



Příprava biokompozitních termoplastických laminátů s nanofibrilami celulózy

Diplomová práce

Studijní program:

N2301 Strojní inženýrství

Studijní obor:

Strojírenská technologie a materiály

Autor práce:

Bc. Jan Holan

Vedoucí práce:

Ing. Martin Borůvka, Ph.D.

Katedra strojírenské technologie

Konzultant práce:

Ing. Luboš Běhálek, Ph.D.

Katedra strojírenské technologie





Zadání diplomové práce

Příprava biokompozitních termoplastických laminátů s nanofibrilami celulózy

Jméno a příjmení: **Bc. Jan Holan**
Osobní číslo: S18000216
Studijní program: N2301 Strojní inženýrství
Studijní obor: Strojírenská technologie a materiály
Zadávací katedra: Katedra strojírenské technologie
Akademický rok: **2020/2021**

Zásady pro vypracování:

1. Rešerše na dané téma.
2. Volba vhodných materiálů a návrh experimentu výroby laminátů.
3. Příprava a výroba zkušebních těles.
4. Hodnocení mechanických vlastností a morfologie připravených vzorků.
5. Zhodnocení a diskuse dosažených výsledků.
6. Závěr.

Rozsah grafických prací:
Rozsah pracovní zprávy:
Forma zpracování práce:
Jazyk práce:

cca 50 str
tištěná/elektronická
Čeština



Seznam odborné literatury:

1. Lee, Koon-Yang, ed. *Nanocellulose and sustainability: production, properties, applications, and case studies*. CRC Press, 2018.
2. Dufresne, Alain. *Nanocellulose: from nature to high performance tailored materials*. Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2017.
3. Pandey, J. K., et al. *Handbook of nanocomposites. Processing, Performance and Application: Volume C: Polymer Nanocomposites of Cellulose Nanoparticles*. (2015).
4. Thakur, Vijay Kumar, Manju Kumari Thakur, and Michael R. Kessler, eds. *Handbook of Composites from Renewable Materials, Nanocomposites: Science and Fundamentals*. Vol. 7. John Wiley & Sons, 2017.

Vedoucí práce:

Ing. Martin Borůvka, Ph.D.
Katedra strojírenské technologie

Konzultant práce:

Ing. Luboš Běhálek, Ph.D.
Katedra strojírenské technologie

Datum zadání práce:

15. listopadu 2020

Předpokládaný termín odevzdání:

15. května 2022

prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld
děkan

L.S.

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

Prohlášení

Prohlašuji, že svou diplomovou práci jsem vypracoval samostatně jako původní dílo s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé diplomové práce a konzultantem.

Jsem si vědom toho, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

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

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

Současně čestně prohlašuji, že text elektronické podoby práce vložený do IS/STAG se shoduje s textem tištěné podoby práce.

Beru na vědomí, že má diplomová práce bude zveřejněna Technickou univerzitou v Liberci v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů.

Jsem si vědom následků, které podle zákona o vysokých školách mohou vyplývat z porušení tohoto prohlášení.

25. května 2021

Bc. Jan Holan

Příprava biokompozitních termoplastických laminátů s nanofibrilami celulózy

Anotace

Tato diplomová práce je rozdělena na dvě části. Teoretická část popisuje druhy kompozitních a nanokompozitních materiálů, jejich plniva, převážně poté přírodní vlákna. Dále je charakterizován polymer PLA, který je v dnešní době pro svou odbouratelnost často studován a modifikován. Pozornost je věnována také problematice submikronových plniv, konkrétně pak nanocelulóze. Podrobněji je popsána příprava a vlastnosti celulózových nanofibril.

V experimentální části je realizována výroba biodegradovatelného kompozitního laminátu tvořeného PLA, konopnou tkaninou a nanocelulóзовou suspenzí. Suspenze nanofibril byla připravena pomocí enzymatické předúpravy endoglukanázou s následnou defibrilací na ultrajemném frikčním mlýnu. Výroba laminátu byla provedena v experimentálním přípravku, který byl navržen a vyroben pro tento účel. Z laminátů byla poté vyrobena zkušební tělíska, na nichž byly zkoumány vybrané vlastnosti, a to na základě zkoušky v ohybu, tahu i zkoušek rázové houževnatosti. Dále byla zkoumána morfologie připravených nanofibril a lomových ploch porušených vzorků.

Klíčová slova: biopolymery, PLA, celulóza, nanokompozity, laminát, mechanické vlastnosti

Preparation of biocomposite thermoplastic laminates with cellulose nanofibrils

Abstract

This thesis is divided into two parts. The theoretical part defines the types of composite and nanocomposite materials, their fillers, mostly natural fibrils. Subsequently, the polymer PLA is described, which is now often studied and modified for its degradability properties. Attention is also paid to the issue of submicron fillers, in particular nanocellulose. The preparation and properties of cellulose nanofibrils are explained in more detail.

The experimental part was carried out by the production of a biodegradable composite laminate consisting of PLA, hemp fabric and nanocellulose suspension. The nanofibril suspension was prepared by enzymatic pre-treatment with endoglucanase, followed by defibrillation on an ultrafine friction mill. The production of the laminate was performed in an experimental preparation which was designed and manufactured just for this purpose. Subsequently, test specimens were made of laminates and selected properties were investigated, based on flexural, tensile and impact toughness tests. Furthermore, the morphology of the prepared nanofibrils and fracture surfaces of the damaged samples were examined.

Keywords: biopolymers, PLA, cellulose, nanocomposites, laminate, mechanical properties

Poděkování

Děkuji vedoucímu diplomové práce panu Ing. Martinu Borůvkovi, Ph.D., za rady, připomínky a čas, který mi věnoval během dlouhé tvorby diplomové práce. Dále děkuji rodičům za podporu během celého mého studia.

Obsah

Seznam použitých zkratk a symbolů.....	10
1 Úvod.....	12
2 Teoretická část.....	13
2.1 Kompozitní materiály.....	13
2.1.1 Vláknové výztuže	14
2.1.2 Přírodní vlákna.....	15
2.1.3 Konopná vlákna	16
2.1.4 Nanokompozity.....	16
2.1.5 Nanokompozity s polymerní matricí	17
2.2 Biopolymery.....	18
2.2.1 Obecný popis	18
2.2.2 Použití biopolymerů.....	20
2.2.3 Biopolymerní kompozity	20
2.2.4 Kyselina polymléčná (PLA)	21
2.2.5 Vlastnosti PLA.....	22
2.2.6 Biodegradace PLA.....	23
2.2.7 Modifikace PLA	24
2.3 Celulóza.....	25
2.3.1 Celulóza struktura	25
2.3.2 Zdroje celulózy	26
2.3.3 Nanocelulóza	27
2.3.4 Nanokrystaly celulózy (CNC)	27
2.3.5 Nanofibrilovaná nanocelulóza (CNF).....	28
2.3.6 Vlastnosti nanocelulózy	29
2.3.7 Příprava celulóзовých nanofibril.....	29
2.3.8 Homogenizační systém	30
2.3.9 Mikrofluidizér.....	31
2.3.10 Mlecí zařízení.....	32
2.3.11 Chemická oxidace Tempo.....	33
2.3.12 Předúpravy pro TEMPO oxidaci.....	34
2.3.13 Enzymatická výroba nanocelulózy	34

2.4	Proces lisování kompozitů	35
3	Experimentální část.....	37
3.1	Použité materiály a přístroje.....	37
3.2	Použité přístroje a zařízení	38
3.3	Návrh přípravku pro lisování	38
3.4	Předúprava celulóзовých vláken.....	39
3.5	Výroba nanocelulózy	40
3.6	Vysušení nanocelulózy a příprava filmu.....	41
3.7	Výroba laminátů.....	42
3.8	Stanovení a vyhodnocení tahových vlastností	45
3.9	Stanovení a vyhodnocení ohybových vlastností	47
3.10	Stanovení a vyhodnocení rázových vlastností.....	49
3.11	Studium morfologie nanocelulózy a lomových ploch.....	50
4	Diskuze výsledků	52
4.1	Tahová zkouška.....	52
4.2	Ohybové vlastnosti.....	54
4.3	Rázová houževnatost.....	56
4.4	Morfologie nanocelulózy a lomových ploch.....	57
4.5	Zlepšení mechanických vlastností.....	60
5	Závěr.....	61
	Literatura	63
	Seznam příloh.....	72

Seznam použitých zkratek a symbolů

E_c	–	energie potřebná k přeražení zkušebního vzorku [J]
ε_1	–	poměrné prodloužení 0,05 [%]
ε_2	–	poměrné prodloužení 0,25 [%]
ε_{f1}	–	poměrné prodloužení 0,05 [%]
ε_{f2}	–	poměrné prodloužení 0,25 [%]
σ_1	–	napětí při deformaci 0,05 % [MPa]
σ_2	–	napětí při deformaci 0,25 % [MPa]
σ_m	–	pevnost v tahu [MPa]
σ_{f1}	–	napětí při deformaci 0,05 % [MPa]
σ_{f2}	–	napětí při deformaci 0,25 % [MPa]
E_f	–	modul pružnosti v ohybu [MPa]
E_t	–	modul pružnosti v tahu [MPa]
a_{cu}	–	rázová houževnatost [kJ/m ²]
b	–	šířka zkušebního vzorku [mm]
BC	–	bakteriální celulóza
CNC	–	nanokrystal
CNF	–	nanofibril
DP	–	stupeň polymerace
F	–	příslušná zatěžující síla [N]
h	–	tloušťka zkušebního vzorku [mm]
HPH	–	homogenizační systém
NC	–	nanocelulóza
PBAT	–	Polybutylen adipát tereftalát

PCL	–	polykaprolakton
PDLA	–	kyselina poly(D-mléčná)
PDLLA	–	kyselina poly(D,L mléčná)
PE	–	polyethylen
PET	–	polyethylentereftalát
PHA	–	polyhydroxyalkanoát
PLA	–	kyselina polymléčná
PLLA	–	kyselina poly(L-mléčná)
PP	–	polypropylen
PS	–	polystyren
PVA	–	polyvinylalkohol
SEM	–	skenovací elektronová mikroskopie

1 Úvod

V současné době si život bez polymerních materiálů lze jen těžko představit, nachází se ve všech odvětvích průmyslu, ve stavebnictví, medicíně, spotřebním zboží a jsou také používány pro sportovní potřeby. Důvod velkého rozmachu využívání polymerů je způsoben převážně díky jejich široké variabilitě vlastností. Mezi hlavní výhody patří nízká cena, dobré mechanické a izolační vlastnosti, nízká hmotnost a výborná zpracovatelnost. Tyto vlastnosti stály za rozmachem celosvětové výroby plastů v průběhu druhé poloviny 20. století. Mezi běžně známé kompozitní materiály patří železobeton nebo asfalt. V posledních desetiletích se značně rozšířily také polymerní kompozity, které nabízí velké možnosti využití vláken jako výztuže. Polymerní kompozity splňují široké parametry požadovaných vlastností jak pro technické aplikace, tak také pro biomedicínské využití. Díky možné biologické odbouratelnosti některých polymerů, mezi něž patří například kyselina polylactonová (PLA), je možné jejich využití pro balení potravin a následné snížení uhlíkové stopy. PLA je také velmi často kombinována s přírodními vlákny za vzniku zelených biopolymerních kompozitů. Mezi nejznámější a nejpoužívanější přírodní výztuže biokompozitů patří lněná, konopná a sisalová vlákna. Všechna tato vlákna jsou založena na nejběžněji se vyskytujícím biopolymeru, celulóze, který se běžně nachází ve formě tenkých mikrofibrilárních vláken. Díky její obnovitelnosti se jedná o ekonomicky výhodný a velmi dostupný materiál s dobrými mechanickými vlastnostmi. Dekonstrakcí celulózy do nano rozměrů pak vznikají nové vyztužující a multifunkční materiály pro budoucí generace.

Diplomová práce je rozdělena na dvě části. V teoretické části jsou popsány základy teorie kompozitů a nanokompozitů. Pozornost je také zaměřena na biopolymery, převážně PLA a jeho modifikací přírodními vlákny. Popsaným přírodním vyztužujícím vláknem je celulóza, dále je pak popsána její příprava na nanofibrily i jejich následné využití.

Experimentální část se zabývá výrobou nanofibril celulózy a kompozitních laminátů. Kompozity jsou složeny z vrstvy konopné tkaniny, nanofibril celulózy a polymeru PLA ve formě destiček. Z připravených vzorků laminátů jsou vyřezána zkušební tělíska pro zkoušku v ohybu, tahu a rázové houževnatosti. Studována je také morfologie výsledných materiálových systémů.

2 Teoretická část

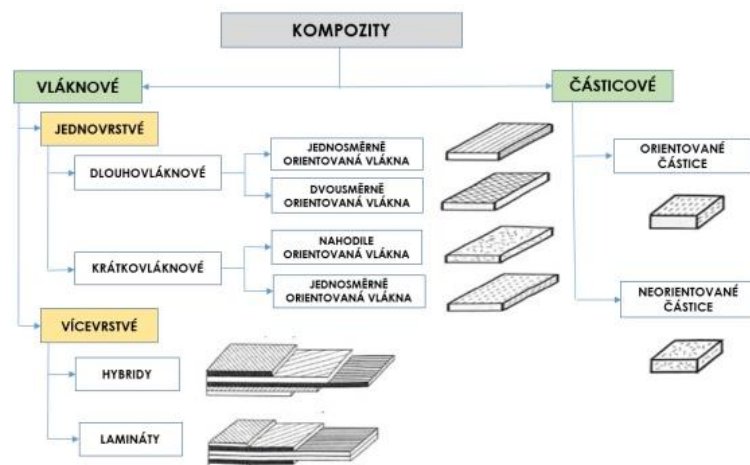
2.1 Kompozitní materiály

Kompozity jsou definovány jako materiály skládající se ze dvou nebo více odlišných fází, které jsou spojeny v jeden celek. Základní fáze jsou matrice a výztuž, jež si zachovávají svůj specifický tvar. Tímto se odlišují od kovových slitin, kde jsou jednotlivé složky pouze rozpuštěny. Kompozity se dají rozdělit podle mnoha kategorií, obvykle však jsou klasifikovány podle typu materiálu použitého pro matrici systému. Na základě toho lze rozdělit kompozity na čtyři primární kategorie:

- kompozity s polymerní matricí;
- kompozity s kovovou matricí;
- kompozity s keramickou matricí;
- kompozity s uhlíkovou matricí [1].

Hlavní úlohou matrice je zajištění celistvosti kompozitního dílu, tj. dokonalé spojení vyztužující části a vytvoření vnějšího tvaru, který musí zajistit požadovanou funkci. Materiálové vlastnosti matrice a výztuže musí být pečlivě zvoleny pro dosažení optimálních vlastností celého kompozitu [2].

Dále lze rozdělit kompozity dle typu výztuže (viz obr. 1), která má oproti matrici obvykle výrazně lepší mechanické vlastnosti (modul pružnosti, pevnosti a tvrdosti) [3]. Výběr plniv (výztuže) a jejich obsah v kompozitu je vždy určený tak, aby bylo dosaženo maximálního zlepšení vlastností [2]. Primárním úkolem vyztužující fáze je zlepšení mechanických vlastností polymeru, jak je ostatně patrné z obr. 2 [3].

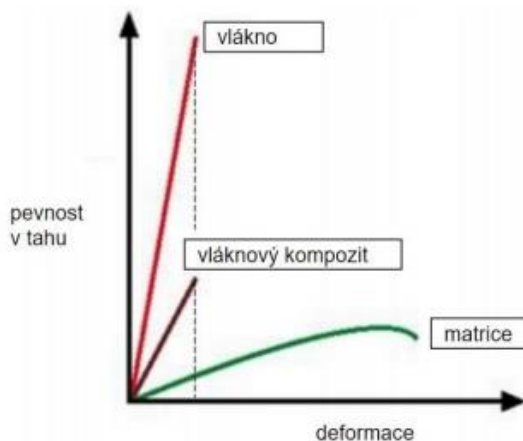


Obr. 1 Rozdělení kompozitů dle typu výztuže [4]

U kompozitních materiálů dochází k synergickému působení, což znamená, že vlastnosti kompozitu jsou lepší, než by odpovídalo poměrnému sečtení vlastností jednotlivých složek. Přednosti kompozitních materiálů tkví především v jejich pevnosti a tuhosti, které jsou vztaženy k jejich nízké hustotě [3].

2.1.1 Vláknové výztuže

Dnes jsou využívány jako vláknové výztuže převážně anorganické materiály, například skleněná nebo uhlíková vlákna. Používána jsou však také vlákna aramidová nebo polyethylenová, která jsou organického původu [5]. Výsledné vlastnosti kompozitu jsou ovlivněny pevností a tuhostí samotných vláken, a také jejich orientací. Pro vyšší pevnost v jednom směru u namáhaného dílu jsou používána dlouhá vlákna orientovaná ve směru namáhání. Díky tomu pak vznikají anizotropní materiály, u nichž jsou v různých směrech rozdílné vlastnosti. V běžné aplikaci jsou používána krátká nahodile orientovaná vlákna [6]. Povrchová úprava je jedním z důležitých faktorů pro využití vláknových výztuží a metody jejich úprav jsou rozhodující pro výsledné vylepšení materiálové odolnosti. Povrchové úpravy se pak liší v závislosti na použitém druhu matrice [5]. Z tohoto důvodu jsou vlákna účelově povrchově upravována nanášením tenkých vrstev s cílem zlepšit smáčivost jejich povrchu, a tím adhezi vláken k matrici. Pokud je vysoká adheze mezi vlákny a matricí, nesou poté vlákna veškerá napětí vyvolaná na kompozitní díl. Proto je deformovatelná matrice prakticky bez napětí. Pro zajištění dostatečné adheze mezi vláknem a matricí jsou užívána tzv. vazební činidla, která zvyšují povrchovou energii výztuže. Nejvíce využívaná jsou silanová vazební činidla. Používána je také technologie chemického roubování nebo plazmatická úprava povrchu vláken [6]. Na obr. 2 je znázorněn tahový diagram vláknového kompozitu a jeho složek.



Obr. 2 Tahový diagram vláknového kompozitu a jeho složek/fází [3]

2.1.2 Přírodní vlákna

Přírodní vlákna pocházejí hlavně z rostlinných nebo živočišných zdrojů. První zdroj je v zásadě složen z celulózy, zatímco druhý na bázi bílkovin. V tab. 1 jsou znázorněny druhy a zdroje přírodních vláken. V průmyslu se ve výrobě kompozitů však přírodní vlákna často označují jako rostlinná vlákna. Tato vlákna jsou finančně méně nákladná a vyžadují mnohem méně energie na výrobu než běžná výtuzující vlákna, jako je sklo a uhlík [7]. Dříve nebyla přírodní vlákna tolik využívána pro výtuzující účely především kvůli problémům při jejich přípravě. Prvním problémem byla nízká tepelná stabilita, k rozkladu totiž dochází při teplotách 230 °C až 250 °C. Slabá adheze mezi vlákny a hydrofobní matricí polymeru je způsobena hydrofilní povahou povrchu vláken kvůli přítomnosti polárních skupin. Hydrofilní povaha pak vedla k bobtnání vláken a přijímání vlhkosti, které zhoršují mechanické vlastnosti [8].

Tab. 1 Rozdělení přírodních vláken dle původu [7]

Přírodní vlákno	Celulóza / Lignocelulóza	Lýko	Len, konopí, juta
		List	Banán, ananas, sisal
		Semínko	Bavlna, Kapok
		Ovoce	Kokos
		Dřevo	Tvrdé dřevo, měkké dřevo (např. Eukalyptus)
		Stonek	Pšenice, kukuřice, oves, rýže
		Tráva / rákos	Bambus, kukuřice
	Živočišné	Vlna / vlasy	Kašmír, kozí srst, jehněčí vlna
		Hedvábí	Moruše
	Minerální		Azbest, keramická vlákna

Přírodní vlákna mají oproti syntetickým vláknům několik výhod, mezi něž patří například vysoká dostupnost, nízké náklady, nízká hustota, nízká spotřeba energie při výrobě, nízká uhlíková stopa a biologická odbouratelnost. Avšak přírodní vlákna mají také určité nevýhody, jako je nižší pevnost, velká absorpce vlhkosti a nižší teplota zpracovatelnosti. Z těchto důvodů jsou vlákna obvykle upravována, aby byla překonána některá ze zmíněných omezení, konkrétně zlepšení mezifázové adheze mezi vlákny a matricí [7]. Vlastnosti některých přírodních vláken jsou uvedeny v tab. 2.

Tab. 2 Přehled vlastností přírodních vláken [9]

Název	Hustota [g/cm ³]	Porezita [%]	Krystalinita [%]	Polymerační stupeň	MFA [°]	Pevnost v tahu [Mpa]	Modul pružnosti v tahu [GPa]	Prodloužení při přetržení [%]
Len	1,42–1,52	10–11	-	2 300–8 000	5–10	343–1 500	8–100	1,2–4
Konopí	1,4–1,6	-	85–90	2 200–3 000	2–6,2	310–1 110	5–90	1,3–6
Juta	1,3–1,5	14–15	78–82	1 900–3 000	7–10	187–800	3–64	0,2–3,1
Ramie	1,5–1,6	7,5–8	-	2 100–6 500	7,5–12,5	290–1 060	5–128	1,2–4,6
Kenaf	1,2–1,4	-	-	-	-	180–1 191	22–128	1,6–6,9
Dřevo	1,5–2,0	-	-	-	-	1 000–1 100	35–40	2–10
Bavlna	1,5–1,6	-	-	5 000–8 000	20–30	220–840	4,5–12,6	2–10
Kapok	1,47–1,56	-	40–50	-	-	45–93	1,7–4	2–10
Kokos	1,15–1,5	-	40–45	-	30–49	95–270	2,5–6	15–50
Sisal	1,0–1,5	17,0	55–70	2 000–3 000	10–25	80–855	9–38	1,9–14
Ananas	0,8–1,6	-	55–75	-	6–18	170–1 627	6,2–82,5	0,8–3
Abaká	1,4–1,5	17–21	-	-	-	12–980	12–72	1–12
Banán	1,3–1,35	35–53	-	-	10–12	430–914	7,7–2,5	1–10
Bambus	0,6–1,5	-	-	-	-	140–1 000	11–89	-
Cukrová třtina	0,45–1,25	-	40–50	-	-	20–290	2,7–17,5	0,9–1,1

2.1.3 Konopná vlákna

Konopné vlákno je řazeno mezi lýková vlákna, stejně jako třeba jutová či lněná vlákna. Patří mezi nejdelší a nejjemnější, ale zároveň i nejpevnější vlákna. Některá vlákna probíhají celým stonkem rostlin, dosahují proto délky několika metrů. Pro porovnání bavlněná vlákna dosahují délky pouze dvou centimetrů. Pevnost těchto dvou typů vláken je tedy naprosto odlišná, přičemž konopné vlákno je až osmkrát pevnější [10].

2.1.4 Nanokompozity

Nanokompozity jsou kompozitními materiály, ve kterých plnivo vykazuje rozměry v rozsahu nanometrů (10^{-9} m). Nanočástice mohou být rozděleny dle tvaru na izometrické (v nanometrech jsou všechny tři rozměry), jehličkovité (whiskery), nanotrubičkové (v nanometrech jsou dva rozměry a třetí je delší), a destičkové neboli vrstevnaté (zde je jen jeden rozměr v nanometrech). Pro dosažení vylepšených vlastností nanokompozitů by měly

být nanočástice správně rozptýleny a distribuovány v matrici materiálu tak, aby se zabránilo jejich aglomeraci částic [11]. Když je alespoň u jednoho rozměru u plniv dosaženo požadované velikosti v nanometrech, interakce na fázových rozhraních se výrazně zlepší, a tím dojde ke zlepšení vlastností konečného materiálu [12].

Nanokompozity jsou děleny podobně jako mikrokompozity do těchto kategorií:

- nanokompozity s keramickou matricí;
- nanokompozity s kovovou matricí;
- nanokompozity s polymerovou matricí [12].

Jednou z klíčových výhod nanokompozitů oproti klasickým kompozitům je skutečnost, že vylepšení jsou dosažitelná významně nižším množstvím přísad [13]. Vlastnosti nanokompozitů závisí nejen na vlastnostech jednotlivých fází, ale i na následujících parametrech:

- proces používaný při výrobě nanokompozitů;
- stupeň míchání dvou fází;
- typ adheze na rozhraní matice;
- objemový podíl nanočástic;
- vlastnosti nanočástic (velikost a tvar);
- morfologie systému [14].

2.1.5 Nanokompozity s polymerní matricí

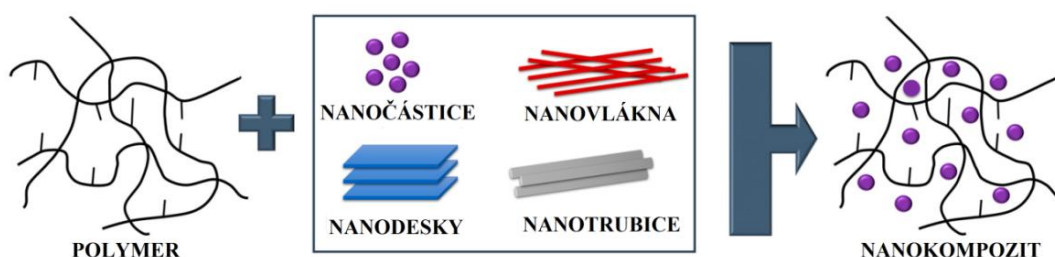
Polymery mají mnoho významných vlastností, jako je nízká hmotnost, snadné zpracování, odolnost proti korozi, tažnost a nízké výrobní náklady. Polymery však mají ve srovnání s keramikou a kovy relativně špatné mechanické, tepelné a elektrické vlastnosti. Pro nanokompozity jsou používány termoplasty a reaktoplasty, které jsou vyztužovány malým množstvím nanoplňiv (méně než 5 hmot. %) [14]. Čím je vyšší poměr povrchu plniva k jeho objemu, tím vyšší účinek plniva na vlastnosti lze očekávat. Struktura těchto nanokompozitů je stejně jako u mikrokompozitů rozdělována na vrstvené, vláknové a částicové, jak je možno vidět na obr. 3 [15].



Obr. 3 Typy nanokompozitů s polymerní matricí a) vrstvené b) vláknové c) částicové [15]

Polymerní nanokompozity mají několik výhod:

- velmi dobré mechanické vlastnosti (zejména pevnost, modul pružnosti, zvýšení odolnosti vůči creepu);
- zvýšení tepelné odolnosti a rozměrové stability dílu;
- dobré bariérové vlastnosti (odolnost proti propustnosti plynu a vlhkosti);
- hustota nanokompozitu je v podstatě stejná jako hustota původní polymerní matrice [15].



Obr. 4 Příklad výroby nanokompozitů s polymerní matricí pomocí přímého míchání [16]

2.2 Biopolymery

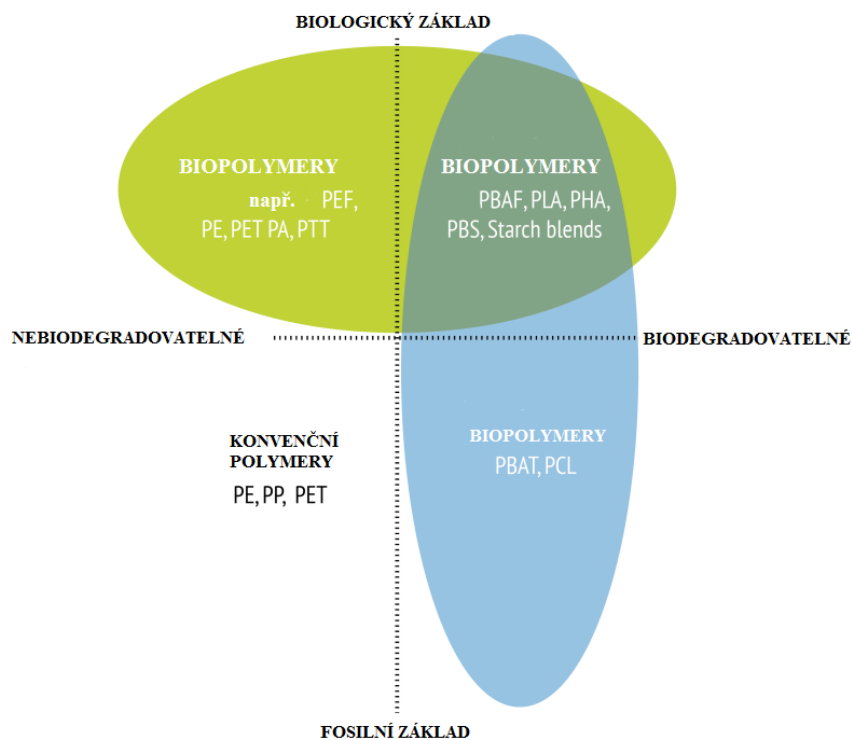
2.2.1 Obecný popis

V dnešní době rostou obavy z negativních dopadů znečištění životního prostředí fosilními palivy a odpadem z produktů vyrobených z ropy. Mnoho studií se věnuje výzkumům týkajícím se dalších alternativ k ropným produktům, které by byly obnovitelné a biologicky odbouratelné, a tudíž by představovaly menší riziko pro životní prostředí. Jedním z řešení tohoto problému jsou biopolymery, poněvadž se obvykle jedná o biologicky odbouratelné materiály získané z obnovitelných surovin. Je však třeba poznamenat, že ne všechny biologicky odbouratelné polymery jsou biopolymery (tzn. vyráběné z obnovitelných zdrojů). Mezi první moderní biomateriály vyrobené z přírodních zdrojů patří guma, linoleum, celuloid a celofán. Poslední dva materiály jsou vyráběny z celulózy, která je

přirozeně nejhojnějším biopolymerem a nejběžnějším organickým materiálem na Zemi, tvoří tak třetinu veškeré rostlinné hmoty. S biopolymery jsou však spojeny jisté problémy zejména způsobené omezenou rychlostí jejich výroby, vyšší výrobními náklady a vhodností jejich použití [17].

Biopolymery jsou makromolekulárními sloučeninami s přesně definovaným prostorovým uspořádáním. Hlavní vlastností, která odlišuje biopolymery od syntetických polymerů založených na fosilních surovinových zdrojích, je jejich udržitelnost, především v kombinaci s biologickou rozložitelností. Biologicky odbouratelné biopolymery jsou často syntetizovány ze škrobu, cukru, přírodních vláken nebo jiných organických biologicky odbouratelných složek v různých složeních. Biodegradace je zajištěna pomocí účinků bakterií v půdě, kompostu nebo mořském sedimentu [18].

Biopolymery lze na základě jejich rozložitelnosti a zdrojů rozdělit do dvou širokých skupin, a to biologicky rozložitelných a biologicky nerozložitelných, alternativně na biopolymery a biopolymery na biologické bázi, jak je vidět na obr. 5. Na tomto obrázku jsou přírodní biopolymery extrahované z biomasy (např. agro zdroje), syntetické biopolymery z mikrobiální výroby nebo fermentace (např. PHA), syntetické biopolymery konvenčně a chemicky syntetizované z biomasy (např. PLA), nakonec pak syntetické biopolymery konvenčně a chemicky syntetizované z ropných produktů (např. PCL) [19].



Obr. 5 Příklady polymerů a biopolymerů dle zdroje a schopnosti biodegradace [20]

Biopolymery jsou také rozdělovány do tří kategorií na základě jejich monomerních jednotek a struktury:

- Polynukleotidy: deoxyribonukleová kyselina (DNA),
ribonukleová kyselina (RNA);
- Polysacharidy: celulóza, chitosan, chitin atd.;
- Polypeptidy: kolagen, želatina, lepek, syrovátka atd. [17].

Biopolymery je možné rozlišit i dle dalších kritérií, jako kupříkladu podle jejich základního materiálu (živočišného, rostlinného nebo mikrobiálního), jejich biologické rozložitelnosti, způsobu jejich syntézy nebo jejich vlastností [17].

2.2.2 Použití biopolymerů

Biopolymery jsou vzhledem k jejich biokompatibilitě a schopnosti biodegradace často používány v různých aplikacích pro zlepšení jejich vlastností a funkcí. Pro řadu konkrétních aplikací jsou rovněž vhodným způsobem modifikovány, díky tomu jsou biopolymery spolu s nanotechnologiemi užívány pro mnoho aplikací v různých oblastech, včetně biomedicíny, energetiky a potravinářství. V biomedicíně jsou biopolymery často používány pro tkáňové aplikace, obaly pro léky a zdravotnické potřeby. Želatina byla coby biopolymer často používána jako lepidlo pro obvazy ran. V potravinářském průmyslu bývají využívány pro balení potravin, kde zvyšují trvanlivost produktu, a zároveň snižují uhlíkovou stopu znečištění související s obalem potravin. V procesu balení potravin velmi často zaujímají místo biologicky odbouratelné polyestery a termoplasty, jako je škrob, PLA a PHA. PLA je přitom zvláště zajímavá pro balení potravin díky své dobré transparentnosti a relativně dobré odolnosti proti vodě [18]. Více o tomto materiálu bude popsáno dále v kapitole 2.2.4.

2.2.3 Biopolymerní kompozity

Biokompozity jsou kompozitními materiály obsahujícími jednu nebo více fází získaných z biologických zdrojů. Pro výztuž bývají převážně používána rostlinná vlákna, jako jsou ta z bavlny, lnu, konopí, ale také vlákna z recyklovaného dřeva, případně vedlejší produkty z potravinářských plodin. Obdobně jsou využívána také regenerovaná celulózová vlákna či viskóza (umělé hedvábí). Většina výztuže je připravována prostřednictvím chemického zpracování nebo mechanicky. Matrice jsou ideálně také vyráběny z obnovitelných zdrojů, jakými jsou rostlinné oleje nebo škroby. V současnosti jsou však využívány i syntetické termoplasty jako polyethylen, polypropylen, polystyren a polyvinylchlorid. Ze skupiny

termosetů jsou využívány nenasycené polyestery, fenolformaldehyd, isokyanáty a epoxidy [21].

2.2.4 Kyselina polymléčná (PLA)

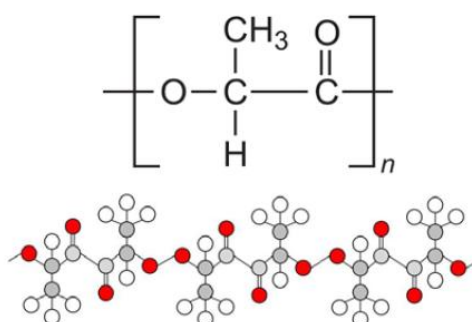
Kyselina mléčná (kyselina 2-hydroxypropanová), s chemickým označením $C_3H_6O_3$ (viz obr. 6), je organická hydroxylová kyselina, jejíž výskyt v přírodě je velmi hojný. Švédský chemik Carl Wilhem Scheele ji objevil a poprvé izoloval v roce 1780 v kyselém mléce. Kyselina polymléčná (PLA) patří mezi alifatické termoplastické polyestery s vysokou číroostí. Monomery jsou vyráběny z kyseliny mléčné, která je získávána fermentací z obnovitelných surovinových zdrojů, jako je například kukuřičný škrob [22].

Čistá bezvodá kyselina mléčná je bílá krystalická pevná látka s nízkou teplotou tání, $53\text{ }^\circ\text{C}$, jež se objevuje obecně ve formě více či méně koncentrovaného vodného roztoku. Kyselina mléčná je kyselé chuti, bez zápachu a rozpustná ve všech poměrech ve vodě, alkoholu a etheru, avšak je nerozpustná v chloroformu. Kyselina mléčná je nejjednodušší hydroxykyselinou, která má asymetrický atom uhlíku. Díky tomu existuje ve dvou optických izomerních formách s opačnými rotacemi polarizovaného světla s označením L (+) a D (-), viz obr. 6 [22].



Obr. 6 Izomery kyseliny mléčné [23]

Stereizomery jsou děleny na tři typy: kyselina poly(L-mléčná) (PLLA), kyselina poly(D-mléčná) (PDLA) a kyselina poly(D,L-mléčná) (PDLLA). L izomer je v kyselině polymléčné zastoupen nejvíce, protože se jedná o biologické molekuly, které jsou odvozeny z obnovitelných zdrojů. PLLA a PDLA jsou semikrystalické, opticky aktivní polymery s izotaktickou konfigurací řetězce [24].



Obr. 7 Struktura a chemický vzorec PLA [25]

PLA je syntetizována z kyseliny mléčné dvěma hlavními procesy, přímou polykondenzační reakcí kyseliny mléčné (produktem je kyselina polymléčná) a polymerací s otevřením kruhu laktidů (produktem je polylaktid) [26]. Zpočátku syntéza PLA zahrnuje konverzi suroviny na dextrózu, která pak podléhá přeměně na kyselinu mléčnou nebo laktid fermentačním procesem v přítomnosti katalyzátoru. Laktid dále podléhá zpracování za účelem čištění monomeru, pak následuje konverze přečištěného monomeru na polymerní formu PLA polymerací v přítomnosti vhodného katalyzátoru [27]. Problémem při výrobě PLA pomocí přímé polykondenzační reakce je skutečnost, že neprodukuje PLA s dostatečně velkou molekulovou hmotností kvůli tvorbě vody jakožto vedlejšího produktu v každém kroku polykondenzace. Jedním ze způsobů, jak překonat tento problém, je azeotropická dehydratační polykondenzace, dalším pak polykondenzace v tavenině následovaná polykondenzací v pevné fázi. Třetí možností, jak přímou polykondenzací kyseliny mléčné dosáhnout vysoké molekulové hmotnosti PLA, je použití spojovacích činidel, tzv. „coupling agents“ [28].

2.2.5 Vlastnosti PLA

PLA je svými vlastnostmi podobná běžně používaným polymerům, jako je polypropylen (PP), polyethylen (PE) nebo polystyren (PS). Porovnání polymerních vlastností je zobrazeno v tab. 3. PLA má výhodu, že degraduje na netoxické části, bohužel však vykazuje nižší rázovou pevnost a tepelnou odolnost (ta závisí především na stupni krystalinity). Tyto vlastnosti jsou způsobeny nízkou teplotou skelného přechodu a nízkou teplotou tepelné deformace, navíc při běžných zpracovatelských podmínkách nekystalizuje. Z těchto důvodů bývá PLA kombinována s nanoplňivy na biologické bázi, a vytváří se tak biokompozity. Přidání nukleačního činidla způsobí snížení volné energie, čímž odstraní bariéru nutnou k iniciaci a zvýší rychlost krystalizace. Kyselina polymléčná může být zpracována

konvenčními způsoby, jako je vstřikování, vyfukování, vytlačování a válcování. PLA má T_g v rozmezí 55 °C až 65 °C a teplotu tání mezi 150 °C a 175 °C [27].

Bylo prokázáno, že kompozity PLA (obsahující přírodní vlákna v méně než 30 %) mají zvýšený tahový modul a sníženou pevnost v tahu ve srovnání s PLA. Toto je přičítáno faktorům, které zahrnují slabou interakci mezi hydrofobií PLA matrice a hydrofilními na celulóze založenými vlákny i nedostatečnou disperzi vláken v důsledku vysokého stupně aglomerace vláken [28].

Tab. 3 Porovnání vlastností polymerů [29]

Vlastnost	PLA	PS	PET
Pevnost v tahu [Mpa]	68	45	57
Tažnost [%]	4	3	300
Pevnost v ohybu [Mpa]	98	76	88
Modul pružnosti v ohybu [Mpa]	3 700	3 000	2 700
Teplota měknutí dle Vicata [°C]	58	98	79
Hustota [g.cm ⁻³]	1,26	1,05	1,4

2.2.6 Biodegradace PLA

K degradaci polymerů dochází hlavně štěpením hlavního nebo postranního řetězce makromolekul. V přírodě je degradace polymeru vyvolána tepelnou aktivací, hydrolýzou, biologickou aktivitou (tj. enzymy), oxidací nebo fotolýzou.

Bylo zjištěno, že degradace PLA je závislá na řadě faktorů, jako je její molekulová hmotnost, krystalinita, čistota, teplota, pH, přítomnost koncových karboxylových nebo hydroxylových skupin či propustnost vody. Degradace PLA v životním prostředí za normálních podmínek je náročná, protože PLA je do značné míry rezistentní vůči napadení mikroorganismy v půdě nebo odpadních vodách. Polymer musí být nejprve hydrolyzován při zvýšených teplotách (přibližně 60 °C), aby došlo ke snížení molekulové hmotnosti (M_w), než začne biodegradace [24].

K degradaci PLA dochází ve dvou fázích. Nejprve náhodně neenzymatické štěpení esterových skupin vede k redukci v M_w . V první fázi voda proniká do struktury PLA, přednostně napadá chemické vazby v amorfní formě (kvůli schopnosti vody pronikat amorfní fází, ale ne krystalickou fází) a přeměňuje dlouhé polymerní řetězce na kratší, nakonec pak ve vodě rozpustné fragmenty. Protože k tomuto dochází v amorfní fázi, zpočátku dochází k redukci v M_w bez ztráty fyzikálních vlastností, protože strukturální matice je stále držena pohromadě krystalickými oblastmi. Snížení M_w má za následek snížení

fyzikálních vlastností, poněvadž voda působí na vnitřní strukturu. Ve druhé fázi se M_w snižuje až na kyselinu mléčnou a oligomery s nízkou M_w , jež jsou přirozeně metabolizovány mikroorganismy na oxid uhličitý a vodu. Za působení vysoké teploty a vysoké vlhkosti, jako například v aktivním kompostu, dochází k rychlému rozložení PLA a rozpadu během několika týdnů až měsíců [24]. Příklad biologického rozkladu je zobrazen na obr. 8.



Obr. 8 Biologický rozklad PLA kalíšku po dobu 2 měsíců [30]

2.2.7 Modifikace PLA

Úprava PLA bývá prováděna hlavně za účelem zvýšení houževnatosti a rychlosti degradace. Mezi nejběžnější metody patří modifikace povrchu, kopolymerace a míchání s různými přísadami. Zlepšení houževnatosti je zásadní u všech spotřebitelských aplikací, zlepšení hydrofilního chování a zavedení reaktivní skupiny jsou přitom vhodné pro biomedicínské aplikace [31].

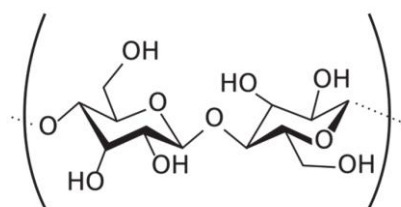
Vzhledem ke křehké povaze PLA bývá používán triacetin jako změkčovadlo a lněná vlákna pak za účelem zlepšení nárazových vlastností. Změkčovadla bývají používána během zpracování pro snížení viskozity polymerní matrice, což pak může usnadnit lepší disperzi vláken uvnitř matricového polymeru. Vláknová disperze je kritickým faktorem, který je třeba brát v úvahu při vývoji biologicky rozložitelných kompozitů z přírodních vláken. Byly také zkoumány různé způsoby modifikace povrchu pomocí celulóзовých vláken ve snaze zlepšit interakci, ke které dochází na rozhraní mezi PLA matricí a vlákny. Je zřejmé, že čím silnější jsou molekulární interakce, k nimž dochází na rozhraní mezi celulóзовými vlákny a polymerní matricí, je výsledná mezifázová adheze silnější a má optimální účinnost přenosu

napětí. Použití vazebných činidel nebo kompatibilizátorů se ukázalo být mnohem účinnějším prostředkem ke zlepšení vzájemných interakcí mezi polymerními matricemi a celulóзовými vlákny [27].

2.3 Celulóza

2.3.1 Celulóza struktura

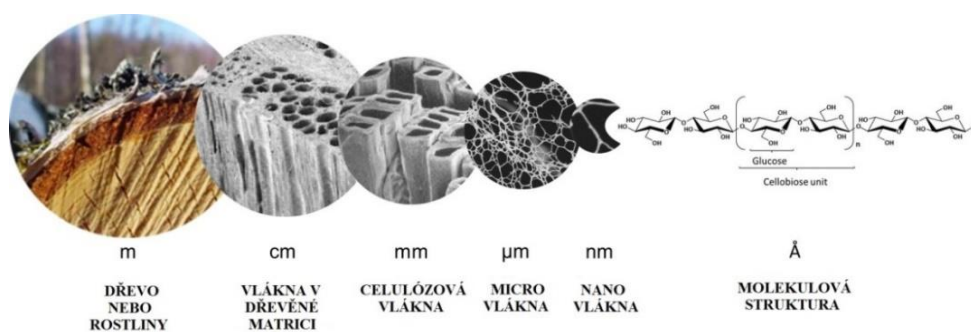
Celulóza se v přírodě nevyskytuje samostatně, nýbrž ve vazbě s dalšími látkami, např. pektiny nebo hemicelulózou. Jedná se o hlavní stavební polysacharid buněčných stěn rostlin, přičemž se v primární buněčné stěně vyskytuje nejčastěji v množství kolem 20 % [32]. Celulóza je nejrozšířenějším obnovitelným polysacharidem na Zemi s chemickým označením $(C_6H_{10}O_5)_n$, chemické složení je zobrazeno na obr. 9 [33]. Jedná se o vysoce krystalický polymer s pravidelnou strukturou, který obsahuje tisíce anhydroglukózových jednotek s polymeračním stupněm (DP) kolem 10 000. Celulóza je hlavní složkou přírodních vláken, díky které je zajištěna buněčná stabilita přírodního vlákna. Hemicelulóza je kratší, rozvětvený polymer, složený z různých pěti nebo šesti uhlíkových kruhových cukrů. Molekulová hmotnost hemicelulózy je mnohem nižší než u celulózy, avšak stále značně přispívá ke struktuře přírodních vláken [27].



Obr. 9 Chemický vzorec celulózy [34]

Obsah celulózy v buněčné stěně je ale různý v závislosti na typu zdroje, které jsou znázorněny v kapitole 2.3.2. Molekuly celulózy jsou dlouhé, ploché, nevětvené, paralelně uložené a pomocí vodíkových můstků vytvářejí delší tzv. mikrofibrily. Spojovány jsou následně skrz rozšířené oblasti, které vytvářejí polykrystalické vláknité svazky. V této struktuře se střídají uspořádané krystalické oblasti spolu s méně uspořádanými amofními oblastmi. Vytváří tak tuhou látku, ve vodě nerozpustnou a chemicky velmi stabilní. Vodíkové vazby zaručují její nerozpustnost a odolnost vůči zhroucení, vytvářejí krystaly oddělené amofními úseky [33]. Celulózová vlákna obsahují různé defekty nebo dislokace, jako jsou póry, praskliny, uzly, tenká místa a další místa poškození. Tyto dislokace jsou vhodné pro chemické působení nebo mechanické síly při jejím zpracování [35]. Celulóza se

převážně používá pro výrobu papíru, umělých vláken, nitrocelulózy, hedvábí nebo celofánu. V nanorozměrech, viz obr. 10, má celulóza schopnost vytvářet silně zapletenou nanoporézní síť, a proto je vhodná pro mnohé aplikace, např. v potravinářském průmyslu. Celulóza není jediným polysacharidem, který může být použit k tvorbě nanočástic, může být použit např. i škrob nebo chitin. Tyto polysacharidy rovněž umožňují vznik vysoce krystalických nanočástic s různou morfologií a dalšími rozdílnými vlastnostmi [36].



Obr. 10 Vláknohá struktura dřeva [37]

Vlastnosti celulózy jsou úzce spojeny s jejím polymeračním stupněm, jenž je definován původem a typem zpracování surového materiálu. Navzdory různým výhodám vykazují přírodní celulózová vlákna jen omezené možnosti použití, a to kvůli své špatné tepelné stabilitě, nekompatibilitě s hydrofobními polymery a absorpci vlhkosti [38]. Celulóza je dobře dostupná díky nízkým nákladům na výrobu i svým vlastnostem, jako je velký poměr povrchu k objemu, vysoká tuhost, vysoká flexibilita, dobrá odolnost proti vodě a biologická rozložitelnost ve srovnání s jinými vyztužujícími vlákny [39].

2.3.2 Zdroje celulózy

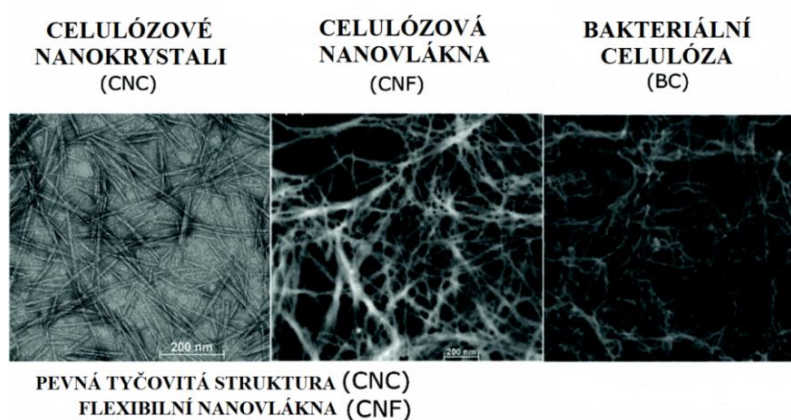
Obsah celulózy přítomný v různých rostlinných zdrojích je uveden v tab. 4. Za nejčistší celulózu (95%) lze považovat vlákna ze semen bavlny, naopak nejméně je k nalezení v listech rostlin, v nichž se její obsah pohybuje kolem 10–20 %. Protože je obsah celulózy v různých zdrojích rozdílný, mění se tím i metoda volená pro syntézu nanocelulózy [32].

Tab. 4 Procenta celulózy v rostlinných zdrojích [32]

Zdroj	Obsah celulózy [%]
Odrůda rýže Ahu	94,2
Banán	16,62
Rýžová sláma	71
Bavlněná vlákna	85–90
Konopná vlákna	68

2.3.3 Nanocelulóza

Celulózová nanovláknina (nanofibrily) mají vysoký potenciál pro použití v mnoha různých průmyslových oblastech, zejména pak jako výztuž pro nanokompozity. Nanocelulóza je termín pro celulózu s nanostrukturou, přičemž alespoň jeden její rozměr je pod hodnotou 100 nm. Celulózové nanofibrily lze z buněčných stěn extrahovat pomocí mechanických či chemických metod, případně jejich kombinací [42]. Nanostruktury celulózy jsou rozdělovány do třech skupin, které jsou znázorněny na obr. 11. Těmito skupinami jsou celulózové nanokrystaly (CNC), celulózové nanofibrily (CNF) a bakteriální celulóza (BC), které jsou obecně získávány kyselou hydrolyzou a mechanickým zpracováním [40].



Obr. 11 Druhy nanocelulózy [41]

Chemickým složením jsou si všechny tyto typy podobné, avšak liší se morfologií, krystalinitou, velikostí částic a dalšími vlastnostmi, které záleží na rozdílných zdrojích celulózy a na použitých extrakčních metodách. Největším problémem nanocelulózy je právě její příprava a izolace z celulózových materiálů různého původu. Nejvýznamnější vlastností nanocelulózy je její schopnost vytvářet gel. Je doporučováno tento gel uchovávat ve vodné (polární) suspenzi kvůli shlukování a možnému spletení nanovláken, a to po jakékoliv mechanické či chemické úpravě [42].

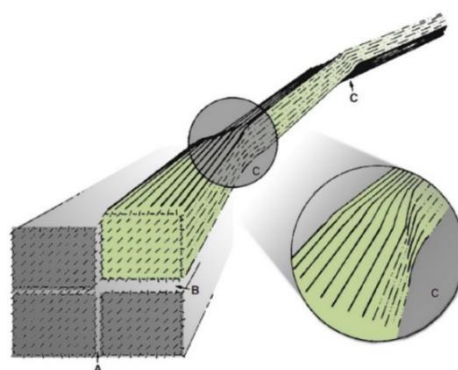
2.3.4 Nanokrystaly celulózy (CNC)

Přirozeně se vyskytující celulóza se skládá z vysoce uspořádaných krystalických oblastí spolu s některými neuspořádanými (amorfními) oblastmi v různých poměrech, a to v závislosti na jejím zdroji. Nanokrystaly mají průměr 5 - 30 nm a délku v závislosti na zdroji 100 - 500 nm. Tvoří mikrofibrily, ze kterých při podrobení správné kombinaci mechanického, chemického a enzymatického zpracování mohou být extrahovány vysoce krystalické oblasti celulózových mikrofibril, což vede k tvorbě celulózových nanokrystalů

(CNC). CNC jsou tuhé tyčinkovité částice sestavené ze segmentů celulóзовého řetězce v téměř dokonalé krystalické struktuře. Jsou vyráběny z různých biologických zdrojů (např. bělená buničina, bavlna, manila, tunicin, bakterie) obvykle silnou kyselou hydrolyzou s H_2SO_4 za pomoci mechanické disperze [39]. Vlastnost nanokrystalové suspenze může být ovlivněna výběrem kyseliny, která je použita pro proces hydrolyzy [36]. Více o výrobě CNC bude napsáno v kapitole 2.3.7.

2.3.5 Nanofibrily celulózy (CNF)

Nanofibrilovaná celulóza je popisována jako dlouhý a flexibilní celulóзовý materiál, který se skládá z krystalických i amorfních struktur. CNF má obvykle průměr v rozmezí 20 – 100 nm a na délku dosahuje několika mikrometrů v závislosti na zdroji [42]. Kombinace dlouhých krystalických a amorfních částí propůjčuje CNF flexibilitu, zároveň způsobuje proplétání jednotlivých fibril a má tendenci tvořit gelovité struktury při velmi nízkých koncentracích [43]. Tvorba amorfních částí (defektů struktury), které jsou formovány v průběhu změny tvaru celulózy do vyšších nadmolekulárních celků a hierarchických struktur, je zobrazena na obr. 12.



Obr. 12 Schéma CNF zobrazující mikrostrukturu dislokací fibrily amorfními segmenty (defekty). Deformace vyvolané působením vnitřního napětí na nově formovanou mikrofibrilu v místě výřezu (c) způsobuje její naklápění a kroucení [44]

Síť CNF lze považovat za nanoporézní strukturu amorfních a krystalických částí vysoce zapletených nanovláken. CNF je obvykle vyráběna mechanickým rozpadem suspenze celulóзовých vláken za vysokých smykových sil, což způsobuje podélné štěpení celulóзовých vláken na nanofibrily [41]. Více o výrobě CNF bude rovněž popsáno v kapitole 2.3.7.

CNF bývá obvykle viskózní ředící vodný gel ve velmi nízké koncentraci (mezi 2 a 7 hmot. %). Druhou hlavní charakteristikou CNF je schopnost tvořit po vysušení transparentní film. Kombinací CNF s jinými materiály, které mají nízkou krystalinitu (např. PVA, PLA),

dochází ke zvyšování tuhosti a pevnosti výsledného materiálu [32]. Ke zvýšení kompatibility v různých matricích bývá používána povrchová chemická modifikace CNF pro zachování vlastností nanovláken [36].

2.3.6 Vlastnosti nanocelulózy

Unikátními vlastnostmi nanocelulózy (CNF a CNC) jsou převážně její nízká hustota, biologická rozložitelnost, vysoký poměr stran, velká pevnost a tuhost. Použití nanocelulózy jako výplň do vícefázových struktur přináší užitečné výsledky v mnoha aplikacích. Množství (-OH) skupin na povrchu celulózy podporuje tvorbu vodíkových vazeb, což vede k tomu, že se řetězce celulózy shromažďují ve vysoce uspořádaných strukturách [45]. Nanofibrilovaná celulóza vykazuje dvě hlavní nevýhody, které jsou spojeny s jejími fyzikálními vlastnostmi. První z nevýhod je vysoký počet hydroxylových skupin, které vedou k silným vodíkovým interakcím mezi dvěma nanofibrilami, a druhou nevýhodou je vysoké hydrofilní chování. Možným řešením je chemická modifikace povrchu, která snižuje počet hydroxylových interakcí a také zvyšuje kompatibilitu s matricemi [36].

Tepelná stabilita je pro NC důležitou vlastností, poněvadž teploty zpracování většiny kompozitních materiálů jsou obvykle vyšší než 200 °C. Celulózové materiály degradují pod 400 °C (rozklad obvykle začíná na 310 °C a přetrvává až do 400 °C), přičemž teplota degradace závisí na struktuře a chemickém složení [46]. Velikost částic a použitá předúprava k získání celulózového materiálu dokáže tyto tepelné vlastnosti ovlivnit. Celulóza je hydrofilním polymerem absorbujícím vodu, pokud je vystaven vlhkosti, avšak u nanočástic celulózy bylo pozorováno snížení propustnosti vodní páry. Bariérové vlastnosti nanocelulózy souvisejí s její relativně vysokou krystalinitou, která je spojena s její schopností tvořit hustou síť. Taková síť je držena pohromadě pomocí silných mezibuňkových vodíkových vazeb. Tyto vazby ztěžují difúzi molekul v krystalických oblastech celulózových fibril [47]. CNF a CNC mají vyšší axiální modul pružnosti a pevnost v tahu ve srovnání např. s kevlarom, který bývá běžně používán k vyztužení plastů. Koncentrace NC v kompozitu a jeho tloušťka může dále ovlivnit propustnost a jasnost konečného materiálu [48].

2.3.7 Příprava celulózových nanofibril

Nanostruktury celulózy tvořené celulózovými nanokrystalami (CNC) a celulózovými nanofibrilami (CNF) jsou obecně získávány kyselou hydrolýzou, biologicky nebo

mechanickým zpracováním. V současnosti také dochází ke kombinaci chemického a mechanického zpracování, což má za následek snížení nákladů na produkci nanofibril. Délka mikrofibril souvisí se stupněm polymerace (DP) základních celulóзовých řetězců nebo s molekulovou hmotností. V závislosti na procesu hydrolýzy enzymů před fibrilací lze také získat celulóзовé řetězce s různými DP [48].

CNF bývá z rostlinných zdrojů syntetizována pomocí různých fyzikálních, chemických a biologických metod. Při použití chemických metod jsou celulóзовá nanovlákná připravována digescí kyselinou, při níž se amorfní oblast vláken ničí za vzniku nanokrystalických nanovláken. Při fyzikálních metodách se materiál podrobuje vnějším silám, které rozbíjí strukturu celulózy a vytváří homogenní části [32]. Zařízení užívaná pro tento druh zpracování jsou obvykle vysokotlaké homogenizátory nebo mikrofluidizéry, kulové mlýny, parní explozní reaktory nebo vysokorychlostní míchačky. Použití těchto metod má nevýhodu, která tkví ve vysoké spotřebě energie. Několik studií ukázalo, že snížení energetických nároků je možné při kombinaci mechanických procesů s enzymatickými nebo chemickými úpravami [48]. V případě biologického zpracování jsou celulóзовé materiály ošetřeny celulóзовými enzymy, jako je celulóza, které štěpí vláknité struktury na jednodušší [32].

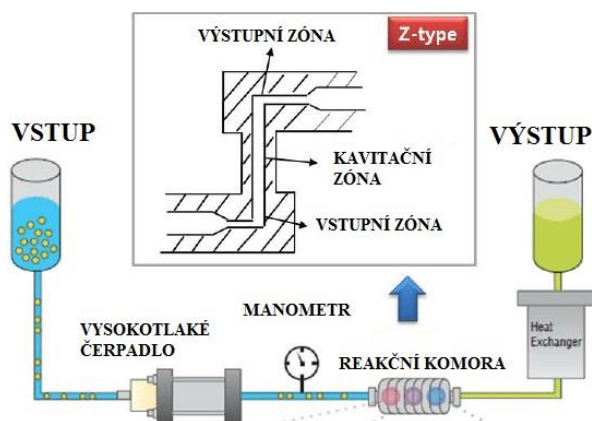
Typický způsob výroby CNC zahrnuje řízené kyselé štěpení (pomocí H_2SO_4) amorfních oblastí celulózy. Během kyselé hydrolýzy jsou odstraněny neuspořádané amorfní oblasti celulózy, zatímco krystalické oblasti vykazují vyšší odolnost proti napadení kyselinami. To má za následek zvýšení krystalinity a v závislosti na použitém zpracování nebo jejich vhodné kombinaci je získána nanocelulóza s různými stupni krystalinity [48]. Chemická metoda přeměny celulóзовých mikrofibril na CNC je lepší než mechanická metoda, protože snižuje spotřebu energie a také produkuje tyčovité krátké nanokrystaly se zlepšenou krystalinitou [39].

2.3.8 Homogenizační systém

Proces vysokotlaké homogenizace (HPH) je založen na průchodu celulóзовé kaše při vysokém tlaku do nádoby přes velmi malé trysky. Vysoká rychlost a tlak vytvářejí smykové rychlosti v proudu a snižují velikost vláken na nanočástice. HPH lze považovat za efektivní metodu získávání celulóзовých vláken, a to především díky její vysoké účinnosti a jednoduchosti bez použití organických rozpouštědel. Největším problémem je u HPH ucpávání trysky právě z důvodu velmi malé velikosti otvorů. Aby byla překonána tato

značná nevýhoda, je nutné snížit velikost vláken před průchodem tryskou. V tomto ohledu jsou před zpracováním pomocí HPH používány různé mechanické předúpravy. Jednou z předúprav je mletí, které je prováděno za účelem zlepšení bobtnacích vlastností vláken ve vodě a ke snížení vláknění. Dále bývá využívána také rafinace, kterou lze definovat jako průchod vláknové kaše mezi deskami v relativním pohybu k sobě navzájem. Tyto desky mají na svém povrchu vyvýšené pruhy, vůči nimž je buničina vystavena postupnému cyklickému namáhání. Během rafinace vláken mimo jiné probíhá fibrilace. Při fibrilaci dochází k částečné delaminaci buněčné stěny, což má za následek mikroskopicky „chlupatý“ vzhled povrchů vláken. Tento děj zvyšuje potenciál spojování [49].

Nehomogenizovaný produkt vstupuje do procesu při vysokém tlaku a nízké rychlosti (jak je vidět na obr. 13). Tlak je zvyšován pomocí tlaku vyvíjeného čerpadlem, čímž je uzavírána nastavitelná mezera mezi nárazovou a průchodovou hlavou. Homogenizační účinek je způsoben tehdy, když vstupuje produkt do ventilu za velkého tlaku. Při průchodu malou mezerou se rychlost zvyšuje, zatímco tlak rychle klesá na atmosférický. Homogenizovaný produkt dopadá na nárazový kroužek a vystupuje při dostatečném tlaku pro přesun do další fáze zpracování. Následná fibrilovaná vlákna jsou ochlazena na teplotu místnosti [36]. Mezi hlavní nevýhody homogenizačních metod přitom patří vysoká spotřeba energie a ucpávání systému při použití dlouhých vláken. Tyto nevýhody mohou být eliminovány použitím některé techniky předúpravy (např. enzymatické, oxidační a karboxylační) [50].

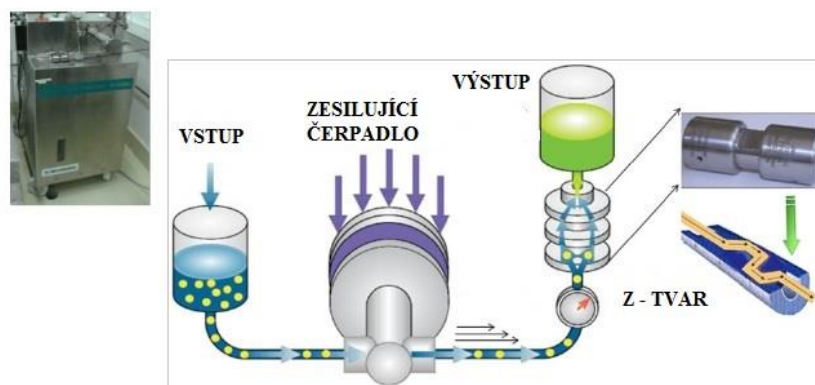


Obr. 13 Homogenizační proces [51]

2.3.9 Mikrofluidizér

Pro vysokotlakou homogenizaci lze použít také mikrofluidizaci. Aplikace zahrnuje výrobu vysoce stabilní nanoemulze nebo nanodisperze. Mikrofluidizérem je rovněž umožněna defibrilace celulósových buničin. Toto zařízení (viz obr. 14) obsahuje zesilovací

čerpadlo ke zvýšení tlaku a interakční komory k defibrilaci vláken pomocí střižných a rázových sil proti kolizním proudům a stěnám kanálů [49]. Mikrofluidizér může mít tvar Y, v němž jsou malé mikrokanály skrz, kterými prochází suspenze. Při průchodu suspenze narazí jedna do druhé všemi směry při vysokých rychlostech. Díky tomuto procesu jsou vytvořeny velké střižné síly a následně suspenze protéká vnějším vinutím. Na chladícím plášti je umístěný led, aby bylo předcházeno přehřátí suspenzí v důsledku mikrofluidizace [52]. Pro proces fibrilace je možné použít i tenké komory ve tvaru Z s různými velikostmi (400–200–100 μm). Čím menší je velikost komory, tím vyšší je stupeň fibrilace. Morfologické charakterizace prokázaly, že mikrofluidizace může vytvářet nanovlákná s homogennější distribuční velikostí [36].



Obr. 14 Proces zpracování pomocí Mikrofluidizéru [36]

2.3.10 Mlecí zařízení

Další možností pro získání nanomateriálu z celulózy je mletí. Mlecí zařízení, které poprvé navrhl a vyvinul Masuko (Tokio, Japonsko), rozkládá struktury buněčné stěny vodíkových vazeb díky střižným silám, které jsou generované dvěma brusnými kameny s protiběžným otáčením. Buničina je vedena těmito kameny otáčejícími se rychlostí okolo 1 500 ot./min. Při mletí dochází k odpařování vody a zvýšení pevné konzistence [49]. Ve srovnání s vysokotlakou homogenizační metodou má metoda mletí výhody vysoké účinnosti, velké kapacity, nízké spotřeby energie a menší náchylnosti k ucpávání komor zařízení. Kvůli velkým mechanickým silám v procesu broušení však dochází k vážnějšímu poškození vláken. Výsledkem této metody je fakt, že vlastnosti CNF nejsou dobré například proto, že mají nízkou krystalinitu a nižší tepelnou stabilitu. Tyto výsledky vedou k nízké fyzikální síle CNF a nižšímu zesilovacímu účinku materiálu, který není ekvivalentní jako u CNF připravené vysokotlakou homogenizací [50].



Obr. 15 Mlecí zařízení Masuko [53]

2.3.11 Chemická oxidace Tempo

V současnosti je pro chemickou předúpravu nejvíce využívána TEMPO oxidace. Princip této metody spočívá v selektivní úpravě povrchu přírodní celulózy.

Základem této předúpravy je skutečnost, že v oxidaci celulóзовých vláken je přidán chlornan sodný (NaClO) k vodné suspenzi celulózy v přítomnosti katalytického množství 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO) radikálu a bromidu sodného (NaBr) při pH 10–11 a teplotě okolí. TEMPO je často využíván pro polysacharidy rozpustné ve vodě, jako je škrob, amyloextrin a pullulan pro regioselektivní přeměnu C6 primárních hydroxylových skupin na karboxylátové skupiny. Oxidační proces může být řízen dle spotřeby hydroxidu sodného, který je kontinuálně přidáván k reakční směsi pro udržení pH 10 v průběhu oxidace. Mimo jiné jako vedlejší reakce vznikají stopová množství ketonů C2 nebo C3 v závislosti na oxidačních podmínkách a reaktivitě použitých derivátů TEMPO. Tyto ketonové a aldehydové skupiny vytvořené v TEMPO oxidované celulóze způsobují hnědé zbarvení zahříváním, ačkoli množství jsou poměrně malá [54].

TEMPO oxidační metoda produkuje CNF s vysokým poměrem stran, přičemž na šířku mají 3 až 4 nm a na délku několik mikronů. Navíc tento přístup může produkovat jednotlivé CNF srovnatelné s mechanickou extrakcí fibril a užitečné pro mnoho aplikací. Podle některých studií platí, že výroba CNF TEMPO oxidační metodou udržuje ve srovnání s počátečním zdrojem celulózy krystalinitu na konstantní úrovni [55]. Šířky nanovláken při použití TEMPO metody jsou téměř konstantní, a to bez ohledu na druhy zdroje, zatímco délky jsou široce distribuovány a mění se v závislosti na oxidačních dezintegračních podmínkách [56].

2.3.12 Předúpravy pro TEMPO oxidaci

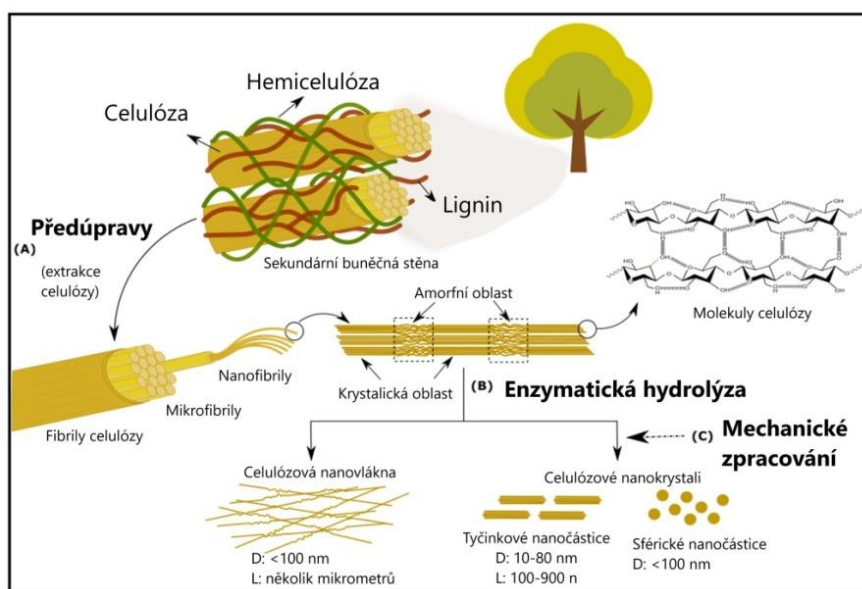
Ošetření TEMPO a další metody chemické předúpravy mají stejný cíl, jedná se o vyvolání otoku. Otokový tlak usnadňuje narušení buněčné stěny, která se rozpadá na rovnoměrné fibrily při použití relativně nízké energie. Zatímco TEMPO a jodistanové reakce jsou prováděny ve vodě a mohou začít přímo u dřevoviny, postup pomocí karboxymethylcelulózy vyžaduje převod výchozí buničiny do alkoholu pro reakci a zpět do vody pro následný rozpad. Rozpad buničiny ošetřené TEMPO metodou je relativně snadný. Plně oxidované vzorky ($1,5 \text{ meq g}^{-1}$) lze rozložit mícháním během jedné noci pomocí magnetického laboratorního míchadla [56].

2.3.13 Enzymatická výroba nanocelulózy

V současné době je enzymatické zpracování používáno jako alternativa či v kombinaci s mechanickým zpracováním, jehož cílem je snížit energetickou náročnost mechanických procesů, které mají vysokou spotřebu energie. Přímým důsledkem použití enzymů, jež mohou charakteristicky cílit na více či méně specifické substráty nebo funkční skupiny, je enzymatická produkce nanocelulózy (NC), obecně považována za vysoce selektivní a specifickou metodu. Správná kontrola dávkování enzymu, jakož i provozních podmínek a složení enzymového koktejlu, umožňuje vysokou kontrolu procesu, a to nejen z pohledu úrovně degradace různých pevných složek, ale také vlastností konečného materiálu. Jednou z hlavních výhod této kontroly je schopnost zabránit rozsáhlé a důkladné hydrolýze celulózy, což by ovlivnilo výtěžek extrakce. Četné výhody lze nalézt v aplikaci enzymatických procesů pro výrobu NC, a to ve srovnání s jinými chemickými úpravami (např. kyselina sírová, TEMPO) nebo dokonce výhradně s mechanickou extrakcí. Jednou z výhod použití enzymů je částečná až úplná eliminace chemických látek během extrakce [48].

Proces výroby nanocelulózy pomocí enzymatické hydrolýzy má několik kroků. První fáze (I) tvoří předúprava lignocelulóзовé biomasy. Cílem této předúpravy je prolomit vzájemně propojenou strukturu jejího složení. Hlavními technikami zde používanými jsou mechanické procesy kombinované s promýváním. Druhý krok (II) spočívá v řízené enzymatické hydrolýze vláken a je hlavním krokem pro výrobu nanocelulózy. V této fázi je předupravený materiál solubilizován v buerzoluci pomocí enzymatického roztoku. Tento roztok plní funkci rozbití polymeru celulózy na menší části polymeru. Endoglukanázy mají relativně mírnou aktivitu, která je vhodná pro hydrolýzu amorfních celulóзовých oblastí bez úplné hydrolýzy glukózy, avšak podle toho zachovává oblast krystalické celulózy. Zlepšující

látky jsou neustále míchány, obvykle při konstantní teplotě od 45 °C do 50 °C. Doba míchání se může pohybovat od 1 do 72 hodin. Tento časový rozsah je způsoben odlišnými typy a podmínkami lignocelulóзовých materiálů, rychlostí míchání, odlišnými enzymatickými roztoky a pH. Třetí krok (III) je proces homogenizace enzymaticky zpracovaného materiálu jednoduchým promytím, suspenzí nebo mechanickou homogenizací. Tyto konečné postupy umožňují produkci nanocelulózy s homogenní konzistencí [40].



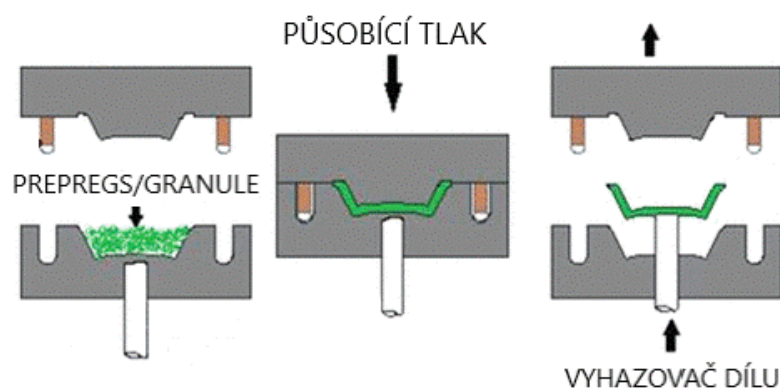
Obr. 16 Proces výroby nanocelulózy pomocí enzymatické hydrolýzy: (A) Předúpravy lignocelulóзовé biomasy pro extrakci celulózy; (B) Řízená enzymatická hydrolýza pro výrobu celulóзовých nanovláken a celulóзовých nanokrystalů (týčinkových a sférických) a jejich příslušných velikostí; (C) Možné aplikace mechanické úpravy po enzymatické hydrolýze, obvykle používáno k získání rovnoměrnějších částic [41]

2.4 Proces lisování kompozitů

Lisování je způsob tváření polymerů při zvýšených teplotách a tlacích, při čemž výsledný tvar dává lisovanému materiálu forma. Podle velikosti použitých tlaků rozdělujeme lisování na vysokotlaké a nízkotlaké. Jako vysokotlaké se označuje lisování při tlacích nad 3 Mpa [57]. Proces lisování dílů je jednou z nejstarších technik zpracování plastů. Materiál je stlačován mezi dvěma ocelovými díly formy za působení tlaku pro vytvoření požadovaného dílu. Technologie je široce využívána pro výrobu kompozitních dílů. Ve srovnání se vstřikováním vytváří technologie lisování kompozitní materiály s lepšími mechanickými vlastnostmi. Avšak výrobní čas je u vstřikování výrazně nižší a odpadají dodatečné operace na opracování kompozitních dílů. Základními technologickými parametry pro lisování jsou lisovací tlak, teplota, a doba vytvrzování. Tato technika lisuje materiál ve vyhřívané formě (obr. 17) při vysokých teplotách; zatímco tlak ve formě roste, vytlačuje vzduch uvnitř formy,

čímž eliminuje mezery v kompozitu. Tento proces je vhodný pro kompozity, které se skládají z velkoobjemových vláken, protože se jedná o těsné formování s aplikací vysokého tlaku. Jeho konečný produkt má obvykle vysokou pevnost a může být vyroben v různých velikostech, v závislosti na formě [58].

Pro lisování kompozitů se nejčastěji využívá výchozí surovina prepreg, která je na bázi lisovací rohože (SMC). Tyto rohože jsou směsí sekaných, nejčastěji skleněných vláken, pojiva (většinou na bázi polyesterových nebo vinylesterových pryskyřic převedeného do částečně vytvrzeného stavu), plniv, pigmentů a různých aditiv zlepšujících tokové vlastnosti. Za zvýšené teploty a tlaku jsou prepregové přířezy schopny ve formě dalšího toku, materiál tak zcela zaplní dutinu formy a dalším působením tepla nastane kompletní vytvrzení [59].



Obr. 17 Proces lisování dílu [60]

3 Experimentální část

V experimentální části byly vyráběny kompozitní lamináty založené na biopolymerní PLA matrici, která byla vyztužena konopnou tkaninou a nanofibrilami celulózy. Před samotnou výrobou laminátů a kontrolních vzorků byl navržen přípravek, který je možné umístit do laboratorní vakuové sušárny a umožňuje snadnější prosycení modifikované a nemodifikované tkaniny PLA termoplastem. Výchozím materiálem pro experiment přípravy celulóзовých nanofibril (CNF) byla celulóзовá vlákna BC200. Před přípravou celulóзовých nanofibril byla provedena enzymatická předúprava přidáním endoglukanázy (Celluclast 1.5L), kterou produkuje mezofilní a vláknitá houba *Trichoderma reesei*. Výroba nanofibril probíhala na ultrajemném frikčním mlýnu Masuko MKCA6-5J.

Dále byla s ohledem na tendenci celulóзовých nanofibril při vysoušení a tvorbě filmu praskat použita jako nosný prvek konopná tkanina s plátňovou 2×2 vazbou a plošnou hmotností 200 g/m^2 . Pro lisování biokompozitních laminátů byly použity destičky o rozměru $142 \times 142 \text{ mm}$ a tloušťce 2 mm z biopolymeru PLA, které byly předem připraveny na katedře vstřikováním na stroji ARBURG 270S 400-100 (Loßburg, Německo).

Cílem experimentální části této práce bylo především ověření funkčnosti vyrobeného přípravku pro laminaci a následné zhodnocení vlivu celulóзовých nanofibril, konopné tkaniny a orientace odebraných zkušebních těles (0° , 45°) na strukturu a mechanické vlastnosti laminátu.

3.1 Použité materiály a přístroje

Pro experimentální část byly použity tyto materiály:

- PLA – Ingeo 3001D od firmy Natureworks (Minnetonka, USA) (vybrané vlastnosti v tab. 5),
- Celulóзовá vlákna Arbocecel BC 200 od firmy J. RETTENMAIER & SÖHNE GmbH + Co KG (Rosenberg, Německo),
- Endoglukanáza (Celluclast 1.5L) *Trichoderma reesei* od firmy Novozymes (Bagsværd, Dánsko),
- Konopná tkanina od King Mongkut's University of Technology North Bangkok (Bangkok, Thajské Království).

Tab. 5 Vybrané vlastnosti PLA – Ingeo 3001D

Vlastnosti	PLA – Ingeo 3001D
Hustota [g/cm ³]	1.24
Index toku taveniny [g/10 min] (190°)	22
Stereochemická čistota [%]	≥ 98.5
Teplota tání [°C]	175
Teplota skelného přechodu [°C]	55
Modul pevnosti v ohybu [MPa]	3 600
Pevnost v tahu [MPa]	62
Jmenovité prodloužení při přetržení [%]	3.5

3.2 Použité přístroje a zařízení

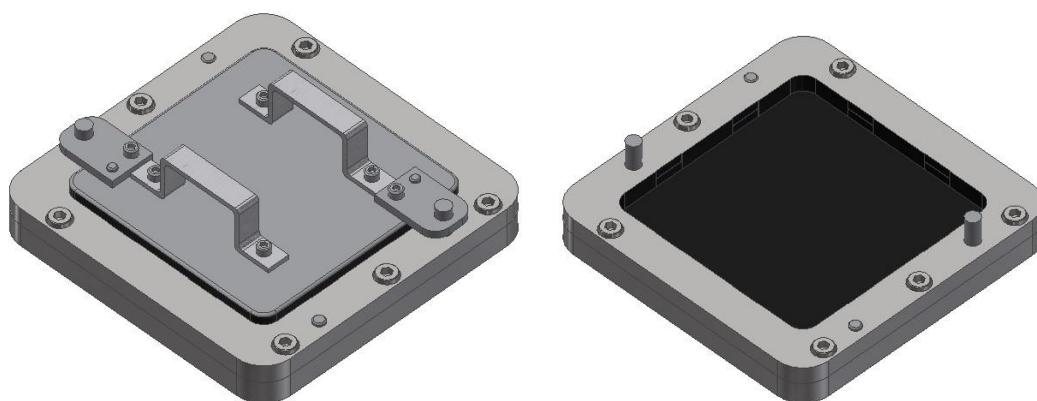
Pro přípravu suspenze a kompozitních laminátů byly použity tyto přístroje a zařízení:

- Magnetická míchačka Heildoph MR Hei-Tec
- Frikční mlýn Masuko MKCA6-5J
- Ohaus Frontier 5706
- Vakuová sušárna BINDER VDB3
- Sušárna Venticell
- Sušárna Ecocell 55
- Laboratorní lis MonTech LP3000
- CNC frézka Coesfeld ICP 4030
- Trhací stroj TiraTest 2300
- Trhací stroj Hounsfield H10KT
- Rázové kladivo Resil Ceast 5.5
- Skenovací elektronový mikroskop (SEM) Mira 3 Tescan
- Skenovací elektronový mikroskop (SEM) Carl Zeiss ULTRA Plus

3.3 Návrh přípravku pro lisování

Přípravek pro lisování laminátu byl modelován v programu Inventor od firmy Autodesk a při jeho návrhu bylo myšleno na jeho jednoduchost a ekonomiku výroby, viz obr. 18. Jako materiál byl zvolen hliník, který má nižší hustotu než ocel, a proto je přípravek mnohem lehčí a lépe se s ním manipuluje. V boční stěně dutiny přípravku byly vyrobeny

odvzdušňovací otvory, kterým utíká vzduch a případně zbytek vlhkosti materiálu při lisování. Také slouží jako přetok pro roztavený a zalisovaný polymerní kompozit. Pro vytvoření hydrofóbního povrchu přípravku se aplikoval teflonový nástřík o tloušťce 35 μ m. Ten zamezí ulpínání nanocelulózové suspenze při jejím sušení. Nástřík teflonu sloužil i jako nepřilnavý povrch při výrobě kompozitů. Výroba přípravku byla provedena v externí firmě Tespon Kolín. Výkresy jsou uvedené v příloze č. 7 diplomové práce.



Obr. 18 Model přípravku pro sušení a laminaci vzorků

3.4 Předúprava celulókových vláken

Pro přípravu nanocelulókových fibril byla použita celulóková vlákna od firmy Arboce. Tato vlákna mají průměrnou délku 300 μ m a průměr okolo 20 μ m. Výroba celulókové suspenze pro následnou přípravu celulókových nanofibril se sestávala ze dvou kroků. V prvním kroku byla provedena enzymatická předúprava v suspenzi demineralizované vody obsahující 3 hmot. % celulókových vláken. Do této suspenze bylo přidáno 0,1 hmot. % endoglukanázy (Celluclast 1.5L) v poměru ku vysušeným celulókovým vláknům. Tato suspenze byla následně při teplotě 50 °C a 150 ot·min⁻¹ promíchávána na magnetické míchačce MR Hei-Tec (Heildoph) po dobu dvou hodin. Následně bylo enzymatické působení ukončeno denaturováním enzymů jejich inkubací při teplotě 80 °C po dobu 20 minut. Předupravená celulóková vlákna ve formě suspenze byla dále dávkována do zkumavek a v laboratorní odstředivce Frontier 5706 (Ohaus), viz obr. 19, byla separována kapalná a pevná složka při 10 000 ot·min⁻¹ po dobu pěti minut. Vzniklý supernatant (tekutina nad sedimentem celulókových nanofibril) byl odstraněn a následovala série dalších tří odstředování, kde byla vždy převážná většina tekuté složky nahrazena demineralizovanou vodou.



Obr. 19 Odstředivka Frontier 5706 (Ohaus)

3.5 Výroba nanocelulózy

Výroba nanocelulózových fibril probíhala na frikčním mlýnu Masuko (viz obr. 20), kde se přelávala připravená suspenze celulózy. Mlýn Masuko má dva brusné kotouče, přičemž jeden kotouč je statický a druhý rotuje. Tyto kotouče v sobě disponují naváděcími drážkami, jež odvádí roztok ke kraji, kde na styčné ploše dochází k defibrilaci vláken a homogenizaci suspenze. V prvním kroku byly mlecí (brusné) kotouče nastaveny na hodnotu mezery mezi kotouči 50 μm a otáčky stroje na 2 000 $\text{ot}\cdot\text{min}^{-1}$. Po určitém počtu přelití suspenze byly kotouče nastavovány blíže k sobě, dokud oba nepřišly v kontakt. Následně byla na stroji nastavena záporná mezera. Při nastavení záporné mezery mezi kotouči docházelo k defibrilaci celulózových vláken na jednotlivé nanofibrily. Hodnoty mezer a počty prolití jsou zaznamenány v tab. 6. Suspenze byla uchovávána v lednici při teplotě 5 $^{\circ}\text{C}$, aby nedocházelo k případné degradaci nanofibril bakteriemi.

Tab. 6 Mezera mezi brusnými kameny a počet přelití

Mezera mlýnu [μm]	Počet přelití
50	10
10	10
0	10
-10	10
-50	100
-100	100



Obr. 20 Mlýn Masuko MKCA6-5J

3.6 Vysušení nanocelulózy a příprava filmu

Pro proces sušení nanocelulózy byl nejprve použit vyrobený přípravek, do kterého bylo nalito 30 ml této suspenze. Vysušení nanocelulózy bylo prováděno ve vakuové sušárně BINDER při teplotě 35 °C po dobu dvou dnů. Po vyndání se film trhal (byl příliš vysušený) z důvodu velké plochy a malé tloušťky. Snaha eliminovat praskání filmu byla provedena předčasnou extrakcí, tyto obsahovaly malé množství vody a nepraskaly, ale velice lehce se deformovaly. Zbytkové množství vody by mohlo způsobovat hydrolyzu PLA destiček při lisování. Na základě toho byla zvolena konopná tkanina jako nosný prvek nanocelulózy. Jednotlivá konopná vlákna reagovala s velkým počtem hydroxylových skupin (-OH) celulóзовých nanofibril. Díky tomu byla konopná vlákna povrchově modifikována celulóзовými nanofibrilami. Před každým nanosením suspenze byla tkanina zvážena pro stanovení hmotnostního poměru nanocelulózy v kompozitním systému. Objem nanosené suspenze byl měřen na váze, jak je znázorněno na obr. 21. Sušení tkaniny nasycené suspenzí poté probíhalo ve vakuové sušárně po dobu dvou dnů a při teplotě 35 °C.



Obr. 21 Nanosená nanocelulóзовá suspenze s konopnou tkaninou a její vážení před sušením

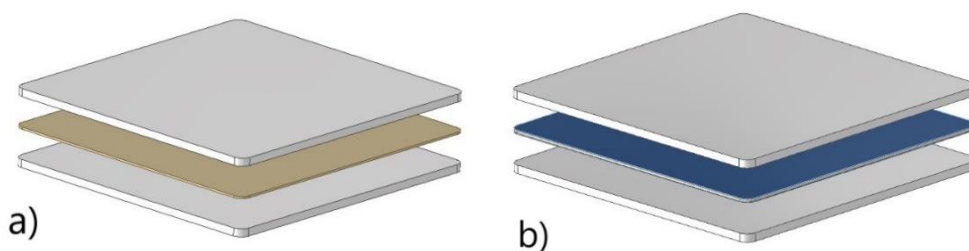
Výsledné složení a označení jednotlivých druhů připravených vzorků použitých v této práci je uvedeno v tab. 7.

Tab. 7 Označení a hmotnostní složení jednotlivých kombinací materiálů použitých pro experimentální část

Materiál	Obsah použitých složek [hmot. %]		
	PLA	KT	CNF
PLA	100	0	0
PLA/5K	95	5	0
PLA/5K/05CNF	94,5	5	0,5

3.7 Výroba laminátů

Výroba probíhala na vyrobeném přípravku, kam byla jako první vrstva vložena destička PLA, na ni pak konopná tkanina a nahoru destička PLA. Z důvodu navlhavosti PLA a konopné tkaniny je bylo nutné před vlastním lisováním vysušit. Sušení materiálů bylo prováděno v sušárně Ecocell 55 při 50 °C po dobu 12 hodin. Poté probíhalo samotné lisování, které začínalo roztavením PLA destičky v přípravku a poté vložení konopné tkaniny s druhou destičkou PLA, dle obr. 22. Pro zatížení byla použita závaží o celkové hmotnosti 23.5 kg. Pro přípravu těchto laminátů byla použita vakuová sušárna BINDER VDB3, sušárna Venticell a laboratorní lis MonTech LP3000.



Obr. 22 Laminace vzorků, a) dvě PLA destičky a uprostřed konopná tkanina, b) dvě PLA destičky s konopnou tkaninou nasycenou nanofibrilami

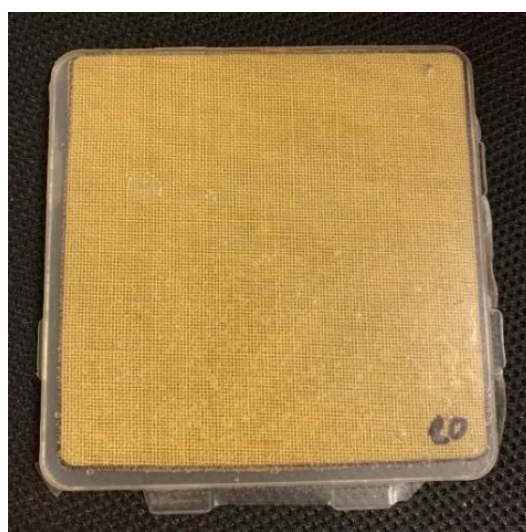
Laminace vzorků probíhala v několika pokusech, zde však budou popsány jen ty nejvýznamnější, jež vedly k optimalizaci přípravy. Při pokusu č. 1 byly nejprve vloženy dvě destičky PLA s konopnou tkaninou uprostřed do vakuové sušárny se zatížením 0.01 MPa na dobu 25 minut, a to při teplotě 200 °C. Následně byl přípravek přenesen do sušárny na dobu 15 min při teplotě 230 °C se zatížením pouze vrchní desky přípravku 0.00013 MPa. Posledním krokem bylo znovu vakuové sušení po dobu 10 min a při teplotě 200 °C, zatíženo bylo 0.01 MPa. Tento pokus nedopadl dobře, jak je vidět na obr. 23, laminát obsahoval velké

množství bublin způsobených patrně při přenášení z vakua do sušičky a poté zpět (zvednutím horní desky přípravku a tím přísátím vzduchu). Vakuum vytahuje vzduch z materiálu a přípravku, z toho důvodu došlo k nadzvednutí vrchní desky přípravku. Pokus č. 2 byl nejprve prováděn ve vakuové sušárně po dobu 35 min a teplotě 200 °C se zatížením 0.01 MPa. Následovalo sušení při teplotě 230 °C a po dobu 50 min, zatížení 0.01 MPa. Tento postup se již zdál lepší, avšak výsledek pořád obsahoval velké množství menších bublin, což je vyobrazeno na obr. 24. Pokus č. 3 byl zahájen vložením destičky PLA do přípravku bez přiklopení a ta byla roztavena v sušárně po dobu 45 min a při teplotě 230 °C. Následně byla do roztaveného PLA vložena konopná tkanina a přípravek zatížen 0.01 MPa. Sušení zde probíhalo po dobu 30 min a při teplotě 230 °C. Tento postup výroby nebyl vhodný pro výrobu laminátu, protože se tkanina nedostala do vnitřní struktury PLA, obr. 25. Pokus č. 4 začal ve vakuové sušárně, kde byla roztavena PLA destička po dobu 45 min při teplotě 200 °C, zatížení 0.01 MPa. Při prvních 40 min sušení bylo pomalu odsáváno vakuum, následně pět minut probíhalo sušení při plném vakuu. Přípravek byl poté vložen do sušárny na dobu 30 min a při teplotě 240 °C se zatížením 0.01 MPa. Výsledek tohoto pokusu vyhovoval. Obsahoval pouze malé množství bublin, proto byl tento postup aplikován pro výrobu zkušebních laminátů, viz obr. 26.

Pro finální dolisování kompozitních vzorků byl použit stroj MonTech LP3000, viz obr. 27. Pro dolisování byly použity ocelové destičky s rámečkem o tloušťce 4 mm, lisování probíhalo po temperaci vzorků na teplotu 200 °C po dobu 2 min, poté následovalo samotné lisování při teplotě 200 °C, tlaku 200 kN a po dobu 30 sekund.



Obr. 23 Pokus č. 1



Obr. 24 Pokus č. 2



Obr. 25 Pokus č. 3

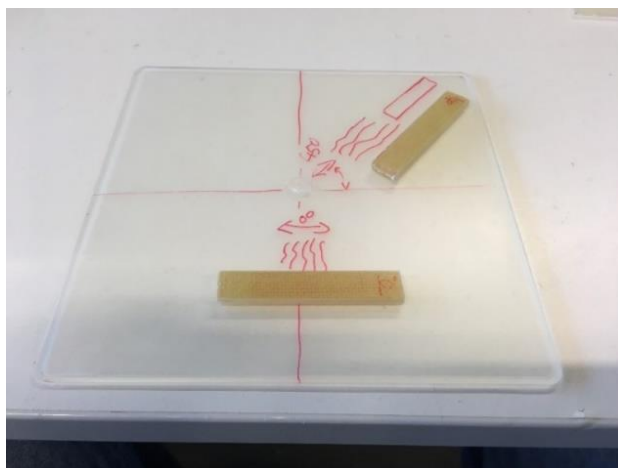


Obr. 26 Pokus č. 4



Obr. 27 Laboratorní lis MonTech LP3000

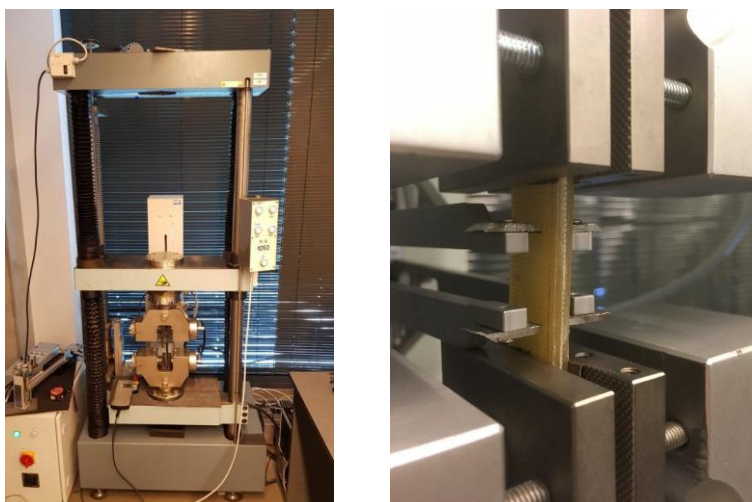
Pro hodnocení mechanických vlastností a morfologie PLA kompozitních laminátů byla použita tělíska o určitých rozměrech, jež jsou popsány u jednotlivých zkoušek. Na obr. 28 lze vidět orientaci makromolekul a výplně pro tato zkušební tělíska. Uprostřed PLA destičky se nachází vtok, proto se makromolekuly při vstřikování orientují k vnějším stěnám. Z toho důvodu byla použita orientace 0° a 45° . Tato orientace byla také zvolena na základě plátňové oboustranné vazby u konopné tkaniny. Tato vazba zajišťuje stejné vlastnosti ve směru 0° a 90° . Zkušební tělíska byla vyrobena ze vzorků připravených na CNC frézce Coesfeld ICP 4030.



Obr. 28 Orientace molekul ve zkušebních tělískách

3.8 Stanovení a vyhodnocení tahových vlastností

Zkouška v tahu probíhala (dle ČSN EN ISO 527-4) na trhacím stroji TiraTest 2300, který je zobrazen na obr. 29. Tato norma je určena pro izotropní a ortotropní plastové kompozity vyztužené vláknitým plnivem. Výsledkem zkoušky byl modul pružnosti v tahu E_t , mez pevnosti v tahu σ_m a jmenovité poměrné prodloužení při přetržení ε_{tb} . Pro měření vzorků bylo použito předpětí 2 N. Pro stanovení modulu pružnosti v tahu byla použita rychlost 1 mm/min a pro určení meze pevnosti a tažnosti byla použita rychlost 5 mm/min. Počáteční vzdálenost čelistí byla 40 mm. Prodloužení bylo z důvodu křehkosti a častého praskání vzorků v čelistech měřeno z dráhy upínacích čelistí a průtahoměr MFL-3OOB byl použit pouze pro vyhodnocení modulu pružnosti. Průběh zkoušky byl zaznamenáván v programu LabNet, kde bylo následně provedeno vyhodnocení naměřených hodnot. Pro každý materiál bylo použito 10 vzorků.



Obr. 29 Trhací stroj TiraTest 2300 (vlevo), upnutí zkušebního vzorku (vpravo)

Zkušební vzorky měly rozměr 80 × 20 mm (délka × šířka), omezení rozměrů vzorků bylo způsobeno velikostí přípravku. Před upnutím do čelistí byla změřena jejich tloušťka, která byla následně zapsána do programu LabNet. Přístroj v průběhu testu zaznamenával závislost zatěžující síly na prodloužení. Hodnoty napětí v tahu byly následně vypočítávány dle rovnice (1) a modul pružnosti v tahu byl vyhodnocen pomocí křivek napětí k poměrnému prodloužení při hodnotách deformace 0,05 % a 0,25 % (2).

$$\sigma_m = \frac{F}{bh} \quad (1)$$

kde: σ_m – pevnost v tahu [MPa],
 b – šířka zkušební vzorku [mm],
 F – příslušná zatěžující síla [N],
 h – tloušťka zkušební vzorku [mm].

$$E_t = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \quad (2)$$

kde: E_t – modul pružnosti v tahu [MPa],
 ε_1 – poměrné prodloužení 0,05 [%],
 σ_1 – napětí při deformaci 0,05 % [MPa],
 ε_2 – poměrné prodloužení 0,25 [%],
 σ_2 – napětí při deformaci 0,25 % [MPa].

Průměrné hodnoty se směrodatnými odchylkami modulu pružnosti v tahu, meze pevnosti v tahu a poměrného prodloužení na mezi pevnosti jsou uvedeny v tab. 8 až tab. 10. V tabulkách jsou uvedeny hodnoty pro orientaci vláken 0° a 45°. Všechny naměřené hodnoty vzorků jsou uvedeny v příloze č. 4. Porovnání výsledků je uvedeno v kapitole 4.1.

Tab. 8 Střední hodnoty tahových vlastností pro čistou matici PLA

	PLA (0°)			PLA (45°)		
	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ε_{tb} [%]	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ε_{tb} [%]
Průměrná hodnota	3 123	45,5	6,2	3 097,1	53,4	8,4
Směrodatná odchylka	169,6	4,9	0,9	100,4	1,9	0,9

Tab. 9 Střední hodnoty tahových vlastností matrice PLA s konopnou tkaninou

	PLA/5K (0°)			PLA/5K (45°)		
	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ε_{tb} [%]	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ε_{tb} [%]
Průměrná hodnota	3 359	54,2	8,3	3 269,8	53,8	7,1
Směrodatná odchylka	177,6	2,3	0,8	83,0	2,5	1,1

Tab. 10 Střední hodnoty tahových vlastností PLA s modifikovanou konopnou tkaninou CNF

	PLA/5K/05CNF (0°)			PLA/5K/05CNF (45°)		
	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ε_{tb} [%]	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ε_{tb} [%]
Průměrná hodnota	3 594,2	60,5	5,5	3 442,1	58,3	4,8
Směrodatná odchylka	88,4	1,9	0,6	85,7	2,5	1,4

3.9 Stanovení a vyhodnocení ohybových vlastností

Zkouška ohybem (tříbodový ohyb) probíhala dle normy ČSN EN ISO 178. Pro zkoušku byl použit stroj Hounsfield H10 KT (viz obr. 30) se snímací hlavou HTE-500N a průtahoměrem 100RC. Výsledek zkoušky stanovil modul pružnosti v ohybu E_f a mez pevnosti v ohybu σ_{fm} . Pro PLA matrici a kompozitní materiály bylo použito vždy 10 vzorků.



Obr. 30 Hounsfield H10 KT

Zkušební vzorky měly rozměr 40 × 10 mm (délka × šířka), a před upnutím do stroje byla změřena jejich tloušťka. Vzorky byly vloženy na dvě válečkové podpěry s rozpětím 30 mm mezi válečky. Vzorky byly následně po vytvoření předpětí prohýbány trnem, který na ně působil konstantní rychlostí 1 mm/min (uprostřed podpěr). Toto zatěžování probíhalo až do okamžiku porušení vzorku nebo do dosažení hodnoty meze pevnosti. Pro záznam průběhu celé zkoušky se použil program Qmat, který nám určil hodnoty napětí σ_{f1} a σ_{f2} při poměrných prodlouženích $\varepsilon_{f1} = 0,05 \%$ a $\varepsilon_{f2} = 0,25 \%$. Modul pružnosti v ohybu se vypočítal dle vztahu (3).

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

Kde: E_f – modul pružnosti v ohybu [MPa],

ε_{f1} – poměrné prodloužení 0,05 [%],

σ_{f1} – napětí při deformaci 0,05 % [MPa],

ε_{f2} – poměrné prodloužení 0,25 [%],

σ_{f2} – napětí při deformaci 0,25 % [MPa].

Tab. 11 Střední hodnoty ohybových vlastností pro čistou matici PLA

	PLA (0°)		PLA (45°)	
	E_f [MPa]	σ_{fm} [MPa]	E_f [MPa]	σ_{fm} [MPa]
Průměrná hodnota	3 528,8	93,9	3 312,2	95,8
Směrodatná odchylka	85,9	3,1	152,3	2,8

Tab. 12 Střední hodnoty ohybových vlastností matrice PLA s konopnou tkaninou

	PLA/5K (0°)		PLA/5K (45°)	
	E_f [MPa]	σ_{fm} [MPa]	E_f [MPa]	σ_{fm} [MPa]
Průměrná hodnota	3 612	98,2	3 286,3	87,3
Směrodatná odchylka	68,8	3,2	100,9	4,0

Tab. 13 Střední hodnoty ohybových vlastností PLA a konopné tkaniny s CNF

	PLA/5K/05CNF(0°)		PLA/5K/05CNF (45°)	
	E_f [MPa]	σ_{fm} [MPa]	E_f [MPa]	σ_{fm} [MPa]
Průměrná hodnota	3 966,5	102,5	3 870,7	93,7
Směrodatná odchylka	124,5	3,9	166,9	5,7

3.10 Stanovení a vyhodnocení rázových vlastností

Zkouška pro stanovení rázové houževnatosti probíhala dle normy ČSN EN ISO 179-1 a doplňku ISO 179-1/1fU metodou Charpy s nominální energií kladiva 5 N. Pro zkoušku bylo použito kladivo Resil Ceast 5.5 (obr. 31). Stejně jako u předchozích zkoušek byly i u této používány vzorky o rozměru 40 × 10 mm (délka × šířka). Před samotným měřením byla také změřena tloušťka každého zkušební vzorku. Před měřením byla provedena kalibrace přístroje, kdy bylo spuštěno kyvadlo „naprázdno“, aby tak byly odstraněny mechanické odpory a odpor vzduchu. Vzorky byly poté umístěny na podpěry a na základě rázu byla zjišťována a zapisována energie potřebná k jejich přeražení. Rázová houževnatost a_{cu} byla po zkoušce vypočítána dle uvedeného vztahu (4).



Obr. 31 Rázové kladivo Resil Ceast 5.5

$$a_{cu} = \frac{E_c \times 10^3}{hb} \quad (4)$$

Kde: a_{cu} – rázová houževnatost [kJ/m²],

E_c – energie potřebná k přeražení zkušební vzorku [J],

h – tloušťka zkušební vzorku [mm],

b – šířka zkušební vzorku [mm].

Vypočtené hodnoty rázové houževnatosti pro orientace konopné tkaniny a nanofibril celulózy v kompozitu vzhledem k neplněné PLA matici jsou uvedeny v tab. 14 a tab. 15.

Tab. 14 Střední hodnoty rázové houževnatosti PLA a konopné tkaniny

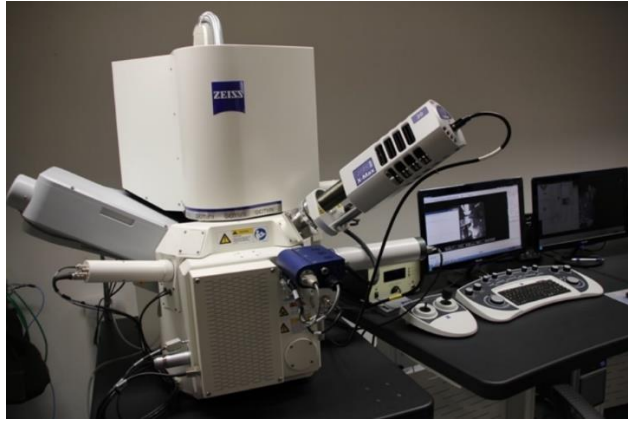
	PLA (0°)	PLA (45°)	PLA/5K (0°)	PLA/5K (45°)
	a_{cu} [kJ/m ²]	a_{cu} [kJ/m ²]	a_{cu} [kJ/m ²]	a_{cu} [kJ/m ²]
Průměrná hodnota	12,9	12,9	13,9	14,3
Směrodatná odchylka	0,6	0,7	1,6	1,3

Tab. 15 Střední hodnoty rázové houževnatosti PLA s konopnou tkaninou a nanofibrily

	PLA/5K/05CNF(0°)	PLA/5K/05CNF (45°)
	a_{cu} [kJ/m ²]	a_{cu} [kJ/m ²]
Průměrná hodnota	17,1	15,6
Směrodatná odchylka	1,3	1,3

3.11 Studium morfologie nanocelulózy a lomových ploch

Morfologie lomových ploch biokompozitních PLA laminátů s konopnou tkaninou a CNF byla zkoumána pro objasnění mechanických vlastností a jejich vztahu ke struktuře jednotlivých vzorků. Všechny vzorky lomů po rázové zkoušce byly před samotným pozorováním pomocí rastrovací elektronové mikroskopie (SEM) přilepeny uhlíkovou páskou na hliníkové terčíky. Pro část snímků detailní morfologie připravených celulóзовých nanofibril byl z důvodu horší rozlišovací schopnosti SEM mikroskopu MIRA3 od firmy TESCAN ORSAY HOLDING a.s. (ČR), jak je vidět na obr. 32, použit FE-SEM mikroskop Carl Zeiss ULTRA Plus od firmy Carl Zeiss (NĚMECKO). Urychlovací napětí bylo v tomto případě 3 kV. Pro ostatní měření lomových ploch bylo použito urychlovací napětí 5 kV. Lomové plochy byly před pozorováním pokoveny slitinou platina/palladium (80/20) o tloušťce 2 nm pomocí metody fyzikální depozice vrstev (PVD). Použito bylo zařízení LEICA EM ACE200 (Německo).

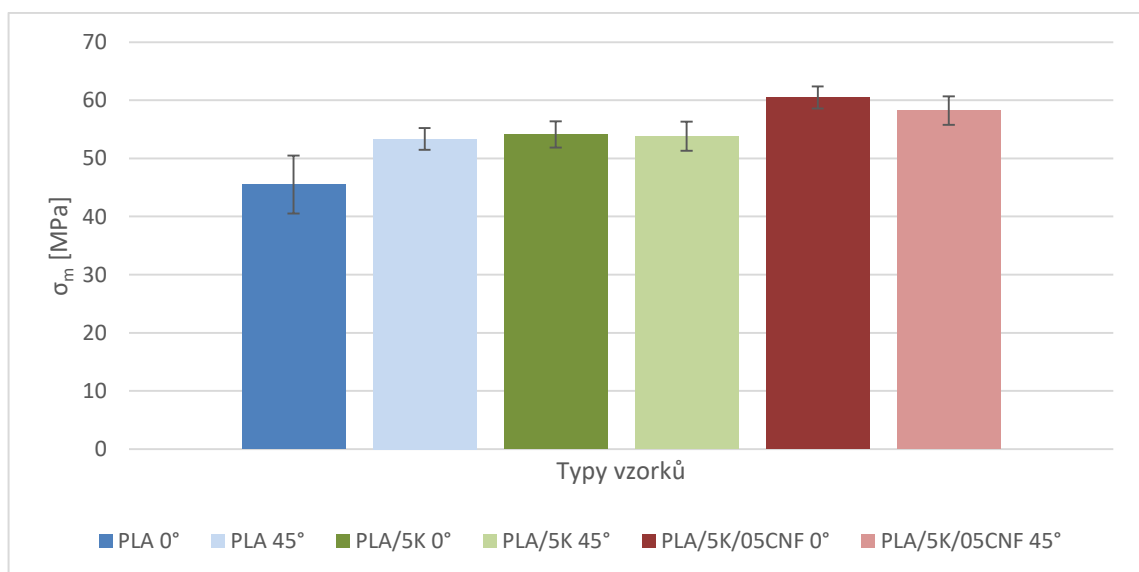


Obr. 32 SEM mikroskopy: Carl Zeiss ULTRA Plus (nahore) [61] a MIRA3 TESCAN (dole)

4 Diskuze výsledků

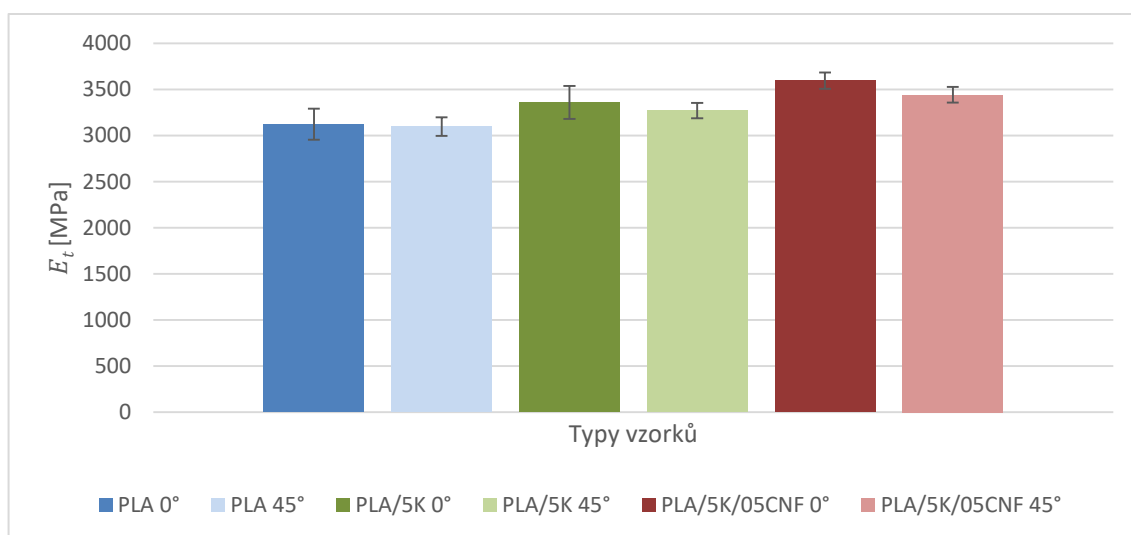
4.1 Tahová zkouška

U zkoušky tahem je ze všech naměřených hodnot patrné, že přidáním i malého množství nanofibril celulózy dochází k růstu meze pevnosti a modulu pružnosti, avšak na úkor poměrného prodloužení, kde hodnoty s přidáním nanofibril klesají. Mez pevnosti nevzrostla podle předpokladů, což mohlo být způsobeno nehomogenitou kompozitu nebo strukturními defekty. Porovnání hodnot meze pevnosti vzorků je zobrazeno na obr. 33. Tyto defekty mohly vzniknout při frézování tělísek, kde pronikaly mikrotrhlínky skrz konopnou tkaninu do tělíska, a tím byly ovlivněny vlastnosti kompozitu při zkoušení. PLA destičky mají po vstřikování danou orientaci makromolekul vzhledem k umístění vtoku, hodnoty pevnosti jsou pro orientaci 0° v porovnání se 45° nižší. Při použití samotné konopné tkaniny jako výztuže pro PLA matici nedošlo k navýšení pevnosti. Lamináty s tkaninou povrchově modifikovanou nanofibrilami potvrzuje teorii, že s přidáním i malého množství dochází ke zvyšování pevnosti materiálu. K obdobným závěrům dospěl v publikaci Immonem a kol. [62]. V této studii byly vzorky vyrobené vstřikováním s přidáním 3% CNF do matrice PLA, kde byl také zaznamenán nárůst pevnosti na hodnotu 56 MPa. Na tyto hodnoty se dostaly i naše vzorky s obsahem pouhých 0.5 %. Nejvyšších hodnot pevnosti bylo dosaženo u vzorků PLA/5K/05CNF s orientací 0°. Ke zvyšování hodnot meze pevnosti pomocí CNF take došli ve své studii Wang a kol. [63] při výrobě filmů lisováním.



Obr. 33 Hodnoty meze pevnosti v tahu

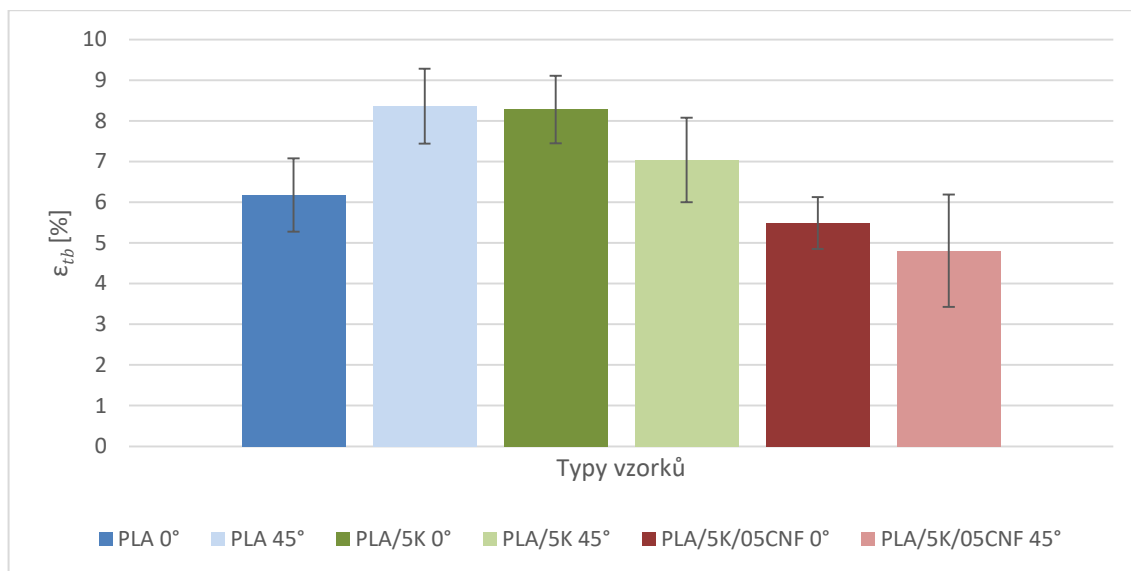
Z naměřených hodnot je dále patrné, že orientace vláken u systémů s konopnou tkaninou nemá skoro žádný vliv na modul pružnosti v tahu. Z grafu na obr. 34 je patrné, že u čistého PLA se hodnota modulu pružnosti v tahu pro orientaci molekul 0° a 45° lišila nepatrně, avšak je vidět malý vzrůst při přidání nanocelulózové složky, a to o cca 470 MPa. Nejvyšší hodnotu díky tomu představoval kompozit PLA/5K/05CNF s orientací 0° . Toto zjištění potvrzuje i publikace od Jonoobi a kol. [64], kde se uvádí naměřené hodnoty pro lisovaný kompozit PLA s 1 % CNF přibližně 3300 Mpa. Hodnoty naměřené dle obr. 31 při experimentu jsou 3594 Mpa, což ale odpovídá také vyztužujícímu účinku konopné tkaniny. Modul pružnosti s přidáním výztuže vzrůstá, což ukazuje na dobrou adhezi mezi matricí PLA a vlákny. Obdobných výsledků zvyšování modulu pružnosti v tahu je také zaznamenáno od autorů Ghasemi a kol. [65], kde byly přidány 3% CNF k matrici PLA a následně se zkušební tělíska vstříkovala do připravené formy. Díky vyztužujícímu efektu CNF dosáhli zvýšení modulu o 11 %.



Obr. 34 Hodnoty modulu pružnosti v tahu

Posledním hodnoceným parametrem u zkoušky tahem bylo poměrné prodloužení na mezi pevnosti. Jak je vidět z grafu na obr. 35, nejvyšší hodnoty bylo dosaženo u samostatné matrice PLA s orientací 45° a u kompozitních tělísek u PLA/5K s orientací 0° . Následně docházelo k postupnému snižování tažnosti kompozitních tělísek, a to v závislosti na struktuře a orientaci vláken konopné tkaniny. Nižší hodnoty byly pozorovány u vzorků s orientací 45° , což může být způsobeno snížením pohyblivosti makromolekul polymeru. Další pravděpodobnou možností poklesu poměrného prodloužení je špatná dispergace nanofibril, což vede k nízké adhezi plniva k polymerní matrici a předčasnému porušení kompozitu. Tomu odpovídá i zvýšená směrodatná odchylka. Nejnížší hodnoty byly zjištěny

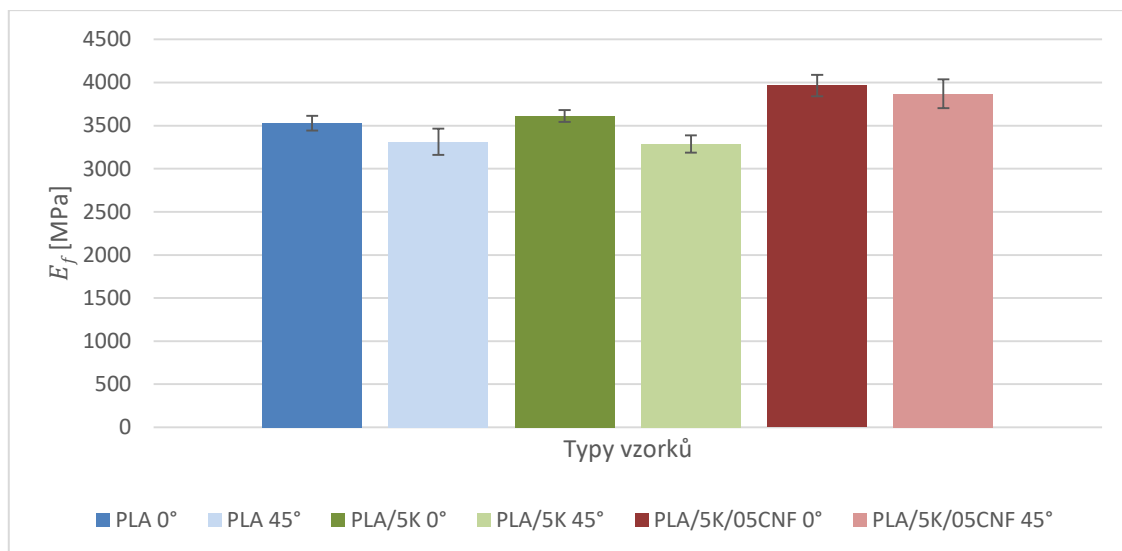
u vzorků PLA/5K/05CNF s orientací 45°. Snižující hodnoty poměrného prodloužení po přidání CNF do polymeru PLA také zaznamenal ve své práci Kowalczyk a kol. [66], kde byly vyráběny kompozitní filmy pomocí metody lisování. Klesající hodnoty poměrného prodloužení při přidání výtuzě v podobě CNF do PLA matrice zaznamenal i Jonoobi a kol. [64].



Obr. 35 Hodnoty poměrného prodloužení při přetržení

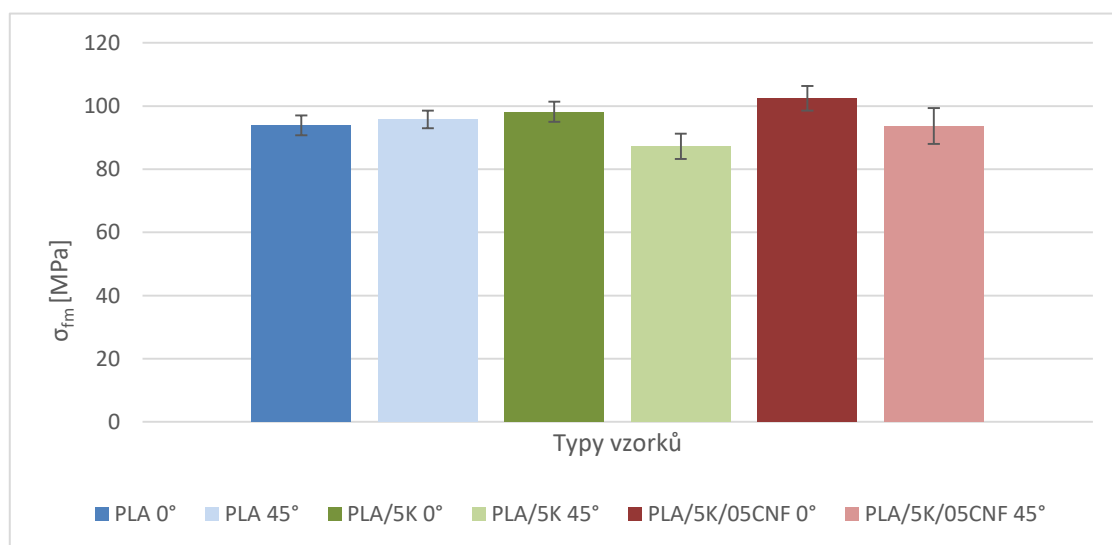
4.2 Ohybové vlastnosti

Zkouška ohybem ukázala, že přidání nanofibril pozitivně zvýšilo modul pružnosti a mez pevnosti. Z naměřených hodnot modulu pružnosti v ohybu (obr. 36) je patrné, že přidáním nanofibril celulózy došlo ke zlepšení o 10 % vzhledem k základní matrici PLA. Všechny tělíska s orientací 45° vykazují nižší hodnoty modulu pružnosti v ohybu oproti orientaci 0°. Což potvrzuje, že nejenom procenta výplně ale i orientace vláken ovlivňuje vlastnosti materiálu. Přidáním konopné tkaniny do matrice PLA se modul pružnosti v ohybu mírně zvýšil. Podobnému výsledku došla i publikace od Liang a kol [67], kde byl vytvořen PLA kompozit vyztužený sisalovými vlákny, které jsou obdobné konopným vláknům. V kompozitu byly nejdříve obě fáze smíchány s různými délkami vláken a poté vylisované do zkušebních tělísek. V této publikaci došlo k výraznému zvýšení modulu až po přidání více jak 20 % vláken do matrice.



Obr. 36 Hodnoty modulu pružnosti v ohybu

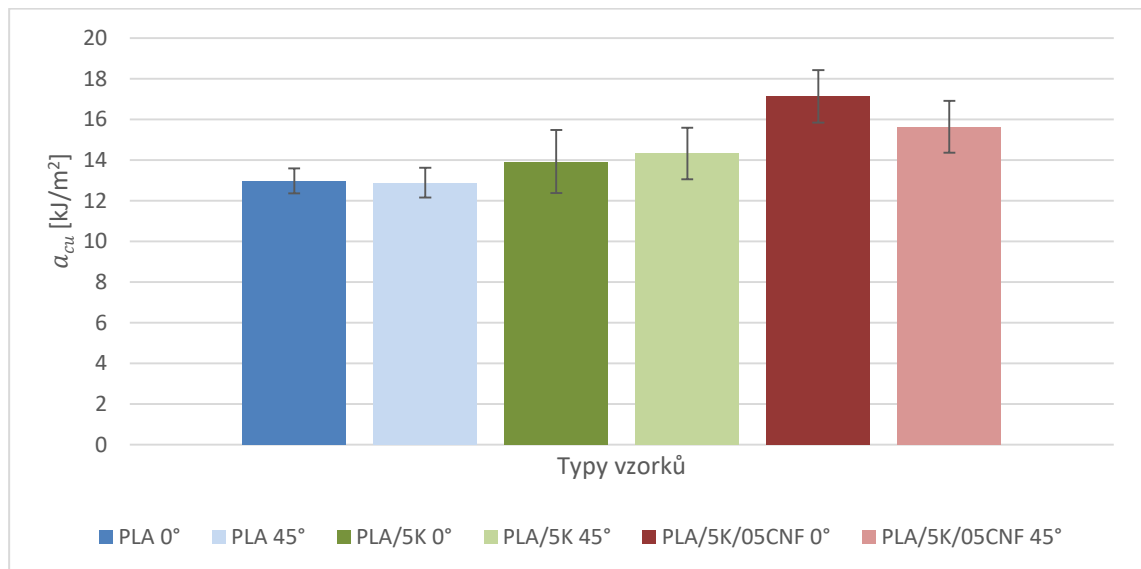
Nejvyšší nárůst meze pevnosti v ohybu je zřetelný pouze u vzorku PLA/5K/05CNF s orientací 0°, obr 37. Tento nárůst však není dle očekávání, protože nanovlákná celulózy se vyznačují vysokou pevností oproti PLA matrici. Toto je způsobeno nehomogenní strukturou, vnitřními defekty tělísek, malým množstvím přísad (tkanina a nanocelulóza). Pokud by byly uvažovány průměrné hodnoty a směrodatné odchylky ostatních vzorků, jsou naměřené hodnoty víceméně srovnatelné. Velký pokles naměřených hodnot u vzorků PLA/5K s orientací 45° je přičítán špatné mezifázové adhezi vláken, která je výsledkem dutin vytvořených na rozhraní konopné tkaniny a PLA způsobující slabší strukturu. Zvýšení meze pevnosti v ohybu také bylo zjištěno v publikaci od Parid a kol. [68] u kompozitních tělísek vyrobených vstřikováním.



Obr. 37 Hodnoty meze pevnosti v ohybu

4.3 Rázová houževnatost

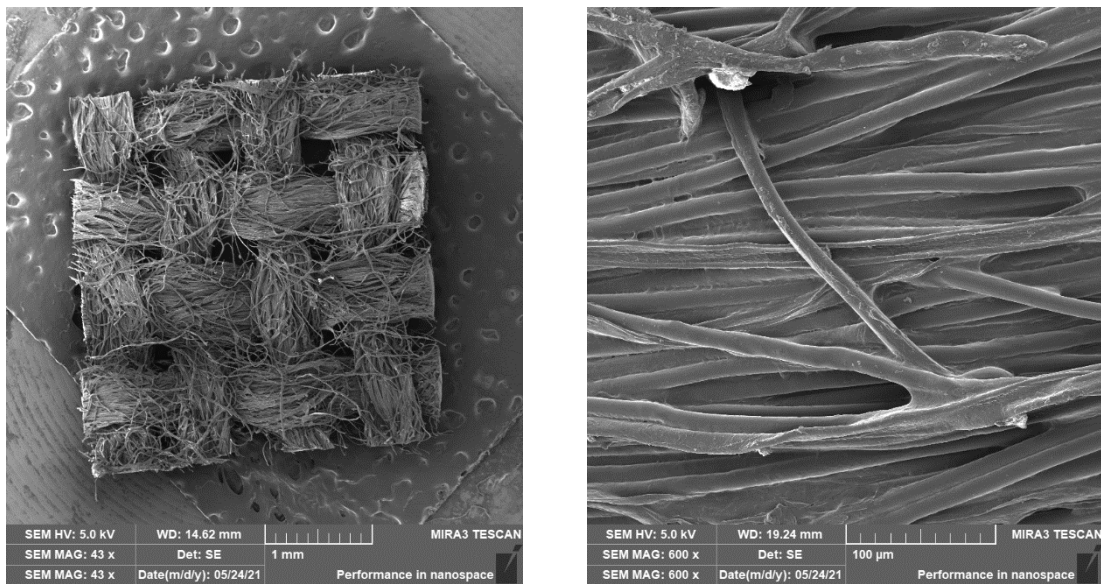
Na obrázku 38 je možné pozorovat vzrůst rázové houževnatosti při vyztužení PLA matrice konopnou tkaninou a i následnou modifikací CNF. Zkouška pro stanovení rázové houževnatosti ukázala, že nejvyšších hodnot dosáhl vzorek PLA/5K/05CNF s orientací 0° (zvýšení až o 30% oproti neplněné matici PLA). Takový výsledek může být způsoben tím, že konopná tkanina s nanofibrilami celulózy měla dobrou adhezi na mezifázovém rozhraní s PLA maticí a absorbovala více rázové energie. Nejnižších hodnot rázové houževnatosti bylo dosaženo u vzorků z neplněné PLA matrice, a to jak pro orientaci 0°, tak i pro 45°. V publikaci od Immonen a spol. [62] je sice uvedeno, že přidáním 3% CNF dochází ke snížení rázové houževnatosti a to ale kvůli špatné disperzi a distribuci vláken v PLA. Z jeho zjištění vyplývá, že docházelo k značné aglomeraci nanofibril, které výsledně působily jako strukturální defekty a docházelo tak k předčasnému porušení vzorků. Kvůli dobré adhezi jsou schopna vlákna lépe přenášet napětí a tím dochází ke zlepšení rázových vlastností. Tyto poznatky zaznamenal také Ghasemi a spol. [65] ve své studii zabývající se inkorporací nanofibril do PLA matrice a následně se zkušební tělíska vstříkovala.



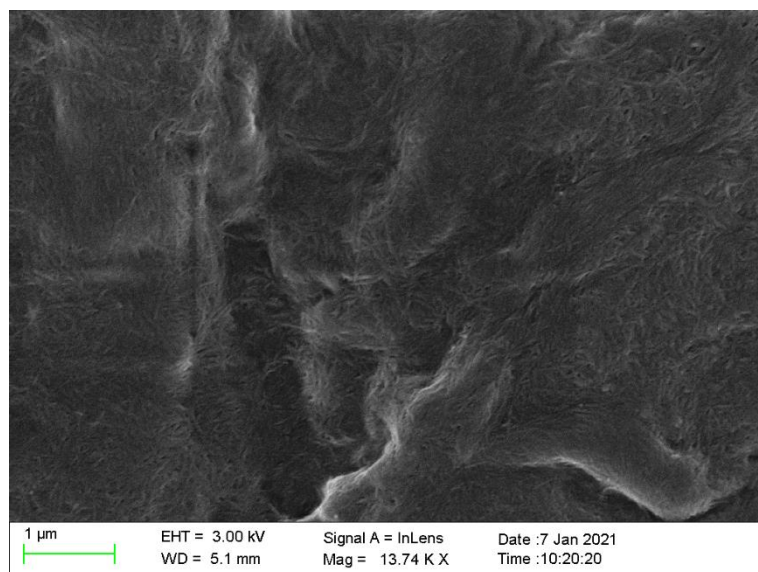
Obr. 38 Hodnoty rázové houževnatosti

4.4 Morfologie nanocelulózy a lomových ploch

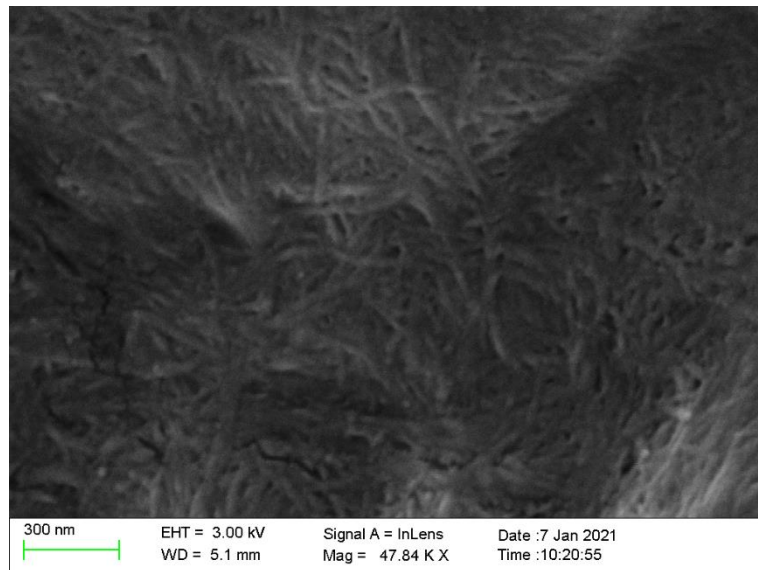
Morfologie nanocelulózy a lomových ploch po rázové zkoušce probíhaly na SEM mikroskopech, které jsou i s přípravou vzorků popsány v kapitole 3.11. Konopná tkanina, která je povrchově modifikována nanocelulózou je zobrazena na obr. 39. Z pořízených snímků lze konstatovat, že došlo k prosycení konopné tkaniny. Detail nanofibril celulózy na povrchu konopných vláken je zobrazen na obr. 40 a 41. Z pořízených snímků je zřejmé, že se podařilo připravit homogenní nanofibrily s průměr okolo 45 nm.



Obr. 39 SEM snímky konopné tkaniny s povrchovou modifikací nanofibrilami celulózy

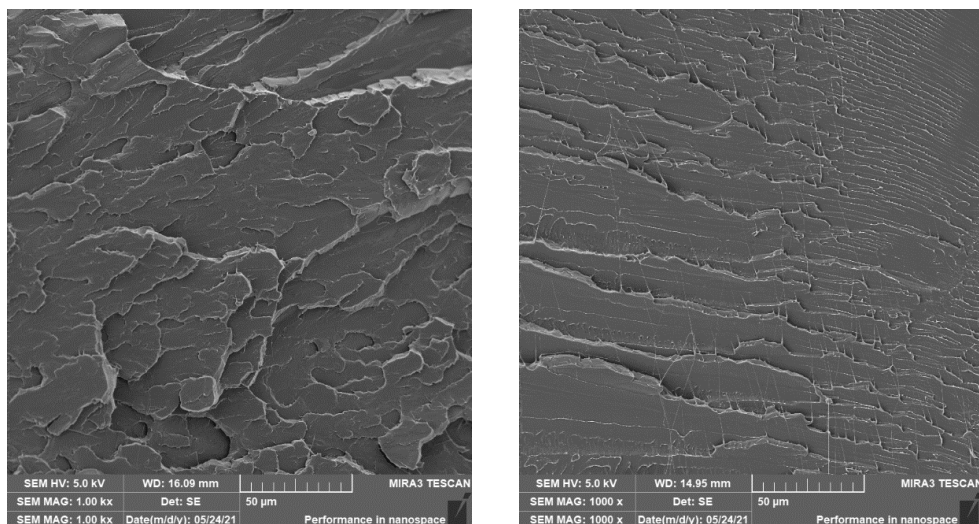


Obr. 40 SEM snímky nanofibril celulózy na povrchu vlákna konopné tkaniny



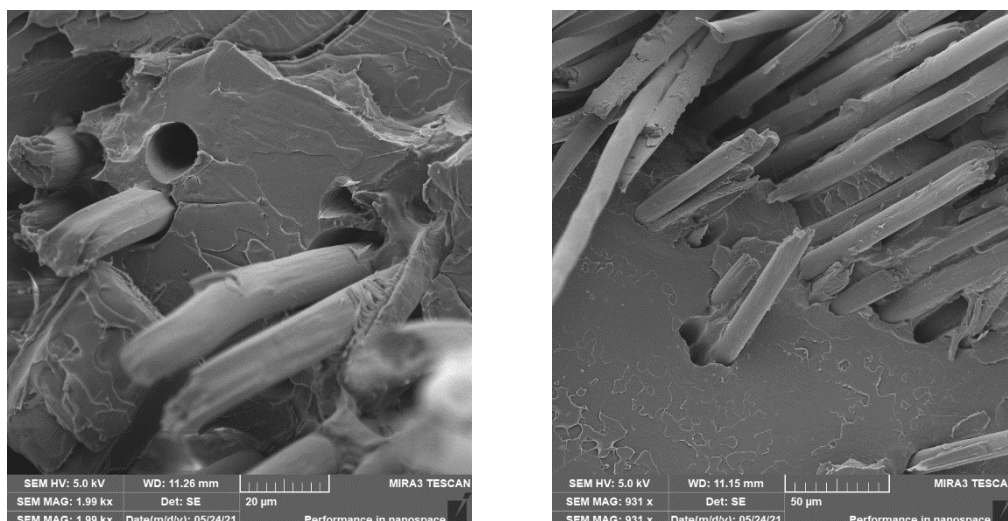
Obr. 41 SEM snímky detailu nanofibril

Na obrázku 42 jsou zobrazeny SEM snímky lomové plochy neplněné PLA matrice pro orientaci tělísek 0° a 45° . Dle pořízených snímků je zřejmé, že u orientace 0° došlo ke křehkému lomu, což je typické pro tento amorfni termoplast. Naměřené hodnoty u zkoušky tahem sice naznačují zlepšení plastické deformace u orientace 45° , toto tvrzení ale rázová zkouška nepotvrdila. U této zkoušky dochází totiž k rychlému porušení materiálu a fibrily nemají dostatek času se orientovat a tím zvýšit pevnost.



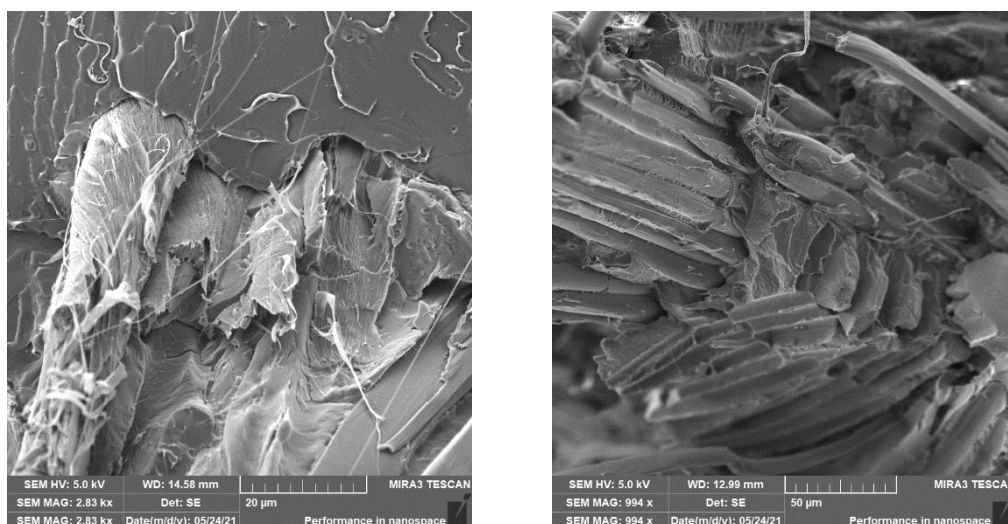
Obr. 42 SEM snímky lomových ploch PLA: orientace 0° (vlevo) a 45° (vpravo)

Na snímcích dle obrázku 43 je vidět že dochází k vytažení vláken pro obě orientace konopné tkaniny po rázové zkoušce, které nepraskají na hranici lomu. Z těchto poznatků plyne, že je adheze na mezifázovém rozhraní tkanina-matrice pravděpodobně nedostatečná.



Obr. 43 SEM snímky lomových ploch PLA s konopnou tkaninou: orientace 0°(vlevo) a 45°(vpravo)

Mikroskopické snímky na obrázku 44 zobrazují PLA s CNF modifikovanou konopnou tkaninou, kde je zřejmé zlepšení mezifázové adheze. Toto zlepšení je způsobeno dobrým prosycením konopné tkaniny suspenzí nanocelulózy při jejím sušení. Nanofibrily celulózy vykazují vysokou povrchovou plochu obecně v řádově 50 – 70 m²/g, což značně zvyšuje množství hydroxylových skupin možných pro povrchovou úpravu [36]. CNF nám následně zlepšují interakci s polymerní matricí, což je vidět na snímcích obou lomů. Lom pro orientaci 0° a 45° je obdobný, což naznačují i hodnoty mechanických zkoušek. Vlákna byla u těchto lomů s dobrou adhezí a k jejich porušení docházelo v oblasti lomu. Dále nebylo pozorováno vytahování vláken z PLA matrice.



Obr. 44 SEM snímky lomových ploch PLA s konopnou tkaninou a CNF: orientace 0°(vlevo) a 45°(vpravo)

4.5 Zlepšení mechanických vlastností

Pro zvýšení mechanických hodnot by bylo dobré zvýšení hmot. % nanofibril v laminátu, což je uvedeno i v publikaci od Mokhena a kol. [69]. Při vysokých koncentracích plniva však může být pozorována větší aglomerace plniva, což by mohlo mít za následek zhoršení přenosu tahového napětí mezi maticí a plnivem, které může vést ke křehčí struktuře. Nejvyšší hodnotu by tak autor zvolil ve výši 10 %, kde by mohlo dojít k dobrému přenosu napětí do polymerní matrice. Na tento problém je vhodné se zaměřit při dalším zkoumání laminátů PLA a nanofibril celulózy. Pro zlepšení dispergace nanofibril a zlepšení adheze by bylo vhodné také zkusit kaseinový protein, který zkoumal Khakalo a Filpponen [70]. Z výsledků této publikace je patrné, že se při lisování vzorků zvýšila až o 50 % adheze mezi CNF a PLA maticí. A co je nejdůležitější, byla zvýšena tažnost filmu, což zase zlepšilo houževnatost kompozitu o 50 %. To naznačuje, že kompozit s nanofibrily je současně zesílen a zpevněn. Jedno možné vysvětlení pro toto zjištění spočívá ve zlepšení distribuce vláken v přítomnosti kaseinu, což zase zvyšuje povrchovou plochu mezi maticí a výtuzí. Toto vysvětlení je možné prokázat snížením dutin na rozhraní fází. Je nutné poznamenat, že pozorované mechanické chování je výjimečné ve srovnání s ostatními hlášenými kompozity PLA vyztužené nanoplivem, kde nárůst u modulu v tahu a pevnost je obvykle doprovázen snížením prodloužení při přetržení.

Dalším možným způsobem jak zlepšit mechanické vlastnosti kompozitu je ve zlepšení vlastností samotné matrice PLA. Nejjednodušší možností je vytvoření směsi s jinými druhy polymerů chemickým či fyzikálním mísením. Pro toto mísení se využívají především polymery podporující biodegradaci. Při mísení ale občas vznikají i určitá negativa. V publikaci od Hongdilokkul a kol. [71] je uvedeno, že vyrobením směsi PLA/PBAT v poměru 80:20 došlo ke zvýšení tažnosti z 5 % na 200 %. Polybutylen adipát tereftalát (PBAT) sice významně krystalizoval, má sice nízkou hodnotu modulu pružnosti a nízkou tvrdost, vykazuje však vysokou flexibilitu a houževnatost. Tyto vlastnosti by mohly zlepšit rázovou houževnatost a poměrné prodloužení zkoumaného kompozitu.

5 Závěr

V teoretické části diplomové práce byly jako první popsány druhy a vlastnosti kompozitních a nanokompozitních materiálů. Práce se také věnovala výztužím z přírodních vláken. Hlavní část teoretické práce byla zaměřena na biopolymery, převážně na PLA a její modifikace s použitím celulózy. Popsány byly druhy nanocelulózy, konkrétní vlastnosti a jejich využití v moderním průmyslu. Posledním tématem byla příprava nanofibril celulózy pomocí různých metod, mezi něž patří chemické, biologické a mechanické zpracování.

V experimentální části diplomové práce byl navržen a vytvořen přípravek pro výrobu laminátů, načež byla ověřena jeho funkčnost. Na tomto přípravku byly provedeny série experimentů s cílem najít optimální dobu a teplotu pro výrobu kompozitních laminátů tvořených polymerem PLA s výztuží. Pro výztuž byla použita konopná tkanina a nanocelulózová suspenze, která byla připravena z celulózových vláken od firmy Arboceol za pomoci endoglukanázy. Výroba nanocelulózové suspenze probíhala na mlýnu Masuko MKCA6-5J. Následný proces sušení suspenze vykazoval jisté problémy, nanocelulózový film se totiž trhal nebo nebyl vysušen dostatečně. Z toho důvodu byla použita konopná tkanina jako nosná struktura nanofibril. Poté proběhla laminace kompozitních materiálů, vyrobení zkušebních tělísek a zkoumání mechanických vlastností.

Mechanické vlastnosti prokázaly, že vyztužení pomocí konopného vlákna zvyšuje nepatrně pevnost a rázovou houževnatost. Z dosažených výsledků lze také konstatovat, že přidáním nanofibrilami modifikované tkaniny do matrice PLA dochází ve všech třech pevnostních zkouškách ke zlepšení vlastností kompozitu. Nejlepší vlastnosti přitom vykazoval kompozit s označením PLA/5K05CNF s orientací vláken 0°.

Na závěr diplomové práce bych chtěl doporučit možnosti dalšího zkoumání, které by v návaznosti na experimentální část diplomové práce mohly být zaměřeny na úpravu přípravku a modifikaci PLA matrice, případně celulózy. Úprava přípravku by měla zahrnovat snadnější způsob vyndání laminátů a silnější vrstvu povrchové úpravy. Pro zlepšení vyndání laminátů by bylo možné v přípravku udělat ve spodní dutině v krajních polohách otvory s kolíky, díky kterým by se laminát vyhazoval z dutiny. Další možností je vyrobit v boční stěně dutiny přípravku úchyty, za které by se laminát vytahoval. Obecně je mezifázová pevnost spojení mezi konopnými vlákny s nanofibrily a PLA matricí slabá, což je nevýhodou kompozitů z přírodních vláken. Proto by v rámci další oblasti zkoumání bylo dobré zaměřit pozornost na modifikace PLA matrice nebo nanofibril, právě pro lepší

adhezi a zlepšení přenosu zatížení. K dosažení optimálních výsledků je však zapotřebí pouze malé množství výplně nanocelulózy, a to kvůli nekompatibilitě mezi hydrofilní nanocelulózou a hydrofobní matricí PLA. Nejvyšší hodnotu pro další zkoumání bych volil ve výši 10 hmot. %. Možností zvýšení nasycení konopné tkaniny by mohlo být v nanosení více vrstev suspenze na již vysušenou konopnou tkaninu s CNF. Nakonec by mohla být vyzkoušena i jiná příprava vzorků z laminátů, např. řezání vodním paprskem nebo laserem, přičemž by nedocházelo k deformaci výztuže.

Literatura

- [1] ZWEBEN, Carl. Composite materials. In: *Mechanical Engineers' Handbook*. Massachusetts: Wiley-VCH Verlag, 2015, s. 1–37. ISBN 978-1-118-11282-3.
- [2] VRBKA, Jan. *Mechanika kompozitů* [online]. Brno: VUT Brno, 2008 [cit. 2020-12-01]. Dostupné z: <http://docplayer.cz/19075854-Mechanika-kompozitu-prof-rndr-ing-jan-vrbka-drsc-ustav-mechaniky-teles-mechatroniky-a-biomechaniky-fakulta-strojního-inženýrství-vut-v-brně.html>
- [3] KRATOCHVÍL, Bohumil, Václav ŠVORČÍK a Dalibor VOJTĚCH. *Úvod do studia materiálů*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2005. ISBN 80-7080-568-4.
- [4] SIGMUND, Ota. *Výzkum matric pro prepreg aplikace*. Zlín, 2017. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická. Vedoucí práce doc. Ing. Soňa Rusnáková, Ph.D.
- [5] KIM, Jang-Kyo a Yiu-Wing MAI. *Engineered Interfaces in Fibre Reinforced Composites*. Amsterdam: Elsevier, 1998. ISBN 978-0-080426952.
- [6] ČECH, Vladimír. *Povrchové úpravy vláken pro polymerní kompozity* [online]. [cit. 2021-01-05]. Dostupné z: <http://www.glassrevue.cz/news.asp@nid=5396&cid=6.html>
- [7] PEÇAS, Paulo, Hugo CARVALHO, Hafiz SALMAN a Marco LEITE. Natural Fibre Composites and Their Applications: A Review. *Journal of Composites Science* [online]. Portugal: MDPI, 2018, November 2018, 2(4), 20 [cit. 2021-02-11]. ISSN 2504-477X. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.3390/jcs2040066](https://doi.org/10.3390/jcs2040066)
- [8] CICALA, Gianluca, Giuseppe CRISTALDI, Giuseppe RECCA a Alberta LATTERI, 2010. Composites Based on Natural Fibre Fabrics. In: DOBNIK, Polona ed. *Woven Fabric Engineering*. Sciyo. ISBN 978-953-307-194-7.
- [9] HABR, Jiří. *Výzkum technologie přípravy a zpracování kompozitů s PLA matricí a vlákny rostlinného původu: Research of the Technologies for Preparation and Processing Biocomposites with PLA Matrix and Fibers of the Plant Origin*. Liberec, 2016. Disertační práce. Technická univerzita v Liberci, Fakulta strojní, Katedra strojírenské technologie. Školitel prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld.
- [10] RUMAN, Michal. *Cannabis – konopí: průvodce světem univerzální rostliny*. Praha: Malý princ, 2014. ISBN 978-80-87754-13-9.

- [11] PLHÁKOVÁ, Veronika. *Vliv tvaru a velikosti nanoplniv na retardační a bariérové vlastnosti nanokompozitů*. Zlín, 2009. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Ústav inženýrství polymerů. Vedoucí práce Dagmar Měřinská.
- [12] CURY CAMARGO, Pedro Henrique, Kestur Gundappa SATYANARAYANA a Fernando WYPYCH. Nanocomposites: Synthesis, Structure, Properties and New Application Opportunities. *Materials Research* [online]. 2009, **12**(1), 39 [cit. 2021-01-10]. ISSN 1980-5373. Dostupné z: doi: <https://doi.org/10.1590/S1516-14392009000100002>
- [13] GUTOWSKI, Wojciech, Weidong YANG, Sheng LI, Katherine DEAN a Xiaoqing ZHANG. Lightweight Nanocomposite Materials. In: FARUK, Omar, Jimi TJONG a Mohini SAIN. *Lightweight and Sustainable Materials for Automotive Applications*. Canada: CRC Press, 2019. ISBN 978-0-367876654. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/317206845_Lightweight_Nanocomposite_Materials
- [14] RANE, Drushti, Riya CHANDRA, Supriya LANDE a Priyanka DESHMUKH. Nanocomposites: A Newer Technology in Drug Delivery Systems. *International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research* [online]. Anusha, 2019 [cit. 2021-02-17]. ISSN 0976-044X. Dostupné z: <https://globalresearchonline.net/journalcontents/v56-2/22.pdf>
- [15] LIPTÁKOVÁ, Tatiana, Pavol ALEXY, Ernest GONDÁR a Viera KHUNOVÁ. *Polymérne konštrukčné materiály* [online]. 2012 [cit. 2021-03-20]. Dostupné z: <http://kmi2.uniza.sk/wp-content/uploads/2009/10/POLYMERY-PoRECENZII.pdf>
- [16] PLEȘA, Ilona, Petru V. NOȚINGHER, Cristina STANCU, Frank WIESBROCK a Sandra SCHLÖGL. Polyethylene Nanocomposites for Power Cable Insulations, *Polymers* [online]. 11, 2019 [cit. 2021-03-21]. ISSN 2073-4360. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/polym11010024>
- [17] Material: Biopolymers: Properties, Processing, and Applications. *Matmatch* [online]. Munich, 2020 [cit. 2021-02-11]. Dostupné z: <https://matmatch.com/learn/material/biopolymers>

- [18] MOHAN, Sneha, Oluwatobi S. OLUWAFEMI a Nandakumar KALARIKKAL. Biopolymers – Application in Nanoscience and Nanotechnology. In: PERVEEN, Khann Farzana. *Recent Advances in Biopolymers* [online]. India, 2016 [cit. 2021-03-22]. ISBN 978-953-51-2255-5. Dostupné z: <https://www.intechopen.com/books/recent-advances-in-biopolymers/biopolymers-application-in-nanoscience-and-nanotechnology>
- [19] DÍEZ-PASCUAL, Ana María. Synthesis and Applications of Biopolymer Composites. *International journal of molecular sciences* [online]. 2019, **20**(9), 7 [cit. 2021-04-10]. Dostupné z: doi: 10.3390/ijms20092321
- [20] What are Bioplastics and Biopolymers? *Bioplasticsnews* [online]. [cit. 2021-03-21]. Dostupné z: <https://bioplasticsnews.com/bioplastics/>
- [21] FOWLER, Paul A., J. Mark HUGHES a Robert M. ELIAS. Biocomposites: technology, environmental credentials and market forces. *Society of Chemical Industry* [online]. 2006, **86**(12), 9 [cit. 2021-03-29]. ISSN 1097-0010. Dostupné z: doi: <https://doi.org/10.1002/jsfa.2558>
- [22] *Optimization and Modeling of Lactic Acid Production from Pineapple Waste..* Malaysia, 2008. Final report. Faculty of Chemical and Natural Resources Engineering Universiti Teknologi Malaysia.
- [23] NARAYANAN, Niju, Pradip K. ROYCHOUDHURY a Aradhana SRIVASTAVA. L (+) lactic acid fermentation and its product polymerization. *Electronic Journal of Biotechnology* [online]. 7, 2004 [cit. 2021-03-21]. ISSN 0717-3458. Dostupné z: DOI: 10.2225/vol7-issue2-fulltext-7
- [24] FARAH, Shady, Daniel G. ANDERSON a Robert LANGER. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review. *Advanced Drug Delivery Reviews* [online]. 2016 [cit. 2021-02-11]. ISSN 0169-409X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.06.012>
- [25] BALOGOVÁ, Alena, Ondrej PINDROC a Simona BODNÁROVÁ et al. *Lékař a technika* [online]. **47**(3), 2017, 88–95 [cit. 2021-03-22]. ISSN 2336-5552. Dostupné z: <https://ojs.cvut.cz/ojs/index.php/CTJ/article/view/4578>
- [26] LI, Ge et al. Synthesis and Biological Application of Polylactic Acid. *Molecules* [online]. 2020, **25**(21), 18 [cit. 2021-02-11]. ISSN 1420-3049. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.3390/molecules25215023>

- [27] PETINAKIS, Eustathios a Long YU. Natural Fibre Bio-Composites Incorporating Poly(Lactic Acid). In: MASUELLI, Martin. *Fiber Reinforced Polymers* [online]. Australia, 2013, s. 20 [cit. 2020-11-22]. ISBN 978-953-51-0938-9. Dostupné z: <https://www.intechopen.com/books/fiber-reinforced-polymers-the-technology-applied-for-concrete-repair/natural-fibre-bio-composites-incorporating-poly-lactic-acid->
- [28] AURAS, Rafael. *Poly(lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications*. Hoboken, N. J.: Wiley, 2010. ISBN 978-047-0293-669.
- [29] CLINTON BENTZ, Kyle. *Synthesis and Characterization of Linear and Branched Polylactic Acid for Use in Food Packaging Applications*. San Luis Obispo, 2011. Diplomová práce. California Polytechnic State University. Vedoucí práce Philip Costanzo.
- [30] OH, Kyudeok, Jee-Hong LEE, Wanhee IM, Araz Rajabi ABHAR a Hak Lae LEE. Role of Cellulose Nanofibrils in Structure Formation of Pigment Coating Layers. *Industrial & Engineering Chemistry* [online]. 2017, **56**(34), 8 [cit. 2021-04-28]. ISSN 1520-5045. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b02750](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b02750)
- [31] RASAL, Rahul, Amol V. JANORKAR a Douglas E. HIRTAB. Poly(lactic acid) modifications. *Progress in Polymer Science* [online]. 2010, **35**(3), 18 [cit. 2021-04-28]. ISSN 0079-6700. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.12.003](https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.12.003)
- [32] MENON, Prakash, Palaniswamy SURESH KUMAR a Seeram RAMAKRISHNA. Extraction and modification of cellulose nanofibers derived from biomass for environmental application. *RSC Adv. The Royal Society of Chemistry*, 2017, **68**(7), 23.
- [33] SANTOS, Fernanda, Gisele IULIANELLI a Marie TAVARES. The Use of Cellulose Nanofillers in Obtaining Polymer Nanocomposites: Properties, Processing, and Applications. *Materials Sciences and Applications* [online]. 2016, **7**, 37 [cit. 2020-11-23]. Dostupné z: [doi: 10.4236/msa.2016.75026](https://doi.org/10.4236/msa.2016.75026)
- [34] VISANKO, Miikka. *Functionalized nanocelluloses and their use in barrier and membrane thin films*. Finland, 2015. Disertační práce. University of Oulu, Faculty of Technology. Vedoucí práce Henriikki Liimatainen. Dostupné také z: DOI: 10.13140/RG.2.1.4859.9769.

- [35] IOELOVICH, Muchael. Cellulose as a Nanostructured Polymer: A Short Review *BioResources* [online]. 2008, **3**(4), 16 [cit. 2020-11-29]. ISSN 1930-2126. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/257560333_CELLULOSE_AS_A_NANOSTRUCTURED_POLYMER_A_SHORT_REVIEW
- [36] MISSOUM, Karim, Mohamed NACEUR BELGACEM a Julien BRAS. Nanofibrillated Cellulose Surface Modification: A Review. *Materials* [online]. 2013, **6**(5), 21 [cit. 2020-11-29]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.3390/ma6051745>
- [37] What is microfibrillated cellulose (MFC). *Weidmann* [online]. Switzerland, 2017 [cit. 2021-03-21]. Dostupné z: <https://weidmannfibertechnology.com/what-is-mfc/>
- [38] EBEWELE, Robert O. *Polymer Science and Technology*. New York: CRC Press, 2000. ISBN 1420057804.
- [39] GEORGE, Johnsy a SN SABAPATHI. Cellulose nanocrystals: synthesis, functional properties, and applications. *Nanotechnology, Science and Applications* [online]. India, 2015, **8**, 10 [cit. 2020-11-29]. ISSN 1177-8903. Dostupné z: doi: <https://doi.org/10.2147/NSA.S64386>
- [40] RIBEIRO, Ruan, Bruno C. POHLMANN, Veronica CALADO a Ninoska BOJORGE. Production of nanocellulose by enzymatic hydrolysis: Trends and challenges. *Engineering in Life Sciences* [online]. John Wiley, 2019 [cit. 2021-02-17]. ISSN 1618-2863. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/elsc.201800158>
- [41] HUSSIN, Hazwan, Djalal TRACHE a Caryn Tan HUI CHUIN et al. Extraction of Cellulose Nanofibers and Their Eco-friendly Polymer Composites. *Sustainable Polymer Composites and Nanocomposites* [online]. Switzerland: Springer Nature Switzerland, 2019, s. 653–691 [cit. 2021-03-21]. ISBN 978-3-030-05399-4. Dostupné z: https://doi.org/10.1007/978-3-030-05399-4_23
- [42] RESLOVÁ, Lucie. *Optimalizace přípravy nano celulózy*. Liberec, 2020. Bakalářská práce. Technická univerzita v Liberci, Fakulta textilní. Vedoucí práce Ing. Jana Šašková, Ph.D.
- [43] NECHYPORCHUK, Oleksandr, Mohamed NACEURBELGACEM a Julien BRAS. Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. *Industrial Crops and Products* [online]. 2016, **93**, 26 [cit. 2021-04-28]. ISSN 0926-6690. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.02.016>

- [44] P. ROWLAND, Stanley a Earl J. ROBERTS. The nature of accessible surfaces in the microstructure of cotton cellulose. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry* [online]. 1972, 10(8), 15 [cit. 2021-6-1]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1002/pol.1972.150100819>
- [45] SALAS, Carlos, Tiina NYPELÖ, Carlos RODRIGUEZ-ABREUC, Carlos CARRILLO a Orlando J. ROJAS. Nanocellulose properties and applications in colloids and interfaces. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* [online]. 2014, 19(5), 14 [cit. 2021-04-28]. ISSN 1359-0294. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.cocis.2014.10.003>
- [46] YILDIRIM, Nadir a Stephen SHALER. A Study on Thermal and Nanomechanical Performance of Cellulose Nanomaterials (CNs). *Materials* [online]. 2017, 10(7), 12 [cit. 2021-6-1]. ISSN 1996-1944. Dostupné z:doi:<https://doi.org/10.3390/ma10070718>
- [47] S NAIR, Sandeep, JY ZHU, Yulin DENG a Arthur J RAGAUSKAS. High performance green barriers based on nanocellulose. *Sustainable Chemical Processes* [online]. 2014, 2(23), 7 [cit. 2021-6-1]. Dostupné z: doi:[doi:10.1186/s40508-014-0023-0](https://doi.org/10.1186/s40508-014-0023-0)
- [48] MICHELIN, Michele, Daniel G. GOMES, Aloia ROMANÍ, Maria de Lourdes T. M. POLIZELI a José A. TEIXEIRA. Nanocellulose Production: Exploring the Enzymatic Route and Residues of Pulp and Paper Industry. *Molecules* [online]. Portugal: MDPI, 2020, 25(15), 36 [cit. 2021-02-11]. ISSN 1420-3049. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.3390/molecules25153411>
- [49] KHALIL, H. P. S. Abdul, Nazrul ISLAMA, Asniza MUSTAPHAA a Rudi DUNGANI. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. *Carbohydrate Polymers* [online]. Indonesia: Elsevier, 2014, 1(99), 17 [cit. 2020-12-01]. ISSN 0144-8617. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.08.069>
- [50] XIE, Hongxiang, Haishun DU, Xianghao YANG a Chuanling SI. Recent Strategies in Preparation of Cellulose Nanocrystals and Cellulose Nanofibrils Derived from Raw Cellulose Materials. *International journal of polymer science* [online]. 2018, 25 s. [cit. 2021-02-17]. ISSN 1687-9430. Dostupné z: <https://www.hindawi.com/journals/ijps/2018/7923068/>
- [51] HEE CHO, Jun, Taeyoung KIM, Hye YEON YUN a Hyun HYO KIM. *American Journal of Research Communication* [online]. 2, 2014, 168–178 [cit. 2021-03-21]. ISSN 2325-4076. Dostupné z: <http://www.usa-journals.com/>

- [52] KHAN, Avik et al. Optimization of microfluidization for the homogeneous distribution of cellulose nanocrystals (CNCs) in biopolymeric matrix. *Cellulose* [online]. 21, 2014, 3457–3468 [cit. 2021-03-19]. ISSN 1572-882X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0361-9>
- [53] KALIA, Susheel, Sami BOUFI, Annamaria CELLI a Sarita KANGO. Nanofibrillated cellulose: surface modification and potential applications. *Colloid and Polymer Science* [online]. 2014, **292**(1), 26 [cit. 2021-05-17]. ISSN 1435-1536. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s00396-013-3112-9>
- [54] ISOGAI, Akira, Tsuguyuki Saito a Hayaka Fukuzumi. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. *Nanoscale* [online]. 2010, 3, 15 [cit. 2020-11-23]. Dostupné z: doi:10.1039/C0NR00583E
- [55] HAI, Le et al.. Fabrication and characterization of cellulose nanofibers from recycled and native cellulose resources using tempo oxidation. *Cellulose Chemistry and Technology* [online]. Incheon, South Korea, 2018, 52, 7 s. [cit. 2020-11-25]. ISSN 2457-9459. Dostupné z: <https://www.cellulosechemtechnol.ro/onlinearticles.php>
- [56] RUDIE, Alan. Commercialization of cellulose nanofibril (CNF) and cellulose nanocrystal (CNC): pathway and challenges. In: KARGARZADEH, Hanieh, Ishak AHMAD, Sabu Thomas a Alain Dufresne. *Handbook of Nanocellulose and Cellulose Nanocomposites* [online]. Wiley-VCH Verlag, 2017, 761–797 [cit. 2020-12-01]. ISBN 978-3527689972.
- [57] LENFELD, Petr. Katedra tváření kovů a plastů - skripta: Technologie II. *Ksp.tul.cz* [online]. Technická univerzita v Liberci [cit. 2020-06-08]. Dostupné z: http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/09.htm
- [58] CAMPBELL, Flake. Manufacturing Technology for Aerospace Structural Materials [online]. 1. Elsevier Science, 2006, 616 s. [cit. 2020-05-22]. ISBN 978-1-85-617495-4. Dostupné z: <https://www.elsevier.com/books/manufacturing-technology-foraerospace-structural-materials/campbell-jr/978-1-85617-495-4>
- [59] Lisování. *Polymer-composites* [online]. [cit. 2021-5-31]. Dostupné z: <https://polymer-composites.cz/press-moulding/>
- [60] SAPUAN SALIT, Mohd, Mohammad JAWAID, Nukman BIN YUSOFF a Enamul HOQUE. *Manufacturing of Natural Fibre Reinforced Polymer Composites* [online]. 1. Switzerland: Springer International Publishing, 2015, s. 19 [cit. 2021-5-31]. ISBN 978-3-319-07944-8. Dostupné z: https://doi.org/10.1007/978-3-319-07944-8_3

- [61] Elektronový mikroskop Carl Zeiss ULTRA Plus. *Nano.tul* [online]. Liberec, 2021 [cit. 2021-6-2]. Dostupné z: <https://nano.tul.cz/pristroj/elektronovy-mikroskop-carl-zeiss-ultra-plus>
- [62] IMMONEN, Kirsi, Panu LAHTINEN a Jaakko PERE. Effects of Surfactants on the Preparation of Nanocellulose-PLA Composites. *Bioengineering* [online]. Finland, 2017, 2017, 4(4), 13 [cit. 2021-5-29]. ISSN 2306-5354. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.3390/bioengineering4040091](https://doi.org/10.3390/bioengineering4040091)
- [63] WANG, Qianqian, Chencheng JI, et al. Structure and Properties of Polylactic Acid Biocomposite Films Reinforced with Cellulose Nanofibrils. *Molecules* [online]. China, 2020, July 2020, 25(14), 13 [cit. 2021-5-29]. ISSN 1420-3049. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/molecules25143306>
- [64] JONOOBI, Mehdi. et al. Thermoplastic polymer impregnation of cellulose nanofibre networks: Morphology, mechanical and optical properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* [online]. 2018, 2013, (58), 6 [cit. 2021-5-29]. ISSN 1359-835X. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2013.11.010](https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2013.11.010)
- [65] HASEMI, Somayeh, Rabi BEHROOZ, Ismail GHASEMI a Reza SHAHBAZIAN YASSAR. Development of nanocellulose-reinforced PLA nanocomposite by using maleated PLA (PLA-g-MA). *Journal of Thermoplastic Composite Materials* [online]. 2017, 2017, 31(8), 13 [cit. 2021-5-29]. ISSN 0892-7057. Dostupné z: [doi:10.1177/0892705717734600](https://doi.org/10.1177/0892705717734600)
- [66] KOWALCZYK, M. a E. PIORKOWSKA. Mechanical and thermal properties of PLA composites with cellulose nanofibers and standard size fibers. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* [online]. 2011, 2011, 42(10), 6 [cit. 2021-5-29]. ISSN 1359-835X. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.07.003](https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.07.003)
- [67] ZHE LIANG, Zhifang. et. al. Preparation of Long Sisal Fiber-Reinforced Polylactic Acid Biocomposites with Highly Improved Mechanical Performance. *Polymers* [online]. 2021, 2021, 13(7), 11 [cit. 2021-5-29]. ISSN 2073-4360. Dostupné z: [doi:10.3390/polym13071124](https://doi.org/10.3390/polym13071124)
- [68] PARIDA, Chhatrapati, Sarat KUMAR DASH a Pinaki CHATERJEE. Mechanical Properties of Injection Molded Poly(lactic) Acid—Luffa Fiber Composites. *Soft Nanoscience Letters* [online]. India, 2015, 2015, 5(4), 7 [cit. 2021-5-29]. ISSN 2160-0740. Dostupné z: [doi:10.4236/sn.l.2015.54008](https://doi.org/10.4236/sn.l.2015.54008)

- [69] TEBOHO, Mokhena et al. *Processing of Thermoplastic PLA/Cellulose Nanomaterials Composites* [online]. 2018 [cit. 2021-02-19]. Dostupné z: DOI:10.20944/preprints201810.0477.v1
- [70] KHAKALO, Alexey a Ilary FILPPONEN. Protein-mediated interfacial adhesion in composites of cellulose nanofibrils and polylactide: Enhanced toughness towards material development. *Composites Science and Technology* [online]. 2018, 160, 145–151 [cit. 2021-02-19]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/323712540_Protein-mediated_interfacial_adhesion_in_composites_of_cellulose_nanofibrils_and_polylactide_Enhanced_toughness_towards_material_development
- [71] HONGDILOKKUL, P. A study on properties of PLA/PBAT from blown film process. *Materials science and engineering*. 2015, 87. DOI: doi:10.1088/1757-899X/87/1/012112.

Seznam příloh

Příloha č. 1 – Materiálový list Ingeo 3001D.....	
Příloha č. 2 – Materiálový list Arbocel BC200	
Příloha č. 3 – Materiálový list Endoglukanáza (Celluclast 1.5L) Trichoderma reesei	
Příloha č. 4 – Naměřené hodnoty pro tahovou zkoušku	
Příloha č. 5 – Naměřené hodnoty zkoušky v ohybu	
Příloha č. 6 – Naměřené hodnoty pro zkoušku rázové houževnatosti	
Příloha č. 7 - Výkresová dokumentace přípravku.....	

Příloha č. 1 – Materiálový list Ingeo 3001D



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

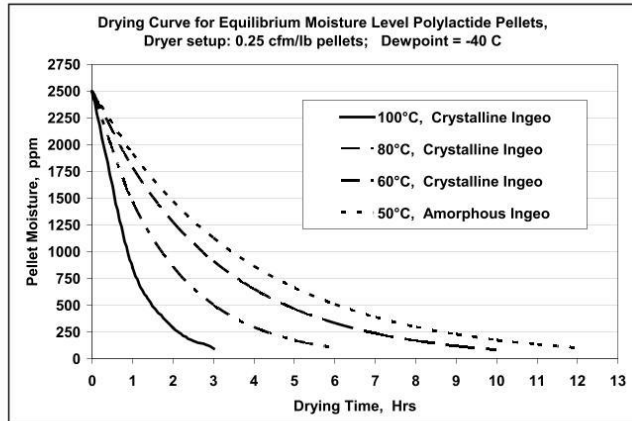
Note: These are starting points and may need to be optimized. For thin walled parts temperatures up to 450F may be needed.

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/ingredientpackaginglabeling/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.

Ingeo Biopolymer 3001D Technical Data Sheet

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's 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

Data sheet

**Grade
BC 200**

ARBOCEL[®]

natural cellulose fibres

Basic raw material

highly pure cellulose

Characteristic

medium sized fibre, white

Physical and chemical properties

cellulose content	approx. 99.5 %
average fibre length	300 µm
average fibre thickness	20 µm
bulk density	70 g/l - 90 g/l
whiteness (absolute value at 461 nm)	86 % +/- 5 %
residue on ignition (850 °C, 4 h)	approx. 0.3 %
pH-value	6 +/- 1

Screen analysis

Screen residue (in accordance with DIN 53 734/air jet sieve) with an interior mesh aperture of:

300 µm	100 µm	32 µm
max. 0.5 %	max. 15 %	40 -80 %

As with all natural products slight differences to the above given values may arise.

General references

ARBOCEL[®] cellulose fibres are environment friendly products, gained from replenishable raw materials.

Among other things, they are used as thickeners, for fibre reinforcement, as an absorbent and diluent or as a carrier and filler in most manifold application fields.

CAS-Nr.: 9004-34-6

Material Safety Data Sheet

ARBOCEL Group 1C

Version: 004

page 1 of 3

Date of issue: 03-04-14

Revise date: 04-06-08

1. Identification of the substance/preparation and the company Name of the substance/preparation: Cellulose Commercial product Name: ARBOCEL® BC 200, BC 200 T, BC 200 R, BVEC 200, BC 300, BEREC 300 P Indications about the producer/supplier: J. RETTENMAIER & SÖHNE GMBH + CO Fibers designed by Nature Holzmuehle 1 D-73494 Rosenberg Telefon: +49 79 67/1 52-0 Telefax: +49 79 67/152 222 Information: +49 7967/152 126 In an emergency: +49 7967 152 200
2. Composition/Information on ingredients Cellulose 100 % CAS-No.: 9004-34-6
3. Prospective risks Capable of causing dust explosions.
4. First aid measures If inhaled: take individuals out into fresh air After eye contact: rinse with plenty of water
5. Fire-fighting measures Suitable extinguishing agents: water spray, foam, CO ₂ , dry chemical powder
6. Measures at unintentional liberation Collect up mechanically.
7. Handling and storage Handling: Usual precautionary measures have to be observed when working with all combustible materials containing dusty particles. Additional information about the construction of technical equipment: Avoid blowing of dust. Take precautionary measures against electrostatic loading Storage: Keep the material well closed and dry. Shelf life stability: at least 5 years.

Material Safety Data Sheet

ARBOCEL Group 1C

Version: 004

page 2 of 3

Date of issue: 03-04-14

Revise date: 04-06-08

8. Exposure limit and personal protective equipment Personal protective equipment: Respiratory protection: mask (Particle Filter Class P 2)	
9. Physical and chemical properties	tested in accordance with
Form: fibrous Colour: white Smell: odourless	
pH-value (at 100 g/l H ₂ O and 20 °C): 5 - 8	
Ignition temperature: approx. 500 °C	Godbert-Greenwald
Dust explosion category: 1	
Explosion limits: no data available	
Bulk density: 30 – 90* g/l	
Further indications: Solubility in water (20 °C): insoluble	
10. Stability and reactivity Thermal decomposition: at approx. 200 °C* Dangerous decomposition products: No dangerous decomposition products observed. Dangerous reactions: not known.	
11. Information on toxicity No details on toxicity known. Nowadays we know that negative toxicological effects are not to be expected.	
12. Information on ecological effects Nowadays we know that negative ecological effects are not to be expected.	
13. Indication about disposal Recycling/reclamation of organic substances which are not used as solvents (including composting and other biological transformation processes). The waste code numbers according to the German Waste Catalogue are substance-related, while the Waste code numbers according to the European Waste Catalogue (EWC code) are source-related. The exact assignment to a waste code according to the EWC code can only be undertaken by the user of the different ARBOCEL® -qualities who generates waste products from them requiring disposal.	

Material Safety Data Sheet

ARBOCEL Group 1C
page 3 of 3Version: 004
Date of issue: 03-04-14
Revise date: 04-06-08

14. Information about transport

GGVSee/IMDG-Code: --	UN-NR. --	EmS: --
PG: --	MPO: --	
GGVSE: KL. --	PG: --	RID/ADR: class --
Warning sign: Hazard no.: --	Substance no. --	PG: --
ADNR: Class --	PG: --	Cat. --
		ICAO/IATA-DGR. --

Declaration for land shipment: --
Declaration for sea shipment: --
Declaration for shipment by air: --Other information:
No hazardous cargo.

15. Regulations

No hazardous material as defined in relevant regulations and decrees.

Water danger classification: not water hazardous according VwVwS, Annex 1, prefix 765

16. Further information

* = data have been changed, compared to the previous version

The given particulars are based on our present knowledge and experiences. However, a legally binding guarantee of certain properties cannot be derived from our statements.

Příloha č. 3 – Materiálový list Endoglukanáza (Celluclast 1.5L) Trichoderma reesei

SIGMA-ALDRICH®

sigma-aldrich.com

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: www.sigmaaldrich.com

Email USA: techserv@sial.com

Outside USA: eurtechserv@sial.com

Product Specification

Product Name:

Cellulase from Trichoderma reesei – aqueous solution, ≥ 700 units/g

Product Number: **C2730**
CAS Number: 9012-54-8
MDL: MFCD00081510

Storage Temperature: 2 - 8 °C

TEST	Specification
Density	1.10 - 1.30 g/ml
Note	-----
Celluclast is a registered trademark of Novozymes Corp.	
Enzymatic Activity	≥ 700
EGU/G	
Beta-Glucanase units	

Specification: PRD.0.ZQ5.10000079948

Sigma-Aldrich warrants, that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current Specification sheet may be available at Sigma-Aldrich.com. For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

Příloha č. 4 – Naměřené hodnoty pro tahovou zkoušku

Hodnoty tahových charakteristik vzorků

PLA (0°)			PLA (45°)			PLA/5K (0°)			PLA/5K (45°)		
E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ϵ_{tb} [%]	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ϵ_{tb} [%]	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ϵ_{tb} [%]	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ϵ_{tb} [%]
3416	46.4	7.4	3295	54.6	7.9	3137	56.8	7.8	3285	54.8	7.2
3185	44.1	6.2	3023	56.0	7.8	3737	54.5	9.5	3253	54.4	7.9
3241	37.9	5.0	3115	54.0	8.3	3319	54.6	7.8	3338	54.4	7.2
2778	54.0	5.9	3090	53.5	8.6	3366	53.7	8.8	3168	55.2	8.3
3120	45.2	7.1	3106	54.7	9.6	3325	54.7	7.9	3301	56.2	8.2
2970	47.1	6.4	3221	53.8	6.9	3420	57.2	8.2	3214	57.1	6.9
3050	39.1	4.9	3045	52.1	7.5	3501	53.9	9.7	3320	52.6	5.1
3210	42.8	5.3	3105	49.1	8.1	3398	49.1	7.1	3121	54.1	7.3
3132	51.7	6.4	3021	53.0	9.2	3259	52.4	8.4	3298	49.2	6.7
3128	46.7	7.2	2950	52.8	9.7	3128	54.6	7.6	3400	50.1	5.6

PLA/5K/05CNF (0°)			PLA/5K/05CNF (45°)		
E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ϵ_{tb} [%]	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ϵ_{tb} [%]
3566	60.1	6.4	3526	59.1	7.8
3619	61.2	5.1	3286	57.2	5.8
3498	59.4	5.0	3321	54.2	5.4
3520	58.3	5.6	3421	58.3	4.8
3612	60.2	6.0	3521	60.3	2.8
3491	64.1	4.9	3499	62.1	3.4
3521	58.3	4.5	3399	58.3	4.5
3680	63.1	6.1	3470	54.5	4.2
3711	60.4	5.2	3528	58.7	4.3
3724	59.8	6.1	3450	59.8	5.1
3594.2	60.49	5.49	3442.1	58.25	4.81
88.41	1.88	0.64	85.67	2.45	1.38

Příloha č. 5 – Naměřené hodnoty zkoušky v ohybu

Hodnoty ohybových charakteristik vzorků

PLA (0°)		PLA (45°)		PLA/5K (0°)		PLA/5K (45°)		PLA/5K/05CNF (0°)		PLA/5K/05CNF (45°)	
E_f [MPa]	σ_{fm} [MPa]	E_f [MPa]	σ_{fm} [MPa]	E_f [MPa]	σ_{fm} [MPa]	E_f [MPa]	σ_{fm} [MPa]	E_f [MPa]	σ_{fm} [MPa]	E_f [MPa]	σ_{fm} [MPa]
3670	93.2	3295	98.1	3670	103.1	3450	83.7	4100	103.0	4007	80.7
3521	92.1	3223	97.0	3521	95.5	3253	89.1	3902	104.2	3970	95.2
3420	94.3	3115	94.2	3560	96.4	3338	90.1	4012	101.8	3874	94.1
3520	91.1	3590	95.0	3601	98.1	3168	83.2	4070	105.3	4020	96.6
3410	90.6	3206	96.6	3702	99.2	3301	94.1	3850	97.1	4015	87.9
3601	98.2	3221	101.0	3721	102.1	3214	87.6	3790	98.5	3850	94.7
3610	94.1	3445	97.3	3610	99.1	3320	88.1	4120	100.7	3902	96.8
3578	96.0	3205	91.2	3525	97.0	3121	84.6	3789	110.2	3794	92.7
3454	90.1	3321	94.4	3590	99.1	3298	91.1	4020	104.7	3815	101.2
3504	99.1	3501	93.2	3620	92.1	3400	81.3	4012	99.2	3460	97.2

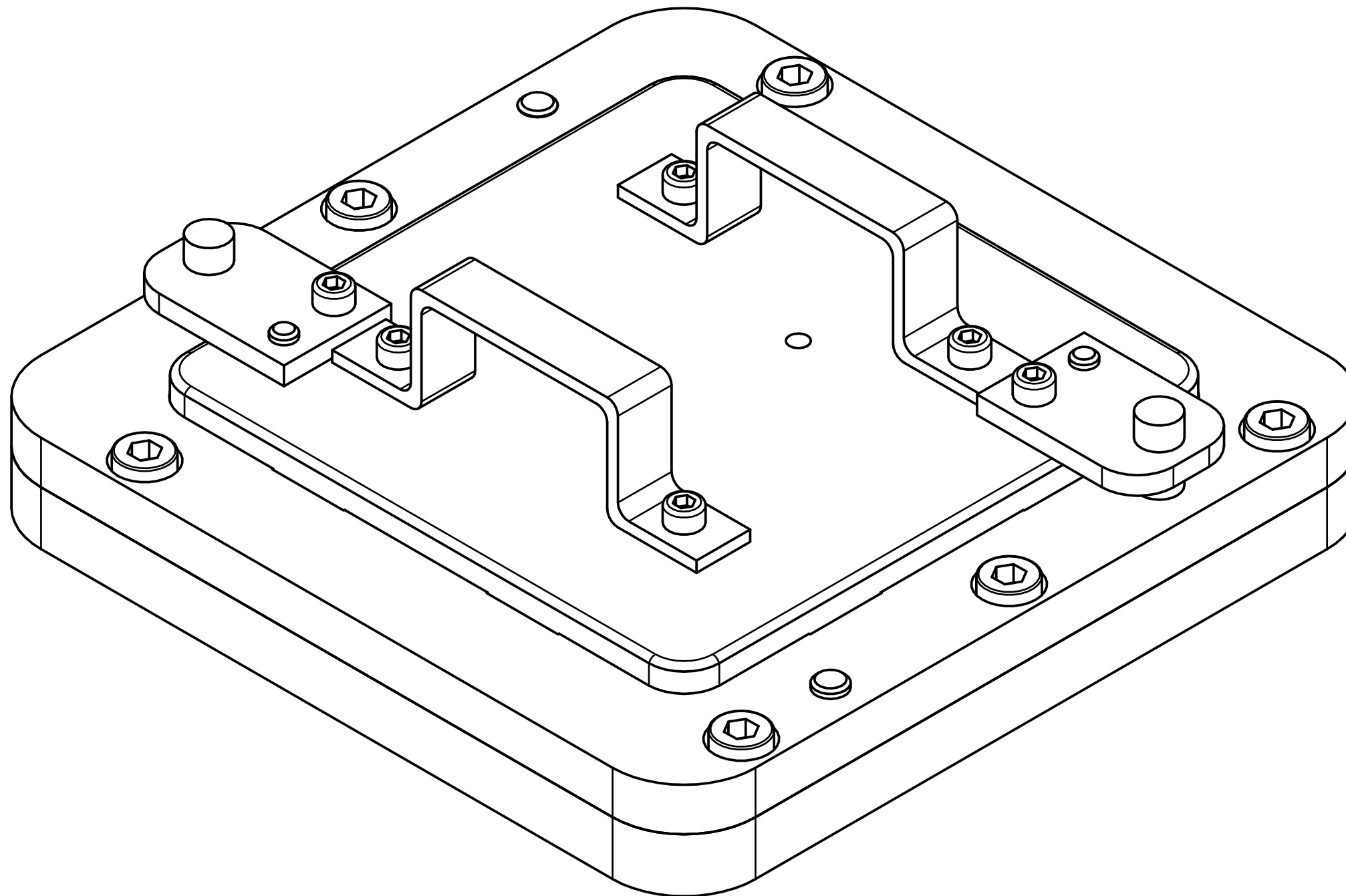
Příloha č. 6 – Naměřené hodnoty pro zkoušku rázové houževnatosti

Hodnoty rázových charakteristik vzorků

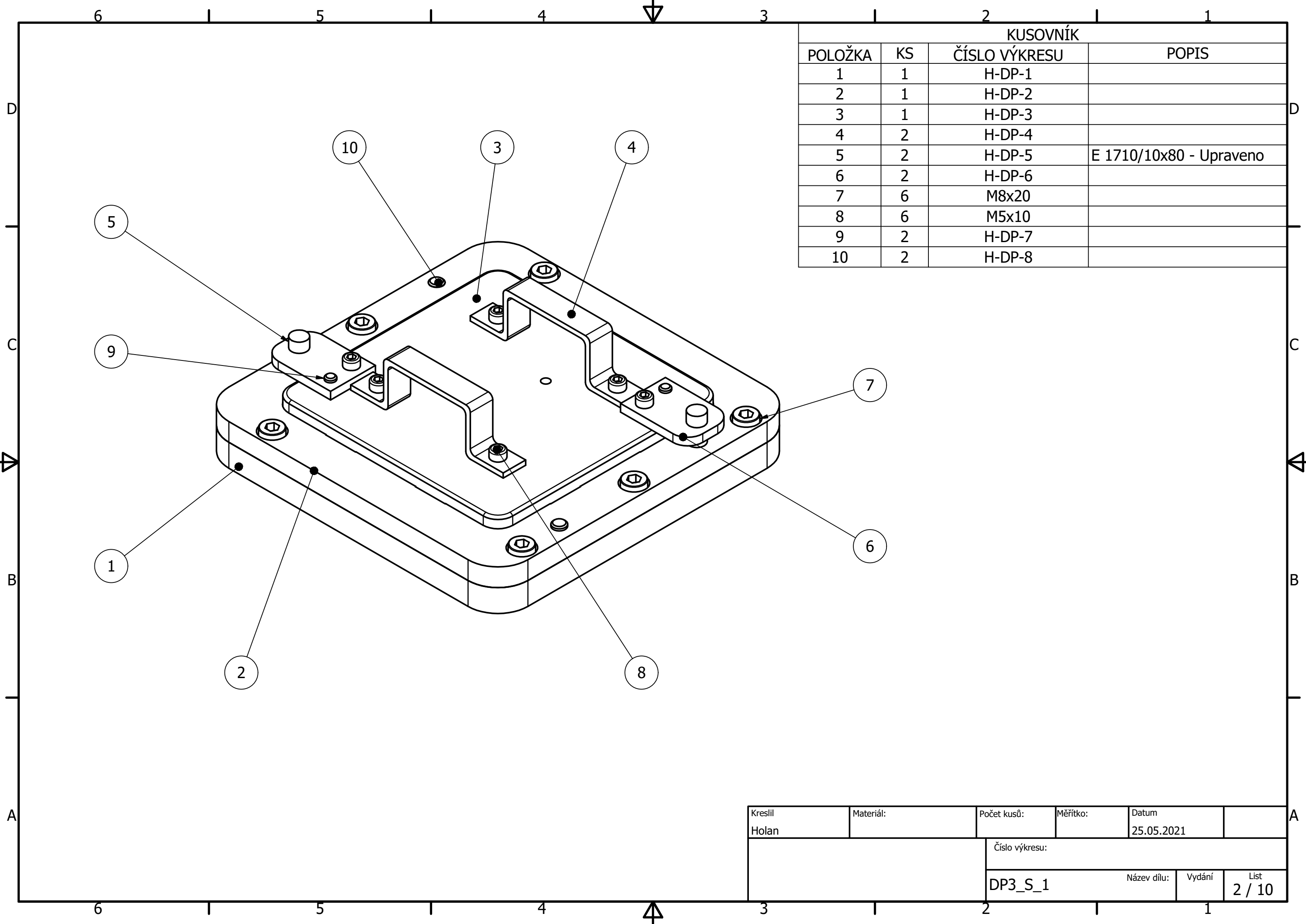
PLA (0°)		PLA (45°)		PLA/5K (0°)		PLA/5K (45°)		PLA/5K/05CNF (0°)		PLA/5K/05CNF (45°)	
E_c [J]	a_{cu} [kJ/m ²]	E_c [J]	a_{cu} [kJ/m ²]	E_c [J]	a_{cu} [kJ/m ²]	E_c [J]	a_{cu} [kJ/m ²]	E_c [J]	a_{cu} [kJ/m ²]	E_c [J]	a_{cu} [kJ/m ²]
0.501	13.35	0.436	11.55	0.491	13.82	0.540	15.20	0.637	17.94	0.620	17.46
0.512	13.64	0.473	12.53	0.580	15.36	0.480	12.71	0.672	17.80	0.601	15.92
0.459	12.23	0.502	13.30	0.571	15.12	0.545	14.43	0.699	18.51	0.578	15.31
0.487	12.97	0.497	13.16	0.445	11.79	0.512	13.56	0.712	18.86	0.623	16.50
0.505	13.45	0.481	12.74	0.520	13.77	0.488	12.92	0.678	17.96	0.547	14.49
0.470	12.52	0.512	13.56	0.599	15.86	0.520	13.77	0.630	16.69	0.588	15.57
0.497	13.24	0.445	11.79	0.445	11.79	0.589	15.60	0.621	16.45	0.520	13.77
0.448	11.93	0.512	13.56	0.513	13.59	0.499	13.22	0.591	15.65	0.634	16.79
0.514	13.69	0.514	13.61	0.470	12.45	0.620	16.42	0.562	14.88	0.630	16.69
0.477	12.71	0.490	12.98	0.591	15.65	0.578	15.31	0.624	16.53	0.521	13.80

VÝKRESOVÁ DOKUMENTACE

DP3_S_1

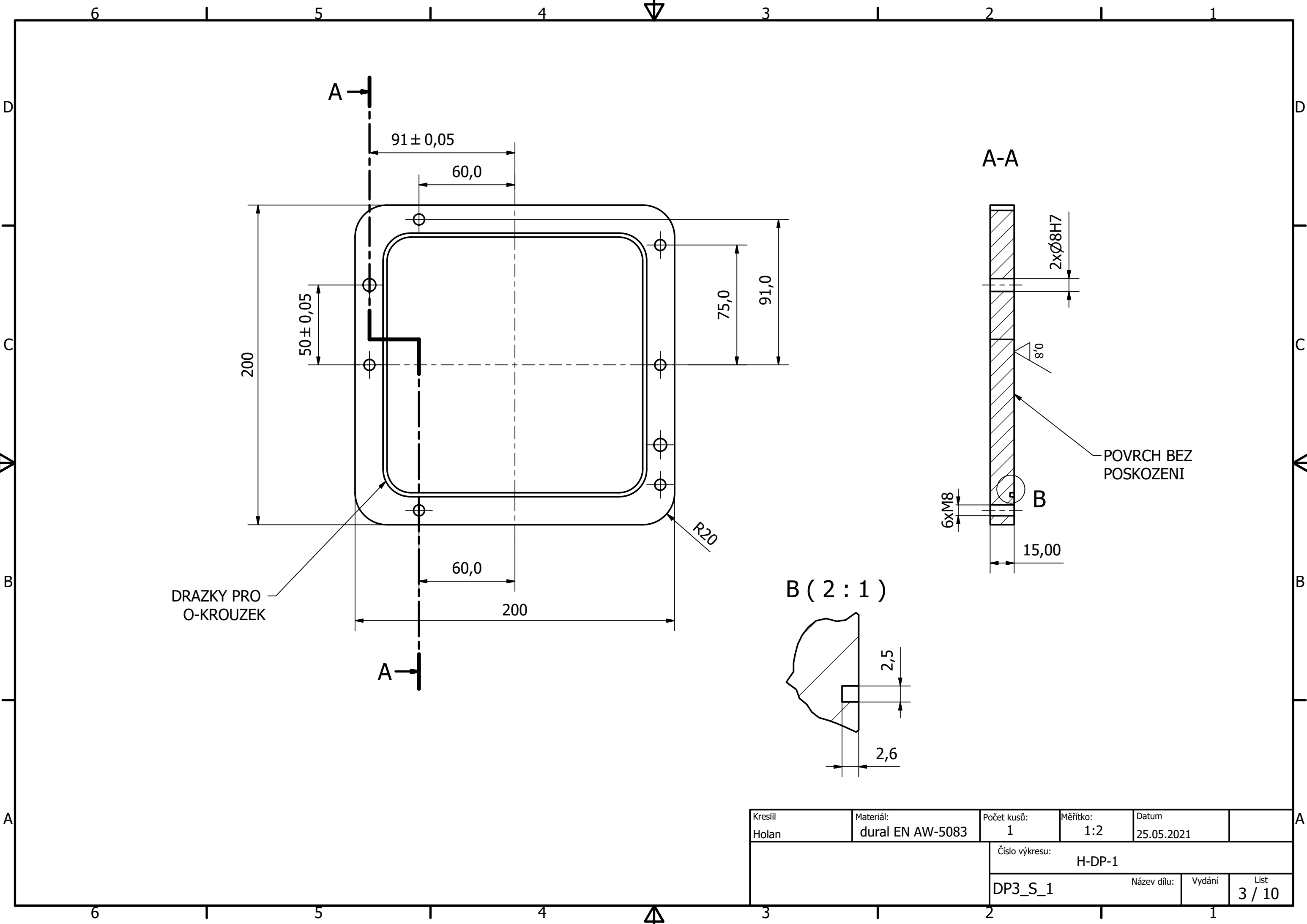


Kreslil Holan	Materiál:	Počet kusů:	Měřítko:	Datum 25.05.2021	
		Číslo výkresu:			
		DP3_S_1	Název dílu:	Vydání	List 1 / 10

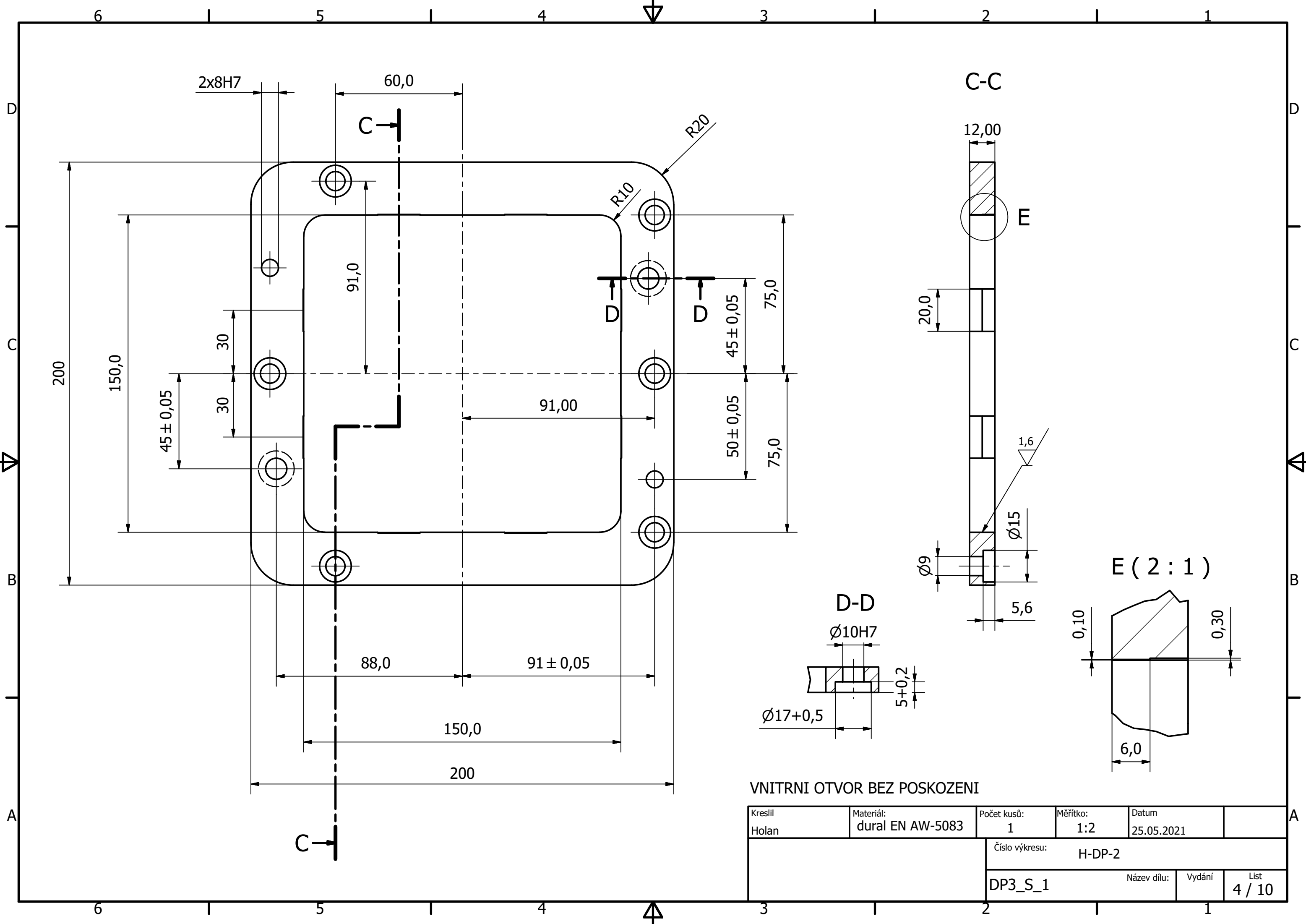


KUSOVNÍK			
POLOŽKA	KS	ČÍSLO VÝKRESU	POPIS
1	1	H-DP-1	
2	1	H-DP-2	
3	1	H-DP-3	
4	2	H-DP-4	
5	2	H-DP-5	E 1710/10x80 - Upraveno
6	2	H-DP-6	
7	6	M8x20	
8	6	M5x10	
9	2	H-DP-7	
10	2	H-DP-8	

Kreslil Holan	Materiál:	Počet kusů:	Měřítko:	Datum 25.05.2021	
		Číslo výkresu:			
		DP3_S_1	Název dílu:	Vydání	List 2 / 10

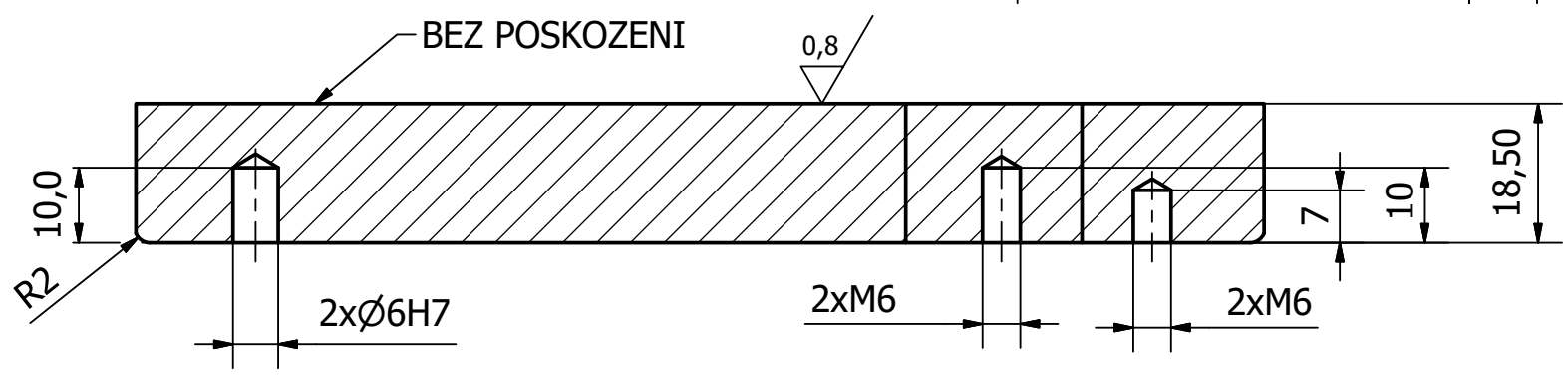
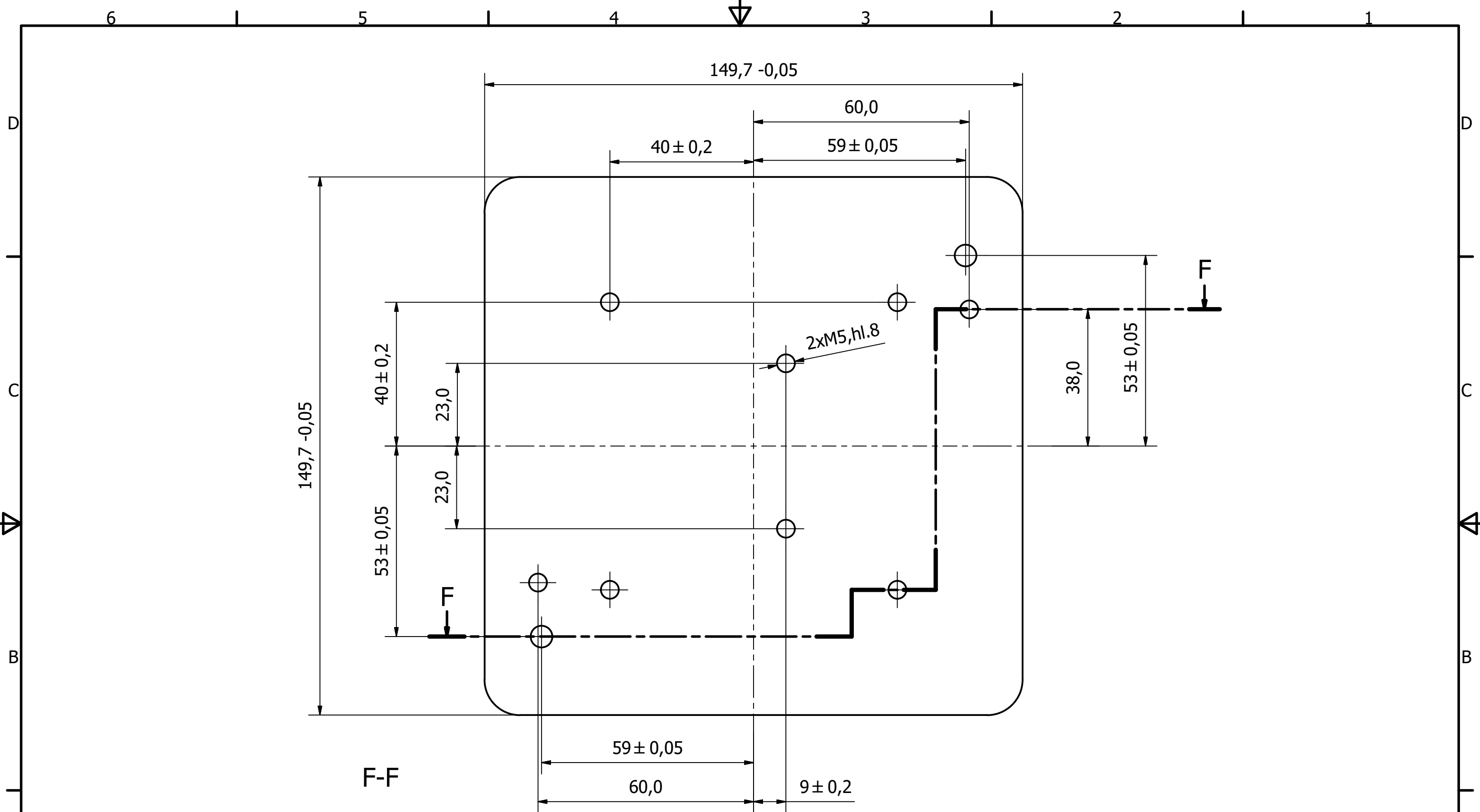


Kreslil Holan	Materiál: dural EN AW-5083	Počet kusů: 1	Měřítko: 1:2	Datum 25.05.2021	
		Číslo výkresu: H-DP-1			
DP3_S_1		Název dílu:	Vydání	List 3 / 10	

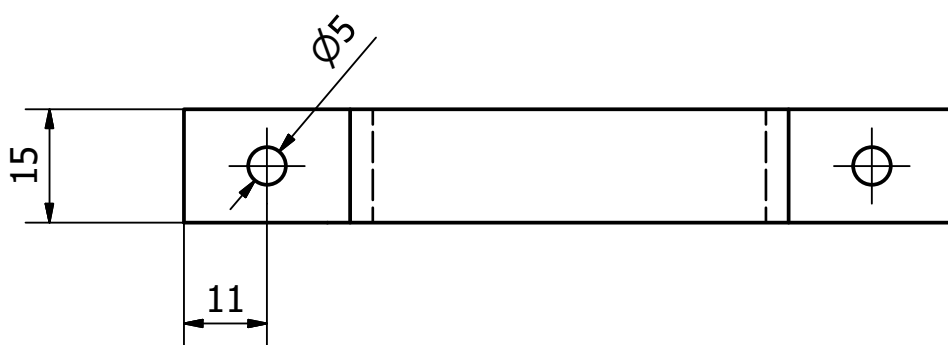
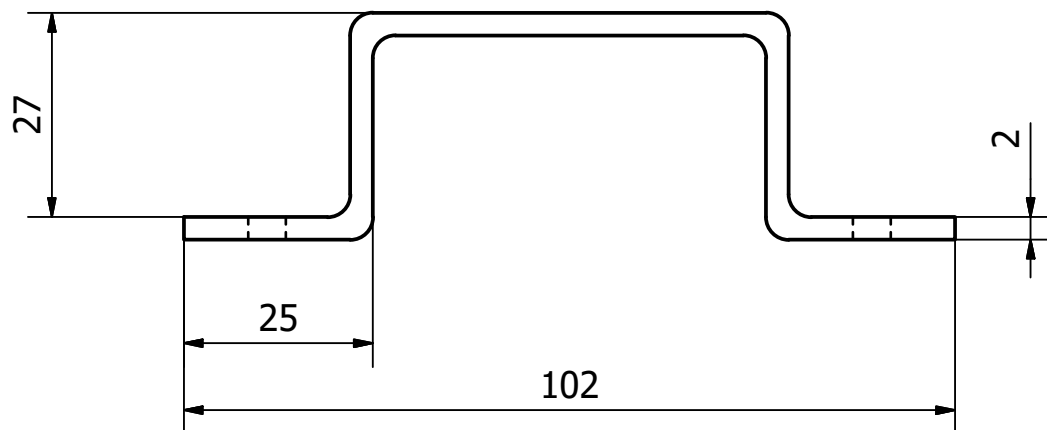


VNITRNI OTVOR BEZ POSKOZENI

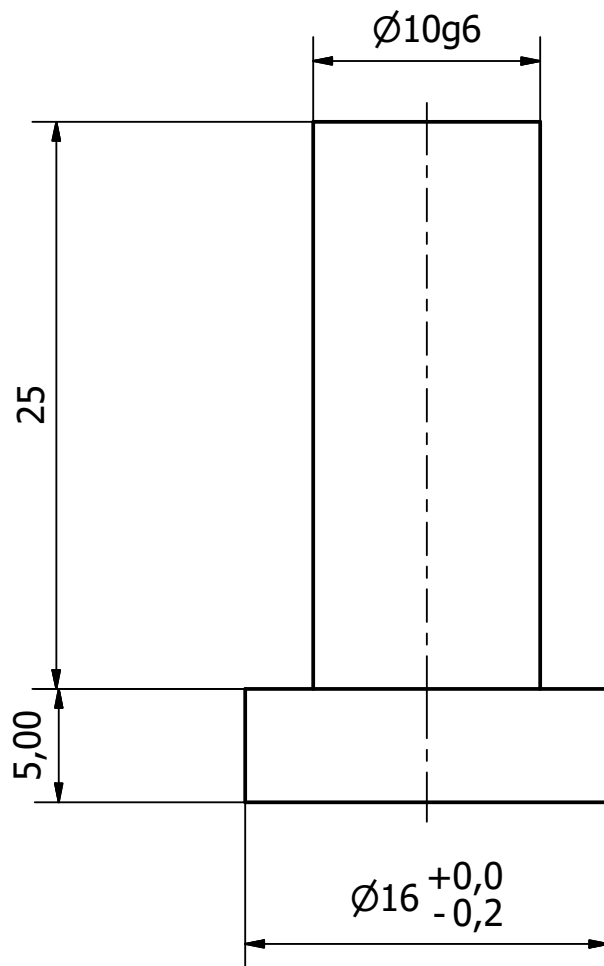
Kreslil Holan	Materiál: dural EN AW-5083	Počet kusů: 1	Měřítko: 1:2	Datum 25.05.2021	
		Číslo výkresu: H-DP-2			
DP3_S_1		Název dílu:	Vydání	List 4 / 10	



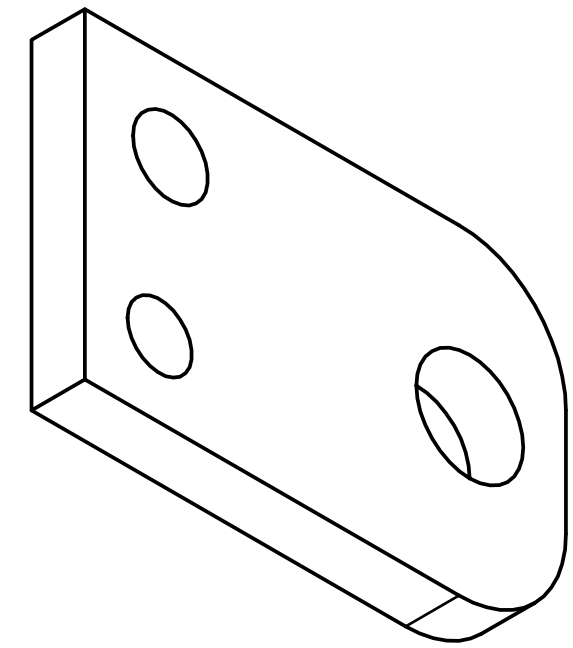
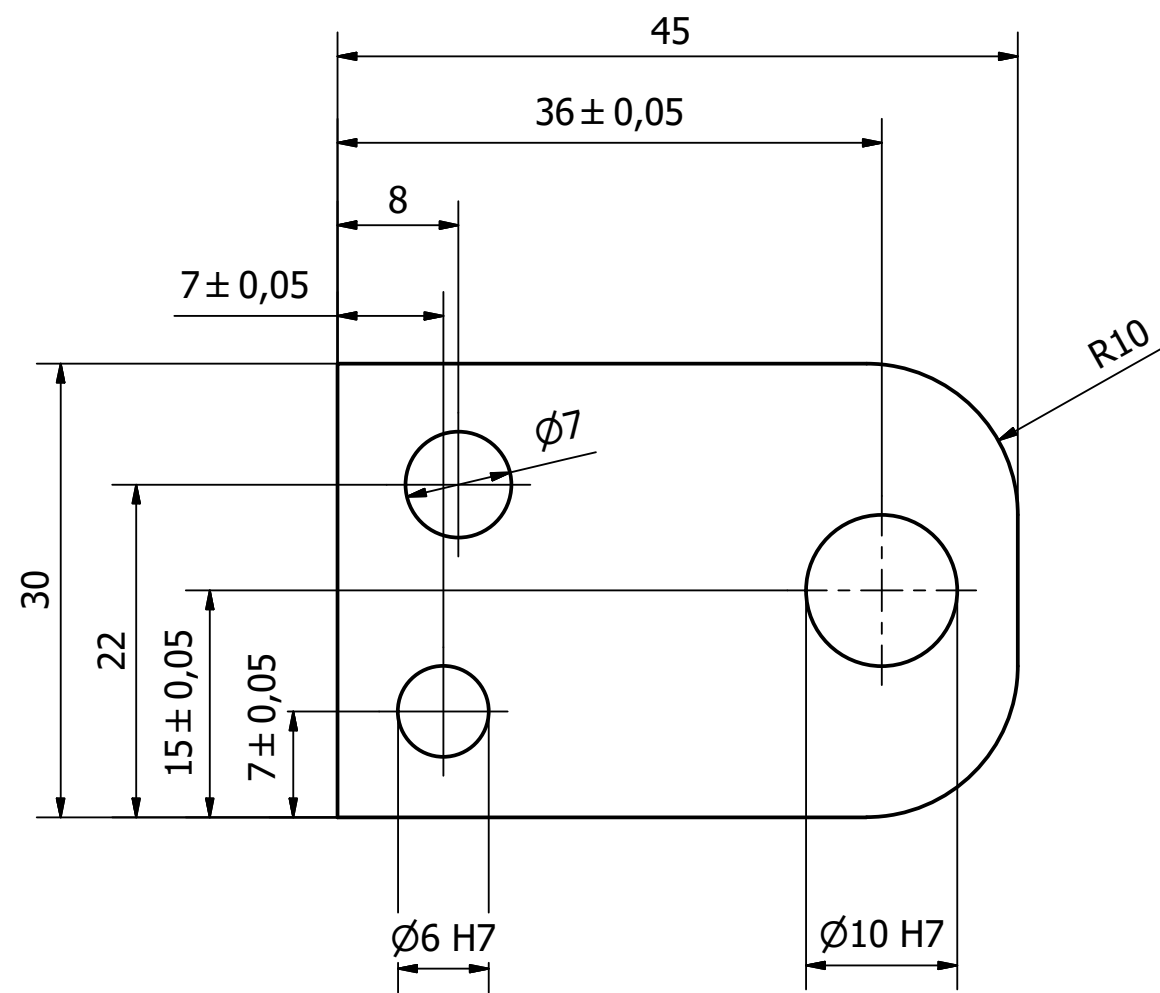
Kreslil Holan	Materiál: dural EN AW-5083	Počet kusů: 1	Měřítko: 1:2	Datum 25.05.2021	
		Číslo výkresu: H-DP-3			
DP3_S_1		Název dílu:	Vydání	List 5 / 10	



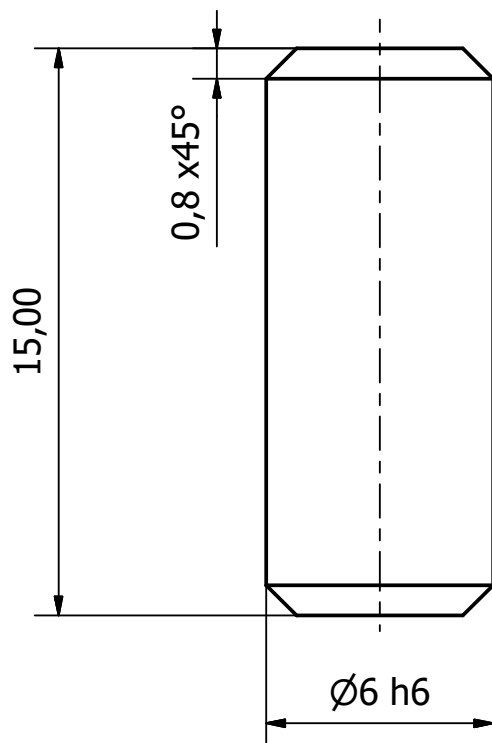
Kreslil Holan	Materiál: NEREZ	Počet kusů: 2	Měřítko: 1:1	Datum 25.05.2021	
		Číslo výkresu: H-DP-4			
		DP3_S_1	Název dílu:	Vydání	List 6 / 10



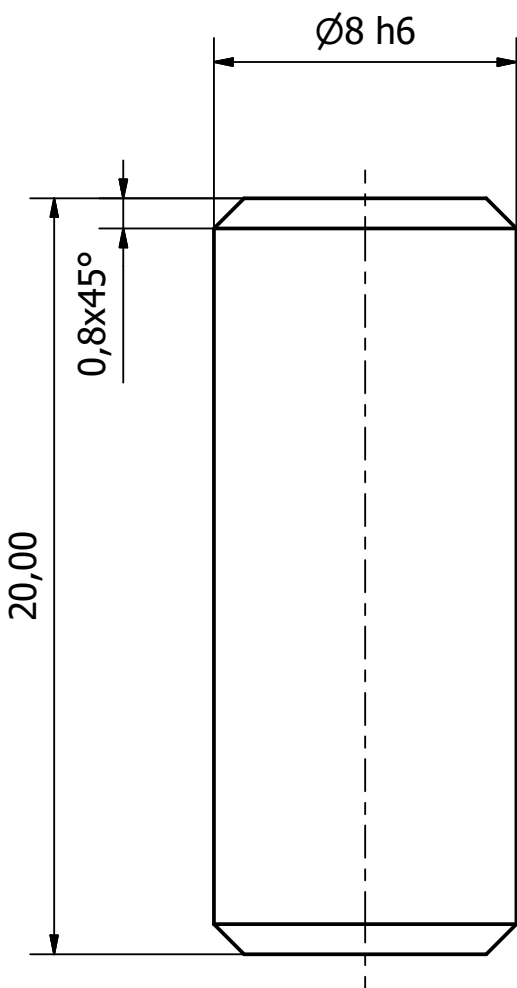
Kreslil Holan	Materiál: 1.2210	Počet kusů: 2	Měřítko: 3:1	Datum 25.05.2021	
		Číslo výkresu: H-DP-5			
DP3_S_1		Název dílu:	Vydání	List 7 / 10	



Kreslil Holan	Materiál: dural EN AW-5083	Počet kusů: 2	Měřítko: 2:1	Datum 25.05.2021	
		Číslo výkresu: H-DP-6			
DP3_S_1		Název dílu:	Vydání	List 8 / 10	



Kreslil Holan	Materiál: DIN 6325	Počet kusů: 4	Měřítko: 5:1	Datum 25.05.2021	
		Číslo výkresu: H-DP-7			
DP3_S_1		Název dílu:	Vydání	List 9 / 10	



Kreslil Holan	Materiál: DIN 6325	Počet kusů: 4	Měřítko: 5:1	Datum 25.05.2021	
		Číslo výkresu: H-DP-8			
DP3_S_1		Název dílu:	Vydání	List 10 / 10	