

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

TECHNICKÁ FAKULTA

KATEDRA MATERIÁLU A STROJÍRENSKÉ TECHNOLOGIE



## **Degradace polymerních kompozitů s biologickými plnivý**

Disertační práce

Doktorský studijní program:

Speciální technologie

Obor :

Jakost a spolehlivost strojů a zařízení

**Vypracovala:** Ing. Karolína Habrová MSc.

**Školitel:** doc. Ing. Petr Valášek, Ph.D.

PRAHA 2020

Prohlašuji, že jsem tuto disertační práci „Degradace polymerních kompozitů s přírodními plnivy“ vypracovala samostatně pod vedením školitele doc. Ing. Petra Valáška, Ph.D. a použila jsem jen literárních pramenů, které cituji a uvádím v příložené bibliografii.

Tímto bych chtěla poděkovat mému školiteli doc. Ing. Petru Valáškoví, Ph.D. za odborné vedení a profesionální přístup při mém působení v rámci doktorského studia na katedře materiálu a strojírenské technologie. Zároveň bych na tomto místě ráda poděkovala všem zaměstnancům katedry, především pak vedoucímu katedry prof. Ing. Miroslavu Müllerovi, Ph.D. za jeho odborné rady. V neposlední řadě patří poděkování také mé rodině za podporu v průběhu celého studia.

V Praze dne

## **Anotace disertační práce**

Disertační práce se zabývá experimentálním hodnocením degradace polymerních kompozitů plněných mikročásticemi z biologického materiálu. Práce je rozdělena do úvodní části - přehledu problematiky v současnosti, na které navazuje experimentální část práce s metodami zpracování a následné statistické vyhodnocení výsledků, včetně obrazového hodnocení interakce, která je nedílnou součástí pro kvalitní hodnocení disintegrace fází. Výsledky experimentálního programu jsou diskutovány se závěry aktuálních vědeckých prací.

V literární rešerši je popsán kompozitní materiál a polymerní matrice, která zahrnuje i podrobný popis epoxidové pryskyřice, jež je využita v experimentálním programu. Dále jsou uvedeny biologické materiály používané pro částicové kompozity a rozdělení degradačních procesů a zkoušek. Teoretická část také definuje základní charakteristiky kompozitních materiálů, výzkumy v oblasti částicových polymerních kompozitních materiálů a oblasti degradace a degradačních procesů.

V experimentální části jsou podrobně hodnoceny tři druhy kompozitních materiálů - s plnivem z pecek datlí, ze skořápek kokosu a ze skořápek plodu palmy olejné. Všechny druhy plniva byly rozříděny podle velikosti do třech frakcí - 0-100  $\mu\text{m}$ , 100-200  $\mu\text{m}$  a 200-300  $\mu\text{m}$ . Pro zkoušky smykové pevnosti v tahu na přeplátovaných tělesech byly zvoleny hmotnostní koncentrace plniva 2,5, 5 a 10 %. Pro zkoušky pevnosti v tahu byla zvolena hmotnostní koncentrace 30 % a byl zvolen postup výroby kompozitů vakuovou infuzí. Degradace materiálů je důležitým faktorem pro určení aplikačních oblastí daného kompozitu. Výzkum této práce objasňuje a charakterizuje změny mechanických vlastností částicových polymerů po působení degradace a nabízí nové možnosti využití odpadního materiálu vznikajícího po zpracování datlí (pecky z datlí), kokosu (skořápky) a palmového oleje (skořápky jádra plodu).

**Klíčová slova:** kompozitní materiál, mechanické vlastnosti, přírodní materiál, druhotné suroviny, degradační procesy, epoxidová pryskyřice.

## **Annotation of Ph.D thesis**

The dissertation thesis deals with experimental evaluation of degradation of polymer composites reinforced with microparticles from biological material. The work is divided into the introductory part - an overview of the issue at present, which is followed by an experimental part of work with methods of processing and subsequent statistical evaluation of results, including figure analysis of interaction, which is an integral part for quality evaluation of phase disintegration. The results of the experimental program are discussed with the conclusions of current scientific papers.

A composite material and a polymer matrix are described in the literature review and include a detailed description of the epoxy resin used in the experimental program. The following are biological materials used for particle composites and distribution of degradation processes and tests. The theoretical part also defines the basic characteristics of composite materials, research in the field of particulate polymer composite materials and the field of degradation and degradation processes.

In the experimental part, three kinds of composite materials are evaluated in detail - with filler from date pits, coconut shells, and palm-oil kernel shells. All types of filler were sized according to size into three fractions - 0-100  $\mu\text{m}$ , 100-200  $\mu\text{m}$  and 200-300  $\mu\text{m}$ . For shear tensile tests, filler concentrations of 2,5, 5 and 10 % were selected. For the tensile strength tests, a concentration of 30 % was chosen and a process for producing composites by vacuum infusion was chosen. Degradation of materials is an important factor in determining the application areas of a given composite. Research of this work explains and characterizes changes in mechanical properties of particulate polymers after degradation and offers new possibilities of waste material utilization of date pits, coconut shells and palm oil kernel shells.

**Key words:** Composite material, mechanical properties, natural material, secondary raw materials, degradation processes, epoxy resin.

## **OBSAH**

<b>1 ÚVOD</b>	<b>1</b>
<b>2 CÍLE PRÁCE</b>	<b>3</b>
<b>3 PŘEHLED O SOUČASNÉM STAVU VÝVOJE KOMPOZITNÍCH MATERIÁLŮ</b>	<b>5</b>
3.1 Kompozitní materiál	6
3.1.1 Historie kompozitních materiálů	7
3.1.2 Adheze	7
3.1.3 Koheze	12
3.1.4 Mezifáze	13
3.1.5 Polymerní částicové kompozitní materiály	17
3.2 Polymerní matrice	18
3.2.1 Reaktoplasty	19
3.3 Epoxidová pryskyřice	21
3.3.1 Životní cyklus epoxidové pryskyřice	21
3.3.2 Vlastnosti epoxidové pryskyřice	22
3.3.3 Výroba epoxidové pryskyřice	24
3.3.4 Vytvrzování epoxidové pryskyřice	24
3.3.5 Využití epoxidové pryskyřice	25
3.4 Biologický materiál vhodný pro aplikace v kompozitních systémech	27
3.4.1 Struktura a složení rostlinných vláken	28
3.4.2 Datlovník pravý - Phoenix Dactylifera	34
3.4.3 Kokosovník ořechoplodý	36
3.4.4 Palma olejná	38
3.5 Degradace polymerů	41
3.5.1 Termická degradace polymerů	41
3.5.2 Degradace působením UV záření	41
3.5.3 Degradace vodou	42
3.5.4 Biologická degradace	42
<b>4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST - METODY ZPRACOVÁNÍ</b>	<b>43</b>
4.1 Příprava zkušebních těles a použité metody	43
4.1.1 Použitý materiál	44
4.1.2 Výroba kompozitní směsi	48
4.2 Obrazová analýza	49
4.3 Stanovení meze pevnosti v tahu	50
4.4 Stanovení smykové pevnosti v tahu	53
4.5 Degradační procesy	56
4.6 Statistická analýza	57
<b>5 VÝSLEDKY EXPERIMENTÁLNÍHO PROGRAMU</b>	<b>58</b>
5.1 Kompozitní směs s plnivem z pecek datlí	59
5.1.1 Částice připravené z pecek datlí	59

5.1.2 Pevnost v tahu	61
5.1.3 Smyková pevnost v tahu	62
5.1.4 Interakce mezi plnivem a matricí a lomová plocha	66
5.1.5 Závěr	69
5.2 Kompozitní systém s plnivem ze skořápek kokosu	70
5.2.1 Částice ze skořápek kokosu	70
5.2.2 Pevnost v tahu	72
5.2.3 Pevnost ve smyku	73
5.2.4 Interakce plniva s matricí	76
5.2.5 Závěr	78
5.3 Kompozitní systém s plnivem ze skořápek jádra palmy olejné	79
5.3.1 Částice ze skořápek jádra plodu palmy olejné	79
5.3.2 Pevnost v tahu	81
5.3.3 Pevnost ve smyku	83
5.3.4 Interakce plniva s matricí a lomová plocha	86
5.3.5 Závěr	88
5.5 Aplikační oblasti	89
<b>6 DISKUZE</b>	<b>91</b>
<b>7 ZÁVĚR</b>	<b>93</b>
<b>8 POUŽITÁ LITERATURA</b>	<b>96</b>
<b>9 PUBLIKAČNÍ ČINNOST</b>	<b>103</b>
<b>10 SEZNAM PŘÍLOH</b>	<b>105</b>

## SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1 Schéma adheze a působících sil</i> .....	8
<i>Obr. 2 Adhezivní a kohezní síly</i> .....	8
<i>Obr. 3 Smáčivost kapaliny na pevném povrchu - charakteristika podle tvaru kapky a velikosti úhlu <math>\theta</math></i> .....	9
<i>Obr. 4 Kapka kapaliny umístěná na rovinném povrchu</i> .....	10
<i>Obr. 5 Vazebné mechanismy</i> .....	11
<i>Obr. 6 Mezifáze v kompozitním systému</i> .....	13
<i>Obr. 7 Životní cyklus epoxidové pryskyřice</i> .....	20
<i>Obr. 8 Epoxidová (oxiranová) skupina</i> .....	24
<i>Obr. 9 Procentuální zastoupení využití epoxidové pryskyřice v EU</i> .....	26
<i>Obr. 10 Rozdělení přírodních vláken</i> .....	27
<i>Obr. 11 Obecná struktura rostlinného vlákna</i> .....	28
<i>Obr. 12 Struktura celulózy</i> .....	29
<i>Obr. 13 Struktura hemicelulózy</i> .....	30
<i>Obr. 14 Model primární buněčné stěny</i> .....	31
<i>Obr. 15 Struktura ligninu</i> .....	32
<i>Obr. 16 Datlovník pravý a jeho plod</i> .....	34
<i>Obr. 17 Kokosovník ořechoplodý a jeho plod</i> .....	36
<i>Obr. 18 Palma olejná a její plod</i> .....	39
<i>Obr. 19 Analytická síta</i> .....	45
<i>Obr. 20 Postup přípravy plniva</i> .....	45
<i>Obr. 21: Pecky datlí</i> .....	46

<i>Obr. 22: Skořápky kokosu a mikročástice</i> .....	46
<i>Obr. 23: Plod palmy olejné a jeho následné zpracování na mikročástice</i> .....	47
<i>Obr. 24 Řez skořápkou (vlevo), vláknovitý charakter povrchu (vpravo)</i> .....	47
<i>Obr. 25 Základní typy porušení lepeného spoje</i> .....	49
<i>Obr. 26 Víceúčelové zkušební těleso</i> .....	51
<i>Obr. 27 Vakuová infuze</i> .....	51
<i>Obr. 28 Výroba zkušebního tělesa pro zkoušky pevnosti v tahu</i> .....	52
<i>Obr. 29 Standardní zkušební panel pro určení smykové pevnosti v tahu</i> .....	53
<i>Obr. 30 Profilometr Mitutoyo SurfTest 301</i> .....	54
<i>Obr. 31 Univerzální zkušební stroj LabTest (vlevo), zkušební tělesa před a po působení degradace (vpravo)</i> .....	55
<i>Obr. 32: Průběh degradačního cyklu (vlevo), degradační komora (vpravo)</i> .....	56
<i>Obr. 33 Parametry drsnosti Ra a Rz</i> .....	58
<i>Obr. 34. Morfologie částic připravených z pecek datlí</i> .....	59
<i>Obr. 35 Histogram velikosti částic připravených z pecek datlí</i> .....	60
<i>Obr. 36 Závislost tahové pevnosti na délce degradace (0-100 <math>\mu\text{m}</math>, pecky datlí)</i> .....	61
<i>Obr. 37 Závislost smykové pevnosti na délce degradace (0 - 100 <math>\mu\text{m}</math>, pecky datlí)</i> .....	62
<i>Obr. 38 Závislost smykové pevnosti na délce degradace (100 - 200 <math>\mu\text{m}</math>, pecky datlí)</i> .....	63
<i>Obr. 39 Závislost smykové pevnosti na délce degradace (200 - 300 <math>\mu\text{m}</math>, pecky datlí)</i> .....	64
<i>Obr. 40 Detail mezifázové interakce - dokonalé smáčení částic</i> .....	66
<i>Obr. 41 Detail mezifázové interakce - nedokonalé smáčení částic</i> .....	67
<i>Obr. 42 Řez slepem (lepeným spojením) a zkušební tělesa po působení degradace</i> .....	68



<i>Obr. 43 Snímky z elektronového mikroskopu - tvar částic ze skořápek kokosu .....</i>	<i>70</i>
<i>Obr. 44 Histogram velikosti částic připravených ze skořápek kokosu .....</i>	<i>71</i>
<i>Obr. 45 Závislost tahové pevnosti na délce degradace (0-100 <math>\mu\text{m}</math>, skořápky kokosu) .....</i>	<i>72</i>
<i>Obr. 46 Závislost smykové pevnosti na délce degradace (0 - 100 <math>\mu\text{m}</math>, skořápky kokosu) .....</i>	<i>73</i>
<i>Obr. 47 Závislost smykové pevnosti na délce degradace (100 - 200 <math>\mu\text{m}</math>, skořápky kokosu) .....</i>	<i>74</i>
<i>Obr. 48 Závislost smykové pevnosti na délce degradace (200 - 300 <math>\mu\text{m}</math>, skořápky kokosu) .....</i>	<i>75</i>
<i>Obr. 49 Interakce mezi epoxidovou pryskyřicí a částicemi ze skořápek kokosu .....</i>	<i>76</i>
<i>Obr. 50 Porovnání adhezního typu porušení pro zkušební tělesa – pevnost ve smyku .....</i>	<i>77</i>
<i>Obr. 51 Částice ze skořápek jádra palmy olejně .....</i>	<i>79</i>
<i>Obr. 52 Histogram velikosti částic připravených ze skořápek jádra palmy olejně .....</i>	<i>80</i>
<i>Obr. 53 Závislost tahové pevnosti na délce degradace (skořápky jádra palmy olejně) .....</i>	<i>81</i>
<i>Obr. 54 Závislost smykové pevnosti na délce degradace (0-100 <math>\mu\text{m}</math>, skořápky jádra palmy olejně)...</i>	<i>83</i>
<i>Obr. 55 Závislost smykové pevnosti na délce degradace (100-200 <math>\mu\text{m}</math>, skořápky jádra palmy olejně) .....</i>	<i>84</i>
<i>Obr. 56 Závislost smykové pevnosti na délce degradace (200 - 300 <math>\mu\text{m}</math>, skořápky jádra palmy olejně).....</i>	<i>85</i>
<i>Obr. 57 Detail interakce mezi plnivem a matricí – skořápky jádra palmy olejně.....</i>	<i>86</i>
<i>Obr. 58 Lomová plocha kompozitu s mikročásticemi ze skořápek jádra palmy olejně a koroze zkušebních těles .....</i>	<i>87</i>

## SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1 Mechanické a fyzikální vlastnosti pro vybrané reaktoplasty a termoplasty.....</i>	<i>19</i>
<i>Tab. 2 Mechanické vlastnosti epoxidové pryskyřice.....</i>	<i>23</i>
<i>Tab. 3 Obsah stavebních složek rostlin pro jednotlivé druhy přírodních vláken.....</i>	<i>32</i>
<i>Tab. 4 Mechanické vlastnosti vybraných přírodních vláken.....</i>	<i>32</i>
<i>Tab. 5 Největší producenti datlí k roku 2017.....</i>	<i>35</i>
<i>Tab. 6 Přibližné složení datlové pecky.....</i>	<i>35</i>
<i>Tab. 7 Největší producenti kokosových ořechů k roku 2017.....</i>	<i>37</i>
<i>Tab. 8 Složení kokosové skořápky.....</i>	<i>38</i>
<i>Tab. 9 Největší producenti plodu palmy olejně v tunách pro rok 2017.....</i>	<i>39</i>
<i>Tab. 10 Složení skořápky jádra plodu palmy olejně.....</i>	<i>40</i>
<i>Tab. 11 Přehled degradačního cyklu a doby působení v klimatické komoře.....</i>	<i>56</i>
<i>Tab. 12 Procentuální pokles pevnosti ve smyku po 5 týdnech degradace - pecky datlí.....</i>	<i>69</i>
<i>Tab. 13 Procentuální pokles pevnosti ve smyku po 5 týdnech degradace - skořápky kokosu.....</i>	<i>78</i>
<i>Tab. 14 Procentuální pokles pevnosti ve smyku po 5 týdnech degradace - skořápky jádra palmy olejně.....</i>	<i>88</i>
<i>Tab. 15 Nárůst a pokles smykové pevnosti v porovnání s neplnění epoxidovou pryskyřicí.....</i>	<i>89</i>
<i>Tab. 16 Procentuální pokles tahové pevnosti po degradaci, porovnání neplněné pryskyřice s 30 % kompozitem .....</i>	<i>90</i>

# 1 ÚVOD

Ochrana životního prostředí, úspora materiálu, zpracování a využití odpadních materiálů, to jsou hesla, která v současnosti zaplňují odborná fóra a přednášky. Protože je to právě naše planeta Země, která nám dává suroviny a je na nás, abychom je rozumně a citlivě k jejímu prostředí zpracovávali. Snad v každém odvětví průmyslu - ať už leteckém, automobilovém, energetickém aj. - je tedy v současné době kladen důraz na úsporu materiálu. To samé platí i pro veškeré zpracovávané suroviny, u nichž je snaha o celkové využití s minimální produkcí odpadního materiálu. Proto právě oblast materiálového inženýrství stále hledá a zkoumá nové kombinace materiálů, zejména pak kompozitních systémů.

Kompozit je materiál, který je složen ze dvou či více fází a naleznete jej všude kolem nás. Ať už se jedná o přírodou vytvořené kompozity (např. dřevo) či člověkem uměle vytvořené (železobeton, sklolaminát aj.). Důvodem pro vytváření kompozitních materiálů je jejich synergický efekt, kdy vhodná kombinace dvou rozdílných materiálů ve spojení dosahuje mnohem lepších hodnot a vlastností. Díky tomu lze vytvořit materiály s vysokou pevností a zároveň nízkou hmotností, vysokou houževnatostí a zároveň malou objemovou hmotností apod. V oblasti polymerních materiálů jsou hojně využívány epoxidové pryskyřice. Důvodů pro jejich použití je mnoho - mají skvělé mechanické vlastnosti, vysokou odolnost, malé smrštění, nejsou vodivé, jsou snadno zpracovatelné, mají dlouhou trvanlivost a také vykazují výborné adhezni vlastnosti k organickým druhům materiálů. Pro experimentální program této práce byla využita právě epoxidová pryskyřice, jelikož se jedná o materiál, který nevyžaduje speciální stroje a technologie během zpracování a tvrdnutí.

V oblasti polymerních částicových kompozitů lze vlastnosti pryskyřice vylepšit. Vhodně zvoleným plnivem je možné zvýšit tvrdost, odolnost proti abrazivnímu opotřebení, rázovou houževnatost, odolnost proti stárnutí, lze také dosáhnout snížení hmotnosti a ceny. Vylepšení požadovaných vlastností kompozitu však ovlivňuje nejen volba částicového plniva, ale také jeho velikost, tvar, koncentrace plnění, interakce a zpracování směsi. Vliv plniva na výsledné mechanické vlastnosti je pak třeba sledovat i v průběhu životnosti kompozitu.

V oblasti zpracování přírodních surovin často dochází k velké produkci odpadního materiálu. Je důležité a legislativně nutné hledat využití pro tento druhotný materiál. Například Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2005/64/ES má za cíl zajistit produkci

vozidel s materiály, které mohou být opětovně využívány, recyklovány a nezatěžují životní prostředí. Autorka práce navštívila v rámci letní školy v Indonésii plantáže palmy olejné na Sumatře. V továrně na zpracování oleje z plodu palmy olejné velkou část pokrýval i odpadní materiál - pokrutiny plodu palmy olejné, který byl však na místě spalován. To vedlo k myšlence jiného využití a zkoumání vlastností tohoto druhotného materiálu. Přírodní materiál skýtá mnoho výhod a zajímavých vlastností, které jsou povětšinou šetrné k životnímu prostředí, a také jsou levnější v porovnání se syntetickými plnivými. Je však nutné zmínit i negativní stránku. Tou je především samotný přírodní charakter, kdy se přírodní plniva mohou vzájemně lišit a vykazovat větší rozptyly sledovaných hodnot. Z hlediska dlouhodobých aplikací se mezi limity může řadit i degradace přírodních materiálů. Právě zmapování oblasti degradace kompozitů s biologickými plnivými - mikročásticemi - je důležité k určení potenciálních aplikačních oblastí a definování životního cyklu výrobků tvořených těmito materiály.

## 2 CÍLE PRÁCE

Cílem disertační práce je popsat vliv degradace na základní mechanické vlastnosti polymerních kompozitů s reaktoplastovou maticí a mikročasticovými plnivými na bázi biologických materiálů. Zkoumány jsou kohezní a adhezní vlastnosti vybraných kompozitů po působení degradace - provedení zkoušek pevnosti v tahu a smykové pevnosti v tahu na přeplátovaných tělesech. Vybrány jsou druhotné suroviny, jejichž světová produkce se pohybuje v řádech desítek milionů tun ročně a je potřeba řešit alternativní zpracování tohoto odpadního materiálu.

Byla vyslovena hypotéza, že díky inkluzi přírodních částic dochází ke zvýšení, nebo alespoň zachování adhezních a kohezních charakteristik polymerních kompozitů. Zároveň ale díky sklonu přírodních částic absorbovat vodu a měnit se působením teplot, dochází po působení degradace ke snížení mechanických vlastností vytvořených kompozitů. V této práci jsou plniva zastoupena tvrdými částmi plodů rostlin, které jsou odpadním materiálem po zpracování plodu. Konkrétně se jedná o pecky z datlí, skořápky kokosových ořechů a skořápky z jádra plodů palmy olejné.

Hlavní cíle disertační práce “Degradace polymerních kompozitů s biologickými plnivými” lze rozdělit na část teoretickou a experimentální:

### 1. Teoretická část

- a) Návrh využití biologických plniv - mikročastic - v interakci s polymerními maticemi, určení potenciálních aplikačních oblastí, srovnání s konvenčními materiály s plnivými na bázi anorganických materiálů, posouzení ekonomické výhodnosti využití těchto materiálů.
- b) Ověření působení degradačních vlivů na mechanické vlastnosti polymerních matic a mezifázovou interakci.
- c) Návrh výroby kompozitních systémů s biologickými plnivými (především mikročasticemi) pro experimentální část práce.

## **2. Experimentální část**

- a) Příprava biologických plniv - mikročástic - pro experimentální část, tj. síťová analýza, určení velikosti plniv, topografie prostřednictvím mikroskopie.
- b) Stanovení mechanických vlastností kompozitů v laboratorních podmínkách, experimentální určení optimálního množství biologických plniv - mikročástic - ve vztahu ke sledovaným mechanickým charakteristikám.
- c) Vystavení polymerních kompozitů degradačním vlivům.
- d) Posuzování degradačních procesů, tj. změny struktury a především změny adhezních a kohezních charakteristik vytvořeného kompozitního systému.
- e) Posuzování změn mezifázové interakce způsobené vlivem degradačních procesů prostřednictvím elektronové mikroskopie.

# 3 PŘEHLED O SOUČASNÉM STAVU VÝVOJE KOMPOZITNÍCH MATERIÁLŮ

Různé kombinace materiálů lidé vytvářeli od nepaměti. Původně se jednalo o spojování přírodních materiálů jako bláto a sláma, postupně pak vznikl všem známý železobeton a dnes kompozity vznikají v laboratořích, kdy se převážně jedná o kombinace syntetických látek. Pro výrobu kompozitních materiálů je důležité brát v úvahu nejen mechanické, fyzikální a chemické vlastnosti vybraných materiálů, ale také jejich vzájemné působení a interakce.

Pro objasnění problematiky polymerních kompozitů je v této části disertační práce popsán a vysvětlen kompozitní materiál včetně všech sil a vazeb, které vznikají v rámci kombinace různých materiálů. Podrobně je tedy vysvětlena adheze, která zaručuje správné chování kompozitů a je ovlivněna mnoha faktory. Stejně tak mezifáze, koheze a vlastnosti částicových kompozitů.

Dále teoretická část práce popisuje polymerní matrice využívané pro kompozitní materiály v mnoha průmyslových odvětvích, zejména tedy v automobilovém, leteckém, lodním, stavebním a energetickém průmyslu. Jelikož praktická část práce využívá epoxidové pryskyřice jako matrice, je důkladně popsána pro pochopení jejich vazeb, vlastností a chování v průběhu celého životního cyklu. Stejně tak jsou i popsány přírodní biologické materiály vhodné jako plniva pro kompozitní systémy.

Samostatná podkapitola je věnována polymerním částicovým kompozitům, které již byly vyrobeny a hodnoceny na základě pevnostních charakteristik. Jedná se o nejnovější výzkumy právě v oblasti biomateriálů, kdy vznikají nové způsoby využití odpadních částí zpracovávaných rostlin. Sepsány jsou také druhy výroby částicových kompozitů.

Poslední část teoretické kapitoly je věnována degradaci a degradačním procesům ovlivňující adhezní a kohezní charakteristiky polymerních kompozitů.

### 3.1 Kompozitní materiál

Obecně lze kompozitní materiál definovat jako kombinaci dvou nebo více různých materiálů, jejichž výsledkem je vynikající (často silnější) produkt. Existuje mnoho definic kompozitního materiálu, níže jsou uvedeny nejběžnější definice pro kompozity.

„Pod pojmem kompozitní materiály rozumíme heterogenní materiály složené ze dvou nebo více fází, které se vzájemně výrazně liší svými mechanickými, fyzikálními a chemickými vlastnostmi. Obvykle je jedna fáze v kompozitu spojitá, takovou fázi nazýváme matrice. Fázi, která je nespojitá, nazýváme výztuž. V porovnání s matricí má výztuž obvykle výrazně lepší mechanické vlastnosti (modul pružnosti, pevnost, tvrdost atd.) a hlavním cílem vyztužení je tedy zlepšení uvedených vlastností.” (VOJTĚCH et.al., 2005)

„Jakýkoli materiál, který není čistá látka a obsahuje více než jednu složku, může být teoreticky klasifikován jako kompozitní materiál. Ale odlišení kompozitního materiálu od běžné heterogenní materiálóvé směsi je tzv. synergický efekt. Synergický efekt nám říká, že kombinací materiálů je nutné získat nové, odlišné vlastnosti, než poskytují samotné materiály nebo lepší vlastnosti než je jen prostý součet vlastností materiálů z nichž se kompozitní materiál skládá. Synergický účinek je tedy objektivní charakteristika, kterou se kompozitní materiály odlišují od ostatních.” (BAREŠ, 1988)

„Kompozity (kompozitní systémy) lze definovat jako heterogenní materiály složené ze dvou a více fází (materiálových složek), které mohou na výsledné vlastnosti kompozitu působit synergicky nebo prostým součtem vlastností jednotlivých fází na základě objemových podílů.” (BERTHELOT, 1999)



### 3.1.1 Historie kompozitních materiálů

Z archeologických nálezů bylo vypořazováno, že kompozity jsou využívány nejméně 6 000 let. Již ve starém Egyptě byly vytvořeny cihly z bláta a slámy, které obklopovaly a posilovaly dřevěné konstrukce. Vznikaly tím spojitě pevnosti a i dodnes zachovalé památky. V některých částech Asie, Evropy, Afriky a Ameriky vytvářejí domorodé kultury struktury z proutí (prkna nebo podélné kusy dřeva) a mazanice (složené z bahna nebo hlíny, slámy, šterku, sena a dalších látek. (JOHNSON, 2019)

Další vyspělou civilizací, která používala kompozity, jsou Mongolové. Kolem roku 1200 začali vyrábět vyztužené luky ze dřeva, kostí a přírodního lepidla, které byly obaleny březovou kůrou. Dosáhli tak mnohem silnější a přesnější konstrukce, díky které pak bojovníci rozšiřovali mongolskou říši v Asii. (JOHNSON, 2019) Dalšími průlomovými kompozity byly například japonské meče a nože z damascénské oceli. Průlomovým materiálem ve stavebnictví je železobeton, který se datuje k roku 1867, kdy byl patentován pařížským zahradníkem Josephem Monierem. (SVOBODA, 2013)

Moderní doba kompozitů se počítá od 20. století, a to vynálezem plastů, jako je bakelit a vinyl. Díky nim vznikly kompozitní materiály z dřevařských výrobků, například překližka. Klíčovým kompozitem je sklolaminát, který byl vynalezen roku 1935. Oproti konvenčním materiálům má sklolaminát velké výhody jako např. vyšší pevnost, vysoká odolnost, lehkost, variabilní možnosti formování a tvarování. Během druhé světové války se urychlil vynález kompozitních materiálů, a to převážně z ropy. V 60. letech 20. století došlo k zavedení ještě sofistikovanějších kompozitů, jako jsou kevlar a uhlíková vlákna. (JOHNSON, 2019).

### 3.1.2 Adheze

Adheze, označovaná také jako přilnavost, je důležitým faktorem určujícím celkovou pevnost kompozitního materiálu. Jedná se o souhrn vazebných mechanismů jako je adsorpce a smáčivost, elektrostatická přitažlivost, chemické vazby, mechanické a molekulové zapletení. U adheze je nutné taky započítávat další síly a vazby, jako jsou vodíkové vazby a Van der Waalsovy interakce. (KIM-MAI, 1998) Souhrn adheze je znázorněn na Obr. 1.

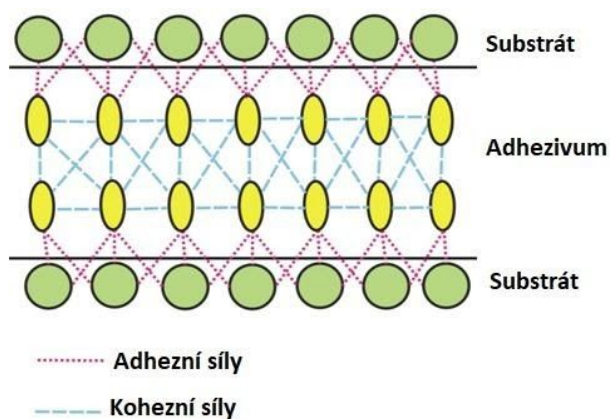
Obr. 1 Schéma adheze a působících sil



Zdroj: <https://slideplayer.com/slide/14656153/>

Adheze je stav, kdy dva rozdílné materiály jsou k sobě spojovány a přitahovány různými silami a vazbami. Na Obr. 2 jsou znázorněny adhezivní a kohezivní síly probíhající mezi dvěma substráty a adhezivem. Adhezivní síly jsou pak ovlivněny mnoha parametry, například drsností povrchu, smáčením, vazbami aj.

Obr. 2 Adhezivní a kohezivní síly



Zdroj:

<https://www.adhesives.org/adhesives-sealants/science-of-adhesion/adhesion-cohesion>

## Smáčivost a povrchová energie

Smáčivost v oblasti kompozitních materiálů hraje důležitou roli pro celkovou soudržnost materiálu a jeho výslednou pevnost. Jedná se nejen o dobré smáčení plniva matricí, která zaručuje dobrou soudržnost materiálu, ale u lepených kompozitů také o smáčení podkladu kompozitní směsí. Určuje se pomocí kapkové metody, kde je smáčivost charakterizována kontaktním úhlem  $\theta$ , který je tečnou k povrchu kapky. Tato tečna je vedená v bodě styku kapky s rozhraním a Youngovou rovnicí, která vychází z povrchové energie jednotlivých fází. Na Obr. 3 lze vidět různé smáčivosti podle kapkové metody, kdy při ideální smáčivosti kapaliny se úhel  $\theta = 0^\circ$ , naopak při úhlu  $\theta > 90^\circ$  lze hovořit o odpudivosti. (MUZIKÁŘ et.al., 2008)

Obr. 3 Smáčivost kapaliny na pevném povrchu - charakteristika podle tvaru kapky a velikosti úhlu  $\theta$



Zdroj:

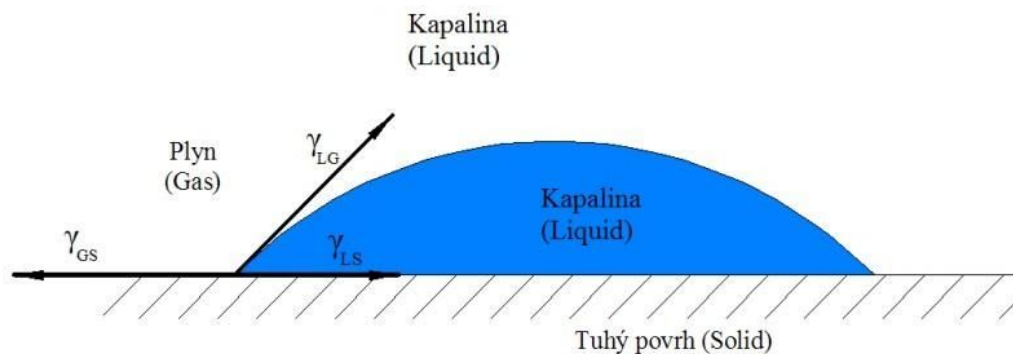
[https://www.wotech-technical-media.de/womag/ausgabe/2018/06/12\\_med\\_schofer\\_katheter\\_T3\\_06j2018/18/12\\_med\\_schofer\\_katheter\\_T3\\_06j2018.php](https://www.wotech-technical-media.de/womag/ausgabe/2018/06/12_med_schofer_katheter_T3_06j2018/18/12_med_schofer_katheter_T3_06j2018.php)

Povrchová energie je způsobena polaritou povrchu jednotlivých látek, kdy vysoká hodnota povrchové energie odpovídá vysoké polaritě povrchu. Povrchová energie je definována Duprého rovnicí (1.1) a jednotlivé fáze jsou zobrazeny na Obr. 4:

$$W_a = \gamma_{SG} + \gamma_{LG} - \gamma_{SL} \quad (3.1)$$

Kde:  $W_a$  je adhezní práce,  
 $\gamma_{SL}$  je povrchová energie na rozhraní kapaliny - tuhého tělesa.  
 $\gamma_{SG}$  je povrchová energie na rozhraní tuhého tělesa - plynu.  
 $\gamma_{LG}$  je povrchová energie na rozhraní plynu - kapaliny.

Obr. 4 Kapka kapaliny umístěná na rovinném povrchu



*G - plyn (gas), L - kapalina (liquid) a S - pevná látka (solid)*

Zdroj: [https://www.vutbr.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=29171](https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=29171)

Youngova rovnice (3.2) udává vztah mezi úhlem smáčení  $\theta$  a jednotlivými mezifázovými rozhraními, která jsou vyobrazena na Obr. 4. Jedná se o tři stykové plochy mezi plynem, kapalinou a tuhým tělesem. Každému mezifázovému rozhraní odpovídá povrchové napětí, konkrétně tedy napětí plochy na rozhraní kapalina - plyn ( $\gamma_{LG}$ ), kapalina - tuhá látka ( $\gamma_{LS}$ ), tuhá látka - plyn ( $\gamma_{GS}$ ). Tvar Youngovy rovnice předpokládá ideálně hladký homogenní povrch.

$$\gamma_{GS} - \gamma_{LS} = \gamma_{LG} \cos \theta \quad (3.2)$$

Nebo

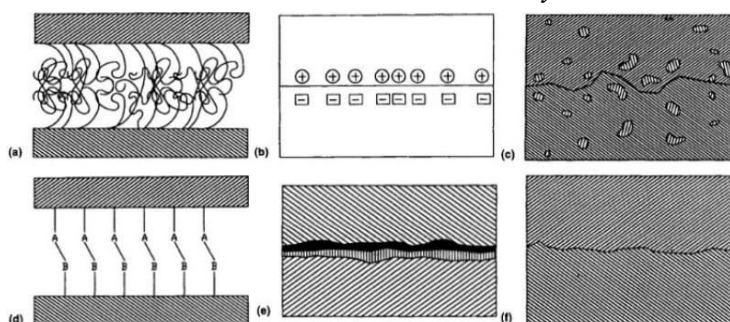
$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad (3.3)$$

Z rovnice vyplývá, že při dokonalém smáčení ( $\theta = 0$ ) bude povrchová energie pevné fáze rovna nebo větší než povrchová energie kapalně fáze a mezifázová povrchová energie. Povrchová energie jednotlivých materiálů bývá obecně známá a na základě jejich hodnot je možné odhadnout, zda-li bude smáčení dobré. Například epoxidové pryskyřice mají povrchové napětí ( $\gamma_s = 43 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ). (ČECH, 2006)

## Vazebné mechanismy

Existuje několik teorií adheze, které popisují vzájemné jevy mezi materiály. Na Obr. 5 jsou zobrazeny nejtypičtější vazby probíhající na mezifázovém rozhraní u kompozitních materiálů. Obrázek 5(a) znázorňuje molekulární propletení volných konců řetězců dvou polymerů. Tento typ vazby se často vyskytuje u termoplastických matric, kde je iniciován pomocí povrchové úpravy plniva a pomocí vazebných činidel. Na obrázku 5(b) jsou znázorněny elektrostatické přitažlivé síly, které vznikají u materiálů s rozdílnými znaménky nábojů na povrchu. Síla na rozhraní závisí na hustotě náboje a lze ji ovlivnit například povrchovým ošetřením pomocí spojovacích činidel. Spojení dvou povrchů může vzniknout pomocí interdifúze atomů či molekul skrz rozhraní - obr. 5(c). Podmínkou je, že musí existovat termodynamická rovnováha mezi dvěma složkami. Na rozhraní dvou materiálů může vzniknout spoj pomocí chemické vazby (obrázek 5(d) - řízené, tak i neřízené. Vznikne tak nová vazba A-B, která může být kovalentní, iontová, kovová, aj. Chemická vazba je nejpevnější typ adhezní vazby. Obrázek 5(e) zobrazuje taktéž chemickou vazbu, tentokrát však za vzniku nové sloučeniny, kdy vlákna povrchu difúzují skrze reakční síť. Obvykle je nová sloučenina nežádoucí a snižuje mechanické vlastnosti vzniklého kompozitu. Mechanický zámek je dalším spojením, který je uveden na obrázku 5(f). V oblasti kompozitních materiálů je mechanické spojení výhradně na povrchu vlákna nebo částice. Toto spojení lze ovlivnit drsností povrchu vláken či částic a uplatňuje se především při namáhání ve smyku. (HULL-CLYNE, 1996; ČECH, 2006)

Obr. 5 Vazebné mechanismy



(a) molekulární zapletení; (b) elektrostatické přitažlivé síly; (c) interdifúze částic; (d) chemická vazba mezi molekulami A a B; (e) chemická reakce za vzniku nové sloučeniny; (f) mechanický zámek

Zdroj: (HULL-CLYNE, 1996)

### 3.1.3 Koheze

Koheze je přitažlivost, nebo také soudržnost, která vzniká mezi molekulami látky. Primárně se jedná o chemickou vazbu vznikající mezi jednotlivými komponenty daného lepidla/adheziva. Kohezi lze také definovat jako vnitřní sílu lepidla vzniklou působením různých interakcí v adhezivu. Tyto interakce pak způsobují spojení hmoty do jednoho pevného celku. (ANTHONY von FRAUNHOFER, 2012)

Dle ANTHONY von FRAUNHOFER (2012) je kohezní síla určena množstvím molekulárních sil, a to:

- (1) Chemické vazby v adhezivním materiálu.
- (2) Chemické vazby způsobené zesíťněním polymeru (polymerů) v materiálu na bázi pryskyřice.
- (3) Intermolekulární interakce mezi adhezivními molekulami.
- (4) Mechanické vazby a interakce mezi molekulami v lepidle.

Molekulární interakce ovlivňují vlastnosti nevytvrzeného lepidla, jedná se o konzistenci, viskozitu a tokové vlastnosti lepidla. V průběhu vytvrzování dochází k takzvanému zesíťování, kdy vznikají nové vazby nebo se posilují existující vazby molekul. Obvykle se jedná o vytvoření trojrozměrných sítí molekulárních řetězců či vznik delších řetězců u molekul s krátkým řetězcem. Pro soudržnost lepidla je tedy zásadní jeho vytvrzování a pro dosažení optimálních vlastností daného lepidla je důležité dodržovat pokyny a podmínky dané výrobcem.

#### **Tloušťka vrstvy lepidla**

Soudržnost, nebo-li koheze, je daná silou vazeb v lepidle. Pro výslednou pevnost lepidla je tedy důležitá i tloušťka jeho vrstvy, kdy při větších tloušťkách lepidla dochází k poklesu pevnosti spoje. Důvodem je uplatnění vyšších adhezních sil oproti kohezním silám uvnitř lepidla.

U polymerních kompozitů s částicovým plnivem lze předpokládat podobné chování jako u samotného polymeru. Tloušťka pak může být nastavena na základě velikosti částic použitého plniva.

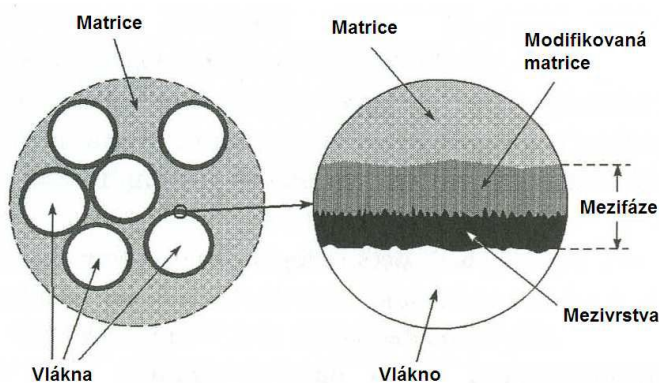
Důležitou podmínkou pro jakoukoliv vrstvu v lepeném spoji je dodržení rovnoměrné vrstvy pryskyřice. Různé typy pryskyřic vyžadují různé tloušťky vrstev, kterých lze, dle BROŽKA (2003), docílit vložением distančních drátků mezi adherendy. Konkrétní tloušťka vrstvy u pryskyřic je udávána v intervalu od 0,05 - 0,5 mm. (MESSLER, 2004)

### 3.1.4 Mezifáze

Mezifáze je označení pro oblast mezi maticí a plnivem (viz. Obr. 6), která přenáší napětí z matrice na plnivo a chrání plnivo před vnějším poškozením. Schopnost přenosu napětí je ovlivněno mechanickými vlastnostmi jak matrice, tak vláken/částic, dále silou mezifáze, smáčivostí, vazebnými adhezními silami apod. (ČECH, 2000)

Mezifáze v kompozitních systémech se rozděluje na řízenou a neřízenou. Neřízená mezifáze znamená, že plnivo, ať už ve formě částic nebo vláken, není upraveno ani jinak modifikováno. Řízená mezifáze má naopak cíleně povrchově upravované plnivo, kdy na vlákna nebo částice jsou nanášeny tenké mezivrstvy (v řádech 10 - 100 nm), které vylepšují smáčení, tím i adhezi a vylepšují pevnost vazby mezi plnivem a maticí. (CECH, 2014)

Obr. 6 Mezifáze v kompozitním systému



Zdroj: <https://core.ac.uk/download/pdf/128480233.pdf>

V oblasti kompozitních lepených systémů vzniká mezifáze na dvou rozhraních - na rozhraní matrice a plniva, a na rozhraní kompozitní směsi a adherendu. V obou případech je důležité, aby interakce byla co největší. Toho lze dosáhnout různými modifikacemi povrchu plniva a adherendu.

## **Povrchová úprava přírodních plniv**

Povrchové úpravy plniv kompozitních materiálů se provádí zejména z důvodu zlepšení interakce mezi plnivem a matricí. Dalším důvodem je ale i ochrana plniva před vlhkostí, chemickými reakcemi v průběhu výroby kompozitu, apod. Jedná se o modifikace plniva z hlediska chemického a morfologického a provádí se buď fyzikálně, mechanicky či chemicky. Díky správné modifikaci plniva lze dosáhnout výrazně lepšího smáčení matricí, vytvoření pevných chemických vazeb na rozhraní matrice - plnivo, a lze optimalizovat povrchovou energii. (PICKERING, 2008)

Níže jsou uvedeny fyzikální a chemické úpravy povrchu přírodních plniv, jelikož se v navazujícím experimentálním programu pracuje právě s kompozity s plnivem na přírodní bázi.

### Fyzikální modifikace přírodních plniv

Fyzikální úpravy povrchu vláken či částic zlepšují adhezní vlastnosti díky vzniku mechanických vazeb na rozhraní plnivo - matrice. Jedná se o čistou úpravu, kdy není potřeba přidávat další chemické prvky. Do fyzikálních úprav patří:

- Koronování.
- Plazmové metody.
- Tepelné metody.

V průběhu *koronování* se vytváří vysokoenergetické elektromagnetické pole, díky kterému dojde k ionizaci, kdy se na povrch plniva váží funkční skupiny obsahující kyslík. Při delším působení koronování také dochází ke zvýšení drsnosti povrchu, čímž dochází ke zlepšení adheze matrice k povrchu plniva.

U *plazmových metod* dochází ke změnám charakteristik povrchu vlákna/částice, kdy změny závisí na použitém plazmovém plynu. Plazmové procesy jsou buď vysokoteplotní nebo nízkoteplotní, kdy u nízkoteplotních je ekonomicky náročné vyvolat velice nízký pracovní tlak. FELIX-CARLSSON-GATENHOLM (1994) ve své práci zkoumali vliv povrchové modifikace celulózových vláken pomocí kyslíkového plazmatu na pevnost kompozitního materiálu s matricí tvořenou nízkohustotním polyethylenem. Kompozit s takto upravenými celulózovými vlákny dosáhl nárůstu pevnosti ve smyku o 200 %, a zároveň došlo k nárůstu povrchové energie vláken a zvýšení povrchové drsnosti.



*Tepelné úpravy* mění chemicky i fyzikálně strukturu přírodních plniv. Mezi tepelné úpravy patří ohřev, kterým se dosáhne vysušení částic či vláken, nebo také o ohřev blízký teplotám degradace daného plniva. Po fyzikální stránce dochází ke změně hmotnosti, barvy a krystalinity. Chemické změny se projeví změnou stupně polymerace, tvorbou volných radikálů a změnou struktury materiálu. U tepelné metody úpravy se kontroluje doba působení procesu, teplota a složení atmosféry v ohřívacím zařízení. (PICKERING, 2008) Vliv tepelné úpravy sisalových vláken na absorpci vody kompozitního materiálu s polyesterovou maticí zkoumali ve své práci SREEKUMAR et.al. (2009). Prokázali, že po tepelné úpravě vlákna při 100 °C dochází k nižší absorpci vody než u neošetřených vláken.

#### Chemické modifikace přírodních plniv

V praxi se často stává, že spojení dvou materiálů není možné, nebo nedosahuje požadovaných vlastností z důvodu špatné kompatibility - např. špatné smáčení povrchu plniva maticí, nízká povrchová energie vláken/částic. Pro dosažení spojení na mezifázi plnivo-matrice je možné vložit mezivrstvu, tzv. vazební činidlo. V rámci přírodních materiálů s polymerní maticí jsou nejčastěji využívány tři druhy chemické modifikace:

- Metody na bázi esterifikace.
- Silanová vazební činidla.
- Roubovací kopolymerizace. (PICKERING, 2008)

*Esterifikace* využívá chemické látky, které způsobují esterové vazby na povrchu přírodních vláken. Cílem je eliminovat hydrofilní funkční skupiny na povrchu vláken či částic z přírodního materiálu. Na základě přidávání různých skupin do řetězce dělíme esterifikační procesy na acetylaci, benzylaci, propionylaci a reakci se stearáty, přičemž se v současnosti nejvíce využívá acetylace. Při acetylaci dochází k reakci mezi hydroxidovými skupinami OH na povrchu přírodních vláken a acetylovými skupinami CH<sub>3</sub>CO-. Díky acetylaci dochází ke zvýšení odolnosti přírodních vláken proti navlhavosti a zvýšení povrchové energie. Díky benzylaci dochází ke zvýšené kompatibilitě mezi přírodními vlákny a polymery, zejména pak s polystyrenem. Propionylace je principiálně podobná s benzylací, kdy rozdílem je methylová skupina navíc ve své molekule. Stearáty vytváří na povrchu vláken stabilní esterové vazby. (NEVELL-ZERONIAN, 1985; TORRES-CUBILLAS, 2005) Efekt ošetření vláken Inu pomocí acetylace byl zkoumán ZAFEIROPOULOS et.al. (2002), kteří zjistili, že se zvýšila

objemová hmotnost vláken až o 17 %. Tím se prokázalo, že tato úprava ovlivňuje nejen povrch vlákna ale i jeho objem, zároveň byla prokázána zvýšená polární schopnost interakce.

Principem *silanových vazebních činidel* je vytvoření kovalentní vazby mezi přírodním vláknem a matricí. Činidlo se spojí s OH skupinami na povrchu přírodního vlákna a z druhé strany dojde k propojení molekuly činidla s polymerní matricí. Tento efekt se uplatňuje v průběhu vytvrzování kompozitní směsi. Nejlepších výsledků je dosaženo u kompozitních systémů s reaktoplasty, nejvíce pak s epoxidovými pryskyřicemi. Různé druhy chemických látek pro modifikaci pomocí silanových vazebních činidel mají vysokou cenu, což se projeví i ve výsledné ceně kompozitu. (EBNESAJJAD, 2013; THOMAS et.al., 2013; PICKERING, 2008) Vliv alkalické a silanové úpravy konopných vláken byl sledován v práci SAIR et.al. (2017), kde výsledky ukázaly, že tímto ošetřením se odstraní určité množství ligninu, vosku a olejů, dochází také k určité přeměně celulózy. Díky těmto změnám došlo k lepší mezifázové adhezi mezi konopným vláknem a polyuretanovou matricí, a to konkrétně z 1,26 MPa na 5,16 MPa.

Metoda *roubovací kapolymerizace* je nejčastěji využívaná pro celulózová vlákna, kdy dochází k reakci mezi molekulami celulózy a předem danou chemickou látkou, která musí být kompatibilní s matricí. Cílem je v podstatě vytvoření polymerních řetězců na povrchu přírodního vlákna, čehož je možné dosáhnout buď porušením celulózového vlákna a růstem v tomto místě, nebo růstem řetězce z povrchu vlákna. V současnosti se nejčastěji využívají tři metody úpravy. Pomocí vazebních činidel na bázi triazinu, pomocí isokyanátů a pomocí anhydridu kyseliny maleinové. (THOMAS et.al., 2013; PICKERING, 2008)

### **Povrchová úprava adherendu**

Úprava ocelových adherendů používaných pro testování lepených spojů má významný vliv na adhezi kompozitních směsí. Například TENG et.al. (2011) zkoumali povrchové úpravy ocelových adherendů, kdy nejlepších výsledků dosáhli při opískování adherendu. VALÁŠEK (2015) se zabýval vlivem povrchové úpravy ocelových adherendů na pevnost ve smyku plněných pryskyřic. Z jeho výsledků vyplývá, že otryskání povrchu pod úhlem 60° až 90° vykazuje nejlepší pevnostní hodnoty. RUDAWSKA (2014) zkoumala efekt tří druhů mechanické úpravy povrchu (broušení, lapování a superleštění) na pevnosti lepeného spoje u ocelových adherendů. Naměřené výsledky potvrzují, že pevnost lepeného spoje závisí na jeho mechanické úpravě. SHIMAMOTO et.al. (2015) ve svém výzkumu také sledovali

pevnost lepeného spoje s různou úpravou povrchu (konkrétně se jednalo o chemické leptání a pískování) v porovnání se svařovaným spojem. Naměřené hodnoty potvrzují, že chemická úprava ocelového adherendu má velice pozitivní efekt na pevnost lepeného spoje.

### **3.1.5 Polymerní částicové kompozitní materiály**

Největší zastoupení v oblasti kompozitních materiálů mají vláknové kompozity, ovšem velký rozmach se objevuje i u částicových kompozitů, kdy přidáním vybraných částic do polymerní matrice lze zajistit větší tvarovou stálost za tepla, menší smrštění, větší tepelnou vodivost, menší tepelnou roztažnost, lepší abrazivní vlastnosti, menší hmotnost a také, v případě použití přírodních částic, snížení ceny. Kritériem pro částicové plnivo je, že rozměr útvaru částice výrazně nepřesahuje ostatní rozměry. (KRATOCHVÍL et.al., 2005)

#### **Rozdělení polymerních částicových kompozitů**

Částicové kompozity dělíme dle tvaru částic, kde důležitou roli hraje interakce mezi plnivem a matricí, kterou ovlivňuje povrch částic. Tvar částicového plniva byl zkoumán mnoha autory. BÖHM-RASOOL (2016) ve svém výzkumu využili částice ve tvaru koule, krychle, pravidelného čtyřstěnu a osmistěnu. Výsledky výzkumu ukázaly, že kompozity s částicemi ve tvaru čtyřstěnu dosáhly největší tuhosti. Částicové plnivo může mít tvar:

- Destičkovitý.
- Kulovitý.
- Vločkovitý.
- Krychlovitý.
- Nepravidelný.

Velikost částic pro plniva do polymerních matric hraje důležitou roli ve výsledných vlastnostech kompozitu. V oblasti polymerních kompozitů se využívají převážně částice o velikostech v řádech mikro a nanometrů. Podle velikosti výztuže rozdělujeme kompozity:

- Makrokompozity (velikost řádově v milimetrech až centimetrech).
- Mikrokompozity (řádově mikrometry).
- Nanokompozity (řádově v nanometrech).

## **Vlastnosti polymerních částicových kompozitů**

Pro dosažení požadovaných vlastností kompozitu dle jeho účelu je důležité brát v úvahu mnoho faktorů, kdy volba vhodného zpracování kompozitní směsi a dodržení pokynů a podmínek pro správné vytvrzení má zásadní vliv na výsledné mechanické vlastnosti kompozitu. Důležitým kritériem pro správnou funkci plniva v kompozitu je jeho rovnoměrné rozložení, volba velikosti částic, a také správná volba koncentrace plniva. Pro získání přesných velikostí částic je vhodné využít síťovou či sedimentační analýzu. Mechanické vlastnosti kompozitu také ovlivňuje již zmiňovaný tvar částic. Dalším důležitým faktorem pro získání nejlepších vlastností kompozitu je dosažení co největší stykové plochy mezi částicemi a maticí. (MACHEK-SODOMKA, 2008)

Výsledné mechanické vlastnosti kompozitů jsou dány především parametry:

- Mechanické vlastnosti matrice a výztuže (pevnost, modul pružnosti, Poissonův součinitel).
- Soudržnost matrice a výztuže (interakce mezi fázemi, schopnost přenosu zatížení),
- Objemový podíl a uspořádání výztuže (množství plniva, uspořádání a orientace částic).

## **3.2 Polymerní matrice**

Polymerní matrice se dělí do dvou základních skupin, a to na reaktoplasty (termosety) a termoplasty. Termoplasty jsou skupinou plastů, která má při běžných teplotách pevné skupenství a po zahřátí (obvykle nad 200 °C) se stávají tekutými. Termoplasty mohou opakovaně měnit své skupenství a tvar. Na rozdíl od termoplastů jsou reaktoplasty skupinou plastů, která po zesíťování (vytvrzení) již nemůže měnit svůj tvar a skupenství. Porovnání mechanických a fyzikálních vlastností reaktoplastů a termoplastů je uvedeno v Tab. 1. Ve většině průmyslových odvětví se nejvíce využívá právě reaktoplastů, z nichž mají největší zastoupení epoxidové pryskyřice. (EHRENSTEIN, 2006)

V rámci výzkumu této disertační práce je využito epoxidové pryskyřice, je jí tedy věnována samostatná kapitola. Níže jsou pak stručně popsány další reaktoplasty, které jsou vhodné pro kompozitní aplikace.

Tab. 1 Mechanické a fyzikální vlastnosti pro vybrané reaktoplasty a termoplasty

Matrice	Hustota $\rho$ [Mg·m <sup>-3</sup> ]	Youngův modul E [GPa]	Poissonův poměr $\nu$ [-]	Pevnost v tahu $\sigma$ [GPa]	Tažnos $t \varepsilon$ [%]	Teplotní roztažnost $\alpha$ [10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ]	Tepelná vodivost K [wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
<b>Reaktoplasty</b>							
Epoxidy	1,1-1,4	3-6	0,38-0,40	0,035-0,1	1-6	60	0,1
Polyestery	1,2-1,5	2,0-4,5	0,37-0,39	0,04-0,09	2	100-200	0,2
<b>Termoplasty</b>							
PA 6.6	1,14	1,4-2,8	0,3	0,06-0,07	40-80	90	0,2
PP	0,90	1,0-1,4	0,3	0,02-0,04	300	110	0,2
PEEK	1,26-1,3	3,6	0,3	0,17	50	47	0,2

Zdroj: <https://publi.cz/books/180/Impresum.html>

### 3.2.1 Reaktoplasty

Nejčastěji využívanou skupinou reaktoplastů jsou *reaktivní pryskyřice*, které mají buď kapalnou formu nebo se jedná o tavitelné pryskyřice. Tyto pryskyřice se mohou vytvrzovat polyadicií či polykondenzací bez odštěpení těkavých složek, a to buď samostatně nebo pomocí různých druhů tvrdidel (iniciátorů, katalyzátorů, urychlovačů, aldehydů apod.) (EHRENSTEIN, 2006).

Při vytvrzování reaktivních pryskyřic dochází k exotermní reakci - tj. vývin tepla, který je způsoben tvorbou chemických vazeb mezi molekulami výchozích materiálů (EHRENSTEIN, 2006).

#### Epoxidová pryskyřice

Epoxidové pryskyřice se řadí mezi reaktoplasty a patří do skupiny organických makromolekulárních látek. Jedná se o skupinu, která obsahuje v molekule více než jednu epoxidovou (oxiranovou) skupinu (LIDAŘÍK, 1983). V experimentální části této disertační práce je použita právě epoxidová pryskyřice, které je tedy věnována samostatná podkapitola (2.3 Epoxidová pryskyřice).

### **Nenasycené polyesterové pryskyřice (UP-R)**

Od roku 1936 se začaly používat nenasycené polyesterové pryskyřice, kdy přes 70 % výroby je zpracováno ve formě kompozitů. Existuje velké množství typů UP-R, které se liší svými vlastnostmi podle druhu základních molekul. Výroba totiž spočívá v reakci dikarbonových kyselin (např. orto-, izo-, tereftalová, fumarová, maleinová) s glykoly (např. 1,2-propylenglykol, neopentylglykol). Díky kyselinám lze dosáhnout UP-R se zvýšenou houževnatostí, tepelnou odolností, odolností proti hydrolyze, nízkou cenou, lepší zpracovatelností aj. (EHRENSTEIN, 2006)

Výhody a nevýhody nenasycených polyesterových pryskyřic:

- Levné, spolehlivé a mnohostranně použitelné licí pryskyřice.
- Velká variabilita při zpracování.
- Dobrá odolnost vůči povětrnostním vlivům.
- Velké smrštění při zpracování (6 až 9 %).
- Velké nároky na životní prostředí z důvodu působení styrenu. (EHRENSTEIN, 2006)

### **Vinylesterové pryskyřice (VE-R)**

Jedná se o nenasycené estery epoxidových pryskyřic, které jsou vyráběny buď z bisfenolu A nebo novolaké pryskyřice, kyseliny akrylové a reaktivního rozpouštědla (obvykle styrenu). VE-R mají kratší molekulové řetězce, nižší viskozitu a vyšší stupeň zesílení. Díky tomu jsou odolné vyšším teplotám, mají vyšší houževnatost, větší mezilaminární smykovou pevnost, velmi dobře odolávají alkalickému prostředí. Mezi přednosti VE-R patří také velká ohebnost, větší odolnost ke vzniku mikrotrhlinek, mají velkou variabilitu při zpracování pomocí dávkování styrenu a urychlovače. Mezi nevýhody patří jejich cena a zátěž životního prostředí styrenem. (EHRENSTEIN, 2006; JANČÁŘ, 2003)

Na základě výše uvedených předností VE-R nacházejí své uplatnění v oblastech s vysokým korozním namáháním - pračky, chladicí věže, komíny, lodní průmysl, skladovací nádrže, chemicky odolné rošty, tepelné regenerátory, čistírny odpadních vod, nosníky nárazníků, rotorové listy aj. (EHRENSTEIN, 2006)

### 3.3 Epoxidová pryskyřice

Epoxidové pryskyřice (ČSN EN ISO 3673 1-2) jsou za běžných teplot v kapalné až pevné formě. Pro stavbu makromolekuly je nutné, aby obsahovaly nejméně jednu, ideálně však dvě epoxidové skupiny. Epoxidové skupiny pryskyřice pak reagují s tvrdidlem, které má také buď kapalnou nebo pevnou formu (EHRENSTEIN, 2006).

Historie epoxidů sahá do roku 1936, kdy ve Švýcarsku Dr. Pierre Castan uspěl ve vytvrzení epoxidového polymeru. Zhruba ve stejnou dobu Dr. Sylvan Freenlee vyvíjel taktéž epoxidové pryskyřice pomocí reakce epichlorohydrinu a Bisphenolu A. Tím vytvořil nejznámější typ epoxidových pryskyřic známý jako BADGE nebo také DGEBA, které se staly nejrozšířenějšími pryskyřicemi svého druhu.

V současnosti je na trhu více než 50 různých substancí známých jako epoxidové pryskyřice. K tomu existují stovky různých tvrdidel, díky kterým je možné splnit nejrůznější požadavky.

#### 3.3.1 Životní cyklus epoxidové pryskyřice

Životní cyklus epoxidové pryskyřice se dá rozdělit do čtyřech hlavních fází, které jsou zobrazeny na Obr. 7. Prvním krokem je výroba samotné epoxidové pryskyřice, a to jak v tekuté tak i polotuhé formě. V Evropě se ročně vyrobí více jak 259 tisíc tun epoxidové pryskyřice (Epoxy-europe, 2019). Druhou fází je aplikace epoxidové pryskyřice pro požadované účely, kde klíčovými oblastmi v rámci Evropské unie je: výroba lopatek větrných elektráren, stavební konstrukce (včetně nátěrů), automobilový, letecký a lodní průmysl. Třetí fáze je životnost použité epoxidové pryskyřice, která závisí na účelu použití, způsobu namáhání, vystaveným podmínkách aj. Poslední fází je konec životnosti epoxidové pryskyřice a odpadní likvidace. Tato fáze je nejsložitější, jelikož stanovy EU28 se velmi liší pro jednotlivé sekce. Zatímco některé aplikace jsou považovány za konstrukci a tím pádem demoliční odpad (vodovodní potrubí, podlahové nátěry), jiné aplikace epoxidové pryskyřice nemají zavedená opatření pro likvidaci (lopatky větrných mlýnů). Další aplikace pryskyřic (automobilový průmysl) spadá do zvláštních předpisů, zbylá část výrobků končí na skládkách, kde jsou pravděpodobně vystaveny UV záření, mikrobiálním látkám nebo jsou tepelně degradovány. (Epoxy Resin Committee PlasticsEurope, 2015)

Obr. 7 Životní cyklus epoxidové pryskyřice



Zdroj: HABROVÁ, K; 2019, (archiv autorky)

### 3.3.2 Vlastnosti epoxidové pryskyřice

Epoxidové pryskyřice mají velmi dobré mechanické vlastnosti, obzvláště při dynamickém namáhání. Vynikají dobrou adhezí k mnoha podkladům, mají malou smrštitivost, vysokou rozměrovou stálost a jsou všeobecně dobře chemicky odolné. Chemická odolnost je závislá na druhu tvrdidla, kdy odolnost se stupněm zasítení a délkou řetězce stoupá. Epoxidové pryskyřice mají také výborné elektroizolační vlastnosti, které se také odvíjejí na základě použitého tvrdidla.

Ve srovnání s jinými tradičními reaktoplastovými nebo termoplastickými pryskyřicemi mají epoxidové pryskyřice zřetelné výhody jako například:

- Nízké smrštění během vytvrzování.
- Vynikající odolnost proti vlhkosti.
- Vynikající chemická odolnost.
- Dobré izolační elektrické vlastnosti.
- Zvýšená mechanická a únavová pevnost.
- Odolné proti nárazu.
- Neobsahují těkavé organické sloučeniny.
- Dlouhá trvanlivost. (JOHNSON, 2019)



Mezi nevýhody epoxidových pryskyřic patří:

- Vysoká cena (3 až 4 krát dražší než nenasyčené polyesterové pryskyřice).
- Možné podráždění kůže a alergie při zpracování kapalných pryskyřic.
- Kvůli vysoké viskozitě a pomalu vytvrzovací reakci jsou hůře zpracovatelné než nenasyčené polyesterové nebo vinylesterové pryskyřice.

(EHRENSTEIN, 2006)

Díky výše uvedeným výhodám a zejména díky skvělému smáčení plniv, které hraje důležitou roli pro mechanické vlastnosti kompozitních materiálů, jsou epoxidové pryskyřice vhodné právě pro využití v oblasti částicových kompozitů.

Mechanické vlastnosti standardní neplněné epoxidové pryskyřice po 7 dnech vytvrzení jsou uvedeny v Tab. 2, kde je uvedena hustota pryskyřice ( $\rho$ ), Youngův modul (E), napětí ( $\sigma$ ) a poměrné prodloužení ( $\varepsilon$ ).

Tab. 2 Mechanické vlastnosti epoxidové pryskyřice

<b>Epoxidová pryskyřice</b>	<b><math>\rho</math></b> [10 <sup>3</sup> kg·m <sup>-3</sup> ]	<b>E</b> [GPa]	<b><math>\sigma</math></b> [MPa]	<b><math>\varepsilon</math></b> [%]
	1,1-1,4	2,1-6	35-90	1-10

Zdroj: [http://vutbr.cz/www\\_base/priloha.php?dpid=83340](http://vutbr.cz/www_base/priloha.php?dpid=83340)

### 3.3.3 Výroba epoxidové pryskyřice

Existují dvě základní skupiny epoxidových pryskyřic, kdy první typ obsahuje glycidylové skupiny, které se dělí na glycidylethery, glycidylestery a glycidylaminy připravované prostřednictvím kondenzačních reakcí vhodných surovin. Druhou skupinu tvoří alifatické nebo cykloalifatické epoxidové pryskyřice, které jsou připravovány peroxidací olefinů. (LIDAŘÍK, 1983)

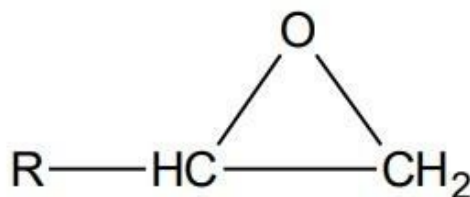
Většinu světové produkce epoxidových pryskyřic představují glycidylethery Bisfenolu A (dianu, 2,2-bis(4-hydroxyfenyl)propanu). Epoxidové pryskyřice se synteticky vyrábí z epichlorhydrinu a bisfenolu A pomocí dehydrochlorinačních reakcí v bazickém prostředí. Epichlorohydrin se obvykle vyrábí z ropy, je to tedy produkt vyráběný z fosilních zdrojů. Existuje však nový patentovaný druh výroby epichlorhydrinu, který využívá glycerin vznikající jako vedlejší produkt při výrobě biodieselu. Tuto technologii vyvinula společnost Spolek pro chemickou a hutní výrobu, a.s. (Spolchemie).

### 3.3.4 Vytvrzování epoxidové pryskyřice

Pojmem vytvrzování epoxidových pryskyřic se rozumí proces, ve kterém se pomocí chemických reakcí převádějí nízkomolekulární, rozpustné a tavitelné epoxidové monomery a oligomery na netavitelné a nerozpustné polymery s převážně trojrozměrnou strukturou.

Nevytvrzená pryskyřice má epoxidovou skupinu tvořící trojčlenný kruh, který se skládá ze dvou uhlíkových a jednoho kyslíkového atomu - viz. Obr. 8. Takovýto trojčlenný kruh je silně napjatý se snahou otevření pomocí působení aktivních vodíkových atomů.

*Obr. 8 Epoxidová (oxiranová) skupina*



*Zdroj: MLEZIVA, J. – KÁLAL, J. Základy makromolekulární chemie. Praha: SNTL, 1986*

Reakční mechanismus pro vytvrzování epoxidových pryskyřic se nazývá polyadice. Během polyadice se vodíkový atom tvrdidla (např. diaminu) váže na kyslíkový atom epoxidové skupiny, čímž vzniká polární OH- skupina. Právě tato OH- skupina je důvodem dobré přilnavosti epoxidových pryskyřic. Dále se váže dusík aminové skupiny na koncový atom uhlíku a diamin se čtyřmi aktivními vodíkovými atomy se spojí se čtyřmi molekulami epoxidové pryskyřice. (EHRENSTEIN, 2006).

### 3.3.5 Využití epoxidové pryskyřice

Epoxidové pryskyřice mají široké uplatnění v mnoha oblastech. Díky svým izolačním vlastnostem, propustnosti, odolnosti vůči korozi, vysokým teplotám a napětí jsou využívány jako zalévací hmoty pro elektroniku (CLAYTON, 2018). Široké zastoupení mají jako lepidla pro spojování nejrůznějších materiálů - kovy, sklo, keramika, stavební materiály apod. Velké využití mají jako pojiva v deskách či využití jako nátěry podlahových ploch. Nesčetné využití epoxidů se neustále rozšiřuje a varianty epoxidů se neustále vyvíjejí, aby vyhovovaly průmyslovým odvětvím a výrobkům, v nichž se používají. Zde jsou uvedeny příklady, v nichž se epoxidová pryskyřice používá:

- Univerzální lepidla.
- Pojivo v cementu a maltách.
- Tuhé pěny.
- Protiskluzové povlaky.
- Zpevnění písčitých povrchů při vrtání ropy.
- Průmyslové nátěry.
- Zalévání a zapouzďení médií.
- Kompozitní materiály. (JOHNSON, 2019)

V oblasti kompozitních materiálů - zvláště pak vláknových kompozitů, se používá epoxidová pryskyřice pro laminování lopatek rotorových listů větrných elektráren. Velké zastoupení mají kompozity s epoxidovou maticí v oblasti letectví, kdy je oproti kovovým dílům možné uspořit až 20 % hmotnosti při zlepšení funkčnosti (EHRENSTEIN, 2006)

Výrobky běžně vyráběné s epoxidem, seřazené podle výrobního procesu:

#### **Vinutí vláken**

- Tlakové nádoby, potrubí, kryty raket, rekreační vybavení.

#### **Pultruse**

- Izolační tyče, hřídele pro šipky a šípky.

#### **Lisování tlakem**

- Části letadel, skateboardy, lyže a snowboardy, desky plošných spojů.

#### **Prepreg a autokláv**

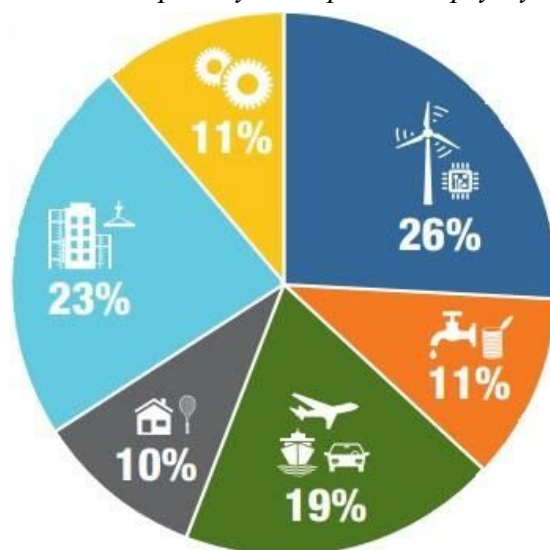
- Letecké komponenty, rámy pro jízdní kola, hokejky.

#### **Vakuová infuze**

- Lodě, lopatky větrné turbíny. (JOHNSON, 2019)

Na Obr. 9 je znázorněno zastoupení využití epoxidových pryskyřic, kde největší podíl náleží oblasti energetiky - výroba větrných mlýnů pro výrobu zelené energie, využití ve stavebnictví a domácnostech - nátěrové plochy, podlahy, aj., dále pak využití pro letecký, automobilový a lodní průmysl, obaly pro potravinářský průmysl, výroba sportovních pomůcek apod. (Epoxy-europe, 2019)

*Obr. 9 Procentuální zastoupení využití epoxidové pryskyřice v EU*



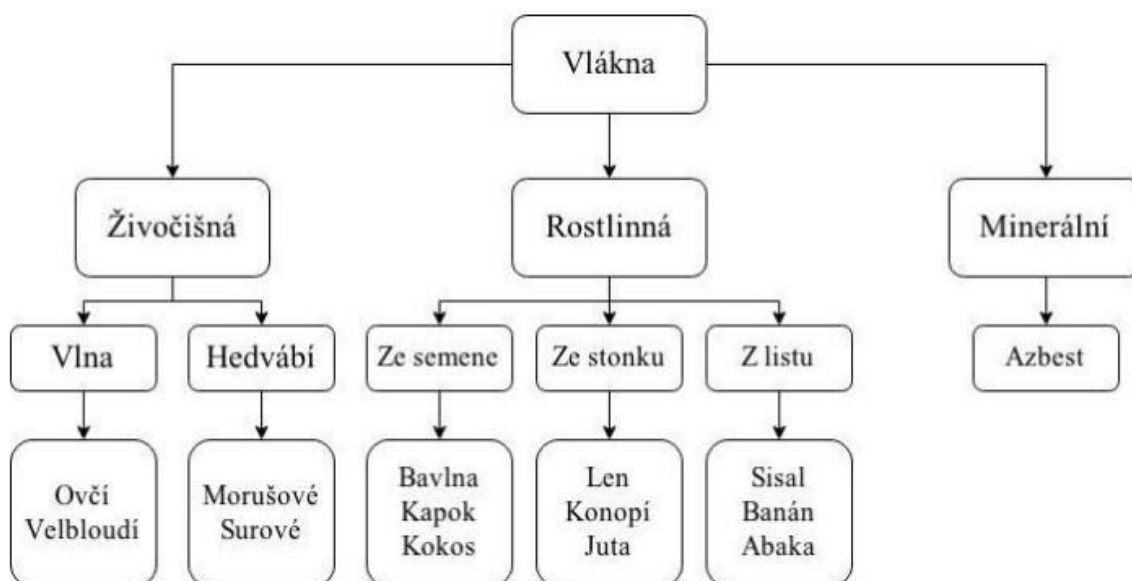
*Energetický průmysl 26 % (69 000 t) Potravinářství a voda - 11 % (28 000 t) Doprava - 19 % (49 000 t) Domácnost a volný čas - 10 % (25 000 t) Stavebnictví - 23 % (60 000 t) Další využití - 11 % (28 000 t)*

*Zdroj: [https://epoxy-europe.eu/wp-content/uploads/2015/07/EPOXY-Leaflet\\_Safety\\_web.pdf](https://epoxy-europe.eu/wp-content/uploads/2015/07/EPOXY-Leaflet_Safety_web.pdf)*

### 3.4 Biologický materiál vhodný pro aplikace v kompozitních systémech

Přírodní materiály pro využití v kompozitních systémech jsou velkým trendem současnosti, jelikož v sobě zahrnují řadu výhod. Tyto materiály jsou povětšinou šetrné k životnímu prostředí a jejich cena je nižší než při využití obdobných syntetických plniv. Rozdělujeme je podle původu na rostlinná, živočišná a minerální. Rozdělení přírodních vláken je zobrazeno na Obr. 10, kdy vlákna mohou být dále zpracována na částice mikro a nano velikostí. Díky takovému zpracování lze zařadit do přírodních materiálů i částice získané ze skořápek plodů a semen. Tato práce se věnuje materiálům získaných z rostlin ve formě odpadního materiálu po jejich zpracování. V této kapitole je tedy popsána struktura a složení rostlinných vláken, druhy rostlin využívaných pro kompozitní systémy a jejich části, které nejsou dále zpracovávány - druhotný, biologický materiál.

Obr. 10 Rozdělení přírodních vláken



Zdroj:

<https://docplayer.cz/4293926-Pultruze-biokompozitu-na-bazi-lnenych-vlaken.html>

### 3.4.1 Struktura a složení rostlinných vláken

Pro pochopení mechanických vlastností přírodních vláken je důležité porozumět jak jejich fyzikálnímu, tak chemickému složení. Ačkoliv se jednotlivá přírodní vlákna od sebe výrazně liší svým průměrem, tvarem průřezu a rozměry, jejich hlavní složky lze obecně popsat a charakterizovat. Na Obr. 11 je zobrazena obecná struktura rostlinného vlákna. Hlavní stavební složkou přírodních vláken je celulóza, která je ve většině rostlinných vláken provázána ligninem, pektinem, pryskyřicemi, tříslovinami a dalšími látkami. Celulóza je tvořena řetězci, které jsou také označovány jako mikrofibrily. Mikrofibrily jsou velmi pevná vlákna v tahu, která jsou složena z molekul celulózy spojených vodíkovými můstky. Tyto mikrofibrily mají průměr v řádech desítek nanometrů, délku v řádech stovek nanometrů a jsou tvořeny 30 - 100 molekulami celulózy. Díky svým rozměrům lze mikrofibrily celulózy zařadit do nanostrukturálních materiálů. (KALIA et.al., 2011)



Zdroj: THOMAS, S. (2011) *Natural Fibres: Structure, Properties and Applications*.

Základní složky buněčné stěny jsou:

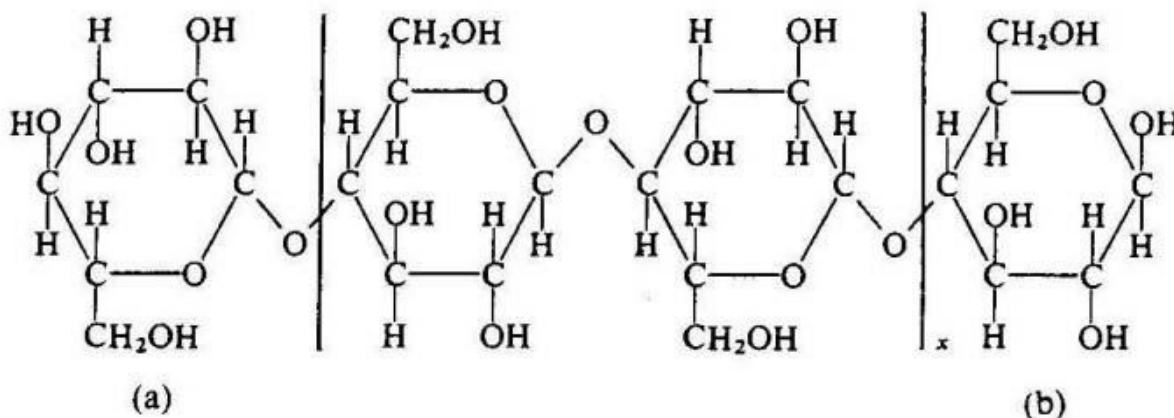
- Celulóza - lineární molekula tvořící svazky, mikrofibrily, spojené vodíkovými vazbami; dodává stěně pevnost a určuje směr růstu buňky.
- Hemicelulóza - skupina polysacharidů; propojuje celulózové mikrofibrily a je součástí růstu stěny.

- Pektiny - skupina polysacharidů s mnoha krátkými postranními řetězci; dodávají stěně negativní náboj, regulují velikost pórů ve stěně, ovlivňují transport iontů a polárních molekul.
- Strukturální proteiny - různé typy s mnoha funkcemi.
- Impregnující látky - lignin, suberin, kutin, vosky, křemičitany aj. Modifikují funkce stěny - pevnost, ochrana atd. (VOTRUBOVÁ, 1996)

## Celulóza

Celulóza je nejrozšířenějším přírodním polymerem na světě, který se sám přirozeně vytváří a po splnění svého úkolu v přírodě je degradován za účelem poskytnutí stavebních prvků pro vznik další nové hmoty. Jedná se o lineární polymer se sumárním vzorcem  $[C_6H_{10}O_5]_n$ . Strukturu celulózy tvoří opakující se celobiosové jednotky (viz. Obr. 12), které mají na jednom konci makromolekuly neredukující (a) a na druhém konci redukující (b) koncovou skupinu. Molekulová hmotnost celulózy závisí na jejím původu a způsobu její izolace z přírodních zdrojů, pohybuje se v rozpětí od 0,23 až  $2,43 \cdot 10^6$ . (MLEZIVA-ŠŇUPÁREK, 1993)

Obr. 12 Struktura celulózy



Zdroj: (MLEZIVA-ŠŇUPÁREK, 1993)

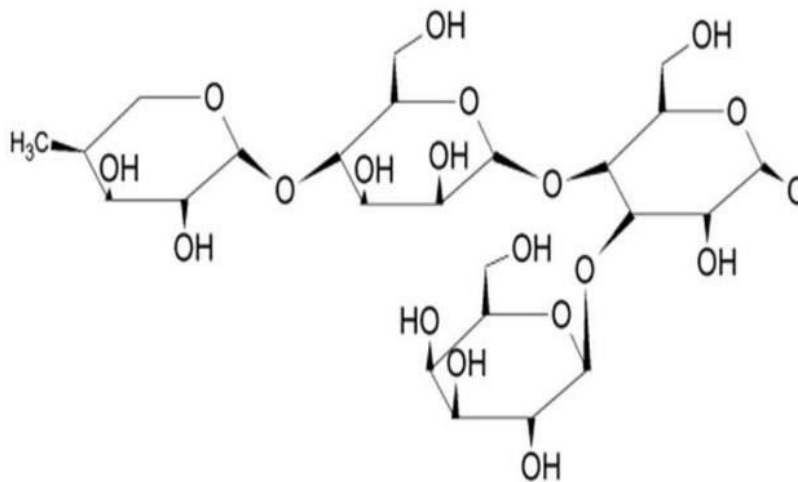
Deriváty celulózy jsou využívány v mnoha oblastech - např. nátěry, lamináty, optické filmy, léčiva, potraviny a textil. V neposlední řadě je celulóze také věnována pozornost v oblastech celulóзовých kompozitů se syntetickými polymery a biopolymery. (JEAHWAN et.al., 2006)

Celulóza se vyskytuje ve čtyřech alomorfech I až IV. Celulóza I je v přírodě běžně se vyskytující a vykazuje nejvyšší stupeň krystalinity, kdy pro ní byl odhadnut nejvyšší Youngův modul pružnosti na 140 GPa. Celulóza II se získává pomocí mercerizace, celulóza III vzniká přeměnou I nebo II pomocí roztoku amoniaku. A celulóza IV se získává pomocí celulózy III zahříváním v roztoku glycerolu. Pro porovnání hodnot Youngova modelu, celulóza IV dosahovala po naměření hodnot okolo 70 GPa. (ISHIKAWA et.al., 1997)

### Hemicelulóza

Společně s celulózou se v buněčných stěnách rostlin vyskytuje i hemicelulóza, která tvoří tmelící vrstvu mezi celulózními makromolekulami a váže se na ni lignin. Jedná se o lineární polysacharid s krátkými postranními řetězci. Stavba řetězce je odlišná u různých typů rostlin, jedná se především o glukózu a monosacharidy jako je manóza, galaktóza, xylóza a další. Struktura hemicelulózy je zobrazena na Obr. 13. (NOVÁČEK, 2008)

Obr. 13 Struktura hemicelulózy



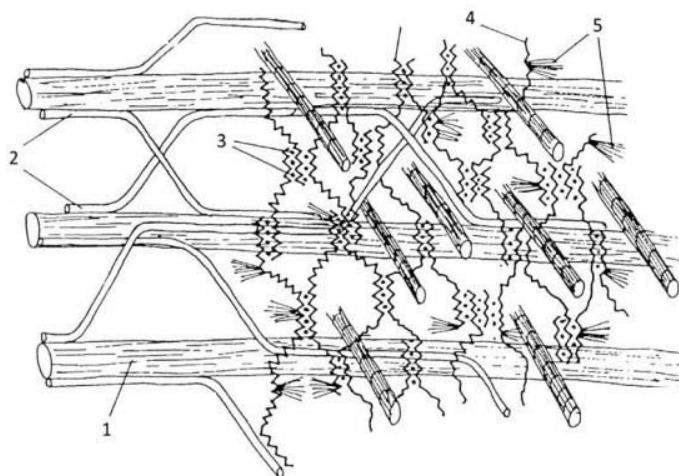
Zdroj: <https://www.lifeder.com/hemicelulosa/>



## Pektin

Pektiny patří do skupiny polysacharidů, tvoří trojrozměrnou síť, která je propletena s celulóзовou sítí. Ovlivňují velikost pórů v buněčné stěně a díky kyselině galakturonové jsou schopny dodávat stěně záporný náboj. Díky náboji jsou hydratované a mohou se spojovat Ca můstky a vytvářet tak gely. Model primární buněčné stěny a v ní propojené pektiny jsou uvedeny na Obr. 14, kde 1 zobrazuje celulóзовou mikrofibrilu, 2 představuje hemicelulózu, 3 jsou řetězce pektinu spojené vápníkovými můstky, 4 je pektin rhamnogalakturonan a 5 jsou postranní řetězce pektinů. (VOTRUBOVÁ, 1996)

Obr. 14 Model primární buněčné stěny



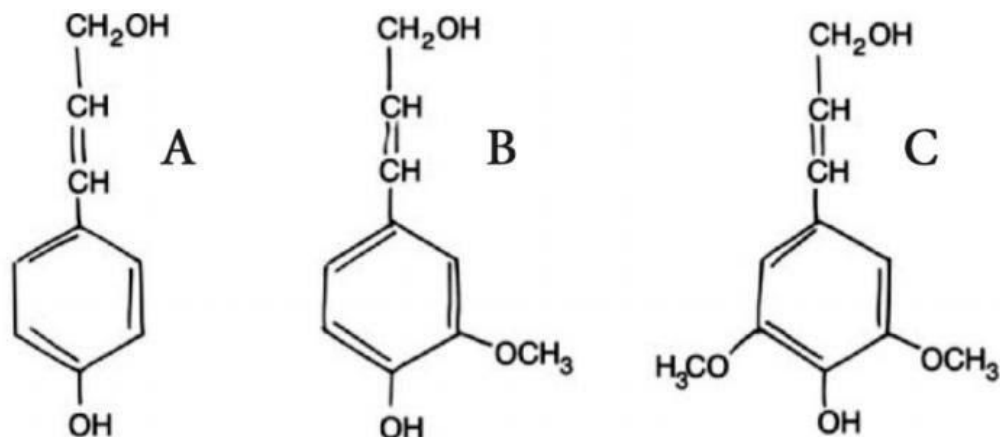
Zdroj: (VOTRUBOVÁ, 1996)

## Lignin

Pro rostliny je dalším důležitým stavebním prvkem lignin, který je spojovacím můstkem mezi celulóзовými molekulami v buněčných stěnách a zajišťuje spojování mezibuněčných vláken. Dodává především pevnost v tlaku, tuhost, plní hydrofobní funkci, chrání rostlinu před mikrobiálními patogeny, u dřevin určuje jejich výhřevnost. Jedná se o vysokomolekulární polyfenolickou amorfní látku, která nemá pravidelnou strukturu. Výrazně se liší u různých druhů rostlin, z různých zdrojů má tedy i různé složení. (VOTRUBOVÁ, 1996)

Jeho základními složkami jsou tři různé alkoholy s aromatickým jádrem - p-kumarylalkohol, koniferylalkohol a sinapylalkohol. Jejich struktura je vyobrazena na Obr. 15.

Obr. 15 Struktura ligninu



(A) *p*-kumarylalkohol, (B) koniferylalkohol, (C) synapilalkohol.

Zdroj: MÜSSIG, Jörg. *Industrial application of natural fibres: structure, properties, and technical applications*. John Wiley & Sons, Ltd 2010. Online ISBN 9780470660324

Výše uvedené stavební složky jsou v různých poměrech zastoupeny pro jednotlivé rostliny a jejich části. Nejčastěji používaná rostlinná vlákna pro plnění v oblasti kompozitních materiálů a jejich složení jsou uvedeny v Tab. 3.

Tab. 3 Obsah stavebních složek rostlin pro jednotlivé druhy přírodních vláken

Typ vlákna	Celulóza [%]	Hemicelulóza [%]	Lignin [%]	Pektin [%]
Len	62-72	18,6-20,6	2-5	2,3
Konopí	68-74,4	15-22,4	3,7-10	0,9
Sisal	60-78	10-14,2	8-14	10
Kokos	32-43,8	15-20	40-45	3
Juta	59-71,5	13,6-20,4	11,8-13	0,2-0,4

Zdroj: <http://doi.wiley.com/10.1002/mame.201300008>

Pro použití vláken v oblasti kompozitních materiálů jsou směrodatné mechanické vlastnosti, které se výrazně liší pro jednotlivé druhy vláken. V Tab. 4 jsou uvedeny základní mechanické vlastnosti, jako je pevnost v tahu, Youngův modul, tažnost a hustota. Hodnoty uvedené v závorce jsou nejčastější hodnotou udávanou pro jednotlivou oblast. Pro porovnání k přírodním vláknům jsou v tabulce uvedeny i hodnoty pro skleněné vlákno - E-skló.

Tab. 4 Mechanické vlastnosti vybraných přírodních vláken

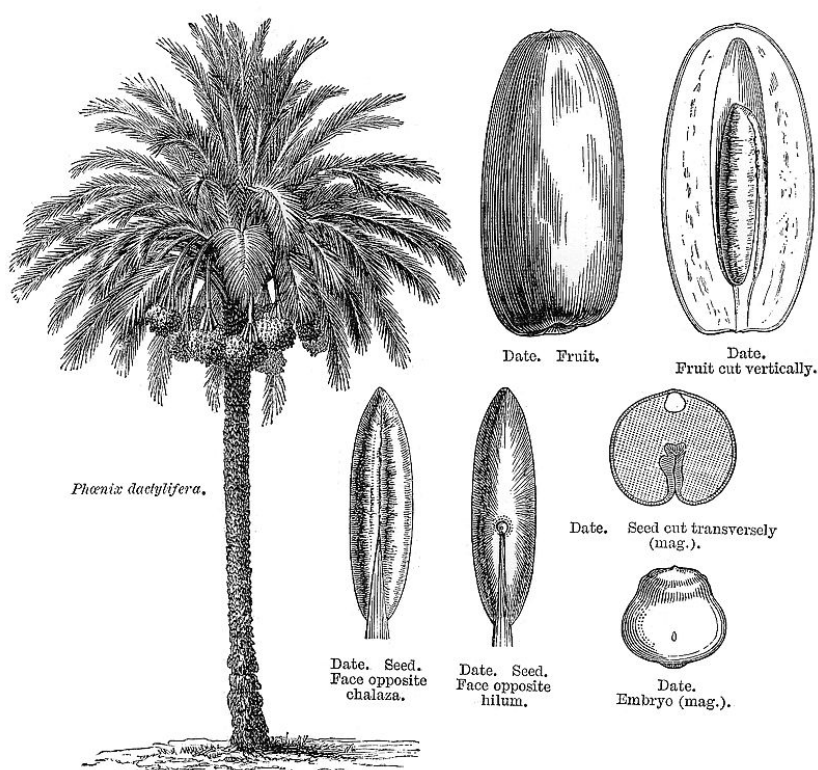
<b>Vlákna</b>	<b>Pevnost v tahu [MPa]</b>	<b>Youngův modul [GPa]</b>	<b>Tažnost [%]</b>	<b>Hustota [g·cm<sup>-3</sup>]</b>
<b>Len</b>	343-1500	8-100	1,2-4	1,4-1,52
<b>Konopí</b>	310-1110	3-90	1,3-6	1,4-1,6
<b>Sisal</b>	80-855	9-38	1,9-4	1-1,5
<b>Kokos</b>	95-270	2,8-6	15-51,4	1,15-1,5
<b>Juta</b>	187-800	3-64	0,2-3,1	1,3-1,5
<b>Olejová palma</b>	248	3,2-6,7	14-25	0,7-1,55
<b>E-sklo</b>	3500	73,5	4,8	2,6

Zdroj: MÜSSIG, Jörg. *Industrial application of natural fibres: structure, properties, and technical applications*. John Wiley & Sons, Ltd 2010. Online ISBN 9780470660324.

### 3.4.2 Datlovník pravý - *Phoenix Dactylifera*

Datlovník pravý (*Phoenix Dactylifera*) je druh palmy vyskytující se převážně v oblasti severní Afriky, na blízkém a středním východě, své zastoupení má také v Číně a USA. Pěstuje se primárně pro jeho plody - datle, zpracovává se však i dřevo pro stavební účely a listy jako zdroj celulózy. Stromy datlovníku dorůstají běžně do výšky kolem 23 metrů a jejich koruna se rozpíná do deseti metrů (viz. Obr. 16). Datlovník roste samostatně nebo ve shlucích se společnými kořeny. Plodem datlovníku jsou datle - peckovité ovoce dlouhé 3 až 7 cm a široké 2 až 3 cm.

Obr. 16 Datlovník pravý a jeho plod



Zdroj:

<https://i0.wp.com/www.wildernessarena.com/wp-content/uploads/2012/05/image381.png>

Největšími producenty datlí jsou dle statistik FAO Egypt, Írán, Algérie a Irák, kdy produkce každoročně stoupá. (FAO, 2019). FAO (2019) uvádí, že v roce 2017 bylo vyprodukováno 8 166 014 tun datlí. Výčet největších producentů je uveden v Tab. 5, všechny státy s roční produkcí datlí pro rok 2017 jsou uvedeny v Příloze 1.

Tab. 5 Největší producenti datlí k roku 2017

Stát	Produkce [t]
Algérie	1 058 559
Egypt	1 590 414
Íran	1 185 165
Saúdská Arábie	754 761
Irák	618 818
Pákistán	524 041

Zdroj: <http://www.FAO.org/>. 2019

Zhruba 10 % plodu datle tvoří pecka (BARREVELD, 1993). Hlavní složkou pecky jsou sacharidy typicky tvořené neutrálním detergentním vláknem, kyselým detergentním vláknem, hemicelulózami, ligninem, celulórou a popelem (JASSIM-NAJI, 2010). Pecky také obsahují minerály, vlákninu, bílkoviny a oleje. Složení pecky je uvedené v Tab. 6. V rámci kompozitních materiálů se v současnosti sledují materiály s využitím odpadního materiálu z datlí - pecky. Ty jsou rozdrčeny na částice a využívají se jako plnivo do plastových matric.

Tab. 6 Přibližné složení datlové pecky

Složky	Množství [%]
Voda	7-10
Bílkoviny	5-7
Tuky	7-10
Vláknina	10-24
Sacharidy	55-70
Popeloviny	1-2

Zdroj: JASSIM-NAJI; 2010. *In vitro* Evaluation of the Antiviral Activity of an Extract of Date Palm (*Phoenix dactylifera* L.)

Vysoká produkce datlí vytváří i odpadní materiál, jímž jsou právě pecky. Hledají se stále nové možnosti využití tohoto materiálu, a právě rozemletí na mikročástice rozšiřuje oblasti uplatnění tohoto druhotného materiálu. Takto rozemleté pecky svým složením připomínají dřevní moučku, která je využívána v oblasti plnění polymerních kompozitů. Například KUMAR et.al. (2011) hodnotili ve své práci vlastnosti polymerů plněných dřevní moučkou. Díky vhodné zvolené koncentraci lze dosáhnout lepších mechanických a chemických vlastností plněných polymerů. Zvýšené hodnoty elasticity a pevnosti v ohybu polypropylenu plněného dřevní moučkou byly potvrzeny ve výzkumu NDIAYE et.al. (2011) a PEREZ et.al (2012).

### 3.4.3 Kokosovník ořechoplodý

Kokosovník ořechoplodý (*Cocos nucifera*) je typickou rostlinou pro jihovýchodní Asii. Příkladným vývozcem kokosových ořechů v tomto regionu jsou Filipíny. Tato palma je pěstována primárně kvůli plodům-semenům, tj. kokosovým ořechům, využívány jsou ale i vlákna z plodu ořechu pro textilní průmysl. Kokosovník dorůstá výšky až 30 metrů s rozpětím listů až 6 metrů (viz. Obr. 17). Vyzrálý kokosovník plodí 50 až 100 kokosových ořechů ročně. (PICKERING, 2008)

*Obr. 17 Kokosovník ořechoplodý a jeho plod*



*Zdroj: <https://en.wikipedia.org/wiki/Coconut>*

Dle FAO (2019) se v roce 2017 vyprodukovalo přes 61 milionů tun kokosových ořechů. Největšími producenty jsou Indonésie, Filipíny a Indie - viz. Tab. 7. Přehled všech zemí s produkcí kokosů jsou uvedeny v Příloze 2. Kokosová vlákna se nacházejí mezi slupkou a vnější skořápkou kokosu. Rozlišujeme dva druhy těchto vláken, a to bílá a hnědá vlákna. Bílá vlákna se získávají z nevyzrálých ořechů a vykazují lepší pružnost a ohebnost. Hnědá vlákna se získávají z vyzrálých ořechů a mají větší obsah ligninu, díky kterému jsou odolná proti degradaci slanou vodou. Největší délka vlákna je okolo 1 mm a šířka je 10 až 20 mikrometrů. (PICKERING, 2008)

Tab. 7 Největší producenti kokosových ořechů k roku 2017

Stát	Produkce [t]
Indonésie	18 983 378
Filipíny	14 049 131
Indie	11 469 837
Srí Lanka	2 575 230
Brazílie	2 342 942
Vietnam	1 499 228

Zdroj: <http://www.FAO.org/>. 2019

Jako biologický materiál pro oblast částicových kompozitů je možné využít skořápky kokosu, které vznikají jako druhotný materiál po zpracování kokosové vody a dužiny. V mnoha zemích je bohužel tento druhotný materiál běžně spalován, čímž se produkuje nežádané CO<sub>2</sub> a metanové emise. Skořápky je také možné využít pro výrobu dřevěného uhlí pomocí jímek. Bohužel je však u této metody výtěžnost 25 až 30 % suché hmotnosti použitých skořápek a výsledné uhlí má rozdílnou kvalitu a je často kontaminováno cizími látkami. Zároveň díky této metodě vzniká kouř, který má zdravotní rizika. (ZAFAR, 2019)

Dalším využitím skořápek může být pyrolytický proces, jelikož skořápky mají malý obsah popela a vysoký obsah těkavých látek a lze je sehnat za velmi příznivou cenu. Při tomto pyrolytickém procesu může vznikat kvalitní pevný zbytek, který lze použít jako aktivní uhlí

pro čištění odpadních vod. Výhřevnost kokosové skořápky je  $20,8 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Chemické složení kokosové skořápky je uvedeno v Tab. 8. (ZAFAR, 2019)

Mikročástice o průměrné velikosti 304 mikrometrů byly použity pro plnění polyesterové matrice v práci MOSTAPHA-HUSSEINSYAH (2011). Jejich výsledky prokázaly, že se zvyšujícím se obsahem plnění mikročásticemi z kokosových skořápek se zvyšovala i pevnost v tahu, Youngův modul a absorpce vody, ale snížilo se prodloužení při přetržení.

Tab. 8 Složení kokosové skořápky

Složky	Množství [%]
Lignin	33.3
Celulóza	30.58
Hemicelulóza	26.7
Voda	8.86
Popeloviny	0.56

Zdroj: ARENA et.al.; 2016. *Life Cycle Assessment of activated carbon production from coconut shells.*

### 3.4.4 Palma olejná

Palma olejná je tropickým stromem z čeledi arekovitých a rozdělujeme ji na dva druhy - *Elaeis guineensis* a *Elaeis oleifera*. *Elaeis guineensis* je původem z oblasti západní Afriky a *Elaeis oleifera* se původně vyskytovala v oblastech Střední a Jižní Ameriky. Nyní je však *Elaeis guineensis* pěstována především v Indonésii a v Malajsii, kde se nachází největší světové plantáže palmy olejná. Dospělá palma dosahuje výšky 20 metrů a její listy jsou 3 až 5 metrů dlouhé. Plod má červené zbarvení a roste ve velkých shlucích, které váží 10 až 40 kg. Palma olejná včetně plodu je zobrazena na Obr. 18. (PICKERING, 2008)

Jak už z názvu vyplývá, tato plodina se pěstuje hlavně pro získání oleje, který má velký rozsah svého využití - najdeme jej nejen v potravinách, ale i v kosmetice či pracích práscích. Největší zpracování palmového oleje však připadá pro biopaliva. Výhodou oleje z plodů palmy olejná je především jeho celoroční dostupnost, cena, rozmanité vlastnosti a s tím spojené i široké spektrum využití.



Obr. 18 Palma olejná a její plod



Zdroj: <https://www.biodiversitylibrary.org/item/10838#page/529/mode/1up>

V současnosti jsou největšími producenty palmového oleje Indonésie a Malajsie, kteří mají dominantní postavení v rámci světové produkce. Celkem se v roce 2017 vyprodukovalo 317 571 419 tun palmového oleje. Státy a jejich produkce palmového oleje v tunách pro rok 2017 jsou uvedeny v Tab. 9. Seznam všech zemí s jejich produkcí palmy olejná je uveden v Příloze 3.

Tab. 9 Největší producenti plodu palmy olejná v tunách pro rok 2017

Stát	Produkce [t]
Indonésie	158 343 062
Malajsie	101 740 900
Thajsko	14 591 343
Nigérie	7 759 426
Kolumbie	5 738 006
Ekvádor	3 275 993

Zdroj: <http://www.FAO.org/>. 2019

Skořápky jádra plodu palmy olejné mají vysokou pórovitost a zároveň obsahují reziduální olejové kyseliny. Mají vysoký obsah ligninu, hemicelulózy a popelovin. Složení skořápky palmy olejné je uvedeno v Tab. 10. (OKOROIGWE et.al., 2014)

*Tab. 10 Složení skořápky jádra plodu palmy olejné*

Složky	Množství [%]
Lignin	53,85
Celulóza	6,92
Hemicelulóza	26.16
Voda	6,11
Popeloviny	8.68

*Zdroj: (TANWEER et.al.; 2011; OKOROIGWE et.al., 2014)*

Pro oblast jihovýchodní Asie je aktuálním problémem množství plantáží a průmysl spojený se zpracováním palmového oleje. RAMLI (2003) ve své vědecké analýze uvádí výhled, podle něhož je v roce 2020 očekáváno 5 milionů hektarů stromů palmy olejné. Proces získávání palmového oleje způsobuje značné problémy ve vztahu k životnímu prostředí. Po vylisování oleje z plodů palmy olejné vznikají taktéž sekundární suroviny. Ty lze rozdělit do dvou kategorií: celulózová vlákna a skořápky plodů. Pro tento odpad lze najít řadu možností využití. Nejběžněji využívaným způsobem je energetické využití např. ve formě pelet. Využití těchto odpadů jakožto plniv kompozitních systémů je důležitou alternativou (NABINEJAD et.al., 2015). Řada vědeckých prací se zaměřuje na popis základních mechanických charakteristik takto vzniklých kompozitů.

## 3.5 Degradace polymerů

Degradace je nevratný děj, který mění strukturu a vlastnosti polymerů díky rozkladným reakcím polymerů na základě působení vnějších vlivů. Degradace v podstatě zkracuje řetězce polymerů, jedná se o rozbití primárních a sekundárních vazeb. Degradaci polymerních kompozitů ovlivňuje mnoho faktorů. Jde zejména o čas (stárnutí), teplotu, vlhkost, viditelné a UV záření, vodu, kyslík, chemické látky (alkálie, kyseliny, soli), biologické činitele a mechanické namáhání.

### 3.5.1 Termická degradace polymerů

Působením tepelné energie dochází ke změnám v řetězcích polymerů. Nejdříve dochází k reverzibilním změnám fyzikálního stavu, poté k nevratným změnám v chemické reakci v makromolekule. Různé druhy polymerů mají různou odolnost vůči vysokým teplotám, nejběžněji se sleduje teplota, při které plasty začínají měknout (např. teplota měknutí dle Vicata). (PAVLÍKOVÁ, 2019)

Extrémním případem termické degradace je hořlavost plastů, kdy dochází k rozkladu polymeru na těkavé produkty ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , kyselina octová). Velký vliv na mechanické vlastnosti mají i nízké teploty, při kterých dochází ke křehnutí materiálu, změně tuhosti apod.

### 3.5.2 Degradace působením UV záření

Světlo dopadající na povrch Země může být propuštěno, odraženo, rozptýleno či absorbováno. Při absorpci dochází k fotochemickým změnám polymerů, kdy různé vazby absorbují různé vlnové délky. Fotochemická degradace se projevuje štěpením řetězců, síťováním řetězců, tvorbou monomerů nebo tvorbou nových funkčních skupin. Rozlišujeme několik skupin UV záření dle vlnových délek, a to od vlnové délky 1 až 400 nm. V praxi na polymery působí nejen UV záření, ale i vzdušných kyslík, se kterým dochází k fotooxidační degradaci polymerů. (MLEZIVA-ŠŇUPÁREK, 1993)

Fotooxidační degradace má za následek změnu mechanických vlastností, kde z důvodu změn ve struktuře řetězce polymeru dochází ke křehnutí materiálu a následnému popraskání. Proti UV záření je možné polymer chránit použitím pigmentů či UV absorbentů. (TUPÝ et.al., 2015)

### 3.5.3 Degradace vodou

Degradaci vodou způsobuje vzdušná vlhkost, sníh, mlha, rosa, dešťová voda a jiné. Účinky vody na polymer mají chemický, fyzikálně-chemický a mechanický charakter.

*Chemický vliv* vody na degradaci polymerů spočívá v rozkladu hydrolyzovatelných skupin, dále pak rozklad přísad a plniv. Pokud voda vnikne do polymeru, působí jako změkčovadlo.

*Fyzikálně chemický vliv* způsobuje pórovitost materiálu a jeho bobtnání. Pokud voda vnikne do polymeru, mění se jeho rozměry a vnitřní pnutí může mít za následek vznik prasklin a mikrotrhlin.

*Mechanický vliv* vody pak způsobuje erozi polymerního materiálu. Příkladem může být voda v polymeru, která zmrzne. Voda změnou skupenství pak zvětšuje svůj objem a tímto tlakem vznikají trhliny. (PAVLÍKOVÁ, 2019)

### 3.5.4 Biologická degradace

Biologická degradace spočívá v působení mikroorganismů, plísní, hmyzu a hlodavců, kteří působí na polymerní materiál. Obecně jsou však polymery odolné proti této degradaci, výjimkou je měkčený polyvinylchlorid či fenoplasty plněné dřevitou moučkou. (BĚHÁLEK, 2016) Pro ochranu materiálu před biologickou degradací se využívá fungicidů, což jsou například soli rtuti či mědi.

V některých případech může být biodegradace žádaná - biopolymery, které se po splnění své funkce rozloží UV zářením nebo půdními organismy. Syntetické polymery, které se poruší bakteriemi, se stále vyvíjí, prozatím se jedná o cenově nákladnou výrobu. (BĚHÁLEK, 2016)

# 4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST - METODY ZPRACOVÁNÍ

Tato část disertační práce obsahuje metodický program použitý pro řešení, vyhodnocení, sumarizaci a analýzu laboratorních měření. Všechny provedené zkoušky odpovídaly českým a evropským normám a byly prováděny na Katedře materiálu a strojírenské technologie Technické fakulty České zemědělské univerzity v Praze.

V první fázi experimentální části je zvolen vhodný technologický postup přípravy kompozitních systémů respektující povahu matrice a plniva. Důraz je kladen na přípravu kompozitních systémů s minimální pórovitostí, které lze dosáhnout použitím vakuových technik - v této práci je využita vakuová infuze. Dále je posouzen vliv přítomnosti plniva na výsledné mechanické charakteristiky. Vyrobené kompozitní systémy jsou dále podrobeny degradačním procesům pomocí degradační komory, ve které se mění teplota a vlhkost. Byla vyslovena hypotéza, že díky sklonu přírodních částic absorbovat vodu a měnit se působením teplot, dochází ke snížení mechanických vlastností vytvořených kompozitů.

V další fázi experimentálního programu jsou vyhodnoceny konkrétní mechanické vlastnosti a jejich změny po působení degradačních procesů. Využito je elektronové mikroskopie pro důkladný popis změn na mezifázových rozhraních. Výsledky jsou dále statisticky zpracovány a vyhodnoceny prostřednictvím statistických metod a programů Anova a Statistika.

## 4.1 Příprava zkušebních těles a použité metody

Pro výrobu zkušebních těles je důležité precizní zpracování použitého materiálu, dodržování pokynů výrobce a ucelený postup výroby, který je dodržován pro výrobu kompozitní směsi a výsledných zkušebních vzorků použitých v této práci. Tato kapitola tedy obsahuje podrobný popis použitého materiálu, postup zpracování kompozitní směsi a výroby vzorků pro vybrané mechanické zkoušky. Pro experimentální část práce byla vybrána epoxidová pryskyřice, a to nejen pro svoje vlastnosti a širokou škálu využití, ale hlavně z důvodu snadného zpracování, kdy není potřeba speciální strojní vybavení.

## 4.1.1 Použitý materiál

### Matrice

Jako matrice byla použita dvousložková nízkomolekulární epoxidová pryskyřice řady LH s tvrdidlem na bázi polyamidu pro vakuovou infuzi od výrobce Havel Composites. Hustota použité epoxidové pryskyřice odpovídá  $1,15 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Tato pryskyřice vykazuje vynikající adhezní vlastnosti k různým materiálům, např. sklo, kov, keramika, porcelán, dřevo apod. Výjimkou pro lepení jsou termoplasty, zejména pak polyetylen. Doba zpracovatelnosti natužené směsi je 30 až 50 minut při teplotě  $23 \text{ }^\circ\text{C}$ . Zvyšující se hmotnost směsi dobu zpracovatelnosti zkracuje. Doba vytvrzení je 24 hodin při  $23 \text{ }^\circ\text{C}$  a maximální pevnosti je při této teplotě docíleno po sedmi dnech.

### Plnivo

Přírodní plniva, která byla získána po zpracování plodů/částí rostlin, byla použita v experimentálním programu. Vybrány byly suroviny, které mají světovou produkci v řádech desítek až stovek miliónů tun ročně, jejich zpracováním tedy vzniká i významné množství odpadního materiálu. Jedná se tedy o využití druhotných materiálů, které by jinak byly ve většině případů spáleny. V rámci disertační práce byla využita plniva z těchto surovin:

- Pecky z datlovníku - *Phoenix Dactylifera*.
- Skořápky z kokosu - *Cocos Nucifera*.
- Skořápky jádra plodu palmy olejné - *Elaeis Guineensis*.

Připravené částice z vybraných surovin byly vysušeny v sušičce při teplotě  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 24 hodin (po této době již nedocházelo k hmotnostnímu úbytku částic). Po vysušení následovalo rozemletí částic na mikročástice. Pro mletí částic ze skořápek byl použit nožový mlýn o rychlosti  $20\,000 \text{ ot}\cdot\text{min}^{-1}$ . Proces mletí ovlivňuje nejen velikost částic ale také jejich tvar a povrch. Tyto faktory jsou pak velmi důležité pro vlastnosti mezifázového rozhraní. Mikročástice pak byly rozříděny prostřednictvím analytických sít (viz. Obr. 19) do intervalů: do  $100 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $100\text{-}200 \text{ }\mu\text{m}$  a  $200\text{-}300 \text{ }\mu\text{m}$  tak, aby bylo možné sledovat vliv velikosti částic na pevnost v tahu a následné stárnutí kompozitního systému.

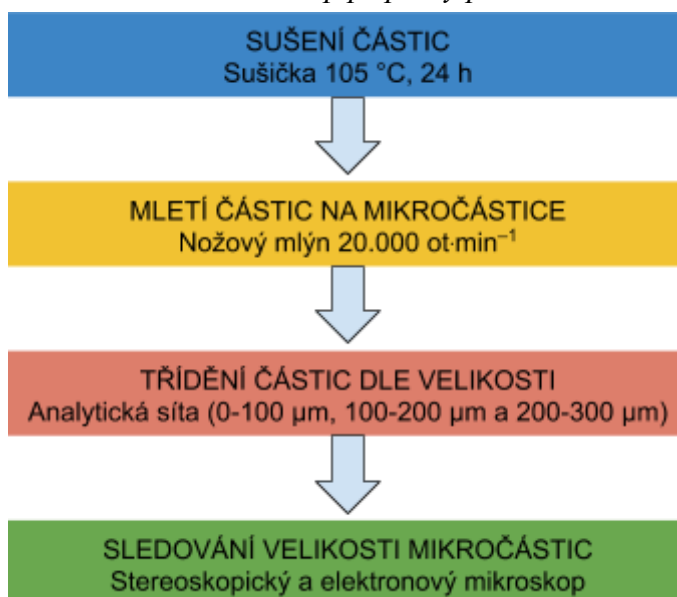
Obr. 19 Analytická síta



Zdroj: HABROVÁ, K; 2019, (archiv autorky)

Každá frakce byla následně zkoumána na stereoskopickém a elektronovém mikroskopu a zastoupení velikosti jednotlivých částic bylo zpracováno do grafu - histogramu. V rámci minimalizace nákladů experimentu nebylo využito žádných chemických ani jiných úprav plniva. Postup přípravy mikročástic probíhal pro všechny tři vybrané biologické materiály totožně. Jednotlivé fáze přípravy mikročástic jsou zobrazeny na Obr. 20.

Obr. 20 Postup přípravy plniva



Zdroj: HABROVÁ, K; 2019, (archiv autorky)

### Pecky z datlovníku - Phoenix Dactylifera

Pecky z datlovníku použité v experimentálním programu pocházejí z Číny, kde se získávají jako sekundární produkt po zpracování datlí. Pecky datlí jsou zobrazeny na Obr. 21.

*Obr. 21: Pecky datlí*



*Zdroj: HABROVÁ, K; 2019, (archiv autorky)*

### Skořápky z kokosu - Cocos nucifera

V experimentu byly použity částice připravené ze skořápek plodů palmy ořechoplodé, jež byly získány při zpracování kokosových ořechů na Filipínách. Palma ořechoplodá patří mezi důležité zemědělské atributy této země. Využití zemědělských odpadů je v tomto případě žádoucí. Celulózová vlákna i skořápky ořechů nacházejí své uplatnění i mimo oblast materiálového inženýrství. Popsaný experiment nabízí alternativy k využití skořápek kokosů v podobě kompozitních systémů. Na Obr. 22 jsou zobrazeny získané skořápky kokosu a jejich následné zpracování na mikročástice.

*Obr. 22: Skořápky kokosu a mikročástice*



*Zdroj: HABROVÁ, K; 2019, (archiv autorky)*



### Skořápky jádra plodu palmy olejné

V experimentu byly použity odpadní produkty z linky zpracovávající plody palmy olejné na Borneu – Malajsie v oblasti města Bekenu. Na Obr. 23 je uveden příklad manipulace s plodem palmy olejné a zpracování skořápky do finální podoby - mikročástic. Jako plnivo byly využity skořápky kolem jádra plodu palmy olejné, které vznikají po vyjmutí jádra. Jádro je dále na technologické lince zpracováváno na palmový olej.

*Obr. 23: Plod palmy olejné a jeho následné zpracování na mikročástice*



*A - plod po sklizni, B - plod zpracováváný na technologické lince (skořápka a jádro), C - skořápky po odstranění jádra, D - připravené částice, E - jádro, které je lisováno na technologické lince. Zdroj: HABROVÁ, K; 2019, (archiv autorky)*

Skořápky jádra plodů jsou společně s celulózovými vlákny považovány za sekundární materiály a je pro ně vhodné hledat možné využití. Detail zbytku skořápky jádra plodů palmy olejné je zřejmý na Obr. 24 – kde je patrná struktura řezu touto skořápkou (vlevo) a vláknovitý charakter povrchu (vpravo).

*Obr. 24 Řez skořápkou (vlevo), vláknovitý charakter povrchu (vpravo)*



*Zdroj: HABROVÁ, K; 2019, (archiv autorky)*

## 4.1.2 Výroba kompozitní směsi

Postup výroby probíhal u všech kompozitních směsí stejně. Pro měření pevnosti ve smyku (adheze) byla v první fázi navážena pryskyřice, odpovídající množství tvrdidla a požadované množství částicového plniva. Pro výsledný kompozitní systém se všechny tři složky mechanicky smíchaly v plastové nádobě za pomoci dřevěné špachtle. Doba pro zpracování směsi odpovídala pokynům výrobce použité epoxidové pryskyřice, stejně tak doba vytvrzení, které probíhalo za laboratorních podmínek při teplotě 23 °C.

Pro měření pevnosti v tahu (koheze) byla využita vakuová infuze. Do formy se dalo předem odměřené a navážené množství částicového plniva, poté byla forma prosycena epoxidovou pryskyřicí pomocí již zmíněné vakuové infuze. Vzniklá deska byla dále vytvrzena za laboratorních podmínek při teplotě 23 °C.

### Hmotnostní množství plniva

Pro tuto práci bylo zvoleno hmotnostní množství plniva v matrici pro zkoušky smykové pevnosti v tahu 2,5 %, 5 % a 10 hm. %. Zvoleny byly nízké koncentrace, které jsou obecně lepší pro zachování mechanických charakteristik pro částicové kompozity. Pro zkoušky pevnosti v tahu byla zvolena koncentrace 30 hm. %. Jedním z důvodů je využití vakuové infuze, kdy při nižších koncentracích nedocházelo k optimální distribuci částic ve formě. Dalším důvodem zvolení jedné koncentrace je minimalizace nákladů na experiment, a zároveň takto vysoký podíl plniva výrazně mění vzhled pryskyřice. Z pohledu designového se tak vytváří zcela nový vzhled výrobků z epoxidové pryskyřice. Důležitý je také fakt, že takto vysoký podíl plniva již ovlivňuje mechanické vlastnosti pryskyřice, je tedy možné lépe pozorovat vliv plnění na výslednou pevnost kompozitu. Množství plniva je vyjádřeno hmotnostními procenty, která byla počítána dle vztahu (4.1):

$$w_p = \frac{m_p}{m_s} \cdot 100 \quad (4.1)$$

Kde:  $w_p$  – hmotnostní procento plniva (podíl plniva v matrici) [%].

$m_p$  – hmotnost fáze – plniva [cm<sup>3</sup>].

$m_s$  – celková hmotnost kompozitu [cm<sup>3</sup>].

## 4.2 Obrazová analýza

U kompozitních materiálů s částicovým plnivem hraje důležitou roli morfologie částic, mezifázová interakce a dále pak lomové plochy. Pro analýzu bylo využito elektronového mikroskopu Tescan Mira 3 GXM.

Díky použití mikroskopie bylo možné zjistit povrch částic, jejich pórovitost, strukturu, případně stopové částice základního materiálu. Dále byla posuzována interakce mezi plnivem a matricí, kde smáčení plniva je jedním z důležitých faktorů pro kompozitní materiály. Obrazová analýza pak sloužila k posouzení typu porušení lepeného spoje. Postup probíhal na základě ČSN ISO 10365 (Lepidla - Označení hlavních typů porušení lepeného spoje). Na Obr. 25 jsou uvedeny základní typy porušení lepeného spoje.

Obr. 25 Základní typy porušení lepeného spoje



Zdroj:

<https://docplayer.cz/15914594-Technologie-lepeni-v-automobilovem-prumyslu.html>

Vybrané zkušební vzorky byly zpracovány v laboratoři Technické fakulty České zemědělské univerzity, kde snímání provádí proškolený personál. Pro získání snímků je nutné vybrané vzorky pozlatit, aby byly vzorky elektricky vodivé a tím jsou pak odváděny dopadající elektrony, které snímají vybraný vzorek. Získané snímky byly dále analyzovány pro určení morfologie částic a určení typu porušení lepeného spoje.

### 4.3 Stanovení meze pevnosti v tahu

Tato destruktivní zkouška je prováděna na přesně definovaných zkušebních tělesech, jejichž rozměry jsou dány normou ČSN EN ISO 3167 (Plasty – Víceúčelová zkušební tělesa). Zkouška vychází z normy ČSN EN ISO 527 – 1 (Plasty – Stanovení tahových vlastností – Část 1: Základní principy) a spočívá v destrukci tělesa ve směru jeho hlavní podélné osy. Působení síly s konstantní rychlostí končí v okamžiku, kdy napětí v tahu nebo protažení dosáhne předem zvolené hodnoty.

Zkouška pro stanovení meze pevnosti v tahu probíhala na univerzálním zkušebním stroji LABTest se snímací jednotkou AST type KAF 50 kN a vyhodnocovacím softwarem Test&Motion od firmy LaborTech. Mez pevnosti v tahu ( $\sigma_M$ ) je měřena dle následujícího vztahu (4.4):

$$\sigma_M = \frac{F}{S} \quad (4.4)$$

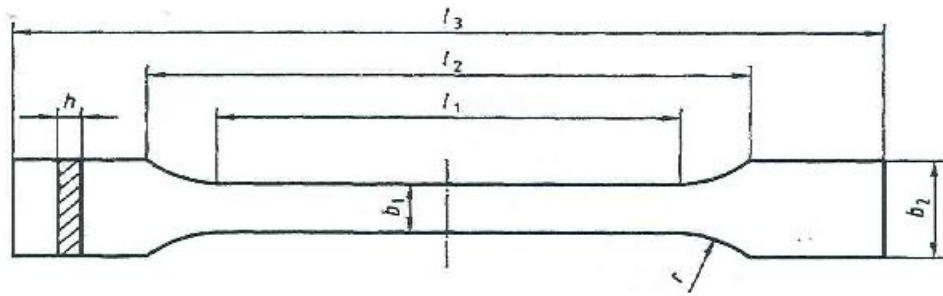
kde:  $\sigma_M$  – mez pevnosti v tahu [MPa].

$F$  – příslušná naměřená hodnota síly [N].

$S$  – plocha počátečního příčného průřezu zkušebního tělesa (šířka  $\times$  tloušťka) [mm<sup>2</sup>].

Pro mechanické zkoušky byla vyrobena zkušební tělesa z kompozitní směsi pomocí vakuové pumpy. Ta zamezuje vytvoření vzduchových bublin, které mají za následek snížení pevnostních hodnot. Tvar a rozměry zkušebního tělesa jsou přesně definovány normou ČSN EN ISO 527 – 1 (Plasty – Stanovení tahových vlastností – Část 1: Základní principy) a jsou zobrazeny na Obr. 26, kde  $l_1$  je délkou zúžené rovnoběžné části a odpovídá  $80 \pm 2$  mm,  $l_2$  je rozpětí mezi širokými rovnoběžnými částmi a odpovídá 104 až 113 mm a  $l_3$  je celková délka, která je 150 mm,  $b_1$  je šířka zúžené rovnoběžné části a odpovídá  $10 \pm 0,2$  mm a  $b_2$  je šířka konců, která je  $20 \pm 0,2$  mm, tloušťka  $h$  odpovídá  $4 \pm 0,2$  mm. Všechny uvedené rozměry byly v rámci experimentální části kontrolovány a dodrženy.

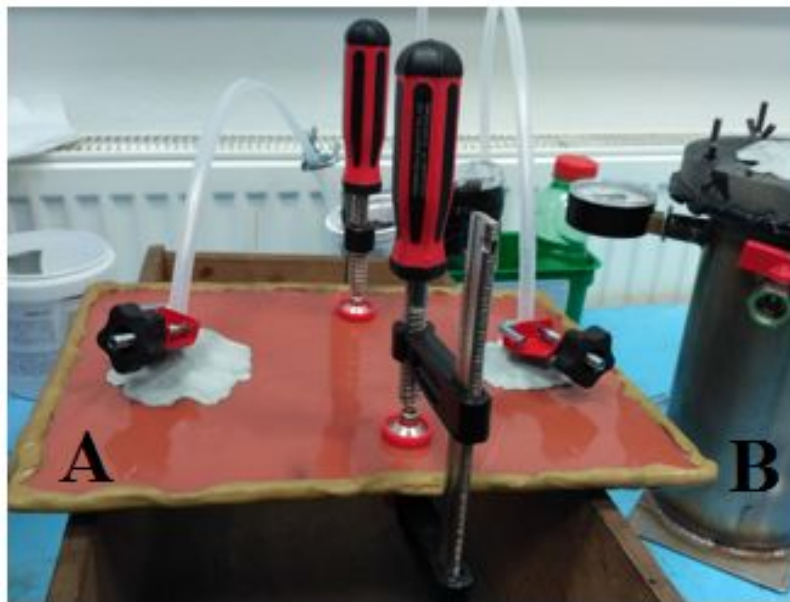
Obr. 26 Víceúčelové zkušební těleso



Zdroj: ČSN EN ISO 3167, 2004

Pro výrobu zkušebních těles byly nejdříve zhotoveny kompozitní desky pomocí vakuové infuze, která je zobrazena na Obr. 27. Nejdříve se potřebné množství částic odpovídající požadované koncentraci (30 hm. %) umístilo do prostoru formy, která byla ošetřena separátorem a separační tkaninou (ta slouží pro optimalizaci toku pryskyřice) a prostor formy byl poté vakuově uzavřen a následně prosycen epoxidovou pryskyřicí.

Obr. 27 Vakuová infuze



A - Zavřená vakuová forma, B - Vakuová pumpa

Zdroj: HABROVÁ, K. et.al. Experimental description of the aging of the coconut shell powder/epoxy composite. *Lecture Notes in Electrical Engineering, International Conference on Manufacturing Engineering and Materials (ICMEM) 18.06.2018, Nový Smokovec, SLOVAKIA*. Pleiades Publishing, 2019. s. 456-464.

Vzniklá kompozitní deska byla vytvrzena za laboratorních podmínek při teplotě 23 °C, poté byla z desky vyřezána zkušební tělesa pomocí abrazivního vodního paprsku (AWJ). Jako abrazivum byl použit umělý granát 80, tlak 414 MPa, tryska o průměru 0,8 mm, vzdálenost trysky od tělesa 3 mm, rychlost řezání 25 cm·min<sup>-1</sup> a množství abraziva 350 g·min<sup>-1</sup>. Jelikož voda a vlhkost mohou negativně ovlivnit mechanické vlastnosti vzniklého zkušebního tělesa, ihned po vyřezání vodním paprskem byla tělesa urychleně vysušena vzduchem. Řez vodním paprskem, vyřezané zkušební těleso a deska, ze které se řezala zkušební tělesa jsou zobrazeny na Obr. 28.

*Obr. 28 Výroba zkušebního tělesa pro zkoušky pevnosti v tahu*



*Vyřezávání zkušebních těles abrazivním vodním paprskem (vlevo), vyřezané zkušební těleso (uprostřed), vyřezaná deska s výsledným zkušebním tělesem (vpravo).*

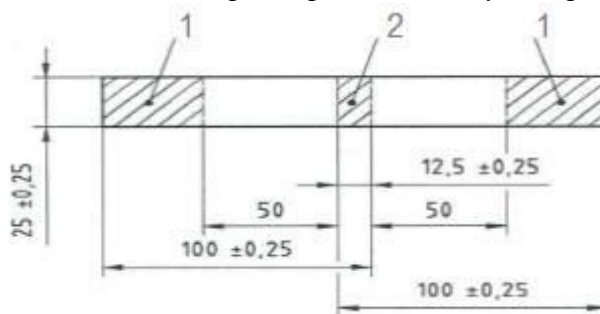
*Zdroj: HABROVÁ, K; 2019, (Archiv autorky)*

Vzniklá zkušební tělesa byla dále přeměřena pomocí digitálního posuvného měřítka. Vzorky, u kterých byly naměřeny nepřesnosti, byly dále upraveny brusným papírem pro docílení požadovaných rozměrů. Měření meze pevnosti v tahu bylo provedeno vždy na minimálně šesti zkušebních tělesech (v souladu s výše uvedenou normou) o stejném hmotnostním podílu a druhu plniva. Pro experimentální zkoušky pevnosti v tahu bylo vyrobeno 180 kusů zkušebních těles z kompozitních směsí a 108 kusů zkušebních těles z neplněné epoxidové pryskyřice pro porovnání sledovaných výsledků. Celkem tedy byly provedeny zkoušky na 288 zkušebních tělesech.

## 4.4 Stanovení smykové pevnosti v tahu

Pro stanovení smykové pevnosti v tahu se provedla destruktivní zkouška podle normy ČSN EN 1465 (Lepidla - Stanovení smykové pevnosti v tahu tuhých adherendů na přeplátovaných tělesech). Zkouška hodnotí pevnost lepeného spoje, na který působí tahová síla rovnoběžně s plochou slepu a hlavní osou tělesa. Epoxidové pryskyřice slouží také jako spojovací materiál pro lepení, tmelení a spojování. Stejně využití pak mohou najít i vytvořené částicové kompozity v experimentální části této práce. Z tohoto důvodu byla vybrána zkouška pro stanovení smykové pevnosti v tahu. Tato zkouška probíhá na zkušebních tělesech, která mají přesně definovaný tvar a rozměry, viz Obr. 29. Lepený spoj byl po nanesení kompozitu zatížen závažím o hmotnosti 230 g.

Obr. 29 Standardní zkušební panel pro určení smykové pevnosti v tahu



1 – plocha pro čelisti zkušebního stroje, 2 – plocha smyku

Zdroj: ČSN EN ISO 1465, 1997.

Na laboratorním stroji je měřena maximální síla  $F$  [N], díky které se spolu s naměřenou plochou lepeného spoje  $S$  [mm<sup>2</sup>] spočítá výsledná smyková pevnost  $\tau$  [MPa] podle vztahu (4.5):

$$\tau = \frac{F}{S} \quad (4.5)$$

kde:  $\tau$  – pevnost ve smyku [MPa].

$F$  – maximální síla [N].

$S$  – plocha lepeného spoje [mm<sup>2</sup>]. (ČSN EN 1465, 1997)

V rámci provedení této zkoušky byly použity plechy z běžné uhlíkové oceli S235J0 o tloušťce 1,5 mm. V místě nanesení kompozitních směsí na adherend byl povrch otryskán korundem F80 pod úhlem 90°. Otryskání probíhalo v tryskací kabině. Následně byla plocha očištěna a odmaštěna perchlorethylenem. Po očištění proběhlo měření parametrů drsnosti Ra (střední aritmetická úchylka povrchu) a Rz (hodnoty výšky nerovnosti profilu určené z 10-ti bodů) na základě určení profilové metody dle normy ČSN EN ISO 4287. Měření probíhalo v souladu s normou ČSN ISO 468 - Drsnost povrchu, kde hodnota cutoff odpovídala 0,8 mm. Drsnost byla měřena přístrojem Mitutoyo Surftest 301, ilustrace použitého přístroje je zobrazena na Obr. 30.

*Obr. 30 Profilometr Mitutoyo Surftest 301*



*Zdroj: <https://www.priam.cz/mereni/drsnomer-mitutoyo-surftest-sj-301/>*

Přeplátovaná tělesa byla destruktivně zkoušena na univerzálním zkušebním stroji LABTest se snímací jednotkou AST type KAF 50 kN a vyhodnocovacím softwarem Test&Motion od firmy LaborTech (Obr. 31 vlevo). Zkušební těleso se sevře symetricky do čelistí stroje, které se od sebe posouvají. Zaznamenána byla vždy nejvyšší potřebná síla pro destrukci lepeného spoje. Po naměření a zaznamenání všech výsledků byly hodnoty statisticky zpracovány.

Vždy bylo připraveno minimálně 6 zkušebních těles (v souladu s výše uvedenou normou), na kterých bylo provedeno destruktivní zkoušení. Připravená zkušební tělesa před degradací a po pěti týdnech degradace jsou uvedena na Obr. 31 (vpravo). Zkoušky se prováděly před působením degradace a poté každý týden po působení degradačních procesů (6x6 zkušebních těles pro jednotlivou kompozitní směs, hmotnostní plnění a velikost částic). Celkem bylo vyrobeno 972 kusů zkušebních těles pro zkoušky stanovení smykové



pevnosti v tahu pro jednotlivé kompozitní směsi a 108 kusů zkušebních těles z neplněné epoxidové pryskyřice. Celkem bylo tedy provedeno 1080 zkoušek smykové pevnosti v tahu na přeplátovaných tělesech. Naměřené hodnoty byly statisticky zpracovány pomocí programu Statistica.

*Obr. 31 Univerzální zkušební stroj LabTest (vlevo), zkušební tělesa před a po působení degradace (vpravo)*

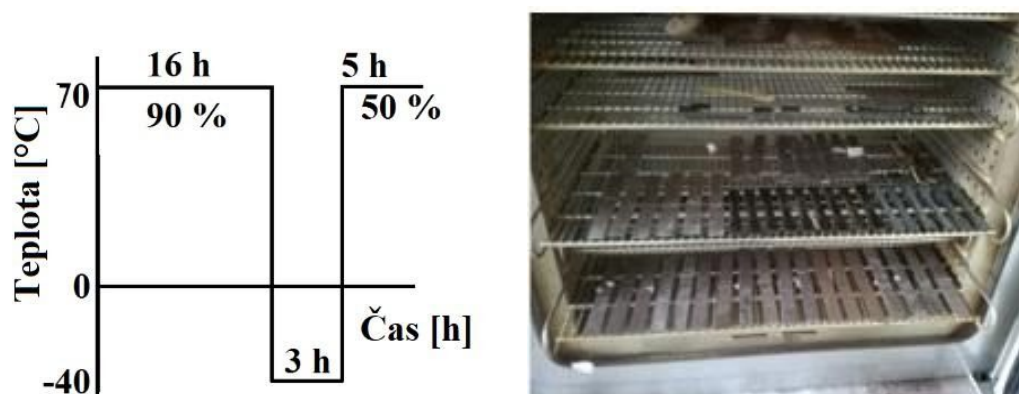


*Zdroj: HABROVÁ, K; 2019, (Archiv autorky)*

## 4.5 Degradční procesy

Posouzení degradačních procesů kompozitních materiálů a neplněné pryskyřice probíhalo v souladu s normou ČSN EN ISO 9142 (Lepidla - Směrnice k výběru laboratorních podmínek stárnutí pro hodnocení lepených spojů). Celková doba degradace odpovídala 840 hodinám, což je 35 cyklů (1 cyklus = 24 hod), které byly nastaveny následovně: 70 °C při 90 % vlhkosti po dobu 16-ti hodin, poté ochlazení na -40° C po dobu 3 hodin a poté opět oteplení na + 70 °C při 50 % vlhkosti po dobu 5-ti hodin. Pro přehlednost je degradační cyklus znázorněn v Tab. 11 a průběh jednotlivých fází je vyobrazen na Obr. 32 (vlevo). Degradční komora se zkušebními vzorky je zobrazena na Obr. 32 (vpravo).

Obr. 32: Průběh degradačního cyklu (vlevo), degradační komora (vpravo)



Zdroj: HABROVÁ, K; 2019, (archiv autorky)

Tab. 11 Přehled degradačního cyklu a doby působení v klimatické komoře

1 cyklus (24 h)				Doba působení					
<b>Teplota [°C]</b>	70	-40	70	<b>Týden</b>	1	2	3	4	5
<b>Vlhkost [%]</b>	90	-	50	<b>Cyklus</b>	7	14	21	28	35
<b>Čas [h]</b>	16	3	5	<b>Čas</b>	168	336	504	672	840

Zdroj: HABROVÁ, K; 2019, (archiv autorky)

Po uplynutí stanovené délky degradace byla tělesa vyjmuta z degradační komory a ponechána při pokojové teplotě 23 °C. Poté byly provedeny zkoušky dle příslušných norem.

## 4.6 Statistická analýza

Statistická analýza byla použita pro vyhodnocení naměřených hodnot. V rámci této práce byly využity statistické vztahy jako aritmetický průměr, směrodatná odchylka a variační koeficient. Dále pak byl využit Fischerův F-test pro porovnání závislosti naměřených hodnot sledovaného parametru mezi neplněnou epoxidovou pryskyřicí a plněným kompozitem. Fischerův F-test rovnosti rozptylů dvou souborů se počítá dle vztahu (4.7), kde  $s_1^2$  a  $s_2^2$  jsou nestranné odhady rozptylů vypočtené z hodnot uvedených ve dvou nezávislých souborech o rozsahu  $m$  a rozsahu  $n$ . Tento test ověřuje vztah dvou nezávislých rozptylů. (MELOUN-MILITKÝ, 1998)

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad (4.7)$$

V rámci statistické analýzy byl také proveden dvouvýběrový test rovnosti středních hodnot - tzv. T-test. Rozptyly se spočítají dle vzorce (4.8)

$$s = \sqrt{\frac{1}{m+n-2} \cdot [(m-1)s_1^2 + (n-1)s_2^2]} \quad (4.8)$$

Získaný rozptyl ze vzorce (4.8) se dosadí do vztahu (4.9), výsledkem je parametr  $t$ , který je testovacím kritériem pro T-test. (MELOUN-MILITKÝ, 1998)

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s \cdot \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n}}} \quad (4.9)$$

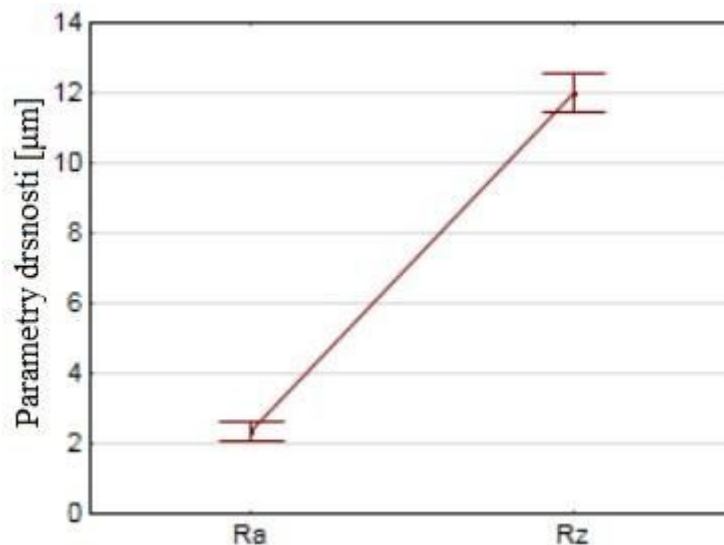
Pro lepší přehlednost jsou naměřené hodnoty a výsledky vyjádřeny pomocí grafů a histogramů. Výsledky jsou zobrazovány aritmetickým průměrem ohraničeným úsečkou zobrazující směrodatné odchylky. Zpracování je provedeno pomocí programu "Statistica" a všechny hodnoty jsou uvedeny v kapitole "5 Výsledky experimentálního programu".

## 5 VÝSLEDKY EXPERIMENTÁLNÍHO PROGRAMU

Tato kapitola je rozdělena do dílčích částí dle použitého plniva v kompozitní směsi a zobrazuje výsledky naměřených hodnot. V každé části je zobrazena rozměrová analýza připravených částic, obrazová analýza morfologie částic, zkoušky pevnosti v tahu a zkoušky smykové pevnosti v tahu na přeplátovaných tělesech. Dále je zpracována statistická analýza pro dané koncentrace, popis typu porušení a smáčivost matrice s daným plnivem. Každá část je doplněna stručným závěrem a shrnutím naměřených hodnot.

Pro zkoušky smykové pevnosti v tahu na přeplátovaných tělesech byly použity plechy z běžné uhlíkové oceli. Oblast aplikace kompozitního systému byla před nanesením směsi otryskána a odmaštěna. Následně byly hodnoceny základní parametry drsnosti Ra a Rz pomocí profilometru Surfest 301. Parametry se pohybovaly v rozmezí  $Ra=2,5\pm 0,4 \mu\text{m}$  a  $Rz=12,0\pm 3,5 \mu\text{m}$  a jsou vyobrazeny na Obr. 33.

Obr. 33 Parametry drsnosti Ra a Rz



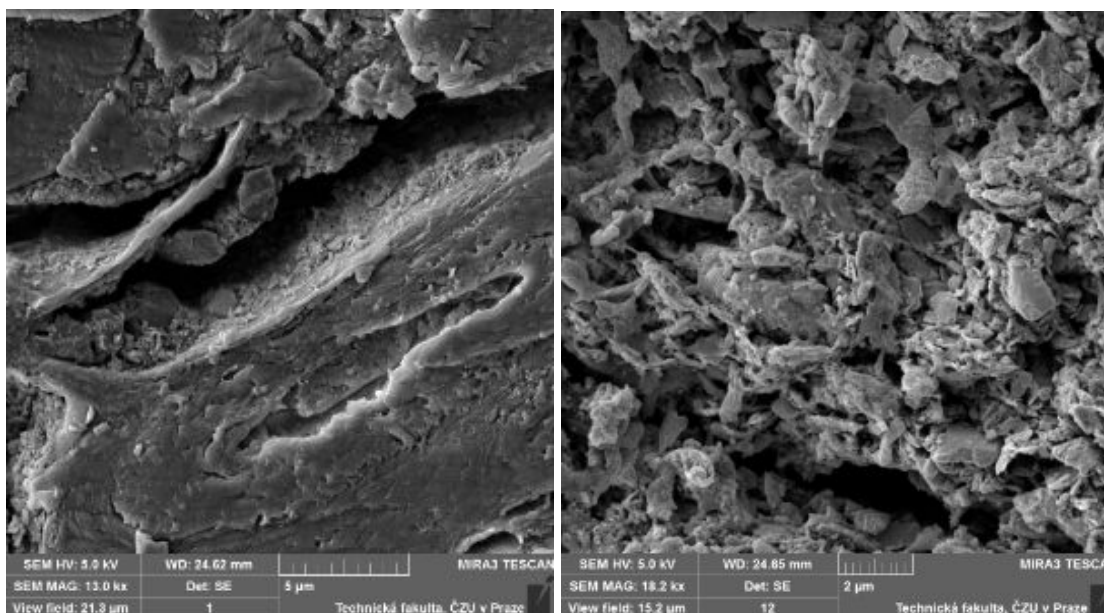
Zdroj: HABROVÁ, K. – VALÁŠEK, P. – et.al. Experimental characterization of degradation of reactive resin filled with organic microparticles. *16th International Scientific Conference - Engineering for rural development 24.05.2017, Latvia Univ Agr, Fac Engn, Jelgava, LATVIA, 2017. s. 635-640.*

## 5.1 Kompozitní směs s plnivem z pecek datlí

### 5.1.1 Částice připravené z pecek datlí

Tvar a velikost částic ovlivňuje kohezní, ale i adhezní charakteristiky kompozitního systému. Částice na bázi pecek datlí měly nepravidelný tvar, který podporuje mechanickou mezifázovou vazbu. Zároveň byl prostřednictvím elektronové mikroskopie posuzován povrch částic, snímky z elektronového mikroskopu uvádí Obr. 34. Díky detailním snímkům z elektronového mikroskopu lze vidět, že částice mají nepravidelný povrch prostoupený póry.

*Obr. 34. Morfologie částic připravených z pecek datlí.*

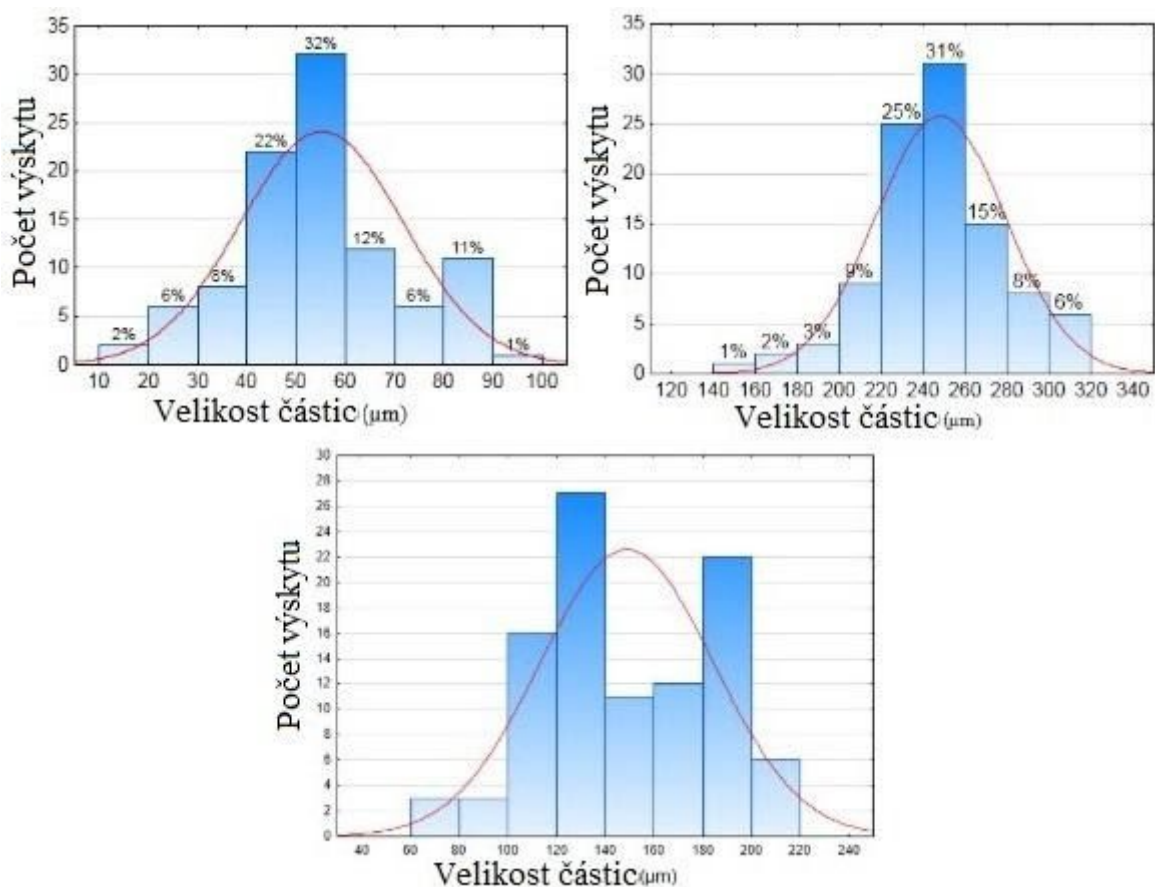


*Vlevo -Mag. 13.0 kx, vpravo - Mag. 18.2 kx*

*Zdroj: HABROVÁ, K. – VALÁŠEK, P. – et.al. Experimental characterization of degradation of reactive resin filled with organic microparticles. 16th International Scientific Conference - Engineering for rural development 24.05.2017, Latvia Univ Agr, Fac Engn, Jelgava, LATVIA, 2017. s. 635-640.*

Částice byly rozděleny do jednotlivých frakcí pomocí analytických sít a jejich konkrétní velikosti pro daný interval byly hodnoceny pomocí stereoskopického mikroskopu a jsou vyobrazeny pomocí histogramu na Obr. 35. Jak lze z histogramu vypořodovat, v intervalu 0-100  $\mu\text{m}$  jsou nejvíce zastoupeny částice o velikosti od 40 do 60  $\mu\text{m}$ . Pro interval 100-200  $\mu\text{m}$  se nejvíce vyskytují částice o velikosti 100 až 140  $\mu\text{m}$  a 180 až 200  $\mu\text{m}$ . V intervalu 200-300  $\mu\text{m}$  jsou nejvíce zastoupeny velikosti částic od 220 do 280  $\mu\text{m}$ .

Obr. 35 Histogram velikosti částic připravených z pecek datlí



Interval 0-100 $\mu\text{m}$  (vlevo), interval 100-200  $\mu\text{m}$  (uprostřed), interval 200-300  $\mu\text{m}$  (vpravo)

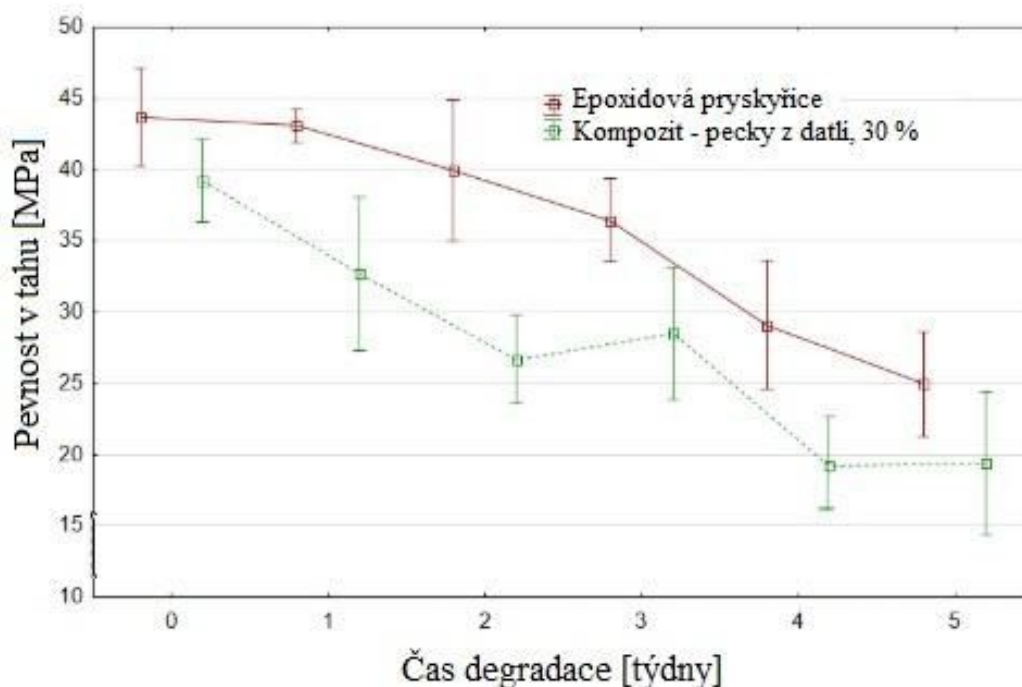
Zdroj: HABROVÁ, K; 2019, (archiv autorky)

## 5.1.2 Pevnost v tahu

Pro zjištění hodnot pevnosti v tahu byla zvolena velikost částic připravených z pecek datlí 0-100  $\mu\text{m}$ . Koncentrace plniva odpovídala 30 hm. %. Naměřené hodnoty byly zpracovány do grafu na Obr. 36, kde lze pozorovat porovnání poklesu neplněné pryskyřice s kompozitní směsí. Neplněná epoxidová pryskyřice dosahovala pevnosti v tahu  $43,66 \pm 3,26$  MPa. Inkluzí částic došlo k poklesu pevnosti o 4 MPa, tedy na hodnotu  $39,21 \pm 2,75$  MPa.

Po působení degradace se snížila pevnost neplněné epoxidové pryskyřice na hodnotu  $24,95 \pm 3,52$  MPa, tzn. pokles o 43 %. Pro kompozitní směs s plnivem z pecek z datlí došlo k poklesu na hodnotu  $19,38 \pm 4,79$  MPa, došlo tedy k poklesu pevnosti o 51 %.

Obr. 36 Závislost tahové pevnosti na délce degradace (0-100  $\mu\text{m}$ , pecky datlí)



Zdroj: HABROVÁ, K; 2019, (archiv autorky)

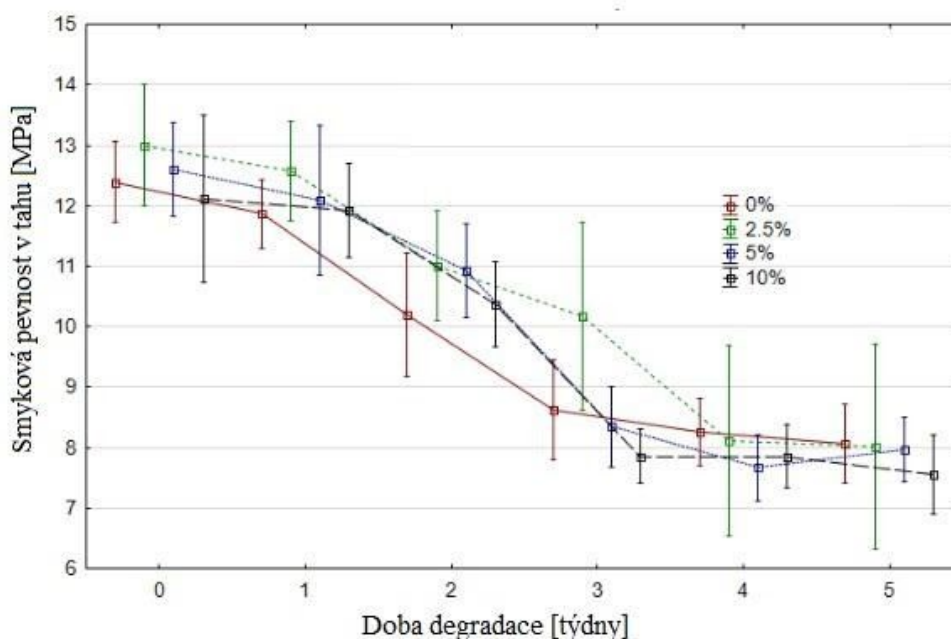
### 5.1.3 Smyková pevnost v tahu

Pro přehlednost naměřených hodnot jsou výsledky pevnosti ve smyku rozděleny pro jednotlivé intervaly velikosti částic zvlášť. Pro každý interval byl zhotoven graf poklesu pevnosti ve smyku, kde jsou porovnány hodnoty pro jednotlivé koncentrace s neplněnou epoxidovou pryskyřicí. V grafu je vždy vyznačena střední hodnota a její rozptyly. Červeně jsou označeny hodnoty neplněné epoxidové pryskyřice, zeleně pak kompozit s hmotnostním plněním 2,5 %, modře kompozit s hmotnostním plněním 5 % a černě kompozit s hmotnostním plněním 10 %.

#### Smyková pevnost v tahu po působení degradace - interval 0 - 100 $\mu\text{m}$

Výsledky závislosti pevnosti ve smyku na délce degradace jsou patrné z Obr. 37. Z obrázku je patrné, že inkluze částic 2,5 hm. % a 5 hm. % zvýšila hodnoty pevnosti ve smyku v porovnání s neplněnou epoxidovou pryskyřicí.

Obr. 37 Závislost smykové pevnosti na délce degradace (0 - 100  $\mu\text{m}$ , pecky datlí)



Zdroj: HABROVÁ, K. – VALÁŠEK, P. – et.al. Experimental characterization of degradation of reactive resin filled with organic microparticles. *16th International Scientific Conference - Engineering for rural development 24.05.2017, Latvia Univ Agr, Fac Engn, Jelgava, LATVIA, 2017. s. 635-640.*



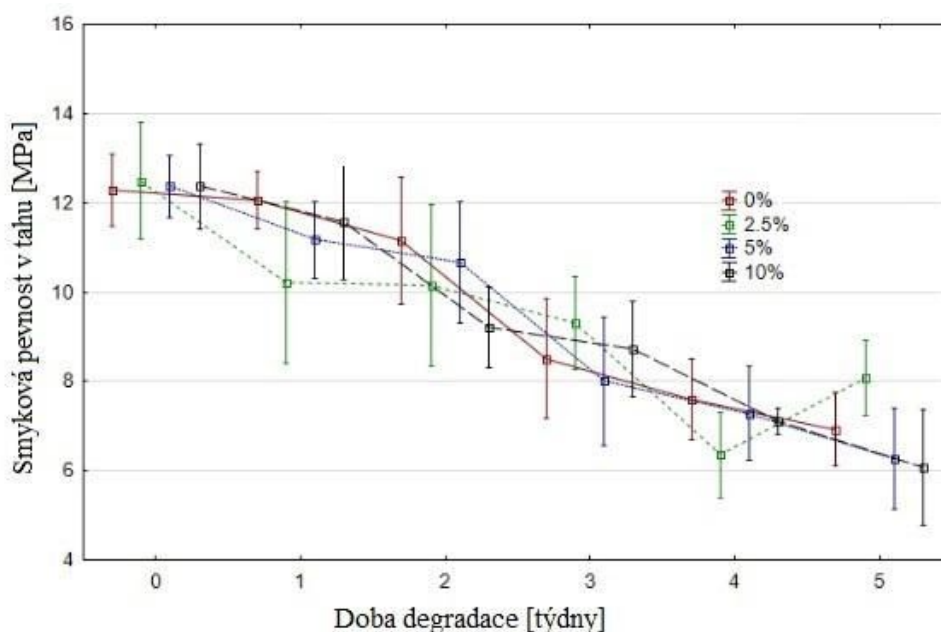
Degradace způsobená po referenčním intervalu 840 h (35 dní) snižuje pevnost v tahu epoxidové pryskyřice z  $12,39 \pm 0,58$  MPa na  $8,06 \pm 0,57$  MPa. Pro plněné systémy s hmotnostní koncentrací plniva 2,5 % došlo k poklesu z  $12,99 \pm 0,95$  MPa na hodnotu  $8,02 \pm 1,61$  MPa. U hmotnostní koncentrace plniva 5 % došlo k úbytku hodnot pevnosti ve smyku z  $12,60 \pm 0,68$  MPa na  $7,89 \pm 0,46$  MPa, u kompozitu s hmotnostní koncentrací 10 % pak došlo k poklesu z  $12,11 \pm 1,20$  MPa na  $7,55 \pm 0,57$  MPa.

Pevnost ve smyku neplněné epoxidové pryskyřice byla porovnána s pevností ve smyku plněných pryskyřic. Zároveň došlo ke statistickému porovnání, kde výsledky T-testu potvrdily, že mezi porovnávanými statistickými soubory není statisticky významný rozdíl ( $p=0,71$  pro koncentraci 5 %,  $p=0,64$  pro koncentraci 10 %).

### Smyková pevnost v tahu po působení degradace - interval 100 - 200 $\mu\text{m}$

Výsledky závislosti smykové pevnosti v tahu na délce degradace jsou patrné z Obr. 38. Z obrázku je patrné, že inkluze částic 2,5 hm. %, 5 hm. % a 10 % zvýšila hodnoty pevnosti ve smyku v porovnání s neplněnou epoxidovou pryskyřicí.

Obr. 38 Závislost smykové pevnosti na délce degradace (100 - 200  $\mu\text{m}$ , pecky datlí)



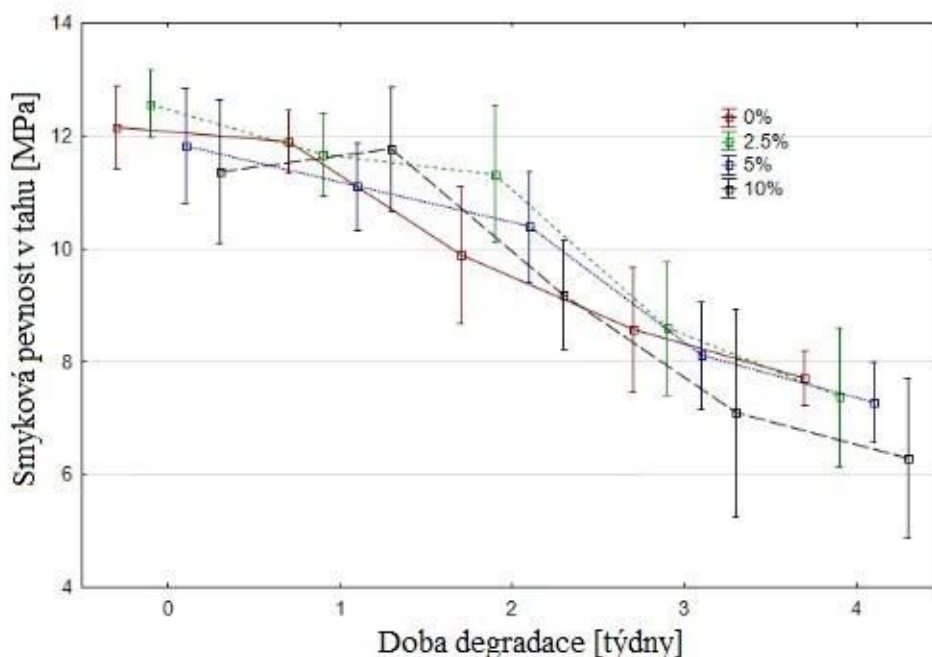
Zdroj: HABROVÁ, K; 2019, (archiv autorky)

Smyková pevnost neplněné pryskyřice na upraveném adherendu odpovídala hodnotě  $12,28 \pm 0,76$  MPa. Pevnost neplněné pryskyřice klesala úměrně s dobou degradace až na hodnotu  $6,92 \pm 0,78$  MPa, tj. pokles o 5,36 MPa. U pryskyřice plněné 2,5 % plniva byla hodnota smykové pevnosti před degradací  $12,48 \pm 1,24$  MPa, tato hodnota se snížila po pěti týdnech degradace na hodnotu  $8,08 \pm 0,80$  MPa, tj. pokles o 4,40 MPa. U pryskyřice plněné 5 % plniva byla hodnota smykové pevnosti před degradací  $12,37 \pm 0,66$  MPa, tato hodnota se snížila po 4 týdnech degradace na hodnotu  $6,26 \pm 1,08$  MPa, tj. pokles o 6,12 MPa. Pryskyřice plněná 10 % měla hodnotu pevnosti ve smyku před působením degradace  $12,37 \pm 0,91$  MPa, po působení degradace klesla tato hodnota na  $6,07 \pm 1,23$  MPa, tj. pokles o 6,3 MPa. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v Obr. 38.

### Smyková pevnost v tahu po působení degradace - interval 200 - 300 $\mu\text{m}$

V průběhu zatěžování zkušebních těles v degradační komoře došlo k výpadku stroje. Z tohoto důvodu trvalo působení degradace pouze čtyři týdny, zhodnocení smykové pevnosti v tahu je tedy testováno pouze po tuto dobu. Naměřené výsledky jsou uvedeny na Obr. 39.

Obr. 39 Závislost smykové pevnosti na délce degradace (200 - 300  $\mu\text{m}$ , pecky datlí)



Zdroj: HABROVÁ, K; 2019, (archiv autorky)

Smyková pevnost v tahu neplněné pryskyřice na upraveném adherendu odpovídala hodnotě  $12,15 \pm 0,65$  MPa. Pevnost neplněné pryskyřice klesala úměrně s dobou degradace až na hodnotu  $7,71 \pm 0,42$  MPa, tj. pokles o 4,43 MPa. U pryskyřice plněné 2,5 % plniva byla hodnota smykové pevnosti před degradací  $12,56 \pm 0,51$  MPa, tato hodnota se snížila po 4 týdnech degradace na hodnotu  $7,36 \pm 1,07$  MPa, tj. pokles o 5,17 MPa. U pryskyřice plněné 5 % plniva byla hodnota smykové pevnosti před degradací  $11,82 \pm 0,88$  MPa, tato hodnota se snížila po 4 týdnech degradace na hodnotu  $7,29 \pm 0,62$  MPa, tj. pokles o 4,54 MPa. Pryskyřice plněná 10 % měla hodnotu pevnosti ve smyku před působením degradace  $11,37 \pm 1,02$  MPa, po působení degradace klesla tato hodnota na  $6,29 \pm 1,35$  MPa.

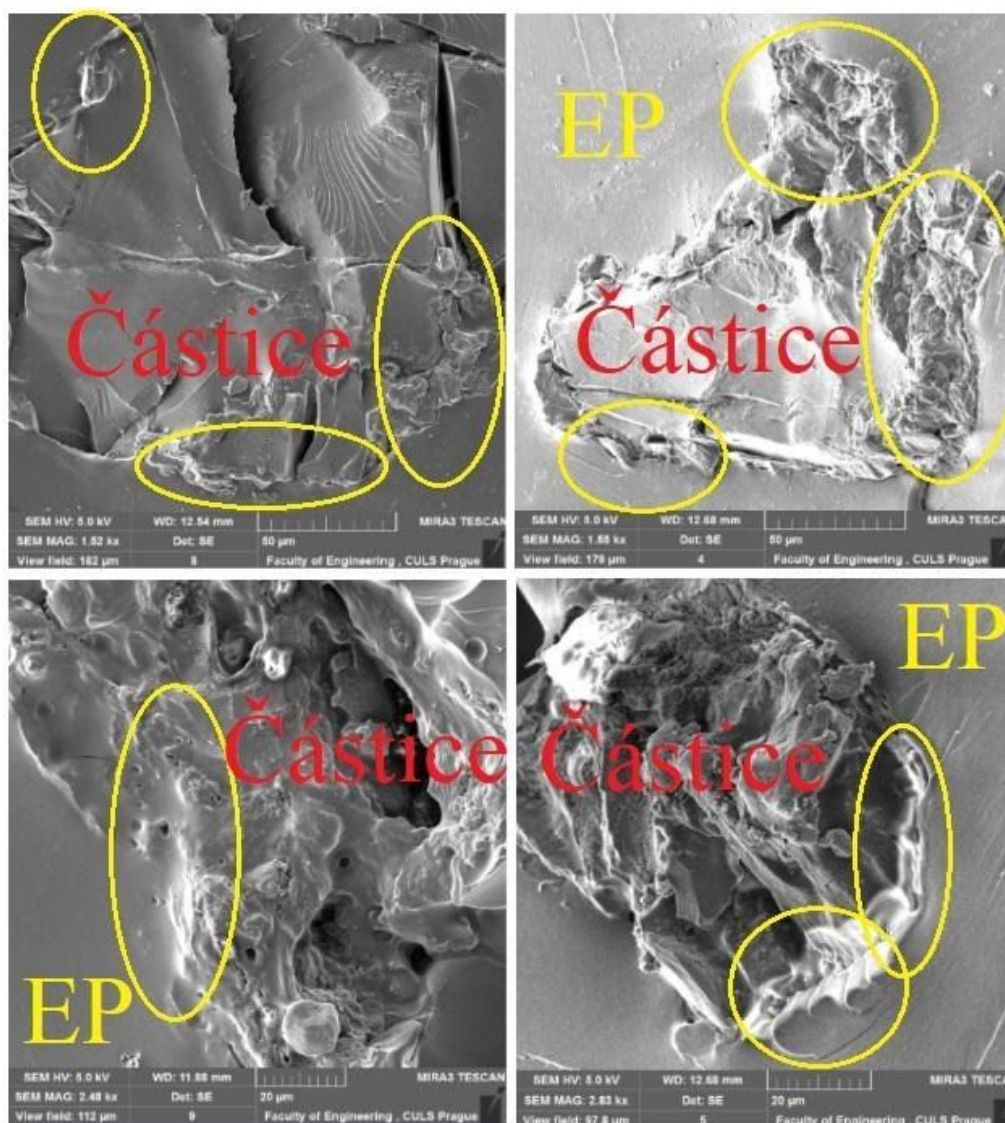
K ověření hypotézy, že zvolené organické částice neovlivňují smykovou pevnost použité epoxidové pryskyřice na ocelových adheredech, bylo využito statistické porovnání neplněné pryskyřice s pryskyřicí plněnou 2,5, 5 a 10 hmotnostními procenty částic z pecek datlí. Statistické ověření hypotézy na hladině významnosti 0,05 – parametry  $p=0,35$  pro kompozit s koncentrací 2,5 %,  $p=0,53$  pro kompozit s koncentrací 5 % a  $p=0,51$  pro kompozit s plněním 10 %.

### 5.1.4 Interakce mezi plnivem a matricí a lomová plocha

Interakce mezi adherendem a plněnou epoxidovou pryskyřicí a samotná mezifázová interakce byla hodnocena na základě snímků z elektronového mikroskopu.

Z pořízených snímků (viz. Obr. 40) je patrné, že většina částic byla dokonale smáčena použitou epoxidovou pryskyřicí - na snímcích lze vidět těsné spojení bez mezer mezi epoxidovou fází a částicemi. Optimální interakce je v obrázku zakroužkována.

Obr. 40 Detail mezifázové interakce - dokonalé smáčení částic

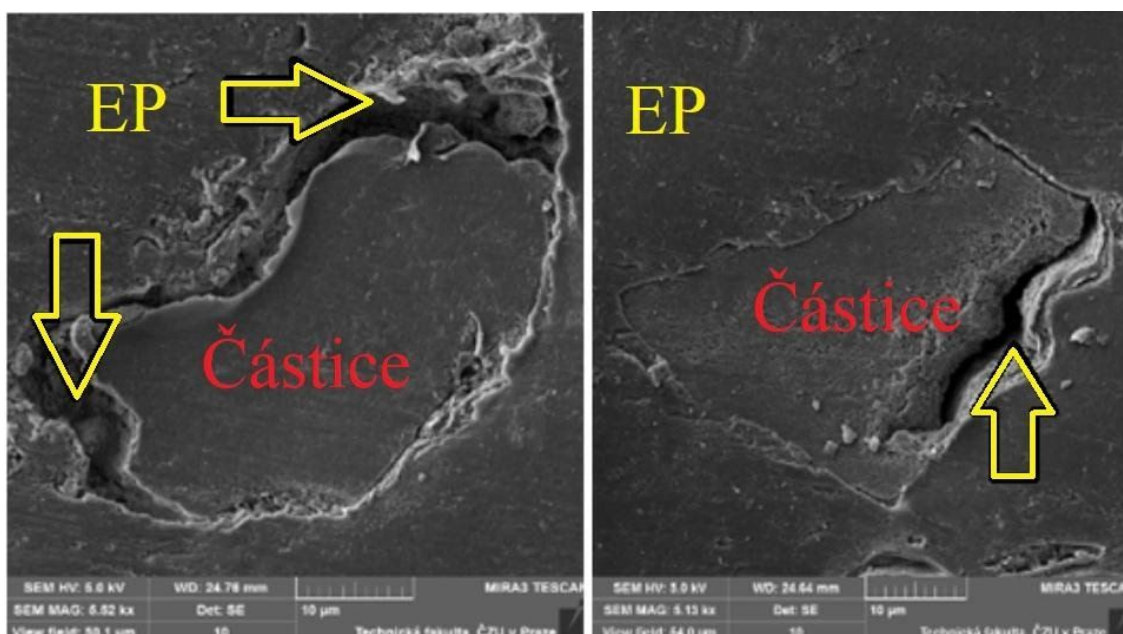


EP - epoxidová pryskyřice

Zdroj: HABROVÁ, K; 2019, (archiv autorky)

Ovšem na některých snímcích lze pozorovat viditelné mezery (označeno šipkou), které znamenají, že částice nebyly optimálně smáčeny (Obr. 41). Tato skutečnost byla způsobena tím, že nedocházelo k jakékoliv chemické či jiné úpravě částic před aplikací do pryskyřice, která by tak odstranila případné zbytky oleje. Povrchové úpravy částic nebyly využity z důvodu minimalizace ekologické a finanční zátěže.

*Obr. 41 Detail mezifázové interakce - nedokonalé smáčení částic*

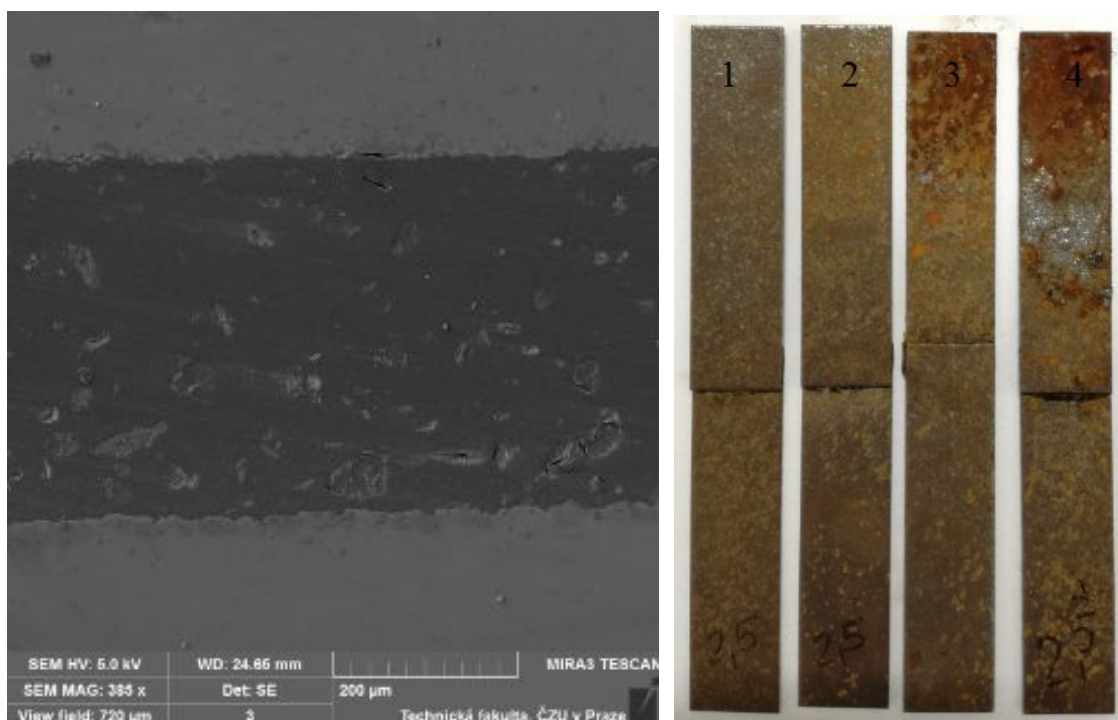


*EP - epoxidová pryskyřice*

*Zdroj: HABROVÁ, K. – VALÁŠEK, P. – et.al. Experimental characterization of degradation of reactive resin filled with organic microparticles. 16th International Scientific Conference - Engineering for rural development 24.05.2017, Latvia Univ Agr, Fac Engn, Jelgava, LATVIA, 2017. s. 635-640*

Obr. 42 (vlevo) ukazuje řez slepu, kde je patrná dobrá interakce mezi ocelovým podkladem a použitým plněným systémem. Typický charakter porušení lepeného spoje jeví známky adhezního porušení. U zkušebních těles po 4 týdnech degradace bylo na některých vzorcích patrné podkorodování lepeného spoje (viz. Obr. 42 vpravo). Vlivem degradace nedošlo ke změně adhezního typu porušení.

*Obr. 42 Řez slepem (lepeným spojem) a zkušební tělesa po působení degradace*



*a-Mag. 383 x (vlevo), zkušební tělesa po 4 týdnech degradace (vpravo)*

*Zdroj: HABROVÁ, K. – VALÁŠEK, P. – et.al. Experimental characterization of degradation of reactive resin filled with organic microparticles. 16th International Scientific Conference - Engineering for rural development 24.05.2017, Latvia Univ Agr, Fac Engn, Jelgava, LATVIA, 2017. s. 635-640*

### 5.1.5 Závěr

Analýza mezifázové interakce odhalila, že smáčení použitou epoxidovou pryskyřicí neprobíhá ve všech případech zcela optimálně. Úprava povrchu částic např. alkáliemi může mezifázovou interakci optimalizovat.

Provedený experiment prokázal, že přírodní částice vytvářejí s epoxidovými pryskyřicemi dobré interakce, které vedou k tvorbě kompozitních systémů s požadovanými vlastnostmi – nedocházelo ke snížení smykové pevnosti – tento předpoklad potvrzuje řadu prací (RUGGIERO et.al., 2016; RENNER et.al., 2010). Působením degradačních procesů docházelo vždy ke snížení hodnot pevnosti ve smyku, pokles však koreluje s naměřenými hodnotami pro neplněnou pryskyřici. Po vyhodnocení statistickou analýzou lze konstatovat, že nedocházelo ke statisticky prokazatelnému poklesu pevnosti ve smyku. Zhodnocení platí pro všechny tři zvolené intervaly velikostí částic (0-100  $\mu\text{m}$ , 100-200  $\mu\text{m}$  a 200-300  $\mu\text{m}$ ), a zároveň pro všechny zvolené koncentrace (2,5, 5 a 10 %)

Popsaný způsob využití přírodních sekundárních materiálů je citlivý k životnímu prostředí. Částice připravené z pecek z procesu zpracování plodů rostliny Phoenix Dactylifera mohou například substituovat využití, které je docíleno u dřevní moučky.

Procentuální pokles hodnot smykové pevnosti v tahu pro všechny koncentrace a intervaly jsou uvedeny v Tab. 12, hodnoty v intervalu velikosti částic 200-300  $\mu\text{m}$  jsou uvedeny po 4 týdnech působení degradace, jelikož došlo k selhání degradační komory v průběhu pátého týdne působení.

Tab. 12 Procentuální pokles smykové pevnosti v tahu po 5 týdnech degradace - pecky datlí

	0 %	2,5 %	5 %	10 %
0 - 100 $\mu\text{m}$	35 %	38 %	37 %	38 %
100 - 200 $\mu\text{m}$	44 %	35 %	50 %	51 %
200 - 300 $\mu\text{m}^*$	37 %	41 %	38 %	45 %

\* Hodnoty po 4 týdnech degradace

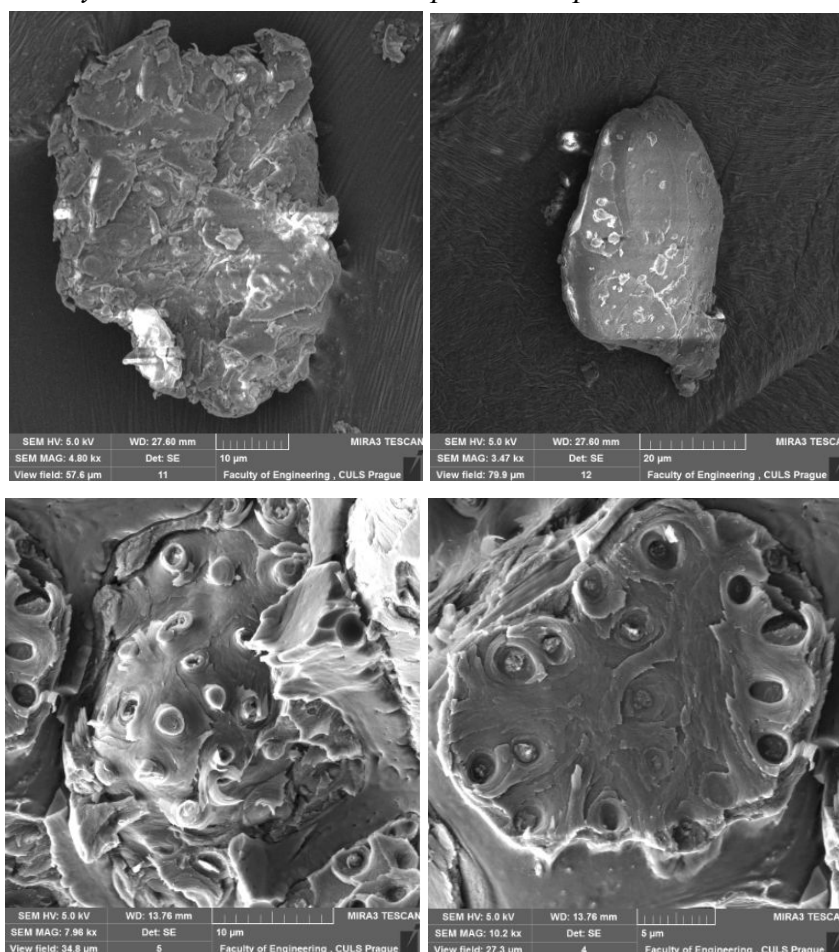
Zdroj: HABROVÁ, K; 2019, (archiv autorky)

## 5.2 Kompozitní systém s plnivem ze skořápek kokosu

### 5.2.1 Částice ze skořápek kokosu

Morfologie částic na bázi kokosu byla vyhodnocena elektronovou mikroskopií (viz Obr. 43). Částice byly nejprve pozlaceny, aby se zabránilo jejich nabití. Analýza tvaru částic potvrdila jejich předpokládaný nepravidelný tvar. Právě nepravidelný tvar částic napomáhá mechanickému spojování - umístění částice v matici, stejně tak dobré smáčení (interakce) mezi použitou maticí a plnivem.

Obr. 43 Snímky z elektronového mikroskopu - tvar a povrch částic z kokosu



Mag. 4.80 kx (vlevo nahoře), Mag. 3.47 kx (vpravo nahoře)

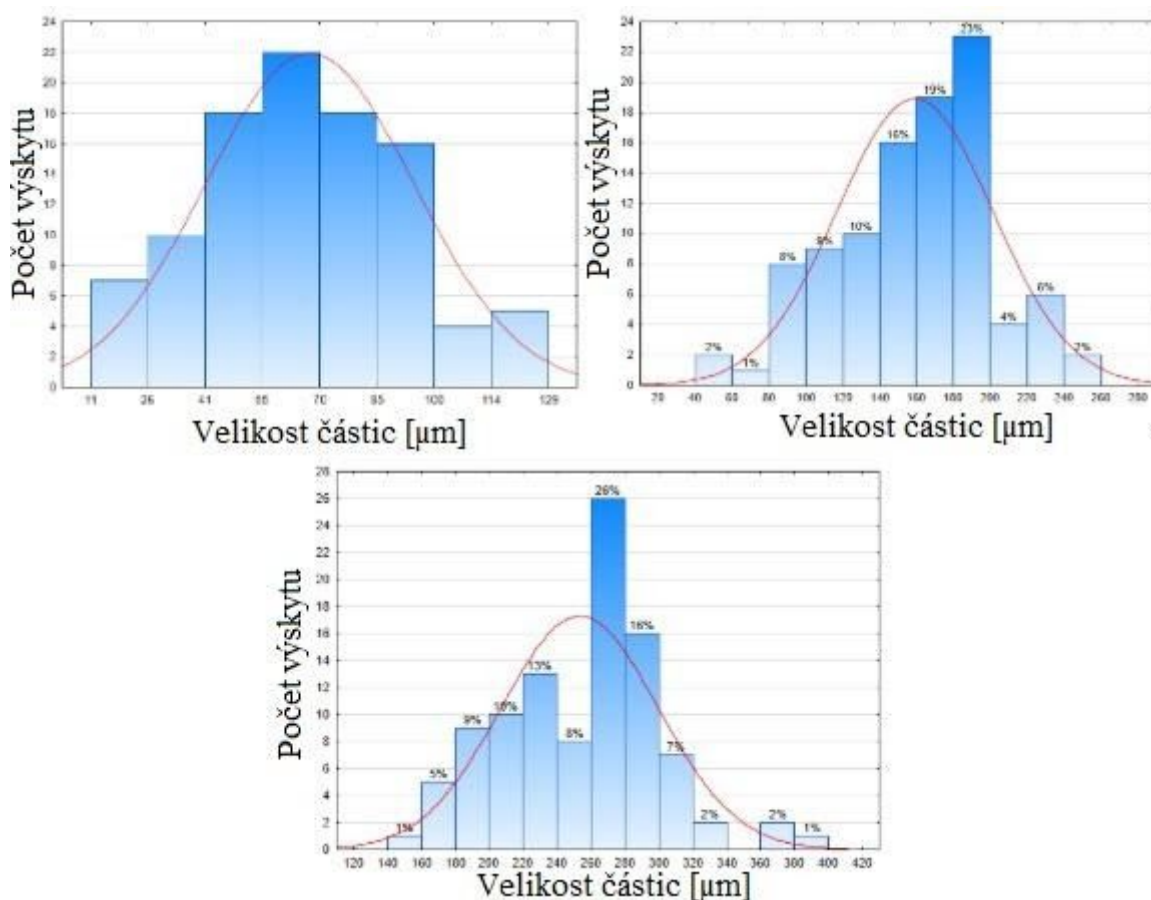
Mag. 7.96 kx (vlevo dole), Mag. 10.2 kx (vpravo dole)

Zdroj: HABROVÁ, K. et.al. Experimental description of the aging of the coconut shell powder/epoxy composite. *Lecture Notes in Electrical Engineering, International Conference on Manufacturing Engineering and Materials (ICMEM) 18.06.2018, Novy Smokovec, SLOVAKIA*. Pleiades Publishing, 2019. s. 456-464.



Částice byly prosety pomocí analytických sít. U nepravidelných částic nelze zcela eliminovat fakt, že okem analytických sít projdou částice, které mají jednu stranu částice delší než je stanovený interval. Zastoupení jednotlivých velikostí částic pro dané frakce jsou vyobrazeny na Obr. 44. V intervalu 0 - 100  $\mu\text{m}$  byly nejvíce zastoupeny částice o velikosti 40 až 100  $\mu\text{m}$ . v intervalu 100 - 200  $\mu\text{m}$  bylo nejvíce částic o velikosti 140 až 200  $\mu\text{m}$  a v intervalu 200 - 300  $\mu\text{m}$  byly nejvíce zastoupeny částice o velikost 260 - 300  $\mu\text{m}$ .

Obr. 44 Histogram velikosti částic připravených ze skořápek kokosu



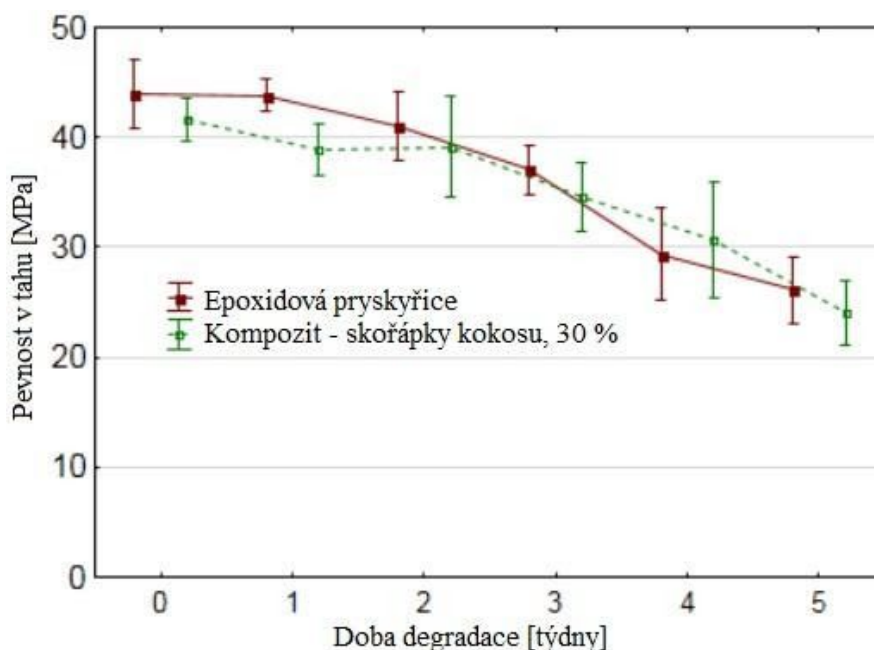
Zdroj: HABROVÁ, K. et.al. Experimental description of the aging of the coconut shell powder/epoxy composite. *Lecture Notes in Electrical Engineering, International Conference on Manufacturing Engineering and Materials (ICMEM) 18.06.2018, Novy Smokovec, SLOVAKIA*. Pleiades Publishing, 2019. s. 456-464.

## 5.2.2 Pevnost v tahu

Pro zjištění hodnot pevnosti v tahu byla zvolena velikost částic připravených z pecek datlí 0-100  $\mu\text{m}$ . Koncentrace plniva odpovídala 30 %. Pevnost v tahu neplněné pryskyřice, která se v oblasti strojírenství využívá k vakuové infuzi, dosahovala  $44,00 \pm 2,68$  MPa. Vlivem inkluze částic došlo ke snížení pevnosti ve smyku o 2,33 MPa na hodnotu  $41,67 \pm 1,70$  MPa, avšak  $p = 0,13$  (Obr. 45).

Pevnost v tahu pryskyřice pro vakuovou infuzi poklesla po 5 týdnech degradace na hodnotu  $26,08 \pm 2,62$  MPa a u kompozitu s mikročásticemi ze skořápek kokosu na hodnotu  $24,07 \pm 2,53$  MPa. Procentuálně došlo k poklesu pevnosti v tahu neplněné pryskyřice pro vakuovou infuzi o 40,7 % a u kompozitu s plněním kokosovými částicemi o 42,2 %.

Obr. 45 Závislost tahové pevnosti na délce degradace (0-100  $\mu\text{m}$ , skořápky kokosu)



Zdroj: HABROVÁ, K. et.al. Experimental description of the aging of the coconut shell powder/epoxy composite. *Lecture Notes in Electrical Engineering, International Conference on Manufacturing Engineering and Materials (ICMEM) 18.06.2018, Novy Smokovec, SLOVAKIA*. Pleiades Publishing, 2019. s. 456-464.

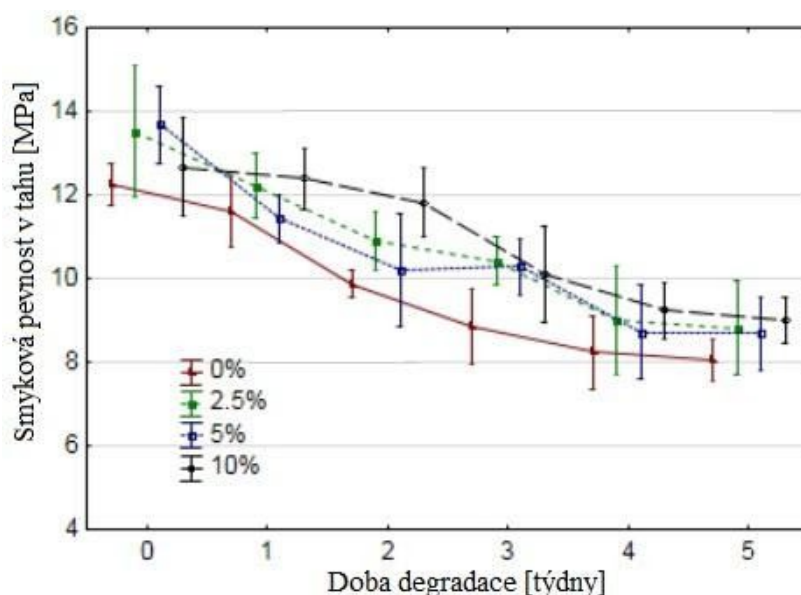
### 5.2.3 Pevnost ve smyku

#### Smyková pevnost v tahu po působení degračních procesů - interval 0 - 100 $\mu\text{m}$

Pevnost ve smyku neplněné pryskyřice dosahovala hodnoty  $12,38 \pm 0,38$  MPa. Inkluze plniva ve formě kokosového prášku navýšila pevnost ve smyku, po statistickém ověření však v případě inkluze 2,5 % nedošlo ke statisticky významnému nárůstu pevnosti ve smyku ( $p=0,16$ ), v případě inkluze 5 % plniva došlo ke statisticky prokazatelnému navýšení pevnosti ve smyku o 12 % (tj. 1,5 MPa,  $p = 0,01$ ), v případě inkluze 10 % nedošlo ke statisticky významné změně ( $p = 0,28$ ).

U neplněné pryskyřice se snížila vlivem degradace po celém cyklu smyková pevnost z  $12,25 \pm 0,46$  MPa na hodnotu  $8,11 \pm 0,85$  MPa. U plněných pryskyřic mikročásticemi připravenými z kokosových ořechů poklesla smyková pevnost z  $13,51 \pm 1,50$  MPa na hodnotu  $8,81 \pm 0,98$  MPa (2,5 %). Pro plnění 5 % poklesla hodnota smykové pevnosti z  $13,68 \pm 0,87$  MPa na hodnotu  $8,68 \pm 0,74$  MPa. Pro systém s plněním 10 % poklesla hodnota smykové pevnosti z  $12,67 \pm 1,12$  MPa na  $9,02 \pm 0,48$  MPa. Pokles hodnot je vyobrazen na Obr. 46.

Obr. 46 Závislost smykové pevnosti na délce degradace (0 - 100  $\mu\text{m}$ , kokos)

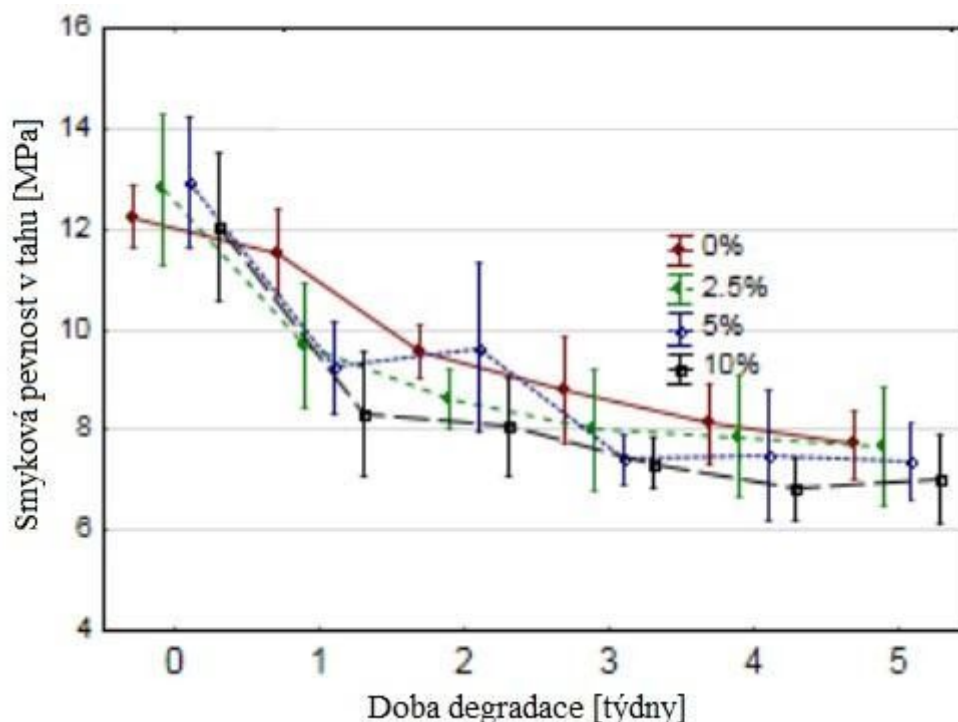


Zdroj: HABROVÁ, K. et.al. Experimental description of the aging of the coconut shell powder/epoxy composite. *Lecture Notes in Electrical Engineering, International Conference on Manufacturing Engineering and Materials (ICMEM) 18.06.2018, Nový Smokovec, SLOVAKIA*. Pleiades Publishing, 2019. s. 456-464.

### Pevnost ve smyku po působení degradačních procesů - interval 100 - 200 $\mu\text{m}$

Pevnost ve smyku neplněné pryskyřice dosahovala hodnoty  $12,22 \pm 0,59$  MPa. Pevnost neplněné epoxidové pryskyřice klesala úměrně s dobou degradace až na hodnotu  $7,72 \pm 0,65$  MPa, tj. pokles o 4,50 MPa. U pryskyřice plněné 2,5 % plniva byla hodnota smykové pevnosti před degradací  $12,79 \pm 1,42$  MPa, tato hodnota se snížila po 5 týdnech degradace na hodnotu  $7,67 \pm 1,15$  MPa, tj. pokles o 5,12 MPa. U pryskyřice plněné 5 % plniva byla hodnota smykové pevnosti před degradací  $12,93 \pm 1,25$  MPa, tato hodnota se snížila po 5 týdnech degradace na hodnotu  $7,35 \pm 0,73$  MPa, tj. pokles o 5,58 MPa. Pryskyřice plněná 10 % měla hodnotu pevnosti ve smyku před působením degradace  $12,03 \pm 1,42$  MPa, po působení degradace klesla tato hodnota na  $7,03 \pm 0,86$  MPa, tj. pokles o 5,00 MPa. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v Obr. 47.

Obr. 47 Závislost smykové pevnosti na délce degradace (100 - 200  $\mu\text{m}$ , kokos)

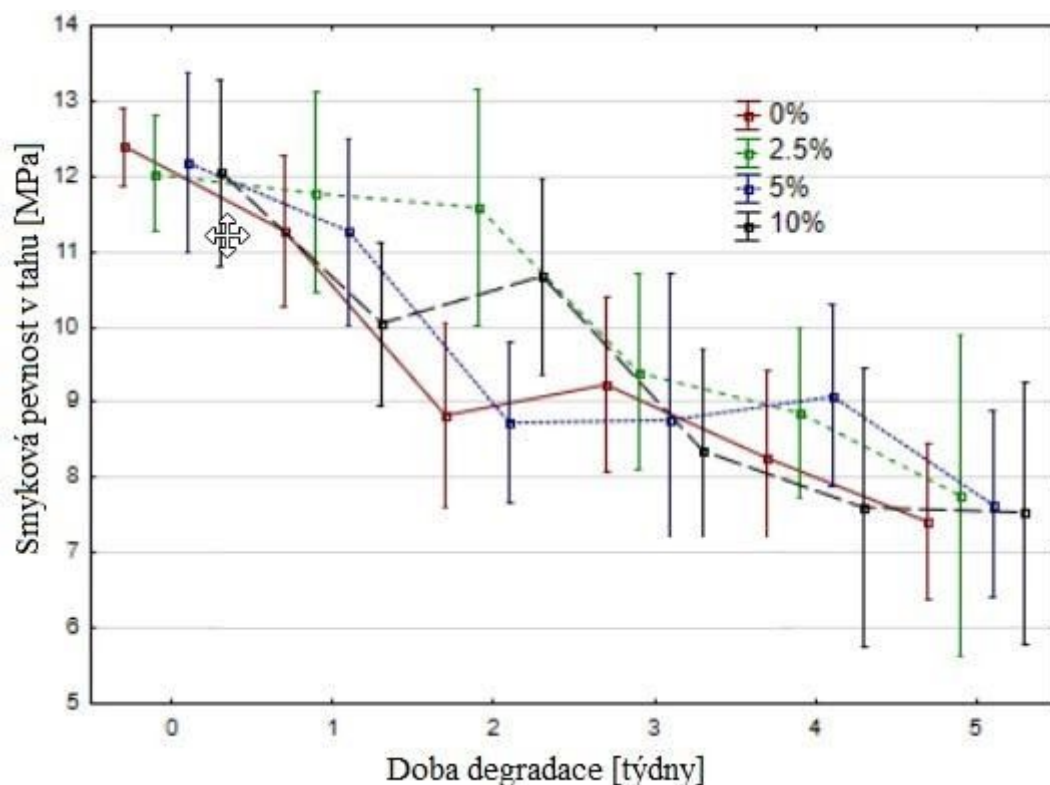


Zdroj: HABROVÁ, K; 2019, (archiv autorky)

### Pevnost ve smyku po působení degradačních procesů - interval 200-300 $\mu\text{m}$

Smyková pevnost neplněné pryskyřice na upraveném adherendu odpovídala hodnotě  $12,39 \pm 0,48$  MPa. Pevnost neplněné pryskyřice klesala úměrně s dobou degradace až na hodnotu  $7,41 \pm 0,98$  MPa, tj. pokles o 4,98 MPa. U pryskyřice plněné 2,5 % plniva byla hodnota smykové pevnosti před degradací  $12,04 \pm 0,74$  MPa, tato hodnota se snížila po 5 týdnech degradace na hodnotu  $7,77 \pm 2,04$  MPa, tj. pokles o 4,27 MPa. U pryskyřice plněné 5 % plniva byla hodnota smykové pevnosti před degradací  $12,18 \pm 1,14$  MPa, tato hodnota se snížila po 5 týdnech degradace na hodnotu  $7,64 \pm 1,17$  MPa, tj. pokles o 4,54 MPa. Pryskyřice plněná 10 % měla hodnotu pevnosti ve smyku před působením degradace  $12,05 \pm 1,18$  MPa, po působení degradace klesla tato hodnota na  $7,53 \pm 1,67$  MPa, tj. pokles o 4,52 MPa. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v Obr. 48.

Obr. 48 Závislost smykové pevnosti na délce degradace (200 - 300  $\mu\text{m}$ , kokos)

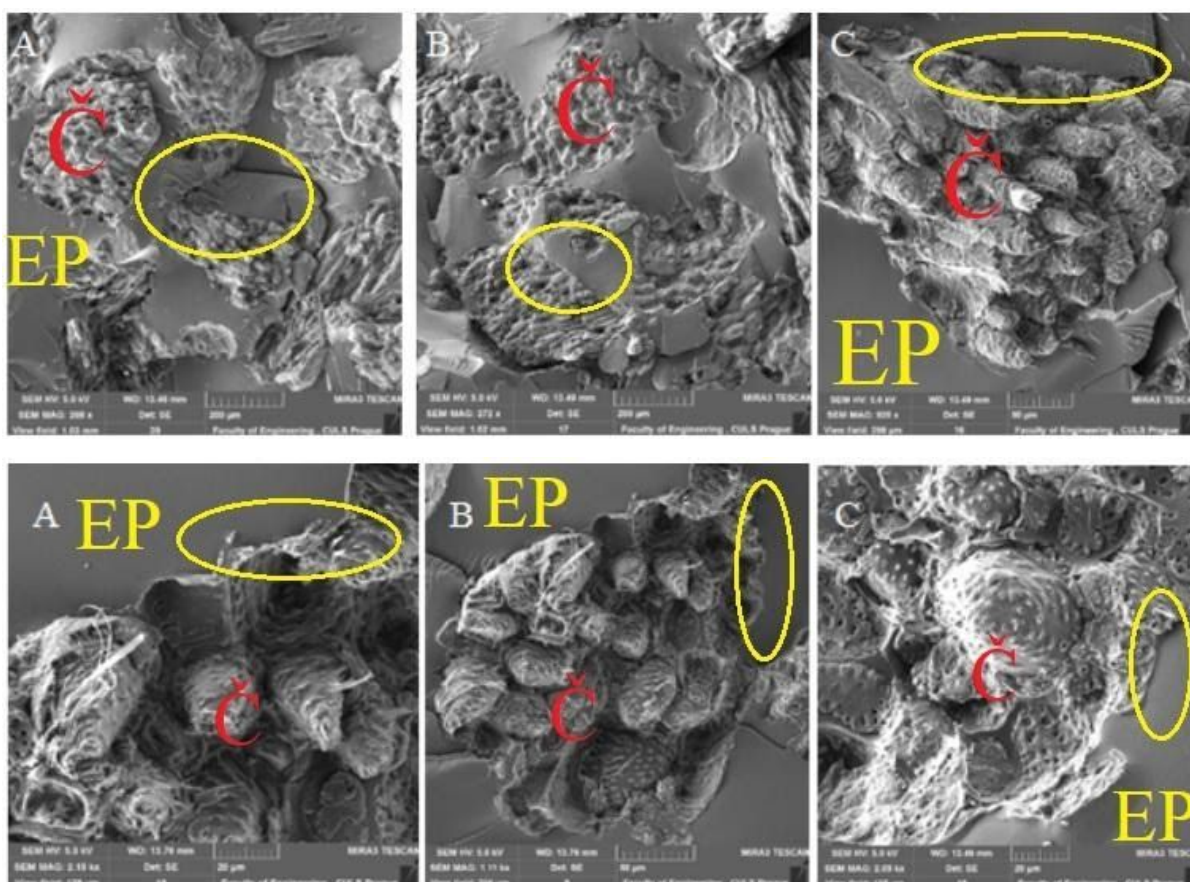


Zdroj: HABROVÁ, K; 2019, (archiv autorky)

## 5.2.4 Interakce plniva s matricí

Mezifázová interakce mezi částicemi a epoxidovou matricí byla hodnocena prostřednictvím elektronové mikroskopie, která dokazuje, že vzniklé mikročástice jsou dobře smáčeny použitou epoxidovou pryskyřicí. Detailně jsou zobrazeny interakce mezi epoxidovou pryskyřicí a částicemi ze skořápek kokosu na Obr. 49, kde lze vidět dokonalé smáčení pryskyřicí bez nežádoucích mezer, vybrané optimální interakce jsou zvýrazněny zakroužkováním.

Obr. 49 Interakce mezi epoxidovou pryskyřicí a částicemi ze skořápek kokosu

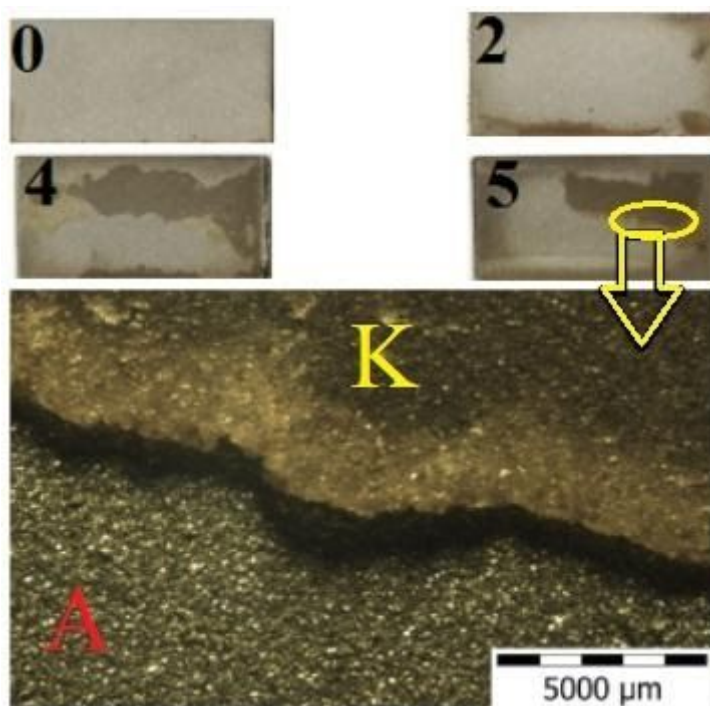


Horní obr.: Mag. 269 x (vlevo), Mag. 272 x (uprostřed), Mag. 925 x (vpravo),  
Dolní obr.: Mag. 2.15 kx (vlevo), Mag. 1.11 kx (uprostřed), Mag. 2.05 kx (vpravo),  
Č - částice, EP - epoxidová pryskyřice

Zdroj: HABROVÁ, K. et.al. Experimental description of the aging of the coconut shell powder/epoxy composite. *Lecture Notes in Electrical Engineering, International Conference on Manufacturing Engineering and Materials (ICMEM) 18.06.2018, Novy Smokovec, SLOVAKIA*. Pleiades Publishing, 2019. s. 456-464.

Dominantním typem porušení zkušebních těles bylo adhezivní porušení. Úplné adhezivní porušení je patrné na Obr. 52, označení 0 (před působením degradace), kde je vidět plocha ocelového adherendu v místě spoje bez známek kompozitní směsi. V průběhu degradace se tento typ porušení výrazně neměnil. Označení 2 zobrazuje typ porušení po dvou týdnech působení degradace, kde je také patrné adhezivní porušení. Po čtyřech a pěti týdnech působení degradace (označení 4 a 5) lze pozorovat, že místy docházelo ke kombinovanému adhezivně-kohezivnímu typu porušení, kde na ocelovém adherendu zůstaly části kompozitu. Na degradovaných adheredech byl s narůstajícím počtem degradačních cyklů pozorovatelný jev podkorodování, viz. Obr. 50 – plochy slepu (25 x 12,5 mm) a detail plochy slepu (snímáno stereoskopickým mikroskopem).

*Obr. 50 Porovnání adhezivního typu porušení pro zkušební tělesa – pevnost ve smyku*



*A - adherend, K - kompozit, 0, 2, 4 a 5 je počet týdnů degradace*

*Zdroj: HABROVÁ, K. et.al. Experimental description of the aging of the coconut shell powder/epoxy composite. Lecture Notes in Electrical Engineering, International Conference on Manufacturing Engineering and Materials (ICMEM) 18.06.2018, Novy Smokovec, SLOVAKIA. Pleiades Publishing, 2019. s. 456-464.*

### 5.2.5 Závěr

Výsledky potvrzují, že organická částicová plniva mohou tvořit odpovídající interakce s polymerními matricemi. V souladu se závěry autorů RENNER et.al. (2010) a SHIVAMURTHY et.al. (2014) tak mohou snižovat výslednou cenu materiálu, což bylo prokázáno popisem mezifázového rozhraní elektronovou mikroskopií. Experimenty neprokázaly výraznou závislost stárnutí kompozitů ze skořápek kokosu (smyková pevnost) v závislosti na obsahu plniva, jež popisuje SREEJITH et.al. 2017. Přítomnost mikročástic ze skořápek kokosu výrazně neovlivňoval změnu sledovaných charakteristik v průběhu degradace kompozitů ve srovnání s neplněnými epoxidy. Pokles smykové pevnosti pro jednotlivé velikosti mikročástic a zvolené koncentrace je uveden v procentech v Tab. 13.

*Tab. 13 Procentuální pokles pevnosti ve smyku po 5 týdnech degradace - skořápky kokosu*

	0 %	2,5 %	5 %	10 %
0 - 100 $\mu\text{m}$	34 %	35 %	37 %	29 %
100 - 200 $\mu\text{m}$	37 %	40 %	43 %	42 %
200 - 300 $\mu\text{m}$	40 %	35 %	37 %	38 %

*Zdroj: HABROVÁ, K; 2019, (archiv autorky)*

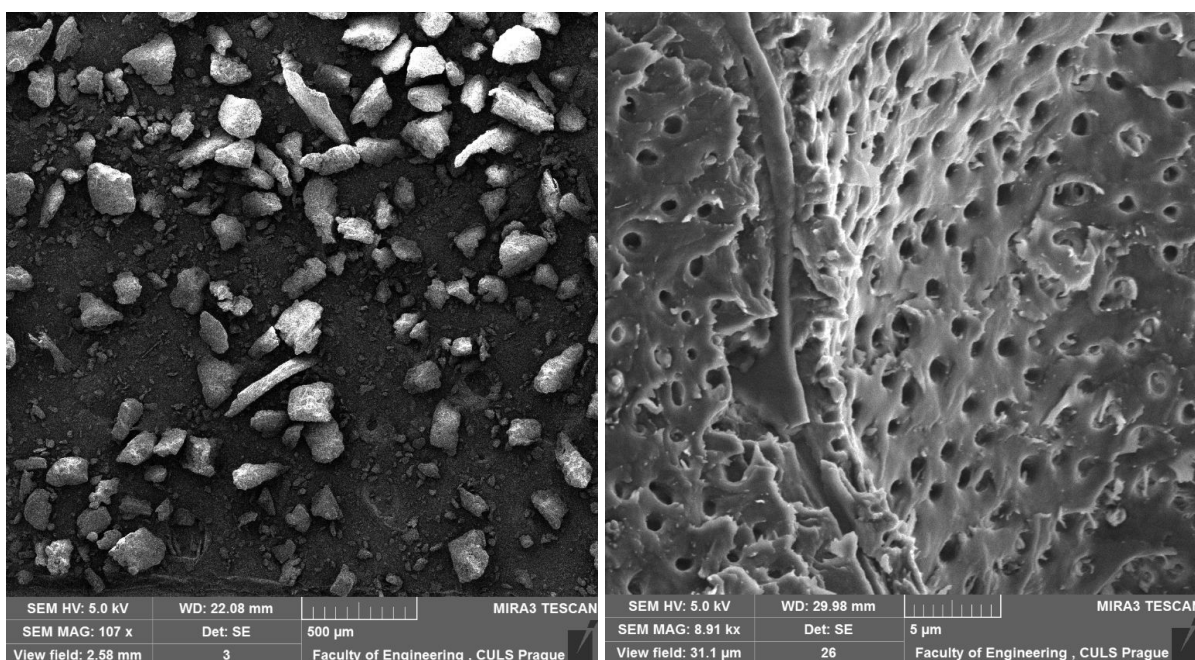


## 5.3 Kompozitní systém s plnivem ze skořápek jádra palmy olejné

### 5.3.1 Částice ze skořápek jádra plodu palmy olejné

Tvar částic byl nepravidelný – viz Obr. 51 (vlevo). Povrch částic vykazuje stejné vlastnosti jako většina skořápek ořechů, na povrchu byly pozorovatelné póry viz. Obr. 51 (vpravo). Mezi částicemi byly pozorovány i částice, které svým charakterem a morfologií odpovídaly vláknům, což bylo způsobeno vláknovým charakterem povrchu skořápek.

Obr. 51 Částice ze skořápek jádra plodu palmy olejné

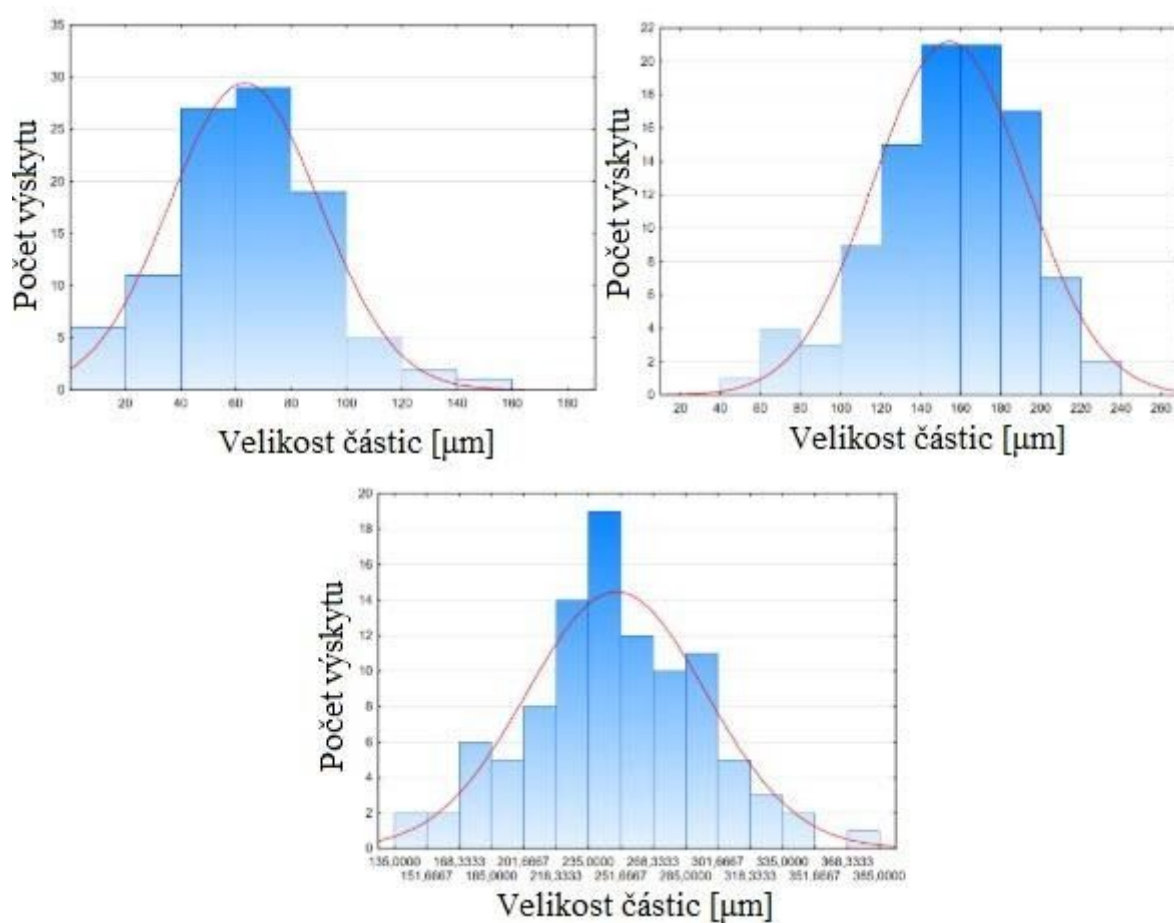


*Nepravidelný tvar částic (vlevo), detail povrchu částice s póry (vpravo)*

*Zdroj: VALÁŠEK, P. - HABROVÁ, K - MÜLLER, M. Experimental description of aging of palm oil kernel shell powder/epoxy composite. 2019. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, volume 617, page 12009.*

Přesná velikost částic byla určena prostřednictvím elektronové a stereoskopické mikroskopie. Pro interval do 100  $\mu\text{m}$  průměrná velikost částic odpovídala  $58 \pm 29 \mu\text{m}$ , pro interval 100-200  $\mu\text{m}$  průměrná velikost částic odpovídala  $154 \pm 20 \mu\text{m}$ , pro interval 200-300  $\mu\text{m}$  odpovídala průměrná velikost částic  $267 \pm 48 \mu\text{m}$ . Rozměrová analýza frakcionalizovaných částic z plodu palmy olejn $\acute{e}$  je vyzobrazena pomocí histogramu na Obr. 52.

Obr. 52 Histogram velikosti částic připravených ze skořápek plodu palmy olejn $\acute{e}$

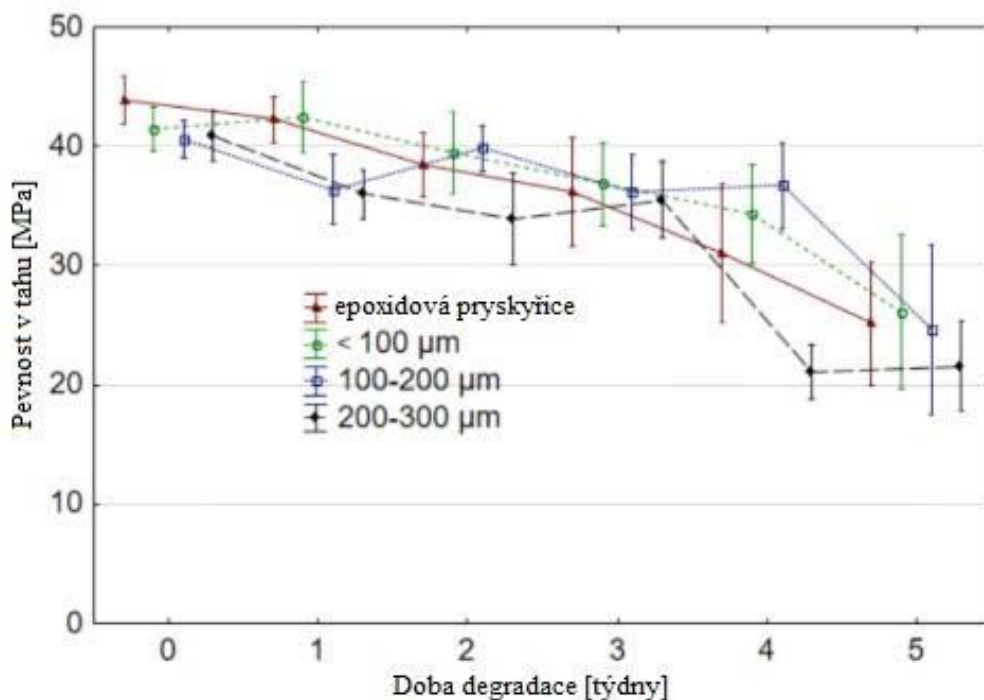


Zdroj: HABROVÁ, K; 2019, (archiv autorky)

### 5.3.2 Pevnost v tahu

V rámci experimentálního programu s částicemi ze skořápek jádra plodu palmy olejné byly provedeny zkoušky tahové pevnosti nejen pro interval 0-100  $\mu\text{m}$ , ale díky většímu množství získaného plniva se provedly zkoušky pro intervaly 100-200  $\mu\text{m}$  a 200-300  $\mu\text{m}$ . Díky těmto výsledkům je možné navíc porovnat vliv velikosti částic na tahové vlastnosti kompozitního systému. Pro každý interval bylo hmotnostní plnění 30 %. Na Obr. 53 je zobrazen pokles hodnot tahové pevnosti po působení degradace, kde červeně je označena neplněná epoxidová pryskyřice, zeleně jsou vyznačeny hodnoty pro kompozitní systém s velikostí částic 0-100  $\mu\text{m}$ , modře jsou vyznačeny hodnoty pevnosti pro kompozitní systém s velikostí částic 100-200  $\mu\text{m}$  a černě je označen kompozit s velikostí částic 200-300  $\mu\text{m}$ .

Obr. 53 Závislost tahové pevnosti na délce degradace (skořápky jádra palmy olejné)



Zdroj: HABROVÁ, K; 2019, (archiv autorky)

Pevnost v tahu neplněné pryskyřice odpovídala  $42,55 \pm 2,25$  MPa, inkluzí částic z pokrutin palmy olejné docházelo ke snížení pevnosti v tahu o 2,4 MPa, tedy na hodnotu  $40,15 \pm 2,21$  MPa ( $< 100 \mu\text{m}$ ), o 3,3 MPa na hodnotu  $39,25 \pm 1,72$  MPa ( $100-200 \mu\text{m}$ ) a snížení o 3,1 MPa na hodnotu  $39,45 \pm 2,83$  MPa ( $200-300 \mu\text{m}$ ). Neplněná pryskyřice po 35 cyklech klesla na hodnotu  $25,16 \pm 4,90$  MPa (snížení pevnosti o 18.7 MPa, pokles o 41 %).

U kompozitních systémů byl pozorován obdobný pokles pevnosti v tahu, pro interval  $0-100 \mu\text{m}$  klesla hodnota tahové pevnosti na  $26,03 \pm 5,11$  MPa, tzn. pokles o 35 %. V intervalu  $100-200 \mu\text{m}$  došlo k poklesu hodnot na  $24,92 \pm 5,25$  MPa, pokles o 37 %. Pro interval  $200-300 \mu\text{m}$  klesla hodnota tahové pevnosti na  $21,8 \pm 3,17$  MPa, tedy pokles o 45 %.

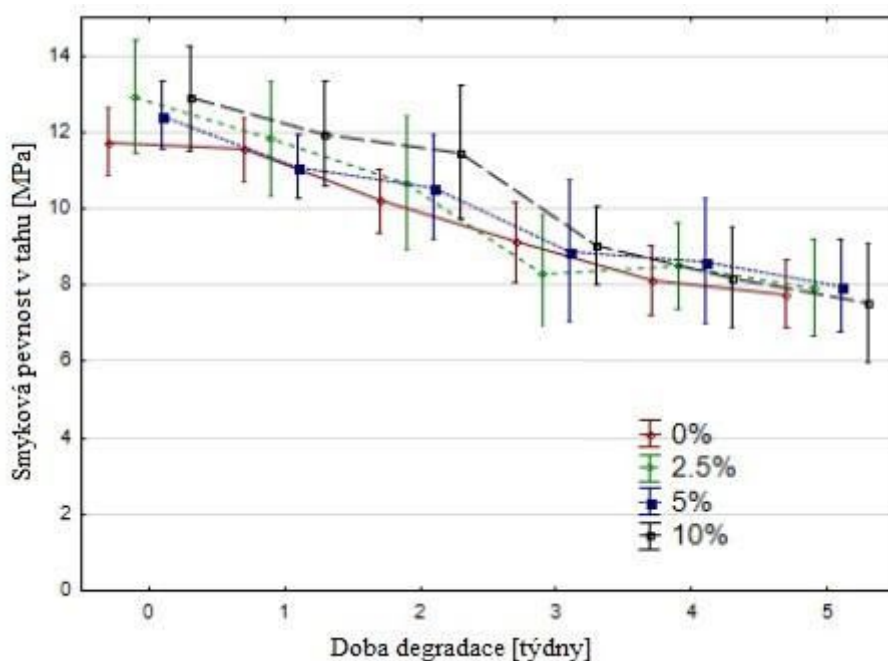
### 5.3.3 Pevnost ve smyku

#### Pevnost ve smyku po působení degradačních procesů - interval 0-100 $\mu\text{m}$

Pevnost ve smyku neplněné pryskyřice dosahovala hodnoty  $11,75 \pm 0,85$  MPa. Inkluze plniva ve formě částic z pokrutin skořápek palmy olejné se zvýšila pevnost ve smyku, a to o 1,18 MPa pro hmotnostní koncentraci plniva 2,5 %, o 0,70 MPa pro hmotnostní koncentraci 5 % a o 1,13 MPa pro hmotnostní koncentraci 10 %.

U neplněné pryskyřice se snížila vlivem degradace po celém cyklu smyková pevnost na hodnotu  $7,76 \pm 0,83$  MPa, došlo tedy k poklesu o 3,99 MPa. Po působení degradace u kompozitních systémů s koncentrací plniva 2,5 % klesla smyková pevnost z hodnoty  $12,93 \pm 1,32$  MPa na  $7,93 \pm 1,21$  MPa, tj. pokles o 5,00 MPa. Pro kompozity s plněním 5 % se snížila pevnost z hodnoty  $12,45 \pm 0,36$  MPa na  $7,98 \pm 1,15$  MPa, tj. pokles o 4,47 MPa. Pro koncentraci plniva 10 % se snížila pevnost ve smyku z hodnoty  $12,88 \pm 1,22$  MPa na  $7,52 \pm 1,46$  MPa, tj. pokles o 5,36 MPa. Naměřené hodnoty jsou uvedeny na Obr. 54.

Obr. 54 Závislost smykové pevnosti na délce degradace (0-100  $\mu\text{m}$ , skořápky jádra palmy olejné)

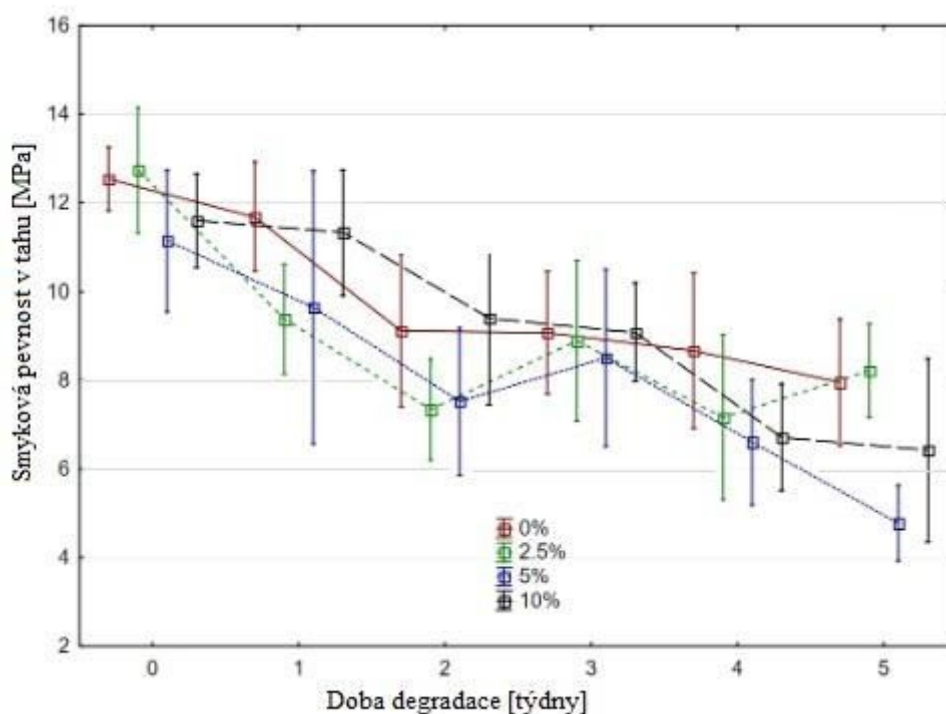


Zdroj: VALÁŠEK, P. - HABROVÁ, K - MÜLLER, M. Experimental description of aging of palm oil kernel shell powder/epoxy composite. 2019. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, volume 617, page 12009.

### Pevnost ve smyku po působení degradačních procesů - interval 100-200 $\mu\text{m}$

Smyková pevnost neplněné pryskyřice na upraveném adherendu odpovídala hodnotě  $12,53 \pm 0,68$  MPa. Pevnost neplněné pryskyřice klesala úměrně s dobou degradace až na hodnotu  $7,95 \pm 1,37$  MPa, tj. pokles o 4,58 MPa. U pryskyřice plněné 2,5 % plniva byla hodnota smykové pevnosti před degradací  $12,91 \pm 1,17$  MPa, tato hodnota se snížila po pěti týdnech degradace na hodnotu  $8,11 \pm 1,03$  MPa, tj. pokles o 4,80 MPa. U pryskyřice plněné 5 % plniva byla hodnota smykové pevnosti před degradací  $11,05 \pm 1,71$  MPa, tato hodnota se snížila po 5 týdnech degradace na hodnotu  $4,81 \pm 1,04$  MPa, tj. pokles o 6,24 MPa. Pryskyřice s koncentrací 10 % měla hodnotu pevnosti ve smyku před působením degradace  $11,53 \pm 1,83$  MPa, po působení degradace klesla tato hodnota na  $6,07 \pm 1,19$  MPa, tj. pokles o 5,46 MPa. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v Obr. 55.

Obr. 55 Závislost smykové pevnosti na délce degradace (100-200  $\mu\text{m}$ , skořápky jádra palmy olejné)

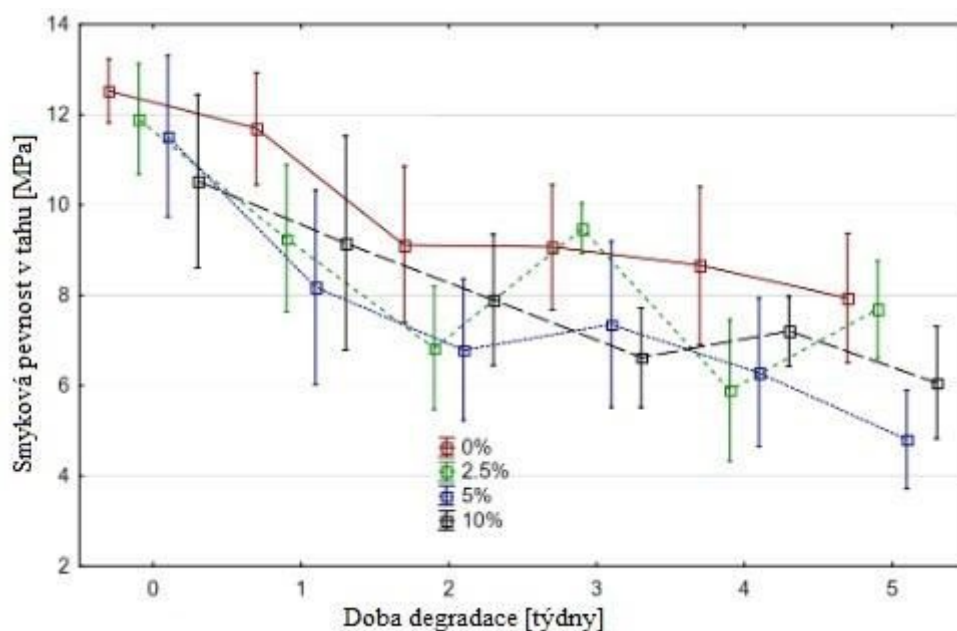


Zdroj: HABROVÁ, K; 2019, (archiv autorky)

### Pevnost ve smyku po působení degradačních procesů - interval 200-300 $\mu\text{m}$

Smyková pevnost neplněné pryskyřice na upraveném adherendu odpovídala hodnotě  $12,69 \pm 0,93$  MPa. Pevnost neplněné pryskyřice klesala úměrně s dobou degradace až na hodnotu  $8,11 \pm 1,62$  MPa, tj. pokles o 4,58 MPa. U pryskyřice plněné 2,5 % plniva byla hodnota smykové pevnosti před degradací  $11,45 \pm 1,36$  MPa, tato hodnota se snížila po pěti týdnech degradace na hodnotu  $8,03 \pm 2,67$  MPa, tj. pokles o 3,42 MPa. U pryskyřice plněné 5 % plniva byla hodnota smykové pevnosti před degradací  $10,14 \pm 1,35$  MPa, tato hodnota se snížila po 5 týdnech degradace na hodnotu  $6,87 \pm 1,78$  MPa, tj. pokles o 3,27 MPa. Pryskyřice plněná 10 % měla hodnotu pevnosti ve smyku před působením degradace  $9,63 \pm 1,83$  MPa, po působení degradace klesla tato hodnota na  $5,58 \pm 1,26$  MPa, tj. pokles o 4,05 MPa. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v Obr. 56.

Obr. 56 Závislost smykové pevnosti na délce degradace (200 - 300  $\mu\text{m}$ , skořápky jádra palmy olejné)



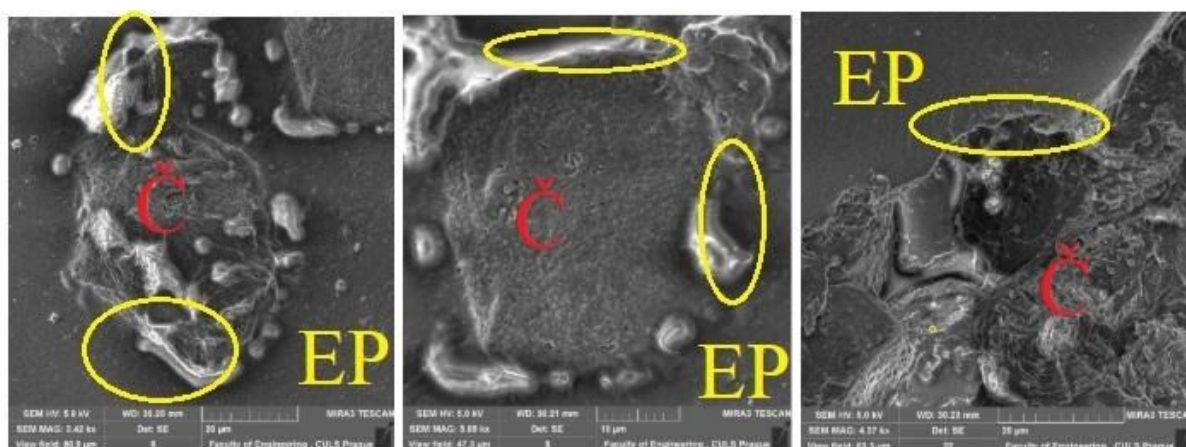
Zdroj: HABROVÁ, K; 2019, (archiv autorky)

### 5.3.4 Interakce plniva s matricí a lomová plocha

#### Interakce plniva s matricí

V případě olejnatých semen je nutné poukázat na vyšší podíl olejů v rostlinných zbytcích, které mohou nepříznivě ovlivnit tvorbu mezifázových fází. Z tohoto důvodu byla vzájemná fázová interakce provedena optickou analýzou (viz Obr. 57), která potvrdila odpovídající mezifázovou interakci. Povrch částic byl optimálně smáčen použitou epoxidovou matricí, vybrané interakce jsou žlutě zakroužkovány.

Obr. 57 Detail interakce mezi plnivem a matricí - skořápky jádra palmy olejné



EP - epoxidová pryskyřice, Č - částice

Zdroj: VALÁŠEK, P. - HABROVÁ, K - MÜLLER, M. Experimental description of aging of palm oil kernel shell powder/epoxy composite. 2019. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, volume 617, page 12009.

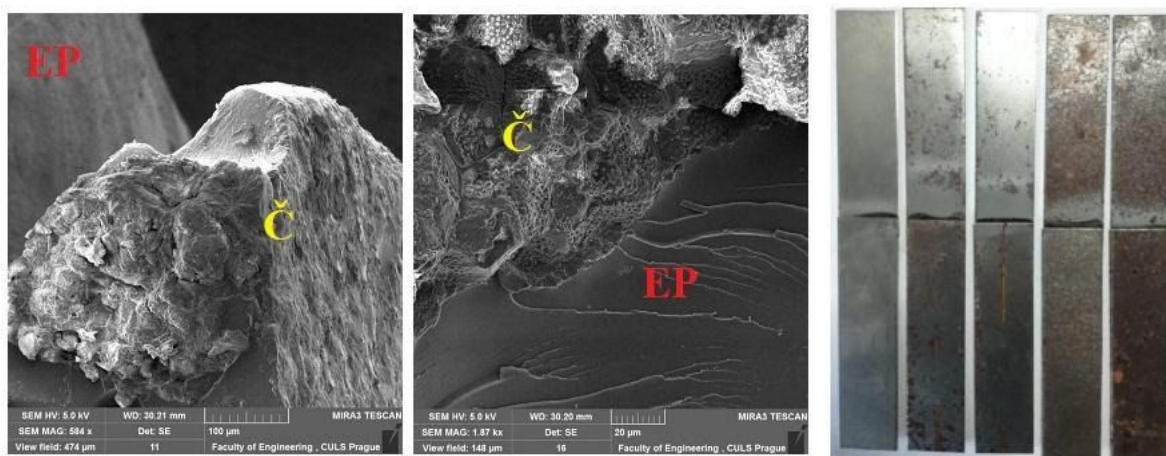


## Lomová plocha

Vybrané lomové plochy kompozitních systémů po provedené zkoušce jsou zobrazeny na Obr. 60. Ve všech případech zkoušení smykové pevnosti v tahu došlo k adhezivnímu porušení spoje, došlo tedy k rozpojení na mezifázi adherent - kompozit, kde tedy na ploše adherendu nezůstávala kompozitní směs. V ojedinělých případech došlo k adhezně koheznímu typu porušení, kde místy zůstávaly kousky kompozitní směsi na stykové ploše adherendu, vždy ale převládal adhezivní typ porušení.

Na Obr. 58 vlevo je vidět koroze zkušebních těles po jednotlivých týdnech působení degradace (0 až 5 týdnů). Z obrázku je patrné, že docházelo k silné korozi na ocelových plátech, tudíž docházelo i k podkorodování zkušebních těles v místě spoje.

*Obr. 58 Lomová plocha kompozitu s mikročásticemi ze skořápek jádra palmy olejné a koroze zkušebních těles*



*Kompozit s částicemi 100-200 µm (vlevo), kompozit s částicemi 200-300 µm (uprostřed), koroze zkušebních těles po pěti týdnech degradace (vpravo), Č - částice, EP - epoxidová pryskyřice.*

*Zdroj: VALÁŠEK, P. - HABROVÁ, K - MÜLLER, M. Experimental description of aging of palm oil kernel shell powder/epoxy composite. 2019. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, volume 617, page 12009.*

### 5.3.5 Závěr

Alternativní využití skořápek jádra plodu palmy olejně jako plniva do polymerního kompozitu je šetrným způsobem zpracování tohoto druhotného materiálu. Pro kompozitní materiál je důležitá interakce plniva s matricí. Nevýhodou přírodního materiálu ze skořápek jádra plodu palmy olejně může být zůstatkový olej na povrchu skořápek. Na základě snímků pořízených pomocí elektronové mikroskopie bylo zjištěno, že dochází k výborné interakci, tedy částice jsou optimálně smáčeny epoxidovou pryskyřicí. Optimálnímu smáčení napomáhá také samotný nepravidelný tvar částic a jejich pórovitý povrch.

Výsledky pevnosti v tahu a smykové pevnosti prokázaly, že plnivo neovlivňuje pevnostní charakteristiky kompozitního materiálu v porovnání s neplněnou epoxidovou pryskyřicí. U smykové pevnosti se pokles pevnosti pohyboval mezi 34 až 42 %. Výjimkou bylo plnění 5 % v intervalu velikosti částic 100 - 200  $\mu\text{m}$ , kde došlo k poklesu pevnosti o 58 %. Důvodem takového poklesu mohly být vzduchové bubliny vznikající při míchání kompozitní směsi. Procentuální pokles smykové pevnosti v tahu pro všechny intervaly a koncentrace je uveden v Tab. 14.

Tab. 14 Procentuální pokles pevnosti ve smyku po 5 týdnech degradace - skořápky jádra plodu palmy olejně

	0 %	2,5 %	5 %	10 %
0 - 100 $\mu\text{m}$	34 %	39 %	36 %	42 %
100 - 200 $\mu\text{m}$	37 %	35 %	58 %	42 %
200 - 300 $\mu\text{m}$	36 %	30 %	32 %	42 %

Zdroj: HABROVÁ, K; 2019, (archiv autorky)

## 5.5 Aplikační oblasti

Výsledky této práce potvrzují, že inkluze přírodních částic neovlivňuje pevnost ve smyku. Před působením degradačních procesů byly naměřeny hodnoty pevnosti ve smyku a ve většině případů došlo dokonce ke zvýšení smykové pevnosti oproti hodnotám neplněné epoxidové pryskyřice - viz. Tab. 15 (nárůst pevnosti označuje ↑ a pokles je označen ↓). Naměřený pokles a nárůst však nebyl statisticky významný ( $\alpha=0,05$ ), výsledné hodnoty korespondovaly s hodnotami smykové pevnosti neplněné epoxidové pryskyřice.

Tab. 15 Nárůst a pokles smykové pevnosti v porovnání s neplněnou epoxidovou pryskyřicí

Nárůst a pokles smykové pevnosti	Pecky datlí			Skořápky kokosu			Skořápky palmy olejné		
	2,5	5	10	2,5	5	10	2,5	5	10
0-100 $\mu\text{m}$	↑	↑	↓	↑	↑	↑	↑	↑	↑
100-200 $\mu\text{m}$	↑	↑	↑	↑	↑	↓	↑	↓	↓
200-300 $\mu\text{m}$	↑	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓

Zdroj: HABROVÁ, K; 2019, (archiv autorky)

Po působení měnících se teplot a vlhkostí po dobu pěti týdnů bylo opět provedeno měření smykové pevnosti v tahu na přeplátovaných tělesech. Z výsledků je patrné silné podkorodování ocelových plechů. Po analýze lomové plochy však docházelo ve všech případech k adheznímu typu porušení. Naměřené hodnoty měly odpovídající pokles pevnosti ve smyku jako neplněná epoxidová pryskyřice. Z tohoto důvodu lze konstatovat, že zvolené přírodní částice jsou vhodné jako plniva do kompozitních směsí určených pro lepení, tmelení a spojování. Po přidání plniva do epoxidové pryskyřice se významně nemění pevnostní charakteristiky ve smyku, sníží se cena epoxidové pryskyřice a šetrně se zpracuje druhotný materiál ve formě mikročástic z přírodních surovin.

Pro zkoušky pevnosti v tahu byla zvolena koncentrace 30 %. Inkluzí částic došlo ve všech případech ke snížení pevnosti ve smyku, avšak nebyl zaznamenán statisticky významný rozdíl mezi hodnotami kompozitní směsi a epoxidové pryskyřice. Vzhledem

k vysokému obsahu plniva byl očekáván významný pokles pevnosti po působení degradačních procesů. Výsledky však potvrdily statisticky nevýznamný pokles hodnot po působení degradace. Procentuální pokles hodnot tahové pevnosti po působení degradace je uveden v Tab. 16.

*Tab. 16 Procentuální pokles tahové pevnosti po degradaci, porovnání neplněné pryskyřice s 30 % kompozitem*

<b>0-100 μm</b>	<b>Pecky datlí</b>	<b>Skořápky kokosu</b>	<b>Skořápky palmy olejné</b>
<b>0 %</b>	43 %	41 %	41 %
<b>30 %</b>	51 %	42 %	35 %

*Zdroj: HABROVÁ, K; 2019, (archiv autorky)*

Kompozit s plnivem ze skořápek plodu palmy olejné dosáhl nejmenšího poklesu hodnot v porovnání s ostatními kompozity a hodnotami pro neplněné epoxidové pryskyřice. Z výsledků vychází, že inkluze částic významně nesnižuje hodnoty pevnosti ve smyku, a tím ani nesnižuje životnost materiálu. Takto vysoký podíl plniva zároveň snižuje cenu materiálu, využívá odpadní materiál citlivě k životnímu prostředí a významně mění vzhled epoxidové pryskyřice. Díky 30 % plnění tak vzniká designově zajímavý výrobek, který může mít velmi zajímavé uplatnění i po estetické stránce. Aplikační oblasti kompozitu s přírodními částicemi z pecek datlí, skořápek kokosu a skořápek jádra plodu palmy olejné zůstávají stejné jako u neplněné epoxidové pryskyřice. Zajímavou oblastí pro kompozitní systémy s biologickými plnivy je automobilový průmysl, kde Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2005/64/ES udává pro výrobu nových vozidel pokyny pro opětovné využití, recyklovatelnost a využitelnost. Právě využití odpadního materiálu jako plniva se jeví jako zajímavá alternativa ke konvenčním syntetickým materiálům. Své využití by pak mohly mít polymerní kompozity s biologickými plnivy v oblasti interiéru automobilů.

## 6 DISKUZE

V současnosti se klade velký důraz na šetrné zpracovávání surovin. Jednou z možností je i uplatnění biologických materiálů v polymerních kompozitních systémech. Skutečnost, že je plnění polymerů biologickými materiály aktuálním tématem odkazují výzkumy mnoha autorů. Například FUNABASHI et.al. (2003) plnili polyuretan mikročásticemi z dřevěné moučky, kávové sedliny a práškové celulózy. Mezi rozšířená přírodní částicová plniva patří také dřevěné piliny. (NAJAFI-HAMIDINA-TAJVIDI, 2006) Pro plnění polymerů může být využito nejen prášků z běžných dřevin, ale i z bambusu. Například GE-LI-MENG (2004) uvádějí využití bambusového prášku v interakci s PVC a odkazují použití takovýchto materiálů pro povrchovou úpravu materiálů v oblasti dřevostaveb. MOUMEN et.al. (2014) popisuje ve své práci využití skořápek arganových ořechů v podobě mikročástic v PP matrici. SIRACUSA et.al. (2001) využívají jako plnivo pecky a slupky oliv. V rámci této práce byl využit odpadní materiál, který se světově produkuje ve velkém objemu. Zpracován byl ve formě mikročástic připravených z pecek datlí, skořápek kokosu a skořápek jádra plodu palmy olejně. Tyto přírodní suroviny a jim podobné jsou již zkoumány mnoha autory. (RUGGIERO et.al., 2016; KU et.al., 2011, NABINEJAD et.al., 2015) Z výzkumů RAMLI et.al. (2003) je patrné, že správná koncentrace a velikost částic může vylepšit mechanické vlastnosti kompozitu, nebo je alespoň zachovat. Jelikož přírodní materiály mají větší sklony k degradaci než běžně používaná syntetická plniva, je důležité právě tuto oblast definovat. V dostupných pramenech jsou kompozity se syntetickými plnivými a jejich degradace zmapovány, v oblasti přírodních plniv však nejsou dohledatelné komplexní informace. Cílem práce tedy bylo určení změn mechanických vlastností polymerních kompozitů s biologickými plnivými po působení degradačních procesů.

Pro výsledný částicový kompozitní materiál je důležitá interakce mezi plnivem a matricí. Připravené biologické částice svým nepravidelným tvarem a pórovitostí povrchu napomáhají k mechanické vazbě a tedy k optimálnímu smáčení epoxidovou pryskyřicí. Nevýhodou mohou být zbytky oleje na povrchu přírodních částic, hlavně pro skořápky kokosu a skořápky jádra plodu palmy olejně, ze kterých se právě olej získává. Tento fakt lze však eliminovat vhodnou chemickou úpravou částic. (ZAFEIROPOULOS et.al. 2002;

EBNESAJJAD et.al. 2013; VALÁŠEK et.al., 2018) Experimentální část této práce však byla zaměřena hlavně na minimalizaci ceny a šetrnost k přírodním zdrojům, nebyla tedy zvolena žádná speciální chemická úprava plniva. Pro zhodnocení interakce mezi částicemi a epoxidovou pryskyřicí byla využita elektronová mikroskopie.

Mechanické vlastnosti kompozitu ovlivňuje koncentrace plniva. Pro zkoušky smykové pevnosti v tahu byly zvoleny tři koncentrace plnění - 2,5, 5 a 10 %. Tyto nízké koncentrace zásadně nemění pevnost ve smyku výsledného kompozitu, zároveň díky větší schopnosti přírodních částic absorbovat vlhkost lze očekávat rychlejší stárnutí a tím i snížení pevnosti ve smyku daného kompozitu. Pro zkoušky pevnosti v tahu byla zvolena koncentrace 30 %. Díky takto vysoké koncentraci docházelo k optimálnímu prosycení formy pro vakuovou infuzi, rovnoměrnému rozložení částic, a zároveň se změnil vzhled epoxidové pryskyřice, díky kterému se tak rozšiřuje aplikace využití po designové stránce.

Dalším důležitým faktorem pro částicové kompozitní systémy je velikost částic. Vzhledem k faktu, že epoxidová pryskyřice se využívá i jako lepidlo, byla zvolena velikost částic v mikrometrech. Částice byly pomocí analytických sít rozříděny do intervalů 0-100  $\mu\text{m}$ , 100-200  $\mu\text{m}$  a 200-300  $\mu\text{m}$ . V návaznosti na tuto práci by mohly být zkoumány částice o mnohem větších či menších velikostech a jejich vliv na změny pevnostních charakteristik po působení degradace.

## 7 ZÁVĚR

Disertační práce na téma degradace polymerních kompozitů s biologickými plnivý se zabývá problematikou kompozitních materiálů plněných odpadním přírodním materiálem. Autorka práce navštívila v rámci letní školy v Indonésii plantáže palmy olejné a zpracovnu plodu palmy olejné na výrobu oleje. Vznikající odpadní materiál - zejména pokrutiny plodu palmy olejné, byl na místě spalován, což vedlo autorku k myšlence jiného zpracování této druhotné suroviny. Jako biologický materiál byly zvolené druhotné produkty vznikající v průběhu zpracování plodů rostlin - pecky z datlí, skořápky kokosu a skořápky jádra plodu palmy olejné. Matrici pro kompozitní materiál tvoří epoxidová pryskyřice, která má široké uplatnění v mnoha průmyslových odvětvích a je využívána nejen jako samotný materiál ale slouží i pro lepení, tmelení a spojování. Její výhodou je i snadné zpracování, manipulace a není potřeba speciálních zařízení pro vytvrzování. Experiment popisuje stárnutí vytvořených biokompozitů, kde stárnutí je docíleno pomocí degradační komory, ve které se mění teplota a vlhkost po dobu pěti týdnů.

V současnosti dochází k velké produkci odpadních materiálů a hledají se nové možnosti jeho využití a zpracování. Biologická plniva zvolená pro tuto práci využívají právě druhotných materiálů, které jsou ve většině případů spalovány přímo na místě jejich produkce. Toto nešetrné zpracování má za následek znečištění ovzduší a tím i negativní dopad na životní prostředí. Jelikož se jedná o suroviny s produkcí v řádech tisíců tun ročně, je nezbytné hledat řešení pro lepší zpracování a využití. Polymerní kompozitní materiály jsou běžně plněny částicemi pro zlepšení vybraných vlastností jako tvrdost, houževnatost, objemová hmotnost aj. Každý materiál má zhodnocené své mechanické, fyzikální a chemické vlastnosti. Pro jeho využití je nepostradatelnou informací i jeho životnost. Kompozitní materiály se syntetickými plnivý mají tuto oblast velmi dobře zmapovanou, ovšem kompozity s přírodními plnivý nemají tyto informace dostatečně popsané. Jelikož biologické materiály mají mnohem větší sklony k rychlé degradaci právě díky svému přírodnímu charakteru, je důležité tuto oblast zhodnotit. Byla vyslovena hypotéza, že díky sklonu přírodních částic absorbovat vodu a měnit se působením teplot, dochází ke snížení mechanických vlastností vytvořených kompozitů.

Práce navazuje na experimenty a práce řešené v rámci katedry Materiálu a strojírenské technologie na Technické fakultě České zemědělské univerzity v Praze, kde se problematika kompozitních materiálů řeší dlouhodobě. Zkoumány jsou mechanické a fyzikální vlastnosti kompozitů, změny adhezních a kohezních charakteristik na základě použitých plniv, jejich velikostí a koncentrací apod. Pro přírodní materiály využívané jako plniva do kompozitních materiálů nebyla životnost komplexně zmapována a popsána, výsledky této práce doplňují a rozšiřují znalosti právě v této oblasti.

Biokompozity s epoxidovou pryskyřicí byly podrobeny zkouškám pevnosti v tahu a smykové pevnosti v tahu na přeplátovaných tělesech. Nejdříve byly připraveny částice z přírodních materiálů, které se rozdělily do třech intervalů (0-100  $\mu\text{m}$ , 100-200  $\mu\text{m}$ , 200-300  $\mu\text{m}$ ). Pro zkoušky pevnosti v tahu byla zvolena koncentrace plnění 30 % a pro zkoušky smykové pevnosti bylo zvoleno plnění 2,5, 5 a 10 %. Vytvořená zkušební tělesa byla ponechána v degradační komoře po dobu pěti týdnů, kde se se měnila teplota a vlhkost. Pro porovnání a sledování změn mechanických vlastností byly před působením degradace a po každém týdnu degradace provedeny mechanické zkoušky. V rámci experimentu bylo testováno 1080 kusů zkušebních těles pro zkoušky smykové pevnosti v tahu na přeplátovaných tělesech a 288 kusů těles pro zkoušky pevnosti v tahu. Měření mechanických vlastností předcházela podrobná analýza velikosti, tvaru a povrchu částic pomocí elektronového mikroskopu. Po působení degradace byly zkoumány lomové plochy a interakce plniva s epoxidovou maticí.

Inkluze částic o velikosti 0 - 100  $\mu\text{m}$  pro všechny plniva a všechny koncentrace zvýšila hodnoty smykové pevnosti s výjimkou plniva z pecek datlí s koncentrací 10 %. V intervalu 100 - 200  $\mu\text{m}$  docházelo také ve většině případů k nárůstu smykové pevnosti, ovšem pro interval 200 - 300  $\mu\text{m}$  byl patrný mírný pokles pevnosti ve smyku (pro všechna plniva s koncentracemi 5 a 10 %). Statistickou analýzou však bylo prokázáno, že nedošlo ke statisticky významnému nárůstu či poklesu hodnot pevnosti ve smyku. Lze tedy konstatovat, že inkluze částic v hmotnostním zastoupení 2,5, 5 a 10 % neovlivňuje výslednou pevnost ve smyku. Po působení degradace docházelo ve všech případech ke snížení hodnot smykové pevnosti. Výsledky byly porovnány s neplněnou epoxidovou pryskyřicí a zpracovány do grafu. V některých případech došlo ke statisticky významnému poklesu hodnot pevnosti ve smyku. V porovnání se všemi naměřenými hodnotami lze však konstatovat, že inkluze přírodních částic nemění pevnostní charakteristiky kompozitních



systémů a inkluzí částic tedy nedochází ke zrychlenému stárnutí kompozitů.

Elektronová mikroskopie potvrdila schopnost epoxidové pryskyřice dobřet smáčet přírodní plniva. V některých případech nebyly částice optimálně smáčeny, což by mohla vylepšit chemická či fyzikální úprava částic. Jelikož byl experiment tvořen se záměrem minimalizace ceny, nebyla žádná speciální povrchová modifikace aplikována. Částice byly pouze vysušeny při teplotě 105 °C po dobu 24 hodin. Nicméně charakter pórovitého povrchu částic a nepravidelný tvar přispívá k dobré interakci s epoxidovou pryskyřicí.

V rámci zkoušek pevnosti v tahu došlo díky inkluzi částic 30 % ke snížení hodnot pevnosti pro všechny tři druhy plniv - o 10 % pro pecky z datlí a o 5 % pro částice ze skořápek kokosu a 5 % pro skořápky jádra z plodu palmy olejně. Po působení degradace došlo k největšímu snížení hodnot u kompozitu s mikročásticemi z pecek z datlí (pokles tahové pevnosti o 51 %). Zároveň nejmenší pokles pevnosti v tahu byl zaznamenán u kompozitu se skořápkami z plodů palmy olejně (pokles o 35 %). Kompozit s mikročásticemi ze skořápek kokosu dosahoval stejného poklesu hodnot jako neplněná pryskyřice - pokles o 42 %.

Degradační procesy ve všech případech snižují mechanické vlastnosti jak kompozitních materiálů, tak neplněné epoxidové pryskyřice. Na základě experimentu této práce však nemají přírodní plniva významný vliv na tento pokles. Použitím plniv na přírodní bázi lze tak šetrně využít odpadní materiál, snížit cenu produktu, změnit design výrobku při zachování mechanických vlastností odpovídajících neplněné epoxidové pryskyřici.

## 8 POUŽITÁ LITERATURA

1. ANTHONY VON FRAUNHOFER, J. Adhesion and Cohesion. *International Journal of Dentistry*, vol. 2012, Article ID 951324, 8 pages, 2012. <https://doi.org/10.1155/2012/951324>.
2. ARENA, N. - LEE, J. - CLIFT, R. (2016) Life Cycle Assessment of activated carbon production from coconut shells. *Journal of Cleaner Production*. 125. 10.1016/j.jclepro.2016.03.073.
3. BAREŠ, R. A.: Kompozitní materiály, SNTL, Praha 1988
4. BARREVELD, W.H. Date Palm Products; *FAO Agricultural Services Bulletin*, No. 101, Rome, Italy, 1993.
5. BERTHELOT, J. (1999). *Composite materials: mechanical behavior and structural analysis*. New York: Springer, 646 s.
6. BĚHÁLEK, Luboš. (2016). *Polymery*. Podpora přírodovědného a technického vzdělávání v Pardubickém kraji. ISBN 978-80-88058-68-7.
7. BÖHM, J. - RASOOL, A. (2016). *Effect of particle on thermoplastic behavior of particle reinforced composites*. Science direct.
8. BROŽEK, M.: Vliv tloušťky vrstvy lepidla na pevnost lepeného spoje. *MM Průmyslové spektrum*, 2003, s. 72.
9. CLAYTON, M. (2018). *Epoxy Resins: Chemistry and Technology (Second Edition)*. CRC Press. p. 65. ISBN 978-1-351-44995-3.
10. CECH, V. et al. Enhanced interfacial adhesion of glass fibers by tetravinylsilane plasma Modification. *Composites: Part A* 2014; 58; 84– 89.
11. ČECH, V.: New progress in composite interphases: A use of plasma technologies. *Proceedings of FRC 2000*. Newcastle, GB: Woodhead Publishing Ltd, s. 246–252 ISBN: 1-85573-550-4.
12. ČECH, V., Povrchové úpravy vláken pro polymerní kompozity. *Glassrevue - vydání 26/2006* [cit.2019-07-03]. Dostupné z: <http://www.glassrevue.com/news.asp@nid=5396&cid=6.html>
13. ČSN EN ISO 3167 (Plasty – Víceúčelová zkušební tělesa) Český normalizační institut, Praha, 2004, 11 str.

14. ČSN EN 1465 (Lepidla – Stanovení smykové pevnosti v tahu tuhých adherendů na přeplátovaných tělesech). Český normalizační institut, Praha, 1997, 14 str.
15. EBNEAJJAD, Sina - EBNEAJJAD, Cyrus F. (2013). *Surface treatment of materials for adhesive bonding*. Second edition. ISBN 9780323264358.
16. EHRENSTEIN, Gottfried W. *Polymerní kompozitní materiály*. Nakladatelství SCIENTIA. ISBN 978-80-86960-29-6. 2006.
17. Epoxy Resin Comitee, *PlasticsEurope* [online]. Červenec 2015 [cit. 2019-06-13] Dostupné z: [https://epoxy-europe.eu/wp-content/uploads/2015/07/EPOXY-Leaflet\\_Safety\\_web.pdf](https://epoxy-europe.eu/wp-content/uploads/2015/07/EPOXY-Leaflet_Safety_web.pdf)
18. *Epoxy-europe*. [online]. c2018 . [cit. 27.7.2019] Dostupné z: <https://epoxy-europe.eu/>
19. FAO [online]. 2019. *FAOSTAT: Production*. FAO, Rome. [cit. 2019-06-13] Dostupné z: <http://www.FAO.org/>. 2019>
20. FUNABASHI, M. - HIROSE, S. et.al. Effect of filler shape on mechanical properties of rigid polyurethane composites containing plant particles. *Macromolecular Symposia*, 197, 2003, s 231-241.
21. FELIX J. M. - CARLSSON C. M. G. - GATENHOLM, P. Adhesion characteristics of oxygen plasma-treated rayon fibers, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 8:2, s. 163-180, DOI: 10.1163/156856194X00131
22. GE, X.C. - LI, X.H. - MENG, Y.Z. Tensile properties, morphology, and thermal behavior of PVC composites containing pine flour and bamboo flour. *Journal of Applied Polymer Science*, 93(4), 2004, s. 1804-1811.
23. HULL, D. - CLYNE, T. W. *An Introduction to Composite Materials*. Cambridge University Press, Cambridge 1996. ISBN 0-521-38855-4.
24. ISHIKAWA, Atsuko - OKANO, Takeshi - SUGIYAMA, Junji. Fine structure and tensile properties of ramie fibres in the crystalline form of cellulose I, II, III and IVI. *Polymer* [online]. 1997, vol. 38, issue 2, s. 463-468 [cit. 2015-04-25]. DOI: 10.1016/S0032-3861(96)00516-2. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386196005162>>
25. JANČÁŘ, J. *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*. 1. vydání Brno: FCH VUT v Brně, 2003. 194 s. ISBN 80-214-2443-5.

26. JASSIM, S.A.A. - NAJI, M.A. In vitro Evaluation of the Antiviral Activity of an Extract of Date Palm (*Phoenix dactylifera* L.) *Pits on a Pseudomonas Phage*. eCAM. 2010, 7, 57–62.
27. JEAHWAN, K. - SUNGRYUL, Y. - ZOUBEIDA, O. Discovery of Cellulose as a Smart Material. *Macromolecules* 2006, 39, 4202-4206.
28. JOHNSON, Todd. *What is the Definition of a Composite Material?* [online]. Poslední revize 22-08-2019 [cit. 2019-05-13] Dostupné z: <<https://www.thoughtco.com/what-is-a-composite-820406>>
29. KALIA, S. - KAITH, B. S. - KAUR, I. *Cellulose fibers: bio- and nano-polymer composites*. New York: Springer, 2011, p. cm. ISBN 978-3-642-17369-1.
30. KIM, J.K. - MAI, Y.W. *Engineered Interfaces in Fibre Reinforced Composites*, Amsterdam, Elsevier, 1998. ISBN: 9780080426952.
31. KOTZ, J.C. - TREICHEL, P.M. - TOWNSEND, J. *Chemistry and Chemical Reactivity*. Cengage Learning, 2012. ISBN 1133420079.
32. KRATOCHVÍL, B. - ŠVORCÍK, V. - VOJTĚCH, D. *Úvod do studia materiálů*. 1.vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. Praha 2005. ISBN 80-7080-568-4.
33. KU, H. - WANG, H. - PATTARACHAIYAKOOP, N - TRADA, M. A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites. *Composites: Part B* 42 (2011), str. 856-873.
34. KUMAR, V. - TYAGI, L. - SINHA, S.: Wood flour-reinforced plastic composites: a review. *Reviews in chemical engineering*, Vol. 27, No. 5-6, 2011, pp. 253-264.
35. LIDAŘÍK, M. *Epoxidové pryskyřice*. Třetí, přepracované a rozšířené vydání. Praha: Nakladatelství technické literatury, n. p., 1983.
36. MACHEK, V. - SODOMKA, J. *Polymery a kompozity s polymerní matricí*. Praha, 2008: Nakladatelství ČVUT.
37. MELOUN, M. – MILITKÝ, J.: *Statistické zpracování experimentálních dat v chemometrii, biometrii, ekonometrii a v dalších oborech přírodních, technických a společenských věd*, East Publishing, Praha, 1998, 839 str.
38. MESSLER, R.W.: *Joining of materials and structures from pragmatic process to enabling technology*. Elsevier, Burlington, 2004, 790 str.

39. MLEZIVA, J. – KÁLAL, J. *Základy makromolekulární chemie*. Praha: SNTL, 1986, 384 s.
40. MLEZIVA, Josef. - ŠŇUPÁREK, Jaromír. *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Praha: Sobotáles, 1993. ISBN 80-901570-4-1.
41. MOSTAPHA, Marliza - HUSSEINSYAH, Salmah. (2011). The Effect of Filler Content on Properties of Coconut Shell Filled Polyester Composites. *Malaysian Polymer Journal*. 6. 87-97.
42. MOUMEN EL, A. - IMAD, A. - KANIT, T. - HILALI, E. - MINOR EL, A. A multiscale approach and microstructure design of the elastic composite behavior reinforced with natural particles. Original Research Article: Composites Part B.: *Engineering*, 66, 2014, s. 247-161.
43. MUZIKÁŘ, Zdeněk et.al.. 2008. *Materiály II: pro UO Truhlář*. Praha: Informatorium. ISBN 978-80-7333-061-3.
44. NABINEJAD, O. - SUJAN, D. - RAHMAN, M. E. - IAN, J. Effect of oil palm shell powder on the mechanical performance and thermal stability of polyester composites: *Materials & Design (1980-2015)*, Vol. 65(2015), pp. 823–830.
45. NAJAFI, S.K. - HAMIDINIA, E. - TAJVIDI, M. Mechanical properties of composites from sawdust and recycled plastics. *Journal of Applied Polymer Science*, 100(5), 2006, s. 3641-3645.
46. NDIAYE, D. - MATUANA, L.M. - et al. Thermal and mechanical properties of polypropylene/wood-flour composites. *Journal of applied polymer science*. Vol. 119, No. 6, 2011, pp. 3321-3328.
47. NEVELL T. P. - ZERONIAN S. H. *Celulose chemistry and its applications*, New York, 1985. Ellis Horwood.
48. NOVÁČEK, František. *Fytochemické základy botaniky*. Vyd. 2., dopl. Olomouc: Fontána, [2008]. ISBN 978-80-7336-457-1.
49. OKOROIGWE, E.C. - SAFFRON, C.M. - KAMDEM, P.D. Characterization of palm kernel shell for materials reinforcement and water treatment. *Journal of Chemical Engineering and Material Science*. 2014. Vol. 5(1), ISSN 2141-6605, pp.1-6.
50. PAVLÍKOVÁ, M. *Degradace stavebních materiálů - Degradace polymerů*. [online] ČVUT - Katedra materiálového inženýrství a chemie. [cit. 2019-05-13] Dostupné z: <[http://tpm.fsv.cvut.cz/student/documents/files/DSM/DSM\\_10.pdf](http://tpm.fsv.cvut.cz/student/documents/files/DSM/DSM_10.pdf)>

51. PEREZ, E. - FAMA, L. - et al.: Tensile and fracture behaviour of PP/wood flour composites. *Composites part B-engineering*. Vol. 43, No. 7, Special Issue, 2012, pp. 2795-2800.
52. PICKERING, Kim. *Properties and performance of natural-fibre composites*. Cambridge: Woodhead, 2008. ISBN 9781845692674.
53. RAMLI, A.: Short-term and long-term projection of malaysian palm oil production. *Malaysian Palm Oil Board (MPOB)*, Vol. 3 (2003), pp. 32–36.
54. RENNER, K., et al. Micromechanical deformation processes in PP/wood composites: Particle characteristics, adhesion, mechanisms. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41(11), 2010, pp. 1653-1661.
55. RUDAWSKA, A. (2014). Selected aspect of the effect of mechanical treatment on surface roughness and adhesive joint strength of steel sheets. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, s.235-243.
56. RUGGIERO, A. - VALÁŠEK, P. - MÜLLER, M. Exploitation of waste date seeds of Phoenix dactylifera in form of polymeric particle biocomposite: Investigation on adhesion, cohesion and wear. *Composites Part B: Engineering*, 104, 2016, pp. 9-16.
57. SAIR, S. - OUSHABI, A. - KAMMOUNI, A. - TANANE, O. - ABBOUD, Y. - HASSANI, F.O. - LAACHACHI, A. - BOUARI, A.E. Effect of surface modification on morphological, mechanical and thermal conductivity of hemp fiber: Characterization of the interface of hemp –Polyurethane composite. *Case Studies in Thermal Engineering*. Volume 10, September 2017, Pages 550-559.
58. SHIMAMOTO, K. - SEKIGUCHI, Y. - SATO, C. Effect of surface treatment on the critical energy release rates of welded joints between glass fiber reinforced polypropylene and metal. 2015. *Sciencedirect*.
59. SHIVARMURTHY, B., et al. Mechanical properties and sliding wear behavior of Jatropha seed cake waste/epoxy composites. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2014, pp. 1-13.
60. SIRACUSA, G. - LA ROSA, A.D. - SIRACUSA, V. - TROVATO, M. Eco-compatible use of olive husk as filler in thermoplastic composites. *J Polym Environ*, 9, 2001, s. 157-161.
61. SREEJITH, M.P., et al. Biodegradation behavior of styrene butadiene rubber (SBR)

- reinforced with modified coconut shell powder. *AIP Conference Proceedings* 1849,020047, 2017
62. SREEKUMAR, P.A. - THOMAS, S.P. - SAITER, J.M. - JOSEPH, K. - UNNIKRISHNAN, G. - THOMAS, S. (2011) Effect of fiber surface modification on the mechanical and water absorption characteristics of sisal/polyester composites fabricated by resin transfer molding. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. Volume 40, Issue 11, November 2009, Pages 1777-1784.
  63. SVOBODA, Luboš. *Stavební hmoty (volně dostupná elektronická kniha)*. [s.l.]: [s.n.], 2013. ISBN 978-80-260-4972-2. S. 950.
  64. TANWEER, A. - MOHD, R. - ARNIZA, G. - OTHMAN, S. - ROKIAH, H. (2011). Oil Palm Biomass-Based Adsorbents for the Removal of Water Pollutants - A Review. *Journal of environmental science and health. Part C, Environmental carcinogenesis & ecotoxicology reviews*. 29. 177-222. 10.1080/10590501.2011.601847.
  65. TENG, J. - FERNANDO, D. - ZHAO, X. - YU, T. (2011). Treatment of steel surfaces for effective adhesive bonding. *Advances in FRP Composite in Civil Engineering - Proceedings of the 5th International Conference on FRP Composites in Civil Engineering*.
  66. THOMAS, Sabu - JOSEPH, Kuruvilla - MALHOTRA, S. K. - GODA, Koichi - SREEKALA M. S.(2013). *Polymer composites*. ISBN 978-3 -527-32624-2 .
  67. THOMAS, S. - PAUL, S.A. - POTHAN, L.A. - DEEPA, B. (2011) Natural Fibres: Structure, Properties and Applications. In: Kalia S., Kaith B., Kaur I. (eds) *Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites*. Springer, Berlin, Heidelberg
  68. TORRES, F G. - CUBILLAS, M. L. Study of the interfacial properties of natural fibre reinforced polyethylene. *Polymer Testing* [online]. 2005, 24(6 ), 694-698 [cit. 2017-04-17]. DOI: 10.1016/j .polymertesting.2005.05.004. ISSN 01429418. Dostupné z : <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0142941805000851>>
  69. TUPÝ, M. - PETRÁNEK, V. - SOTIRIADIS, K. *Trvanlivost stavebních látek*. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební. Brno, 2015. ISBN 978-80- 214-5108-7.

70. VALÁŠEK, P. - D'AMATO, R. - MÜLLER, M. - RUGGIERO, A. Experimental investigation of white/brown coir and their epoxy composites - mechanical properties and wear. (2018) *Composites Part B Engineering*. 146. 10.1016/j.compositesb.2018.04.003.
71. VOJTĚCH, D. - KRATOCHVÍL, B. - ŠVORCÍK, V. (2005) *Úvod do studia materiálů*. 1.vydání. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická.
72. VOTRUBOVÁ, Olga. *Anatomie rostlin*. Skriptum. Univerzita Karlova, nakladatelství Karolinum, Praha 2010. ISBN 978-80-246-1867-8.
73. ZAFAR, Salman. (2019) *Energy Potential of Coconut Biomass*. Dostupné online [2019-03-03] Dostupné z: <https://www.bioenergyconsult.com/tag/coconut-shell/>
74. ZAFEIROPOULOS, N.E. - WILLIAMS, D.R. - BAILLIE, C.A. - MATTHEWS, F.L. (2002) Engineering and characterisation of the interface in flax fibre/polypropylene composite materials. *Part I. Development and investigation of surface treatments*. *Composites: Part A* 33 (2002) 1083–1093.



## 9 PUBLIKAČNÍ ČINNOST

### 1. Článek scopus:

RUGGIERO, A. – D' AGOSTINO, V. – MEROLA, M. – VALÁŠEK, P. – **HABROVÁ, K.** Friction and wear characterization of a new ecological composite: Glass waste beads reinforced epoxy. *International Journal of Mechanics*, 2016, roč. 10, č. , s. 27-32. ISSN: 1998-4448.

**HABROVÁ, K.** – VALÁŠEK, P. Influence of glass powder size sorting on properties of composite systems. *Scientia Agriculturae Bohemica*, 2016, roč. 47, č. 1, s. 25-31. ISSN: 1211-3174.

VALÁŠEK, P. – **HABROVÁ, K.** Influence of sisal fibres on tribological properties of epoxy composite systems. *Agronomy Research*, 2017, roč. 15, č. Special Issue 1, s. 1242-1250. ISSN: 1406-894X.

### 2. Stat' ve sborníku

**HABROVÁ, K.** – VALÁŠEK, P. – D'AMATO, R. – RUDAWSKA, A. Experimental characterization of degradation of reactive resin filled with organic microparticles. *16th International Scientific Conference - Engineering for rural development 24.05.2017, Latvia Univ Agr, Fac Engn, Jelgava, LATVIA, 2017. s. 635-640.*

VALÁŠEK, P. – **HABROVÁ, K.** – MÜLLER, M. Degradation of strength properties of epoxy resin filled with natural-based particles. *2017 6th International Conference on Mechatronics and Control Engineering, ICMCE 2017 02.12.2017, St. Petersburg; Russian Federation. St. Petersburg; Russian Federation: Institute of Physics Publishing, 2018. s. 1-5.*

**HABROVÁ, K.** – VALÁŠEK, P. – MÜLLER, M. – D'AMATO, R. – RUGGIERO, A. Experimental description of the aging of the coconut shell powder/epoxy composite. In *Lecture Notes in Electrical Engineering, International Conference on Manufacturing*

*Engineering and Materials (ICMEM) 18.06.2018, Novy Smokovec, SLOVAKIA.* neuvedeno: Pleiades Publishing, 2019. s. 456-464.

MÜLLER, M. – VALÁŠEK, P. – NOVOTNÝ, J. – RUGGIERO, A. – D'AMATO, R. – **HABROVÁ, K.** Research on water jet cutting of polymer composites based on epoxy/waste fibres from coconut processing. In *Lecture Notes in Electrical Engineering, International Conference on Manufacturing Engineering and Materials (ICMEM) 18.06.2018, Novy Smokovec, SLOVAKIA.* SPRINGER-VERLAG BERLIN, HEIDELBERGER PLATZ 3, D-14197 BERLIN, GERMANY, 2019. s. 45-53.

VALÁŠEK, P. - **HABROVÁ, K.** - MÜLLER, M. Experimental description of aging of palm oil kernel shell powder/epoxy composite. 2019. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, volume 617, page 12009.*

## 10 SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1 Produkce datlí v tunách pro rok 2017 pro jednotlivé státy

Area	Value (t)
Albania	12,978.00
Algeria	1,058,559.00
Bahrain	10,501.00
Benin	1,406.00
Cameroon	605.00
Chad	20,011.00
China	162,041.00
Colombia	33.00
Djibouti	117.00
Egypt	1,590,414.00
Eswatini	314.00
Iran	1,185,165.00
Iraq	618,818.00
Israel	43,967.00
Jordan	25,222.00
Kenya	1,076.00
Kuwait	87,391.00
Libya	174,583.00
Mali	772.00
Mauritania	22,029.00
Mexico	8,215.00

Morocco	129,562.00
Namibia	359.00
Niger	19,186.00
Palestine	3,512.00
Oman	360,917.00
Pakistan	524,041.00
Peru	224.00
Qatar	29,404.00
Saudi Arabia	754,761.00
Somalia	13,583.00
Spain	1,848.00
Sudan	439,355.00
Syrian Arab Republic	4,309.00
Tunisia	260,000.00
Turkey	38,535.00
United Arab Emirates	475,286.00
United States of America	39,300.00
Yemen	47,615.00
<b>Celkem</b>	<b>8,166,014.00</b>

Příloha 2 Produkce kokosových ořechů pro rok 2017 v tunách

<b>Area</b>	<b>Value</b>
American Samoa	7,105.00
Bahamas	2,981.00
Bangladesh	89,400.00
Barbados	2,224.00

Belize	1,168.00
Benin	18,307.00
Brazil	2,342,942.00
British Virgin Islands	56.00
Brunei Darussalam	424.00
Cabo Verde	4,973.00
Cambodia	69,557.00
Cameroon	5,220.00
Cayman Islands	17.00
China, mainland	309,533.00
China, Taiwan Province of	17,160.00
Colombia	128,908.00
Comoros	102,378.00
Congo	3,437.00
Cook Islands	1,759.00
Costa Rica	14,559.00
Côte d'Ivoire	140,838.00
Cuba	59,009.00
Dominica	7,626.00
Dominican Republic	390,939.00
Ecuador	14,804.00
El Salvador	61,370.00
Equatorial Guinea	7,563.00
Fiji	209,532.00
France	1,858.00
French Guiana	283.00
French Polynesia	82,579.00
Ghana	383,960.00
Grenada	6,303.00
Guadeloupe	261.00

Guam	35,934.00
Guatemala	20,000.00
Guinea	56,478.00
Guinea-Bissau	39,861.00
Guyana	136,606.00
Haiti	27,143.00
Honduras	14,019.00
India	11,469,837.00
Indonesia	18,983,378.00
Jamaica	263,380.00
Kenya	124,382.00
Kiribati	50,000.00
Liberia	6,572.00
Madagascar	74,113.00
Malaysia	517,589.00
Maldives	435.00
Marshall Islands	23,816.00
Martinique	1,135.00
Mauritius	1,491.00
Mexico	1,158,978.00
Micronesia (Federated States of)	36,038.00
Mozambique	242,406.00
Myanmar	545,620.00
Nauru	2,870.00
Nepal	306.00
New Caledonia	19,312.00
Nicaragua	6,426.00
Nigeria	288,615.00
Niue	2,663.00
Pakistan	10,433.00

Panama	15,626.00
Papua New Guinea	1,202,792.00
Peru	32,645.00
Philippines	14,049,131.00
Puerto Rico	2,066.00
Réunion	233.00
Saint Kitts and Nevis	3,019.00
Saint Lucia	13,079.00
Saint Vincent and the Grenadines	2,525.00
Samoa	181,538.00
Sao Tome and Principe	42,687.00
Senegal	3,852.00
Seychelles	2,482.00
Sierra Leone	4,633.00
Singapore	91.00
Solomon Islands	317,682.00
Somalia	11,398.00
Sri Lanka	2,575,230.00
Suriname	15,380.00
Thailand	895,000.00
Timor-Leste	9,143.00
Togo	14,025.00
Tokelau	4,529.00
Tonga	145,972.00
Trinidad and Tobago	18,765.00
Tuvalu	1,658.00
United Republic of Tanzania	555,734.00
Vanuatu	350,406.00
Venezuela (Bolivarian Republic of)	150,762.00

Viet Nam	1,499,228.00
Wallis and Futuna Islands	3,251.00
<b>Celkem</b>	<b>61,073,431.00</b>

Příloha 3. Produkce plodu palmy olejné pro rok 2017

Area	Value (t)
Angola	280,529.00
Benin	690,908.00
Brazil	1,676,421.00
Burundi	86,511.00
Cambodia	160,000.00
Cameroon	3,110,296.00
Central African Republic	5,800.00
China	671,347.00
Colombia	5,738,006.00
Congo	148,057.00
Costa Rica	1,095,800.00
Côte d'Ivoire	2,227,000.00
Democratic Republic of the Congo	1,192,601.00
Dominican Republic	429,486.00
Ecuador	3,275,993.00
Equatorial Guinea	35,936.00
Gabon	16,752.00
Gambia	35,063.00
Ghana	2,469,763.00
Guatemala	2,031,743.00
Guinea	842,045.00
Guinea-Bissau	81,313.00
Honduras	2,403,300.00



Indonesia	158,343,062.00
Liberia	179,364.00
Madagascar	21,105.00
Malaysia	101,740,900.00
Mexico	873,518.00
Nicaragua	74,300.00
Nigeria	7,759,426.00
Panama	44,486.00
Papua New Guinea	2,434,698.00
Paraguay	140,430.00
Peru	852,022.00
Philippines	474,792.00
Sao Tome and Principe	18,412.00
Senegal	137,775.00
Sierra Leone	211,292.00
Solomon Islands	285,721.00
Suriname	1,186.00
Thailand	14,591,343.00
Togo	155,058.00
United Republic of Tanzania	75,480.00
Venezuela (Bolivarian Republic of)	452,379.00
<b>Celkem</b>	<b>317,571,419.00</b>