



Biodegradabilní polymerní kompozity na bázi PLA, PHBV a rýžových slupek

Bakalářská práce

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



Zadání bakalářské práce

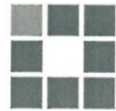
Biodegradabilní polymerní kompozity na bázi PLA, PHBV a rýžových slupek

Jméno a příjmení: **Adam Vašíček**
Osobní číslo: S16000189
Studijní program: B2301 Strojní inženýrství
Studijní obor: Strojní inženýrství
Zadávající katedra: Katedra strojírenské technologie
Akademický rok: **2018/2019**

Zásady pro vypracování:

1. Zpracování literární rešerše na téma: polymerní kompozity a biodegradabilní polymery.
2. Příprava kompozitních struktur s různou povrchovou úpravou plniva, vstřikování normalizovaných zkušebních těles pro hodnocení fyzikálních vlastností kompozitů.
3. Stanovení fyzikálních vlastností kompozitů dle mezinárodních standardů – měření tahových, ohybových a rázových charakteristik, stanovení odolnosti vůči vysokým teplotám metodou Vicat a HDT, případně další.
4. Mikroskopické studium struktury kompozitů.
5. Zhodnocení dosažených výsledků, závěr.

Rozsah grafických prací: tabulky, grafy
Rozsah pracovní zprávy: cca 30 stran
Forma zpracování práce: tištěná/elektronická



Seznam odborné literatury:

1. Kroisová, D. *Biodegradovatelné polymery – úvod do problematiky*. Liberec: TU v Liberci, 2009. ISBN 9788073724689.
2. Jančář, J. *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*. Brno: VUT v Brně, 2003. ISBN 9788021 .
3. Ehrenstein, G. W. *Polymerní kompozitní materiály*. Praha: Scientia, 2009. ISBN 9788086960296.
4. Schwartz, M. M. *Composite materials handbook*. New York: McGraw-Hill, 1992. ISBN 0070558191.
5. Mezinárodní normy.

Vedoucí práce: Ing. Luboš Běhálek, Ph.D.
Katedra strojírenské technologie
Datum zadání práce: 31. října 2018
Předpokládaný termín odevzdání: 30. dubna 2020

prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld
děkan

V Liberci 1. listopadu 2018



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

Prohlášení

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

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

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

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

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

16. 6. 2019

Adam Vašíček

Biodegradabilní polymerní kompozity na bázi PLA, PHBV a rýžových slupek

Biodegradable polymeric composites on the basis of PLA, PHBV and rice husk

Anotace

Tato bakalářská práce se zabývá studiem fyzikálních vlastností biopolymerů PLA a PHBV s částicovým plnivem na bázi mletých rýžových slupek bez a s modifikací povrchu pomocí plazmatické úpravy a ozonizace. Práce je dělena na dvě části, teoretickou a experimentální. Teoretická část je zaměřena na kompozity, polymerní matrice, výztuže a mezifázi. V experimentální části je popsána výroba biokompozitních struktur, povrchová modifikace rýžových slupek, mikroskopická struktura kompozitních systémů a postupy stanovení jejich rázových, tahových a ohybových vlastností včetně hustoty. Výsledky jsou hodnoceny v závislosti na hm% rýžových slupek v polymerní matrici a fyzikální modifikaci jejich povrchu. K experimentálnímu výzkumu byly použity kompozity s 10 hm% a 30 hm% rýžových slupek.

Klíčová slova: polymerní kompozity, kyselina polyléčná, polyhydroxybutyrát-ko-hydroxyvalerát, biopolymery, částicové plnivo, rýžové slupky.

Abstract

This Bachelor thesis deals with studies of physical properties of biopolymers PLA and PHBV with particle additive on the basis of ground rice husk without and with surface modification by means of plasmatic treatment and ozonization. The thesis is divided into two parts – theoretical and experimental. The theoretical part focuses on composites, polymeric matrices, reinforcement and intermediary stages. In the experimental part, the production of biocomposite structures, surface modification of rice husk, the microscopic structure of composite systems and determination procedure of their impact, tensile and bending characteristics including density are described. Results are evaluated depending on weight% of rice husk in the polymeric matrix and physical modification of their surface. Composites with 10 weight% and 30 weight% of rice husk were used for this experimental research.

Keywords: polymeric composites, polylactic acid, polyhydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate, biopolymers, particle additive, rice husk

Poděkování

Tímto bych rád poděkoval vedoucímu bakalářské práce Ing. Luboši Běhálkovi, Ph. D. za věnovaný čas během konzultací, ochotu, odborné vedení bakalářské práce, cenné rady a připomínky. V neposlední řadě bych chtěl poděkovat i mé rodině za intenzivní podporu během mého studia.

Obsah

Seznam použitých zkratk a symbolů	9
1 Úvod	11
2 Teoretická část	12
2.1 Kompozitní materiály	12
2.2 Matrice polymerních kompozitů	13
2.3 Výztuž kompozitů	17
2.3.1 Vláknové kompozity	17
2.3.2 Částečné kompozity	20
2.4 Mezifáze a adheze	22
3 Experimentální část	24
3.1 Charakteristika materiálového složení kompozitních struktur	24
3.2 Příprava kompozitních struktur a zkušebních těles	27
3.3 Mikroskopické studium struktury kompozitů	31
3.4 Stanovení hustoty kompozitních materiálů	33
3.5 Stanovení tahových vlastností kompozitních materiálů	34
3.6 Stanovení ohybových vlastností kompozitních materiálů	36
3.7 Stanovení rázových vlastností kompozitních materiálů	37
3.8 Stanovení teploty průhybu při zatížení u kompozitních materiálů	39
4 Vyhodnocení výsledků a jejich diskuze	41
4.1 Vyhodnocení hustoty	41
4.2 Vyhodnocení tahových vlastností	42
4.3 Vyhodnocení ohybových vlastností	47
4.4 Vyhodnocení rázových vlastností	50
4.5 Vyhodnocení teploty průhybu při zatížení	51
5 Závěr	54
Použitá literatura	56
Seznam příloh	62

Seznam použitých zkratek a symbolů

E_c	korigovaná energie spotřebovaná při přeražení zkušebního tělesa	[J]
E_f	modul pružnosti v ohybu	[MPa]
E_t	modul pružnosti v tahu	[MPa]
a_{cU}	rázová houževnatost Charpy	[kJ/m ²]
b	šířka zkušebního tělesa	[mm]
h	tloušťka zkušebního tělesa	[mm]
m_{vz}	zdánlivá hmotnost zkušebního vzorku na vzduchu	[g]
$m_{vz,ik}$	zdánlivá hmotnost zkušebního vzorku v imerzní kapalině	[g]
s	směrodatná odchylka	[-]
T_f	teplota průhybu při zatížení	[°C]
x	průměrná hodnota	[-]
ε_b	poměrné prodloužení při přetržení	[%]
$\varepsilon_{0,05}$	deformace ohybem (0,05 %), měřená při průhybu s_1	[%]
$\varepsilon_{0,25}$	deformace ohybem (0,25 %), měřená při průhybu s_2	[%]
ε_m	poměrné prodloužení na mezi pevnosti	[%]
ε_{tb}	jmenovité poměrné prodloužení v tahu při přetržení	[%]
ρ	hustota	[g/cm ³]
ρ_{IL}	hustota imerzní kapaliny při teplotě 23 °C	[g/cm ³]
ρ_S	hustota zkušebního vzorku při teplotě 23 °C	[g/cm ³]
$\sigma_{0,05}$	napětí v ohybu, měřené při průhybu s_1	[MPa]
$\sigma_{0,25}$	napětí v ohybu, měřené při průhybu s_2	[MPa]
σ_{fM}	mez pevnosti v ohybu	[MPa]
σ_m	mez pevnosti v tahu	[MPa]
DPD	dielektrický bariérový výboj	
EP	epoxidy	
HDT	heat deflection temperature	
HV	hydroxyvalerát	
LA	kyselina mléčná	
PA	polyamid	

PA 6.6	polyamid 6.6
PAN	polyakrylonitril
PBS	polybutylensukcinát
PBSA	polyethylensukcinát adipát
PBT	polybutylentereftalát
PC	polykarbonát
PCL	polykaprolakton
PDLA	poly-D-kyselina mléčná
PDLLA	poly-D,L-kyselina mléčná
PE	polyethylen
PE-HD	vysokohustotní polyethylen
PET	polyethyléntereftalát
PF	fenol-formaldehydová pryskyřice
PGA	kyselina polyglyková
PHB	polyhydroxybutyrát
PHBV	polyhydroxybutyrát-ko-hydroxyvalerát
PLA	kyselina polymléčná
PLLA	poly-L-kyselina mléčná
PP	polypropylen
PS	polystyren
RH	rýžové slupky
UP	polyestery

1 Úvod

V současné době jsou plasty, jako materiál s nízkou hmotností, nízkou cenou a dobrými fyzikálními vlastnostmi, používány téměř ve všech průmyslových odvětvích. Nevýhodou většiny plastů je jejich omezená recyklovatelnost. Tato nevýhoda je v současné době velmi diskutované téma a jedním z možných způsobů, jak přispět k řešení environmentálního hlediska, je aplikace biopolymerů. Jedná se o organické látky, které jsou tvořeny z obnovitelných zdrojů. Biopolymery mají schopnost za určité vlhkosti a teploty degradovat a tím zajistit téměř nulový dopad na životní prostředí. S cílem dosáhnout větší rozmanitosti jejich užitných vlastností (při současném zachování schopnosti biodegradace) vznikají biopolymerní kompozity s přírodními plnivými, jako jsou např. celulózová vlákna apod.

Tato bakalářská práce se zabývá studiem vybraných vlastností biokompozitních materiálů s mletými rýžovými slupkami, které patří k největšímu celosvětovému zemědělskému odpadu. První část bakalářské práce se věnuje literární rešerši, zabývající se základními poznatky o polymerních kompozitech. Následuje experimentální část, ve které je rozepsán postup výroby zkušebních těles, modifikace rýžových slupek, mikroskopická struktura kompozitních materiálů a následné mechanické zkoušky kompozitů. V další části, věnované vyhodnocení výsledků jsou popsány vlastnosti jednotlivých kompozitů. Tyto jsou shrnuty v poslední závěrečné části práce.

Cílem bakalářské práce je studium struktury, tahových, ohybových a rázových vlastností biopolymerů PLA a PHBV s částicemi mletých rýžových slupek o hmotnostním obsahu 10 % a 30 % v závislosti na způsobu modifikace jejich povrchu. K povrchové úpravě bude použita ozonizace a plazmatická modifikace s cílem zvýšení adheze mezi plnivem a matricí. Kromě základních mechanických zkoušek bude analyzována také tvarová stálost kompozitních dílů vůči vysokým teplotám stanovením teploty průhybu při zatížení. Cílem je tedy vyhodnotit vlastnosti biokompozitů s částicemi rýžových slupek pod silovým a tepelným zatížením.

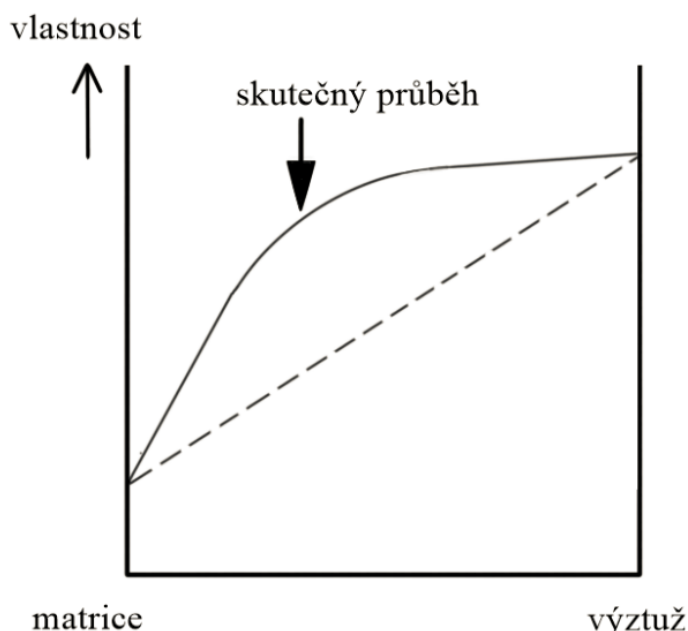
2 Teoretická část

Teoretická část bakalářské práce se s ohledem na řešenou problematiku zabývá základní strukturou polymerních kompozitů, tj. typem polymerní matrice, výztuže, včetně charakteristiky mezifáze a adheze mezi matricí a plnivem.

2.1 Kompozitní materiály

Pod pojmem kompozitní materiály jsou tak vnímány heterogenní materiály, složené ze dvou nebo více fází, které jsou vzájemně rozdílné svými mechanickými, fyzikálními a chemickými vlastnostmi. Jedna fáze v kompozitu je nejčastěji spojitá, nazývána je matricí, nespojitá fáze je označována výztuží. Výztuž má v porovnání s matricí značně lepší mechanické vlastnosti, patří mezi ně modul pružnosti, pevnost, tvrdost atd. Funkcí výztuže je tedy docílení lepších mechanických vlastností materiálu.[1]

Pro kompozitní materiály je charakteristický tzv. synergismus, znamenající lepší vlastnosti kompozitních materiálů, než by odpovídalo pouhému poměrnému sečtení vlastností jednotlivých složek (viz obr. 2.1). Synergismus je u kompozitních materiálů velmi významný, neboť vede k získávání materiálů se zcela novými vlastnostmi.[1]



Obr. 2.1 Synergické chování složek kompozitu [1]

Kompozitní materiály jsou děleny z hlediska druhu výztuže na částicové a vláknové, dle druhu matrice na kovové, keramické, uhlíkové nebo polymerní.[1]

2.2 Matrice polymerních kompozitů

Hlavní úlohou matrice u kompozitních materiálů je udržet výztuž na místě, převádět do výztuže napětí a chránit ji před okolními vlivy. Matrice určuje chemické a mechanické vlastnosti konečného kompozitního materiálu. Měla by mít dobré mechanické vlastnosti, dobrou adhezi k výztuži, odolnost proti okolnímu prostředí a dobrou zpracovatelnost. Matrice je volena dle konkrétní aplikace kompozitního materiálu.[2]

Polymerní matrice nabízí širokou škálu užitečných vlastností, každý typ polymeru má své výhody a nevýhody a je vhodný pro jiné aplikace. Polymery obecně mají řadu výhodných vlastností a v posledních letech se ukazuje, že jejich intenzivním použitím lze naplnit stále náročnější požadavky na konstrukční díly i v celé řadě průmyslových aplikací.[37] Výhody a nevýhody polymerů jsou uvedeny v tabulce 2.1.[2] Polymerní matrice nejsou vyztužovány kovovými nebo keramickými vlákny, neboť značně navyšují cenu dílce a jedná se o vlákna s vyšší hustotou. Používána jsou skleněná, uhlíková nebo polymerní vlákna. Z kompozitů s polymerní matricí již byly vyvinuty vysoce dynamicky namáhané díly, např. hnací hřídele, ramena robotů, vřeteníky frézek, pružiny a další, které jsou zpravidla vyznačovány nižší hmotností.[28] Strojírenské aplikace s mimořádnými požadavky na mechanické vlastnosti při nízké hustotě jsou založeny výhradně na uhlíkových kompozitech.[37]

Tab. 2.1 Výhody a nevýhody polymerních materiálů [2]

Výhody polymerů	Nevýhody polymerů
Nízká energetická náročnost výroby	Nízká mechanická pevnost
Snadná zpracovatelnost a barvitelnost	Nízká teplotní odolnost
Korozní odolnost	Vysoká tepelná roztažnost
Nízká hustota	Časově a tepelně proměnné vlastnosti
Nízká tepelná vodivost	Stárnutí
Výborné elektroizolační vlastnosti	Hořlavost

U polymerních kompozitních systémů lze použít matrici na bázi reaktoplastů nebo termoplastů.

Reaktopasty: pro kompozitní materiály jsou používány zejména nenasyčené polyesterové pryskyřice, vinylesterové pryskyřice (nejčastěji se sklennými vlákny), které nabízí antikorozní aplikace a epoxidy (s uhlíkovými vlákny). V dnešní době reaktoplasty

zaujímají většinu kompozitních aplikací. Jejich primární výhodou spočívá v tom, že matrice je ve výchozím stavu nízkomolekulární a při okolní teplotě často v tekutém stavu. To platí i v případě, že jsou zpracovávány ve formě taveniny, kde je jejich viskozita nižší než u termoplastů. Reaktoplasty se tak lépe zpracovávají než termoplasty, snadněji smáčejí a lépe prosycují vlákna. Energetické nároky na prosycování vláken jsou ve srovnání s termoplasty nižší, jelikož zpracovávání probíhá při nižších teplotách. Oproti termoplastům dochází při jejich zpracování k chemické reakci - vytvrzení. Reaktoplasty jsou vytvrzovány teplem (a)nebo účinkem síťovacích činidel za vzniku síťované struktury, díky které je dosaženo větší tepelné a rozměrové stability dílce a jeho odolnosti vůči chemikáliím ve srovnání s termoplasty. Jejich význam roste zejména pro konstrukční a tepelně namáhané aplikace. Nevýhodou reaktoplastů je malá houževnatost a problematika spojená s jejich recyklací (vzhledem k chemické reakci – vytvrzení). Na základě špatné recyklovatelnosti jsou reaktoplasty stále více nahrazovány termoplasty.[3]

Termoplasty: jedná se o polymery, které mají schopnost měknout opakovaným ohřevem a tuhnout ochlazením.[5] Jednou z největších nevýhod rozšíření termoplastů v oblasti kompozitních materiálů je především velká viskozita taveniny při zpracování, jež je příčinou vzniku mnoha defektů při smáčení výztuže (bubliny, nesmočené pramence vláken, problematické smáčení tkanin, atd.), které vedou k přípravě kompozitů s nedostatečnými užitnými vlastnostmi. Těmto vadám lze předejít použitím předimpregnovaných vláken (tzv. prepregů), které však zvyšují konečnou cenu kompozitních výrobků.[3] Termoplasty jsou více využívány při přípravě kompozitů s částicovým plnivem.[4] Mezi nejběžnější termoplastické matrice částicových a vláknových kompozitů patří např. polypropylen (PP), polyamid (PA), polykarbonát (PC), polyethylen (PE), polyethylentereftalát (PET) a polybutylentereftalát (PBT). Jedná se o tuhé látky, které měknou při dosažení charakteristické teploty pro daný polymer. V tabulce 2.2 jsou uvedeny mechanické a fyzikální vlastnosti vybraných polymerních matic.[6]

V současné době jsou z environmentálního hlediska stále více do popředí dostávány termoplasty na bázi biopolymerů, které jsou na rozdíl od syntetických polymerů produkovány biochemickými reakcemi u rostlin, zvířat a mikroorganismů z nízkomolekulárních látek.[7,8] Na rozdíl od standardně syntetických polymerů je v chemické stavbě základního řetězce vždy obsažen kyslík nebo dusík, které mají za následek jejich biologický rozklad na oxid uhličitý a vodu.[8]

Tab. 2.2 Přehled používaných termoplastických a reaktoplastických matic [6,38]

Matrice	Hustota [g/cm ³]	Modul pružnosti v tahu [MPa]	Poměrné prodloužení při přetržení [%]	Mez pevnosti [MPa]
Termoplasty	0,900 - 1,500	1000 - 4000	5 - 150	20 - 250
PP	0,900 - 0,907	1100 - 1300	20 - 800	21 - 37
PA 6.6	1,140	2000	150 - 300	77 - 84
PC	1,200	2100 - 2400	100 - 130	56 - 67
PE - HD	0,940 - 0,960	700 - 1400	100 - 1000	18 - 35
PET	1,370	3100	50 - 300	47
PBT	1,310	2000	15	40
Reaktoplasty	1,100 - 1,700	1300 - 6000	1 - 30	20 - 180
EP	1,100 - 1,400	2100 - 6000	1 - 10	35 - 90
UP	1,100 - 1,500	1300 - 4500	1 - 5	45 - 85
PF	1,300	4400	1 - 3	50 - 60

Biopolymery jsou děleny do dvou skupin, biopolymery přírodního druhu a speciální biopolymery. Biopolymery přírodního druhu jsou produkovány živými organismy v podobě vysokomolekulárních látek. Do této skupiny spadají polysacharidy, jako např. celulóza, škrob a chitin. Speciální biopolymery, nebo-li syntetické biopolymery jsou připravovány z biomolekul – (monomerů), které jsou běžně nacházeny v přírodě, ale nemají parametry vysokomolekulární látky. Za pomoci chemických reakcí jsou tvořeny biodegradovatelné polymery, které mají již skutečné vlastnosti biopolymerů. Jedná se např. o kyselinu polymléčnou (PLA), polykaprolakton (PCL), polybutylensukcinát (PBS), kyselinu polyglykovou (PGA), polyethylensukcinát adipát (PBSA) nebo polyhydroxybutyrát-ko-hydroxyvalerát (PHBV). V souladu se zadáním bakalářské práce jsou v následujících odstavcích charakterizovány biopolymery na bázi PLA a PHBV. [8]

Kyselina polymléčná (PLA) je vyráběna z kyseliny mléčné, vzniká fermentací cukrů nebo škrobů. Při užití vhodného procesu je dosažen jak vysokomolekulární materiál vhodný pro lékařské využití, tak polymer s vysokou molární hmotností vykazující vlastnosti pro běžné aplikace.[8] Díky biologické odbouratelnosti nachází využití v medicíně jako membrány pro regeneraci tkání nebo pro fixaci v ortopedii, vhodný je také pro náhradu kostní tkáně.[19] Jedná se o tuhý a křehký polymer, při použití plastifikačních činidel lze docílit zvýšení jeho tažnosti a houževnatosti. Kyselina polymléčná dosahuje typických hodnot meze pevnosti ca 60 MPa a tažnosti až 8 %, při impaktové modifikaci lze dosáhnout meze pevnosti 40 MPa a prodloužení 300 %. Kyselina polymléčná může vykazovat

semikrystalickou strukturu i amorfní stav.[8] Pro syntézu PLA jsou potřebné dva izomery (sloučeniny obsahující totožné atomy ve stejném počtu, odlišující se pouze strukturálním uspořádáním atomů v molekule), kyselina L-mléčná a kyselina D-mléčná. Tyto dva izomery kyseliny mléčné (LA) mohou produkovat tři odlišné materiály – poly-D-kyselinu mléčnou (PDLA), poly-L-kyselinu mléčnou (PLLA) a poly-D,L-kyselinu mléčnou (PDLLA). PDLA a PLLA mají pravidelnou strukturu řetězce, jedná se o opticky čisté polyaktidy: semikrystalické polymery. Polymer PDLLA je amorfní, ataktický polymer smíchaný z 50 % L-laktidu a 50% D-laktidu. V tabulce 2.3 jsou uvedeny vybrané fyzikální a chemické vlastnosti PLA. [29]

Tab. 2.3 Vybrané fyzikální a chemické vlastnosti PLA [29,39]

Vlastnosti	PDLA	PLLA	PDLLA
Rozpustnost	Všechny jsou rozpustné v benzenu, chloroformu, aceronitrilu, tetrahydrofuranu, dioxanu atd.. Nerozpustné jsou v ethanolu, methanolu a alifatických uhlovodících.		
Struktura	Krystalická	Hemikrystalická	Amorfní
Teplota tání [°C]	170 - 180	170 - 180	-
Teplota skelného přechodu [°C]	50-80	55-80	50 - 57
Teplota rozkladu [°C]	~200	~200	185-200
Poměrné prodloužení [%]	20-30	20-30	Proměnná
Poločas rozpadu ve fyziologickém roztoku při 37°C	4-6 měsíců	4-6 měsíců	2-3 měsíce

Polyhydroxybutyrát-ko-hydroxyvalerát (PHBV) je získáván přidáním monomeru hydroxyvalerátu (HV) do polyhydroxybutyrátu (PHB).[10] Kopolymer PHBV má oproti PHB lepší fyzikální vlastnosti v podobě rázové houževnatosti a pružnosti.[9] Mísení PHB vede ke snížení teploty tání, a tím je zamezeno použití kompozitu při vyšších teplotách.[18] PHB má velmi úzkou oblast zpracování, optimální teplota zpracování je velmi blízká teplotě rozkladu. V důsledku toho je předpokládáno, že PHBV je vystaven značné degradaci během zpracování.[22] Hlavní výhodou PHBV oproti běžně používanému PP je biodegradabilita a biokompatibilita. Přidáním kukuřičného škrobu do PHB a PHBV byl zaznamenán nárůst modulu pružnosti a pokles napětí při přetržení.[18] Přidáním 30 hm% celulózy může být dosaženo zvýšení pevnosti v tahu až o 30 % u kompozitů na bázi PHBV a např. o 50 % u kompozitů na bázi PLA. PHBV ve srovnání s PLA vykazuje špatnou mezifázovou adhezi. PHBV je vysoce krystalický kopolymer s výrazně vyšším smrštěním oproti

nízkokrystalickému PLA.[22] Tabulka 2.4 porovnává mechanické a fyzikální vlastnosti PP a PHB s procentuálním obsahem HV.[18]

Tab. 2.4 Tepelné a mechanické vlastnosti kopolymerů PHBV při teplotě 20°C ve srovnání s isotaktickým polypropylenem [18]

Procentuální obsah HV [%]	Teplota tání [°C]	Teplota skelného přechodu [°C]	Pevnost v tahu [MPa]	Jmenovité poměrné prodloužení [%]	Modul pružnosti v tahu [MPa]
0	175	9	45	4	3800
11	157	2	38	5	3700
20	114	-5	26	27	1900
28	102	-8	21	700	1500
34	97	-9	18	970	1200
i - polypropylen	174	-17	30	10	1500

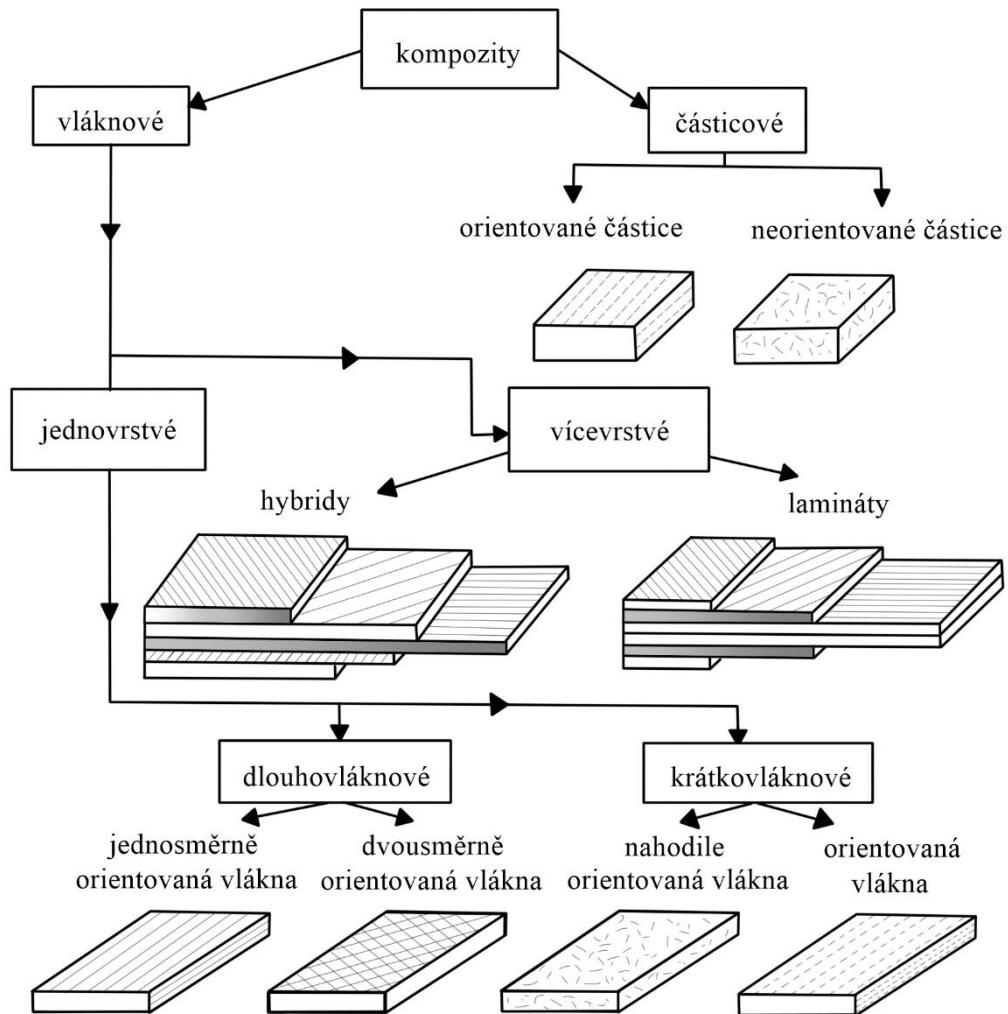
2.3 Výztuž kompozitů

Kompozity jsou děleny nejen dle matrice, ale také dle výztuže. Výztuž je rozdělena podle geometrie dané složky na vláknovou a částicovou. Vláknové výztuže jsou dále děleny na výztuže s krátkými, dlouhými a kontinuálními vlákny.[1] Rozdělení je uvedeno na obr. 2.2.[11] Mechanické vlastnosti jsou závislé také na tvaru, koncentraci a orientaci výztuže.[4] Mezi tvary částicové výztuže patří koule, krychle, kvádr a další. Koncentrace výztuže je udávána v hmotnostním nebo objemovém podílu vůči matici.[11] Jedná se o jeden z nejvýznamnějších parametrů ovlivňující vlastnosti kompozitu. Orientace výztuže ovlivňuje izotropii systému. Pokud má výztuž délky stran téměř totožné, dá se kompozit považovat za izotropní. Vláknové kompozity dosahují anizotropních vlastností.[4]

2.3.1 Vláknové kompozity

Vláknové kompozity se vyznačují vysokou tuhostí a dostatečnou pevností při nízké hustotě, dosahují tím lehčené konstrukce. Mají také příznivé hodnoty modulu pružnosti a poskytují vysokou odolnost proti zborcení. Orientací vláken je optimalizována pevnost, tuhost, ale i odolnost proti únavě, teplotě, vlhkosti apod.. Lze tak docílit žádaný materiál z pohledu konstrukce i zatížení. Pomocí orientace vláken je dosaženo požadovaného modulu pružnosti a pevnosti v daném směru, čímž lze ovlivnit pevnost i hmotnost dílu. Nejvyšší

pevnosti a tuhosti je dosahováno ve směru orientace vláken. Z technologických důvodů je využíváno několik základních směrů orientace vláken, a to $\pm 0^\circ$, 90° , 45° , 30° . Vlákná jsou nejčastěji uspořádána buď jednosměrně ve formě rovingu a jednosměrné tkaniny nebo vícesměrně ve formě tkanin. V praxi jsou například využívána vlákna skleněná, uhlíková, aramidová, bórová a přírodní.[13] Nejlepších pevnostních charakteristik a vysoce namáhaných konstrukčních dílů je dosahováno u kompozitních struktur s uhlíkovými vlákny na bázi reaktoplastické matrice.[28]



Obr. 2.2 Rozdělení kompozitních materiálů podle geometrického tvaru výztuže [11]

Dle délky vláken jsou kompozity děleny do dvou skupin. Kompozity vyztužené krátkými vlákny (poměr délka/průměr $L/D < 100$) a dlouhými vlákny (délka vlákna se rovná délce celého dílu). Krátkovláknové kompozity nachází využití převážně pro vstřikované vylisky nebo extrudované výrobky. Dlouhovláknové kompozity jsou využívány u velkých konstrukcí.[3]

Principem vláknových kompozitů je, že při vnějším namáhání dochází ke vzniku smykových sil na rozhraní vlákno/matrice. V daném případě adheze mezi oběma složkami umožňuje přenesení veškerých napětí z matrice do vláken. Vlákna jsou následně schopna přenášet veškerá napětí zatěžující díl. Matrice tedy nepřenáší téměř žádné napětí.[3]

Skleněná vlákna jsou amorfní a jejich vlastnosti v příčném a podélném směru se shodují.[9] Vyráběna jsou tažením z taveniny připravené v platinových pecích.[30] Stav povrchu vláken ovlivňuje značně jejich pevnost v tahu. Při sduřování vláken do pramenů dochází k jejich poškozování. Také absorpce vzdušné vlhkosti má nežádoucí vliv na pevnost čerstvě vytaženého vlákna. Pro zabránění poškození skleněných vláken lze toto chránit povlakem ještě před spojením do pramene. Tato úprava se nazývá lubrikace. Pro zlepšení adheze polymeru k vláknům jsou vlákna opatřována vazebnými prostředky.[5] V technické praxi jsou používány různé typy skelných vláken, mezi základní patří S-skla a E-skla. S-skla dosahují vysoké pevnosti na rozdíl od E-skla, které nabývá vysoké tuhosti.[30] Při přípravě polymerních kompozitů jsou používány přednostně vlákna zhotovená z E-skla.[31]

Uhlíková vlákna jsou krystalická se zcela nahodilou orientací krystalů v mřížce.[5] Jsou vyráběna pyrolýzou polyakrylonitrilových (PAN) vláken.[31] Vlákna mají širokou škálu vlastností. Vlastnosti závisí na paralelnosti aromatických rovin (jedná se o roviny, které jsou bazální roviny šesterečné mřížky) s osou vlákna, na velikosti a dokonalosti krystalů a na obsahu vnitřních defektů. Orientace aromatických rovin ve směru podélné osy způsobuje, že vlákna dosahují vysoce anizotropních vlastností. Vlastnosti vláken jsou tak měněny vhodnou orientací.[5]

Přírodní vlákna jsou při přípravě polymerních kompozitů jednoznačně používána jako náhrada skelných vláken, případně částicového minerálního plniva.[14] Mezi hlavní výhody kompozitů obsahující přírodní vlákna patří nízká hmotnost, náklady, nízké abrazivní chování (což zvyšuje životnost zpracovatelských zařízení), zdravotní nezávadnost, šetrnost k životnímu prostředí a degradovatelnost. Hlavním problémem kompozitů s přírodními vlákny je špatná mezivrstevová adheze, nízká teplota degradace a navlhavost, což zamezuje jejich většímu průmyslovému využití. Úpravou přírodního vlákna v podobě čištění povrchu a chemické modifikace je zamezeno navlhavosti a větší drsnosti povrchu.[15] Přírodní vlákna jsou dělena na vlákna rostlinného, živočišného a minerálního původu.[4] Rostlinná vlákna jsou tvořena celulóзовými vlákny, která se skládají ze spirálovitě vinutých celulóзовých mikro fibril vázaných dohromady na amorfní ligninovou matici. Vlastnosti

přírodních vláken jsou tak ovlivněny mnoha faktory, jako je rozmanitost, klima, sklizeň, zralost apod.. Vlákná mají relativně vysokou pevnost, tuhost a nízkou hustotu (viz obr. 2.4). Mezi rostlinná vlákna patří například bavlna, juta, len, konopí, kokos, rýžové slupky a další. Aplikace přírodních vláken je významnou materiálovou obměnou, která směřuje tradičně také do automobilového průmyslu (např. dveřní výplně, kryty interiérových dílů, apod.). [15,16]

Tab. 2.4 Vlastnosti vybraných přírodních a umělých vláken [16]

Druh vlákna	Hustota [g/cm ³]	Jmenovité poměrné prodloužení [%]	Pevnost v tahu [MPa]	Modul pružnosti [MPa]
Bavlna	1,5 - 1,6	7,0 - 8,0	400	5500 - 12600
Juta	1,3	1,5 - 1,8	393 - 773	26500
Len	1,5	2,7 - 3,2	500 - 1500	27600
Konopí	1,47	2,0 - 4,0	690	70000
Kokos	1,2	30,0	593	4000 - 6000
Aramid	1,4	3,3 - 3,7	3000 - 3150	63000 - 67000
Uhlík	1,4	1,4 - 1,8	4000	230000 - 240000

2.3.2 Částicové kompozity

Částicové kompozity jsou charakterizovány tak, že jeden rozměr útvaru výztuže nepřesahuje rozměry ostatní. Výztuže mohou mít tvar destičkovitý, kulovitý, tyčinkovitý i nepravidelný.[1] Podle velikosti částic a způsobu ovlivnění vlastností kompozitů částicemi jsou děleny na disperzně zpevněné kompozity a standartní kompozity vyztužené částicemi.[17]

Disperzně zpevněné kompozity obsahují částice o velikosti, které nepřesahují velikost 0,25 μm. Tyto částice působí jako překážky pohybu dislokací v matici, dosahují tím zpevnění, které je stále i při vyšších teplotách. Zpevněné kompozity dosahují zpravidla dobré houževnatosti. Pro dosažení zpevňujícího účinku částic je třeba zvolit správný druh částic, velikost, tvar, rozložení a procentuální obsazení v matici. Částice musí mít malou rozpustnost v matici a rozhraní částice-matrice také dobrou vzájemnou soudržnost.[17]

Standartní kompozity vyztužené částicemi mají oproti disperzně zpevněným kompozitům o 2 až 4 řady větší částice. Cílem částic je získání zvláštních kombinací

užitných vlastností součástí a druhořadé je zvýšení jejich pevnosti. Vlastnosti částicových kompozitů jsou závislé převážně na množství a vlastnostech jednotlivých složek.[17]

Tvar částic určuje výslednou tuhost a pevnost kompozitů, tekutost taveniny, rázovou houževnatost a drsnost povrchu dílce. Hlavním důvodem využívání částic je zvýšení tuhosti dílu. Tvar anorganických částic je dělen na kuličkové, listové a jehličkovité. Záleží také na původu, složení a zpracování částic.[4] Vyšší podíl anorganických částic snižuje u polymerů hořlavost, některé jsou následně i samozhášivé.[20]

Kuličkové částice jsou děleny na pevné a duté skleněné kuličky.[4] Skleněné mikrokuličky použité jako plnivo mají vysokou účinnost. Jejich použitím je získána vyšší tahová pevnost, tvrdost a několikanásobná odolnost proti opotřebení ve srovnání s neplněným termoplastem, také zajišťují kvalitní a rovnoměrný povrch kompozitu.[20] Listové částice jsou děleny na slídy a jíly. Listové částice ze zmíněných tvarů mají největší plochu povrchu při totožném objemu částic, a to zaručuje nejsilnější vyztužovací efekt. Mezi jehlicovité částice patří tremolit a wollastonit.[4] Tremolit vzniká krystalizací nerostů při průchodu zemskou kůrou při teplotě ca 300 °C.[34] Wollastonit je získáván vysrážením krystalů apatitu ve skelných práscích při teplotě ca 900 °C.[32] Tyto částice v porovnání s kuličkovými částicemi mají větší plochu povrchu při stejném průměru částic. Ve směru orientace částice je dosahováno relativně silného vyztužujícího efektu, naopak ve směru kolmém je vyztužení poměrně slabé.[4]

Velikost částic a jejich distribuce má rozhodující vliv na pevnostní vlastnosti polymerních kompozitů. Při určitém objemu částic v kompozitu mají menší částice větší plochu povrchu oproti větším částicím. Menší částice dosahují mnohem lepšího spojení částice-matrice. Velikost částic také ovlivňuje odolnost kompozitu proti vzniku trhlin. Rázová houževnatost kompozitu klesá při snižující se velikosti částic. Užití velkých částic významně mění deformační vlastnosti kompozitu.[12] Sférické částice by neměly dosahovat příliš velkých rozměrů, negativně pak ovlivňují pevnost, ale ani příliš malých rozměrů, kdy by nebylo možné docílit rovnoměrného rozptýlení částic. Částice o rozměrech 1 μm až 10 μm jsou brány jako velké částice. Anizometrické, nebo-li aktivní částice mohou matrice nejenom vyztužovat, ale i výrazně zpevňovat. Poměr největšího rozměru částice k minimálnímu rozměru udává aspektní (štíhlostní) poměr. Největších aspektních poměrů dosahují krátká vlákna a whiskery s poměrem délky k průměru až 200 a více. Whiskery mají oproti krátkým vláknům výhodu, vzhledem k vysoké tahové pevnosti a malým příčným

rozměrům 0,1 μm až 1 μm , nedochází při ohybovém namáhání k jejich lámání při přípravě kompozitů.[20]

2.4 Mezifáze a adheze

Polymery a výztuže používané pro kompozitní systémy mají velmi různorodou chemickou i fyzikální strukturu. Vyskytuje se tedy mnoho odlišných interakcí, které mohou mezi těmito dvěma fázemi působit. Existují dva hraniční příklady. Prvním případem je kovaletní charakter interakcí, který je vytvářen speciální povrchovou úpravou a jen výjimečně je tvořen spontánně. Druhým případem je tvorba sekundárních interakcí. Jsou tvořeny van der Waalsovými silami, které jsou na rozdíl od kovalentních vazeb velmi slabé. Interakce mezi maticí a plnivem vede k absorpci polymerního řetězce na aktivní místa na povrchu částic. Adsorpce polymerních molekul tvoří vrstvu se zcela jinými vlastnostmi od polymerních matic. Tato vrstva se nazývá mezifáze. Koncept mezifáze vychází z přítomnosti dvou rozdílných struktur. Jednu tvoří specifická mezivrstva, která se nachází při povrchu výztuže na rozhraní výztuž/mezifáze, druhá vrstva zahrnuje přechod mezifáze/matrice. Mezifázová vrstva mezi plnivem a maticí úzce souvisí s mechanickými vlastnostmi polymerních kompozitů. Jedním z hlavních parametrů pro charakterizaci struktury mezifáze je tloušťka mezifázové vrstvy.[12] Hraje důležitou roli u mechanických vlastností kompozitu. Protože mezí vrstvy jsou malé, není jednoduché určit jejich tloušťku.[21] Stanovit ji lze na tři způsoby: pomocí měřicího přístroje (mikroskop atomárních sil), fraktální analýzy založené na elektronovém mikroskopu fotografie a matematickém modelu.[21,35]

Adheze je soubor mechanismů, jež se podílí na vzájemném propojení fází. Pro dosažení velmi dobrých mechanických vlastností kompozitů je nutné zajistit dostatečnou adhezi mezi výztuží a maticí. Základním předpokladem dobré adheze (vazby mezi výztuží a maticí) je těsný kontakt povrchů. Jedná se o vazbu matrice s výztuží kovalentními vazbami, adsorpci a smáčením, přičemž důležitou úlohu hraje nejen molekulární konfrontace a chemické složení matrice a výztuže, ale také povrchová morfologie a dispergace výztuže v maticí kompozitu. V kompozitech se nachází tři druhy adheze - mechanická, fyzikální a chemická. Pro zvýšení mechanické adheze jsou vlákna povrchově upravována např. plazmatem, opískováním, reaktivními činidly apod.. Do fyzikální adheze patří smáčivost, která je zlepšována pomocí impregnace vláken. Chemická adheze může být

zlepšena např. difúzní přeměnou. Je-li adheze v kompozitu slabá, mohou jednotlivé vrstvy volně dilatovat, následně kompozit ztrácí své užité vlastnosti. Kvalitní spojení na rozhraní vlákno-matrice je tedy bezpodmínečně nutné.[33] Adheze je měřena několika způsoby: přímou metodou, porovnávací metodou a měřením adheze přímo na kompozitech. Přímá metoda pracuje s rovinným rozhraním mezi oběma materiály, určuje adhezi přímo ze statických zatěžovacích zkoušek. Porovnávací metoda umožňuje porovnávat kvalitu adheze na rozhraní, patří zde např. scratch test, mřížkový test a odlupovací test. Měření adheze přímo na kompozitech principiálně spadá mezi porovnávací zkoušky, které jsou např. vytrhávací zkouška, příčný test kompozitů, podélný test s výřezy a posouzení podle charakteru lomu.[36]

3 Experimentální část

Experimentální část bakalářské práce se zabývá studiem struktury a základních užitečných vlastností polymerních kompozitů na bázi mletých rýžových slupek (RH) a polymerních matric PLA a PHBV. Popsány jsou základní složky kompozitních struktur, povrchová modifikace rýžových slupek, způsob přípravy kompozitních systémů a metody použité pro hodnocení jejich fyzikálních, mechanických a tepelných vlastností: hustoty, tahových, ohybových a rázových charakteristik a teploty průhybu při zatížení metodou HDT, která se stanovuje pro hodnocení tvarové stálosti polymerů a polymerních kompozitů vůči vysokým teplotám. K hodnocení tvarové stálosti polymerů za vyšších teplot se v technické praxi používají dvě metody: metoda Vicat (ČSN EN ISO 306) a metoda HDT (ČSN EN ISO 75), viz zadání bakalářské práce. Podstatou metody Vicat je stanovení teploty měknutí (tzv. Vicatův stupeň VST), při které se normalizovaná jehla s plochým hrotem (o kruhovém průřezu o ploše 1 mm²) vtlačí do hloubky 1 mm pod povrch zkušební tělesa. Jehla působí definovaným zatížením kolmo na zkušební těleso, které je současně zahříváno předepsanou stálou rychlostí.[27] Vzhledem k charakteru zkoumaných kompozitních struktur a k podstatě měření není tato metoda vhodná pro vláknové nebo částicové kompozity na rozdíl od samotných polymerů. Z tohoto důvodu bylo pro stanovení odolnosti polymerních kompozitů vůči vysokým teplotám použito pouze metody HDT, při které je zkušební těleso namáháno konstantním ohybovým zatížením ve tříbodovém uspořádání v poloze na plocho tak, aby bylo dosaženo předepsané hodnoty ohybového napětí. Podstatou metody je stanovení teploty průhybu při stálém ohřevu vzorků konstantní rychlostí v okamžiku, kdy těleso dosáhne smluvního průhybu, který odpovídá přírůstku deformace 0,2 %.[40,48]

3.1 Charakteristika materiálového složení kompozitních struktur

V rámci experimentálního výzkumu bylo připraveno několik kompozitních struktur, které se liší typem polymerní matrice, obsahem rýžových slupek a jejich povrchovou úpravou. Pro přípravu kompozitů byly použity postupně dvě termoplastické biopolymerní matrice vhodné pro zpracování technologií vstřikování: kyselina polymléčná (PLA) obchodního označení Ingeo 3001D od firmy NatureWorks LLC [41] a polyhydroxybutyrát-ko-hydroxyvalerát (PHBV) obchodního označení ENMAT Y1000P od firmy TianAn

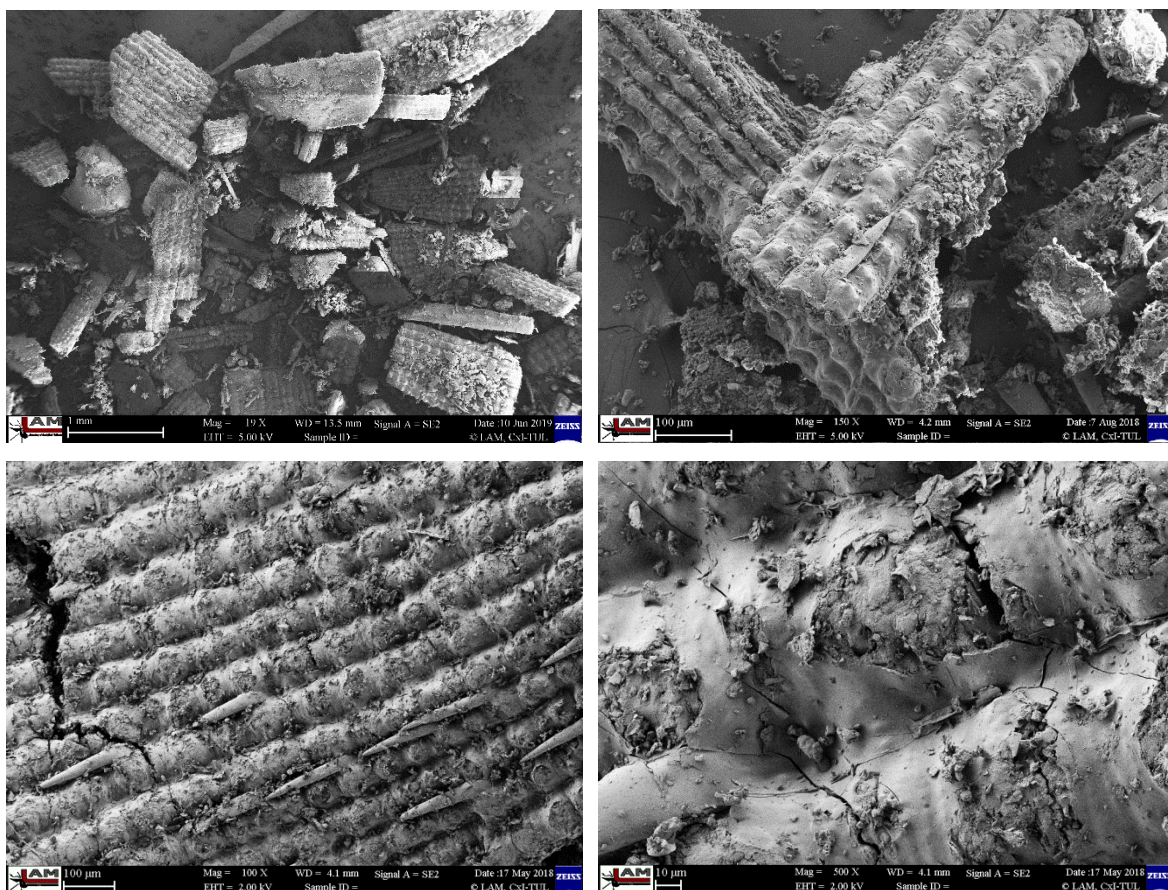
Biologic Materials Co., Ltd., viz příloha 1 a příloha 2. Typické užité vlastnosti biopolymerů jsou uvedeny v tab. 3.1.[41,42]

Tab. 3.1 Užité vlastnosti biopolymerů PLA (Ingeo 3001D) a PHBV (ENMAT Y1000P) dle ASTM [41,42]

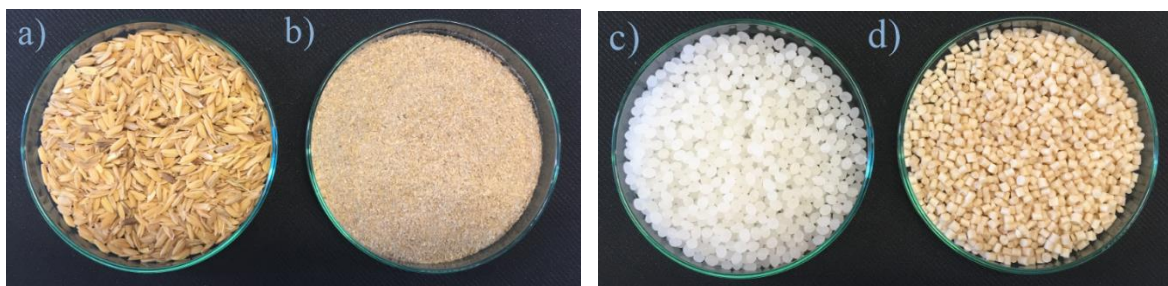
Vlastnosti	Jednotky	PLA (Ingeo 3001D)	PHBV (ENMAT Y1000P)
Hustota	[g/cm ³]	1,24	1,25
Napětí na mezi kluzu	[MPa]	62	31 - 36
Napětí na mezi pevnosti	[MPa]	62	39
Jmenovité poměrné prodloužení při přetržení	[%]	3,5	2
Modul pružnosti v ohybu	[MPa]	3600	3520 - 4170
Vrubová houževnatost Izod	[J/m]	16	22

Jako plniva bylo použito namletých rýžových slupek, které patří k největšímu celosvětovému zemědělskému odpadu, jehož produkce dosahuje každoročně řádově stovek miliónů tun. Namleté rýžové slupky s velikostí částic menší než 2 mm (viz mikroskopický snímek z rastrovací elektronové mikroskopie - obr. 3.1) a zbavené nečistot byly přidávány do polymerních matic tak, aby bylo docíleno kompozitních struktur s obsahem 10 hm% a 30 hm% plniva. Pro přípravu kompozitů byly použity mleté rýžové slupky bez povrchové úpravy a s fyzikální modifikací jejich povrchu za účelem zvýšení adheze k polymerní matici. Povrchová úprava rýžových slupek byla provedena pomocí plazmatické modifikace a ozonizace. Jednotlivé komponenty kompozitů jsou zobrazeny na obr. 3.2. Povrch rýžových slupek, jež obsahuje 55 % ÷ 40 % celulózy, 15 % ÷ 20 % hemicelulózy, 20 % ÷ 25 % ligninu a 15 % ÷ 20 % anorganické fáze, z toho 90 % ÷ 94 % je oxid křemičitý a další oxid draselný, vápenatý, hořečnatý, hlinitý a fosforečný [47], je zobrazen na obr. 3.1.

K plazmatické modifikaci byla ve spolupráci s Technologickým centrem a Centrem strategických služeb společnosti MSV SYSTEMS CZ s.r.o. v Liberci použita technologie nízkoteplotního plazmatu – konkrétně atmosférický dielektrický bariérový výboj (DPD). Vzhledem k impaktní povaze interakce s modifikovaným materiálem vykazuje DBD objemový výboj mnohem vyšší energetickou účinnost než běžně používané tryskové nebo koplánární výboje. Vzhledem k této skutečnosti postačil na požadovanou modifikaci rýžových slupek menší výkon a kratší expoziční čas, viz tab. 3.2.



Obr. 3.1 Velikost a povrchová struktura částic mletých rýžových slupek (SEM)



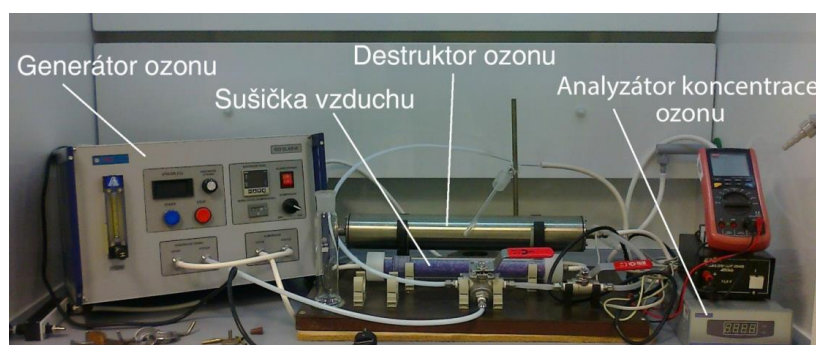
Obr. 3.2 Komponenty pro přípravu biodegradabilních kompozitních struktur na bázi rýžových slupek, PLA a PHBV

a) rýžové slupky; b) namleté rýžové slupky; c) PLA granulát; d) PHBV granulát

Tab. 3.2 Parametry plazmatické modifikace povrchu mletých rýžových slupek

Parametr	Nastavená hodnota
Napětí [kV]	20
Frekvence [kHz]	3 - 10
Nominální výkon [W]	200
Vzdálenost mezi elektrodami [mm]	15
Čas modifikace [s]	5
Pracovní plyn	vzduch
Relativní vlhkost [%]	40

Ozonizace povrchu mletých rýžových slupek byla provedena ve spolupráci s katedrou materiálového inženýrství, fakulty textilní Technické univerzity v Liberci. Pro generování ozonu bylo použito laboratorního zařízení Triotech Go-5labK a pro měření jeho koncentrace dvoupráskový UV fotometr - analyzátor LF200, jejichž technické parametry jsou uvedeny v příloze 3 bakalářské práce. Uspořádání zařízení je vyobrazeno na obr. 3.3. Generátor ozonu je tvořen blokem generující ozon, vysokonapětovým zdrojem s regulací a kompresorem. Ovládání a nastavení generátoru ozonu bylo provedeno prostřednictvím potenciometru a průtokoměru se škrtícím ventilem. Ozon s průtokem 3 l/min byl veden hadičkami z generátoru k rýžovým slupkám umístěných v promývací nádobě, odkud byl následně veden k analyzátoru jeho koncentrace. Zařízení bylo propojeno sušičkou vzduchu naplněnou silikagelem pohlcující vlhkost a destruktozem ozonu, který byl naplněn granulovaným aktivním uhlím pro destrukci přebytečného ozonu. Doba ozonizace byla 2 hodiny.



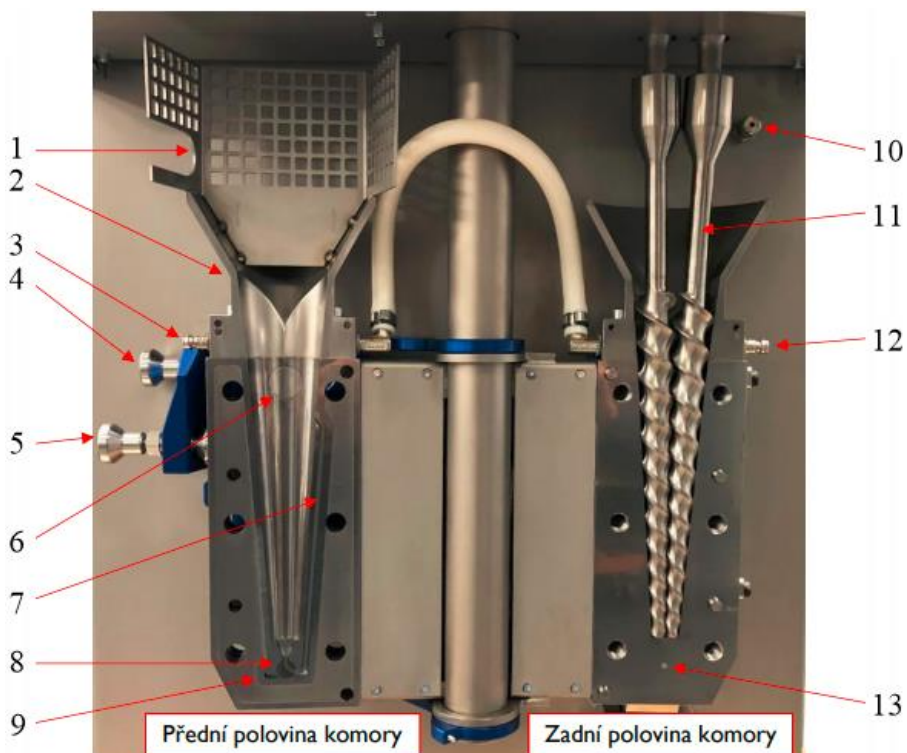
Obr. 3.3 Uspořádání zařízení pro generování ozonu a měření koncentrace ozonu [43]

3.2 Příprava kompozitních struktur a zkušebních těles

Kompozitní struktury včetně zkušebních těles byly připraveny pomocí laboratorního mikro kompaundéru MC 15 HT (Xplore), viz obr. 3.4, se souřazovými kónickými šneky (viz obr. 3.5) o průměru 22 mm až 9 mm, míchací délce 172 mm (celková délka šneků je 336 mm) a vstřikovacího stroje IM 12 (Xplore). Před vlastní kompaundací byly biopolymery i rýžové slupky sušeny v laboratorní vakuové sušárně Binder VDB3 při teplotě 50 °C minimálně po dobu 24 hodin. Vlastní stanovení fyzikálních vlastností kompozitních dílů (viz kap. 3.4 až kap. 3.8) bylo provedeno v navlhlem stavu, resp. po kondicionaci materiálu v klimatické komoře při teplotě 35 °C, relativní vlhkosti 62 % po dobu 240 hodin.



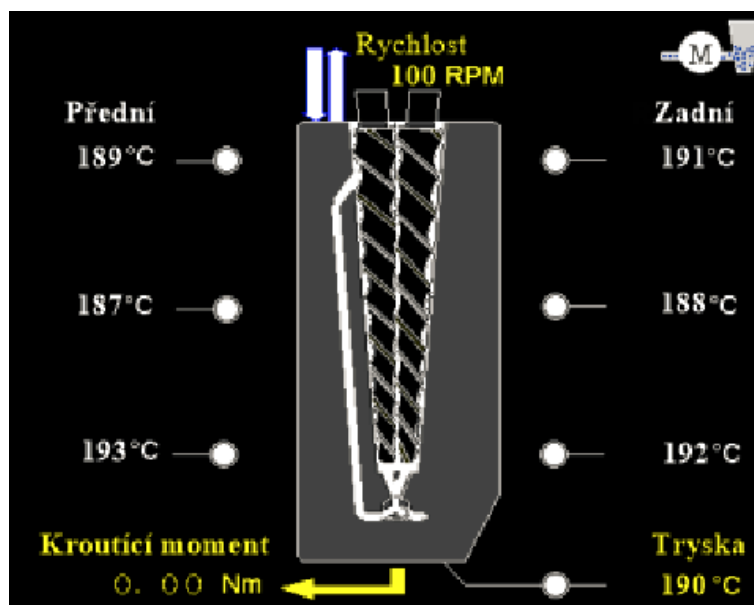
Obr. 3.4 Mikro kompoundér Xplore MC 15 HT [44]



Obr. 3.5 Pracovní části mikro kompoundéru Xplore MC 15 HT [44]

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

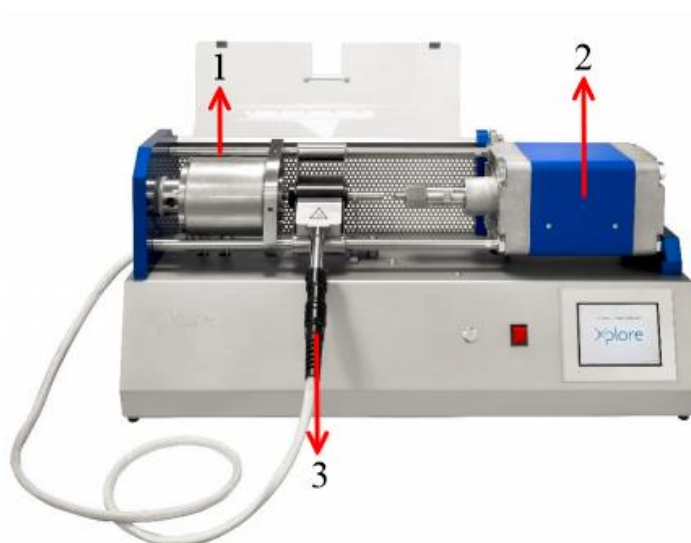
Při kompaundaci byl biopolymer dodáván do vodou chlazené násypky pracovní komory kompaundačního zařízení a následně byly přidávány částice mletých rýžových slupek. Odtud byl dále pomocí šneků dopravován do pracovní komory, kde byl plastifikován (otáčky šneku byly nastaveny na hodnotu 100 ot/min). Vertikální umístění komory zajišťuje automaticky odplyňování. Uvnitř komory se nachází vestavěný recirkulační kanál, díky kterému je tavenina promíchávána a po ustálení krouticího momentu na šnecích a současném otevření recirkulačního ventilu, který řídí tok roztaveného materiálu, byla následně extrudována do pracovní komory vstřikovacího lisu (ustálení krouticího momentu značí dobré roztavení materiálu a homogenní rozložení plniva). Pracovní komora je rozdělena na tři nastavitelné teplotní zóny (horní, střední a spodní) v přední i zadní oblasti, celkem má tedy šest míst s řízenými teplotami, posledním sedmým místem je teplota taveniny na výstupu. Kompaundační zařízení umožňuje nastavení teplot pro každou zónu samostatně nebo jsou teploty v těchto oblastech nastavovány automaticky tak, aby bylo dosaženo žádané teploty taveniny na výstupu z pracovní komory. V rámci experimentálního měření byl použit druhý z uvedených způsobů, kdy teplota taveniny na výstupu z komory byla pro kompozity s PLA matricí nastavena na hodnotu 190 °C a v případě PHBV matrice na hodnotu 175 °C, teplota v ostatních zónách komory byla pro dosažení požadované teploty taveniny automaticky měněna. Příklad teplotního profilu v komoře a na trysce pro PLA kompozity je uveden na obr. 3.6.



Obr. 3.6 Teplotní profil v komoře a na trysce kompoudéru [44]

Po roztavení a zhomogenizování kompozitních systémů byla tavenina extrudována do vyhřáté komory vstřikovacího lisu (viz obr. 3.7). Píst válce se stlačeným vzduchem

následně zajistil přitlačení komory na vstříkovací formu a vstříknutí taveniny do dutiny formy pro zhotovení normalizovaných zkušebních těles za účelem hodnocení jejich užitných vlastností. Při vstříkování byly použity formy umožňující výrobu tahových zkušebních těles typu 1B (dle ISO 527) a zkušebních těles o rozměrech (80x10x4) mm (viz obr. 3.8) pro hodnocení tvarové stálosti za vyšších teplot metodou HDT (dle ISO 75), ohybových a rázových charakteristik (dle ISO 178 a ISO 179-1). Po dokončení vstříkovacího cyklu došlo k vyjmutí formy z pouzdra a odformování zkušebních těles. Procesní parametry při vstříkování zkušebních těles jsou uvedeny v tab. 3.3.



Obr. 3.7 Vstříkovací stroj Xplore IM12 [46]
1) forma a držák formy; 2) tlakový válec; 3) komora vstříkovacího lisu



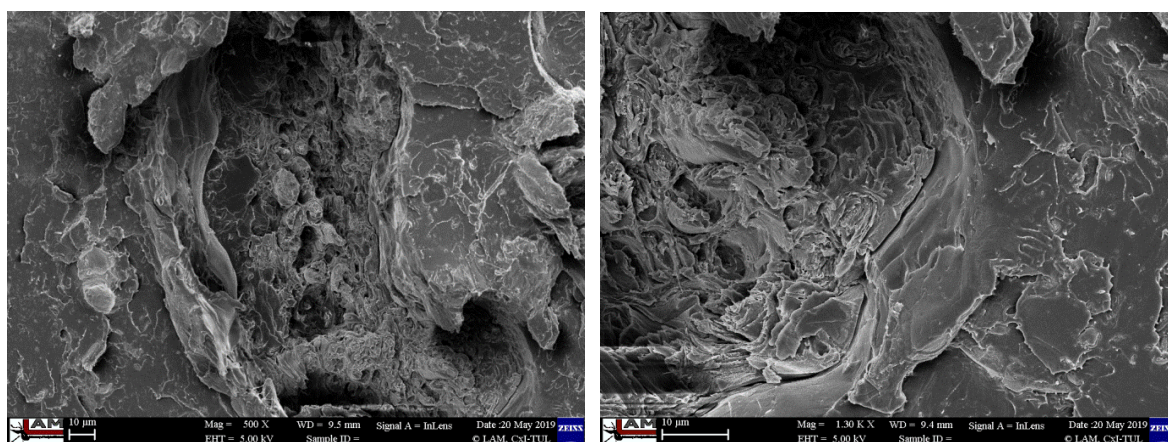
Obr. 3.8 Formy pro vstříkování zkušebních těles typu 1B (vlevo) a o rozměrech (80x10x4) mm (vpravo)

Tab. 3.3 Procesní parametry při vstřikování zkušebních těles

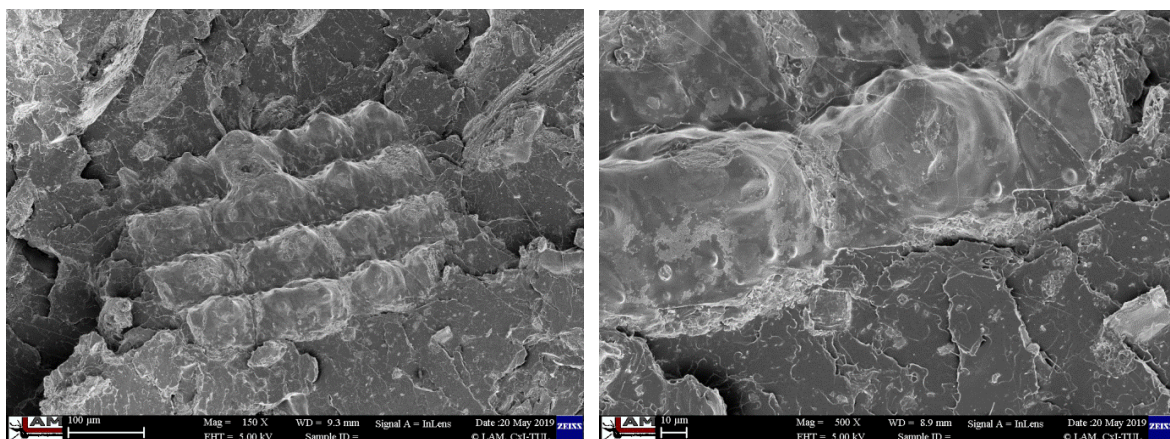
Materiál	Tělesa typu 1B			Tělesa o rozměru (80x10x4) mm		
	Pneumatický tlak [MPa]	Čas [s]	Teplota formy [°C]	Pneumatický tlak [MPa]	Čas [s]	Teplota formy [°C]
Fáze vstřiku						
PLA	0,45	3	30	1,45	3	30
PHBV	0,2	3	30	0,2	2	30
Fáze dotlaku						
PLA	0,75	25	30	1,6	25	30
PHBV	0,3	15	30	0,3	15	30

3.3 Mikroskopické studium struktury kompozitů

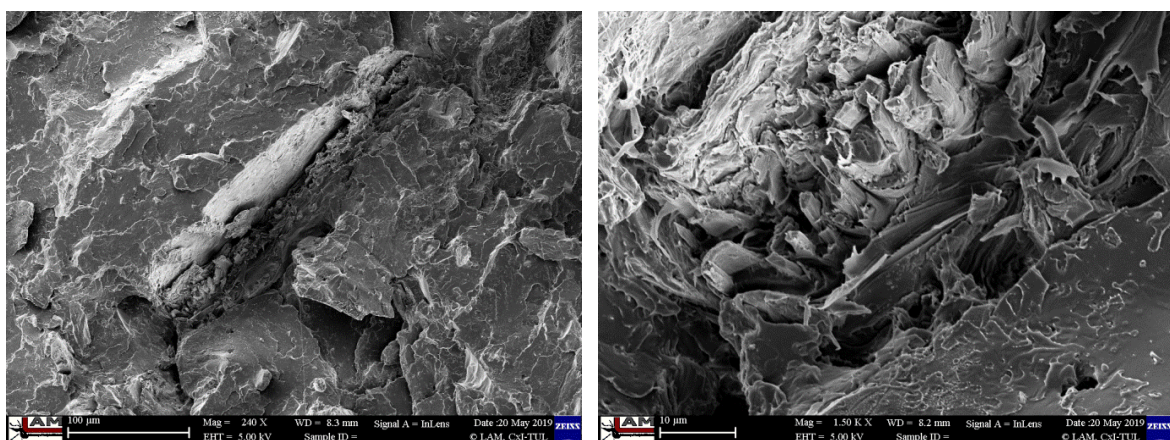
Pro studium struktury – adheze matrice a plniva, byl použit rastrovací elektronový mikroskop Carl Zeiss Ultra Plus. Vnitřní struktura kompozitních systémů byla analyzována na lomové ploše dílů. Vzorky zkoumaných lomových ploch byly upevněny na terčíky (držáky) a následovalo jejich pokovení platinou o tloušťce 3 nm pro docílení lepšího kontrastu. Stojánek s terčíky byl následně vložen do komory elektronového mikroskopu a vystaven svazku elektronů. Soustava vychylovacích cívek zajistila, že elektronový svazek postupně dopadl na všechna místa rastrovaného povrchu vzorku. Výsledný obraz byl vytvořen odraženými elektrony z povrchové vrstvy vzorku. Výsledné mikroskopické struktury zkoumaných vzorků v závislosti na povrchové úpravě mletých rýžových slupek jsou pro PLA a PHBV matrici zobrazeny na obr. 3.9 až obr. 3.14.



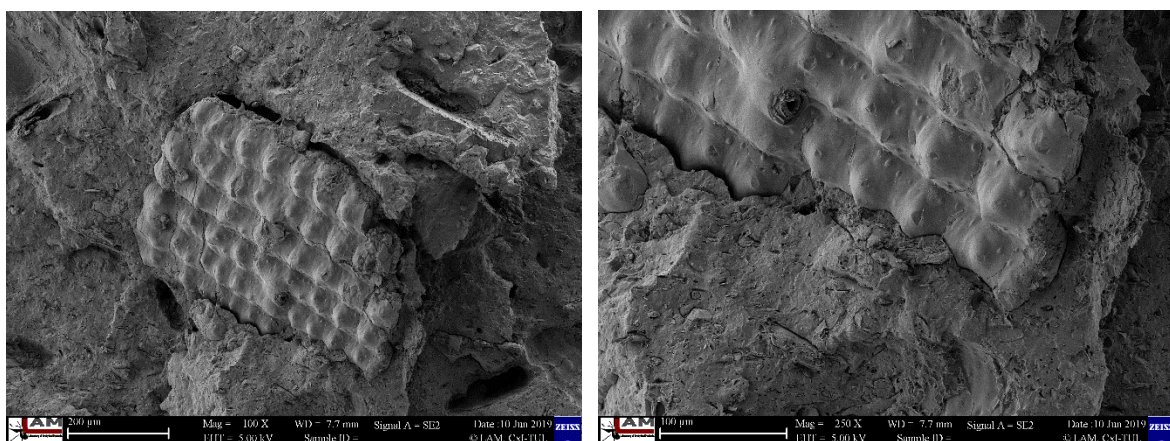
Obr. 3.9 Lomová plocha biokompozitu PLA s mletými rýžovými slupkami bez povrchové úpravy (SEM)



Obr. 3.10 Lomová plocha biokompozitu PLA s povrchově ozonovanými mletými rýžovými slupkami (SEM)

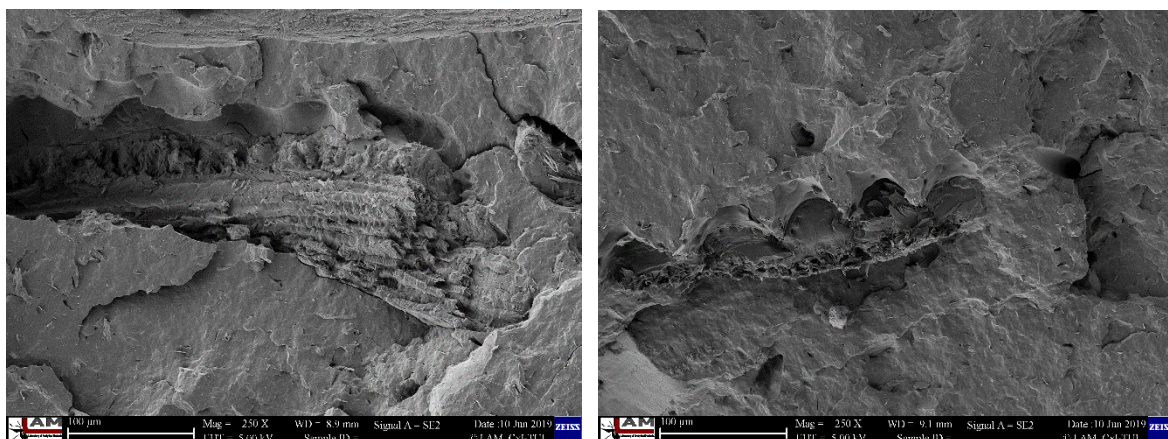


Obr. 3.11 Lomová plocha biokompozitu PLA s plazmaticky modifikovanými mletými rýžovými slupkami (SEM)

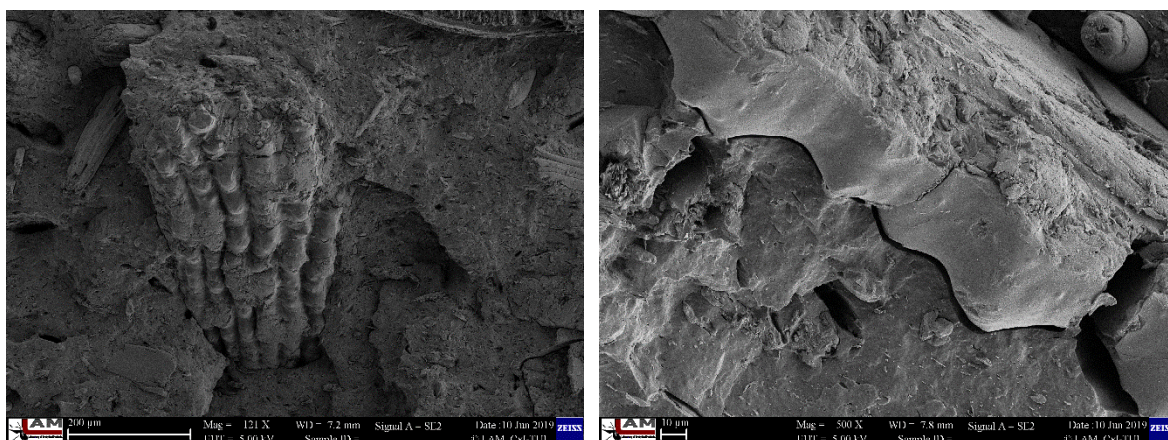


Obr. 3.12 Lomová plocha biokompozitu PHBV s mletými rýžovými slupkami bez povrchové úpravy (SEM)

Na základě mikroskopických snímků z elektronové mikroskopie lze konstatovat, že žádný z připravených kompozitních systémů nevykazuje dostatečnou adhezi částic plniva (mletých rýžových slupek) k použitým polymerním matricím (PLA a PHBV). Ze snímků je patrné, že mezi matricí a plnivem se nacházejí volné prostory.



Obr. 3.13 Lomová plocha biokompozitu PHBV s povrchově ozonovanými mletými rýžovými slupkami (SEM)



Obr. 3.14 Lomová plocha biokompozitu PHBV s plazmaticky modifikovanými mletými rýžovými slupkami (SEM)

3.4 Stanovení hustoty kompozitních materiálů

Hustota materiálů byla stanovena dle normy (ISO 1183-1) metodou A (imerzní metodou).[45] Měření bylo provedeno na čistém biopolymeru PLA (Ingeo 3001D) a PHBV (ENMAT Y1000P), následně na biopolymeru PLA a PHBV s obsahem 10 hm% a 30 hm% rýžových slupek bez modifikace a s fyzikální modifikací jejich povrchu. Zkušební vzorky dosahovaly větší hmotnosti než 1 g. Vzorky byly zváženy při standardní teplotě 23 °C na vzduchu a v imerzní kapalině (metylalkoholu) o hustotě 0,791 g/cm³ (zjištěno pyknometricky). Pro měření byly použity hustotní váhy AND GF-300 se speciální konstrukcí (viz obr. 3.15). Hustota vzorků byla vypočtena dle rovnice (3.1). Výsledné hodnoty včetně směrodatných odchylek jsou uvedeny v tab. 3.4.

$$\rho_s = \frac{m_{vz} * \rho_{IL}}{m_{vz} - m_{vz,ik}} \quad (3.1)$$

kde značí: ρ_s – hustotu zkušební vzorku při teplotě 23 °C [g/cm³]

ρ_{IL} – hustotu imerzní kapaliny při teplotě 23 °C [g/cm³]

m_{vz} – zdánlivou hmotnost zkušební vzorku na vzduchu [g]

$m_{vz,ik}$ – zdánlivou hmotnost zkušební vzorku v imerzní kapalině [g]



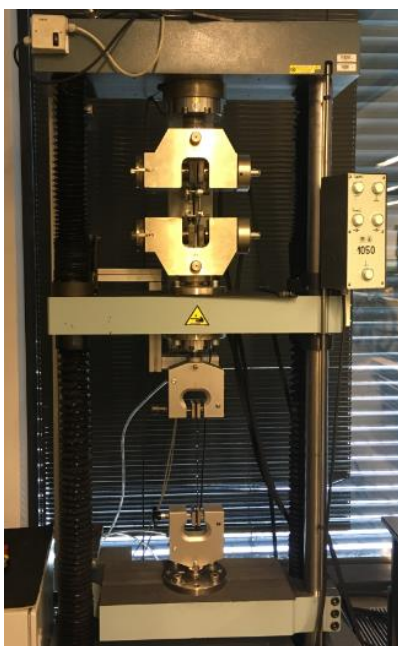
Obr. 3.15 Hustotní váhy AND GF-300

Tab. 3.4 Průměrné hodnoty hustoty PLA a PHBV s podílem rýžových slupek včetně směrodatných odchylek

Materiál	ρ [g/cm ³]	
PLA	1,253 ± 0,002	
	10% RH	30% RH
PLA + RH	1,281 ± 0,001	1,326 ± 0,004
PLA + RH (Plazma)	1,267 ± 0,003	1,315 ± 0,007
PLA + RH (Ozonizace)	1,273 ± 0,001	1,325 ± 0,002
PHBV	1,247 ± 0,001	
	10% RH	30% RH
PHBV + RH	1,264 ± 0,008	1,315 ± 0,003
PHBV + RH (Plazma)	1,262 ± 0,004	1,314 ± 0,006
PHBV + RH (Ozonizace)	1,266 ± 0,002	1,315 ± 0,004

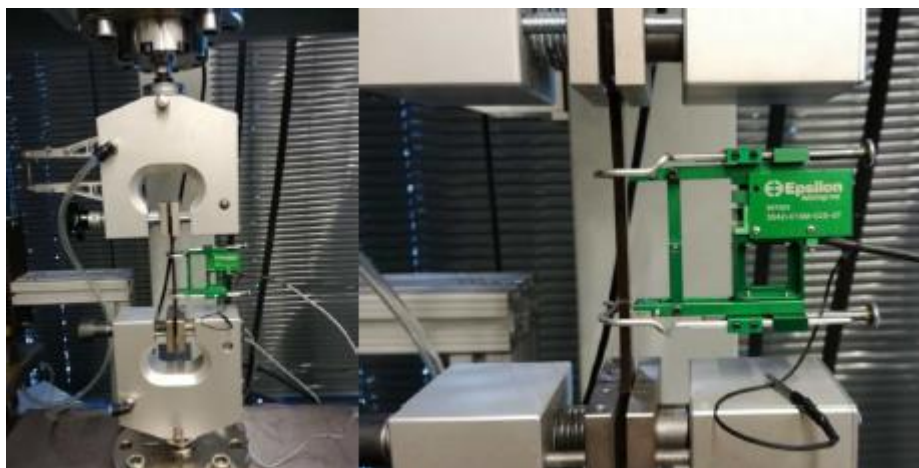
3.5 Stanovení tahových vlastností kompozitních materiálů

Z měření tahových vlastností byla stanovena pevnost v tahu (σ_m), modul pružnosti v tahu (E_t) a jmenovité poměrné prodloužení při přetržení (ϵ_{tb}), resp. celková tažnost. Měření bylo provedeno dle normy ISO 527-1,2 na trhacím zařízení TiraTest 2300 (viz obr. 3.16).



Obr. 3.16 Trhací zařízení TiraTest 2300

Zkušební tělesa typu 1B byla připravena dle normy (ISO 527).[25,26] Zkušební těleso bylo upevněno do čelistí tak, aby osa tělesa byla rovnoběžná s osou stroje a bylo docíleno jednoosé namáhání v tahu. Těleso bylo zatíženo tzv. pozitivním předpětím, které zabraňuje náběhové oblasti v diagramu napětí/poměrné prodloužení. Následně bylo provedeno měření modulu pružnosti v tahu (E_t), které probíhalo konstantní rychlostí 1 mm/min až do hodnoty poměrného prodloužení $> 0,25 \%$. Použit byl průtahoměr Epsilon 3542-010M-025-ST (viz obr. 3.17). Počáteční vzdálenost čelistí byla nastavena na 105 mm. Měření pevnosti v tahu (σ_m) a jmenovitého poměrného prodloužení (ϵ_{tb}) probíhalo konstantní rychlostí 5 mm/min. Celá zkouška probíhala do té doby, než došlo k porušení zkušebního tělesa. Výstupní hodnoty zkoušky (viz tab. 3.5) byly zaznamenány grafickou závislostí napětí na poměrném prodloužení. Měření bylo provedeno vždy na sedmi vzorcích pro každý materiál.



Obr. 3.17 Průtahoměr Epsilon 3542-010M-025-ST

Tab. 3.5 Průměrné hodnoty tahových vlastností PLA a PHBV s podílem rýžových slupek včetně směrodatných odchylek

Materiál	E _t [MPa]		σ _m [MPa]		ε _{tb} [%]	
PLA	3771 ± 98		65,4 ± 0,2		5,5 ± 0,8	
	10% RH	30% RH	10% RH	30% RH	10% RH	30% RH
PLA + RH	4118 ± 101	5220 ± 70	51,0 ± 0,2	51,7 ± 0,7	1,9 ± 0,1	1,4 ± 0,1
PLA + RH (Plazma)	4114 ± 74	5023 ± 92	53,1 ± 0,3	47,2 ± 0,3	2,0 ± 0,1	1,4 ± 0,1
PLA + RH (Ozonizace)	4195 ± 91	5060 ± 89	51,5 ± 0,6	48,9 ± 1,2	1,8 ± 0,1	1,4 ± 0,1
PHBV	4179 ± 179		38,0 ± 0,9		1,5 ± 0,1	
	10% RH	30% RH	10% RH	30% RH	10% RH	30% RH
PHBV + RH	4370 ± 61	5109 ± 97	36,6 ± 0,7	32,5 ± 0,3	1,2 ± 0,1	0,9 ± 0,1
PHBV + RH (Plazma)	4613 ± 73	5037 ± 86	35,5 ± 0,3	30,2 ± 0,5	1,2 ± 0,0	0,9 ± 0,0
PHBV + RH (Ozonizace)	4524 ± 107	5236 ± 57	35,3 ± 0,6	30,6 ± 0,6	1,2 ± 0,1	0,9 ± 0,1

3.6 Stanovení ohybových vlastností kompozitních materiálů

Ohybové vlastnosti kompozitů byly stanoveny metodou třibodového ohybu dle normy ISO 178.[24] Výstupem zkoušky v ohybu je závislost mezi napětím a deformací, ze které je určena mez pevnosti v ohybu (σ_{fM}) a z rovnice (3.2) je stanoven modul pružnosti v ohybu (E_f). Zkouška v ohybu byla provedena na zkušebním zařízení HOUNSFIELD H10KT (viz obr. 3.18). Princip zkoušky spočíval v tom, že zkušební těleso o rozměrech (80x10x4) mm bylo uloženo na dvou podporách, které byly od sebe vzdáleny 64 mm, a zatěžováno trnem působícím uprostřed rozpětí podpěr rychlostí 2 mm/min do okamžiku, než bylo dosaženo pevnosti v ohybu. Měření bylo provedeno na šesti vzorcích pro každý materiál. Výsledné hodnoty včetně směrodatných odchylek jsou uvedeny v tab. 3.6.

$$E_f = \frac{\sigma_{0,25} - \sigma_{0,05}}{\varepsilon_{0,25} - \varepsilon_{0,05}} * 100 \quad (3.2)$$

kde značí: E_f – modul pružnosti v ohybu [MPa]

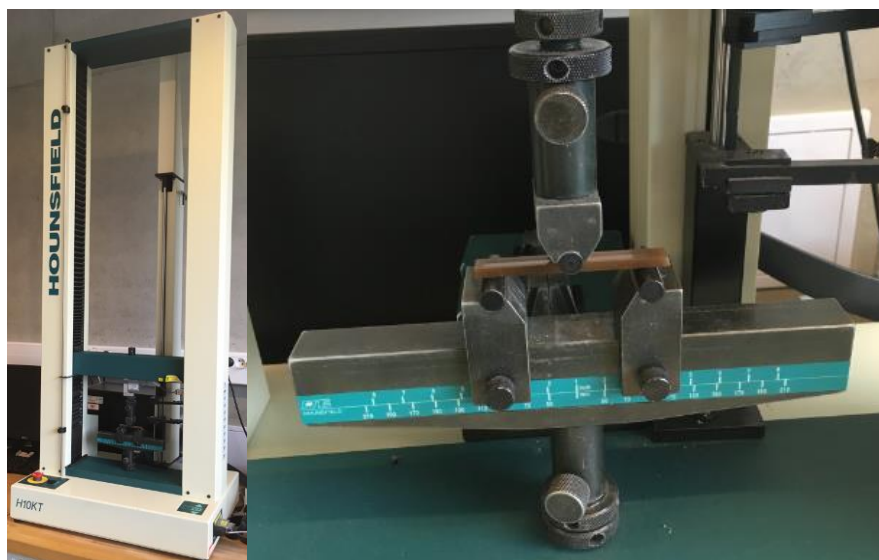
σ_{0,05} – napětí v ohybu, měřené při průhybu s₁ [MPa]

σ_{0,25} – napětí v ohybu, měřené při průhybu s₂ [MPa]

ε_{0,05} – deformaci ohybem (0,05 %), měřenou při průhybu s₁ [%]

$\varepsilon_{0,25}$ – deformaci ohybem (0,25 %), měřenou při průhybu s_2

[%]



Obr. 3.18 Zkušební zařízení HOUNSFIELD HI10KT (vlevo) a měření ohybových vlastností (vpravo)

Tab. 3.6 Průměrné hodnoty ohybových vlastností PLA a PHBV s podílem rýžových slupek včetně směrodatných odchylek

Materiál	σ_{fM} [MPa]		E_t [MPa]	
PLA	106,3 ± 0,6		3565 ± 76	
	10% RH	30% RH	10% RH	30% RH
PLA + RH	86,0 ± 3,9	70,2 ± 3,7	3946 ± 39	4706 ± 64
PLA + RH (Plazma)	91,7 ± 2,0	71,9 ± 1,9	4014 ± 31	4615 ± 54
PLA + RH (Ozonizace)	93,1 ± 1,7	74,2 ± 3,1	3931 ± 31	4747 ± 71
PHBV				
	62,2 ± 0,8		4038 ± 68	
	10% RH	30% RH	10% RH	30% RH
PHBV + RH	58,3 ± 0,8	51,3 ± 1,7	4305 ± 31	4856 ± 90
PHBV + RH (Plazma)	58,4 ± 0,8	49,9 ± 0,7	4180 ± 100	4870 ± 140
PHBV + RH (Ozonizace)	59,2 ± 0,6	51,2 ± 0,8	4257 ± 61	5077 ± 239

3.7 Stanovení rázových vlastností kompozitních materiálů

Rázové vlastnosti kompozitů byly stanoveny metodou Charpy dle normy ISO 179-1.[23] Výstupem rázové zkoušky je rázová houževnatost (a_{cU}), která je vypočtena z rovnice (3.3). Rázová zkouška byla provedena na zkušebním zařízení Resil Ceast 5.5 (viz obr. 3.19) s rázovým kyvadlem o nominální energii 2 J. Principem zkoušky je přeražení zkušebního tělesa o rozměrech (80x10x4) mm úderem kyvadla. Před samotnou zkouškou bylo zařízení kalibrováno tak, že kyvadlo vykonalo tzv. ráz na prázdno (bez zkušebního

tělesa). Z toho byla stanovena ztrátová energie, která byla z každého měření následně odečtena. Rázové kyvadlo vykonává rotační pohyb okolo osy rotace umístěné kolmo nad podpěrami a jeho trajektorie je směřována do středu podpěr, kde je vodorovně umístěno zkušební těleso na dvou podporách. Rázové kyvadlo bylo zajištěno ve výchozí pozici a následně uvolněno. Uvolněním kyvadla bylo těleso přeraženo, přičemž docházelo k typu přeražení „C“ (úplnému přeražení). Energie potřebná k přeražení tělesa byla následně zaznamenána zkušebním zařízením. Měření bylo provedeno na deseti vzorcích u každého materiálu. Výsledné hodnoty včetně směrodatných odchylek jsou uvedeny v tab. 3.7.

$$a_{cU} = \frac{E_c}{h * b} * 10^3 \quad (3.3)$$

kde značí: a_{cU} – rázovou houževnatost Charpy [kJ/m²]

E_c – korigovanou energii spotřebovanou při přeražení zkušebního tělesa [J]

h – tloušťku zkušebního tělesa [mm]

b – šířku zkušebního tělesa [mm]



Obr. 3.19 Rázové kyvadlo Resil Ceast 5.5

Tab. 3.7 Průměrné hodnoty rázových vlastností PLA a PHBV s podílem rýžových slupek včetně směrodatných odchylek

Materiál	a_{cU} [kJ/m²]	
PLA	18,0 ± 0,9	
	10% RH	30% RH
PLA + RH	36,0 ± 3,3	20,1 ± 3,1
PLA + RH (Plazma)	10,5 ± 2,8	7,8 ± 1,1
PLA + RH (Ozonizace)	9,8 ± 1,7	8,1 ± 1,3
PHBV	6,2 ± 0,3	
	10% RH	30% RH
PHBV + RH	6,3 ± 0,9	5,6 ± 0,7
PHBV + RH (Plazma)	6,6 ± 0,4	5,1 ± 0,2
PHBV + RH (Ozonizace)	6,8 ± 0,5	6,3 ± 0,4

3.8 Stanovení teploty průhybu při zatížení u kompozitních materiálů

Teplota průhybu při zatížení (T_f), z anglického názvu označována často také jako HDT, je veličina udávající tvarovou stálost materiálu při zvýšené teplotě [40,48]. Stanovena byla dle ISO 75-1,2 na zkušebním zařízení HDT/Vicat A od firmy Zwick/Roell (viz obr. 3.20) metodou A, při které je dosahováno ohybového napětí 1,80 MPa. Pro měření byla použita zkušební tělesa o rozměrech (80x10x4) mm. Zkušební tělesa byla podepřena na dvou podpěrách vzdálených od sebe 64 mm a ponořena do temperační (olejové) lázně o teplotě 25 °C po dobu 2 minut (podélná osa zkušebního tělesa byla kolmá k podpěrám). Následně byla tělesa zatížena závažím tak, aby bylo vyvoláno specifikované ohybové napětí. Po 5 minutách od prvního působení síly (době eliminující počáteční kríp) došlo k zaznamenávání měřeného průhybu v závislosti na teplotě, přičemž teplota zařízení pro ohřev se zvyšovala stálou rychlostí 120 °C/hod. V okamžiku dosažení smluvního průhybu 0,34 mm, který odpovídá přírůstku deformace v ohybu 0,2 %, byla zaznamenána teplota průhybu při zatížení (T_f). Měření bylo provedeno u každého kompozitního materiálu na třech vzorcích (dle ISO 75-1,2). Výsledné hodnoty včetně směrodatných odchylek jsou uvedeny v tab. 3.8.



Obr. 3.20 Zkušební zařízení HDT/Vicat A od firmy Zwick/Roell (vlevo) a měření teploty průhybu při zatížení (vpravo)

Tab. 3.8 Průměrné hodnoty teploty průhybu při zatížení PLA a PHBV s podílem rýžových slupek včetně směrodatných odchylek

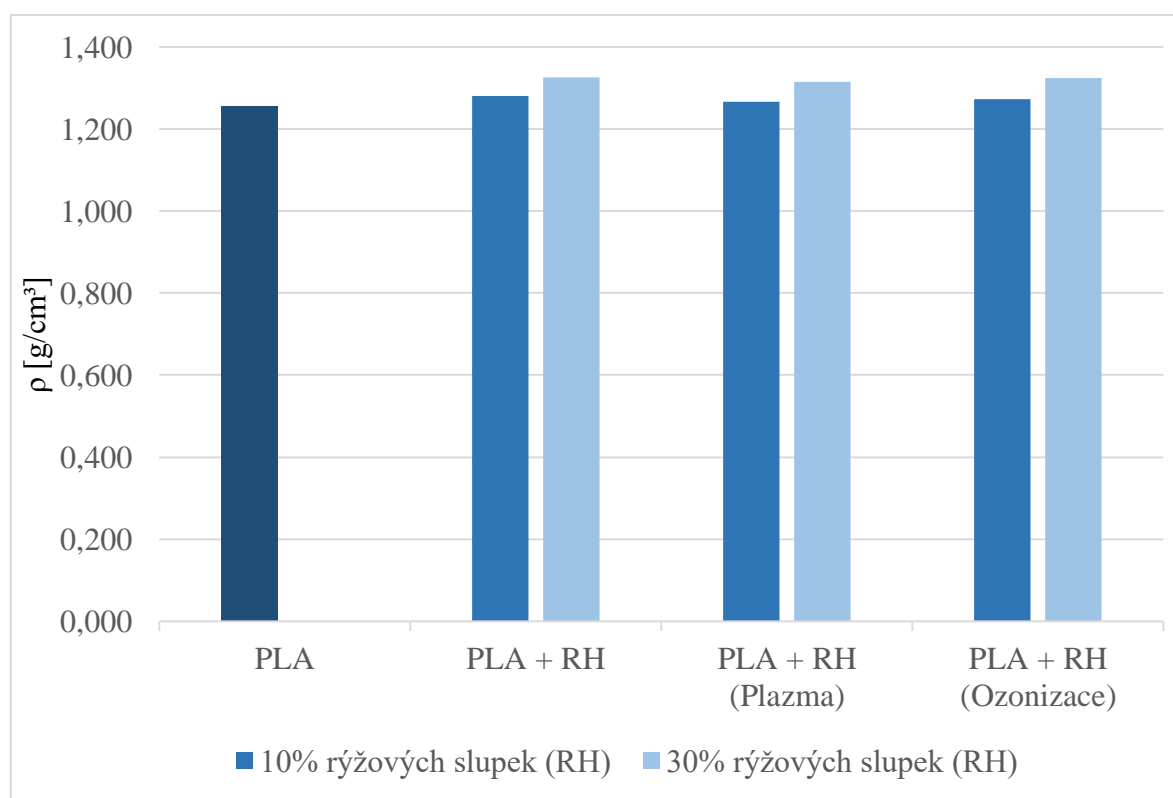
Materiál	T_r [°C]	
PLA	57,5 ± 0,1	
	10% RH	30% RH
PLA + RH	54,5 ± 0,5	53,7 ± 0,3
PLA + RH (Plazma)	55,2 ± 0,7	55,0 ± 0,7
PLA + RH (Ozonizace)	54,2 ± 0,6	53,8 ± 0,7
PHBV	79,6 ± 2,5	
	10% RH	30% RH
PHBV + RH	81,7 ± 2,5	95,9 ± 1,4
PHBV + RH (Plazma)	82,3 ± 1,6	90,9 ± 2,5
PHBV + RH (Ozonizace)	79,4 ± 0,9	88,5 ± 2,6

4 Vyhodnocení výsledků a jejich diskuze

V této části bakalářské práce jsou hodnoceny vlastnosti kompozitních materiálů PLA a PHBV s 10 hm% a 30 hm% rýžových slupek bez fyzikální úpravy a s fyzikální úpravou jejich povrchu. Z naměřených hodnot (viz příloha 4 až příloha 13) byly sestrojeny grafické průběhy fyzikálních vlastností v závislosti na druhu kompozitního materiálu.

4.1 Vyhodnocení hustoty

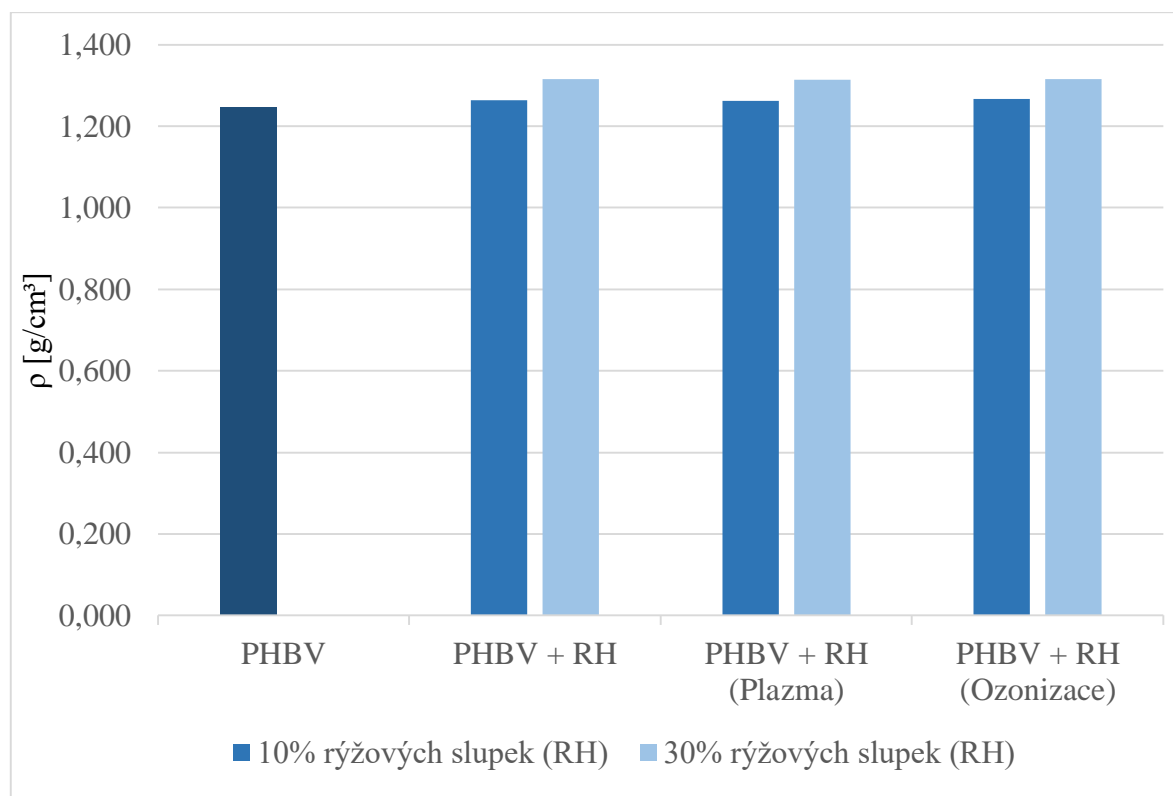
Z naměřených hodnot hustoty kompozitních materiálů lze konstatovat, že přidáním 10 hm% rýžových slupek do biopolymeru PLA došlo k zvýšení hustoty o 2,2 %. Při použití 30 hm% rýžových slupek bylo dosaženo zvýšení hustoty oproti čistému biopolymeru o 5,8 % (viz obr. 4.1).



Obr. 4.1 Hustota PLA (Ingeo 3001D) s hm% rýžových slupek bez a s fyzikální modifikací jejich povrchu

Přidání 10 hm% rýžových slupek do biopolymeru PHBV vedlo ke zvýšení hustoty o 1,4 % (viz obr. 4.2). Použitím 30 hm% rýžových slupek bylo dosaženo zvýšení hustoty oproti čistému biopolymeru o 5,5 %, tedy obdobně jako v případě PLA matrice. Ozonizace ani plazmatická úprava povrchu rýžových slupek neměla u kompozitů PLA a PHBV vliv na

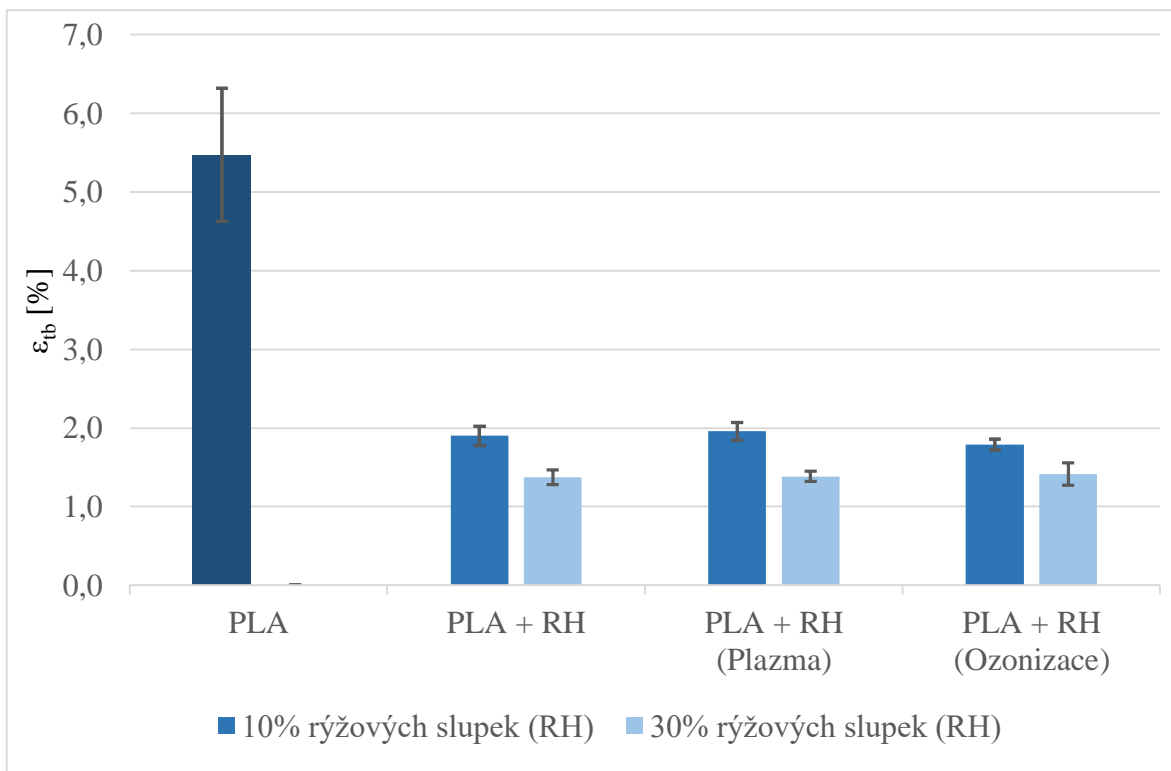
výslednou hustotu materiálu. Dalo by se tedy předpokládat, že zvyšování hm% rýžových slupek u biopolymeru PLA a PHBV vede k vyšší hustotě kompozitního materiálu, resp. hmotnosti kompozitního dílu, avšak tato změna hustoty je ve sledovaném rozsahu množství plniva v mezích specifikace pro dodávané šarže polymerních maticí PLA a PHBV.



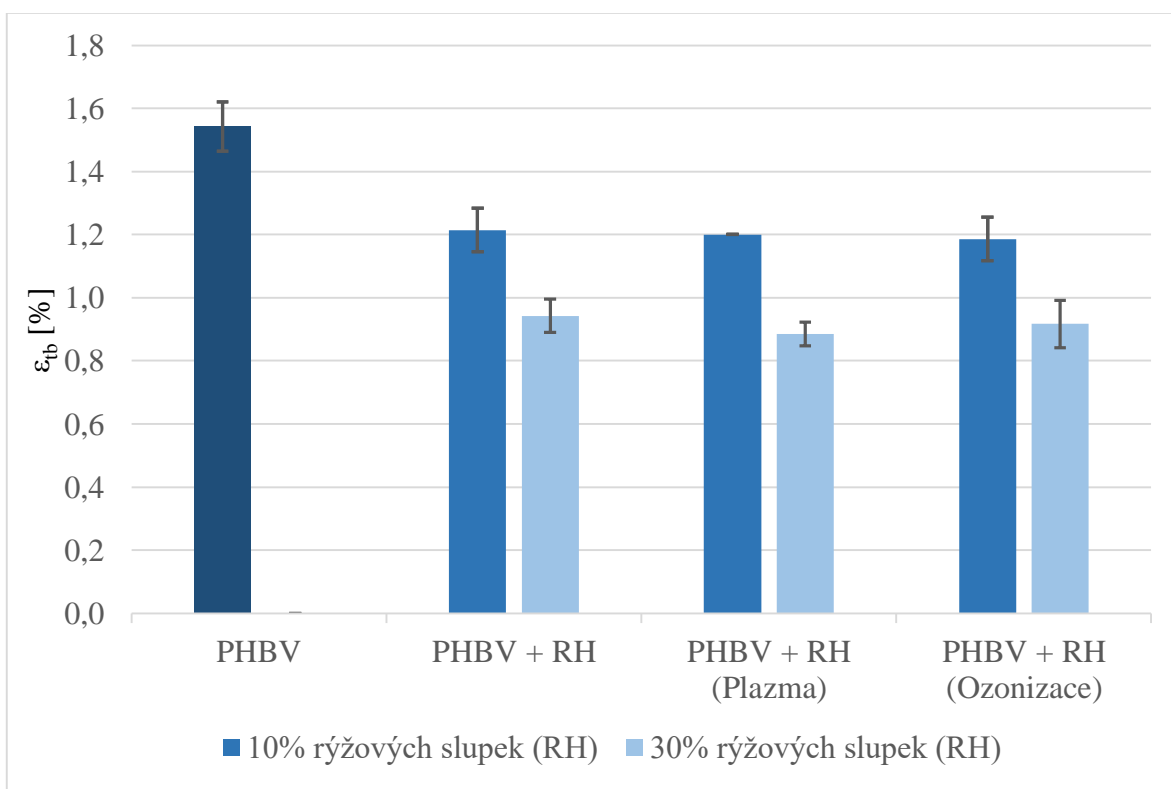
Obr. 4.2 Hustota PHBV (ENMAT Y1000P) s hm% rýžových slupek bez a s fyzikální modifikací jejich povrchu

4.2 Vyhodnocení tahových vlastností

Z naměřených výsledků tahových vlastností lze konstatovat, že přidání 10 hm% rýžových slupek do více méně amorfního biopolymeru PLA vedlo téměř k 3x nižším hodnotám jmenovitého poměrného prodloužení při přetržení (tzv. celkové tažnosti). Přidání 30 hm% rýžových slupek vedlo ke snížení celkové tažnosti až 4x oproti čistému biopolymeru (viz obr. 4.3). V případě semikrystalické PHBV matrice jsou tyto změny výrazně nižší. Přidáním 10 hm% rýžových slupek do biopolymeru PHBV klesá celková tažnost o 20 % a při 30 hm% rýžových slupek o 40 % (viz obr. 4.4). Ozonizace a plazmatická modifikace povrchu rýžových slupek u biopolymerů PLA a PHBV neměla žádný vliv na hodnoty celkové tažnosti. U kompozitů s biopolymerem PLA dochází tedy přidáváním rýžových slupek k výraznému poklesu celkové tažnosti oproti biopolymeru PHBV. Výztuž v podobě rýžových slupek má dle očekávání negativní vliv na celkovou tažnost kompozitu.

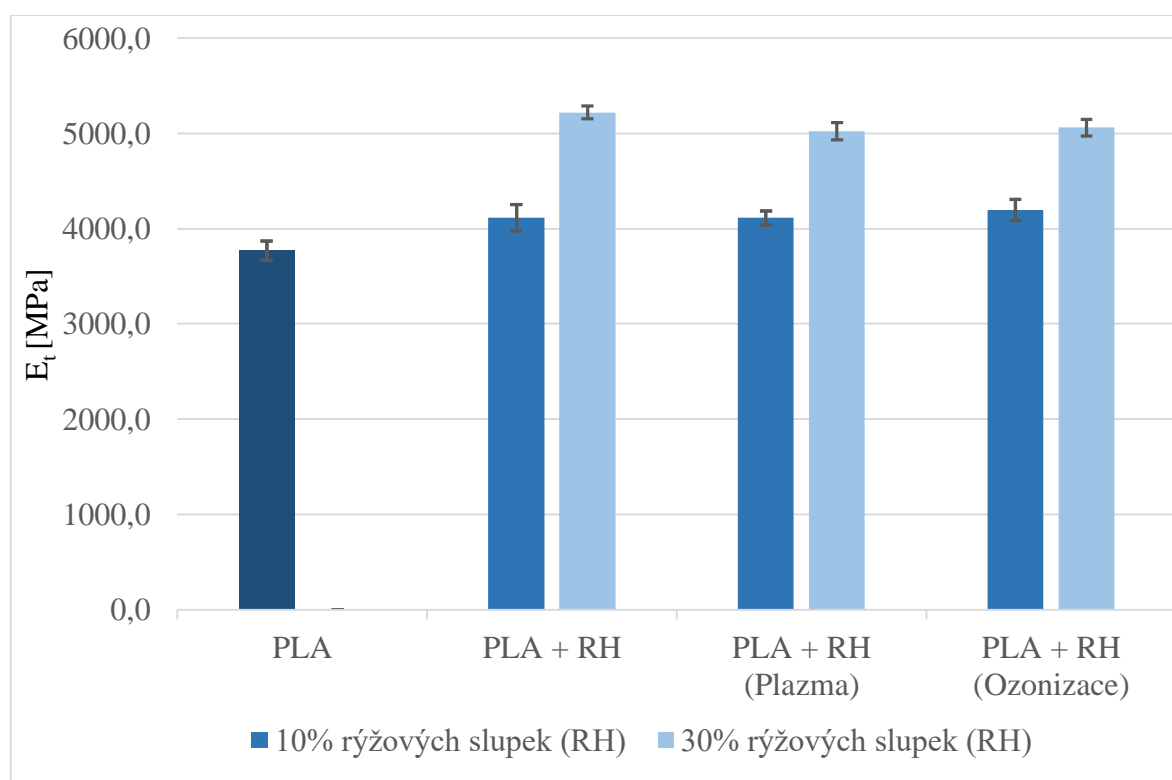


Obr. 4.3 Jmenovité poměrné prodloužení při přetržení PLA (Ingeo 3001D) s hm% rýžových slupek bez a s fyzikální modifikací jejich povrchu

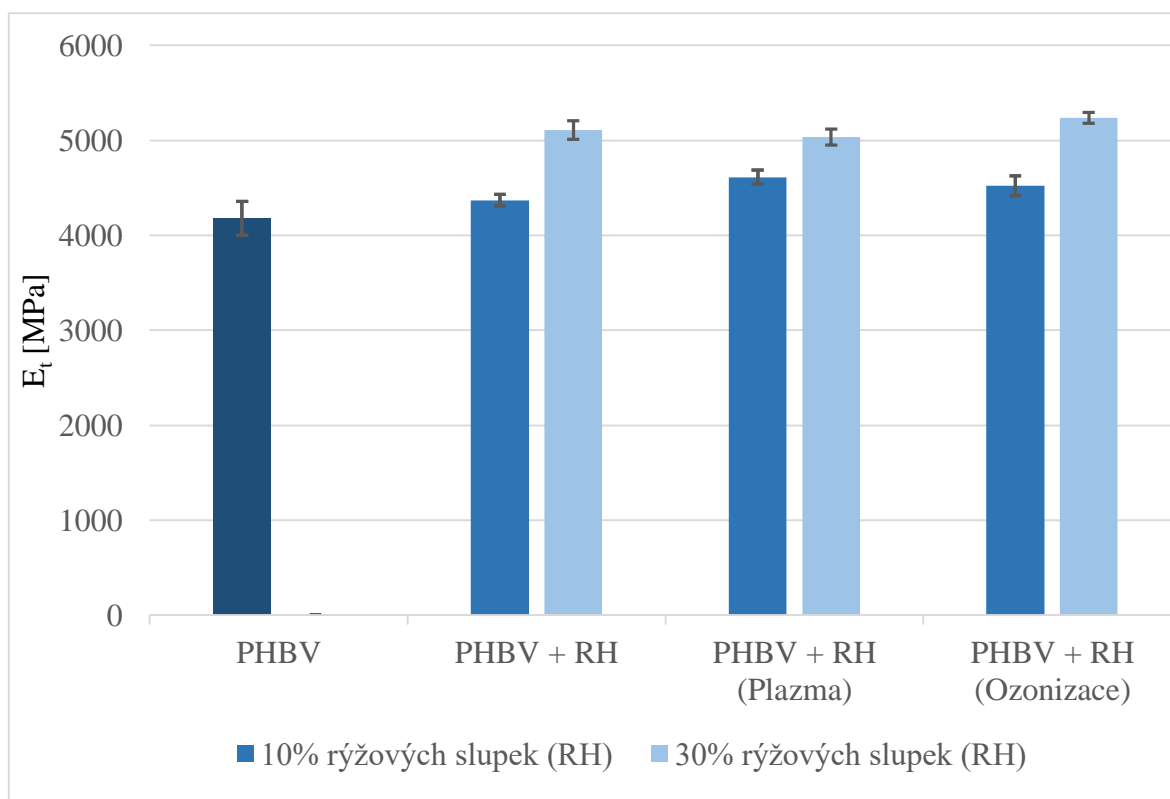


Obr. 4.4 Jmenovité poměrné prodloužení při přetržení PHBV (ENMAT Y1000P) s hm% rýžových slupek bez a s fyzikální modifikací jejich povrchu

Z obr. 4.5 je patrné, že přidání 10 hm% rýžových slupek do biopolymeru PLA vedlo k nepatrnému nárůstu modulu pružnosti v tahu o 9 %, přičemž 30 hm% rýžových slupek navýšilo modul pružnosti o 38 %. Fyzikální modifikace rýžových slupek neměla významný vliv na hodnoty modulu pružnosti. U biopolymeru PHBV přidání 10 hm% rýžových slupek nemělo s ohledem na rozptyl měřených hodnot žádný vliv na výslednou tuhost materiálu (na rozdíl od PLA matrice), přičemž plazmatická modifikace rýžových slupek vedla k nepatrnému nárůstu modulu pružnosti v tahu. Tato změna je však statisticky nevýznamná a je ca do 5 %. Také výsledky studia struktury kompozitních materiálů s plazmatickou úpravou povrchu (viz kap. 3.3, obr. 3.14) nenasvědčují dobré adhezi mezi maticí a plnivem, která by pozitivně přispěla ke zvýšení tuhosti dílů. Při 30 hm% rýžových slupek došlo k nárůstu modulu pružnosti o 22 %. U kompozitů na bázi PHBV neměla fyzikální modifikace žádný vliv na modul pružnosti v tahu (viz obr. 4.6). Zvyšování hm% rýžových slupek v biopolymeru PLA a PHBV vede k nárůstu modulu pružnosti v tahu.

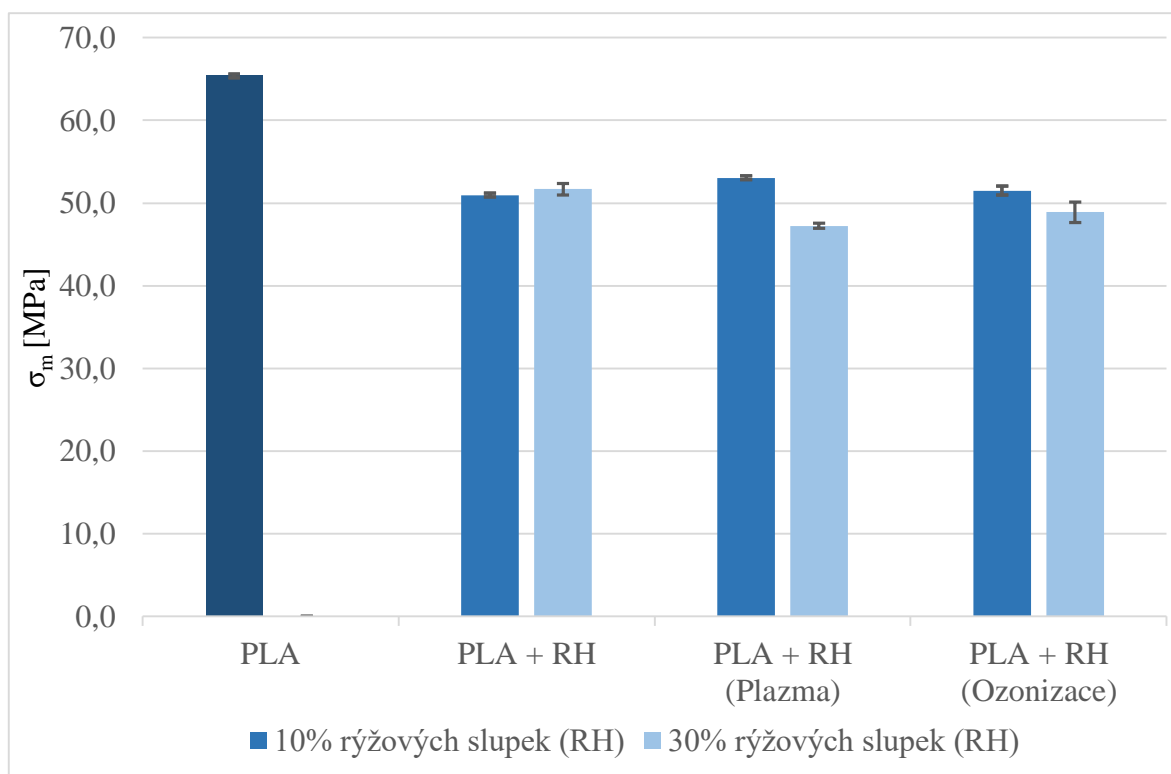


Obr. 4.5 Modul pružnosti v tahu PLA (Ingeo 3001D) s hm% rýžových slupek bez a s fyzikální modifikací jejich povrchu

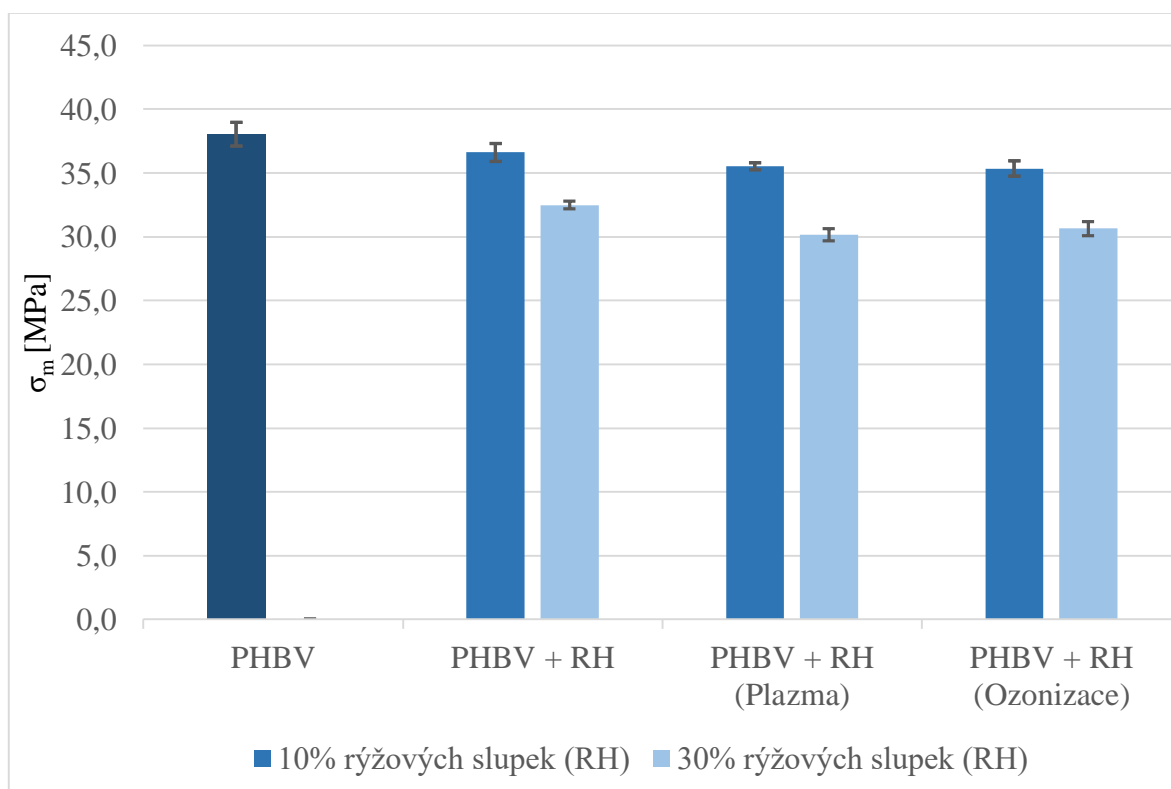


Obr. 4.6 Modul pružnosti v tahu PHBV (ENMAT Y1000P) s hm% rýžových slupek bez a s fyzikální modifikací jejich povrchu

Z obr. 4.7 je patrné, že s obsahem 10 hm% rýžových slupek v biopolymeru PLA klesla mez pevnosti v tahu o 22 %, přičemž plazmatická modifikace rýžových slupek měla jen nevýznamný vliv na její zlepšení. Zvýšení hmotnostního podílu rýžových slupek v matici na 30 hm% nemělo za následek již žádné další výrazné změny v porovnání s kompozity obsahující 10 hm% rýžových slupek, avšak ozonizace a plazmatická úprava jejich povrchu vedla k poklesu meze pevnosti v tahu o 9 % a 5 % v důsledku špatné adheze mezi plnivem a maticí. U biopolymeru PHBV mělo přidání 10 hm% rýžových slupek za následek jen nepatrný pokles meze pevnosti v tahu (na rozdíl od PLA matrice), přičemž tato změna nepřesahuje 7 % a je zcela jistě v mezích specifikace daného polymeru. Rovněž povrchová úprava plniva neměla žádný vliv na sledované hodnoty meze pevnosti. Přidání 30 hm% rýžových slupek vedlo oproti čisté matici k poklesu meze pevnosti v tahu o 14 %, přičemž ozonizace a plazmatická úprava plniva vedla v důsledku špatné adheze mezi maticí a plnivem k dalšímu poklesu o 7 % oproti čistému biopolymeru (viz obr. 4.8). Přidání rýžových slupek vedlo tedy zejména u amorfní PLA matrice ke snížení meze pevnosti v tahu (při 30 hm% až o 21 %), zatímco u PHBV matrice je tento pokles nižší (do 20 % při 30 hm% plniva). Navyšování množství plniva se na pokles meze pevnosti v tahu projevilo zejména u PHBV kompozitů, zatímco u PLA materiálů byl tento méně významný.



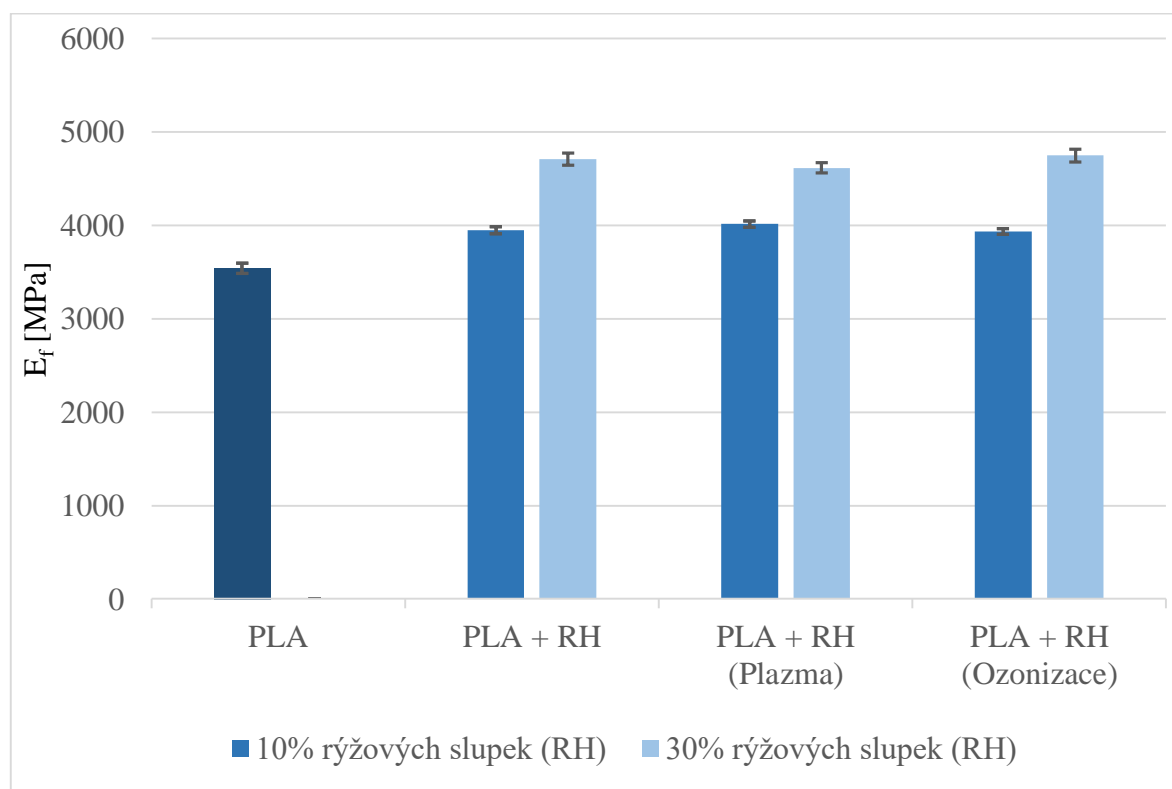
Obr. 4.7 Mez pevnosti v tahu PLA (Ingeo 3001D) s hm% rýžových slupek bez a s fyzikální modifikací jejich povrchu



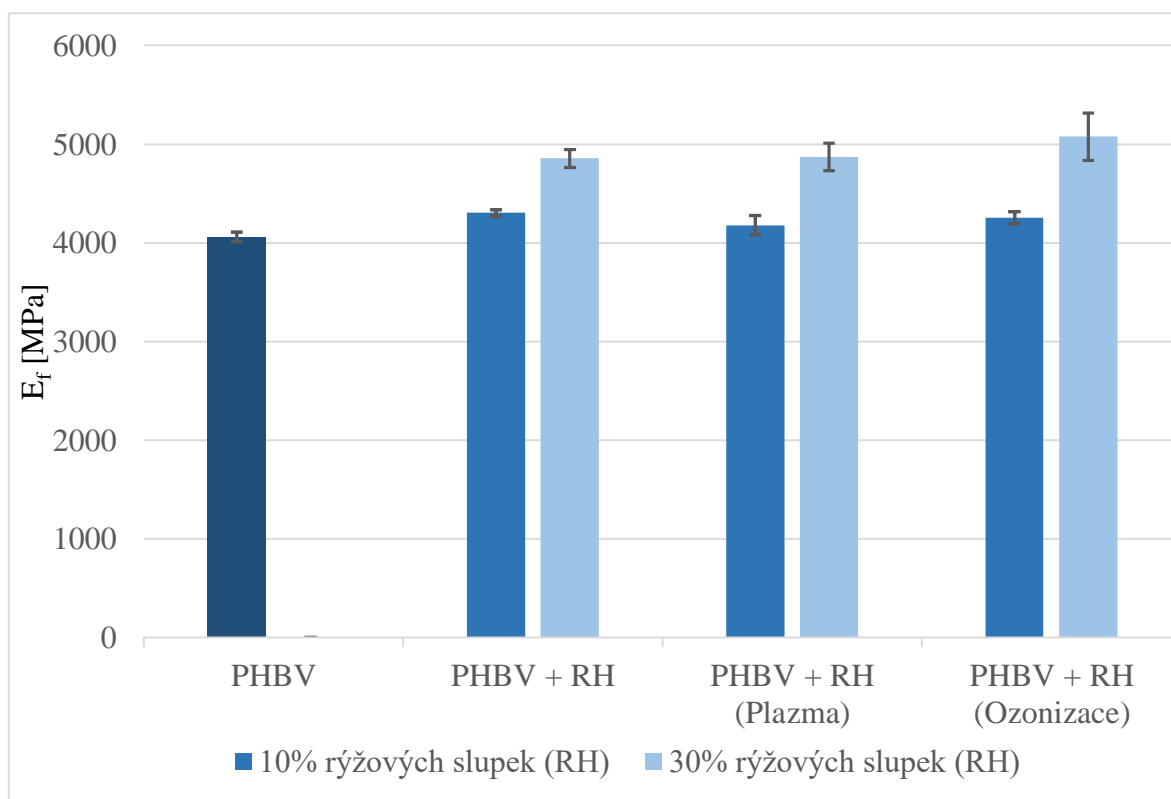
Obr. 4.8 Mez pevnosti v tahu PHBV (ENMAT Y1000P) s hm% rýžových slupek bez a s fyzikální modifikací jejich povrchu

4.3 Vyhodnocení ohybových vlastností

Na základě výsledků stanovení ohybových vlastností lze konstatovat, že u biopolymeru PLA a PHBV modul pružnosti v ohybu vzrůstal se zvyšujícím se množstvím rýžových slupek. U 10 hm% rýžových slupek v biopolymeru PLA bylo zaznamenáno zvýšení modulu pružnosti v ohybu o 11 % a u 30 hm% rýžových slupek o 32 % (viz obr. 4.9). U PHBV s 10 hm% rýžových slupek došlo k navýšení modulu pružnosti v ohybu o 7 %, resp. o 20 % při 30 hm% rýžových slupek v matrici (viz obr. 4.10). Fyzikální modifikace povrchu rýžových slupek neměla pozitivní vliv na modul pružnosti v ohybu. Změny hodnot modulu pružnosti v ohybu v závislosti na množství rýžových slupek v polymerní matrici a jejich povrchové úpravě vykazují téměř obdobný trend, jako hodnoty modulu pružnosti v tahu (viz kap. 4.2).

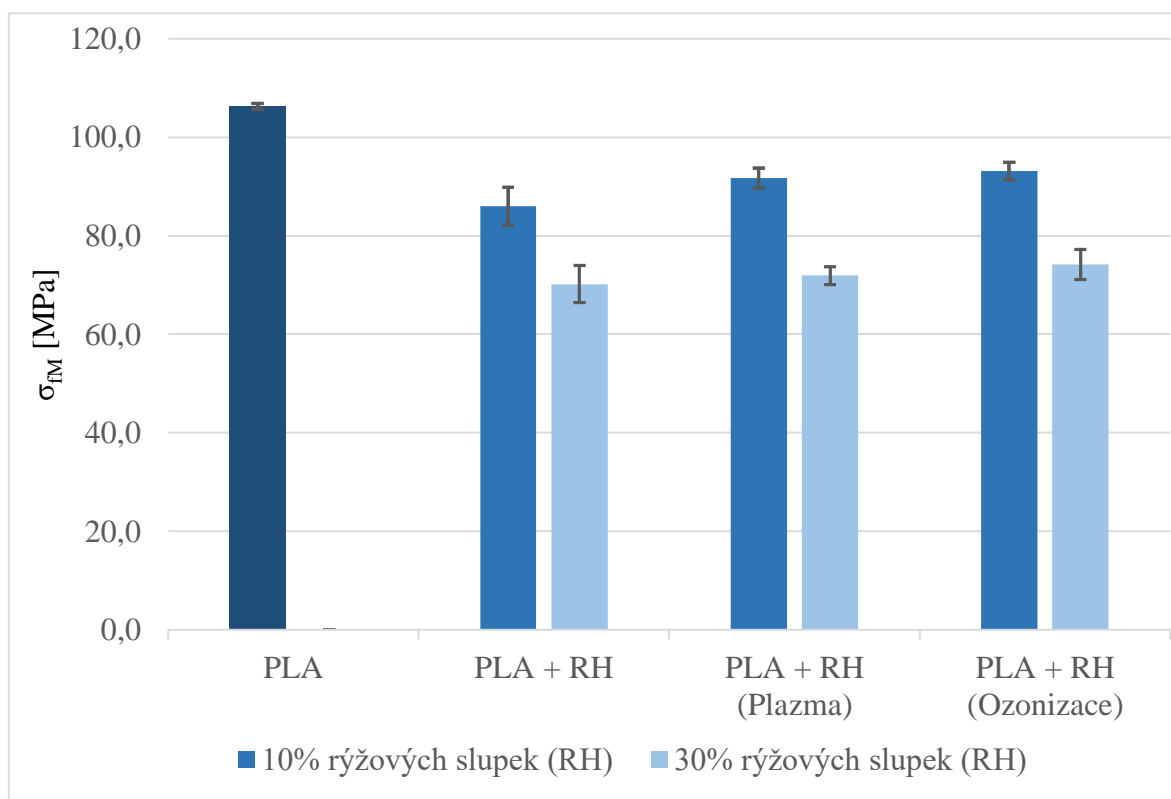


Obr. 4.9 Modul pružnosti v ohybu PLA (Ingeo 3001D) s hm% rýžových slupek bez a s fyzikální modifikací jejich povrchu

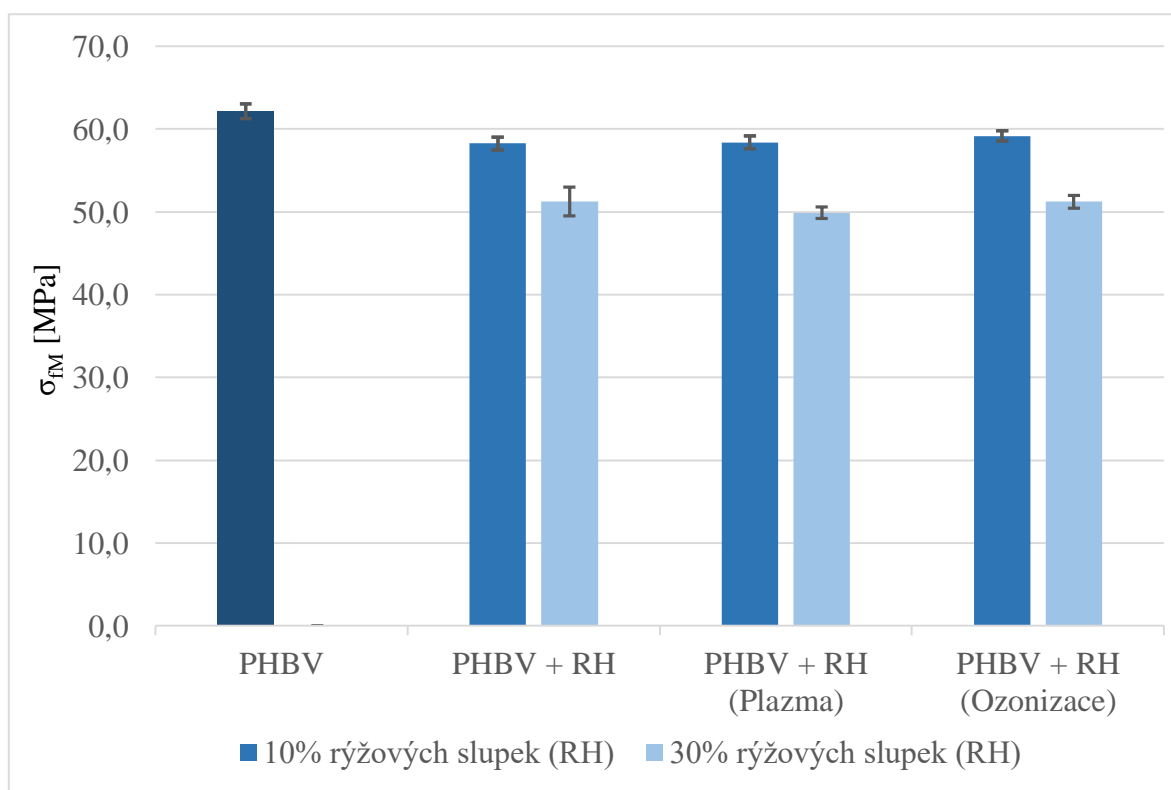


Obr. 4.10 Modul pružnosti v ohybu PHBV (ENMAT Y1000P) s hm% rýžových slupek bez a s fyzikální modifikací jejich povrchu

Při hodnocení pevnosti v ohybu lze uvést, že zvyšováním množství rýžových slupek v polymerní matrici dochází k jejímu snižování. U kompozitů PLA s 10 hm% rýžových slupek byla pevnost v ohybu snížena o 19 % a s 30 hm% rýžových slupek o 34 % (viz obr. 4.11), na rozdíl od meze pevnosti v tahu, kde nebyl shledán téměř žádný rozdíl při 10 hm% a 30 hm% plniva v PLA matrici. U PHBV kompozitů s 10 hm% rýžových slupek došlo k poklesu meze pevnosti v ohybu o 6 % a u 30 hm% rýžových slupek o 18 % (viz obr. 4.12), tedy výrazně méně, než u amorfnní PLA matrice. Tato závislost pevnosti v ohybu je u PHBV kompozitů zcela shodná s mezí pevnosti v tahu. Fyzikální modifikace povrchu rýžových slupek neměla na mez pevnosti v ohybu žádný významný vliv.



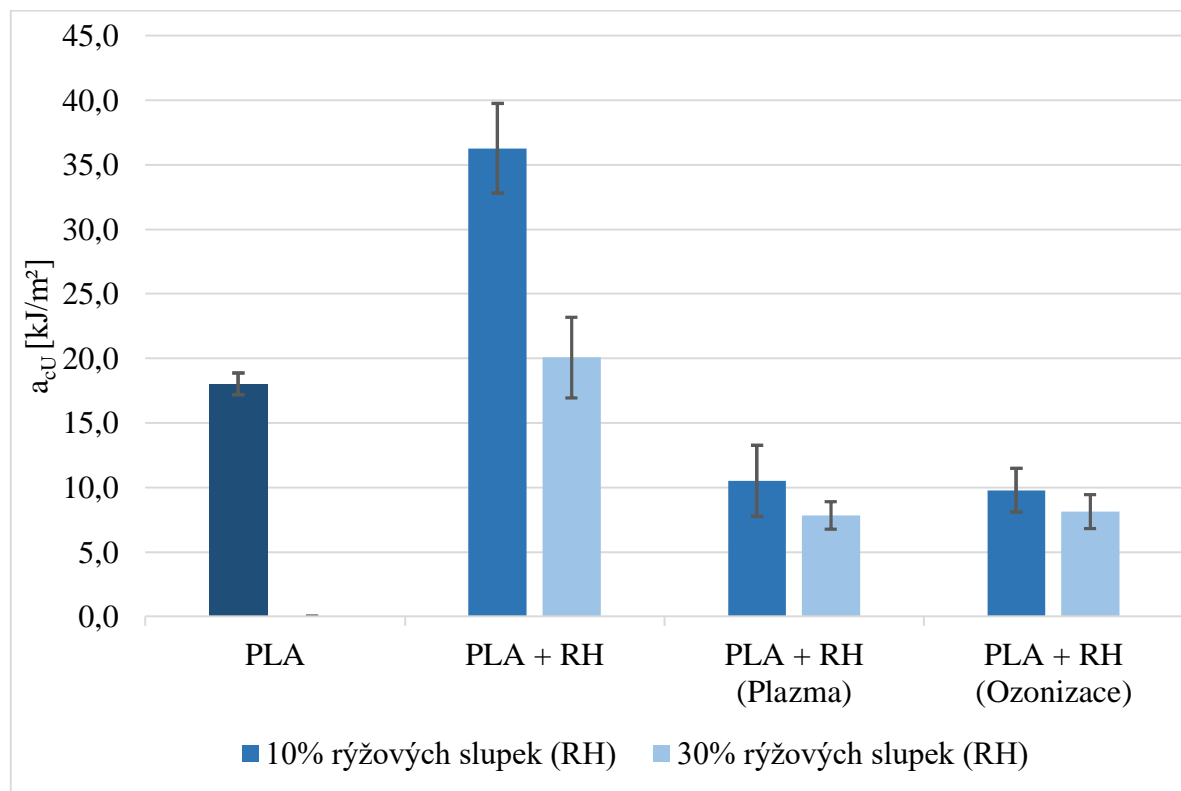
Obr. 4.11 Mez pevnosti v ohybu PLA (Ingeo 3001D) s hm% rýžových slupek bez a s fyzikální modifikací jejich povrchu



Obr. 4.12 Mez pevnosti v ohybu PHBV (ENMAT Y1000P) s hm% rýžových slupek bez a s fyzikální modifikací jejich povrchu

4.4 Vyhodnocení rázových vlastností

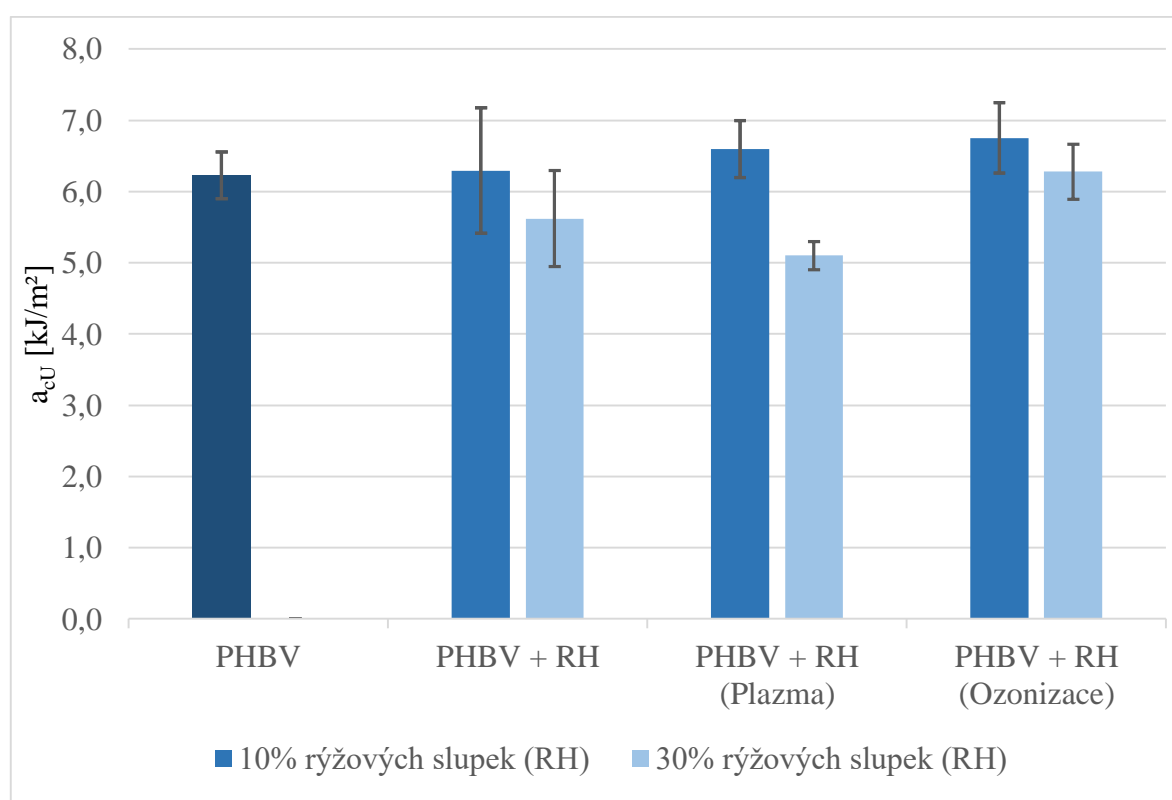
Při stanovení rázových vlastností došlo oproti očekávání u kompozitu PLA s 10 hm% rýžových slupek k nárůstu rázové houževnatosti, a to až 2x vzhledem k čistému biopolymeru, což je patrné z obr. 4.13. U 30 hm% rýžových slupek v kompozitu PLA nedošlo s ohledem na rozptyl měřených hodnot k žádné změně, avšak přidání 30 hm% rýžových slupek (oproti kompozitu s 10 hm% rýžových slupek) mělo za následek pokles rázové houževnatosti o 44 %.



Obr. 4.13 Rázová houževnatost PLA (Ingeo 3001D) s hm% rýžových slupek bez a s fyzikální modifikací jejich povrchu

Povrchové úpravy rýžových slupek vedly u kompozitů s PLA maticí ke snížení rázové houževnatosti téměř o 73 % v případě 10 hm% rýžových slupek v matici, resp. o 61 % při 30 hm% rýžových slupek. Dalo by se tedy konstatovat, že přidání 10 hm% rýžových slupek bez povrchové úpravy vede k významnému nárůstu rázové houževnatosti. Vzhledem ke skutečnosti, že povrchové úpravy částic plniva doposud výrazně neovlivnily měřené veličiny kompozitu (viz výsledky tahových a ohybových vlastností), je nárůst rázové houževnatosti u kompozitu s nemodifikovanými částicemi plniva diskutabilní. Pro ověření tohoto trendu by bylo vhodné provést opakované měření na větší sérii zkušebních těles PLA s rýžovými slupkami (které z důvodu časových možností již nebylo možné realizovat),

případně vyloučit rozdíly v šaržích použité polymerní matrice, které byly použity při přípravě kompozitních systémů v různých časových etapách (dle diskuse se zpracovateli biopolymerů je v technické praxi kvalita dodávaných šarží téhož biopolymeru velmi proměnná). U kompozitů PHBV (viz obr 4.14) je patrné, že přidání 10 hm% a 30 hm% rýžových slupek nemělo vliv na rázovou houževnatost (s ohledem na rozptyl měřených hodnot vyjádřený směrodatnou odchylkou), což je pozitivní zjištění z hlediska rázového namáhání kompozitního dílu. Vzhledem k rozptylu měřených hodnot lze konstatovat, že fyzikální úprava povrchu částic plniva neměla negativní vliv na výslednou rázovou houževnatost kompozitů, na rozdíl od kompozitů s PLA matricí, kde je však vhodné (z důvodu výše uvedeného) měření zopakovat.

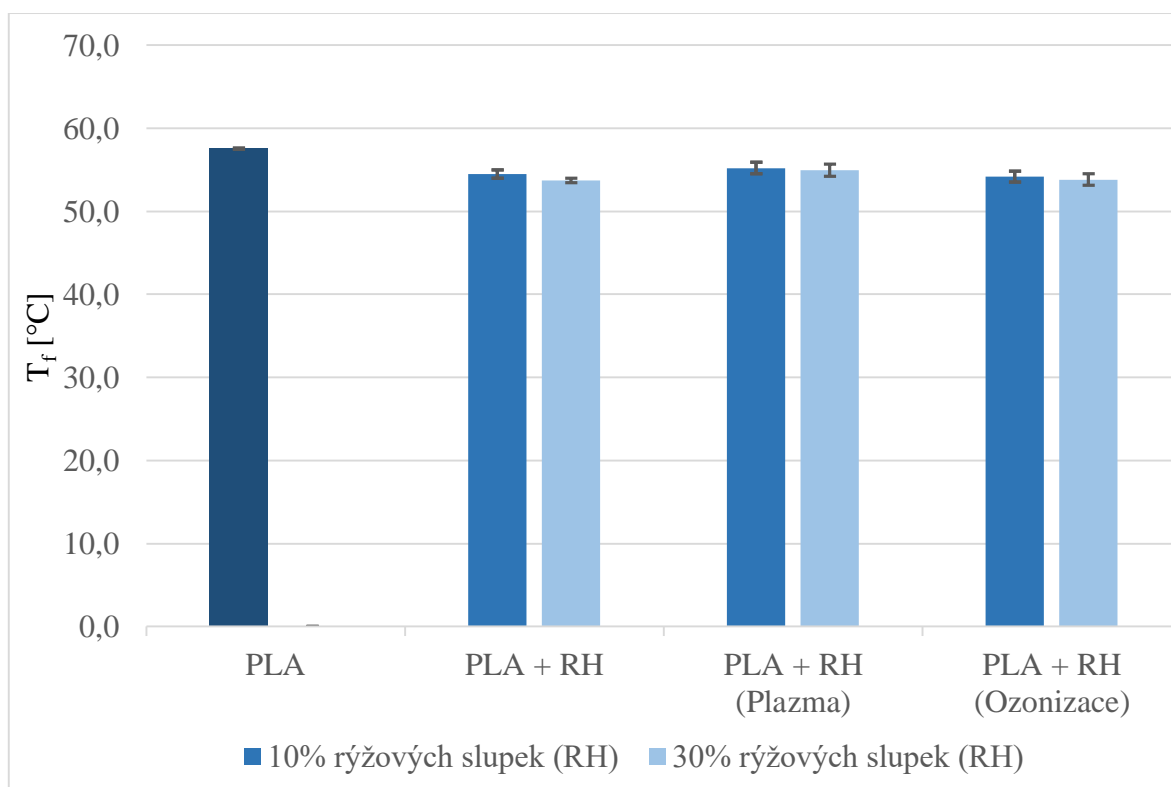


Obr. 4.14 Rázová houževnatost PHBV (ENMAT Y1000P) s hm% rýžových slupek bez a s fyzikální modifikací jejich povrchu

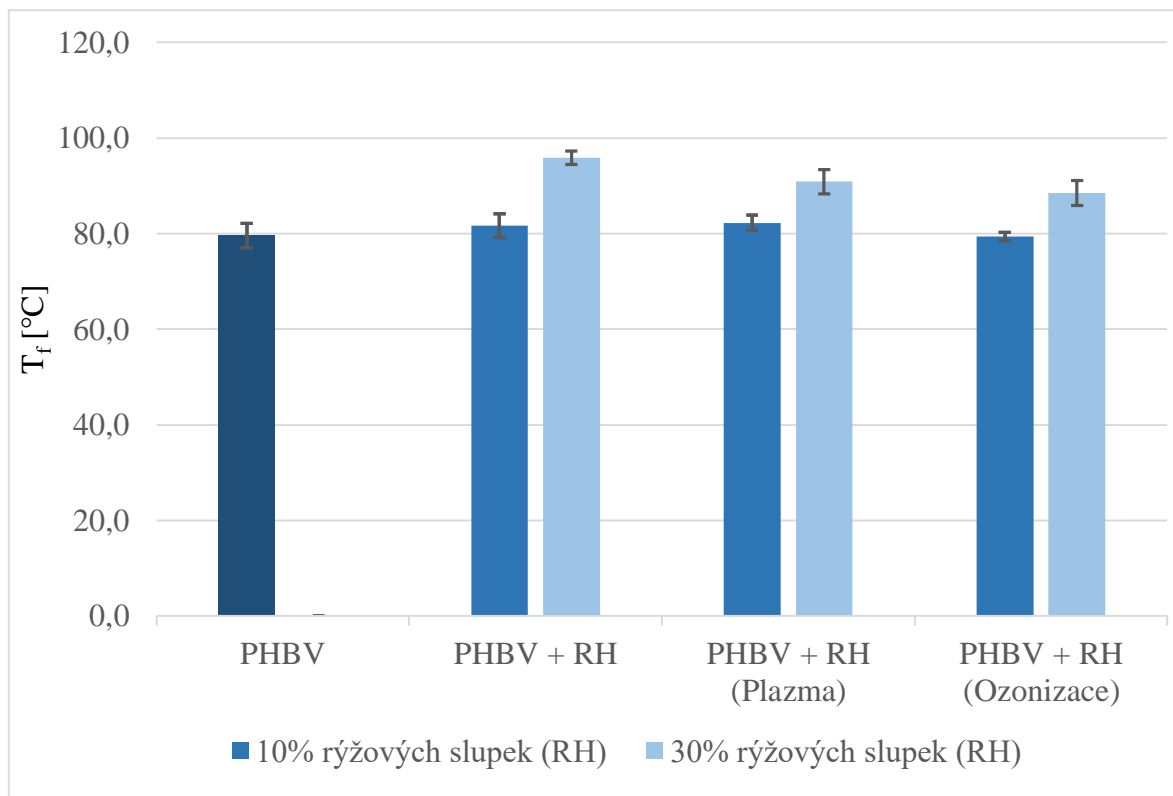
4.5 Vyhodnocení teploty průhybu při zatížení

Při hodnocení tvarové stálosti plastů za zvýšených teplot metodou stanovení teploty průhybu při zatížení dle ISO 75 lze jednoznačně konstatovat, že přidáním většího množství rýžových slupek k semikrystalické matrici PHBV odolávají kompozity vyšším teplotám, na rozdíl od PLA matrice, která je více méně amorfni a teplota tvarové stálosti tak nemůže

překročit teplotu skelného přechodu, jež je u použité PLA matrice ca 60 °C (zjištěno experimentálně metodou diferenční snímací kalorimetrie dle ISO 11 357, viz příloha 14). U PLA matrice došlo přidáním rýžových slupek k poklesu teploty průhybu při zatížení ca o 3 °C nezávisle na jejich množství a fyzikální modifikaci povrchu (viz obr. 4.15). Naopak u kompozitů na bázi PHBV a 30 hm% rýžových slupek bylo dosaženo zvýšení teploty průhybu při zatížení o 15 °C, což má za následek zvýšení rozsahu teplotní odolnosti plastových (kompozitních) dílů. Při menším množství plniva (10 hm%) k nárůstu teplotní odolnosti plastů nedochází (viz obr. 4.16). Lze se domnívat, že na zvýšení tvarové stálosti kompozitů za vyšších teplot působí pozitivně vyšší obsah SiO₂, jež je součástí rýžových slupek. Výsledky měření dále ukazují, že povrchová úprava rýžových slupek nepůsobí pozitivně na zvyšování tvarové stálosti kompozitů, neboť jak plazmovou modifikací povrchu, tak zejména ozonizací byly zaznamenány nižší hodnoty teploty průhybu při zatížení.



Obr. 4.15 Teplota průhybu při zatížení PLA (Ingeo 3001D) s hm% rýžových slupek bez a s fyzikální modifikací jejich povrchu



Obr. 4.16 Teplota průhybu při zatížení PHBV (ENMAT Y1000P) s hm% rýžových slupek bez a s fyzikální modifikací jejich povrchu

5 Závěr

Cílem bakalářské práce bylo vyhodnotit užité vlastnosti biopolymerů PLA a PHBV s přidáním částicovým plnivem na bázi mletých rýžových slupek. K experimentálnímu výzkumu bylo použito 10 hm% a 30 hm% rýžových slupek bez a s fyzikální modifikací jejich povrchu pomocí ozonizace nebo plazmatické úpravy.

Při vyhodnocení hustoty kompozitů byl zaznamenán vzestupný trend se zvyšujícím se množstvím rýžových slupek. Důvodem je vyšší hustota plniva v podobě rýžových slupek oproti biopolymerům PLA a PHBV. Pro hodnocení mechanických vlastností byla zkušební tělesa vystavena tahovým, ohybovým a rázovým zkouškám a také metodě HDT. Při měření tahových vlastností došlo v důsledku vyššího obsahu částicového plniva k poklesu celkové tažnosti kompozitů a zvýšení jejich tuhosti, resp. modulu pružnosti v tahu. Rovněž modul pružnosti v ohybu se u kompozitů s vyšším obsahem rýžových slupek zvyšuje. Rýžové slupky mají velmi pozitivní vliv na modul pružnosti v tahu a ohybu u obou použitých biopolymerů. U meze pevnosti v tahu byl zjištěn její pokles s navyšujícím se množstvím rýžových slupek, tento fakt byl potvrzen i u meze pevnosti v ohybu. Tento pokles je způsoben špatnou adhezí mezi maticí a plnivem, která byla zjištěna na základě studia mikroskopické struktury lomových ploch elektronovou mikroskopií. U zmíněných vlastností neměla ozonizace ani plazmatická modifikace téměř žádný pozitivní vliv na výsledné vlastnosti kompozitů. Rázové vlastnosti u kompozitů s biopolymerem PHBV byly neměnné i přes vzrůstající množství rýžových slupek, což je pozitivním zjištěním z hlediska rázového namáhání kompozitního dílu. V případě PLA matrice došlo přidáním 10 hm% rýžových slupek až k dvojnásobnému nárůstu rázové houževnatosti. Toto zjištění je však v rozporu s modifikovanými rýžovými slupkami, kde došlo oproti čistému biopolymeru k poklesu. Výsledek je tedy velice diskutabilní a měření (včetně kompaundace kompozitů) by bylo vhodné zopakovat a to z důvodů uvedených v kap. 4.4. Metodou HDT bylo prokázáno, že u PHBV matrice došlo při 30 hm% rýžových slupek k nárůstu teploty průhybu při zatížení o 15 °C. Tento nárůst je pro biokompozit PHBV velice důležitý, neboť zvyšuje jeho tvarovou stálost za vyšších teplot a umožňuje jej použít na řadu aplikací v automobilovém průmyslu, např. pro výplně dveří, interiérový kryt A a B sloupku atd. U biopolymeru PLA nemělo přidání rýžových slupek žádný vliv na tvarovou stálost při vyšších teplotách, neboť limitní teplotou je pro tento typ polymeru teplota skelného přechodu. Při hodnocení vlivu fyzikálních modifikací povrchu mletých rýžových slupek na výsledné vlastnosti kompozitu

lze konstatovat, že plazmatická úprava jejich povrchu ani ozonizace neměly žádný významný vliv na užité vlastnosti kompozitních dílů.

Použitá literatura

- [1] KRATOCHVÍL, Bohumil, Václav ŠVORČÍK a Dalibor VOJTĚCH. Úvod do studia materiálů. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005. ISBN isbn80-7080-568-4.
- [2] VIDA, Mikuláš a Josef JANČÁŘ. Plastové díly automobilů se sníženou škrábatelností. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta chemická, 2011.
- [3] MATOCHA, Pavel. Biopolymerní kompozity s rostlinnými vlákny juty a kokosu. Technická Univerzita v Liberci, 2013. Bakalářská práce. Technická Univerzita v Liberci. Vedoucí práce Ing. Luboš Běhálek. Dostupné z: <https://dspace.tul.cz/handle/15240/19011>
- [4] VALEŠ, Petr. Vlastnosti kompozitů na bázi polypropylenu s částicovým plnivem rostlinného původu. Technická univerzita v Liberci, 2017. Bakalářská práce. Technická univerzita v Liberci. Vedoucí práce Ing. Luboš Běhálek, Ph.D.
- [5] MACEK, Karel a Petr ZUNA. Strojírenské materiály. Praha: Vydavatelství ČVUT, 2003. ISBN 80-01-02798-8. Dostupné z: http://umi.fs.cvut.cz/wp-content/uploads/2014/08/5_nekovove-metrialy.pdf, http://umi.fs.cvut.cz/wp-content/uploads/2014/08/6_kompozitni-materialy.pdf
- [6] JANČÁŘ, Josef. Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2003. ISBN 80-214-2443-5.
- [7] RAZZA, Francesco a Francesco Degli INNOCENTI. Bioplastics from renewable resources: the benefits of biodegradability. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering* [online]. 2012, 7, S301-S309 [cit. 2019-06-04]. DOI: 10.1002/apj.1648. ISSN 19322135. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/apj.1648>
- [8] KROISOVÁ, Dora. Biodegradovatelné polymery - úvod do problematiky. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2009. ISBN isbn978-80-7372468-9.
- [9] WANG, Yuanpeng, Ronghui CHEN, JiYuan CAI, et al. Biosynthesis and Thermal Properties of PHBV Produced from Levulinic Acid by *Ralstonia eutropha*. *PLoS*

- ONE [online]. 2013, 8(4) [cit. 2019-06-04]. DOI: 10.1371/journal.pone.0060318. ISSN 1932-6203. Dostupné z: <https://dx.plos.org/10.1371/journal.pone.0060318>
- [10] HANKERMEYER a TJEERDEMA. Polyhydroxybutyrate: plastic made and degraded by microorganisms. Department of Chemistry and Biochemistry, University of California, Santa Cruz 95064, USA., 1999. PMID: 9921137. Dostupné také z: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/9921137>
- [11] LAŠ, Vladislav. Mechanika kompozitních materiálů. 2., přeprac. vyd. V Plzni: Západočeská univerzita, 2008. ISBN isbn978-80-7043-689-9.
- [12] STEHNOVÁ, Ivana a Radek PŘIKRYL. Vlastnosti nanokompozitu na bázi PHB a HNT. 2016.
- [13] BAUMRUK, Martin. Kompozitové materiály v leteckém průmyslu v ČR. Ústav Automobilů, kolejivých vozidel a letadlové techniky, 2006. Dostupné z: http://www.kompozity.info/clanky/compdb/kompozitove_mat_v_let_prumyslu_CR.pdf
- [14] JOSHI, S.V, L.T DRZAL, A.K MOHANTY a S ARORA. Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites?. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing[online]. 2004, 35(3), 371-376 [cit. 2019-06-04]. DOI: 10.1016/j.compositesa.2003.09.016. ISSN 1359835X. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359835X03002951>
- [15] KALIA, Susheel, B.S. KAITH a Inderjeet KAUR. Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites-A review. Polymer Engineering & Science [online]. 2009, 49(7), 1253-1272 [cit. 2019-06-04]. DOI: 10.1002/pen.21328. ISSN 00323888. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pen.21328>
- [16] KU, H., H. WANG, N. PATTARACHAIYAKOOP a M. TRADA. A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites. Composites Part B: Engineering [online]. 2011, 42(4), 856-873 [cit. 2019-06-04]. DOI:

- 10.1016/j.compositesb.2011.01.010. ISSN 13598368.
Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359836811000382>
- [17] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu II. 2. opr. a rozš. vyd.* Brno: CERM, 2002. ISBN isbn-8072042483.
- [18] AVELLA, M., E. MARTUSCELLI a M. RAIMO. Review Properties of blends and composites based on poly(3-hydroxy)butyrate (PHB) copolymers. 35(3), 523-545 [cit. 2019-06-04]. DOI: 10.1023/A:1004740522751. ISSN 00222461.
Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1023/A:1004740522751>
- [19] LIAO, S. S., F. Z. CUI, W. ZHANG a Q. L. FENG. Hierarchically biomimetic bone scaffold materials: Nano-HA/collagen/PLA composite. *Journal of Biomedical Materials Research* [online]. 2004, 69B(2), 158-165 [cit. 2019-06-04]. DOI: 10.1002/jbm.b.20035. ISSN 0021-9304.
Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/jbm.b.20035>
- [20] PTÁČKOVÁ, Eva. *Morfologie a vlastnosti nových kompozitních systému s polymerní maticí. České vysoké učení technické v Praze, 2015. Bakalářská práce. Vedoucí práce Ing. Taťána Vacková, Ph.D.*
- [21] LIANG, Ji-Zhao. Reinforcement and quantitative description of inorganic particulate-filled polymer composites. *Composites Part B: Engineering* [online]. 2013, 51, 224-232 [cit. 2019-06-04]. DOI: 10.1016/j.compositesb.2013.03.019. ISSN 13598368.
Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359836813001212>
- [22] BLEDZKI, A.K. a A. JASZKIEWICZ. Mechanical performance of biocomposites based on PLA and PHBV reinforced with natural fibres – A comparative study to PP. *Composites Science and Technology*[online]. 2010, 70(12), 1687-1696 [cit. 2019-06-04]. DOI: 10.1016/j.compscitech.2010.06.005. ISSN 02663538.
Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0266353810002319>
- [23] ČSN EN ISO 179-1. *Plasty- Stanovení rázové houževnatosti metodou Charpy: Část 1: Neinstrumentovaná rázová zkouška.* 2010.
- [24] ČSN EN ISO 178. *Plasty- Stanovení ohybových vlastností.* 2011.

- [25] ČSN EN ISO 527-1. Plasty- Stanovení tahových vlastností: Část 1: Obecné principy. 2012.
- [26] ČSN EN ISO 527-2. Plasty- Stanovení tahových vlastností: Část 2: Zkušební podmínky pro tvářené plasty. 2012.
- [27] ČSN EN ISO 306. Plasty - Termoplasty - Stanovení teploty měknutí dle Vicata (VST). 2005.
- [28] STEIDL, Josef. O výuce plastů a kompozitů pro strojaře. Ústav Automobilů, kolejivých vozidel a letadlové techniky, 2013. Dostupné z: <https://www.mmspektrum.com/clanek/o-vyuce-plastu-a-kompozitu-pro-strojare-5480.html>
- [29] XIAO, Lin, Bo WANG, Guang YANG a Mario GAUTHIER. Poly(Lactic Acid)-Based Biomaterials: Synthesis, Modification and Applications. GHISTA, Dhanjoo N., ed. Biomedical Science, Engineering and Technology [online]. InTech, 2012, 2012-01-20 [cit. 2019-06-04]. DOI: 10.5772/23927. ISBN 978-953-307-471-9. Dostupné z: <http://www.intechopen.com/books/biomedical-science-engineering-and-technology/poly-lactic-acid-based-biomaterials-synthesis-modification-and-applications>)
- [30] VRBKA, Jan. MECHANIKA KOMPOZITŮ. Ústav mechaniky těles, mechatroniky a biomechaniky Fakulta strojního inženýrství VUT v Brně, 2018. Dostupné také z: https://www.vutbr.cz/www_base/priloha.php?dpid=83340
- [31] ŠKRINIAROVÁ, Nina a Vladimír ČECH. Mechanická odezva dlouhými vlákny vyztuženého polymerního kompozitu. 2014. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=81577
- [32] KOKUBO a TADASHI. Apatite- and Wollastonite-Containing Glass-Ceramics for Prosthetic Application. Bulletin of the Institute for Chemical Research, Kyoto University (1982), 60(3-4): 260-268, 1982. Dostupné také z: https://repository.kulib.kyoto-u.ac.jp/dspace/bitstream/2433/77000/1/chd060_3-4_260.pdf

- [33] ŠIŠKA, Miroslav. Studium adheze uhlíkových kompozitů z tkaniny KORDCARBON. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně Fakulta technologická, 2014. Dostupné z: https://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/28673/%C5%A1i%C5%A1ka_2014_dp.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Diplomová práce. Vedoucí práce Doc. Ing. Soňa Rusnáková, Ph.D.
- [34] Západočeská univerzita v Plzni, Centrum biologie, geověd a enviropiky, Plzeň Dostupné z: <https://www.cbg.zcu.cz/OB/studium/geo/mge.htm?fbclid=IwAR3A0W5Cl5cHATal18eaHL6xhiF6TwyUX06tJPNS0YjIzOq4QOZ6NOHFweg>
- [35] Laboratoř mikroskopie atomárních sil, Regionální centrum pokročilých technologií a materiálů, Univerzita Palackého v Olomouci, Dostupné z: <http://atmilab.upol.cz/texty/afm.pdf>
- [36] DAŘOUREK, Karel. Kompozitní materiály - druhy a jejich užití. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2007. ISBN isbn978-80-7372-279-1.
- [37] STEIDL, Josef. Plasty a kompozity naplňují materiálové požadavky moderního strojírenství. 2005. Dostupné také z: <https://www.mmspektrum.com/clanek/plasty-a-kompozity-naplnuji-materialove-pozadavky-moderniho-strojirens.html>
- [38] BĚHÁLEK, Luboš a Jiří HABR. Moderní plasty a vláknové kompozity. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2019. ISBN isbn978-80-7494-458-1.
- [39] AHMED, Jasim a Sunil K. VARSHNEY. Polylactides—Chemistry, Properties and Green Packaging Technology: A Review. International Journal of Food Properties [online]. 2011, 14(1), 37-58 [cit. 2019-06-06]. DOI: 10.1080/10942910903125284. ISSN 1094-2912. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10942910903125284>
- [40] ČSN EN ISO 75-1. Plasty - Stanovení teploty průhybu při zatížení: Část 1: Obecná metoda zkoušení. 2013.
- [41] Materiálový list PLA Ingeo™ Biopolymer 3001D [online]. [cit. 2019-06-07]. Dostupné z: https://www.natureworkslc.com/~media/Files/NatureWorks/Technical-Documents/Technical-Data-Sheets/TechnicalDataSheet_3001D_injection-molding_pdf.pdf

- [42] Materiálový list PHBV ENMAT™ Thermoplastics Resin Y1000P [online]. [cit. 2019-06-07].
Dostupné z: http://www.tianan-enmat.com/pdf/TDS_Y1000P_Dec2011.pdf
- [43] KRAJČOVÁ, Nela. Ozon v textilní technologii The ozone in textile technology. TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI FAKULTA TEXTILNÍ, 2013. Diplomová práce.
Dostupné z: <https://dspace.tul.cz/bitstream/handle/15240/17722/Ozon%20Bv%20textiln%25C3%25AD%20Btechnologii.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- [44] Návod k obsluze: Xplore mikro kompounder. Xplore Instruments B.V. Sittard, The Netherlands, 2019.
- [45] ČSN EN ISO 1183-1. Plasty- Metody stanovení hustoty nelehčených plastů: Část 1: Imerzní metoda, metoda s kapalinovým pyknometrem a titrační metoda. 2013.
- [46] Návod k obsluze: Xplore IM 12. Xplore Instruments B.V. Sittard, The Netherlands, 2018.
- [47] CHANDRASEKHAR, S., K. G. SATYANARAYANA, P. N. PRAMADA, P. RAGHAVAN a T. N. GUPTA. Processing, properties and applications of reactive silica from rice husk - an overview. 38(15), 3159-3168 [cit. 2019-06-04]. DOI: 10.1023/A:1025157114800. ISSN 00222461.
Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1023/A:1025157114800>
- [48] ČSN EN ISO 75-2. Plasty - Stanovení teploty průhybu při zatížení: část 2: Plasty a ebonit. 2013.

Seznam příloh

Příloha 1: Materiálový list PLA Ingeo 3001D

Příloha 2: Materiálový list PHBV ENMAT Y1000P

Příloha 3: Technické parametry zařízení Triotech Go-5labK a analyzátoru LF200

Příloha 4: Naměřené hodnoty hustoty PLA

Příloha 5: Naměřené hodnoty hustoty PHBV

Příloha 6: Naměřené hodnoty tahových vlastností PLA

Příloha 7: Naměřené hodnoty tahových vlastností PHBV

Příloha 8: Naměřené hodnoty ohybových vlastností PLA

Příloha 9: Naměřené hodnoty ohybových vlastností PHBV

Příloha 10: Naměřené hodnoty rázových vlastností PLA

Příloha 11: Naměřené hodnoty rázových vlastností PHBV

Příloha 12: Naměřené hodnoty teploty průhybu při zatížení PLA

Příloha 13: Naměřené hodnoty teploty průhybu při zatížení PHBV

Příloha 14: Záznam DSC měření pro materiál PLA



Ingeo™ Biopolymer 3001D Technical Data Sheet

Injection Molding Process Guide

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

Applications

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

Processing Information

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

Machine Configuration

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

Process Details

Startup and Shutdown

1. 3001D is not compatible with a wide variety of resins and special purging sequences should be followed:
2. Clean extruder and bring temperatures to steady state with low-viscosity, general-purpose polystyrene or polypropylene.
3. Vacuum out hopper system to avoid contamination.
4. Introduce Ingeo polymer into the extruder at the operating conditions used in Step 1.
5. Once Ingeo polymer has purged, reduce barrel temperatures to desired set points.
6. At shutdown, purge machine with high-viscosity polystyrene or polypropylene.

Table 1 - Typical Material & Application Properties ⁽¹⁾

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

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

Processing Temperature Profile

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

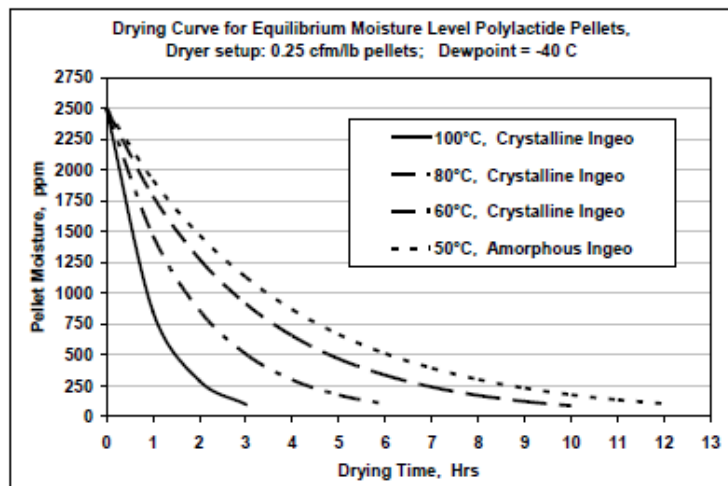
Note: These are starting points and may need to be optimized. For thin walled parts temperatures up to 450F may be needed.

Ingeo Biopolymer 3001D Technical Data Sheet

Drying

In-line drying is recommended for Ingeo resins. A moisture content of less than 0.025% (250 ppm) is recommended to prevent viscosity degradation. Polymer is supplied in foil-lined boxes or bags dried to <400 ppm. The resin should not be exposed to atmospheric conditions after drying. Keep the package sealed until ready to use and promptly dry and reseal any unused material. The drying curves for both amorphous and crystalline resins are shown to the right.

Note: Amorphous polymer must be dried below 120F (50C).



Food Packaging Status

U.S. Status

On January 3, 2002 FCN 000178 submitted by NatureWorks LLC to FDA became effective. This effective notification is part of list currently maintained on FDA's website at

<http://www.fda.gov/food/ingredientspackaginglabeling/packagingfcs/notifications/default.htm>

This grade of Ingeo biopolymers may therefore be used in food packaging materials and, as such, is a permitted component of such materials pursuant to section 201(s) of the Federal, Drug, and Cosmetic Act, and Parts 182, 184, and 186 of the Food Additive Regulations. All additives and adjuncts contained in the referenced Ingeo biopolymers formulation meet the applicable sections of the Federal Food, Drug, and Cosmetic Act. The finished polymer is approved for all food types and B-H use conditions. We urge all of our customers to perform GMP (Good Manufacturing Procedures) when constructing a package so that it is suitable for the end use.

European Status

This grade of Ingeo biopolymer complies with Plastics Regulation 10/2011 as amended. No SML's for the above referenced grade exist in Plastics Regulation 10/2011 as amended. NatureWorks LLC would like to draw your attention to the fact that the EU- Plastics Regulation 10/2011, which applies to all EU-Member States, includes a limit of 10 mg/dm² of the overall migration from finished plastic articles into food. In accordance with Plastics Regulation 10/2011 the migration should be measured on finished articles placed into contact with the foodstuff or appropriate food simulants for a period and at a temperature which are chosen by reference to the contact conditions in actual use, according to the rules laid down in Plastics Regulation 10/2011.

Please note that it is the responsibility of both the manufacturers of finished food contact articles as well as the industrial food packers to make sure that these articles in their actual use are in compliance with the imposed specific and overall migration requirements.

This grade as supplied meets European Parliament and Council Directive 94/62/EC of 20 December 1994 on packaging and packaging waste heavy metal content as described in Article 11.

Should you need further clarification, contact NatureWorks LLC.

Bulk Storage Recommendations

The resin silos recommended and used by NatureWorks LLC are designed to maintain dry air in the silo and to be isolated from the outside air. This design would be in contrast to an open, vented to atmosphere system that we understand to be a typical polystyrene resin silo. Key features that are added to a typical (example: polystyrene) resin silo to achieve this objective include a cyclone and rotary valve loading system and some pressure vessel relief valves. The dry air put to the system is sized to the resin flow rate out of the silo. Not too much dry air would be needed and there may be excess instrument air (-30°F dew point) available in the plant to meet the needs for dry air. Our estimate is 10 scfm for a 20,000 lb/hr rate resin usage. Typically, resin manufacturers specify aluminum or stainless steel silos for their own use and avoid epoxy-lined steel.

Safety and Handling Considerations

Safety Data Sheets (SDS) for Ingeo biopolymers are available from NatureWorks. SDS's are provided to help customers satisfy their own handling, safety, and disposal needs, and those that may be required by locally applicable health and safety regulations. SDS's are updated regularly; therefore, please request and review the most current SDS before handling or using any product.

The following comments apply only to Ingeo biopolymers; additives and processing aids used in fabrication and other materials used in finishing steps have their own safe-use profile and must be investigated separately.

Hazards and Handling Precautions

Ingeo biopolymers have a very low degree of toxicity and, under normal conditions of use, should pose no unusual problems from incidental ingestion or eye and skin contact. However, caution is advised when handling, storing, using, or disposing of these resins, and good housekeeping and controlling of dusts are necessary for safe handling of product. Pellets or beads may present a slipping hazard.

No other precautions other than clean, body-covering clothing should be needed for handling Ingeo biopolymers. Use gloves with insulation for thermal protection when exposure to the melt is localized. Workers should be protected from the possibility of contact with molten resin during fabrication.

Handling and fabrication of resins can result in the generation of vapors and dusts that may cause irritation to eyes and the upper respiratory tract. In dusty atmospheres, use an approved dust respirator.

Good general ventilation of the polymer processing area is recommended. At temperatures exceeding the polymer melt temperature (typically 175°C), polymer can release fumes, which may contain fragments of the polymer, creating a potential to irritate eyes and mucous membranes. Good general ventilation should be sufficient for most conditions. Local exhaust ventilation is recommended for melt operations. Use safety glasses (or goggles) to prevent exposure to particles, which could cause mechanical injury to the eye. If vapor exposure causes eye discomfort, improve localized fume exhausting methods or use a full-face respirator.

The primary thermal decomposition product of PLA is acetaldehyde, a material also produced during the thermal degradation of PET. Thermal decomposition products also include carbon monoxide and hexanal, all of which exist as gases at normal room conditions. These species are highly flammable, easily ignited by spark or flame, and can also

auto ignite. For polyesters such as PLA, thermal decomposition producing flammable vapors containing acetaldehyde and carbon monoxide can occur in almost any process equipment maintaining PLA at high temperature over longer residence times than typically experienced in extruders, fiber spinning lines, injection molding machines, accumulators, pipe lines and adapters. As a rough guideline based upon some practical experience, significant decomposition of PLA will occur if polymer residues are held at temperatures above the melting point for prolonged periods, e.g., in excess of 24 hours at 175°C, although this will vary significantly with temperature.

Combustibility

Ingeo biopolymers will burn. Clear to white smoke is produced when product burns. Toxic fumes are released under conditions of incomplete combustion. Do not permit dust to accumulate. Dust layers can be ignited by spontaneous combustion or other ignition sources. When suspended in air, dust can pose an explosion hazard. Firefighters should wear positive-pressure, self-contained breathing apparatuses and full protective equipment. Water or water fog is the preferred extinguishing medium. Foam, alcohol-resistant foam, carbon dioxide or dry chemicals may also be used. Soak thoroughly with water to cool and prevent re-ignition.

Disposal

DO NOT DUMP INTO ANY SEWERS, ON THE GROUND, OR INTO ANY BODY OF WATER. For unused or uncontaminated material, the preferred option is to recycle into the process otherwise, send to an incinerator or other thermal destruction device. For used or contaminated material, the disposal options remain the same, although additional evaluation is required. Disposal must be in compliance with Federal, State/Provincial, and local laws and regulations.

Environmental Concerns

Generally speaking, lost pellets, while undesirable, are benign in terms of their physical environmental impact, but if ingested by wildlife, they may mechanically cause adverse effects. Spills should be minimized, and they should be cleaned up when they happen. Plastics should not be discarded into the environment.

Product Stewardship

NatureWorks has a fundamental duty to all those that use our products, and for the environment in which we live. This duty is the basis for our Product Stewardship philosophy, by which we assess the health and environmental information on our products and their intended use, and then take

Ingeo Biopolymer 3001D Technical Data Sheet

appropriate steps to protect the environment and the health of our employees and the public.

Customer Notice

NatureWorks encourages its customers and potential users of its products to review their applications from the

standpoint of human health and environmental quality. To help ensure our products are not used in ways for which they were not intended or tested, our personnel will assist customers in dealing with ecological and product safety considerations. Your sales representative can arrange the proper contacts. NatureWorks literature should be consulted prior to the use of the company's products.

NOTICE:

No freedom from infringement of any patent owned by NatureWorks LLC or others is to be inferred. No information in this publication can be considered a suggestion to infringe patents.

The technical information, recommendations and other statements contained in this document are based upon tests or experience that NatureWorks believes are reliable, but the accuracy or completeness of such information is not guaranteed. Many factors beyond NatureWorks control can affect the use and performance of a NatureWorks product in a particular application, including the conditions under which the product is used and the time and environmental conditions in which the product is expected to perform. Since these factors are uniquely within the user's knowledge or control, it is essential that the user evaluate the NatureWorks product to determine whether it is fit for a particular purpose and suitable for the user's method of application. In addition, because use conditions are outside of NatureWorks control and applicable laws may differ from one location to another and may change with time, Customer is solely responsible for determining whether products and the information in this document are appropriate for Customer's use and for ensuring that Customer's workplace, use and disposal practices are in compliance with applicable laws and regulations. NatureWorks LLC assumes no obligation or liability for the information in this document.

NATUREWORKS MAKES NO WARRANTY, EXPRESS OR IMPLIED, REGARDING THE INFORMATION CONTAINED HEREIN OR ITS PRODUCTS, INCLUDING BUT NOT LIMITED TO ANY WARRANTY AS TO ACCURACY OR COMPLETENESS OF INFORMATION, OR ANY IMPLIED WARRANTY OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE.

NOTICE REGARDING PROHIBITED USE RESTRICTIONS: Unless specifically agreed to in writing by NatureWorks, NatureWorks LLC will not knowingly sell or sample any product into any of the following commercial or developmental applications (i) components of or packaging for tobacco products, (ii) components of products intended for human or animal consumption, (iii) any application that is intended for any internal contact with human body fluids or body tissues, (iv) as a critical component in any medical device that supports or sustains human life, (v) in any product that is designed specifically for ingestion or internal use by pregnant women, (vi) in any application designed specifically to promote or interfere with human reproduction, (vii) in microbeads, including those used in personal care/cosmetic applications, or (viii) to manufacture bottles or bottle pre-forms in North America.

For additional information please contact NatureWorks via our [website](#) on the tab called [FAQ's](#) or by clicking [here](#).



15305 Minnetonka Blvd., Minnetonka, MN 55345

Příloha 2: Materiálový list PHBV ENMAT Y1000P

Technical Data Sheet & Processing Guide

Product Name: ENMAT PHBV resin
Product Code: Y1000P

Revision date: 2011/12/29

ENMAT™ Thermoplastics Resin Y1000P

ENMAT Y1000P is a thermoplastics resin that can be used as a primary composition in the following applications:

- Injection molding
- Thermoforming
- Blown films
- Extrusions

Typical Material Properties

Specific Gravity	1.25
Yield Stress (MPa)	31-36
Tensile Strength (MPa)	39
Elongation at Break (%)	2
Young's Modulus	2800-3500
Flexural Modulus	3520-4170
Vicat softening temperature (°C)	166
Notched Izod Impact (J/m)	22
DSC Melting Point (°C)	170-176

PHBV and ENMAT Pelletized Products - Injection Molding Guide

This information is intended for use only as a guide for the injection molding of Tianan ENMAT™ Y1000P pelletized products. It contains generalized concerns for safety, process conditions, and tooling.

Since injection molding covers a wide arena of applications and polymers, an experimental approach using these products at your facility will have to be completed to determine what tooling and mode of operation will work best. Testing of the molded products is also recommended in order to make sure it meets customer requirements.

1.0 Safety and Handling Precautions

All safety precautions normally followed in the handling and processing of melted thermoplastics should be followed for Tianan ENMAT™ Y1000P.

As with most thermoplastics, melt processing and the variability of those conditions may result in minor decomposition. Crotonic acid, cyclic dimer, carbon monoxide, tetrahydrofuran are minor decomposition products and will increase in levels if the melt temperature exceeds approx. 185 °C.

Technical Data Sheet & Processing Guide

Product Name: ENMAT PHBV resin
Product Code: Y1000P

Revision date: 2011/12/29

The use of monomer fume hoods or exhausts near melt processing equipment is typically recommended.

Tianan ENMAT™ Y1000P resin is considered non-hazardous according to DOT (US Department of Transportation) shipping regulations.

When handling Tianan ENMAT™ Y1000P resin at room temperature, avoid direct skin and eye contact along with conditions that promote dust formation. For further information consult the supplied MSDS.

As with any melted thermoplastic waste, melted Tianan ENMAT™ Y1000P resin waste should be allowed to cool before being placed into any waste container to minimize fire risks.

2.0 Pellet Storage and Blending Recommendation

Tianan ENMAT™ Y1000P resin should be stored in an environment designed to minimize moisture uptake. Product should also be stored in a cool place at temperatures below 122°F (50°C). Product should be kept sealed until ready for loading into the blending and/or drying system.

Bulk resin that is stored in closed silos and hoppers for extended periods (more than 6 hrs) should be kept purged with dry air or nitrogen to minimize moisture pickup.

In the case of outside storage, the unopened container should be brought into the production area and allowed to equilibrate for a minimum of 24 hours before opening to prevent excessive condensation.

3.0 Resin Properties

Tianan ENMAT™ Y1000P resin is specifically designed for Injection Molding applications. Typical processing temperature settings are given in the table below:

Feed Temperature	135°C	* Note: It is extremely important to heat the mold cavity to at least 60°C to ensure the parts crystallize to their maximum amount in the mold.
Compression Section	145°C	
Metering Section	155°C	
Adapter	160°C	
Die	160°C	
Screw Speed	40-50 rpm	
Mold Temperature *	60°C	

4.0 Drying

Tianan ENMAT™ Y1000P resin can be successfully dried using most standard drying systems. Recommended conditions are provided for standard desiccant based column dryers.

It is recommended that Tianan ENMAT™ Y1000P resin should be dried to a maximum of 250 ppm of moisture as measured by a Karl Fischer method.

Technical Data Sheet & Processing Guide

Product Name: ENMAT PHBV resin
Product Code: Y1000P

Revision date: 2011/12/29

A moisture level lower than 250 ppm will not adversely affect the stability of Tianan Tianan ENMAT™ Y1000P resin, but will increase the viscosity stability over time at elevated temperatures. Processes that have unusually long residence times or result in melt temperatures greater than 170°C should only process Tianan ENMAT™ Y1000P resin at moisture levels less than 50 ppm for maximum retention of molecular weight and physical properties. Material is supplied in foil-lined bags. Keep the package sealed until ready for use and promptly dry and reseal any unused material.

Typical Tianan ENMAT™ Y1000P Resin, Raw Material Drying Conditions.

Typical desiccant dryer regeneration temperatures should not exceed 100°C for Tianan ENMAT™ Y1000P resin.

To prevent issues with pellet bridging, sticking or melting, the drying system should be verified to ensure temperature control is adequate during operation as well as during regeneration cycles since valve leakage is common in many systems.

Installation of a water-cooled after-cooler may be necessary to prevent the drying air temperature from exceeding the recommended set point when drying.

5.0 Melt Processing

Prior to introducing Tianan ENMAT™ Y1000P resin into any melt processing system, the system should be properly cleaned and purged to prevent any polymer cross contamination.

Ensure that the feeding and blending equipment is thoroughly cleaned and free from dust and contamination.

Ensure that all potential “dead space” areas such as elbows transitions and slide gates have all dust and granules completely removed. The purging procedures below are recommended for optimal removal of other polymers.

5.1 Tianan ENMAT™ Y1000P Resin Purging Procedure

Following PET, PA, or HDPE or other thermoplastics in your system:

1. Purge with low MFI (<1) PP at normal PET/ PA operating temperatures. Purge 10-30 minutes as necessary. Let system empty as much as possible. Clean out hopper as much as possible.
2. Introduce a high melt flow PP (5-8 MFR) and change to normal Tianan ENMAT™ Y1000P resin operating temperatures.
3. Purge 10-30 minutes as necessary. Let system empty as much as possible.
4. Stop injection molder and completely clean all hoppers, elbow, slide gates, dryers, hopper loaders bins, hopper loader filters and material conveying lines of residual PET, PA or HDPE and PP. Load Tianan ENMAT™ Y1000P resin into material handling system.
5. Transition to Tianan ENMAT™ Y1000P resin and purge following again until melt is clear of any contamination.

Technical Data Sheet & Processing Guide

Product Name: ENMAT PHEV resin
Product Code: Y1000P

Revision date: 2011/12/29

6. At the completion of the run, purge all Tianan ENMAT™ Y1000P resin from the extrusion system, using a moderate to low melt index PP, immediately after completion of the production run.

Notes:

1. It is critical that all drying and conveying/receiving systems be free of any PET or PP and is vacuumed to ensure that there is no remaining polymer dust, before adding Tianan ENMAT™ Y1000P resin.

PET or Nylons will not melt at Tianan ENMAT™ Y1000P resin operating temperatures and will block screens if it is present in the system.
2. The brand of PP used for purging is unimportant, as long as it does not thermally cross-link.

5.2 Injection Mold Machine Recommendations

Tianan ENMAT™ Y1000P resin will injection mold on most conventional equipment. However, it is important to ensure the machine is completely purged of other materials as described above. Additionally, the mold must be heated to at least 60°C to ensure maximum crystallinity and easy ejection of the final part from the mold. If difficulties are encountered with part ejection, even with the mold heated, it is advisable to add a mold release agent such as stearic acid and its derivatives, eucicamide or other known mold release agents. Sodium derivatives should be avoided since these may accelerate degradation of the polymer.

All information on this Data Sheet is based on the present state of our knowledge with no guarantee of any kind whatsoever, whether implied or expressed, since conditions of use are outside our control. Each customer should establish his own rules and take proper steps appropriate to the circumstances within his control and must take responsibility for observing existing laws and regulations. This Data Sheet does not form part of the conditions of sale of our products and is of a general nature.

Some typical injection molded articles are illustrated below:

Technical Data Sheet & Processing Guide

Product Name: ENMAT PHBV resin
Product Code: Y1000P

Revision date: 2011/12/29



Příloha 3: Technické parametry zařízení Triotech Go-5labK a analyzátoru LF200

Generátor ozonu – Triotech Go-5labK

Technické parametry přístroje:

- produkce ozonu při vstupu O₂ – 0,1-5,76 g O₃/h
- koncentrace ozonu při vstupu O₂ – 32-60 mg O₃/l
- řízení výkonu – 20-100 %
- napájení – 230 V/50 Hz
- příkon GO – 80 VA
- příkon generátoru kyslíku – 230 W
- příkon kompresoru – 350 W
- požadavky na napájení – 230 V, 50 Hz, 3,8A

Analyzátor koncentrace ozonu – LF2000

Technické parametry přístroje:

- rozsah měření – 0-200 mg/l
- rozlišení displeje – 0,1 mg/l
- přesnost měření – 3 %
- tlak měřeného plynu – max. 1 bar
- napájení – 230V, 50Hz
- průtok plynu na vstupu – 1,0 ± 0,3 l/min

Příloha 4: Naměřené hodnoty hustoty PLA

vzorek	PLA		
	m_{vz} [g]	$m_{vz,ik}$ [g]	ρ_s [g/cm ³]
1	2,049	0,759	1,256
2	2,064	0,760	1,252
3	1,967	0,724	1,252
4	2,021	0,746	1,254
5	1,999	0,737	1,253
			x = 1,253
			s = 0,002

vzorek	PLA + 10% RH		
	m_{vz} [g]	$m_{vz,ik}$ [g]	ρ_s [g/cm ³]
1	2,065	0,789	1,280
2	2,157	0,824	1,280
3	2,177	0,832	1,280
4	2,034	0,777	1,280
5	2,020	0,774	1,282
			x = 1,281
			s = 0,001

vzorek	PLA + 30% RH		
	m_{vz} [g]	$m_{vz,ik}$ [g]	ρ_s [g/cm ³]
1	1,338	0,538	1,323
2	1,214	0,489	1,325
3	1,092	0,444	1,333
4	0,999	0,403	1,326
5	0,963	0,388	1,325
			x = 1,326
			s = 0,004

vzorek	PLA + 10% RH (Plazma)		
	m_{vz} [g]	$m_{vz,ik}$ [g]	ρ_s [g/cm ³]
1	0,998	0,373	1,263
2	1,120	0,421	1,267
3	1,125	0,425	1,271
4	1,134	0,427	1,269
5	0,917	0,344	1,266
			x = 1,267
			s = 0,003

vzorek	PLA + 30% RH (Plazma)		
	m_{vz} [g]	$m_{vz,ik}$ [g]	ρ_s [g/cm ³]
1	1,111	0,448	1,325
2	1,221	0,489	1,319
3	1,154	0,456	1,308
4	1,083	0,430	1,312
5	0,977	0,387	1,310
			x = 1,315
			s = 0,007

vzorek	PLA + 10% RH (Ozonizace)		
	m_{vz} [g]	$m_{vz,ik}$ [g]	ρ_s [g/cm ³]
1	2,100	0,796	1,274
2	1,942	0,735	1,273
3	2,032	0,769	1,273
4	2,073	0,786	1,274
5	2,202	0,832	1,271
x =			1,273
s =			0,001

vzorek	PLA + 30% RH (Ozonizace)		
	m_{vz} [g]	$m_{vz,ik}$ [g]	ρ_s [g/cm ³]
1	2,186	0,883	1,327
2	2,012	0,761	1,325
3	2,298	0,929	1,328
4	2,192	0,880	1,322
5	2,216	0,892	1,324
x =			1,325
s =			0,002

Příloha 5: Naměřené hodnoty hustoty PHBV

vzorek	PHBV		
	m_{vz} [g]	$m_{vz,ik}$ [g]	ρ_s [g/cm ³]
1	1,976	0,724	1,248
2	1,974	0,723	1,248
3	2,015	0,736	1,246
4	1,930	0,706	1,247
5	2,046	0,748	1,247
			x = 1,247
			s = 0,001

vzorek	PHBV + 10% RH		
	m_{vz} [g]	$m_{vz,ik}$ [g]	ρ_s [g/cm ³]
1	1,012	0,372	1,251
2	1,052	0,396	1,268
3	0,967	0,364	1,268
4	0,992	0,369	1,260
5	1,023	0,386	1,270
			x = 1,264
			s = 0,008

vzorek	PHBV + 30% RH		
	m_{vz} [g]	$m_{vz,ik}$ [g]	ρ_s [g/cm ³]
1	1,081	0,432	1,318
2	0,979	0,392	1,319
3	1,001	0,399	1,315
4	0,948	0,376	1,311
5	1,005	0,400	1,314
			x = 1,315
			s = 0,003

vzorek	PHBV + 10% RH (Plazma)		
	m_{vz} [g]	$m_{vz,ik}$ [g]	ρ_s [g/cm ³]
1	1,016	0,377	1,258
2	1,099	0,413	1,267
3	0,969	0,361	1,261
4	1,025	0,381	1,259
5	1,025	0,384	1,265
			x = 1,262
			s = 0,004

vzorek	PHBV + 30% RH (Plazma)		
	m_{vz} [g]	$m_{vz,ik}$ [g]	ρ_s [g/cm ³]
1	1,026	0,408	1,313
2	0,984	0,392	1,315
3	1,092	0,439	1,323
4	1,006	0,399	1,311
5	1,005	0,397	1,307
			x = 1,314
			s = 0,006

vzorek	PHBV + 10% RH (Ozonizace)		
	m_{vz} [g]	$m_{vz,ik}$ [g]	ρ_s [g/cm ³]
1	2,053	0,769	1,265
2	1,995	0,748	1,265
3	1,951	0,732	1,266
4	1,997	0,752	1,269
5	2,111	0,793	1,267
x =			1,266
s =			0,002

vzorek	PHBV + 30% RH (Ozonizace)		
	m_{vz} [g]	$m_{vz,ik}$ [g]	ρ_s [g/cm ³]
1	2,245	0,890	1,311
2	2,154	0,861	1,318
3	2,199	0,880	1,319
4	2,057	0,820	1,315
5	2,030	0,806	1,312
x =			1,315
s =			0,004

Příloha 6: Naměřené hodnoty tahových vlastností PLA

vzorek	PLA						
	b [mm]	h [mm]	σ_m [MPa]	ε_m [%]	ε_b [%]	ε_{tb} [%]	E_t [MPa]
1	10,25	3,98	65,6	2,2	7,0	4,7	3686
2	10,25	3,98	65,6	2,2	8,4	5,7	3693
3	10,25	3,98	65,4	2,2	7,6	5,4	3809
4	10,25	3,98	65,0	2,2	8,6	5,5	3904
5	10,25	3,98	65,4	2,1	5,8	4,2	3668
6	10,25	3,98	65,4	2,1	9,6	6,8	3888
7	10,25	3,98	65,3	2,1	8,7	6,0	3748
		x =	65,4	2,2	8,0	5,5	3771
		s =	0,2	0,1	1,3	0,8	98

vzorek	PLA + 10% RH						
	b [mm]	h [mm]	σ_m [MPa]	ε_m [%]	ε_b [%]	ε_{tb} [%]	E_t [MPa]
1	10,43	3,99	51,2	1,7	2,0	1,8	4091
2	10,43	3,99	51,0	1,8	2,0	1,8	4082
3	10,43	3,99	50,8	1,7	2,0	1,8	3946
4	10,43	3,99	51,1	1,7	2,7	2,2	4128
5	10,43	3,99	51,2	1,7	2,3	1,9	4157
6	10,43	3,99	50,6	1,7	2,1	1,8	4283
7	10,43	3,99	50,8	1,7	2,3	1,9	4140
		x =	51,0	1,7	2,2	1,9	4118
		s =	0,2	0,0	0,3	0,1	101

vzorek	PLA + 30% RH						
	b [mm]	h [mm]	σ_m [MPa]	ε_m [%]	ε_b [%]	ε_{tb} [%]	E_t [MPa]
1	10,25	3,98	50,5	1,2	1,2	1,2	5137
2	10,25	3,98	52,5	1,4	1,4	1,4	5181
3	10,25	3,98	51,8	1,4	1,5	1,5	5226
4	10,25	3,98	51,4	1,3	1,3	1,4	5231
5	10,25	3,98	52,4	1,3	1,4	1,4	5148
6	10,25	3,98	52,0	1,3	1,4	1,4	5311
7	10,25	3,98	51,1	1,3	1,3	1,3	5307
		x =	51,7	1,3	1,4	1,4	5220
		s =	0,7	0,1	0,1	0,1	70

vzorek	PLA + 10% RH (Plazma)						
	b [mm]	h [mm]	σ_m [MPa]	ε_m [%]	ε_b [%]	ε_{tb} [%]	E_t [MPa]
1	10,25	4,04	52,8	1,7	2,1	1,9	4089
2	10,25	4,04	53,5	1,7	2,2	2,1	4083
3	10,25	4,04	53,3	1,8	2,1	2,0	3978
4	10,25	4,04	53,0	1,7	1,8	1,8	4157
5	10,25	4,04	53,0	1,7	2,0	1,9	4211
6	10,25	4,04	53,0	1,8	2,4	2,1	4147
7	10,25	4,04	52,8	1,7	2,0	1,9	4136
x =			53,1	1,7	2,1	2,0	4114
s =			0,3	0,0	0,2	0,1	74

vzorek	PLA + 30% RH (Plazma)						
	b [mm]	h [mm]	σ_m [MPa]	ε_m [%]	ε_b [%]	ε_{tb} [%]	E_t [MPa]
1	10,26	4,06	47,1	1,3	1,3	1,4	5009
2	10,26	4,06	47,2	1,2	1,3	1,3	5032
3	10,26	4,06	47,2	1,3	1,4	1,4	5166
4	10,26	4,06	47,5	1,3	1,5	1,5	4989
5	10,26	4,06	47,8	1,3	1,4	1,4	4972
6	10,26	4,06	46,8	1,2	1,3	1,3	4886
7	10,26	4,06	47,1	1,3	1,4	1,4	5109
x =			47,2	1,3	1,4	1,4	5023
s =			0,3	0,0	0,1	0,1	92

vzorek	PLA + 10% RH (Ozonizace)						
	b [mm]	h [mm]	σ_m [MPa]	ε_m [%]	ε_b [%]	ε_{tb} [%]	E_t [MPa]
1	10,23	4,05	52,7	1,7	2,1	1,8	4390
2	10,23	4,05	51,5	1,7	1,7	1,7	4169
3	10,23	4,05	51,2	1,7	1,9	1,8	4165
4	10,23	4,05	51,4	1,7	2,1	1,8	4149
5	10,23	4,05	51,2	1,6	2,2	1,9	4104
6	10,23	4,05	51,0	1,6	1,9	1,8	4196
7	10,23	4,05	51,6	1,6	1,7	1,7	4194
x =			51,5	1,7	1,9	1,8	4195
s =			0,6	0,1	0,2	0,1	91

vzorek	PLA + 30% RH (Ozonizace)						
	b [mm]	h [mm]	σ_m [MPa]	ε_m [%]	ε_b [%]	ε_{tb} [%]	E_t [MPa]
1	10,29	4,03	48,5	1,5	1,8	1,6	5145
2	10,29	4,03	50,2	1,4	1,5	1,4	5047
3	10,29	4,03	48,7	1,3	1,4	1,3	5118
4	10,29	4,03	50,0	1,4	1,7	1,6	5051
5	10,29	4,03	49,5	1,4	1,5	1,4	4879
6	10,29	4,03	46,5	1,2	1,2	1,2	5058
7	10,29	4,03	48,9	1,3	1,2	1,4	5124
x =			48,9	1,4	1,5	1,4	5060
s =			1,2	0,1	0,2	0,1	89

Příloha 7: Naměřené hodnoty tahových vlastností PHBV

vzorek	PHBV						
	b [mm]	h [mm]	σ_m [MPa]	ε_m [%]	ε_b [%]	ε_{tb} [%]	E_t [MPa]
1	10,05	3,89	36,0	1,6	1,6	1,5	3998
2	10,05	3,89	38,5	1,9	1,9	1,6	4380
3	10,05	3,89	38,3	1,5	1,6	1,5	4176
4	10,05	3,89	38,5	1,6	1,6	1,5	4396
5	10,05	3,89	38,4	1,6	1,7	1,5	4073
6	10,05	3,89	38,0	1,7	1,9	1,7	4264
7	10,05	3,89	38,5	1,5	1,6	1,5	3969
x =			38,0	1,6	1,7	1,5	4179
s =			0,9	0,1	0,1	0,1	175

vzorek	PHBV + 10% RH						
	b [mm]	h [mm]	σ_m [MPa]	ε_m [%]	ε_b [%]	ε_{tb} [%]	E_t [MPa]
1	10,14	3,93	37,1	1,1	1,2	1,2	4356
2	10,14	3,93	37,3	1,1	1,2	1,2	4360
3	10,14	3,93	37,1	1,2	1,3	1,3	4258
4	10,14	3,93	35,6	1,0	1,0	1,1	4355
5	10,14	3,93	36,6	1,1	1,2	1,2	4421
6	10,14	3,93	36,9	1,2	1,4	1,3	4449
7	10,14	3,93	35,7	1,1	1,1	1,2	4390
x =			36,6	1,1	1,2	1,2	4370
s =			0,7	0,1	0,1	0,1	61

vzorek	PHBV + 30% RH						
	b [mm]	h [mm]	σ_m [MPa]	ε_m [%]	ε_b [%]	ε_{tb} [%]	E_t [MPa]
1	10,17	3,96	32,7	0,8	0,9	0,9	5058
2	10,17	3,96	32,7	0,9	1,0	1,0	4955
3	10,17	3,96	32,5	0,9	0,9	0,9	5246
4	10,17	3,96	32,4	0,8	1,0	1,0	5064
5	10,17	3,96	32,8	0,8	0,9	0,9	5181
6	10,17	3,96	32,0	0,8	0,9	0,9	5084
7	10,17	3,96	32,2	0,8	1,0	1,0	5172
x =			32,5	0,8	0,9	0,9	5109
s =			0,3	0,0	0,1	0,1	97

vzorek	PHBV + 10% RH (Plazma)						
	b [mm]	h [mm]	σ_m [MPa]	ε_m [%]	ε_b [%]	ε_{tb} [%]	E_t [MPa]
1	10,13	3,98	34,9	1,1	1,2	1,2	4590
2	10,13	3,98	35,7	1,1	1,2	1,2	4506
3	10,13	3,98	35,5	1,0	1,1	1,2	4722
4	10,13	3,98	35,6	1,1	1,2	1,2	4633
5	10,13	3,98	35,7	1,1	1,1	1,2	4584
6	10,13	3,98	35,6	1,0	1,1	1,2	4682
7	10,13	3,98	35,7	1,1	1,2	1,2	4571
x =			35,5	1,1	1,2	1,2	4613
s =			0,3	0,0	0,1	0,0	73

vzorek	PHBV + 30% RH (Plazma)						
	b [mm]	h [mm]	σ_m [MPa]	ε_m [%]	ε_b [%]	ε_{tb} [%]	E_t [MPa]
1	10,13	3,97	29,7	0,8	0,9	0,9	5001
2	10,13	3,97	30,9	0,8	0,9	0,9	4888
3	10,13	3,97	29,6	0,7	0,7	0,8	4998
4	10,13	3,97	30,5	0,8	0,9	0,9	5061
5	10,13	3,97	29,9	0,8	0,9	0,9	5122
6	10,13	3,97	30,4	0,8	0,9	0,9	5143
7	10,13	3,97	30,1	0,8	0,9	0,9	5049
x =			30,2	0,8	0,9	0,9	5037
s =			0,5	0,0	0,1	0,0	86

vzorek	PHBV + 10% RH (Ozonizace)						
	b [mm]	h [mm]	σ_m [MPa]	ε_m [%]	ε_b [%]	ε_{tb} [%]	E_t [MPa]
1	10,07	3,95	36,4	1,2	1,4	1,2	4339
2	10,07	3,95	35,5	1,2	1,3	1,2	4452
3	10,07	3,95	35,1	1,2	1,3	1,2	4654
4	10,07	3,95	35,5	1,2	1,4	1,2	4552
5	10,07	3,95	34,9	1,1	1,1	1,1	4579
6	10,07	3,95	35,5	1,2	1,4	1,3	4607
7	10,07	3,95	34,5	1,1	1,2	1,1	4483
x =			35,3	1,2	1,3	1,2	4524
s =			0,6	0,0	0,1	0,1	107

vzorek	PHBV + 30% RH (Ozonizace)						
	b [mm]	h [mm]	σ_m [MPa]	ε_m [%]	ε_b [%]	ε_{tb} [%]	E_t [MPa]
1	-	-	-	-	-	-	-
2	10,12	4,00	30,8	0,8	0,9	0,9	5159
3	10,12	4,00	31,5	0,9	1,1	1,0	5243
4	10,12	4,00	30,7	0,9	1,1	1,0	5258
5	10,12	4,00	30,5	0,8	0,9	0,9	5310
6	10,12	4,00	29,8	0,8	0,8	0,8	5179
7	10,12	4,00	30,5	0,8	0,9	0,9	5266
x =			30,6	0,8	1,0	0,9	5236
s =			0,6	0,1	0,1	0,1	57

Příloha 8: Naměřené hodnoty ohybových vlastností PLA

vzorek	PLA						
	b [mm]	h [mm]	$\sigma_{0,05}$ [MPa]	$\sigma_{0,25}$ [MPa]	σ_{fM} [MPa]	E_f [MPa]	
1	10,18	3,95	2,901	9,910	105,4	3505	
2	10,18	3,95	2,780	9,790	105,9	3505	
3	10,18	3,95	2,901	10,030	106,3	3565	
4	10,18	3,95	2,901	10,150	105,9	3625	
5	10,18	3,95	2,901	9,910	106,9	3505	
6	10,18	3,95	2,900	10,270	107,2	3685	
					x =	106,3	3565
					s =	0,7	76

vzorek	PLA + 10% RH						
	b [mm]	h [mm]	$\sigma_{0,05}$ [MPa]	$\sigma_{0,25}$ [MPa]	σ_{fM} [MPa]	E_f [MPa]	
1	10,43	3,90	2,990	10,960	88,5	3985	
2	10,43	3,89	3,086	11,070	89,7	3992	
3	10,43	3,91	2,995	10,890	85,2	3948	
4	10,43	3,92	3,086	10,890	84,7	3902	
5	10,43	3,90	3,086	10,890	88,6	3902	
6	10,44	3,88	3,000	10,890	79,2	3948	
					x =	86,0	3946
					s =	3,9	39

vzorek	PLA + 30% RH						
	b [mm]	h [mm]	$\sigma_{0,05}$ [MPa]	$\sigma_{0,25}$ [MPa]	σ_{fM} [MPa]	E_f [MPa]	
1	10,25	3,98	3,548	12,930	67,7	4691	
2	10,25	3,98	3,548	12,970	66,9	4711	
3	10,25	3,98	3,548	12,860	72,8	4656	
4	10,25	3,98	3,548	13,080	67,0	4766	
5	10,25	3,98	3,548	12,790	70,6	4621	
6	10,25	3,98	3,548	13,130	76,1	4791	
					x =	70,2	4706
					s =	3,7	64

vzorek	PLA + 10% RH (Plazma)						
	b [mm]	h [mm]	$\sigma_{0,05}$ [MPa]	$\sigma_{0,25}$ [MPa]	σ_{fM} [MPa]	E_f [MPa]	
1	10,25	3,90	2,970	10,440	89,8	4014	
2	10,25	3,90	3,140	11,080	91,9	3970	
3	10,25	3,90	3,048	11,080	89,3	4016	
4	10,25	3,90	3,048	11,080	91,4	4016	
5	10,25	3,90	3,079	11,080	94,1	4001	
6	10,25	3,90	3,079	11,210	93,8	4066	
					x =	91,7	4014
					s =	2,0	31

vzorek	PLA + 30% RH (Plazma)						
	b [mm]	h [mm]	$\sigma_{0,05}$ [MPa]	$\sigma_{0,25}$ [MPa]	σ_{fM} [MPa]	E_f [MPa]	
1	10,25	3,95	3,452	12,680	69,6	4614	
2	10,25	3,95	3,602	12,830	74,3	4614	
3	10,25	3,95	3,452	12,610	73,2	4579	
4	10,25	3,95	3,527	12,910	71,8	4692	
5	10,25	3,95	3,452	12,760	69,9	4654	
6	10,25	3,95	3,452	12,530	72,6	4539	
					x =	71,9	4615
					s =	1,9	54

vzorek	PLA + 10% RH (Ozonizace)						
	b [mm]	h [mm]	$\sigma_{0,05}$ [MPa]	$\sigma_{0,25}$ [MPa]	σ_{fM} [MPa]	E_f [MPa]	
1	10,23	3,95	3,067	11,010	89,9	3972	
2	10,23	3,95	3,128	10,950	93,1	3911	
3	10,23	3,95	3,128	10,950	94,5	3911	
4	10,23	3,95	3,007	10,830	93,0	3912	
5	10,23	3,95	3,007	10,830	94,4	3912	
6	10,23	3,95	3,007	10,950	93,9	3972	
					x =	93,1	3931
					s =	1,7	31

vzorek	PLA + 30% RH (Ozonizace)						
	b [mm]	h [mm]	$\sigma_{0,05}$ [MPa]	$\sigma_{0,25}$ [MPa]	σ_{fM} [MPa]	E_f [MPa]	
1	10,25	3,95	3,452	12,830	69,9	4689	
2	10,25	3,95	3,602	13,280	71,0	4839	
3	10,25	3,95	3,602	12,880	75,2	4639	
4	10,25	3,95	3,602	13,150	77,3	4774	
5	10,25	3,95	3,602	13,150	77,0	4774	
6	10,25	3,95	3,602	13,130	74,6	4764	
					x =	74,2	4747
					s =	3,1	71

Příloha 9: Naměřené hodnoty ohybových vlastností PHBV

vzorek	PHBV						
	b [mm]	h [mm]	$\sigma_{0,05}$ [MPa]	$\sigma_{0,25}$ [MPa]	σ_{fM} [MPa]	E_f [MPa]	
1	10,05	3,88	3,331	11,500	63,7	4085	
2	10,05	3,88	3,046	11,040	62,2	3997	
3	10,05	3,88	3,299	11,550	61,9	4126	
4	10,05	3,88	3,173	11,290	61,8	4059	
5	10,05	3,88	3,172	11,230	61,3	4029	
6	10,05	3,88	3,050	10,910	62,1	3932	
					x =	62,2	4038
					s =	0,8	68

vzorek	PHBV + 10% RH						
	b [mm]	h [mm]	$\sigma_{0,05}$ [MPa]	$\sigma_{0,25}$ [MPa]	σ_{fM} [MPa]	E_f [MPa]	
1	10,05	3,96	3,289	11,880	57,7	4296	
2	10,05	3,96	3,411	11,940	59,0	4265	
3	10,05	3,96	3,411	12,120	57,3	4355	
4	10,05	3,96	3,472	12,060	57,8	4294	
5	10,05	3,96	3,472	12,120	59,3	4324	
6	10,05	3,96	3,411	12,000	58,5	4295	
					x =	58,3	4305
					s =	0,8	31

vzorek	PHBV + 30% RH						
	b [mm]	h [mm]	$\sigma_{0,05}$ [MPa]	$\sigma_{0,25}$ [MPa]	σ_{fM} [MPa]	E_f [MPa]	
1	10,05	3,94	3,815	13,780	53,5	4983	
2	10,05	3,94	3,692	13,540	51,3	4924	
3	10,05	3,94	3,692	13,410	51,7	4859	
4	10,05	3,94	3,692	13,410	51,2	4859	
5	10,05	3,94	3,643	13,190	48,1	4774	
6	10,05	3,94	3,630	13,110	51,7	4740	
					x =	51,3	4856
					s =	1,7	90

vzorek	PHBV + 10% RH (Plazma)						
	b [mm]	h [mm]	$\sigma_{0,05}$ [MPa]	$\sigma_{0,25}$ [MPa]	σ_{fM} [MPa]	E_f [MPa]	
1	3,93	10,10	3,077	11,200	57,1	4062	
2	3,93	10,10	3,200	11,450	58,1	4125	
3	3,93	10,10	3,200	11,450	57,9	4125	
4	3,93	10,10	3,323	12,000	59,2	4339	
5	3,93	10,10	3,383	11,880	59,3	4249	
6	3,93	10,10	3,385	11,750	58,6	4183	
					x =	58,4	4180
					s =	0,8	100

vzorek	PHBV + 30% RH (Plazma)						
	b [mm]	h [mm]	$\sigma_{0,05}$ [MPa]	$\sigma_{0,25}$ [MPa]	σ_{fM} [MPa]	E_f [MPa]	
1	3,98	10,10	3,420	13,020	49,4	4800	
2	3,98	10,10	3,480	13,440	49,3	4980	
3	3,98	10,10	3,540	13,500	51,1	4980	
4	3,98	10,10	3,600	13,380	50,2	4890	
5	3,98	10,10	3,420	12,660	49,4	4620	
6	3,98	10,10	3,480	13,380	49,7	4950	
					x =	49,9	4870
					s =	0,7	140

vzorek	PHBV + 10% RH (Ozonizace)						
	b [mm]	h [mm]	$\sigma_{0,05}$ [MPa]	$\sigma_{0,25}$ [MPa]	σ_{fM} [MPa]	E_f [MPa]	
1	10,08	3,91	3,115	11,460	59,1	4173	
2	10,08	3,91	3,115	11,590	58,8	4238	
3	10,08	3,91	3,364	12,020	59,5	4328	
4	10,08	3,91	3,364	11,960	58,2	4298	
5	10,08	3,91	3,364	11,960	59,4	4298	
6	10,08	3,91	3,239	11,650	60,0	4206	
					x =	59,2	4257
					s =	0,6	61

vzorek	PHBV + 30% RH (Ozonizace)						
	b [mm]	h [mm]	$\sigma_{0,05}$ [MPa]	$\sigma_{0,25}$ [MPa]	σ_{fM} [MPa]	E_f [MPa]	
1	10,14	3,96	3,864	14,370	51,9	5253	
2	10,14	3,96	3,743	14,010	51,2	5134	
3	10,14	3,96	3,622	13,340	51,8	4859	
4	10,14	3,96	3,864	14,250	51,3	5193	
5	10,14	3,96	3,502	12,920	51,4	4709	
6	10,14	3,96	3,864	14,490	49,8	5313	
					x =	51,2	5077
					s =	0,8	239

Příloha 10: Naměřené hodnoty rázových vlastností PLA

vzorek	PLA			
	b [mm]	h [mm]	Ec [J]	acU [kJ/m ²]
1	10,18	3,95	0,726	18,1
2	10,18	3,95	0,722	18,0
3	10,18	3,95	0,702	17,5
4	10,18	3,95	0,759	18,9
5	10,18	3,95	0,698	17,4
6	10,18	3,95	0,717	17,8
7	10,18	3,95	0,722	18,0
8	10,18	3,95	0,668	16,6
9	10,18	3,95	0,794	19,7
10	10,18	3,95	0,734	18,3
			x =	18,0
			s =	0,9

vzorek	PLA + 10% RH			
	b [mm]	h [mm]	Ec [J]	acU [kJ/m ²]
1	10,45	3,91	1,313	32,1
2	10,42	3,92	1,377	33,7
3	10,43	3,92	1,698	41,5
4	10,45	3,90	1,448	35,5
5	10,44	3,92	1,599	39,1
6	10,43	3,90	1,448	35,6
7	10,44	3,87	1,620	40,1
8	10,43	3,90	1,350	33,2
9	10,43	3,88	1,501	37,1
10	10,43	3,90	1,322	32,5
			x =	36,0
			s =	3,3

vzorek	PLA + 30% RH			
	b [mm]	h [mm]	Ec [J]	a _{cU} [kJ/m ²]
1	10,25	3,98	0,907	22,2
2	10,25	3,98	0,891	21,8
3	10,25	3,98	0,703	17,2
4	10,25	3,98	0,963	23,6
5	10,25	3,98	0,618	15,1
6	10,25	3,98	0,622	15,2
7	10,25	3,98	0,823	20,2
8	10,25	3,98	0,828	20,3
9	10,25	3,98	0,880	21,6
10	10,25	3,98	0,951	23,3
			x =	20,1
			s =	3,1

vzorek	PLA + 10% RH (Plazma)			
	b [mm]	h [mm]	Ec [J]	a _{cU} [kJ/m ²]
1	10,25	3,90	0,515	12,9
2	10,25	3,90	0,486	12,2
3	10,25	3,90	0,394	9,9
4	10,25	3,90	0,385	9,6
5	10,25	3,90	0,509	12,7
6	10,25	3,90	0,534	13,4
7	10,25	3,90	0,241	6,0
8	10,25	3,90	0,231	5,8
9	10,25	3,90	0,407	10,2
10	10,25	3,90	0,496	12,4
			x =	10,5
			s =	2,8

vzorek	PLA + 30% RH (Plazma)			
	b [mm]	h [mm]	Ec [J]	a _{cU} [kJ/m ²]
1	10,25	3,95	0,342	8,4
2	10,25	3,95	0,282	7,0
3	10,25	3,95	0,357	8,8
4	10,25	3,95	0,370	9,1
5	10,25	3,95	0,304	7,5
6	10,25	3,95	0,336	8,3
7	10,25	3,95	0,351	8,7
8	10,25	3,95	0,185	7,6
9	10,25	3,95	0,248	6,1
10	10,25	3,95	0,266	6,6
			x =	7,8
			s =	1,1

vzorek	PLA + 10% RH (Ozonizace)			
	b [mm]	h [mm]	Ec [J]	a _{cU} [kJ/m ²]
1	10,23	3,95	0,456	11,3
2	10,23	3,95	0,420	10,4
3	10,23	3,95	0,502	12,4
4	10,23	3,95	0,370	9,2
5	10,23	3,95	0,260	6,4
6	10,23	3,95	0,375	9,3
7	10,23	3,95	0,349	8,6
8	10,23	3,95	0,385	9,5
9	10,23	3,95	0,455	11,3
10	10,23	3,95	0,381	9,4
			x =	9,8
			s =	1,7

vzorek	PLA + 30% RH (Ozonizace)			
	b [mm]	h [mm]	Ec [J]	a _{cU} [kJ/m ²]
1	10,25	3,95	0,381	9,4
2	10,25	3,95	0,281	6,9
3	10,25	3,95	0,353	8,7
4	10,25	3,95	0,398	9,8
5	10,25	3,95	0,379	9,4
6	10,25	3,95	0,257	6,3
7	10,25	3,95	0,286	7,1
8	10,25	3,95	0,265	6,5
9	10,25	3,95	0,359	8,9
10	10,25	3,95	0,334	8,2
			x =	8,1
			s =	1,3

Příloha 11: Naměřené hodnoty rázových vlastností PHBV

vzorek	PHBV			
	b [mm]	h [mm]	Ec [J]	a _{cU} [kJ/m ²]
1	10,05	3,88	0,245	6,3
2	10,05	3,88	0,245	6,3
3	10,05	3,88	0,257	6,6
4	10,05	3,88	0,224	5,7
5	10,05	3,88	0,245	6,3
6	10,05	3,88	0,257	6,6
7	10,05	3,88	0,222	5,7
8	10,05	3,88	0,257	6,6
9	10,05	3,88	0,233	6,0
10	10,05	3,88	0,243	6,2
			x =	6,2
			s =	0,3

vzorek	PHBV + 10% RH			
	b [mm]	h [mm]	Ec [J]	a _{cU} [kJ/m ²]
1	10,05	3,96	0,233	5,9
2	10,05	3,96	0,227	5,7
3	10,05	3,96	0,281	7,1
4	10,05	3,96	0,231	5,8
5	10,05	3,96	0,260	6,5
6	10,05	3,96	0,224	5,6
7	10,05	3,96	0,281	7,1
8	10,05	3,96	0,293	7,4
9	10,05	3,96	0,187	4,7
10	10,05	3,96	0,288	7,2
			x =	6,3
			s =	0,9

vzorek	PHBV + 30% RH			
	b [mm]	h [mm]	Ec [J]	a _{cU} [kJ/m ²]
1	10,05	3,94	0,227	5,7
2	10,05	3,94	0,206	5,2
3	10,05	3,94	0,231	5,8
4	10,05	3,94	0,209	5,3
5	10,05	3,94	0,196	4,9
6	10,05	3,94	0,221	5,6
7	10,05	3,94	0,202	5,1
8	10,05	3,94	0,231	5,8
9	10,05	3,94	0,212	5,4
10	10,05	3,94	0,290	7,3
			x =	5,6
			s =	0,7

vzorek	PHBV + 10% RH (Plazma)			
	b [mm]	h [mm]	Ec [J]	a _{cU} [kJ/m ²]
1	3,93	10,10	0,262	6,6
2	3,93	10,10	0,245	6,2
3	3,93	10,10	0,272	6,9
4	3,93	10,10	0,269	6,8
5	3,93	10,10	0,250	6,3
6	3,93	10,10	0,269	6,8
7	3,93	10,10	0,241	6,1
8	3,93	10,10	0,292	7,4
9	3,93	10,10	0,239	6,0
10	3,93	10,10	0,269	6,8
			x =	6,6
			s =	0,4

vzorek	PHBV + 30% RH (Plazma)			
	b [mm]	h [mm]	Ec [J]	a _{cU} [kJ/m ²]
1	3,98	10,10	0,195	4,9
2	3,98	10,10	0,224	5,6
3	3,98	10,10	0,212	5,3
4	3,98	10,10	0,196	4,9
5	3,98	10,10	0,207	5,1
6	3,98	10,10	0,212	5,3
7	3,98	10,10	0,200	5,0
8	3,98	10,10	0,196	4,9
9	3,98	10,10	0,207	5,1
10	3,98	10,10	0,208	5,2
			x =	5,1
			s =	0,2

vzorek	PHBV + 10% RH (Ozonizace)			
	b [mm]	h [mm]	Ec [J]	a _{cU} [kJ/m ²]
1	10,08	3,91	0,244	6,2
2	10,08	3,91	0,269	6,8
3	10,08	3,91	0,293	7,4
4	10,08	3,91	0,238	6,0
5	10,08	3,91	0,290	7,4
6	10,08	3,91	0,269	6,8
7	10,08	3,91	0,257	6,5
8	10,08	3,91	0,286	7,3
9	10,08	3,91	0,267	6,8
10	10,08	3,91	0,248	6,3
			x =	6,8
			s =	0,5

vzorek	PHBV + 30% RH (Ozonizace)			
	b [mm]	h [mm]	Ec [J]	a _{cU} [kJ/m ²]
1	10,14	3,96	0,272	6,8
2	10,14	3,96	0,246	6,1
3	10,14	3,96	0,275	6,8
4	10,14	3,96	0,225	5,6
5	10,14	3,96	0,248	6,2
6	10,14	3,96	0,239	6,0
7	10,14	3,96	0,242	6,0
8	10,14	3,96	0,260	6,5
9	10,14	3,96	0,263	6,5
10	10,14	3,96	0,251	6,3
			x =	6,3
			s =	0,4

Příloha 12: Naměřené hodnoty teploty průhybu při zatížení PLA

vzorek	PLA
	T_f [°C]
1	57,6
2	57,5
3	57,5
x =	57,5
s =	0,1

vzorek	PLA + 10% RH
	T_f [°C]
1	55,0
2	54,0
3	54,4
x =	54,5
s =	0,5

vzorek	PLA + 30% RH
	T_f [°C]
1	54,0
2	53,5
3	53,7
x =	53,7
s =	0,3

vzorek	PLA + 10% RH (Plazma)
	T_f [°C]
1	56,0
2	54,8
3	54,8
x =	55,2
s =	0,7

vzorek	PLA + 30% RH (Plazma)
	T_f [°C]
1	55,8
2	54,6
3	54,5
x =	55,0
s =	0,7

vzorek	PLA + 10% RH (Ozonizace)
	T_f [°C]
1	54,9
2	53,8
3	53,8
x =	54,2
s =	0,6

vzorek	PLA + 30% RH (Ozonizace)
	T_f [°C]
1	54,6
2	53,4
3	53,4
x =	53,8
s =	0,7

Příloha 13: Naměřené hodnoty teploty průhybu při zatížení PHBV

vzorek	PHBV
	T_f [°C]
1	82,3
2	79,3
3	77,3
x =	79,6
s =	2,5

vzorek	PHBV + 10% RH
	T_f [°C]
1	83,8
2	79,0
3	82,3
x =	81,7
s =	2,5

vzorek	PHBV + 30% RH
	T_f [°C]
1	96,9
2	94,3
3	96,5
x =	95,9
s =	1,4

vzorek	PHBV + 10% RH (Plazma)
	T_f [°C]
1	80,4
2	83,5
3	82,9
x =	82,3
s =	1,6

vzorek	PHBV + 30% RH (Plazma)
	T_f [°C]
1	93,8
2	89,6
3	89,2
x =	90,9
s =	2,5

vzorek	PHBV + 10% RH (Ozonizace)
	T_f [°C]
1	80,4
2	78,9
3	78,8
x =	79,4
s =	0,9

vzorek	PHBV + 30% RH (Ozonizace)
	T_f [°C]
1	88,8
2	85,8
3	91,0
x =	88,5
s =	2,6

Příloha 14: Záznam DSC měření pro materiál PLA

