléčné se jedná o polymer s více jak 99 % levotočivých L-isomerů (materiálové listy viz příloha 31 a příloha 32).

Pro výrobu biokompozitních struktur byl použit laboratorní mikro kompounder Xplore MC 15 HT. Kompoundace probíhala za stejných podmínek, při kterých byly vyrobeny kompozity s označením Xplore (na bázi PLA 2003D), viz

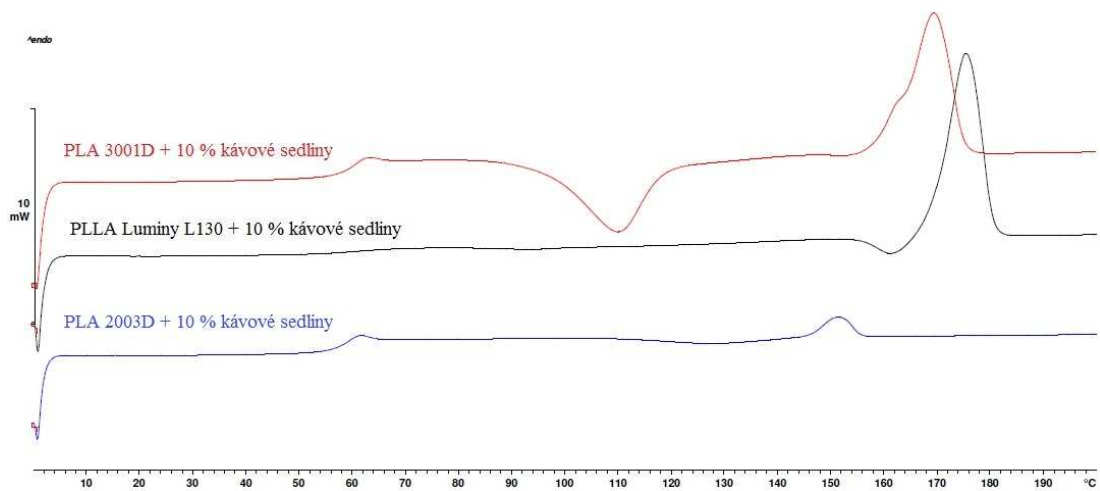
kapitola 3.4.1. Výsledkem byly materiálové systémy s obsahem 5, 10, 15 a 20 hm. % kávové sedliny v matici PLA 3001D a PLLA Luminy L130. Z materiálů byly následně připraveny vzorky, které byly podrobeny DSC analýze za podmínek uvedených v kapitole 3.6.7. DSC termogramy včetně vyhodnocení jsou uvedeny v příloze 35 až 54 a souhrn naměřených hodnot v příloze 55. Na obr. 4.22 a obr. 4.23 jsou uvedeny DSC termogramy a porovnány fáze druhého ohřevu (po odstranění tepelné historie materiálu) a chlazení čistých PLA matic. Na obr. 4.24 a 4.25 jsou uvedeny pro ukázkou záznamy DSC termogramů kompozitních struktur s obsahem 10 hm. % kávové sedliny. Z DSC termogramů na obr. 4.22 a obr. 4.24 je jednoznačné, že přidáním kávové sedliny do polymerní matrice PLLA Luminy L130 došlo k výrazné primární krystalizaci při chlazení taveniny kompozitního systému, obdobně (s menším účinkem) tomu bylo také u PLA matrice 3001D, na rozdíl od matrice 2003D. S uvedenými změnami korespondují změny studené – sekundární krystalizace materiálu ve fázi ohřevu (viz obr. 4.24), kdy průběh primární krystalizace u kompozitu s PLA maticí Luminy L130 měl za následek takřka úplné potlačení studené – sekundární krystalizace (dokrystalizace) materiálu. Obdobně tomu je i u kompozitů s PLA maticí 3001D, kdy kávová sedlina, jakožto částicové plnivo, potlačuje sekundární krystalizaci (viz obr. 4.22 a obr. 4.24). V důsledku zvýšené primární krystalizace (viz obr. 4.23 a obr. 4.25).



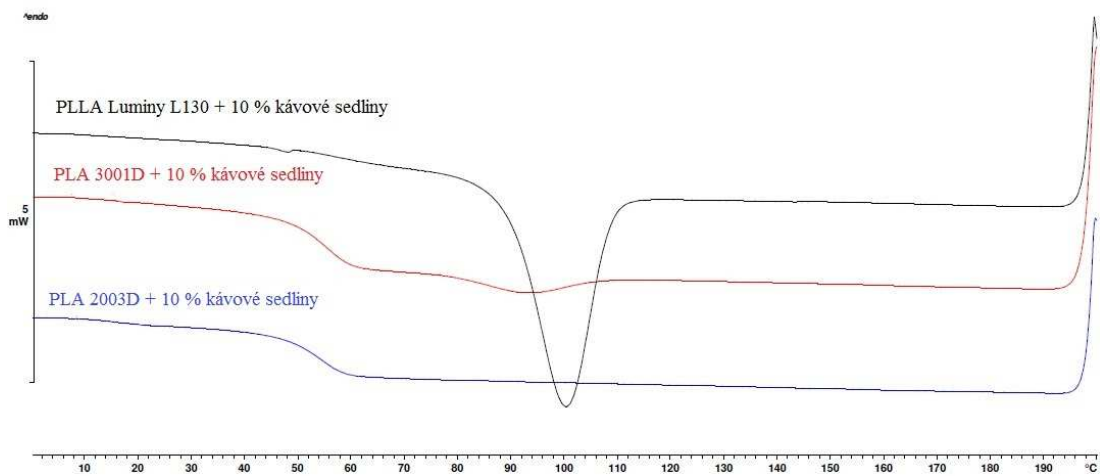
Obr. 4.22 DSC termogramy pro PLA Ingeo 2003D, 3001D a PLLA Luminy L130 (ohřev)



Obr. 4.23 DSC termogramy pro PLA Ingeo 2003D, 3001D a PLLA Luminy L130 (chlazení)

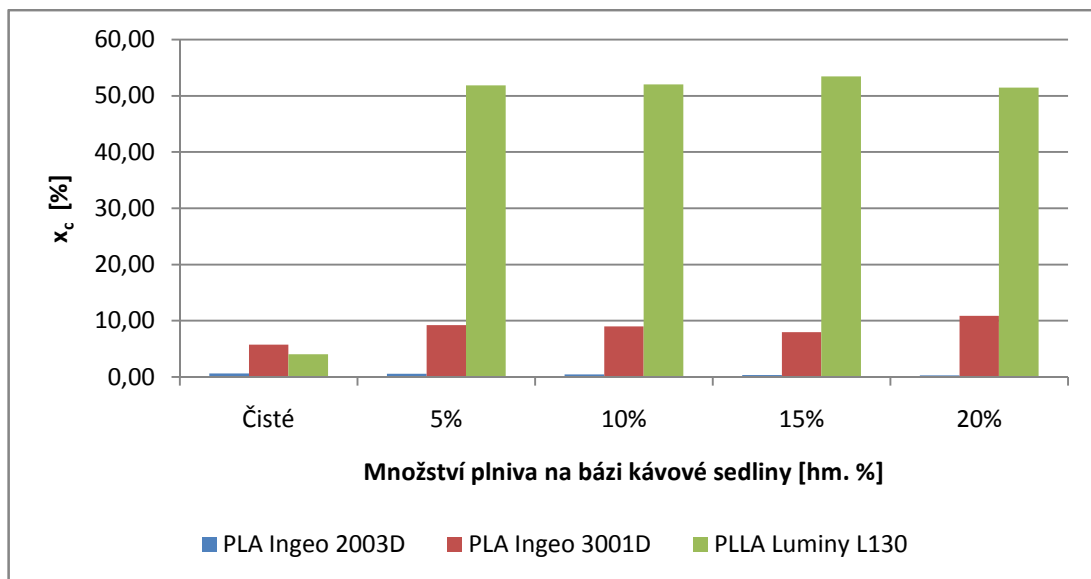


Obr. 4.24 DSC termogramy kompozitních struktur s 10 hm. % kávové sedimenty (ohřev)



Obr. 4.25 DSC termogramy kompozitních struktur s 10 hm. % kávové sedimenty (chlazení)

Hlavním sledovaným parametrem byl stupeň krystalinity, který se s rostoucím obsahem kávové sedliny v matrici PLA 2003D neměnil. Při použití matrice PLA 3001D byl stupeň krystalinity čistého biopolymeru 7,2 %. Následným přidáním kávové sedliny o obsahu 5 hm. % se krystalický podíl zvýšil na cca 9 %. Při vyšším obsahu kávové sedliny ve vzorku (ve sledovaném rozsahu) již nebyl zaznamenán další nárůst. Rozdílný obsah kávové sedliny tedy nemá výrazný vliv na stupeň krystalinity, drobné nuance mohou být způsobeny nevhodnou distribucí částicového plniva ve vzorcích. Lze tedy konstatovat, že v tomto případě kávová sedlina působí jako nukleační činidlo a podněcuje vznik krystalické struktury. Poslední použitou matricí byla PLLA, která vykazovala 4 % krystalického podílu. Vyroběný biokompozitní systém na bázi této matrice s přidanou kávovou sedlinou o obsahu 5 hm. % dosáhl cca 52 % krystalinity (viz obr. 4.26). Tento výsledek je podpořen značnou změnou měrné entalpie primární krystalizace (ΔH_c) z 0,8 J/g v případě samotné polymerní matrice až na 35 J/g, při 5 hm. % kávové sedliny v matrici. S rostoucím obsahem plniva se již stupeň krystalinity opět nemění.



Obr. 4.26 Krystalinita biopolymerů a biokompozitních struktur

Z dosažených výsledků lze konstatovat, že částicové plnivo na bázi kávové sedliny podporuje tvorbu krystalické (nadmolekulární) struktury a působí více či méně jako nukleační činidlo, v závislosti na použité matrici. Rovněž bylo prokázáno, že krystalinita vzorků se ve sledovaném rozsahu obsahu plniva nemění.

5 Závěr

Cílem diplomové práce bylo vyhodnocení užitečných vlastností a strukturních změn biopolymeru PLA s přidaným částicovým plnivem na bázi kávové sedliny. Plnivo bylo v kompozitních systémech zastoupeno 5, 10 a 15 hm. %, respektive 5, 10, 15 a 20 hm. % v závislosti na technologii výroby. Druhotným cílem bylo porovnání průmyslové a laboratorní výroby biokompozitních struktur.

Při vyhodnocení hustoty kompozitních vzorků byl zaznamenán vzestupný trend s rostoucím obsahem plniva v PLA matrici. Důvodem je vyšší hustota samotné kávové sedliny oproti použité matrici. Hustota byla měřena pro stanovení dalších mechanických vlastností, jako jsou měrný modul pružnosti v tahu (ohybu) a měrná pevnost v tahu (ohybu). Pro hodnocení mechanických vlastností byly zkoumány tahové, ohybové a rázové vlastnosti, další použitou metodou HDT se stanovila teplota průhybu při zatížení vzorků. Při měření tahových vlastností bylo zjištěno, že modul pružnosti v tahu je konstantní a není závislý na přidaném plnivu. Obdobný trend je sledován u měrného modulu pružnosti v tahu, tuto závislost lze považovat za pozitivní, neboť u výsledného biokompozitního systému lze ušetřit matrici (přidáním kávové sedliny) bez znatelného poklesu tuhosti dílu. Pevnost v tahu (měrná pevnost v tahu) vykazovala klesající závislost. Pokles je zapříčiněn aspektním poměrem přírodního částicového plniva. Mezi průmyslovou a laboratorní výrobou zkušebních těles nebyl u modulu pružnosti v tahu zaznamenán žádný znatelný rozdíl. Pevnost v tahu u materiálů s obsahem 15 hm. % plniva nebyla napříč zpracovatelskými technologiemi jednotná. Lze usoudit, že u průmyslové výroby kompozitních struktur nebylo docíleno dokonalé disperze částic v matrici. U celkové tažnosti byl potvrzen předpoklad vlivu částicového plniva a došlo k jejímu snížení. Přidáním 5 hm. % plniva byl zaznamenán pokles o cca 50 % až 60 %. Samotná PLA matice se jeví jako velmi křehká a hodnocení celkové tažnosti kompozitních struktur se s ohledem na rozložení plniva v matrici, distribuci jeho rozměrů, rychlosti zkoušení a dalších metodických faktorů jeví jako irelevantní. Z ohybových vlastností bylo zjištěno, že modul pružnosti v ohybu (i měrný modul pružnosti v ohybu), kterým je zaručena tuhost dílu při ohybovém namáhání, má s přibývajícím obsahem plniva konstantní charakter. Pevnost v ohybu (měrná pevnost v ohybu) klesá s rostoucím obsahem plniva, příčinou je aspektní poměr částic kávové sedliny. Rozdíly mezi jednotlivými zpracovatelskými technikami nejsou nijak významné. Při porovnání meze pevnosti

v tahu a ohybu byla zjištěna větší citlivost biokompozitních struktur na tahové namáhání. Následně byla analyzována rázová houževnatost metodou Charpy, která prokázala pokles odolnosti biokompozitů proti šíření trhlin. Takovéto struktury tedy nejeví zvýšenou lomovou odolnost a přidávání kávové sedliny za tímto účelem není vhodné. Příčinou jsou malé rozměry částic, které nejsou schopny brzdit šířící se trhlinu. Metodou HDT bylo prokázáno, že biokompozitní struktury s rostoucím obsahem plniva nijak nemění svou tvarovou stálost za zvýšených teplot. Tato hodnota dosahuje téměř teploty zesklennění, tedy oblasti, ve které dochází ke ztrátě stability zejména u amorfních, ale i méně semikrystalických polymerů. Tento pozitivní vliv byl pozorován navzdory použitému přírodnímu částicovému plnivu a jeho navlhnutí při kondicionaci. Pro určení začátku teploty termického rozkladu a střední teploty termického rozkladu byla použita metoda TG. Měřením bylo prokázáno, že jednotlivými metodami kompondace bylo dosaženo stejných hmotnostních obsahů částic kávové sedliny v biokompozitních strukturách.

Studiem nadmolekulární struktury metodou DSC nebyl prokázán očekávaný nárůst krystalického podílu přidáním kávové sedliny. S přibývajícím množstvím plniva krystalinita nevykazovala žádnou změnu. Z tohoto závěru by bylo možné usoudit, že kávová sedlina (na rozdíl od jiných přírodních plniv) nepodporuje heterogenní nukleaci krystalizaci polymerů. Pro vyvrácení či potvrzení tohoto tvrzení byla kávová sedlina o obsahu 5, 10, 15 a 20 hm. %, dávkována do dalších dvou matric na bázi PLA (Ingeo 3001D a Luminy L130) a podrobena totožnému experimentálnímu měření metodou diferenční snímací kalorimetrie. Po vyhodnocení DSC křivek byl předchozí závěr vyvrácen, neboť při použití matrice s obchodním označením PLA Ingeo 3001D vzrostl krystalický podíl ve struktuře ze 7,2 % na cca 9 %. U polymeru Luminy L130 vzrostl stupeň krystalinity ze 4 % na cca 52 %. Dle výsledků experimentálních měření bylo prokázáno, že kávová sedlina příznivě ovlivňuje průběh krystalizace materiálu, což by mělo pozitivně podpořit také užité vlastnosti dílů (pevnost, tuhost), přičemž s rostoucím hmotnostním obsahem částic kávové sedliny ve vzorcích se krystalický podíl dále nemění.

Při závěrečném porovnání výroby kompozitních struktur průmyslovou a laboratorní kompondací lze konstatovat, že nebyly zaznamenány velké rozdíly mezi těmito technologiemi. Obě techniky jsou srovnatelné a laboratorní kompondací lze docílit vlastností obdobných jako při průmyslové výrobě, což má

pozitivní vliv pro vývoj nových materiálů. Rozdílné hodnoty naměřené u kompozitních struktur s 15 hm. % kávové sedliny, u meze pevnosti v tahu by bylo vhodné ověřit větším počtem zkušebních těles.

Závěrem bych chtěl poukázat na možnost dalšího výzkumu, který by se v návaznosti na experimentální výzkum diplomové práce mohl zabývat sledováním strukturních změn v kompozitních systémech s kávovou sedlinou při využití jiných typů biopolymerních matic (např. PHB, PLGA ad.). Další možnou navazující studií by bylo využití tohoto materiálu při výrobě filamentů a následně kompozitních dílů aditivními technologiemi, ostatně již při volbě matrice bylo s tímto záměrem do budoucna počítáno. Jelikož se nejedná jen o biopolymerní kompozit, ale o biodegradovatelný polymerní systém, bylo by jistě přínosné podrobit tento materiál studii jeho biodegradability v závislosti na množství kávové sedliny.

Použitá literatura

- [1] PILLA, Srikanth. *Handbook of bioplastics and biocomposites engineering applications*. Hoboken, NJ: Wiley, 2011. ISBN 978-047-0626-078.
- [2] Kratochvíl, B.; Švorčík, V.; Vojtěch, D. *Úvod do studia materiálů*. Praha: VSCHT, 2005. 190 s. ISBN 80-7080-568-4.
- [3] JANČÁŘ, J. *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*. 1. vyd. Brno: VUT, 2003, 194 s. ISBN 80-214-2443-5.
- [4] EHRENSTEIN, G. W. *Polymerní kompozitní materiály*. V ČR 1. vyd. Praha: Scientia, 2009, 351 s. ISBN 978-80-86960-29-6.
- [5] MATOCHA, P. *Biopolymerní kompozity s rostlinnými vlákny juty a kokosu*. Liberec, 2013. Bakalářská práce. TU v Liberci.
- [6] BAREŠ, R. A. *Kompozitní materiály*. SNTL, Praha, 1. vyd. 1988.
- [7] PTÁČKOVÁ, E. *Morfologie a vlastnosti nových kompozitních systémů s polymerní maticí* [online]. Praha, 2015. Bakalářská práce. ČVUT v Praze. [cit. 2018-11-15]. Dostupné z: <https://dspace.cvut.cz/handle/10467/63532>
- [8] SIGMUND, O. *Výzkum matic pro prepreg aplikace* [online]. Zlín, 2017. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. [2018-11-20]. Dostupné z: https://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/40666/sigmund_2017_dp.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- [9] STEHNOVÁ, I. *Vlastnosti nanokompozitů na bázi PHB a HNT*. Brno, 2016. Bakalářská práce. VUT v Brně.
- [10] WYPYCH, G. *HANDBOOK OF FILLERS 2nd Edition*. Toronto: New York 2000. ISBN 1-895198-19-4
- [11] MACEK, K. a ZUNA, P. *Strojírenské materiály*. Vydavatelství ČVUT, Praha, vyd. 1. edition, 2003. ISBN: 8001027988

- [12] ZEMAN, L. *Konstrukční kompozity na bázi polypropylenu (část 2.)* [online]. 2014. [cit. 2018-12-05]. Dostupné z: <https://www.plasticportal.cz/cs/konstrukcni-kompozity-na-bazi-polypropylenu-cast-2/c/2045/>
- [13] Motor ventilátoru [online]. [2018-12-05]. Dostupné z: <https://www.amazon.ca/Behr-W0133-1843103-BEH-Blower-Motor/dp/B004JPHE92>
- [14] STARK, M. N. *Wood-Based Composite Materials Panel Products, Glued-Laminated Timber, Structural Composite Lumber, and Wood–Nonwood Composite Materials* [online]. Kapitola 11. [cit. 2018-12-28]. Dostupné z: https://www.fpl.fs.fed.us/documnts/fplgtr/fplgtr190/chapter_11.pdf
- [15] PÉREZ, E., et al. *Tensile and fracture behaviour of PP/wood flour composites. Composites Part B 43: Engineering.* p. 2795–2800. (2012). [online]. [cit. 2019-01-04]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359836812002806>
- [16] CHEN, R. S., et al. *Biocomposites Based on Rice Husk Flour and Recycled Polymer Blend: Effects of Interfacial Modification and High Fibre Loading. BioResources.* 2015. [online]. [cit. 2019-01-08]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/283812044_Biocomposites_Based_on_Rice_Husk_Flour_and_Recycled_Polymer_Blend_Effects_of_Interfacial_Modification_and_High_Fibre_Loading
- [17] YANG, H-S., et al. *Rice-husk flour filled polypropylene composites; mechanical and morphological study. Composite Structures, Vol. 63 (3-4), p. 305-312.* 2004. [online]. [cit. 2019-01-09]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/222649119_Rice-husk_flour_filled_polypropylene_composites_mechanical_and_morphologica_l_study
- [18] HABR, J. *Výzkum technologie přípravy a zpracování biokompozitů s PLA matricí a vlákny rostlinného původu.* Liberec, 2016. Disertační práce. TU v Liberci.

- [19] Vzduchový filtr z biokompozitu na bázi PLA [online]. [2019-01-21]. Dostupné z: <https://www.corbion.com/bioplastics-o/pla-markets/automotive>
- [20] Average Polymer prices in Central Europe [online]. [2019-01-28]. Dostupné z: <https://www.plasticportal.eu/en/polymer-prices/lm/14/>
- [21] Market – European Bioplastics, *European Bioplastics e. V.* [online]. 2018 European Bioplastics e.V. [cit. 2019-01-29]. Dostupné z: <https://www.european-bioplastics.org/market/>
- [22] KROISOVÁ, D. *Biodegradovatelné polymery - úvod do problematiky*. Liberec: TU v Liberci, 2009. ISBN 978-80-7372-468-9.
- [23] BĚHÁLEK, L. a HABR, J. *Inovativní materiály a technologie zpracování plastů*. TUL, HSZG, 2018.
- [24] Bakterie a olej od hranolek zachraňují svět. *MM Průmyslové spektrum*. [online]. 2014 [cit. 2019-02-05]. Dostupné z: <https://www.mmspektrum.com/clanek/bakterie-a-olej-od-hranolek-zachranuji-svet.html>
- [25] NARAYANAN, Niju, ROYCHOUDHURY, Pradip K., SRIVASTAVA, Aradhana. *L (+) lactic acid fermentation and its product polymerization. Electronic Journal of Biotechnology* [online]. 2004, no. 7. ISSN 0717-3458. [cit. 2019-02-09]. Dostupné z: <http://ejbiotechnology.info/content/vol7/issue2/full/7/>.
- [26] CASTRO-AGUIRRE, E., IÑIGUEZ-FRANCO, F., SAMSUDIN X. FANG, H., AURAS, R. *Poly(lactic acid) - Mass production, processing, industrial applications, and end of life* *Advanced Drug Delivery Reviews* [online]. 2016. Volume 107, Pages 333-366. [cit. 2019-02-09]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169409X16300965>



- [27] VIJAYAKUMAR, J., R. ARAVINDAN a T. VIRUTHAGIRI. Recent Trends in the Production, Purification and Application of Lactic Acid. In: *Chemical and biochemical engineering quarterly*. 22 (2). Zagreb: Croatian Society of Chemical Engineers, [online]. 2008, s. 245-264. ISSN 0352-9568. [cit. 2019-02-09]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/27208692_Recent_Trends_in_the_Production
- [28] SÖDERGARD. *Production of High Molecular Weight Polylactide on Industrial Scale* [online]. 2010 [cit. 2019-02-16]. Dostupné z: https://www.tut.fi/ms/muo/polyko/materiaalit/aA/aPDF/POLYKO_Polylactide.pdf.
- [29] AURAS, Rafael. *Poly(lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications/ edited by Rafael Auras ... [et al.]*. Hoboken, N.J.: Wiley, 2010. ISBN 978-047-0293-669.
- [30] TSUJI, Hideto. *Poly (lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications*. Wiley, 2011. ISBN 978-0-470-29366-9
- [31] BIDMONOVÁ, H. *Nanovlákné membrány jako nosiče léčiv 2.: Polyvinylalkohol, chitosan, kyselina (D,L) polymlečná* [online]. Hradec Králové, 2009. Diplomová práce. UK v Hradci Králové. [cit. 2019-02-22]. Dostupné z: <https://is.cuni.cz/webapps/zzp/download/120021139/?lang=cs>
- [32] JIMÉNEZ, Alfonso, Mercedes PELTZER a Roxana RUSECKAITE. *Poly(lactic acid) Science and Technology: Processing, Properties, Additives and applications*. Series No.12. Cambridge: Graham, 2015. Wiley series on polymer engineering and technology. ISBN 978-1-78262-480-6.
- [33] XIAO, Lin, Bo WANG, Guang YANG et al. Poly(Lactic Acid)-Based Biomaterials: Synthesis, Modification and Applications. *Biomedical Science, Engineering and Technology* [online]. [cit. 2019-02-27]. Dostupné z: <http://cdn.intechopen.com/pdfswm/26368.pdf>

- [34] HENTON, D., GRUBER, P., LUNT, J., RANDALL, J. Polylactic acid technology. *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites*. 2005, p. 527-578.
- [35] BENTZ, Kyle C., *Synthesis and characterization of linear and branched polylactic acid for use in food packaging applications* [online]. San Luis, 2011. Master Thesis. California Polytechnic State University. [cit. 2019-02-27]. Dostupné z: <http://digitalcommons.calpoly.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1611&context=theses>
- [36] Biologicky odbouratelné obaly z kukuřice. [online]. [cit. 2019-03-03] Dostupné z: <http://www.enviweb.cz/clanek/odpady/48862/biologickyodbouratelne-obaly-z-kukurice>
- [37] GAURAV, K., et al. *Biodegradability of polylactide bottles in real and simulated composted conditions*. *Polymer Testing* 26 [online]. 2007, p. 1049-1061 [cit. 2019-03-08]. Dostupné z: https://www.academia.edu/1870574/Biodegradability_of_polylactide_bottles_in_real_and_simulated_composting_conditions
- [38] :BĚHÁLEK, L. *Polymery* [online]. 2016. ISBN 978-80-88058-68-7. [cit. 2019-03-10]. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/16.html>
- [39] RUDEEKIT, Y. et. al. *Determinig biodegradability of polylactic acid under different environmets*. *Journal of metals, materials and minerals* [online]. 2008, Vol. 18 No. (2) pp. 83-87 [cit. 2019-03-13]. Dostupné z: <http://www.material.chula.ac.th/Journal/v18-2-2/83-87%20RUDEEKIT.pdf>
- [40] WOLF, O. et al. *Techno-economic Feasibility of Large-Scale Production of Bio-based Polymers in Europe*. *Technical Report EUR 22103 EN*. 2005, ISBN 92-79-01230-4
- [41] Šicí materiály – vstřebatelná vlákna [online]. [cit. 2019-03-15]. Dostupné z: https://www.chirmax.cz/chirmax_multi/index.php?stranka_id=20

- [42] Stehy z kyseliny mléčné [online]. [cit. 2019-03-15]. Dostupné z: <http://www.gate2biotech.cz/stehy-z-kyseliny-mlecne/>
- [43] Bioabsorbční šrouby BioScrew [online]. [cit. 2019-03-16]. Dostupné z: <http://www.hscindustry.cz/cz/produkty/artroskopicke-implantaty/bioabsorbncni-srouby-bioscrew/>
- [44] Různorodé využití PLA [online]. [cit. 2019-03-16]. Dostupné z: <http://www.innovativeindustry.net/wp-content/uploads/2011/02/LOOPLA-recycled-PLA.jpg>
- [45] Materiálový list PLA Ingeo™ 2003D [online]. [cit. 2019-03-27]. Dostupné z: https://www.natureworksllc.com/~media/technical_resources/technical_data_sheets/technicaldatasheet_2003d_ffp-fsw_pdf.pdf
- [46] Kávovník arabský [online]. [cit. 2019-03-27]. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/wiki/K%C3%A1vovn%C3%ADk_arabsk%C3%BD
- [47] Particle Size Distribution Analyzer Horiba LA-920 [online]. [cit. 2019-03-28]. Dostupné z: <http://www.horiba.com/semiconductor/products/processes/semiconductor-process/cmp-process/details/particle-size-distribution-analyzer-la-920-2952/?L=38>
- [48] ČSN EN ISO 294-1. *Plasty – Vstřikování zkušebních těles z termoplastů*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví. Třídící znak 640210
- [49] Firemní materiály společnosti Xplore Instruments BV
- [50] Quorum Q150R Thin-Film Coater [online]. [2019-03-29]. Dostupné z: <http://www.quasi-s.com.sg/product/quorum-q150r-thin-film-coater/>
- [51] Carl Zeiss ULTRA Plus [online]. [2019-03-29]. Dostupné z: <http://dce.karabuk.edu.tr/icerikGoster.aspx?K=S&id=1056&BA=en>
- [52] Laboratoř zkoušení plastů [online]. [2019-03-30]. Dostupné z: <http://www.ksp.tul.cz/laborator-zkouseni-plastu>

- [53] ČSN EN ISO 1183-1. *Plasty – Metody stanovení hustoty nelehčených plastů*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví. Třídící znak 640111
- [54] ČSN EN ISO 527-1,2. *Plasty – Stanovení tahových vlastností*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví. Třídící znak 640604
- [55] ČSN EN ISO 178. *Plasty – Stanovení ohybových vlastností*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví. Třídící znak 640607
- [56] ČSN EN ISO 179-1. *Plasty – Stanovení rázové houževnatosti metodou Charpy*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví. Třídící znak 640612
- [57] ČSN EN ISO 75-1,2,3. *Plasty – Stanovení teploty průhybu při zatížení*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví. Třídící znak 640753
- [58] ČSN EN ISO 11357. *Plasty – Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC)*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví. Třídící znak 64 0748
- [59] KLOUŽKOVÁ, A.; KLOUŽEK, J.; ZEMENOVÁ P. a PABST, W. *Termická analýza*. Praha, 2012. VŠCHT v Praze.
- [60] TŮMA, J. *Detekce recyklátu v plastových dílech*. Liberec, 2016. Diplomová práce. TU v Liberci.
- [61] EHRENSTEIN, G. W; RIEDEL, G.; TRAWIEL, P. *Thermal analysis of plastics: theory and practice*. Munich: Hanser, 2004.
- [62] Analytické váhy [online]. [2019-04-01]. Dostupné z: http://images.images-hcs.com/images/big/Mettler_Toledo_XSE_Analytical_Balance_Large.jpg
- [63] WAGNER, M. *Thermal Analysis in Practice (Application handbook)*. Mettler-Toledo, 2009.

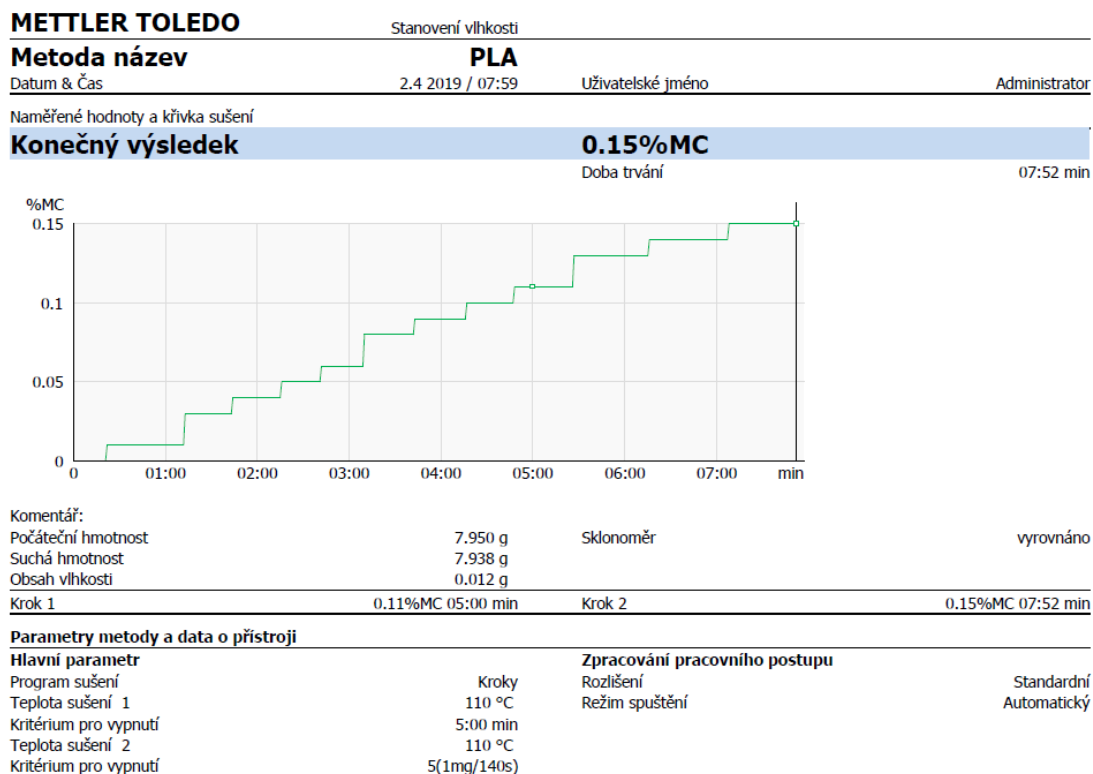
- [64] HÁJEK, T. *Struktura a vlastnosti biopolymeru PLA s nanokrystaly celulózy a modifikátorem houževnatosti*. Liberec, 2018. Diplomová práce. TU v Liberci.
- [65] LENFELD, P. a kolektiv. Průběžná zpráva o řešení projektu OP VVV „Hybridní materiály pro hierarchické struktury“ pro rok 2018. Výzkumný program 2. Liberec, 2018. TU v Liberci.
- [66] Materiálový list PLA Ingeo™ 3001D [online]. [2019-04-05]. Dostupné z: https://www.natureworksllc.com/~media/Files/NatureWorks/Technical-Documents/Technical-Data-Sheets/TechnicalDataSheet_3001D_injection-molding_pdf.pdf
- [67] Materiálový list PLLA Luminy® L130 [online]. [2019-04-05]. Dostupné z: <https://www.total-corbion.com/media/1061/pds-luminy-l130-170901.pdf>

Seznam příloh

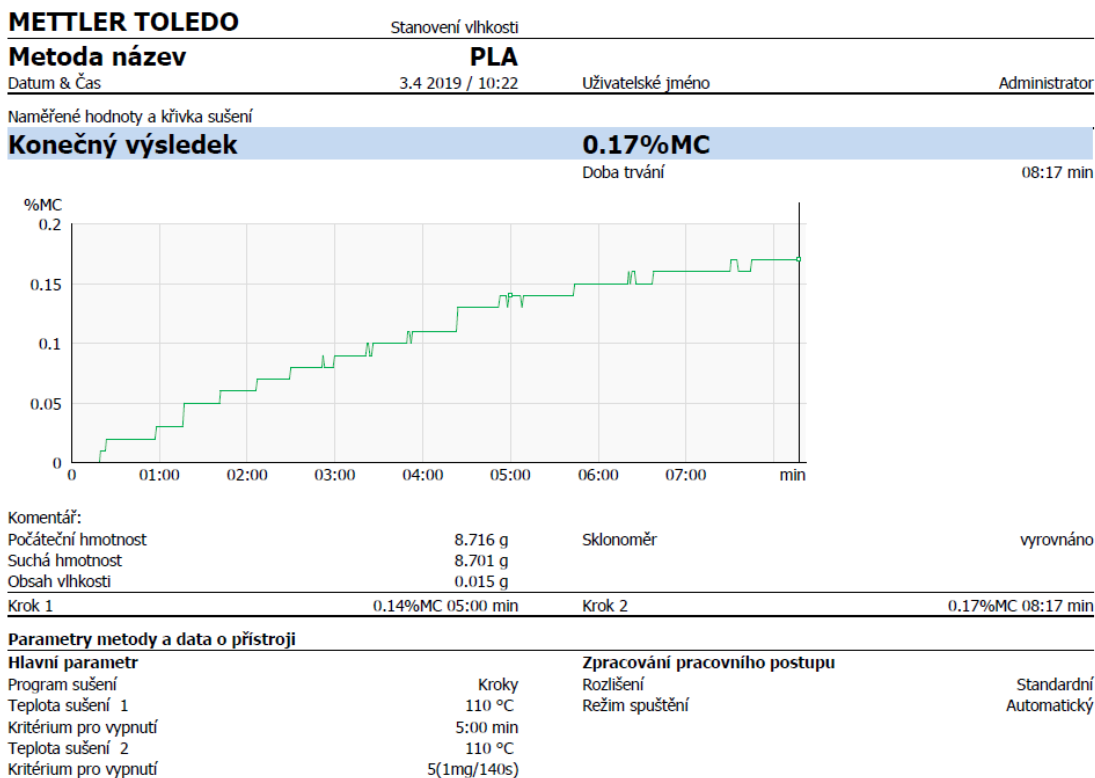
- Příloha 1:** Stanovení vlhkosti PLA 2003D, C-E-A
- Příloha 2:** Stanovení vlhkosti PLA 2003D + 5 hm. % kávové sedliny, C-E-A
- Příloha 3:** Stanovení vlhkosti PLA 2003D + 10 hm. % kávové sedliny, C-E-A
- Příloha 4:** Stanovení vlhkosti PLA 2003D + 15 hm. % kávové sedliny, C-E-A
- Příloha 5:** Stanovení vlhkosti PLA 2003D, Xplore
- Příloha 6:** Stanovení vlhkosti PLA 2003D + 5 hm. % kávové sedliny, Xplore
- Příloha 7:** Stanovení vlhkosti PLA 2003D + 10 hm. % kávové sedliny, Xplore
- Příloha 8:** Stanovení vlhkosti PLA 2003D + 15 hm. % kávové sedliny, Xplore
- Příloha 9:** Stanovení vlhkosti PLA 2003D + 20 hm. % kávové sedliny, Xplore
- Příloha 10:** Termogram TG, PLA 2003D, C-E-A
- Příloha 11:** Termogram TG, PLA 2003D + 5 hm. % kávové sedliny, C-E-A
- Příloha 12:** Termogram TG, PLA 2003D + 10 hm. % kávové sedliny, C-E-A
- Příloha 13:** Termogram TG, PLA 2003D + 15 hm. % kávové sedliny, C-E-A
- Příloha 14:** Termogram TG, PLA 2003D, Xplore
- Příloha 15:** Termogram TG, PLA 2003D + 5 hm. % kávové sedliny, Xplore
- Příloha 16:** Termogram TG, PLA 2003D + 10 hm. % kávové sedliny, Xplore
- Příloha 17:** Termogram TG, PLA 2003D + 15 hm. % kávové sedliny, Xplore
- Příloha 18:** Termogram TG, PLA 2003D + 20 hm. % kávové sedliny, Xplore
- Příloha 19:** Termogram TG, kávové sedliny
- Příloha 20:** Termogram DSC, PLA 2003D, C-E-A
- Příloha 21:** Termogram DSC, PLA 2003D + 5 hm. % kávové sedliny, C-E-A
- Příloha 22:** Termogram DSC, PLA 2003D + 10 hm. % kávové sedliny, C-E-A
- Příloha 23:** Termogram DSC, PLA 2003D + 15 hm. % kávové sedliny, C-E-A
- Příloha 24:** Termogram DSC, PLA 2003D+ 5, 10, 15 hm. % plniva, chlazení, C-E-A
- Příloha 25:** Termogram DSC, PLA 2003D, Xplore
- Příloha 26:** Termogram DSC, PLA 2003D + 5 hm. % kávové sedliny, Xplore
- Příloha 27:** Termogram DSC, PLA 2003D + 10 hm. % kávové sedliny, Xplore

- Příloha 28:** Termogram DSC, PLA 2003D + 15 hm. % kávové sedliny, Xplore
- Příloha 29:** Termogram DSC, PLA 2003D + 20 hm. % kávové sedliny, Xplore
- Příloha 30:** Termogram DSC, PLA 2003D + (5 – 20) hm. % plniva, chlazení, Xplore
- Příloha 31:** Materiálový list PLA Ingeo 3001D
- Příloha 32:** Materiálový list PLLA Luminy L130
- Příloha 33:** FTIR spektrum PLA Ingeo 3001D
- Příloha 34:** FTIR spektrum PLLA Luminy L130
- Příloha 35:** Termogram DSC, PLA 3001D
- Příloha 36:** Termogram DSC, PLA 3001D + 5 hm. % kávové sedliny
- Příloha 37:** Termogram DSC, PLA 3001D + 10 hm. % kávové sedliny
- Příloha 38:** Termogram DSC, PLA 3001D + 15 hm. % kávové sedliny
- Příloha 39:** Termogram DSC, PLA 3001D + 20 hm. % kávové sedliny
- Příloha 40:** Termogram DSC, PLA 3001D, chlazení
- Příloha 41:** Termogram DSC, PLA 3001D+ 5 hm. % kávové sedliny, chlazení
- Příloha 42:** Termogram DSC, PLA 3001D+ 10 hm. % kávové sedliny, chlazení
- Příloha 43:** Termogram DSC, PLA 3001D+ 15 hm. % kávové sedliny, chlazení
- Příloha 44:** Termogram DSC, PLA 3001D+ 20 hm. % kávové sedliny, chlazení
- Příloha 45:** Termogram DSC, PLLA L130
- Příloha 46:** Termogram DSC, PLLA L130 + 5 hm. % kávové sedliny
- Příloha 47:** Termogram DSC, PLLA L130 + 10 hm. % kávové sedliny
- Příloha 48:** Termogram DSC, PLLA L130 + 15 hm. % kávové sedliny
- Příloha 49:** Termogram DSC, PLLA + 20 hm. % kávové sedliny
- Příloha 50:** Termogram DSC, PLLA L130, chlazení
- Příloha 51:** Termogram DSC, PLLA L130 + 5 hm. % kávové sedliny, chlazení
- Příloha 52:** Termogram DSC, PLLA L130 + 10 hm. % kávové sedliny, chlazení
- Příloha 53:** Termogram DSC, PLLA L130 + 15 hm. % kávové sedliny, chlazení
- Příloha 54:** Termogram DSC, PLLA L130 + 20 hm. % kávové sedliny, chlazení
- Příloha 55:** Strukturální změny materiálů měřené metodou DSC

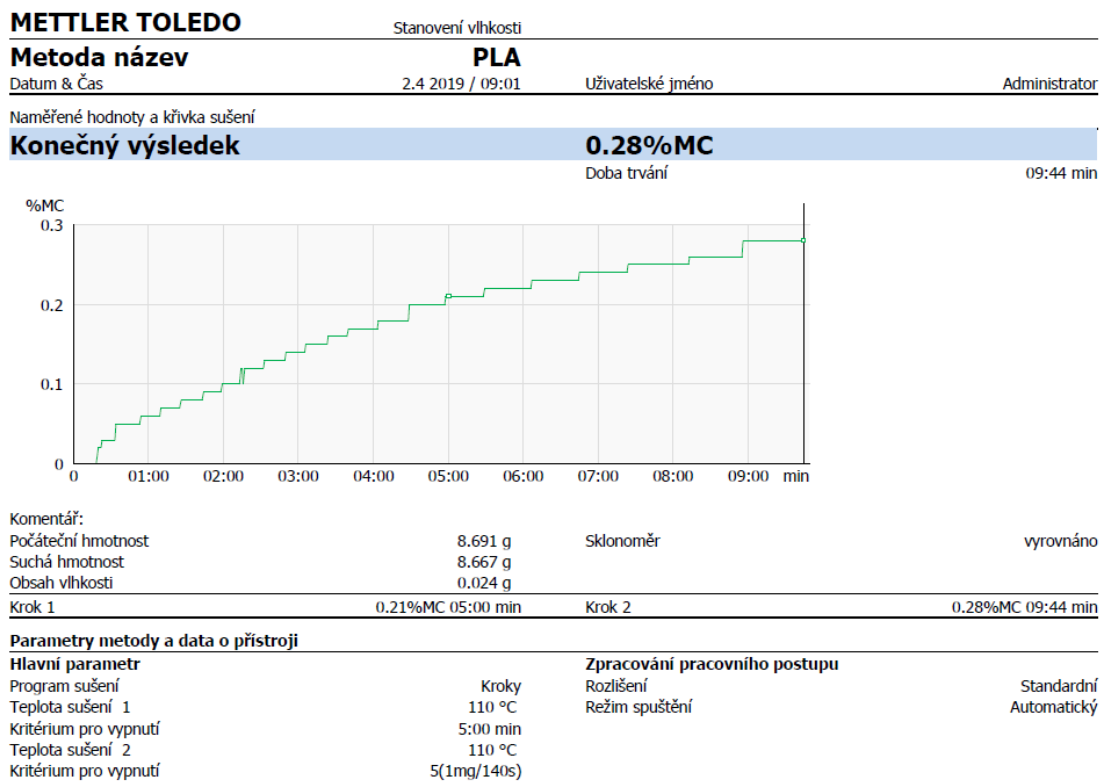
Příloha 1: Stanovení vlhkosti PLA 2003D, C-E-A



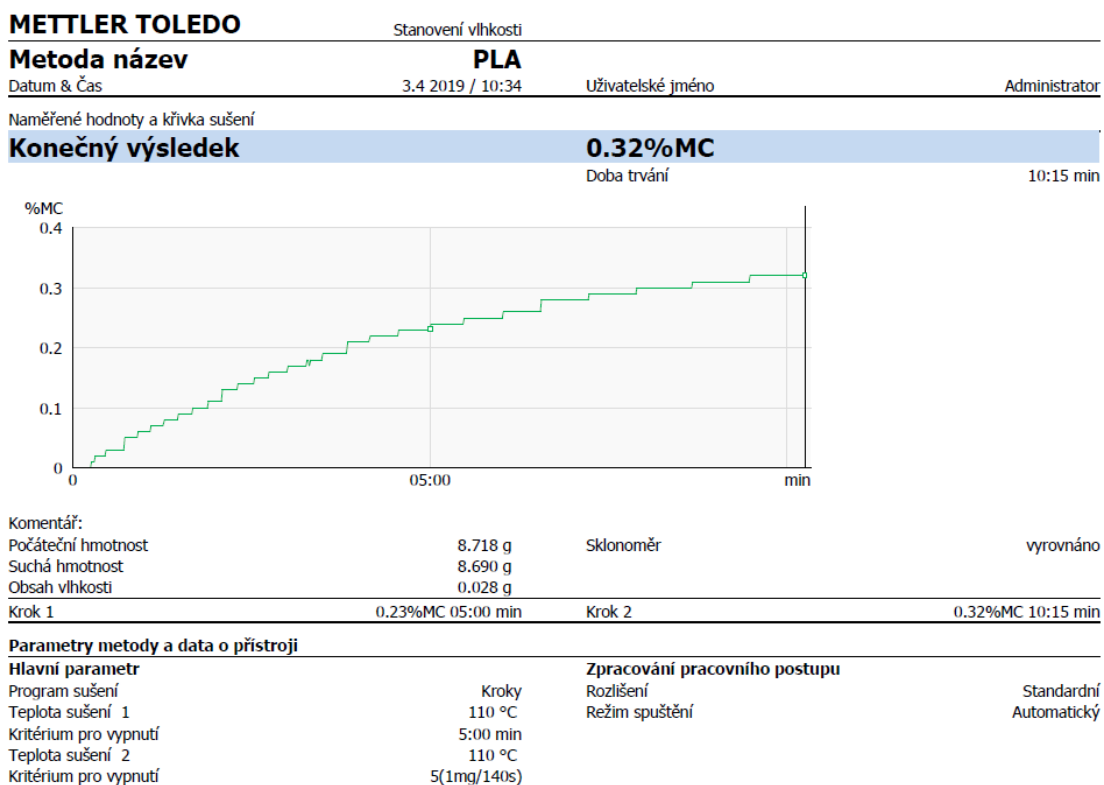
Příloha 1: Stanovení vlhkosti PLA 2003D, C-E-A (2)



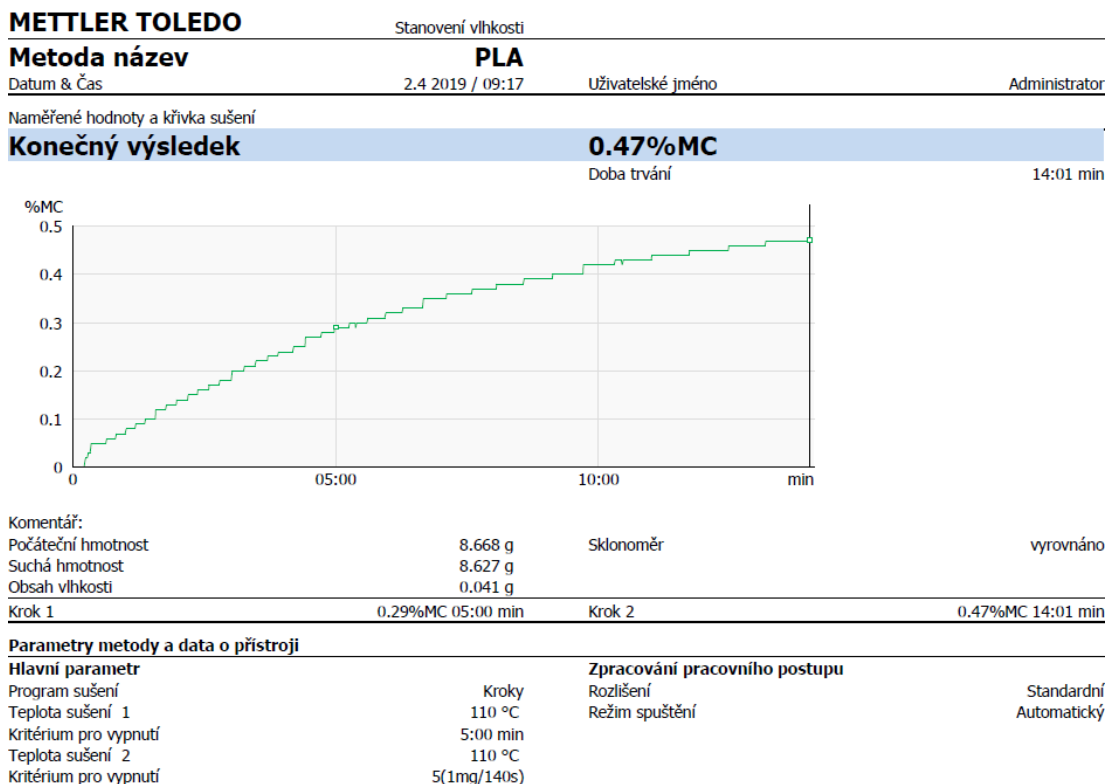
Příloha 2: Stanovení vlhkosti PLA 2003D + 5 hm. % kávové sedliny, C-E-A



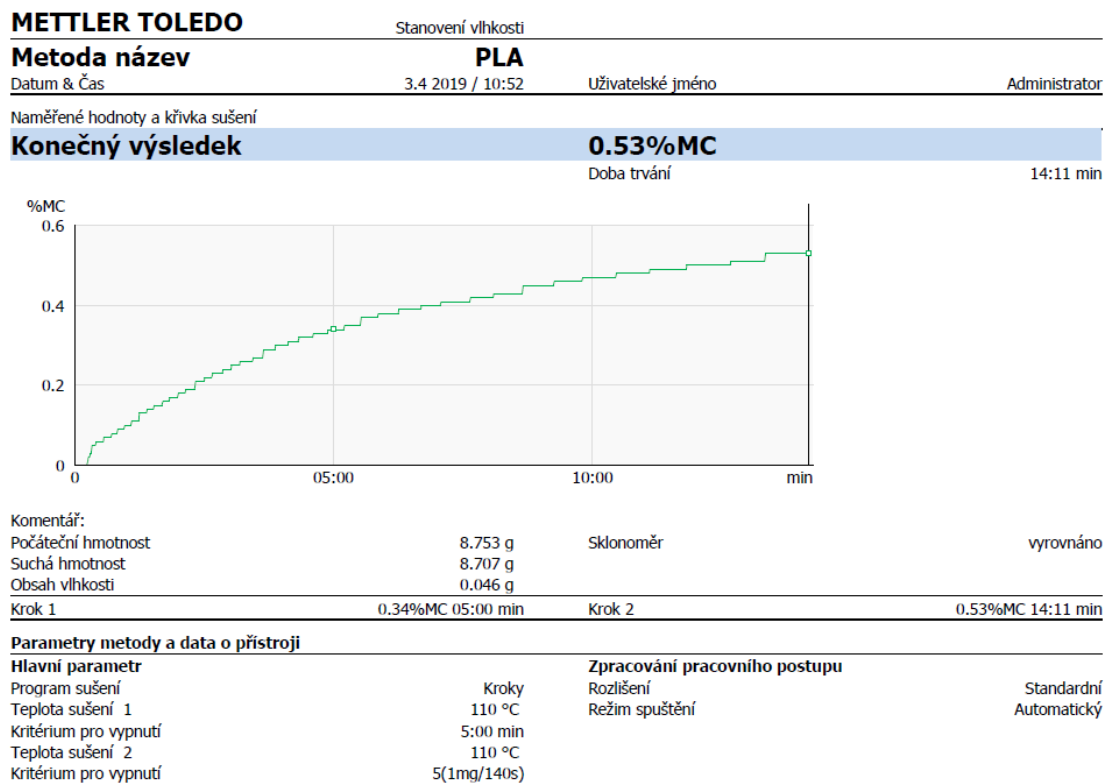
Příloha 2: Stanovení vlhkosti PLA 2003D + 5 hm. % kávové sedliny, C-E-A (2)



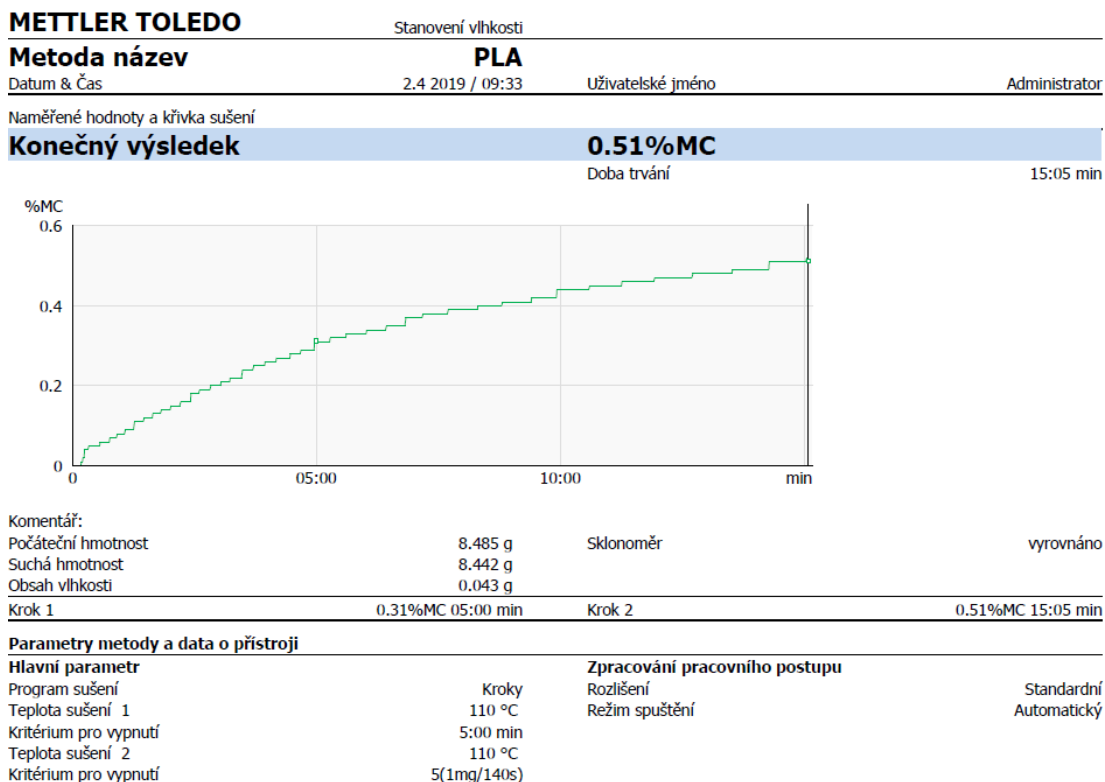
Příloha 3: Stanovení vlhkosti PLA 2003D + 10 hm. % kávové sedliny, C-E-A



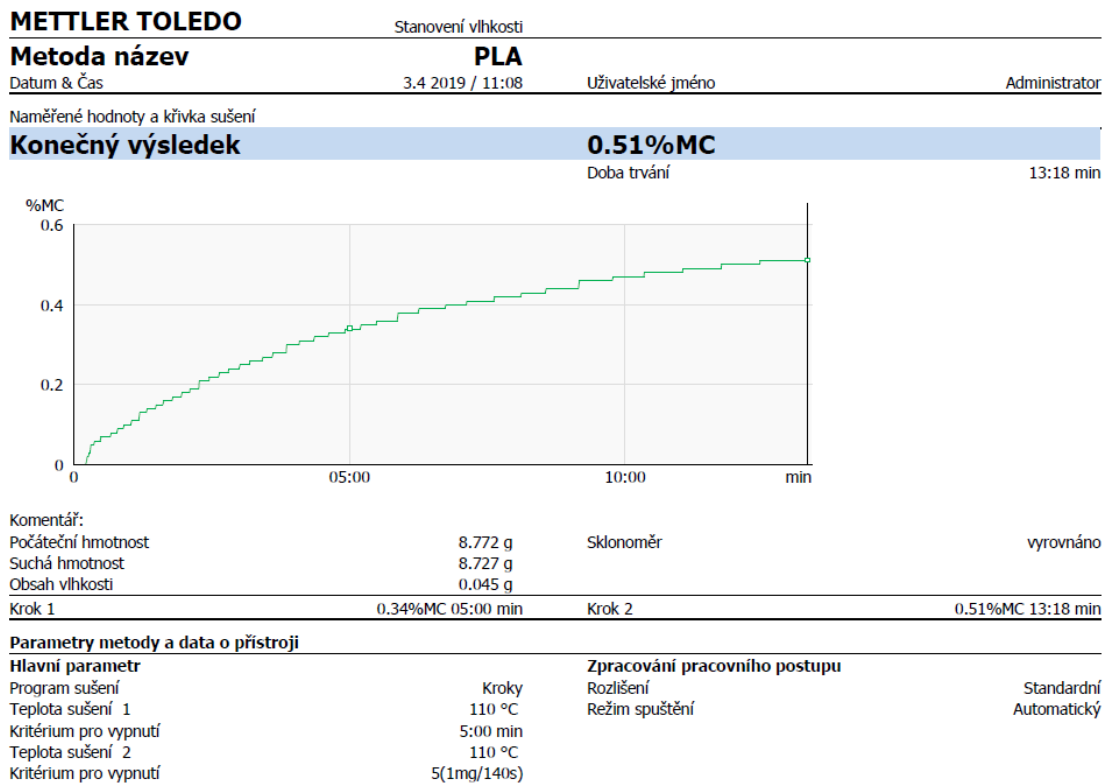
Příloha 3: Stanovení vlhkosti PLA 2003D + 10 hm. % kávové sedliny, C-E-A (2)



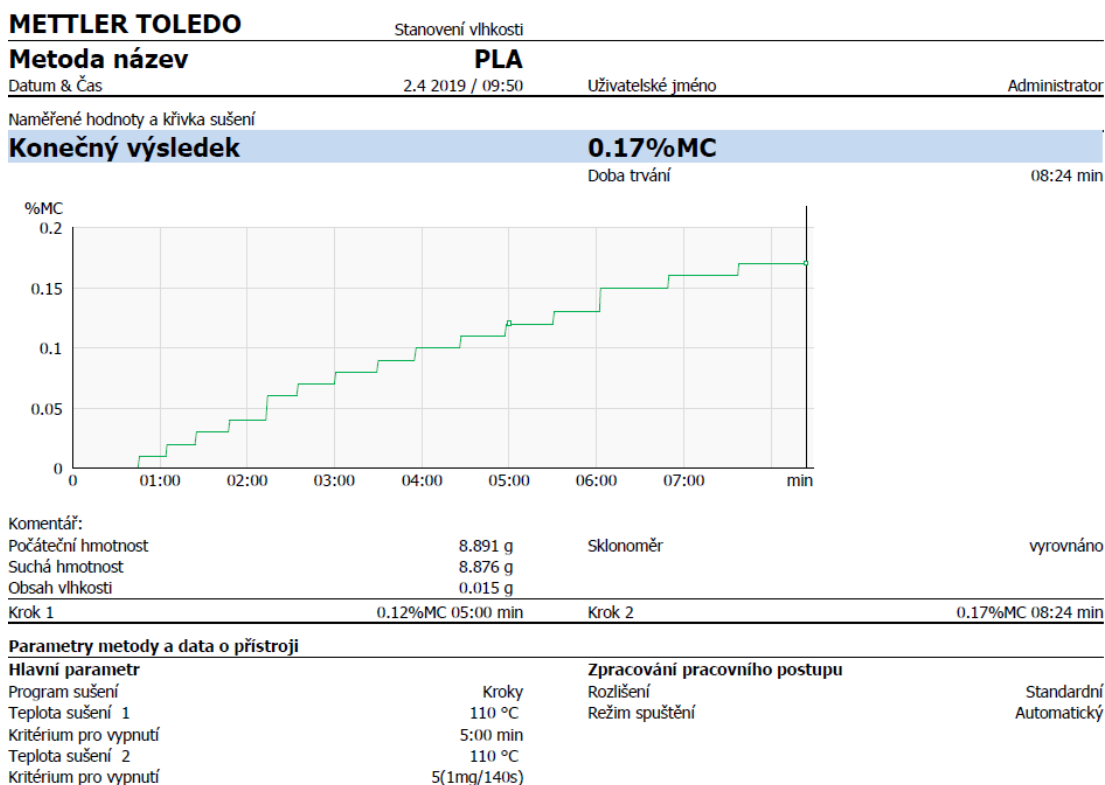
Příloha 4: Stanovení vlhkosti PLA 2003D + 15 hm. % kávové sedliny, C-E-A



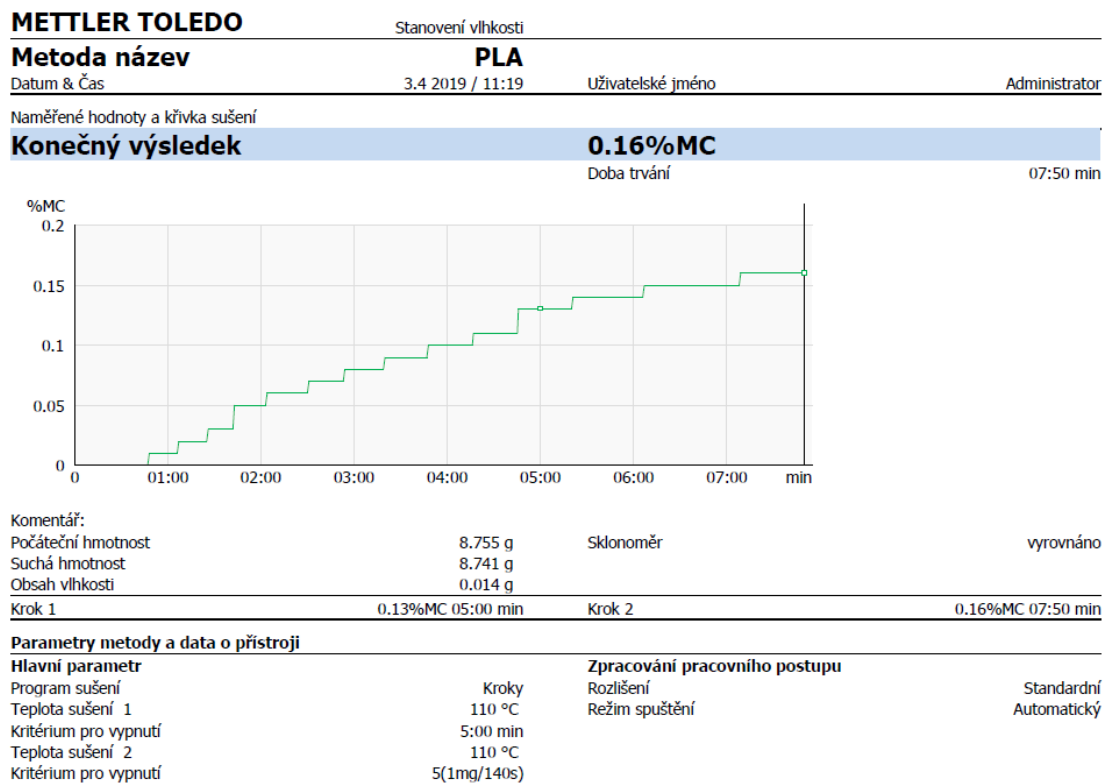
Příloha 4: Stanovení vlhkosti PLA 2003D + 15 hm. % kávové sedliny, C-E-A (2)



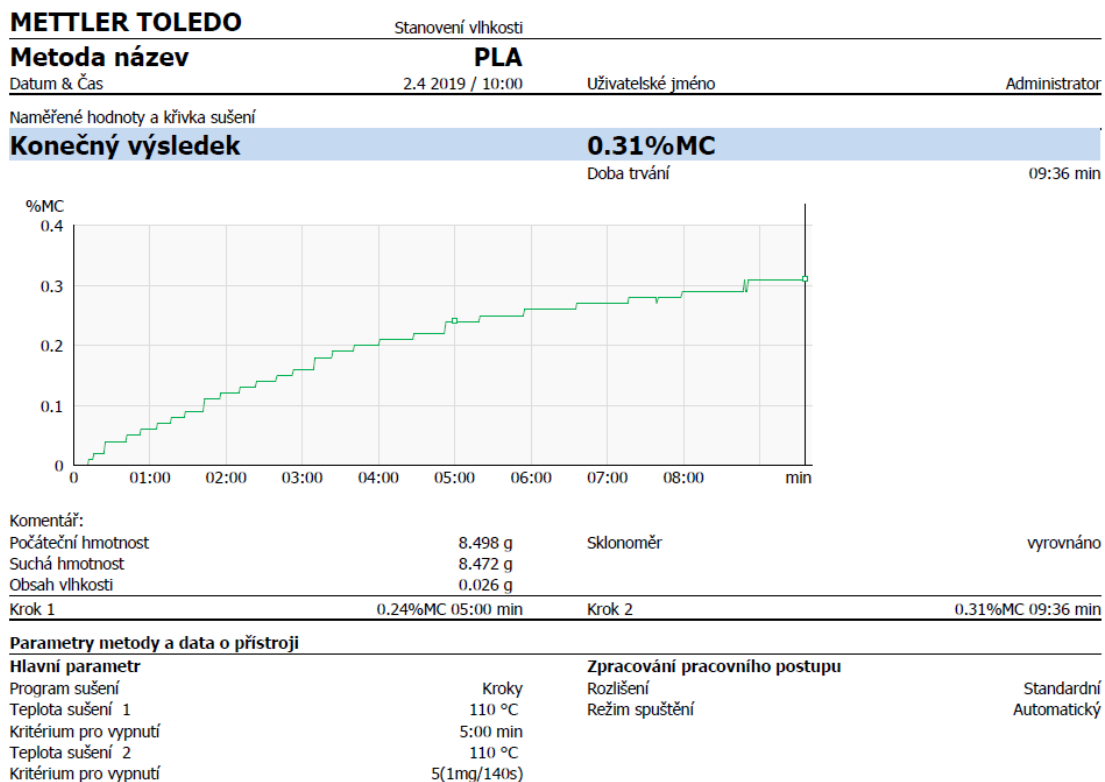
Příloha 5: Stanovení vlhkosti PLA 2003D, Xplore



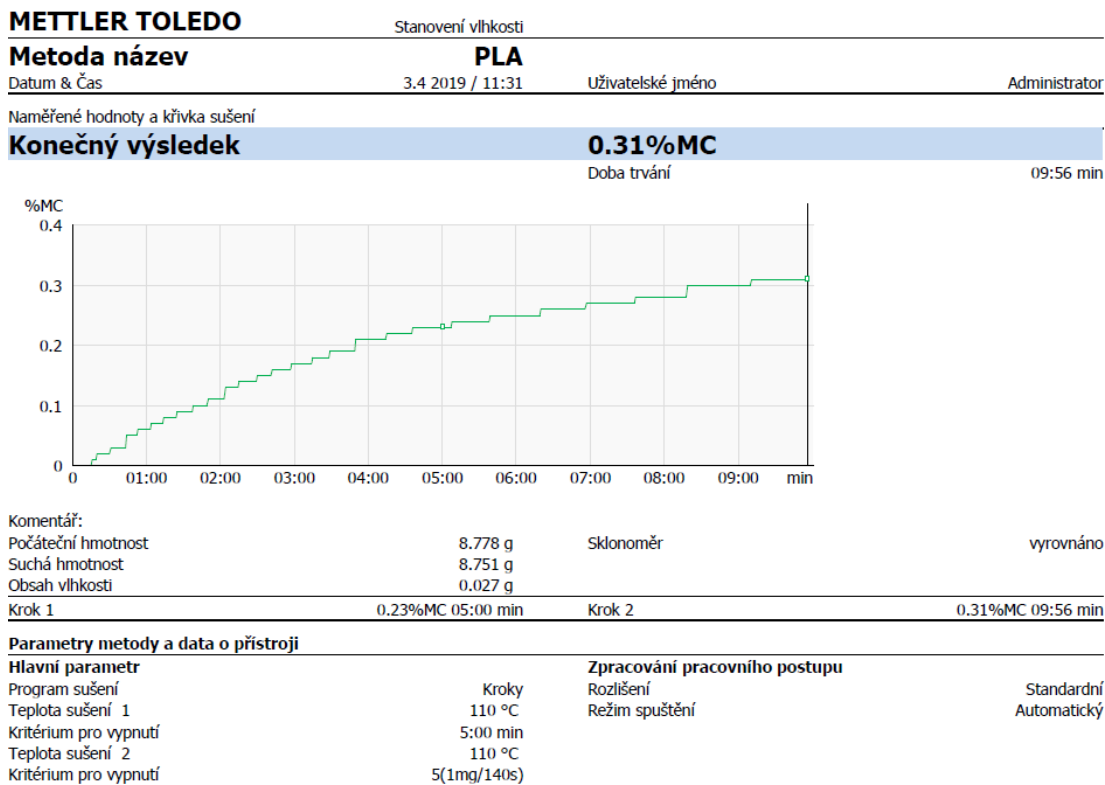
Příloha 5: Stanovení vlhkosti PLA 2003D, Xplore (2)



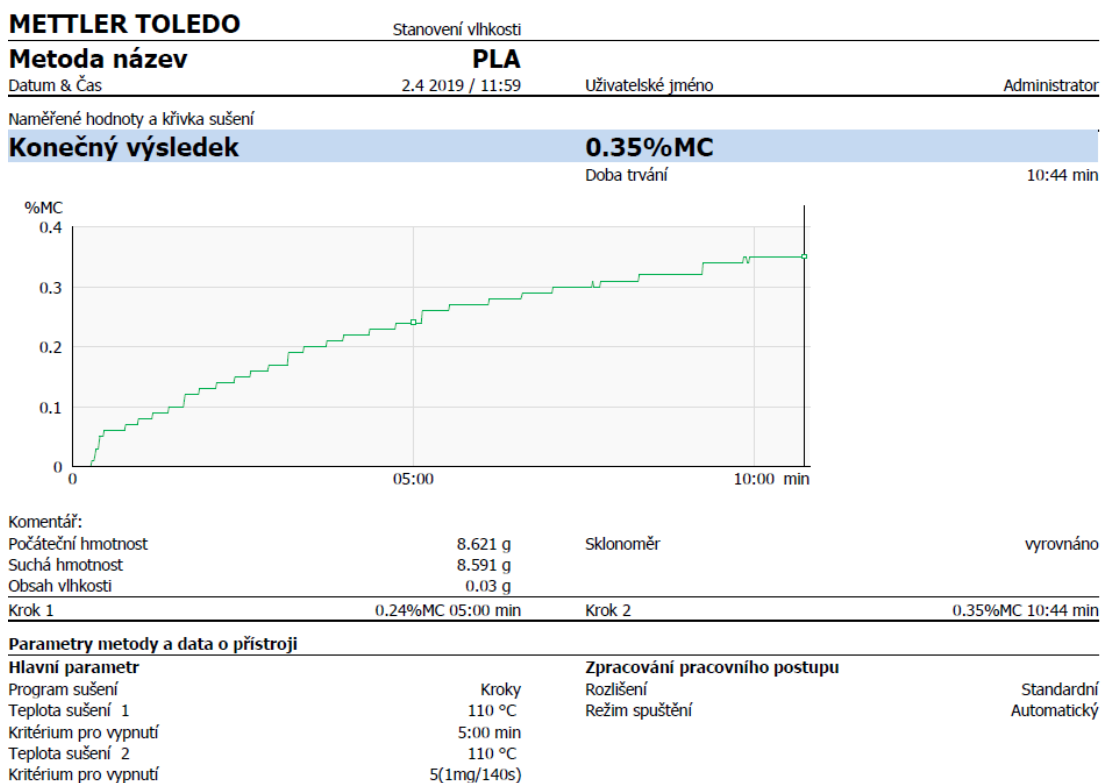
Příloha 6: Stanovení vlhkosti PLA 2003D + 5 hm. % kávové sedliny, Xplore



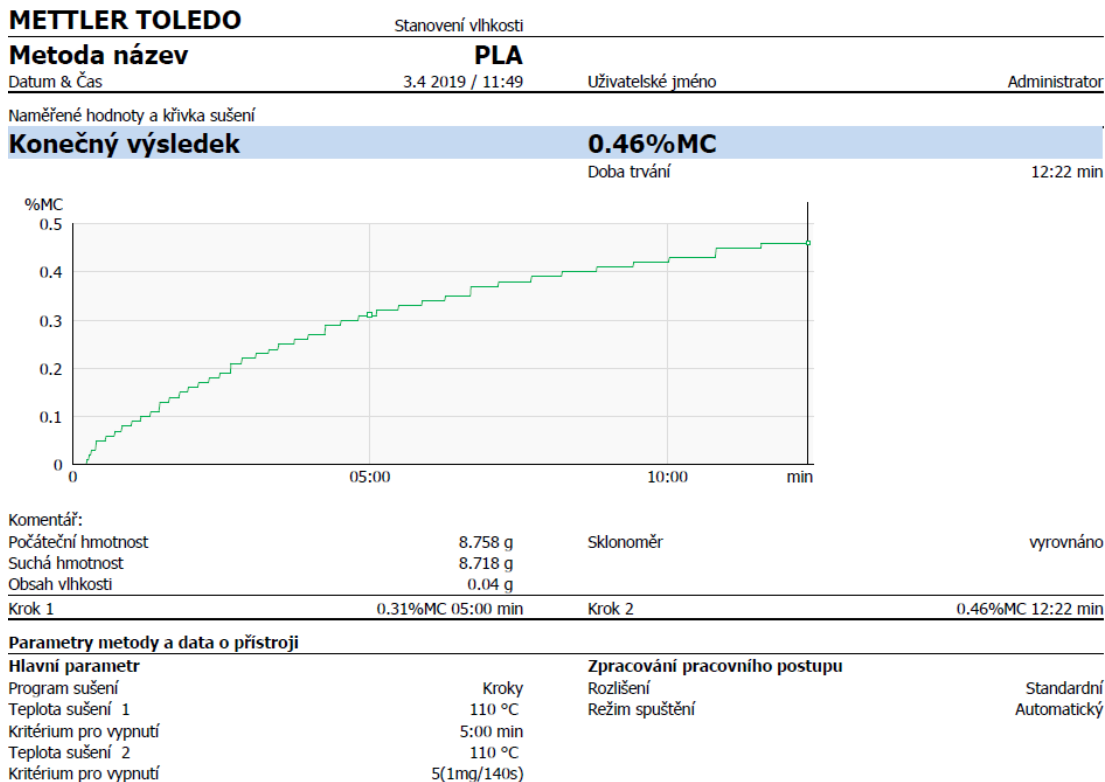
Příloha 6: Stanovení vlhkosti PLA 2003D + 5 hm. % kávové sedliny, Xplore (2)



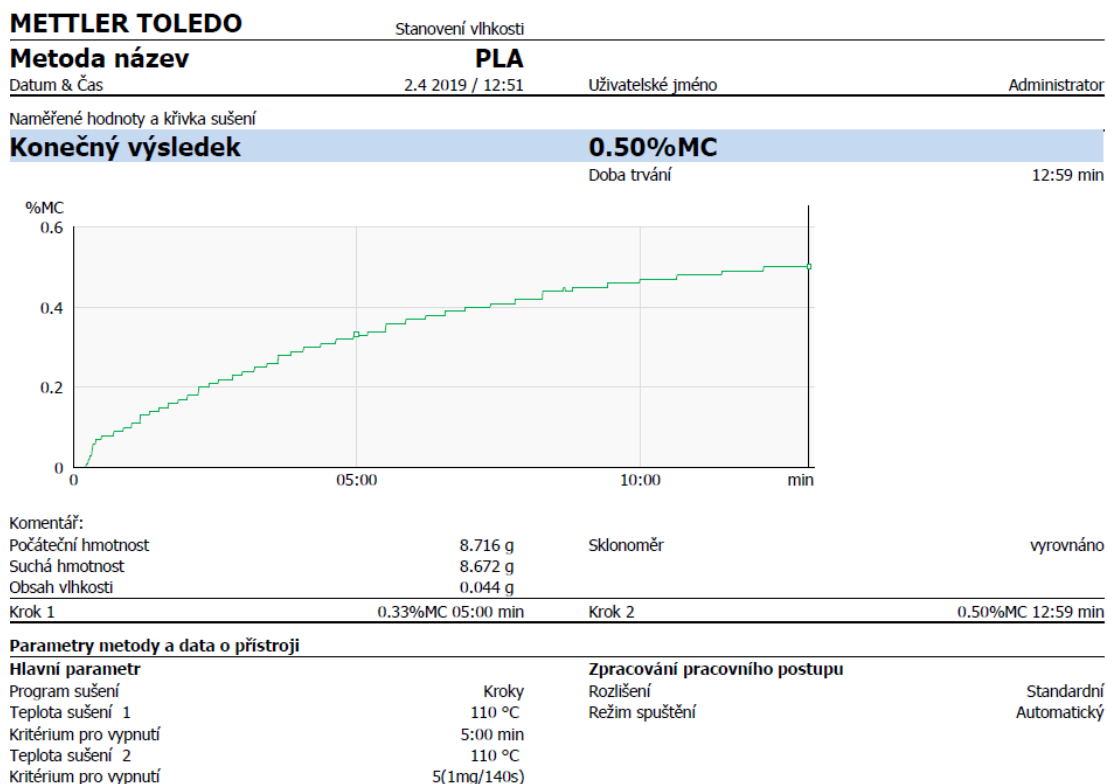
Příloha 7: Stanovení vlhkosti PLA 2003D + 10 hm. % kávové sedliny, Xplore



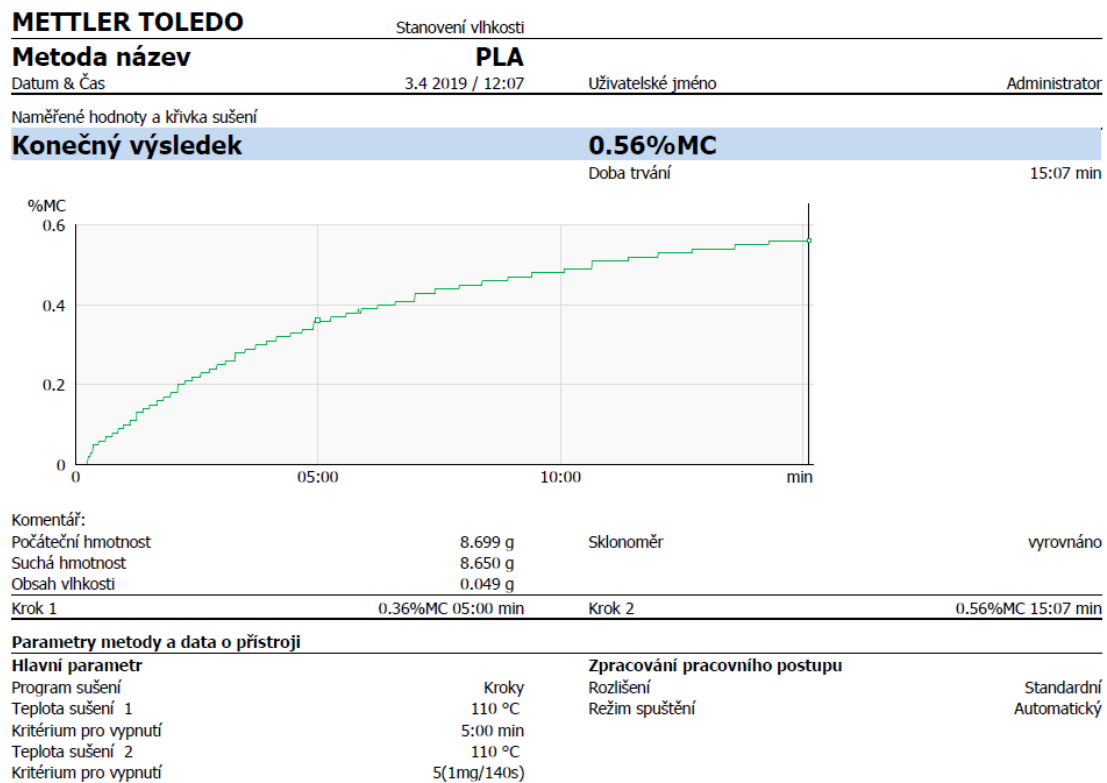
Příloha 7: Stanovení vlhkosti PLA 2003D + 10 hm. % kávové sedliny, Xplore (2)



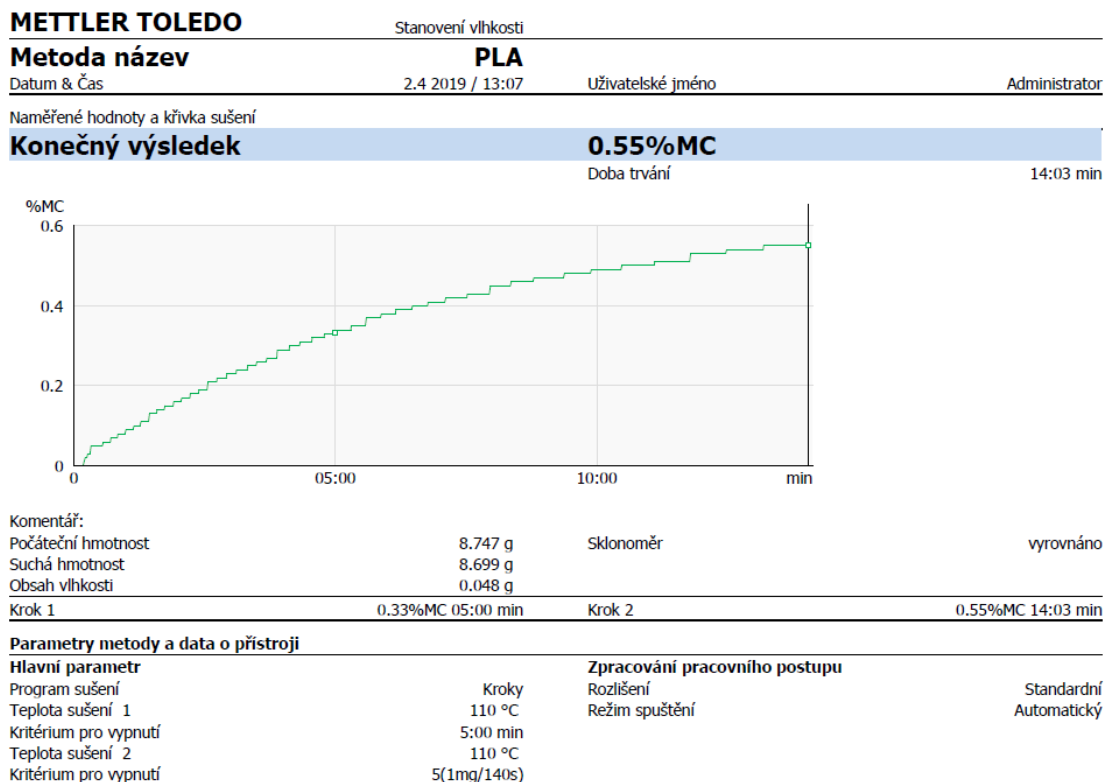
Příloha 8: Stanovení vlhkosti PLA 2003D + 15 hm. % kávové sedliny, Xplore



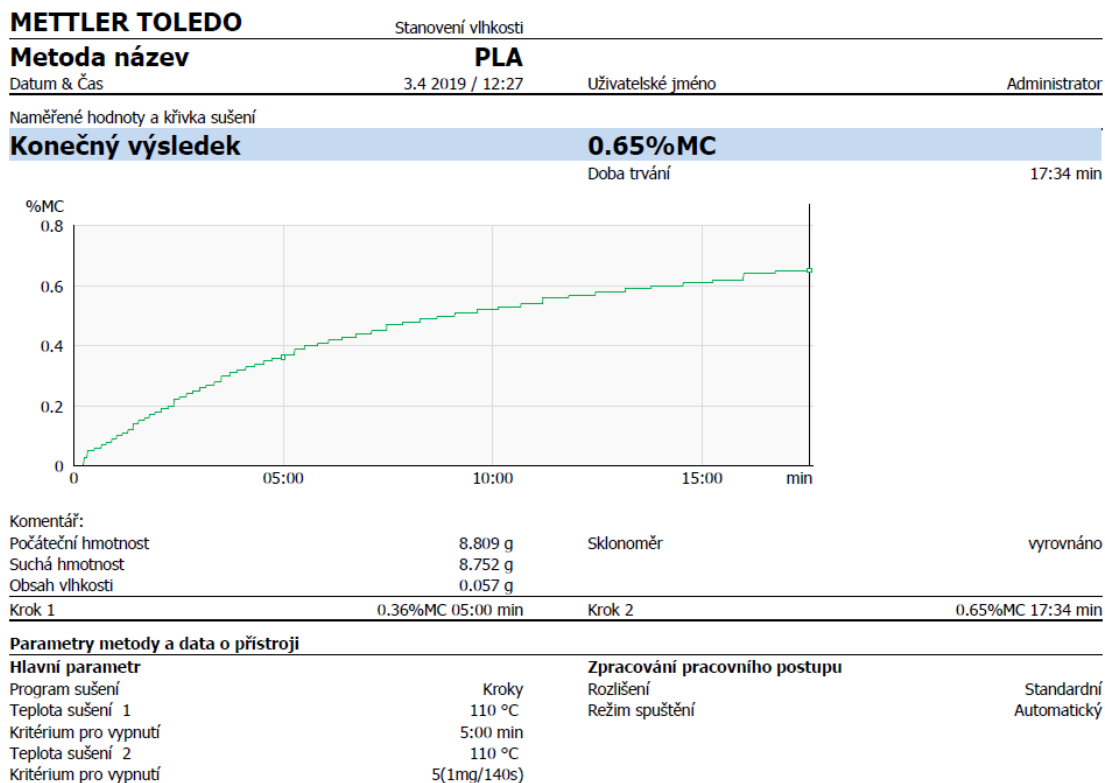
Příloha 8: Stanovení vlhkosti PLA 2003D + 15 hm. % kávové sedliny, Xplore (2)



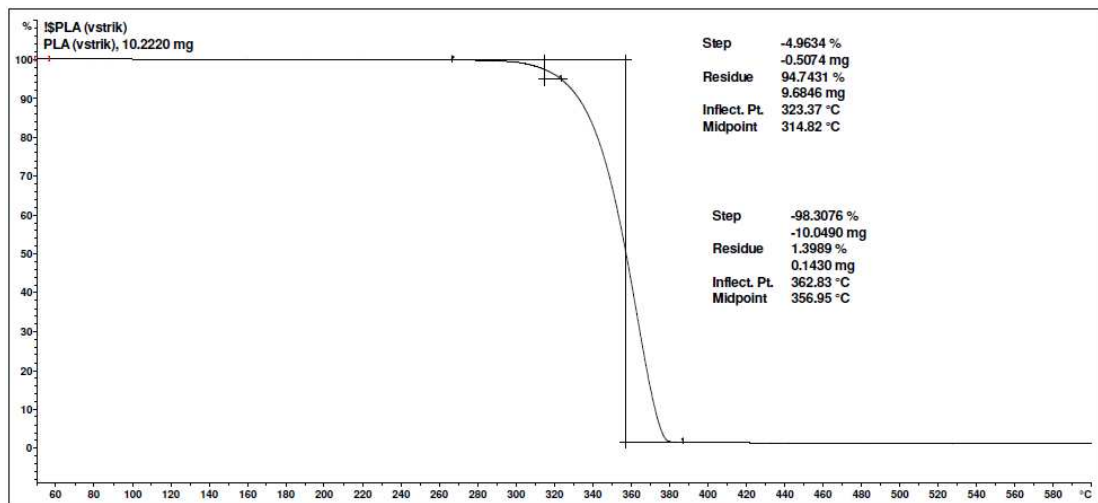
Příloha 9: Stanovení vlhkosti PLA 2003D + 20 hm. % kávové sedliny, Xplore



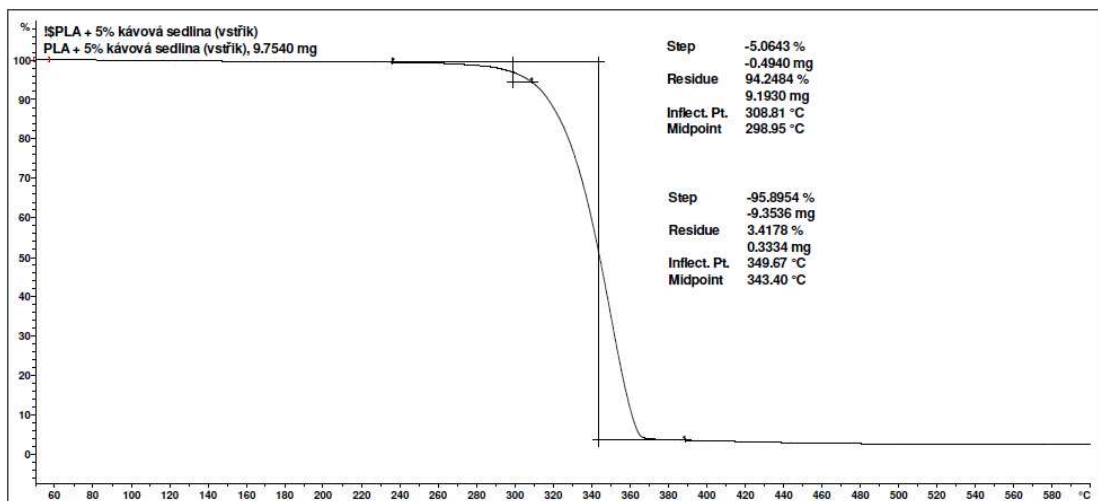
Příloha 9: Stanovení vlhkosti PLA 2003D + 20 hm. % kávové sedliny, Xplore (2)



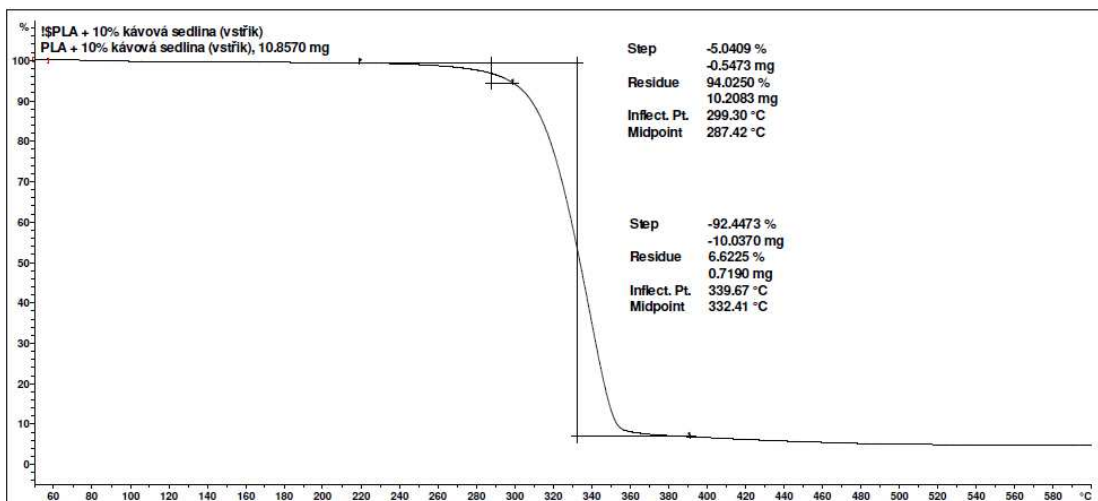
Příloha 10: Termogram TG, PLA 2003D, C-E-A



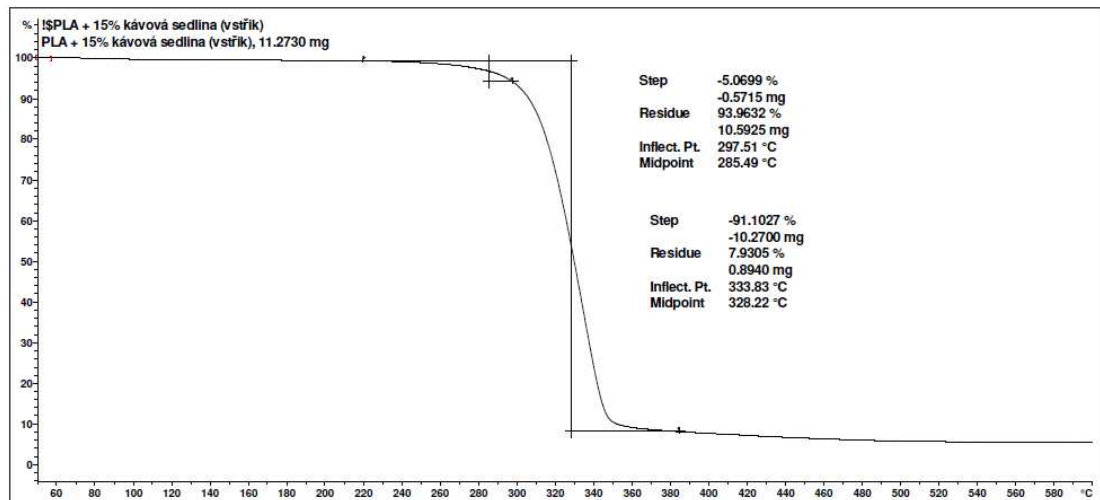
Příloha 11: Termogram TG, PLA 2003D + 5 hm. % kávové sedliny, C-E-A



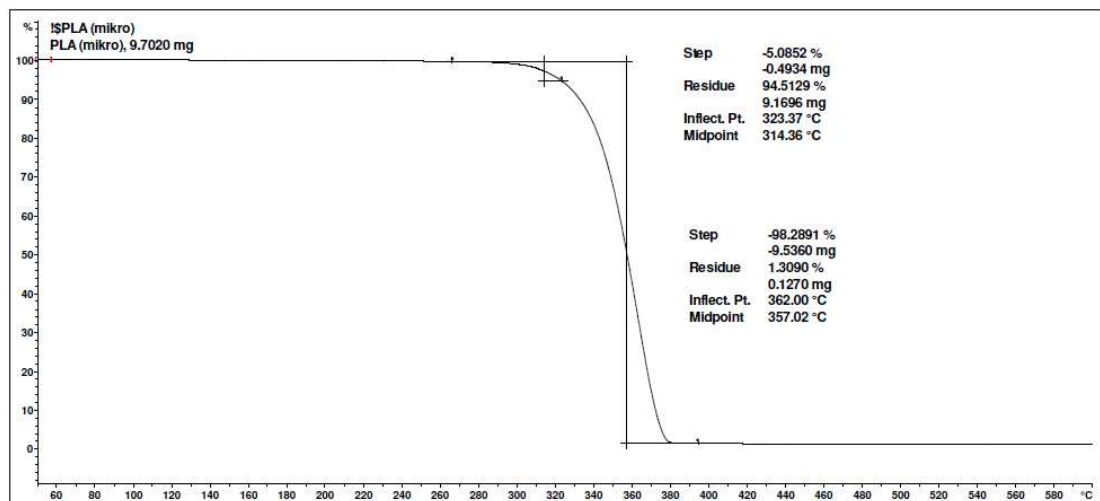
Příloha 12: Termogram TG, PLA 2003D + 10 hm. % kávové sedliny, C-E-A



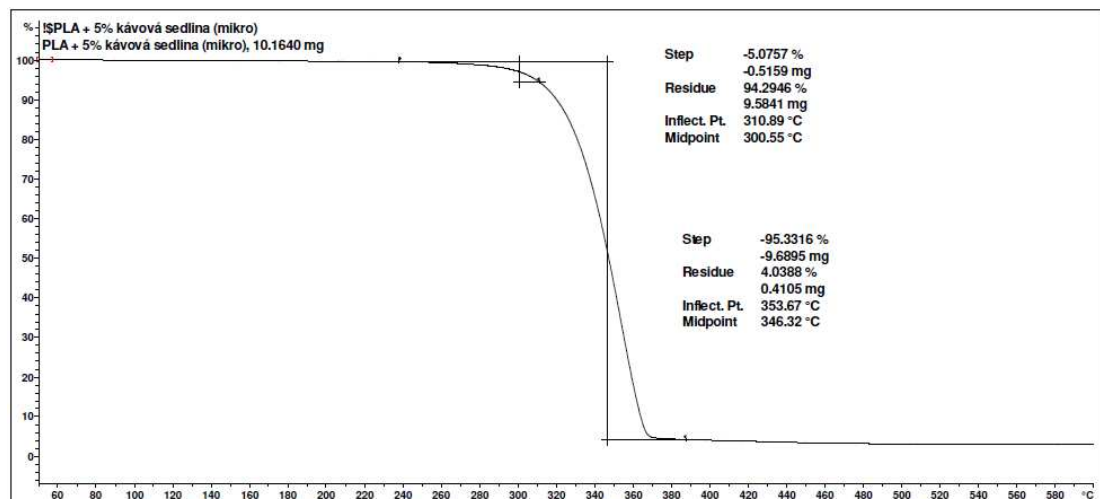
Příloha 13: Termogram TG, PLA 2003D + 15 hm. % kávové sedliny, C-E-A



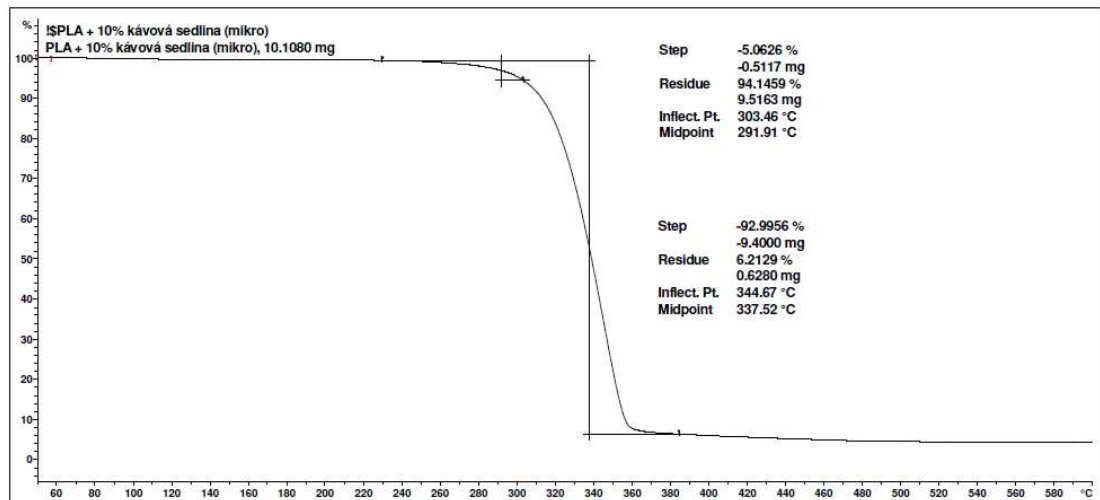
Příloha 14: Termogram TG, PLA 2003D, Xplore



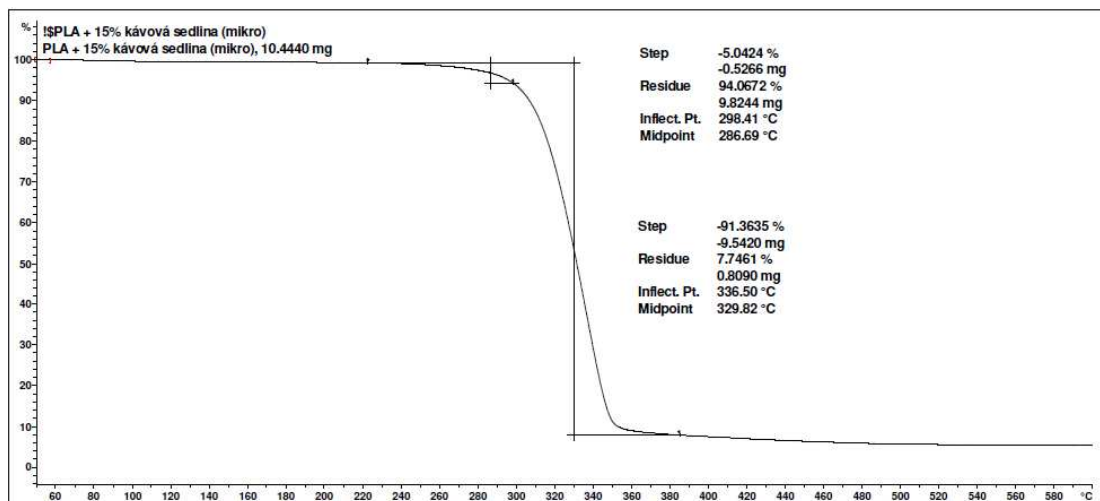
Příloha 15: Termogram TG, PLA 2003D + 5 hm. % kávové sedliny, Xplore



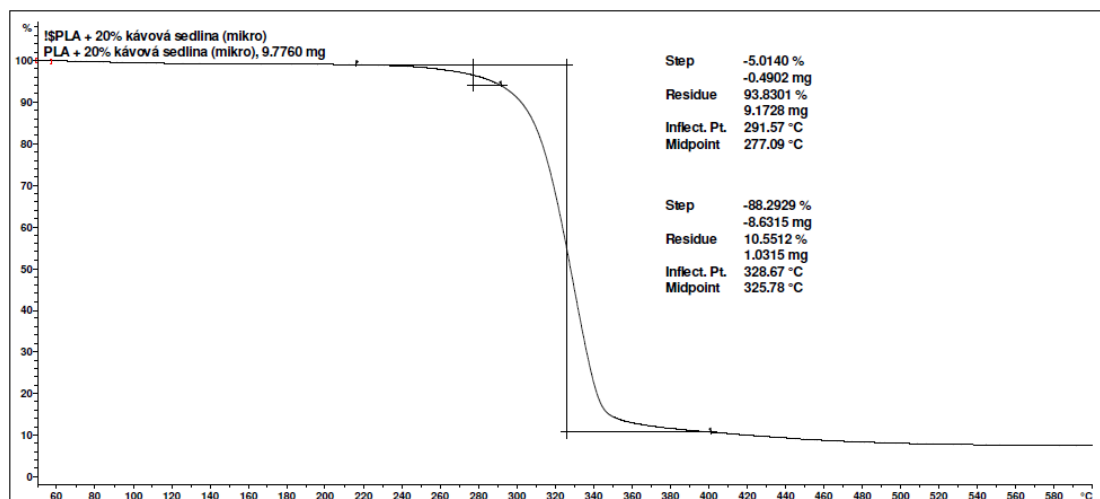
Příloha 16: Termogram TG, PLA 2003D + 10 hm. % kávové sedliny, Xplore



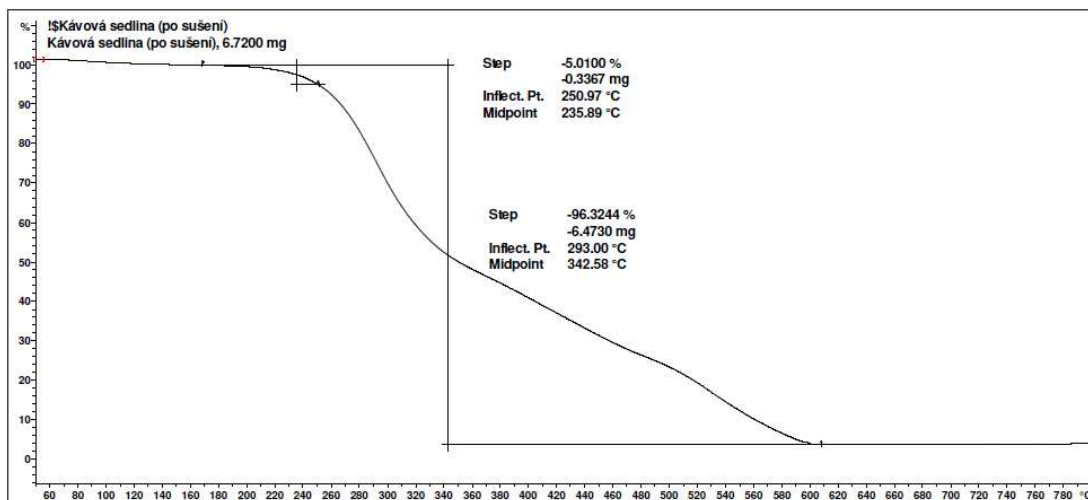
Příloha 17: Termogram TG, PLA 2003D + 15 hm. % kávové sedliny, Xplore



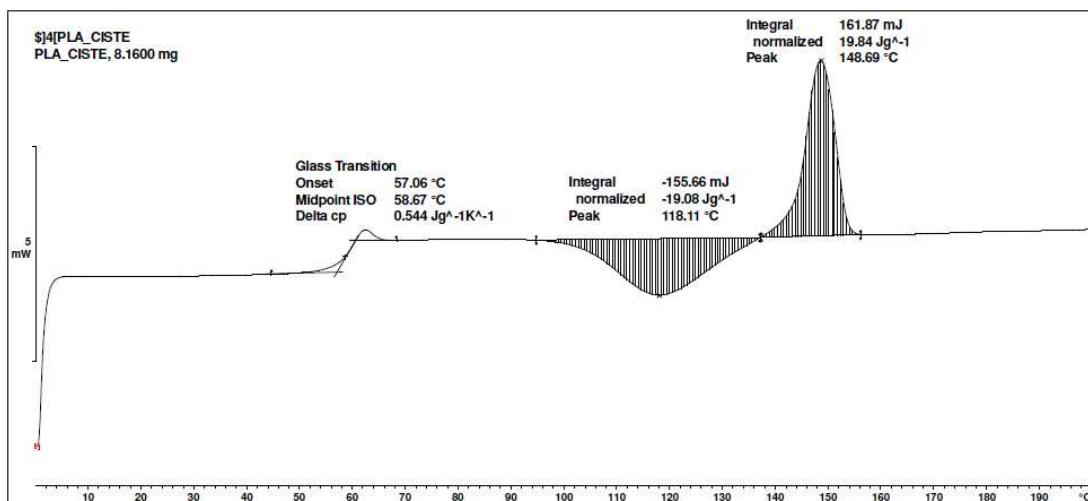
Příloha 18: Termogram TG, PLA 2003D + 20 hm. % kávové sedliny, Xplore



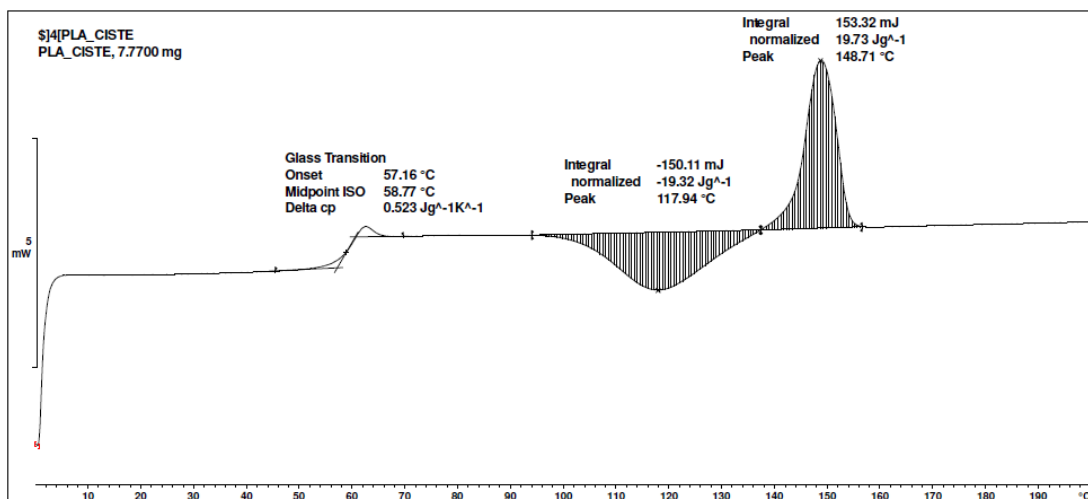
Příloha 19: Termogram TG, kávové sedliny



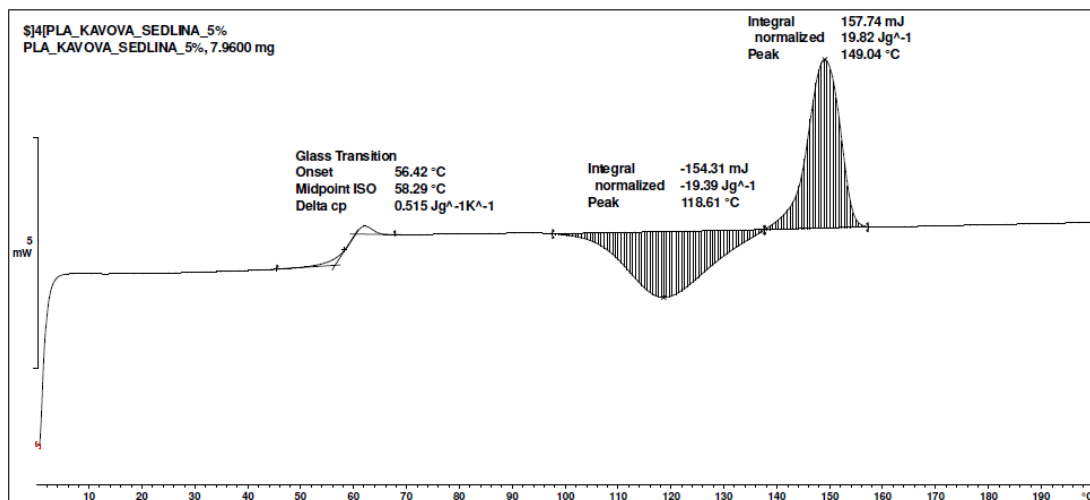
Příloha 20: Termogram DSC, PLA 2003D, C-E-A



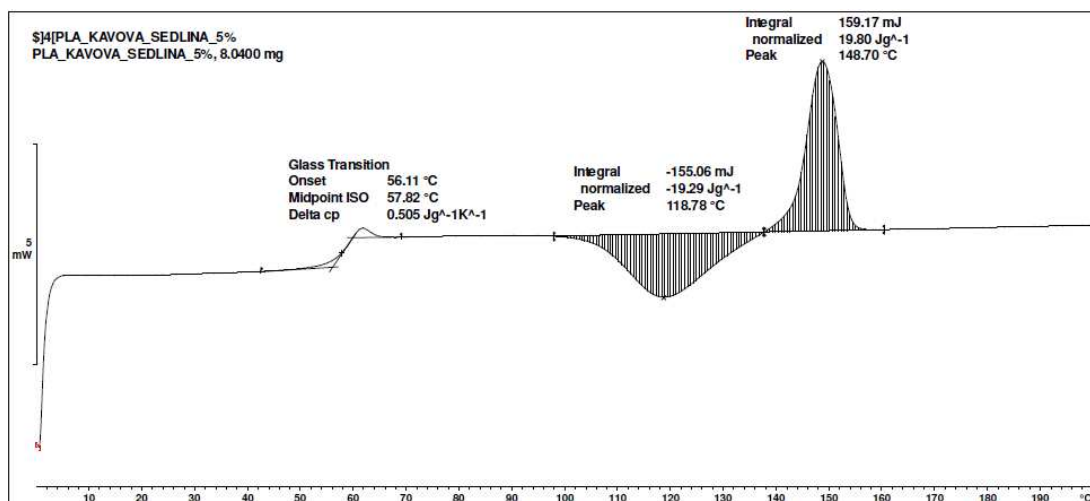
Příloha 20: Termogram DSC, PLA 2003D, C-E-A (2)



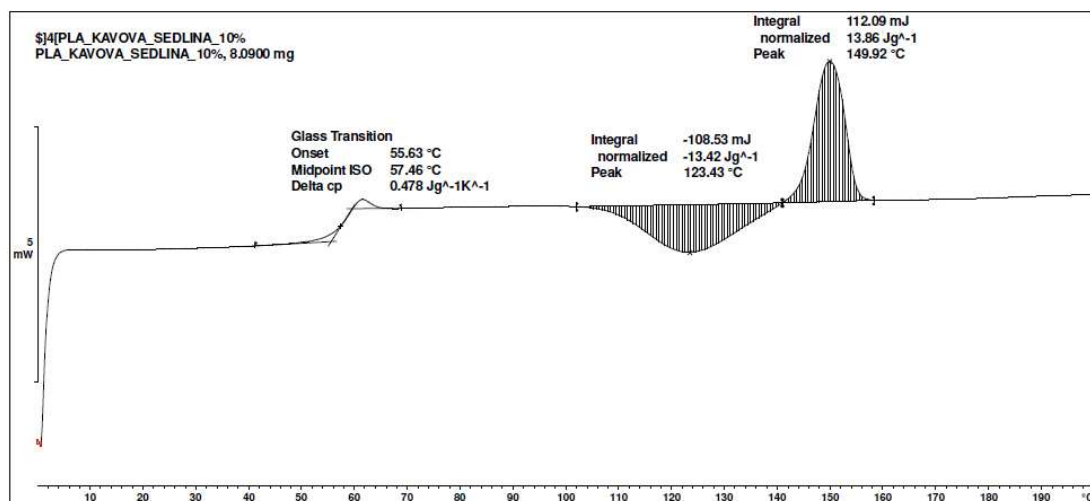
Příloha 21: Termogram DSC, PLA 2003D + 5 hm. % kávové sedliny, C-E-A



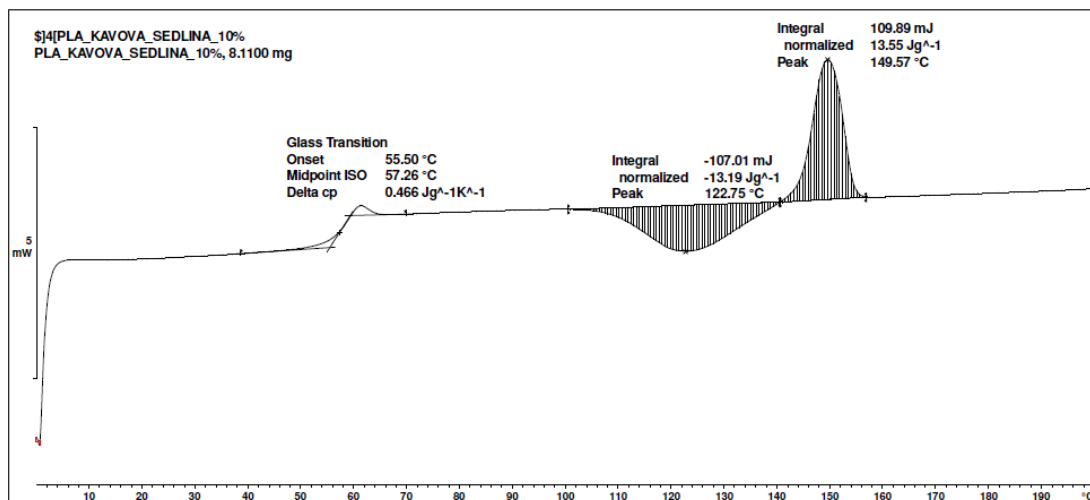
Příloha 21: Termogram DSC, PLA 2003D + 5 hm. % kávové sedliny, C-E-A (2)



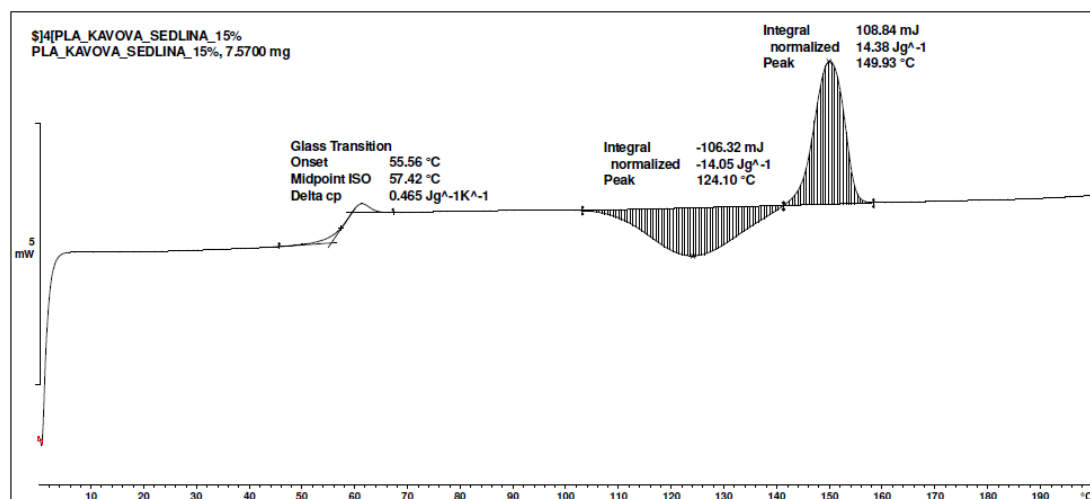
Příloha 22: Termogram DSC, PLA 2003D + 10 hm. % kávové sedliny, C-E-A



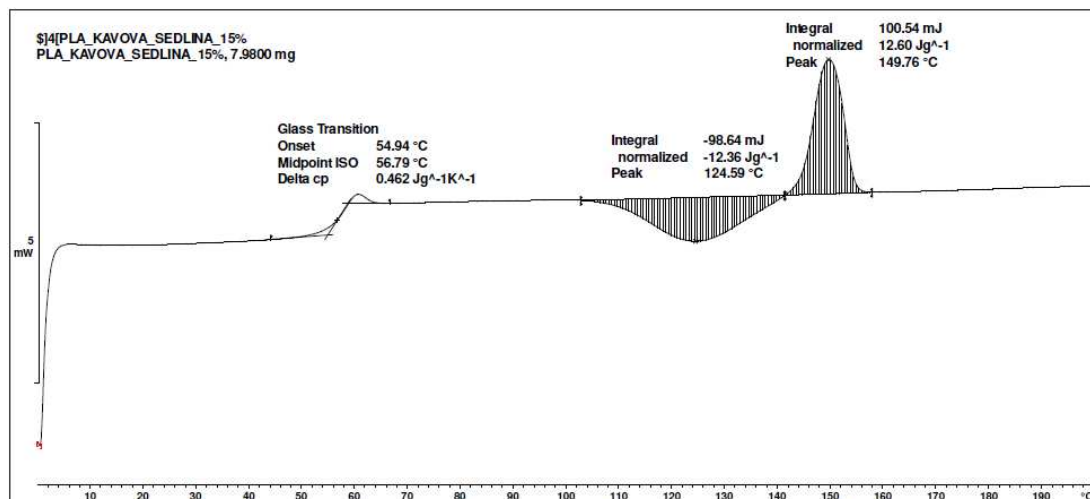
Příloha 22: Termogram DSC, PLA 2003D + 10 hm. % kávové sedliny, C-E-A (2)



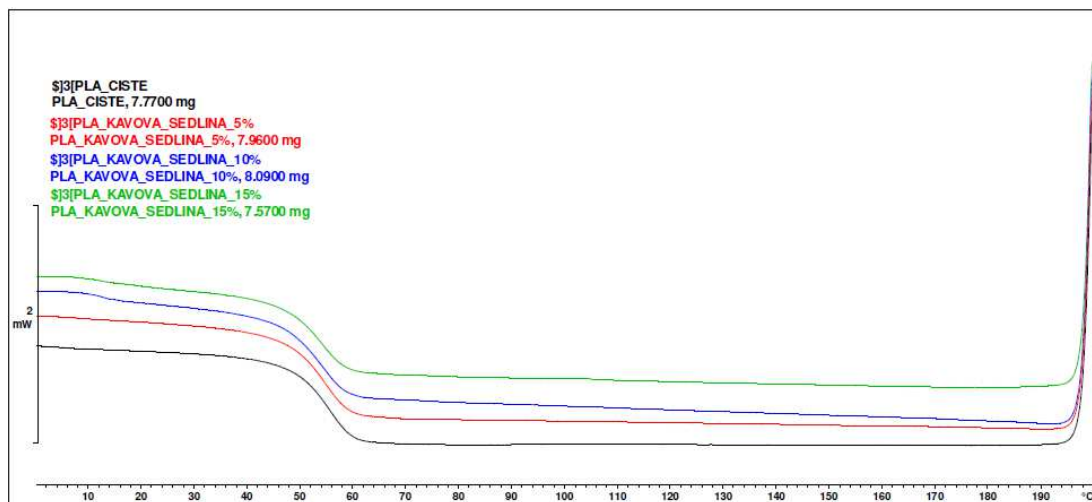
Příloha 23: Termogram DSC, PLA 2003D + 15 hm. % kávové sedliny, C-E-A



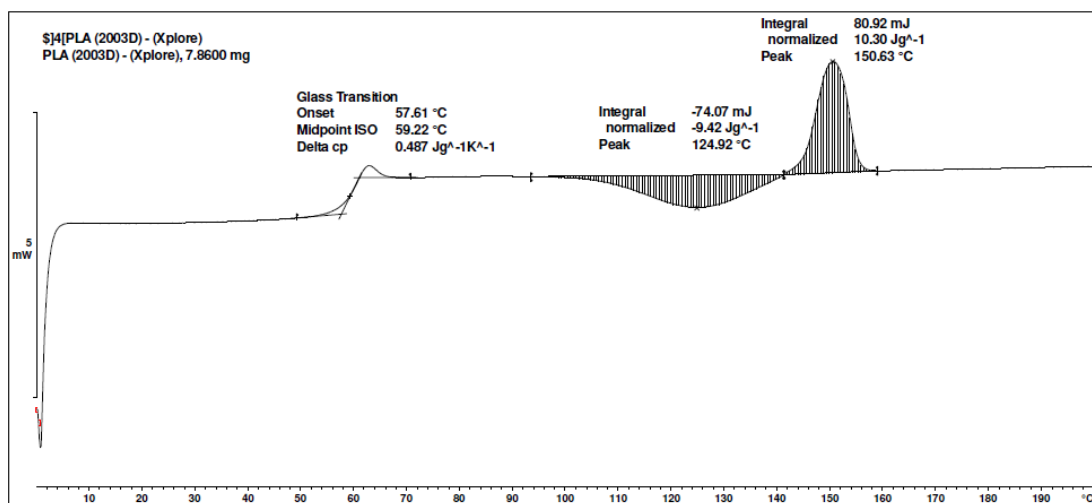
Příloha 23: Termogram DSC, PLA 2003D + 15 hm. % kávové sedliny, C-E-A (2)



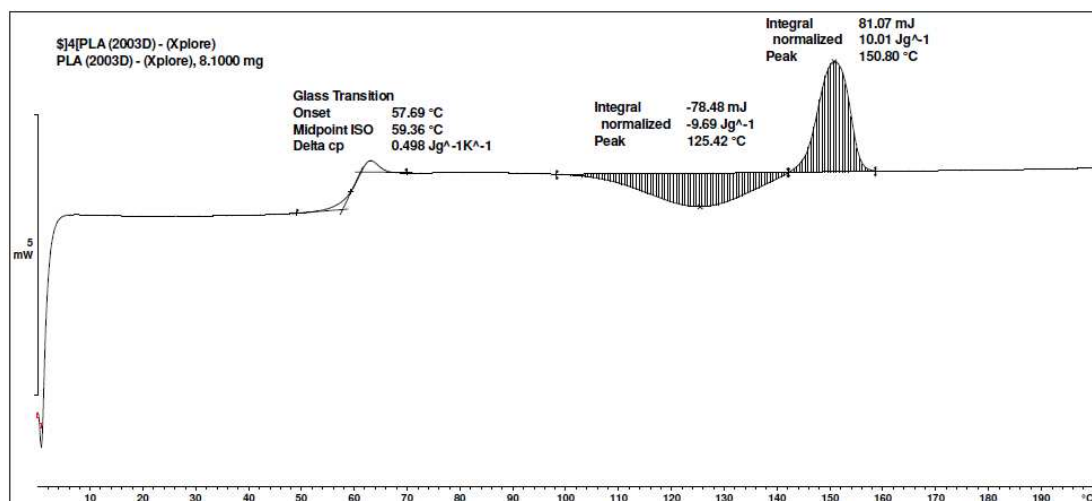
Příloha 24: Termogram DSC, PLA 2003D+ 5, 10, 15 hm. % plniva, chlazení, C-E-A



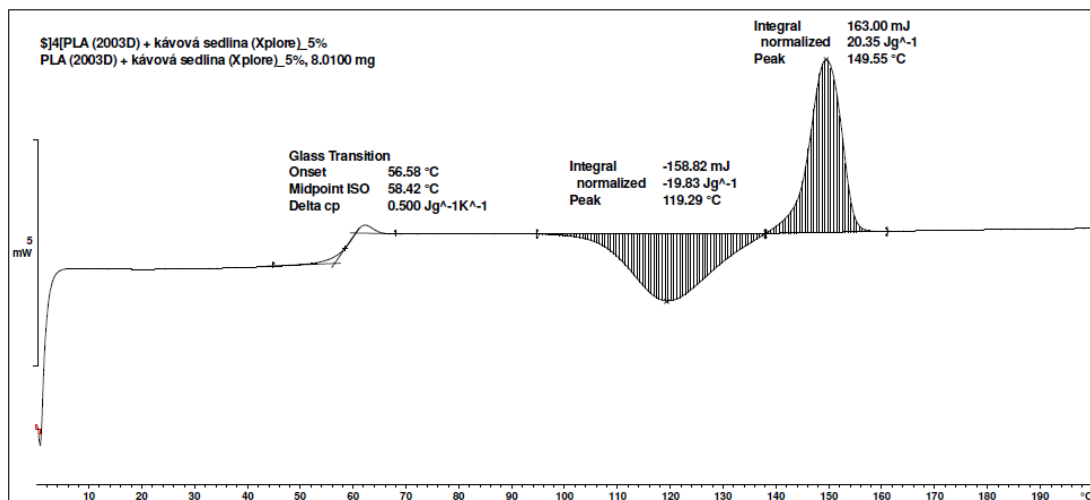
Příloha 25: Termogram DSC, PLA 2003D, Xplore



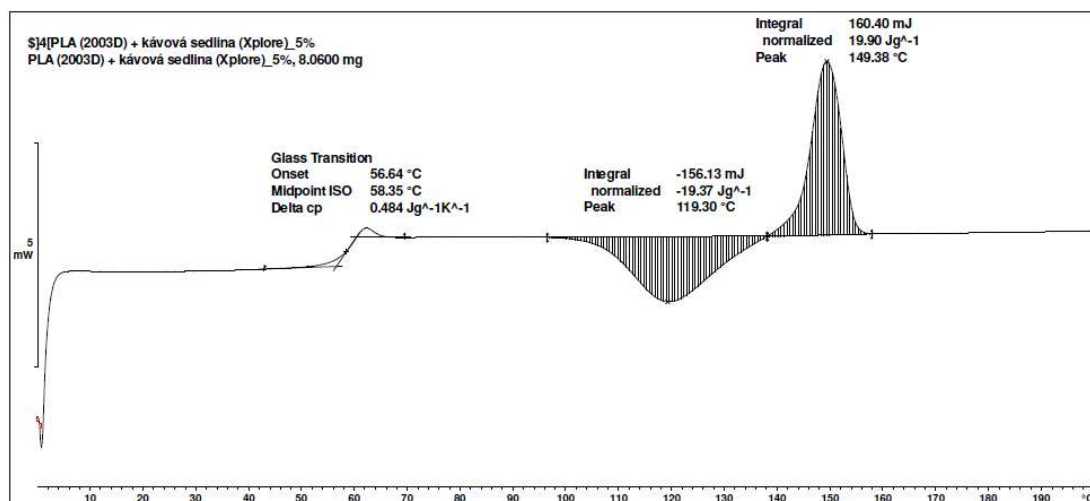
Příloha 25: Termogram DSC, PLA 2003D, Xplore (2)



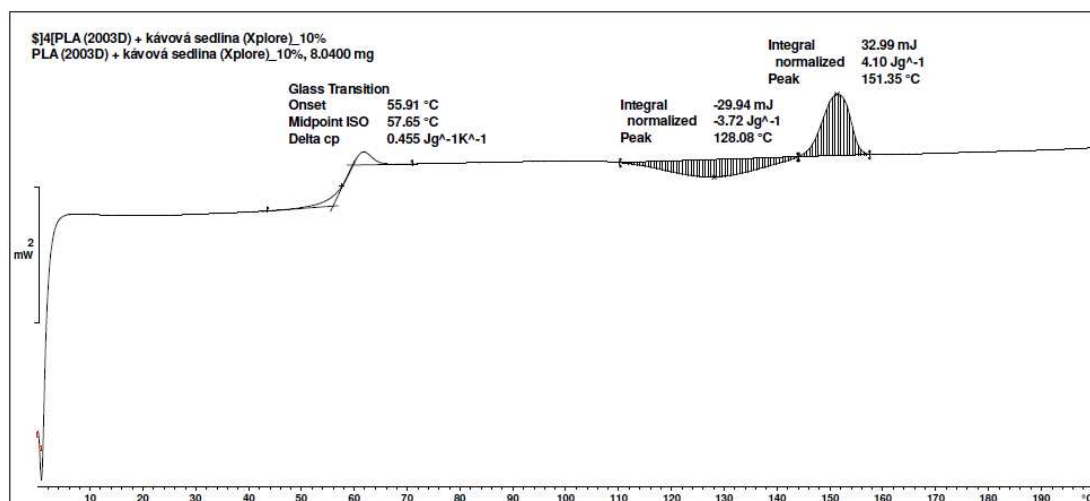
Příloha 26: Termogram DSC, PLA 2003D + 5 hm. % kávové sedliny, Xplore



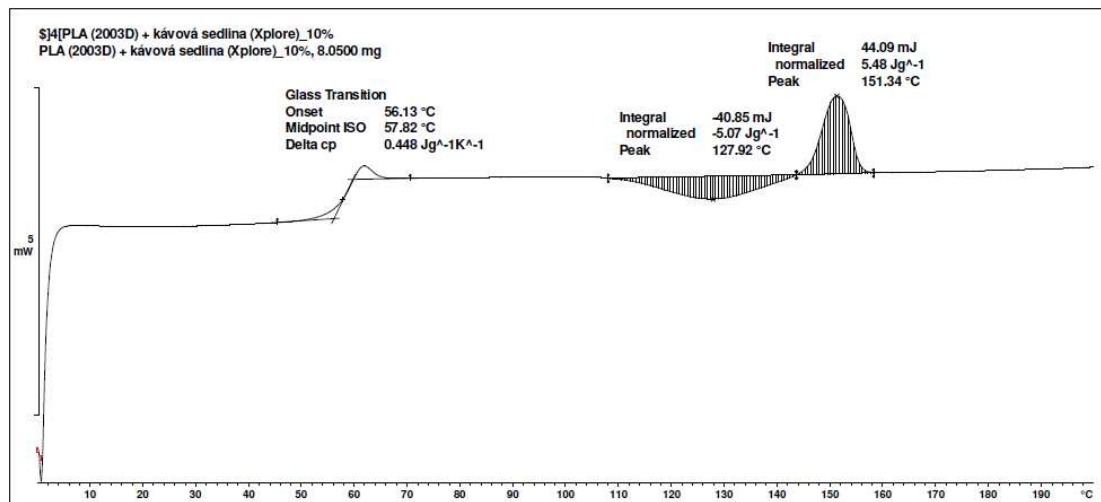
Příloha 26: Termogram DSC, PLA 2003D + 5 hm. % kávové sedliny, Xplore (2)



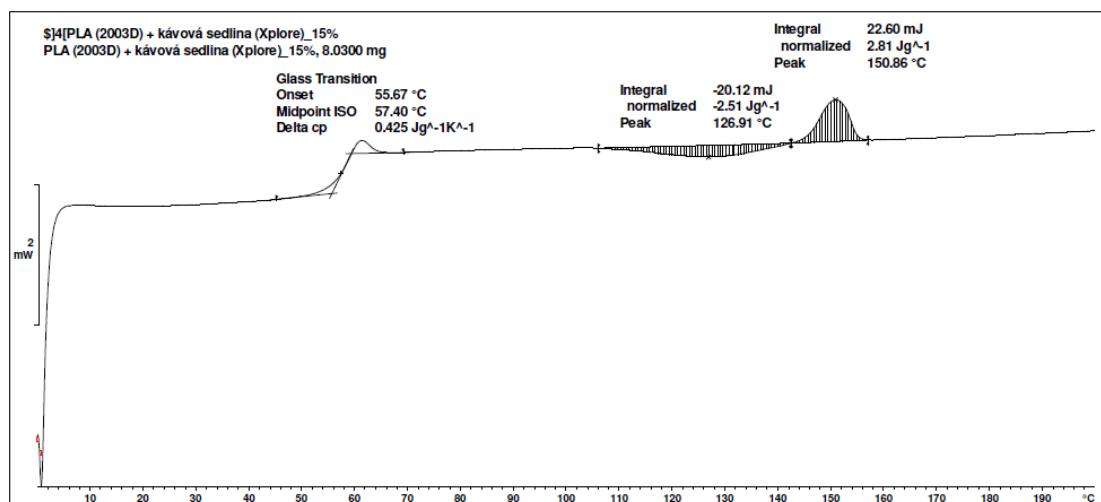
Příloha 27: Termogram DSC, PLA 2003D + 10 hm. % kávové sedliny, Xplore



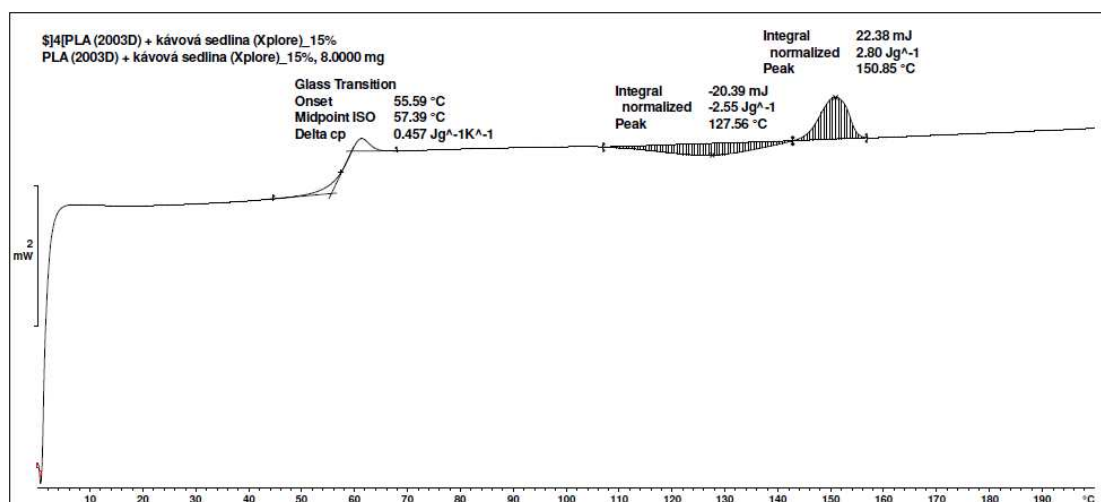
Příloha 27: Termogram DSC, PLA 2003D + 10 hm. % kávové sedliny, Xplore (2)



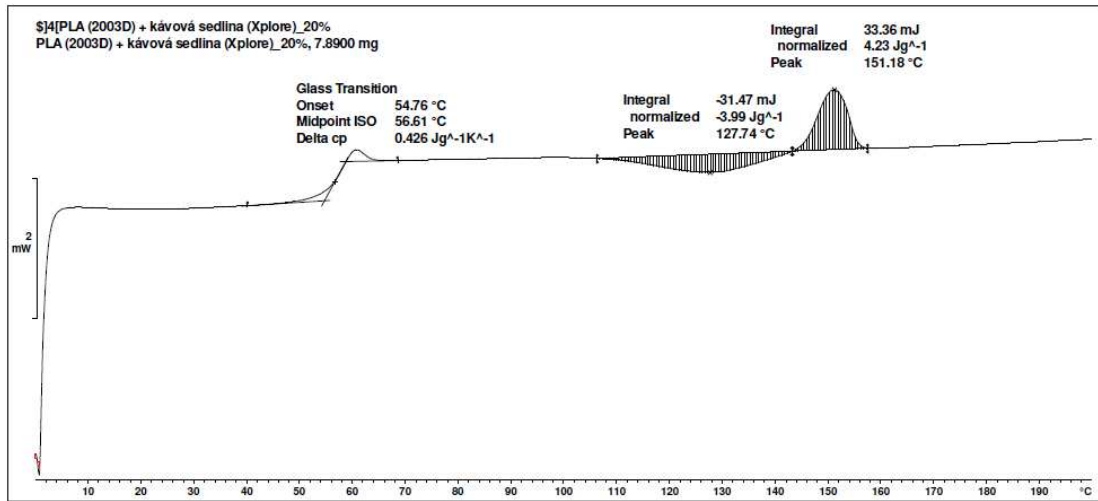
Příloha 28: Termogram DSC, PLA 2003D + 15 hm. % kávové sedliny, Xplore



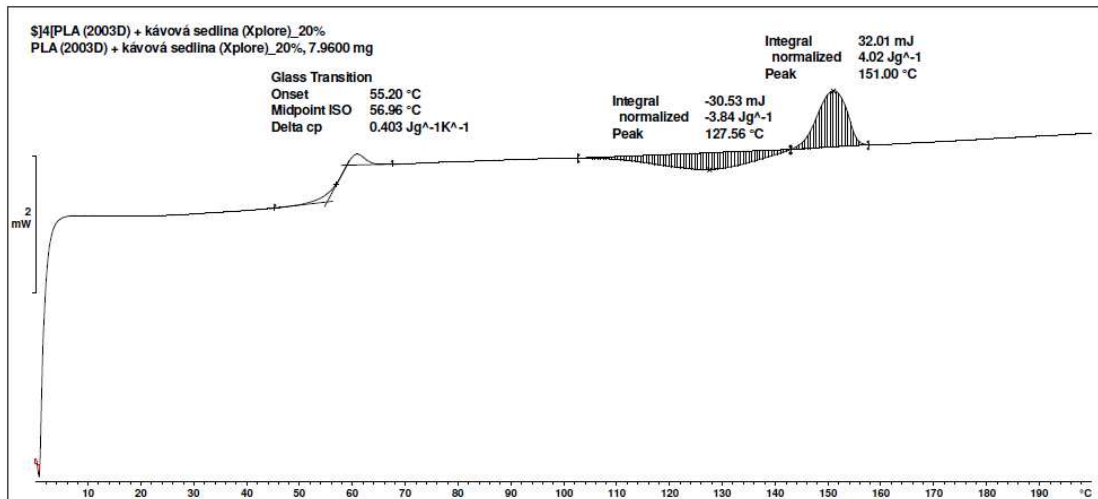
Příloha 28: Termogram DSC, PLA 2003D + 15 hm. % kávové sedliny, Xplore (2)



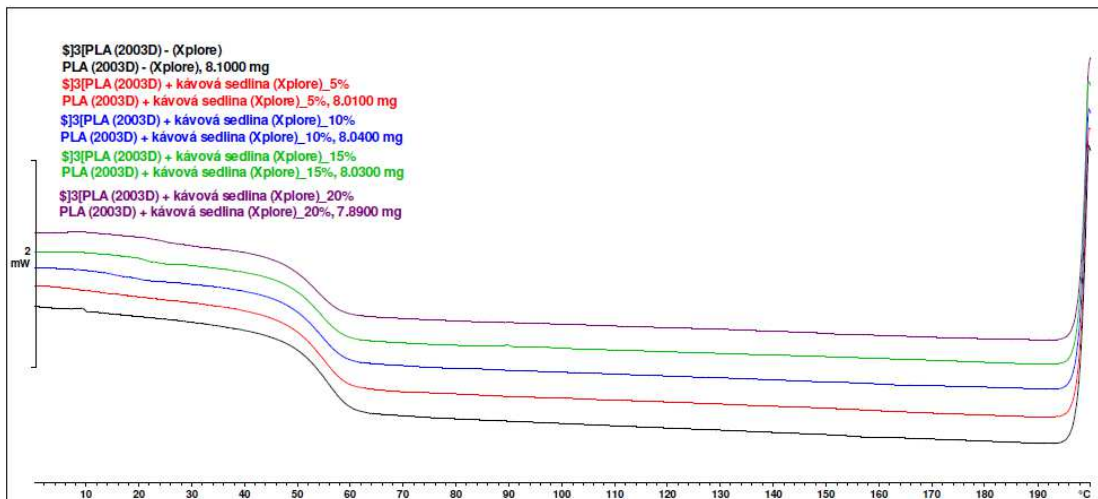
Příloha 29: Termogram DSC, PLA 2003D + 20 hm. % kávové sedliny, Xplore



Příloha 29: Termogram DSC, PLA 2003D + 20 hm. % kávové sedliny, Xplore (2)



Příloha 30: Termogram DSC, PLA 2003D + (5 – 20) hm. % plniva, chlazení, Xplore



Příloha 31: Materiálový list PLA Ingeo 3001D [66]



Ingeo™ Biopolymer 3001D Technical Data Sheet

Injection Molding Process Guide

Ingeo 3001D is a product from NatureWorks LLC. The biopolymer, is designed for injection molding applications. It is designed for clear applications with heat deflection temperatures lower than 120°F (49°C). See Table 1 for properties.

Applications

The variety of products made with 3001D is growing every day. Applications include cutlery, cups, plates, cosmetics, and outdoor novelties.

Processing Information

3001D biopolymer injection molding applications can be processed on conventional injection molding equipment. The material is stable in the molten state, provided that the drying procedures are followed. Mold flow is highly dependent on melt temperature. It is recommended to balance screw speed, back pressure, and process temperature to control melt temperature. Injection speed should be medium to fast.

Machine Configuration

Ingeo biopolymer 3001D will process on conventional injection molding machinery. A general purpose screw designed to minimize residence time and shear works well. One should size the machine for minimum residence time in the barrel. Please refer to the Ingeo Injection Molding Guide for more information.

Process Details

Startup and Shutdown

1. 3001D is not compatible with a wide variety of resins and special purging sequences should be followed:
2. Clean extruder and bring temperatures to steady state with low-viscosity, general-purpose polystyrene or polypropylene.
3. Vacuum out hopper system to avoid contamination.
4. Introduce Ingeo polymer into the extruder at the operating conditions used in Step 1.

Table 1 - Typical Material & Application Properties ⁽¹⁾

Physical Properties	Ingeo Resin	ASTM Method
Specific Gravity	1.24	D792
MFR, g/10 min (210°C, 2.16kg)	22	D1238
Clarity	Transparent	
Mechanical Properties		
Tensile Yield Strength, psi (MPa)	9,000 (62)	D638
Tensile Elongation, %	3.5	D638
Notched Izod Impact, ft-lb/in (J/m)	0.3 (16)	D256
Flexural Strength (MPa)	15,700 (108)	D790
Flexural Modulus (MPa)	515,000 (3600)	D790
Heat Distortion Temperature (°C)	55	E2092

(1) Typical properties; not to be construed as specifications.

Processing Temperature Profile

Melt Temperature	390°F	200°C
Feed Throat	70°F	20°C
Feed Temperature (crystalline pellets)	330°F	165°C
Feed Temperature (amorphous pellets)	300°F	150°C
Compression Section	380°F	195°C
Metering Section	400°F	205°C
Nozzle	400°F	205°C
Mold	75°F	25°C
Screw Speed	100-175 rpm	
Back Pressure	50-100 psi	
Mold Shrinkage	.004 in/in. +/- .001	

Note: These are starting points and may need to be optimized. For thin walled parts temperatures up to 450F may be needed.

Příloha 32: Materiálový list PLLA Luminy L130 [67]

Product Data Sheet

Luminy® L130

Revision date 1 Sep 2017
Page 1 of 3
Date previous version 17 Jul 2017
Version & language 6/K002 - EN
Product availability Global
Product status Commercial

PRODUCT DATA SHEET
LUMINY L130

Interested in solutions for bioplastics? Please contact us at
www.total-corbion.com
pla@total-corbion.com

DESCRIPTION

PLA is a biobased polymer derived from natural resources and offers a significant reduction in carbon footprint compared to oil-based plastics. Luminy L130 is a high heat, medium flow PLA homopolymer suitable for injection molding and fiber spinning. Compared to standard PLA, these PLA homopolymers have higher melting points and an increased rate of crystallization. As a result, compounds containing PLA homopolymers are suitable for the production of semi-crystalline parts, which exhibit a higher temperature resistance.

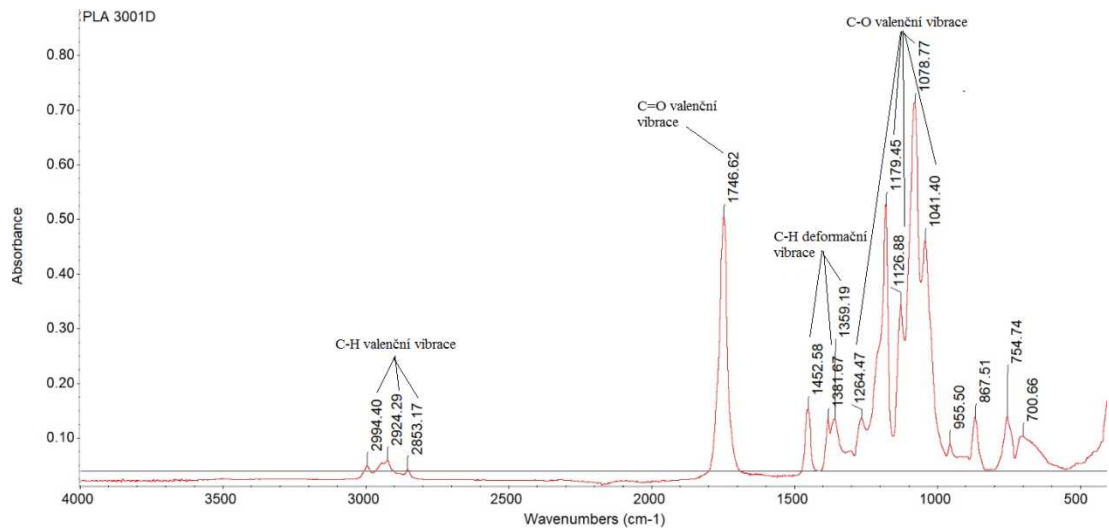
TYPICAL PROPERTIES¹

Physical properties	Method	Typical value
Density	Literature value	1.24 g/cm ³
Melt flow index	ISO 1133-A (210°C/2.16kg)	24 g/10 min
Melt flow index	ISO 1133-A (190°C/2.16kg)	10 g/10 min
Stereochemical purity	Total Corbion PLA method	≥ 99% (L-isomer)
Appearance	Visual	Crystalline white pellets
Residual monomer	Total Corbion PLA method	≤ 0.3%
Water / moisture	Coulometric Karl-Fischer	≤ 400 ppm
Melting temperature	DSC	175°C
Glass transition temperature	DSC	55-60°C
Mechanical properties	Method	Typical value
Tensile modulus	ISO 527-1	3500 MPa
Tensile strength	ISO 527-1	50 MPa
Elongation at break	ISO 527-1	≤ 5%
Charpy notched impact, 23°C	ISO 179-1eA	≤ 5 kJ/m ²
Heat deflection temp, amorphous ²	ISO 75-1	55-60°C
Heat deflection temp, crystalline ²	ISO 75-1	100-110°C

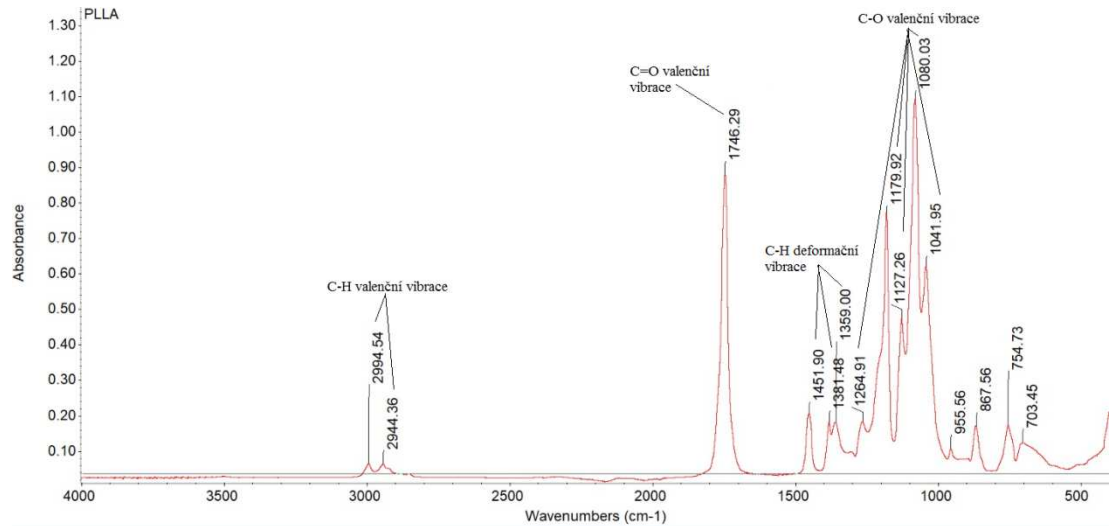
¹ Typical properties, not to be interpreted as specifications

² HDT B, 0.45MPa flatwise. HDT depends on processing conditions. For crystalline resins, formulation included 3-7% nucleating agent (Luminy D070) and molding took place in a 90-100°C tool.

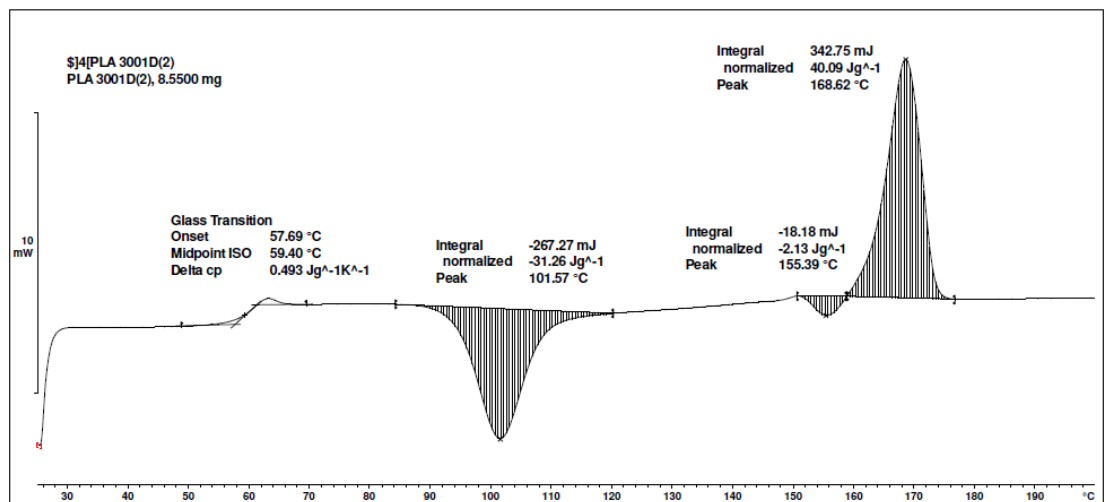
Příloha 33: FTIR spektrum PLA Ingeo 3001D



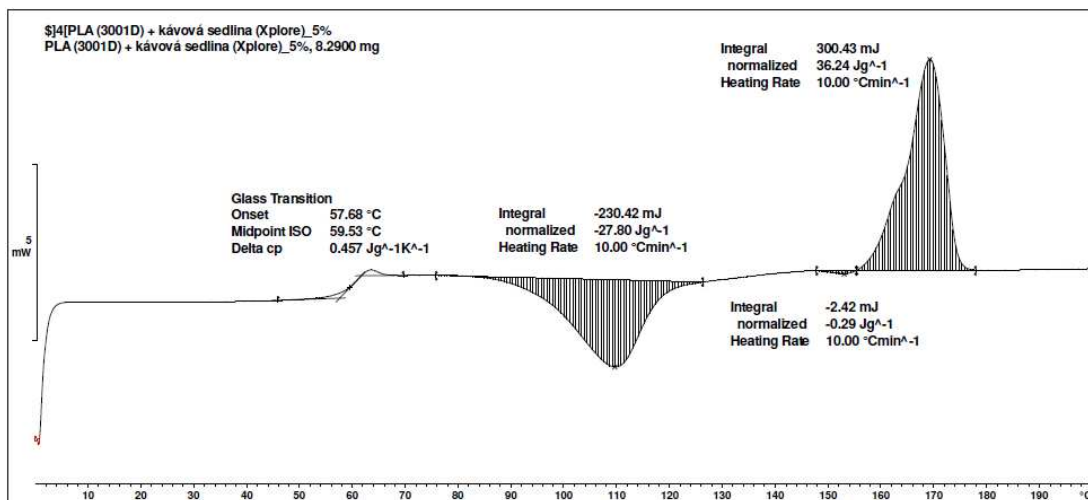
Příloha 34: FTIR spektrum PLLA Luminy L130



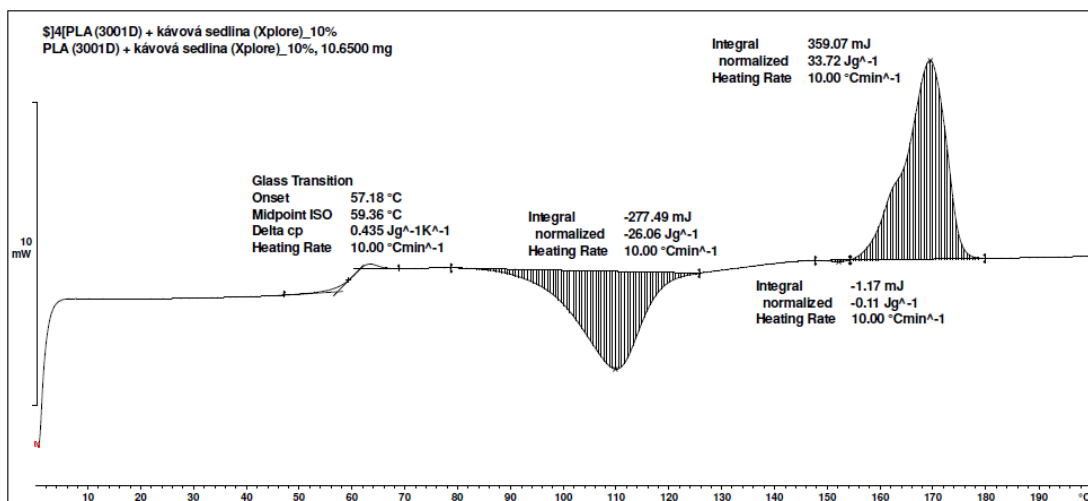
Příloha 35: Termogram DSC, PLA 3001D



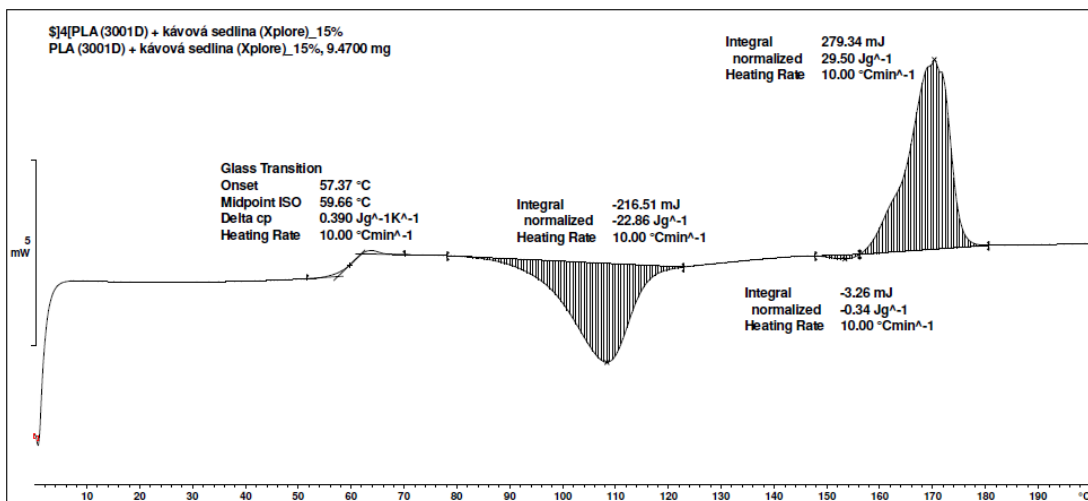
Příloha 36: Termogram DSC, PLA 3001D + 5 hm. % kávové sedliny



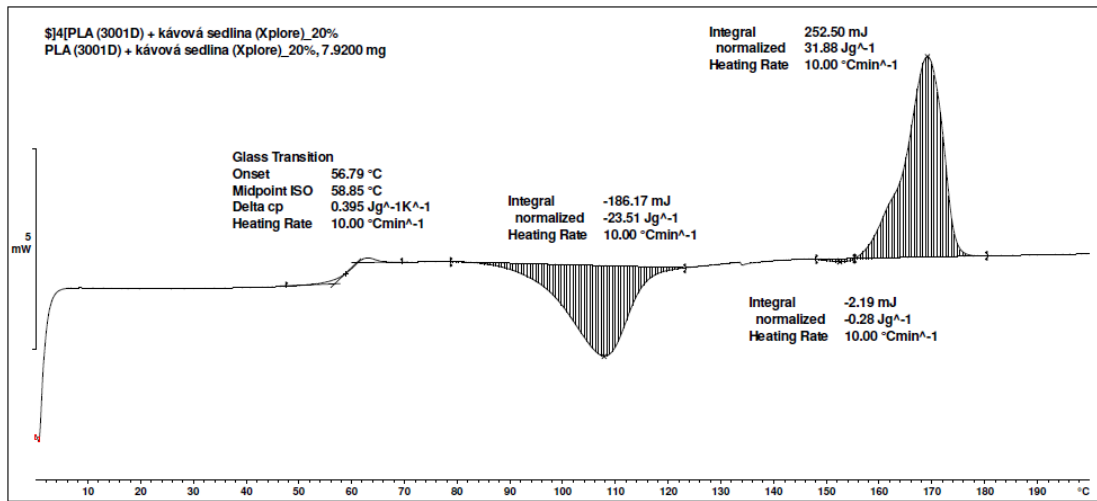
Příloha 37: Termogram DSC, PLA 3001D + 10 hm. % kávové sedliny



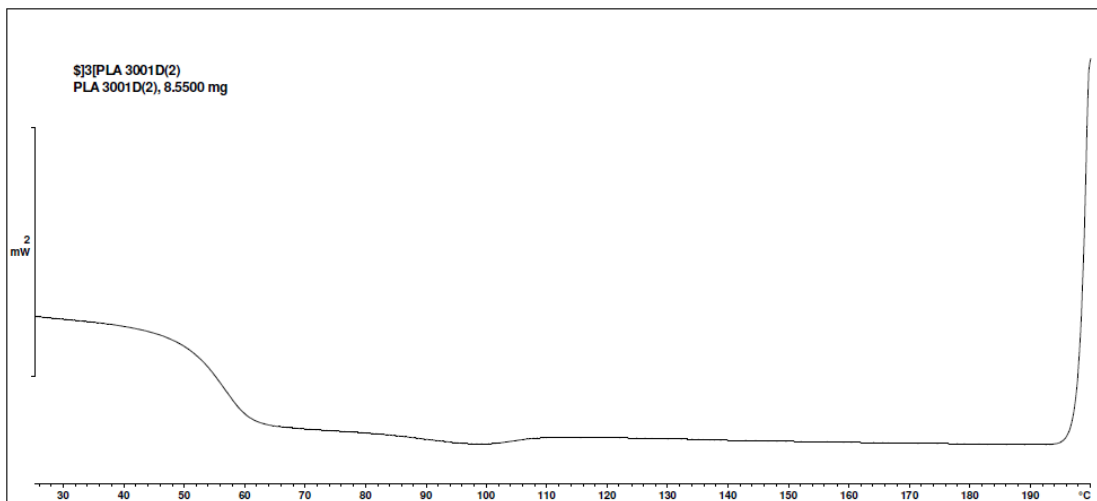
Příloha 38: Termogram DSC, PLA 3001D + 15 hm. % kávové sedliny



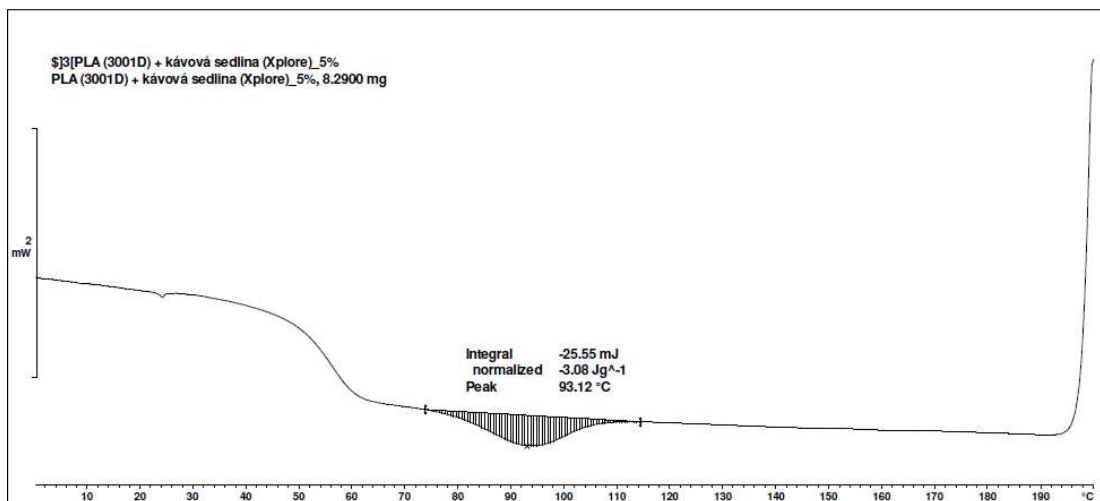
Příloha 39: Termogram DSC, PLA 3001D + 20 hm. % kávové sedliny



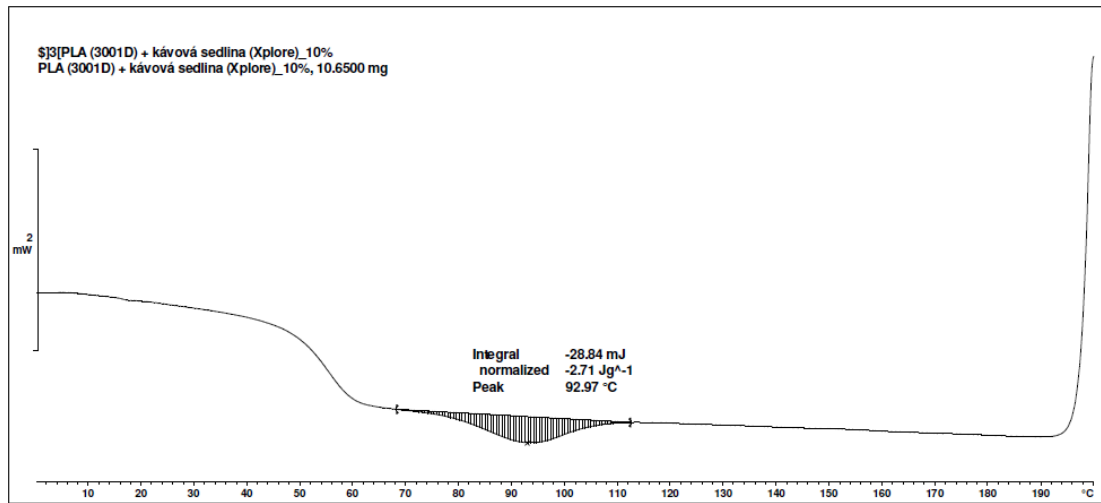
Příloha 40: Termogram DSC, PLA 3001D, chlazení



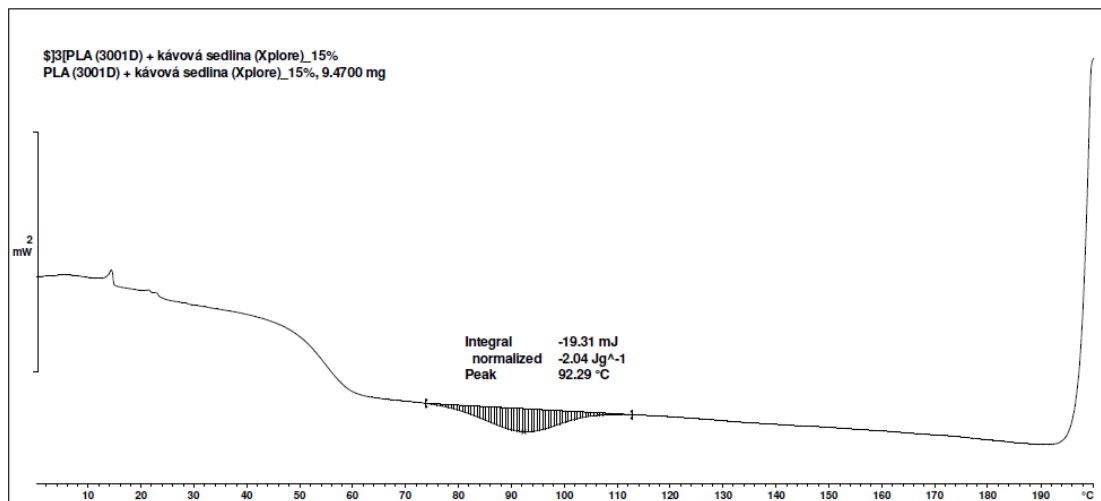
Příloha 41: Termogram DSC, PLA 3001D+ 5 hm. % kávové sedliny, chlazení



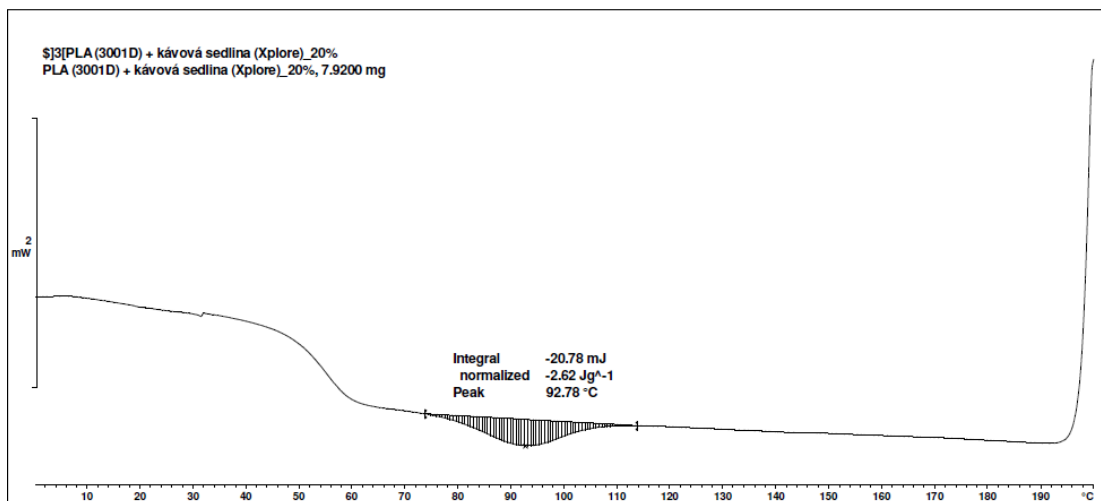
Příloha 42: Termogram DSC, PLA 3001D+ 10 hm. % kávové sedliny, chlazení



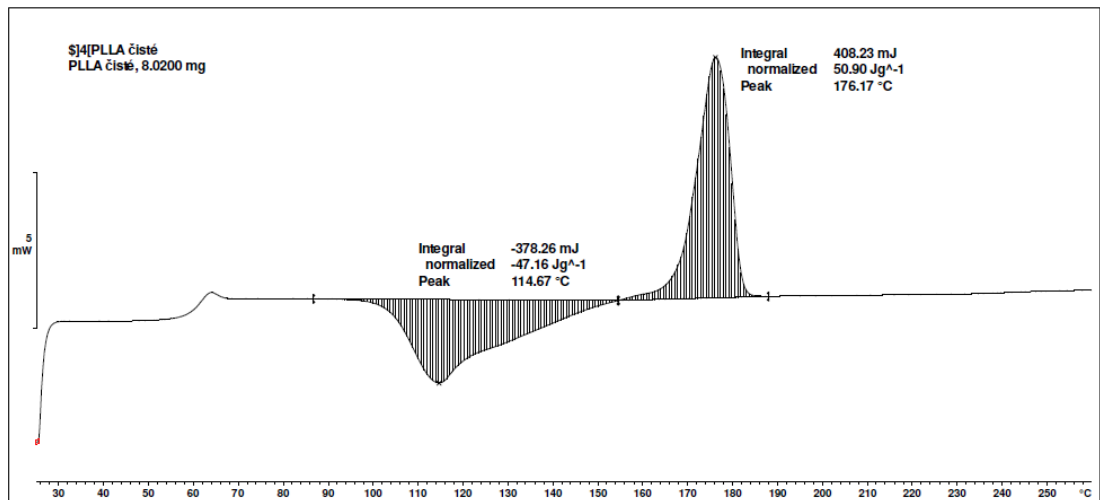
Příloha 43: Termogram DSC, PLA 3001D+ 15 hm. % kávové sedliny, chlazení



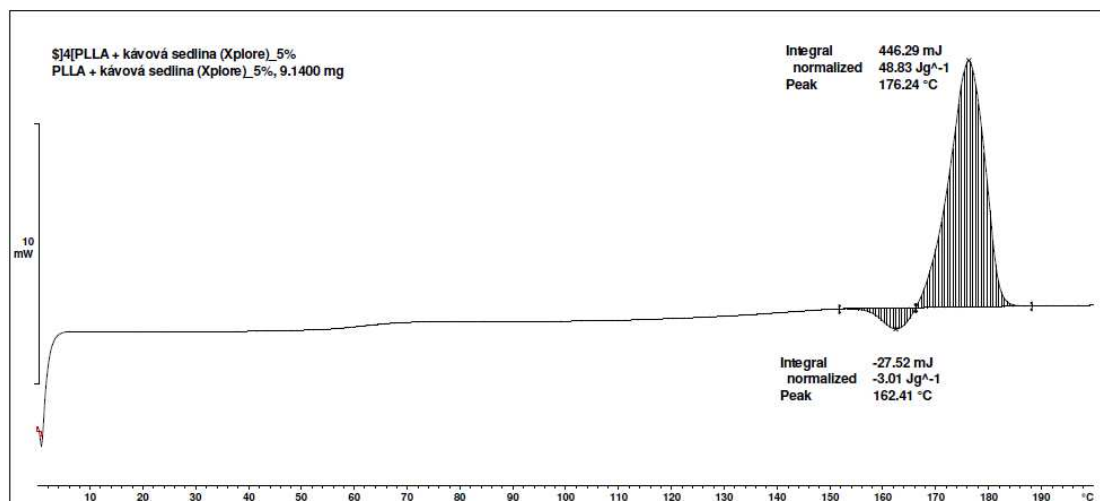
Příloha 44: Termogram DSC, PLA 3001D+ 20 hm. % kávové sedliny, chlazení



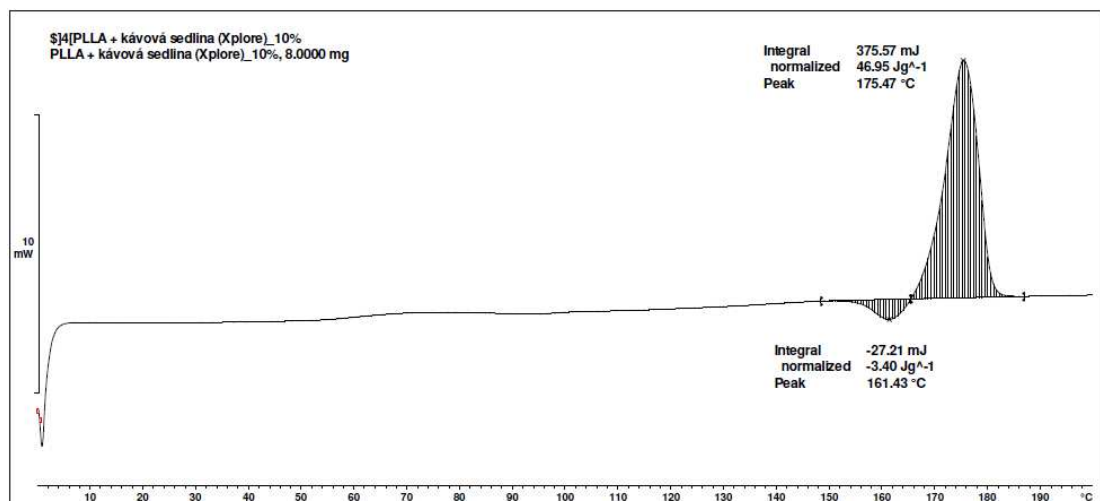
Příloha 45: Termogram DSC, PLLA L130



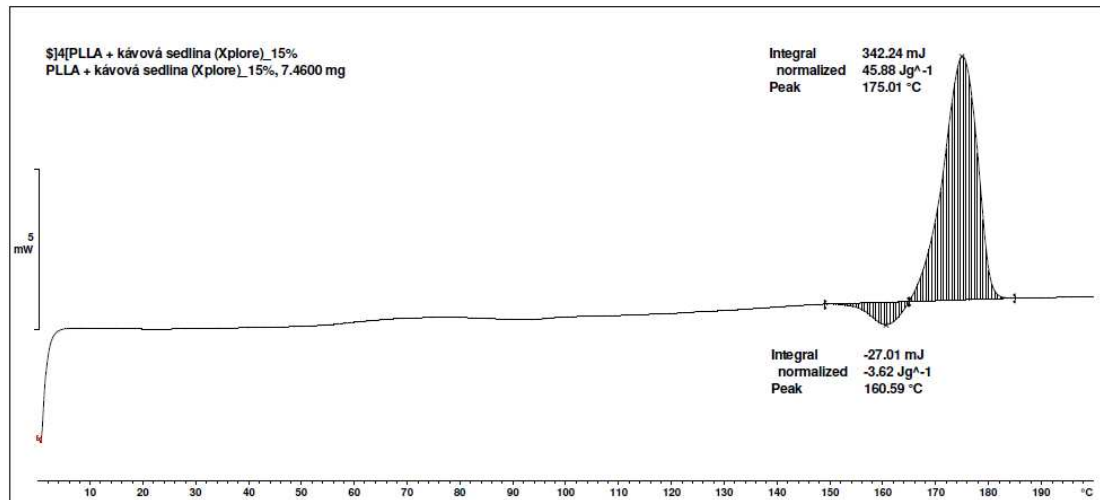
Příloha 46: Termogram DSC, PLLA L130 + 5 hm. % kávové sedliny



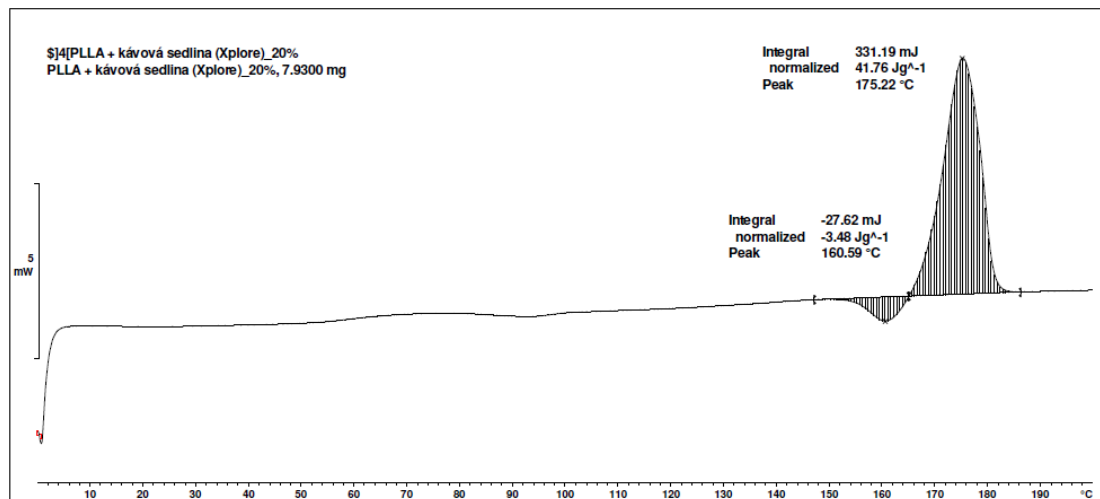
Příloha 47: Termogram DSC, PLLA L130 + 10 hm. % kávové sedliny



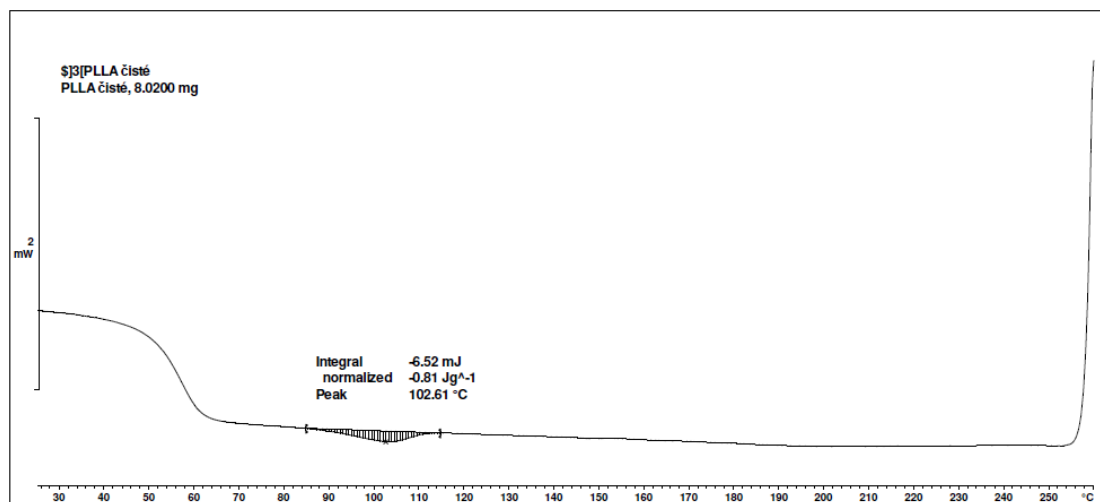
Příloha 48: Termogram DSC, PLLA L130 + 15 hm. % kávové sedliny



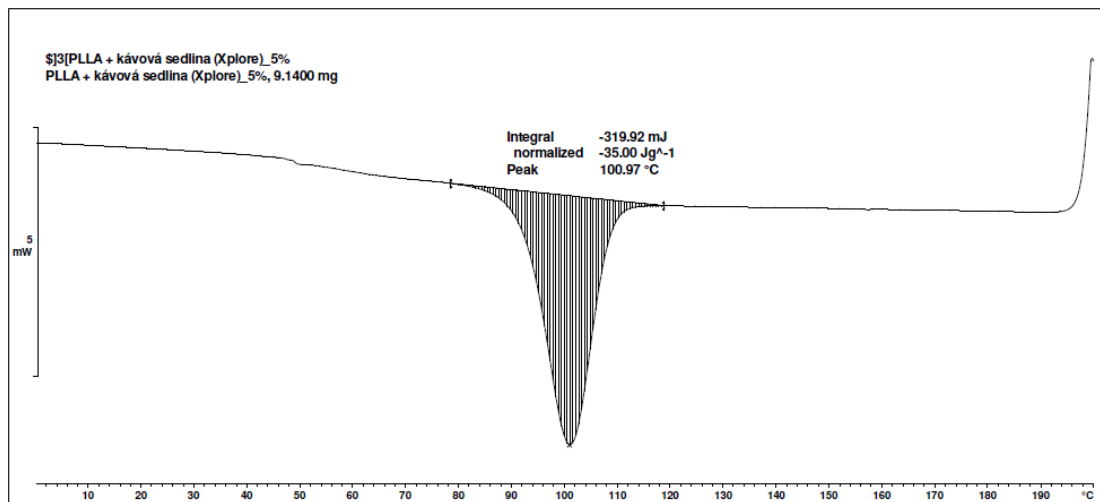
Příloha 49: Termogram DSC, PLLA L130 + 20 hm. % kávové sedliny



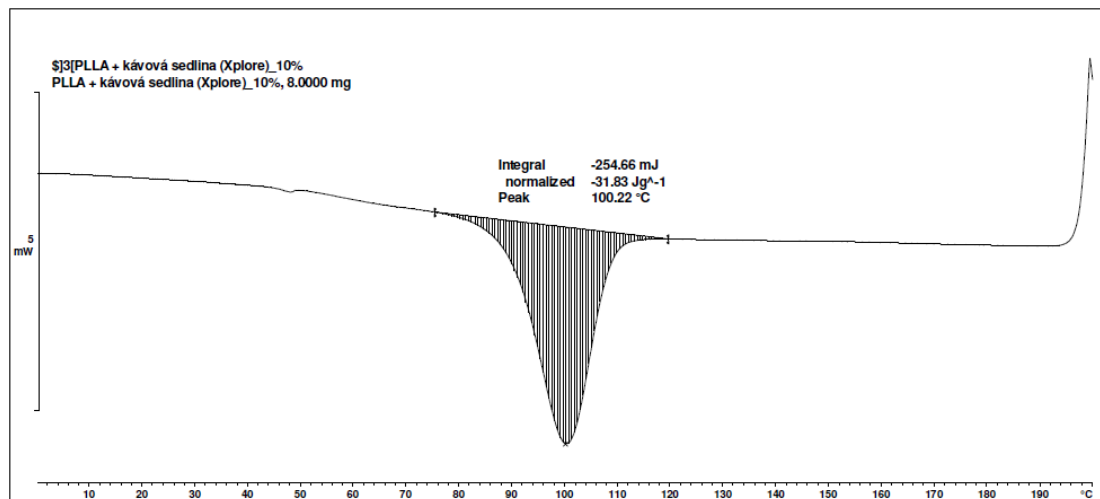
Příloha 50: Termogram DSC, PLLA L130, chlazení



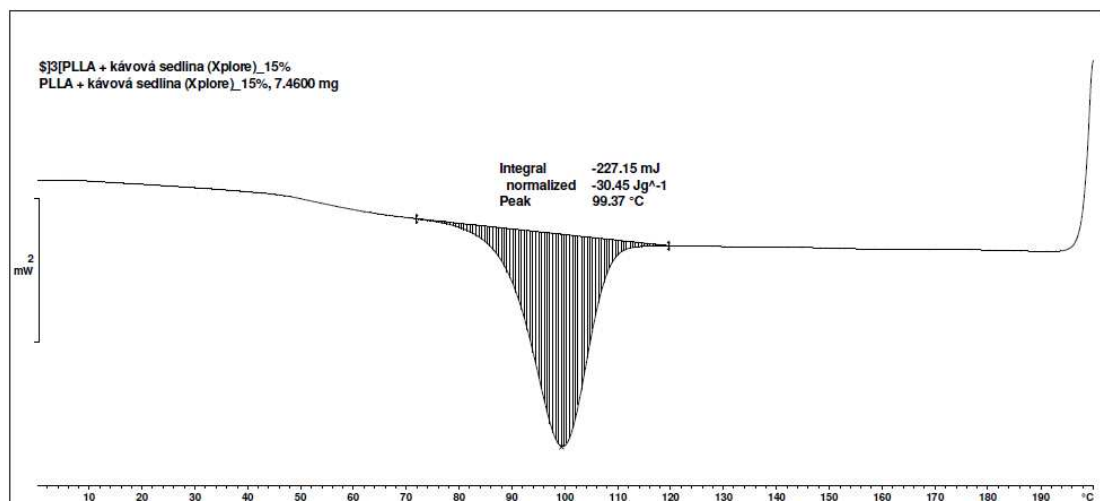
Příloha 51: Termogram DSC, PLLA L130 + 5 hm. % kávové sedliny, chlazení



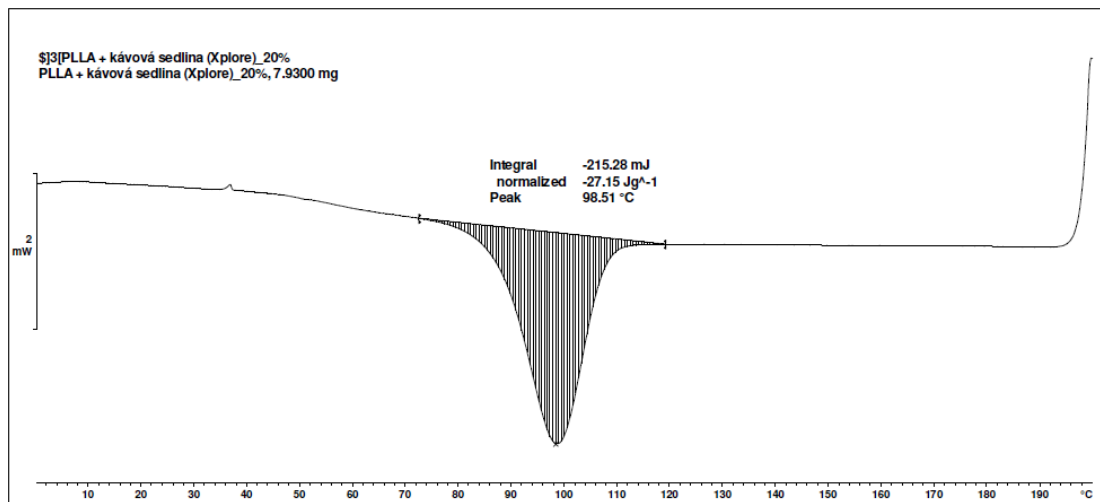
Příloha 52: Termogram DSC, PLLA L130 + 10 hm. % kávové sedliny, chlazení



Příloha 53: Termogram DSC, PLLA L130 + 15 hm. % kávové sedliny, chlazení



Příloha 54: Termogram DSC, PLLA L130 + 20 hm. % kávové sedliny, chlazení



Příloha 55: Strukturální změny materiálů měřené metodou DSC

Materiál	ΔH_{sc1} [J/g]	ΔH_{sc2} [J/g]	ΔH_m [J/g]	ΔH_c [J/g]	x_c [%]
PLA Ingeo 2003D					
Čisté	-	9,56	10,16	-	0,6
+ 5 % plniva	-	19,60	20,13	-	0,6
+ 10 % plniva	-	4,40	4,79	-	0,5
+ 15 % plniva	-	2,53	2,81	-	0,3
+ 20 % plniva	-	3,92	4,13	-	0,3
PLA Ingeo 3001D					
Čisté	31,26	2,13	40,09	-	7,2
+ 5 % plniva	27,80	0,29	36,24	3,08	9,2
+ 10 % plniva	26,06	0,11	33,72	2,71	9,0
+ 15 % plniva	22,86	0,34	29,50	2,04	8,0
+ 20 % plniva	23,51	0,28	31,88	2,62	10,9
PLLA Luminy L130					
Čisté	-	47,16	50,90	0,81	4,0
+ 5 % plniva	-	3,01	48,83	35,00	51,9
+ 10 % plniva	-	3,40	46,95	31,83	52,2
+ 15 % plniva	-	3,62	45,88	30,45	53,5
+ 20 % plniva	-	3,48	41,76	27,15	51,5